



HAL
open science

Dynamique de transfert du cadmium et du zinc au sein des dépôts de sédiments de curage végétalisés

Xavier Capilla

► **To cite this version:**

Xavier Capilla. Dynamique de transfert du cadmium et du zinc au sein des dépôts de sédiments de curage végétalisés. Sciences de l'ingénieur [physics]. INPL - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL074N . tel-02024365

HAL Id: tel-02024365

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02024365>

Submitted on 19 Feb 2019

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.



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>

Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Laboratoire Sols et Environnement, INPL(ENSAIA)/INRA UMR 1120

Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement

et

Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat
Laboratoire des Sciences de l'Environnement

Thèse

présentée en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

en Sciences Agronomiques

par

Xavier Capilla

Dynamique de transfert du cadmium et du zinc au sein des dépôts de sédiments de curage végétalisés

Soutenue publiquement le 21 Octobre 2005

Devant un jury composé de :

| | |
|--|------------|
| Gilles COMTE, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1 | Rapporteur |
| Pierre FAIVRE, Professeur, Université de Savoie | Rapporteur |
| Christophe CHARRIER, Docteur, Chef du groupe eau, CETE de Lyon | Examineur |
| Jean-Paul GAUDET, Ingénieur de Recherche UJF, INPG | Examineur |
| Jean-Louis MOREL, Professeur INPL (ENSAIA)-INRA | Examineur |
| Yves PERRODIN, Directeur de Recherche, ENTPE | Examineur |
| Jean-Philippe BEDELL, Chargé de Recherche, ENTPE | Invité |
| Christophe SCHWARTZ, Maître de Conférences, INPL (ENSAIA)-INRA | Invité |

Remerciements

Trois ans, c'est long et c'est court...Suffisamment long pour laisser penser que l'on a du temps et en même temps trop court : à peine a-t-on commencé à s'intégrer, à comprendre les tenants et les aboutissants, qu'il est temps de rédiger, de penser à l'après thèse....

Je tiens à remercier, Gilles COMTE et Pierre FAIVRE, qui ont pris le temps d'être rapporteur de ce travail, pour leurs remarques et leurs commentaires. Par ailleurs, je remercie Christophe CHARRIER, Jean-Paul GAUDET, Jean-Louis MOREL et Yves PERRODIN, membres du jury, pour leur participation à ce jury. Enfin je remercie mes deux encadrants au quotidien, Jean-Philippe BEDELL et Christophe SCHWARTZ pour leur assistance pendant ces trois années.

Merci à Jean-Louis Morel et Yves Perrodin, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire ainsi qu'à leur deux équipes. La disponibilité de Liliane et Alicia, pour gérer mes aller-retours entre Lyon et Nancy, les documents à remplir...Mais la thèse ce n'est pas uniquement les joies de l'administratif. Ah ! La joie de creuser de belles fosses avec Marc et Stéphane ! Le tri des racines avec Alain ! La classification des végétaux avec Denis ! Les analyses avec Catherine, Martine et Thérèse ! Les rencontres avec mes encadrants Christophe et Jean-Philippe, sans oublier les membres de mon comité de pilotage (merci à Delphine, Thibault et Yvan). Merci pour le temps que vous m'avez consacré, nos nombreux échanges et tout ce que vous m'avez apporté, aussi bien professionnellement qu'humainement.

Mais il ne faudrait pas oublier les forces vives de la recherche, doctorants, DEA et autres stagiaires qui maintiennent la bonne humeur et la joie de vivre au sein des laboratoires avec une politique sportive et pâtissière appropriée (qui a dit que j'étais gourmand ?). Et il ne faut pas croire, on en croise des gens dans un labo (je vous épargne la liste intégrale !!!). Une pensée particulière tout de même à ceux qui ont, soit à Lyon, soit à Nancy, partagé mon bureau : Sophie, Samira, Geoffroy, Claire, Aurélie et encore Jean-Phi (mais il est de partout ?)...et un grand merci à ceux qui m'ont fourni un hébergement lors de mes passages sur Nancy, voir qui ont même partagé mes week-ends et des recettes de cuisine (Olivier, Sophie, Aléna et Geoffroy) !

Encore une pensée pour ma famille et mes amis qui doivent vraiment commencer à ne plus supporter les sédiments, les relectures du manuscrit, les périodes de surcharge de travail, les « promis bientôt j'aurais du temps » (enfin d'ailleurs à ce propos...).

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| SOMMAIRE..... | 2 |
| INTRODUCTION GENERALE | 6 |
| SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE. OPERATIONS DE CURAGE DES VOIES NAVIGABLES ET DEVENIR DES METAUX DES SEDIMENTS | 8 |
| Chapitre I : Voies navigables et sédiments | 8 |
| I-A- Origine des sédiments | 8 |
| I-A-1- Dynamique des cours d'eau | 8 |
| I-A-1-a- La sédimentation | 8 |
| I-A-1-b- Les problèmes inhérents à la sédimentation | 9 |
| I-A-2- Caractéristiques physico-chimiques des sédiments | 9 |
| I-A-2-a- Généralités | 9 |
| I-A-2-b- Polluants métalliques | 11 |
| I-A-2-c- Polluants organiques | 12 |
| I-B- Le dragage des sédiments | 12 |
| I-B-1- Les opérations de curage | 12 |
| I-B-2- Aspects législatifs et financiers | 13 |
| I-B-2-a- Aspects législatifs..... | 13 |
| I-B-2-b- Aspects financiers | 15 |
| I-B-3- Devenir des sédiments après dragage..... | 15 |
| I-B-3-a- Les devenirs possibles..... | 15 |
| I-B-3-b- Les pratiques locales | 17 |
| Chapitre II : Evaluation de la spéciation et de la disponibilité des métaux..... | 20 |
| II-A- Définitions : spéciation et biodisponibilité des métaux | 20 |
| II-A-1- Spéciation | 20 |
| II-A-2- Biodisponibilité dans les sols..... | 20 |
| II-B- Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la spéciation et de la disponibilité des métaux | 21 |
| II-B-1- Les extractions chimiques..... | 21 |
| II-B-1-a- Principe | 21 |
| II-B-1-b- Le but..... | 22 |
| II-B-1-c- Les limites..... | 23 |
| II-B-2- Les cinétiques d'échanges isotopiques | 23 |
| II-B-3- Essais d'adsorption et de désorption..... | 24 |
| II-B-4- Autres méthodes d'étude de la spéciation des métaux..... | 25 |
| II-C- Les méthodes biologiques | 26 |
| II-C-1- Le principe | 26 |
| II-C-2- Exemples de réalisation | 26 |
| II-C-3- Les limites | 26 |
| II-D- Les modèles géochimiques | 26 |
| Chapitre III : Cadmium et zinc dans les sédiments sous un couvert végétal | 28 |
| III-A- Cadmium et zinc : généralités..... | 28 |
| III-A-1- Caractéristiques chimiques, toxicité et origine du cadmium et du zinc | 28 |
| III-A-1-a- Présentation du cadmium et du zinc..... | 28 |

| | |
|---|----|
| III-A-1-b- Toxicité du cadmium et du zinc | 28 |
| III-A-1-c- Origine des métaux dans les sols..... | 30 |
| III-A-1-d- Valeurs réglementaires concernant les métaux dans les sols..... | 31 |
| III-A-2- Statut des métaux..... | 31 |
| III-A-2-a- Dans les sols | 31 |
| III-A-2-b- Au sein des sédiments | 34 |
| III-B- Les plantes : un agent de transformation du support de culture | 37 |
| III-B-1- La rhizosphère : des conditions particulières | 37 |
| III-B-2- Evolution minéralogique des supports de culture..... | 39 |
| III-B-3- Développement de végétaux en présence de métaux | 39 |
| III-B-4- Mode d'utilisation des végétaux sur des sites pollués..... | 41 |
| III-C- Evolution des sédiments au sein des dépôts et dynamique du cadmium et du zinc .. | 43 |
| III-C-1- La mise en dépôt..... | 43 |
| III-C-2- Les facteurs abiotiques de l'évolution des dépôts | 45 |
| III-C-2-a- Lessivage, température et potentiel d'oxydoréduction (Eh)..... | 45 |
| III-C-2-b- Cycles de séchages / humidifications..... | 46 |
| III-C-3- Les facteurs biotiques de l'évolution des dépôts | 47 |
| III-C-3-a- Les végétaux | 47 |
| III-C-3-b- Les microorganismes..... | 49 |
| III-C-4- Dépôt de sédiments ou sol ? | 50 |
| III-C-4-a- Qu'est-ce-qu'un sol ? | 50 |
| III-C-4-b- Qu'en est-il des dépôts de sédiments ?..... | 50 |

REALISATION EXPERIMENTALE ET DYNAMIQUE DU CADMIUM ET DU ZINC 51

| | |
|--|-----------|
| Chapitre IV : Matériel et méthodes..... | 51 |
| IV-A- Matériel..... | 51 |
| IV-A-1- Les sites de dépôt de sédiments | 51 |
| IV-A-2- Espèces végétales | 51 |
| IV-A-3- Traitement phytosanitaire des cultures..... | 52 |
| IV-B- Méthodes communes à l'ensemble des expérimentations | 52 |
| IV-B-1- Analyses chimiques des sédiments..... | 52 |
| IV-B-1-a- Caractérisation physico-chimique générale | 52 |
| IV-B-1-b- Extractions chimiques | 53 |
| IV-B-1-c- Désorption | 53 |
| IV-B-1-d- Mesures isotopiques..... | 54 |
| IV-B-2- Production de biomasse et teneurs en métaux des végétaux | 56 |
| IV-B-3- Précaution d'usage et notation | 56 |
| IV-B-4- Analyse des résultats | 57 |
| IV-B-4-a- Analyse statistique..... | 57 |
| IV-B-4-b- Mise en évidence de pollution | 57 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre V : Caractérisation de différents sites de dépôts de sédiments de curage en France..... | 58 |
| V-A- Conditions expérimentales..... | 58 |
| V-A-1- Caractérisation des sédiments..... | 58 |
| V-A-2- Inventaire et caractérisation de la végétation du site..... | 59 |
| V-B- Etude des sites de dépôts..... | 59 |
| V-B-1- Caractérisation des sédiments..... | 59 |
| V-B-2- Observations de la végétation | 64 |
| V-C- Analyse des données | 68 |
| V-C-1- Analyse aux composantes principales | 68 |
| V-C-2- Proposition de classification des sols issus de sédiments..... | 77 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre VI : Installation d'un couvert végétal sur des sites de dépôts de sédiments..... | 79 |
| VI-A- Développement d'une strate herbacée..... | 79 |
| VI-A-1- Conditions expérimentales..... | 79 |
| VI-A-2- Résultats et discussion..... | 80 |
| VI-A-2-a- Les végétaux..... | 80 |
| VI-A-2-b- Les sédiments..... | 84 |
| VI-A-2-c- Effet de l'espèce végétale cultivée sur le sédiment..... | 91 |
| VI-A-2-d- Biodisponibilité du cadmium et du zinc des sédiments..... | 93 |
| VI-A-2-e- Conclusion et choix d'un sédiment..... | 96 |
| VI-B- Développement d'une strate arborée, culture de <i>Salix alba</i> | 97 |
| VI-B-1- Conditions expérimentales..... | 97 |
| VI-B-1-a- Mise en culture..... | 97 |
| VI-B-1-b- Evolution des cultures et du sédiment..... | 99 |
| VI-B-2- Résultats et discussion..... | 100 |
| VI-B-2-a- Les végétaux..... | 100 |
| VI-B-2-b- Le sédiment..... | 103 |
| VI-B-2-c- Les percolats..... | 109 |
| VI-B-3- Bilan des effets du vieillissement et de la présence de <i>Salix alba</i> sur le sédiment..... | 115 |
| VI-B-3-a- Le vieillissement du sédiment..... | 115 |
| VI-B-3-b- L'effet de <i>Salix alba</i> | 115 |
| Chapitre VII : Influence du séchage des sédiments sur la mobilité des métaux | 118 |
| VII-A- Effets de la température de séchage des sédiments sur l'extractibilité des métaux..... | 118 |
| VII-A-1- Conditions expérimentales..... | 119 |
| VII-A-1-a- Comparaison entre sédiments frais et séchés à 105°C..... | 119 |
| VII-A-1-b- Comparaison entre 4 températures de séchage..... | 119 |
| VII-A-2- Résultats..... | 119 |
| VII-A-2-a- Comparaison entre sédiments frais et séchés à 105°C..... | 119 |
| VII-A-2-b- Comparaison entre 4 températures de séchage..... | 121 |
| VII-A-3- Discussion..... | 122 |
| VII-B- Impact d'une culture de <i>Lupinus albus</i> couplée à des cycles séchages-humidifications d'un sédiment..... | 124 |
| VII-B-1- Conditions expérimentales..... | 124 |
| VII-B-2- Résultats et discussion..... | 125 |
| VII-B-2-a- Les végétaux..... | 125 |
| VII-B-2-b- pH, teneurs en eau et en métaux du sédiment..... | 129 |
| VII-B-2-c- Les percolats..... | 131 |
| VII-B-3- Vieillissement du sédiment, effets de la culture de <i>Lupinus albus</i> et des cycles d'arrosages..... | 136 |
| VII-B-3-a- Vieillissement du sédiment..... | 137 |
| VII-B-3-b- L'effet de <i>Lupinus albus</i> | 137 |
| VII-B-3-c- L'effet des cycles d'humidification..... | 138 |
| VII-B-3-d- Effet cumulatif du vieillissement du sédiment, des cycles d'arrosage et de la végétalisation..... | 138 |
| DISCUSSION DES RESULTATS | 140 |
| Chapitre VIII : Devenir du cadmium et du zinc des dépôts de sédiments de curage | 140 |
| VIII-A- Caractéristiques des sites de dépôts de sédiments..... | 140 |
| VIII-A-1- Des sols hétérogènes..... | 140 |
| VIII-A-2- Une pollution métallique avérée..... | 141 |
| VIII-B- Critères de gestion raisonnée des sites de dépôt de sédiments..... | 142 |

| | |
|---|------------|
| VIII-B-1- Une végétation abondante..... | 142 |
| VIII-B-1-a- Etablissement d'un couvert végétal..... | 142 |
| VIII-B-1-b- Impact de la végétation sur le devenir des métaux..... | 143 |
| VIII-B-2- Des percolats contaminés | 144 |
| VIII-B-3- Entretien des sites | 145 |
| VIII-B-3-a- Devenir et suivi de la production végétale | 145 |
| VIII-B-3-b- Gestion des sites | 146 |
| VIII-C- Evolution à long terme des sites de dépôts de sédiments | 147 |
| VIII-C-1- Acidification | 147 |
| VIII-C-2- Minéralogie..... | 148 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE..... | 150 |
| | |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 152 |
| | |
| LISTE DES FIGURES | 154 |
| | |
| ACRONYMES ET ABREVIATIONS..... | 156 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | 157 |
| | |
| ANNEXE..... | 182 |

Introduction générale

Introduction générale

Nombre de substances chimiques rejetées dans l'environnement s'accumulent dans les sédiments, au fond des rivières, des canaux, des lacs et des retenues d'eau ainsi que dans les estuaires et les fonds marins. Les dégâts écologiques, sanitaires et sociaux causés par la contamination des sédiments sont multiples. Il s'agit par exemple de la dégradation de la qualité de l'eau (par relargage ou remise en suspension), de la diminution de la diversité des communautés (en particulier d'invertébrés, avec des conséquences indirectes sur les peuplements de poissons), de la perte de comestibilité des poissons ou des coquillages, des usages récréatifs affectés ou impossibles. De plus, des coûts supplémentaires sont liés à la gestion des matériaux contaminés lors d'opérations de dragage ou de curage. Les contaminants les plus fréquemment cités sont des métaux (cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn)), l'arsenic (As), les organochlorés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [Babut *et al.*, 1999].

La sédimentation peut induire des besoins de curage, lorsqu'elle augmente le risque d'inondation, ou diminue le tirant d'eau des parties navigables, ou encore, lorsqu'elle présente un risque écologique ou sanitaire avéré. Les sédiments enlevés peuvent être laissés en eau (clapage, mise en dépôt en gravière), utilisés en ingénierie environnementale comme couverture d'une décharge, pour la restauration d'un marais ou encore déposés sur des sites de dépôts terrestres. Dans la pratique, les 6 millions de m³ de sédiments dragués annuellement dans les eaux continentales en France se répartissent comme suit entre les différentes filières : 70% en dépôts (en eau ou à sec), 10% valorisés en travaux publics, 7% épandus sur des terres agricoles et 3% en clapage, remblais divers et traitements physico-chimiques [Carpentier *et al.*, 2002]. Dans le cas d'un dépôt situé à proximité d'un cours d'eau ou d'un canal, les transferts de polluants peuvent se faire vers les sols environnants, vers l'eau superficielle, ou encore vers la nappe phréatique [Bedell *et al.*, 2003]. Les organismes vivants, cibles potentielles, sont donc les microorganismes, la faune et la flore terrestres et aquatiques.

Un couvert végétal peut se développer spontanément sur ces sites de dépôts. Les végétaux, via leurs systèmes racinaires, peuvent jouer un rôle dans le devenir des polluants des matrices contaminées [Adriano *et al.*, 2004]. Peuvent ainsi être mis en jeu des phénomènes de fixation, d'adsorption ou au contraire de mise en solution des polluants (via une variation de pH rhizosphérique) et une modification physique ou chimique du sédiment. Par ailleurs, Cd et Zn figurent parmi les polluants métalliques les plus importants dans l'environnement [Raskin *et al.*, 1997].

Nous nous intéresserons aux risques de transfert des métaux et plus particulièrement de Cd et Zn, contenus dans des sédiments de curage mis en dépôt, en lien avec le développement d'un couvert végétal. Ces métaux sont-ils exportés hors du dépôt ? Comment leurs statuts évoluent-ils au cours de « la vie » d'un site de dépôts de sédiments ?

Une connaissance de la situation actuelle des dépôts de sédiments est élaborée à travers une approche de terrain via la visite de différents sites de dépôt. Une mise en culture de végétaux sur les différents sédiments prélevés sur ces sites permet ensuite en conditions semi-contrôlées, d'évaluer l'impact du développement d'un couvert végétal sur le statut de Cd et Zn au sein de ces sédiments et donc aussi le transfert potentiel vers les parties aériennes des végétaux. Un des ces sédiments servira ensuite de support afin d'évaluer l'impact du développement d'un couvert végétal de type arbustif et l'importance des cycles de séchage/humidification sur i) le statut de Cd et Zn et ii) les transferts de ces métaux hors du site via les percolats et les parties aériennes des végétaux (Figure 0-1).

Une étude bibliographique est réalisée dans une première partie. Le chapitre I, présente la filière de gestion des sédiments, le chapitre II expose les différentes méthodes utilisées afin d'appréhender la mobilité et la disponibilité des métaux. Le chapitre III est

consacré à l'état des connaissances concernant le statut de Cd et Zn dans les sols et les sédiments.

La seconde partie est consacrée aux réalisations expérimentales. Les matériels, les principaux protocoles et les outils utilisés au cours de la thèse, et commun à l'ensemble des différentes expérimentations sont décrits dans le chapitre IV. Le chapitre V est consacré à l'étude de différents sites de dépôts de sédiments en France afin de déterminer leurs principales caractéristiques. Le chapitre VI traite de l'impact du développement d'un couvert végétal – strates herbacées et arbustives - sur la dynamique du cadmium et du zinc. Une première partie se focalise sur l'évolution du statut de Cd et Zn suite au développement de plantes sur ces sédiments. Trois espèces végétales, *Lupinus albus* (Lupin blanc), *Lolium perenne* (Ray grass) et *Brassica napus* (Colza), sont cultivées afin d'être le plus représentatif possible des divers comportements des végétaux. Ces végétaux représentent trois familles différentes (Fabacées, Poacées et Brassicacées), aux comportements variés en terme d'exsudation racinaire notamment. Une seconde partie est consacré à l'étude de l'impact du développement d'une espèce arbustive *Salix alba* (Saule blanc) sur le statut de Cd et Zn au sein d'un sédiment choisi, ainsi que sur la composition des percolats issus de ce sédiment.

Dans le chapitre VII, l'impact du séchage des sédiments et des cycles de séchage / humidification sur la mobilité et la disponibilité des métaux est étudié. Une première partie aborde un point de méthodologie, pouvant être utile dans la détermination des modalités de préparation des échantillons avant leurs analyses. Une seconde partie traite de l'impact combiné de la colonisation du sédiment par une espèce végétale donnée (*Lupinus albus*) et celui des cycles de séchage / humidification.

Le chapitre VIII fait la synthèse des observations réalisées ici et présentent des perspectives d'évolution et de gestion des sites de dépôts de sédiments. Des suites possibles à apporter à ce travail sont également présentées dans cette partie.

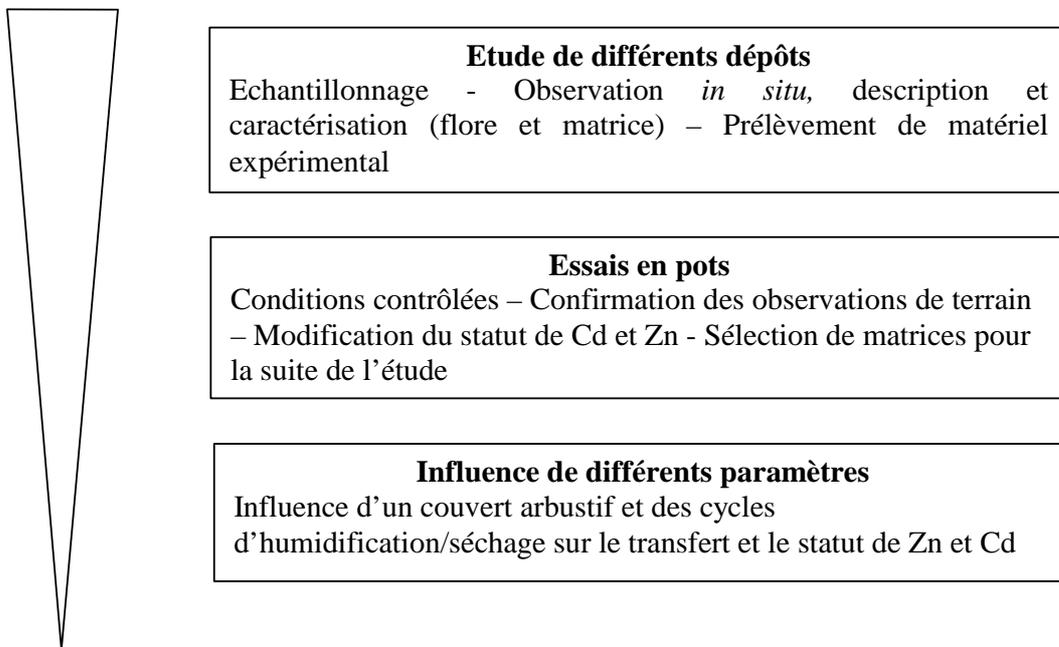


Figure 0-1 : Démarche suivie pour l'étude du transfert de Cd et Zn au sein des dépôts de sédiment de curage suite au développement d'un couvert végétal.

Synthèse bibliographique. Opérations de curage des voies navigables et devenir des métaux des sédiments

Chapitre I : Voies navigables et sédiments

Synthèse bibliographique. Opérations de curage des voies navigables et devenir des métaux des sédiments

Depuis 5000 ans, les hommes construisent des ouvrages hydrauliques (canaux, digues). Le développement en France d'une politique de construction de canaux à grande échelle date du XVI^{ème} siècle, mais l'essor du transport fluvial et part la même des canaux date du XIX^{ème} et de la révolution industrielle. L'intérêt des canaux et du transport par les voies navigables demeurent pour les grandes distances et les grands gabarits. Le canal Rhin-Danube a ainsi été mis en service en 1992. Les voies navigables restent cependant fragile, du fait des envasements. Les travaux d'entretien de curage sont donc nécessaires. Le devenir des matériaux ainsi extraits pose certains problèmes, car parmi les substances chimiques rejetées dans l'environnement, nombre d'entre elles s'accumulent dans les vases ou les boues constituant les sédiments. Cette partie présente l'organisation de la filière de gestion des sédiments de curage dans un premier chapitre, les outils d'évaluation de la mobilité et de la disponibilités des métaux dans un second chapitre et dans le chapitre III l'état des connaissances concernant le statut de Cd et Zn dans les sols et les sédiments.

Chapitre I : Voies navigables et sédiments

Ce chapitre présente l'organisation de la filière de gestion des sédiments. L'origine des sédiments, la présence de polluants, les incombations légales, des exemples de réalisation y sont exposées.

I-A- Origine des sédiments

I-A-1- Dynamique des cours d'eau

I-A-1-a- La sédimentation

Partie intégrante des hydrosystèmes, les sédiments proviennent du dépôt, de sédiments allochtones constitués des particules introduites dans l'écosystème aquatique et des sédiments autochtones issus des processus bio-chimiques en milieu aquatique.

Différents facteurs influencent la sédimentation des particules comme par exemple : le débit, la direction et la stabilité du courant, les turbulences, la forme et la profondeur des cours d'eau, la taille des particules (Figure I-1). Afin qu'une particule sédimente, la vitesse du courant doit descendre sous une valeur critique d'autant plus faible que la particule est petite [Magdaliniuk *et al.*, 2002]. Sur une échelle de temps courte (de l'ordre de l'année), deux comportements alternent : en période d'étiage, les faibles courants favorisent le dépôt des sédiments ; en période de crue au contraire, la forte érosion augmente le nombre des particules en suspension. Sur une échelle de temps plus longue, la tendance globale est au dépôt dans les zones de faible vitesse, ainsi que dans les estuaires où s'ajoutent les mécanismes chimiques. La sédimentation à long terme a un effet sur le profil des cours d'eau. Leurs lits se déplacent vers l'extérieur des méandres dont l'eau creuse les berges, l'intérieur des méandres se comble peu à peu du fait des faibles vitesses de courant. L'apport continue de sédiments comble les cours d'eau canalisés. Les dépôts ne sont cependant pas uniformes sur l'ensemble des canaux mais se concentrent dans les zones de faible courant, permettant aux matières en suspension (MES) de se décanter [Roche, 2001].

I-A-1-b- Les problèmes inhérents à la sédimentation

La sédimentation induit de multiples problèmes, dans différents domaines :

- hydrauliques : la baisse de la capacité utile des ouvrages hydrauliques entraîne une perte de la maîtrise des crues et limite les volumes disponibles pour l'irrigation et les activités touristiques. Par ailleurs, les sédiments entravent l'écoulement et augmentent le risque d'inondation [Romero, 1999]. Pour remédier à ces problèmes, 1 280 000 m³.an⁻¹ de matériaux sont ainsi évacués du lit du Rhône [Doutriaux, 2001].
- écologiques : la perturbation des flux de matériaux provoque l'apparition de deltas en amont des retenues et prive l'aval, et ses écosystèmes, des matériaux nécessaires à la régénération des frayères aux échanges chimiques et à la dégradation de la matière organique [Fontana, 1997].
- du transport fluvial : la baisse de la hauteur d'eau disponible entrave la navigation [Romero, 1999].

Les gestionnaires sont donc conduits à curer les cours d'eau, via l'organisation de chasse dans les barrages par exemple [Hoffman *et al.*, 2001] ou via des opérations de dragage. Le Code Rural définit le curage comme « tous travaux nécessaires pour rétablir un cours d'eau dans sa largeur et sa profondeur naturelles » (Article 114).

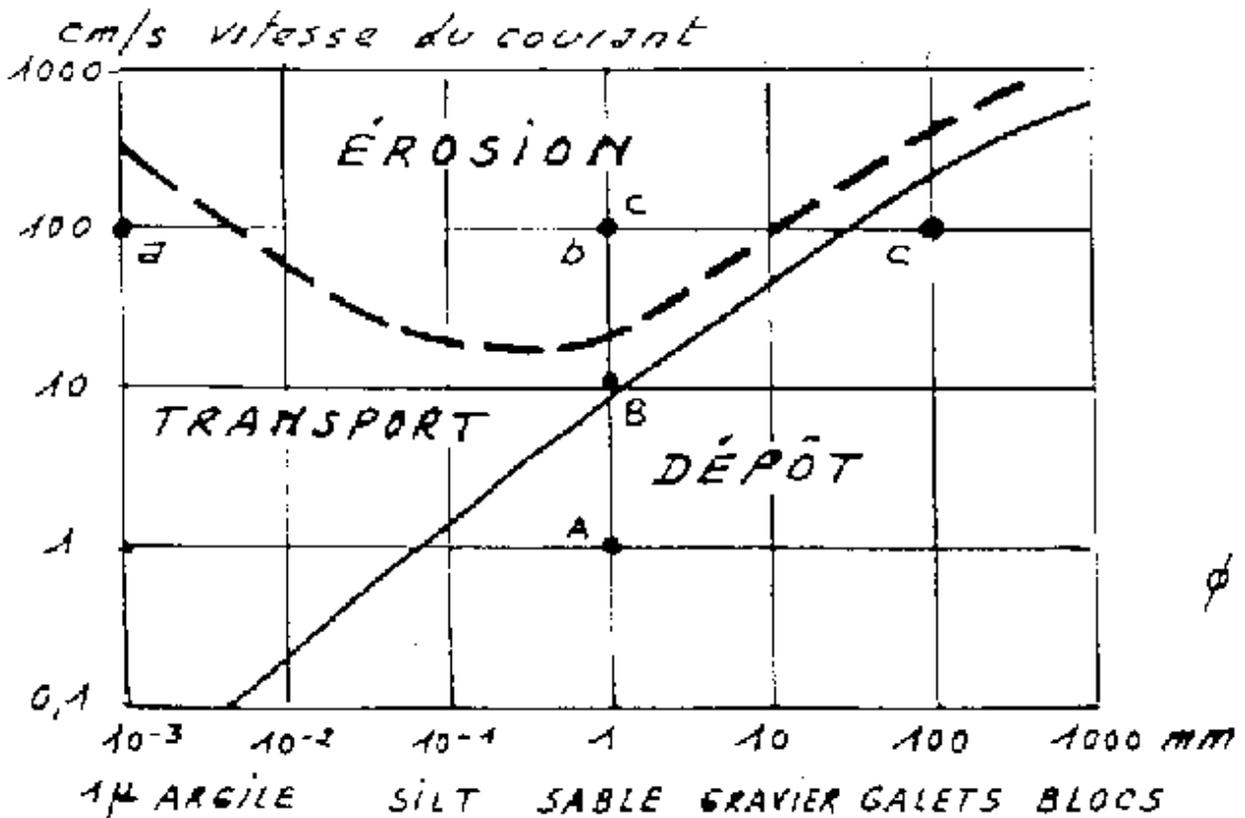


Figure I-1 : Diagramme de Hjulström, transport des sédiments.

I-A-2- Caractéristiques physico-chimiques des sédiments

I-A-2-a- Généralités

L'eau est un vecteur de pollution sous formes dissoutes et particulières [Bourg, 1988]. Outre des facteurs physiques et hydrodynamiques, les propriétés chimiques du milieu aquatique influent sur la sédimentation. Les fines particules (argiles, colloïdes) se repoussent car elles sont chargées négativement du fait d'imperfections du réseau cristallin ou d'ionisation des

fonctions chimiques périphériques. Sous certaines conditions (présence de cations, électrolytes adéquats) des agrégats se forment et accélèrent la sédimentation. Ce phénomène explique l'importance de la sédimentation dans les eaux saumâtres [Marot, 1997].

La composition chimique naturelle des MES dépend de leurs sources [Meybeck, 2001]. Pour les sédiments provenant de roches continentales, il s'agit essentiellement de silicates et de carbonates. Les MES renferment potentiellement des contaminants en entrant dans le milieu aquatique ou se chargent de contaminants solubles dans l'eau. D'autre part les sédiments peuvent être contaminés via les rejets anthropiques, par des métaux (Cr, Pb, Zn, Cd, Ni, Hg et Cu) et/ou des molécules organiques [Carpentier *et al.*, 2001]. Les sédiments sont souvent contaminés par un mélange de composés [Hursthouse, 2001]. Les argiles granulométriques (< 2 µm) et la matière organique sont les principaux lieux d'accumulation des polluants [Barbe, 1997]. Les contaminants d'origines variées s'accumulent ainsi dans les sédiments des cours d'eau, des lacs, des estuaires et des océans. Dans certaines régions, ils ont atteint des concentrations nuisibles au benthos et à l'épibenthos [Rapport SPE 1/RM/29, 1994].

Les sédiments, se déposant en milieu aquatique sont néanmoins contrastés, par exemple du fait de leur composition granulométrique. Les argiles minéralogiques proviennent de la décomposition lente de minéraux comme les feldspaths, les micas, les amphiboles et les pyroxènes. Les argiles sont des molécules chargées négativement du fait de la substitution des charges Si^{4+} par les ions Al^{3+} . La substitution des charges, propriété fondamentale des argiles, permet ainsi d'expliquer leur capacité d'échange cationique, à l'origine de leur affinité pour les métaux, du pouvoir tampon des sols et des sédiments, de leur complexation avec la matière organique et de leur gonflement dans l'eau [Magdaliniuk *et al.*, 2002].

L'abondance et la nature de la matière organique varient suivant les milieux et les aires de dépôt. Sa dégradation bactérienne conduit à une minéralisation partielle et à la production de divers composés tels que des acides humiques, fulviques, et des molécules colloïdales chargées négativement. Les acides fulviques sont solubles dans l'eau mais précipitent en présence de Fe ou Al. Les acides humiques réagissent avec les argiles pour former le complexe argilo-humique, complexe capable d'adsorber divers ions. Souvent insoluble dans l'eau, ce complexe floccule en milieu acide ou en présence d'ions positifs bivalents comme Ca^{2+} et Mg^{2+} [Magdaliniuk *et al.*, 2002]. La dégradation de la matière organique aboutit à la formation d'azote minéral et de produits carbonés. La minéralisation de l'azote produit des sels ammoniacaux adsorbés sur les fines particules et en solution dans l'eau interstitielle. Ils peuvent fortement contaminer la masse d'eau lors de la remise en suspension des sédiments [Rofes, 1994].

Le calcium constitue un minéral essentiel dans l'évolution de la matière organique, la formation des argiles, la nature du complexe argilo-humique et la nutrition de la flore aquatique. Le calcium peut présenter une grande affinité vis à vis des métaux [Magdaliniuk *et al.*, 2002]. Les oxydes de Fe et de Mn se présentent sous la forme de petites particules et contribuent largement à augmenter la surface d'adsorption du sédiment. Leur précipitation dépend plus des conditions d'oxydoréduction du milieu que du pH.

Les sulfures peuvent être organiques ou minéraux. Du fait des conditions réductrices et anaérobies, les sulfures sont prépondérants par rapport aux sulfates dans les sédiments et sont à l'origine de leurs couleurs noires ou grises [Brune *et al.*, 2000]. En conditions réductrices, les métaux précipitent sous forme de sulfures insolubles [Magdaliniuk *et al.*, 2002].

Parmi les éléments toxiques contaminant les sédiments nous pouvons citer les métaux et les composés organiques [Marseille *et al.*, 2000], la liste suivante n'est pas exhaustive, seul les principaux polluants sont cités. Les sels tels que les sulfates, phosphates, nitrates ou chlorures peuvent également être des polluants présents dans les sédiments.

I-A-2-b- Polluants métalliques

Il s'agit d'une famille assez vaste de composés chimiques parmi lesquels on distingue les « éléments en traces » qui sont au nombre de 68 et qui représentent moins de 0,1% de la matière sèche totale de la croûte terrestre par élément. Certains de ces éléments sont considérés comme des oligo-éléments indispensables au fonctionnement des organismes (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Mo par exemples). La plupart des éléments métalliques sont cependant toxiques (Cd, Hg, Pb par exemple) dès que leurs concentrations dans les organismes vivants dépassent un seuil donné. A titre d'exemple, chez l'homme, Pb inhibe la synthèse de la vitamine D dès une concentration de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le sang [Garnier, 2005]. La toxicité des métaux résulte en grande partie de leur affinité pour les groupements $-\text{SH}$ des enzymes, qu'ils inactivent après s'y être liés [Davet, 1996]. Les sources de pollutions métalliques sont diverses, multiples et fonctions du métal considéré. Plus de 90% des métaux lourds sont liés à des particules et sédiments dans les milieux aqueux [Calmano *et al.*, 1993]. La disponibilité des métaux est réduite en présence d'argile grâce à sa capacité d'échanger ses propres cations tels que les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ avec les métaux du milieu. Le pH affecte également la toxicité des métaux en influençant leur mobilisation. En général, sauf dans le cas des métaux amphotères tels que Zn ou Cu, une augmentation du pH entraîne la précipitation des cations métalliques sous formes d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques insolubles. Les précipités formés étant moins disponibles que les cations métalliques libres, la toxicité diminue. Lors d'une acidification, les sites échangeables sont occupés par les ions H^+ , il y a donc libération des métaux adsorbés. Le pH joue ainsi un rôle essentiel dans l'adsorption des métaux sur la matière organique et plus particulièrement sur les acides fulviques. L'ionisation des fonctions carboxyliques des acides fulviques suite à une hausse du pH facilite l'adsorption des métaux sur les sites négatifs ouverts de la matière organique.

Les métaux existent sous différentes formes chimiques dans les sédiments. Certaines formes permettent des échanges faciles avec le milieu (métaux dissous ou échangeables avec les ions des complexes argilo-humiques), d'autres sont non bio-disponibles (métaux fixés dans la structure des argiles). Les autres formes sont potentiellement bio-disponibles suivant les conditions du milieu. La spéciation (Chapitre II) a des incidences non seulement sur la mobilité mais aussi sur la toxicité du composé métallique. Par exemple, le chrome III est peu toxique, le chrome VI est cancérigène [Le Hecho, 1998].

La capacité des vases à piéger des polluants minéraux est liée au taux de matière organique et notamment de substances humiques du fait de leurs fortes propriétés complexantes avec les ions minéraux et les argiles [Dutartre, 1994]. La matière organique présente en effet des substituants qui ont une grande affinité vis à vis des métaux. Par ses propriétés complexantes, la matière organique peut contribuer à la solubilisation des métaux.

Les carbonates peuvent capter de nombreux cations mais dans des quantités moindres que les argiles minérales ou les oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn. Ces derniers présentent une grande affinité pour les métaux. Cuivre, Zn, As et Pb sont fortement coprecipités avec les hydroxydes de Fe. L'absorption des métaux sur les sulfures est très dépendante du pH et des conditions d'oxydoréduction ainsi que de leur nature. On peut classer ces éléments par ordre décroissant de leur liaison avec les sulfures : Hg, Cu, Pb, Cd, Ni, Zn [Magdaliniuk *et al.*, 2002]. Les conditions réductrices du milieu peuvent limiter la disponibilité des métaux si la matière organique présente des concentrations élevées en composés soufrés.

La température joue sur les constantes d'équilibre des réactions qui régissent la spéciation des métaux. Globalement, une température du milieu élevée augmente la mobilité des métaux. Une partie des métaux solubles peut cependant être piégée ou fixée par les oxydes et les hydroxydes de Fe et de Mn présents en solution [Magdaliniuk *et al.*, 2002].

I-A-2-c- Polluants organiques

Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques** (HAP) sont des molécules dont la structure chimique est constituée de plusieurs noyaux aromatiques ayant en commun plus d'un atome de carbone. Les HAPs représentent un ensemble complexe de molécules hétérogènes, en terme de propriétés physico-chimiques et toxicologiques, qui dépendent du nombre de cycles benzéniques. Ces composés sont par exemple des produits spécifiques des usines à gaz et constitutifs des goudrons [Magdaliniuk *et al.*, 2002]. Leur sensibilité à la lumière diminue leur persistance. Leur hydrophobie fait qu'ils sont généralement peu accumulés mais métabolisés par les vertébrés.

Les **polychloro-biphényles** (PCB) sont des liquides huileux ou des solides, stables chimiquement et thermiquement, inertes vis à vis de l'oxydation et de l'hydrolyse, résistants aux bases et aux acides et donc persistants dans l'environnement. Exclusivement d'origine anthropique, ils sont généralement présents sous forme de mélanges. Peu solubles dans l'eau, ils tendent à s'adsorber sur des particules et des sédiments. Les PCBs s'accumulent dans les systèmes organiques et en particulier dans les végétaux [Magdaliniuk *et al.*, 2002]. Produits industriellement, ils servaient de fluide de transfert de chaleur, de diélectriques pour des transformateurs ou des condensateurs, de fluides hydrauliques, de lubrifiants, d'additifs dans les plastiques, dans les colorants, dans les peintures et les produits de protection du bois. Progressivement restreinte, leur production commerciale a été interdite dans les années 1970 [Roche, 2000]. Le labour de la surface d'un dépôt de sédiment permet de réduire de 40% la contamination en PCBs par une combinaison de divers mécanismes (photolyse, volatilisation et biodégradation) [Tang and Myers, 2002].

Le **Tributylétain** (TBT) est issu des agents biocides, des peintures antisalissures pour la protection des coques de bateaux contre une colonisation par les algues et les coquillages. Il affecte la croissance et la reproduction des amphipodes, des invertébrés benthiques et des mollusques avec des teneurs de quelques microgrammes par litre, et les algues à des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre [Cheung *et al.*, 2003; Leung *et al.*, 2004; Ohji *et al.*, 2005]. Des directives européennes restreignent l'utilisation du TBT, limitant les apports actuels, mais le TBT s'accumule dans les sédiments, où sa dégradation est faible, les boues risquent de contenir ce produit ou ses dérivés pendant plusieurs années.

D'autres polluants organiques comme des insecticides (le dichloro-diphényl-trichloroéthane (DDT) par exemple), des pesticides et des médicaments peuvent également être présents au sein des sédiments [Kelderman *et al.*, 2000; Diaz-Cruz *et al.*, 2003; Fung *et al.*, 2005]

I-B- Le dragage des sédiments

I-B-1- Les opérations de curage

Suivant les caractéristiques de l'opération de curage, différentes techniques sont possibles.

1. Dragage en eau ou dragage à l'américaine : cela consiste à remettre en suspension des sédiments. Le courant du cours d'eau entraîne alors les particules, et libère la zone à traiter. Polluants et particules sont dispersés sans réel contrôle ; le curage à l'américaine est de plus très dépendant du débit du cours d'eau.
2. Dragage hydraulique : des pompes centrifuges aspirent un mélange eau - sédiment. Cette méthode permet un rendement élevé (environ $7000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), un coût moindre pour de grandes quantités draguées, et une faible gêne, tant pour la navigation qu'au niveau sonore. Elle limite de plus la remise en suspension des sédiments. Par contre, cette technologie nécessite de forts tirants d'eau, la mise en place de moyens de transports adaptés à la teneur en eau des boues et un site de décantation pour ces boues.
3. Dragage pneumatique : fonctionnant sur le même principe que les dragues hydrauliques, l'aspiration est générée par des pompes à air comprimé. Le rendement est bon, avec une

faible remise en suspension. Les systèmes de contrôle sont cependant moins performants que pour les dragues hydrauliques.

4. Dragage mécanique : il s'agit de dragues agissant par action mécanique, au moyen d'un outil (benne, godet). Cette méthode s'utilise sur des matériaux relativement durs et extrait les sédiments à leur propre densité. De plus, elle est particulièrement adaptée pour des eaux peu profondes et de petits volumes à curer. Cependant, le rendement est assez faible ($< 500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), la navigation est gênée, et la remise en suspension est plus importante que dans le cas précédent. Cette méthode est par conséquent déconseillée pour des sédiments organiques fins.

I-B-2- Aspects législatifs et financiers

I-B-2-a- Aspects législatifs

La France compte de nombreux canaux, fleuves et rivières. L'ensemble du réseau hydrographique français n'est pas soumis au même régime juridique. Il faut distinguer les cours d'eau domaniaux et les cours d'eau non domaniaux.

Les premiers représentent un linéaire de 17 000 km environ [Gross, 1994], ils sont repartis en deux catégories : les cours d'eau navigables (inscrits à la nomenclature des voies navigables) et les autres. Le curage des cours d'eau domaniaux et de leurs dépendances, relève du domaine public et est à la charge de l'Etat selon le code du domaine public fluvial et de la navigation intérieure (article 14, 1964). L'Etat doit alors maintenir la navigation et la capacité naturelle d'écoulement du lit. Pour les cours d'eau domaniaux rayés de la nomenclature des voies navigables mais maintenus dans le domaine public fluvial, le Ministère en charge de l'Environnement doit maintenir leur capacité naturelle d'écoulement (sauf cas de transfert de cette compétence par décret au(x) département(s)). Pour les cours d'eau domaniaux et navigables, l'Etat, à travers des concessions, remplit son obligation d'entretien. La majeure partie de ce réseau est concédé aux services des Voies Navigables de France (VNF, Etablissement Public d'Intérêt Commercial placé sous la tutelle du Ministère de l'Équipement et du Ministère des Finances). Environ 15% du réseau est concédé à des collectivités locales, communes, départements ou régions ; il s'agit en général de cours d'eau à vocation touristique. Cependant, 700 km, non concédés, sont gérés par le service Voies Navigables de la Direction des Transports Terrestres de l'Équipement. Le Rhône est par ailleurs géré par la compagnie nationale du Rhône (CNR). Les 260 000 km de cours d'eau non domaniaux sont sous la responsabilité des propriétaires (selon le code rural) en ce qui concerne leur entretien [Gross, 1994]. Les riverains ont pour obligation d'effectuer le curage, l'entretien des rives et l'enlèvement des débris (code permanent de l'environnement et nuisances). Pour des travaux à caractères urgents ou d'intérêt général, les communes, la DDE, la DDAF et les syndicats se substituent souvent aux riverains [Romero, 1999].

Les boues de curages n'ont pas de statut juridique défini. Elles figurent dans la liste européenne des déchets dangereux et non dangereux, applicable au 1^{er} janvier 2002, dans le chapitre 17 (déchets de construction et de démolition) rubrique 17.05.05 pour les boues de curages contenant des substances dangereuses et 17.05.06 pour les autres. Il s'agit d'une entrée miroir, particulièrement bien adaptée selon le Ministère en charge de l'Environnement (Vanlaer, communication personnelle, Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques, sous direction des produits et des déchets), car permettant une gestion au cas par cas.

Elles figurent également dans la nomenclature française des déchets (avis du 11 nov. 1997) sans que ce fait lui confère le caractère systématique de déchet, la note préliminaire de cet avis stipulant : « le fait qu'une matière figure dans la présente nomenclature ne spécifie pas qu'elle soit un déchet dans tous les cas ». Elles ont cependant été rayées de la nomenclature française des déchets dangereux annexée au décret n° 97-517 sur décision du Conseil d'Etat. Cette difficulté de classement provient du fait que le terme désigne des produits divers, contaminés ou non. En cas de classement des boues en déchets, certaines

difficultés accroîtraient le risque d'abandon de l'entretien des cours d'eau : absence de propriétaire identifié, difficultés techniques et économiques par exemple [Romero, 1999]. Les opérations de dragage et le devenir des sédiments sont soumis à de multiples textes, faute d'existence d'une réglementation unifiée (Figure I-2). Sont ainsi concernés : le code rural, la loi sur l'eau (03/01/1992), la loi relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) (19/07/1976) et l'arrêté relatif aux exploitations de carrières (22/09/1994), les textes régissant l'épandage agricole des boues : arrêté 08/12/1997 et 08/01/1998, le code de l'environnement, les arrêtés concernant les décharges (09/09/1997 et 18/12/1992), les Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE), les Schémas d'Aménagements et de Gestion des Eaux (SAGE) et les Plans de Prévention des Risques (PPR) locaux, auquel il faut ajouter la transcription de la directive cadre sur l'eau de 2000 et la loi sur l'eau et les milieux aquatiques du 14 avril 2005.

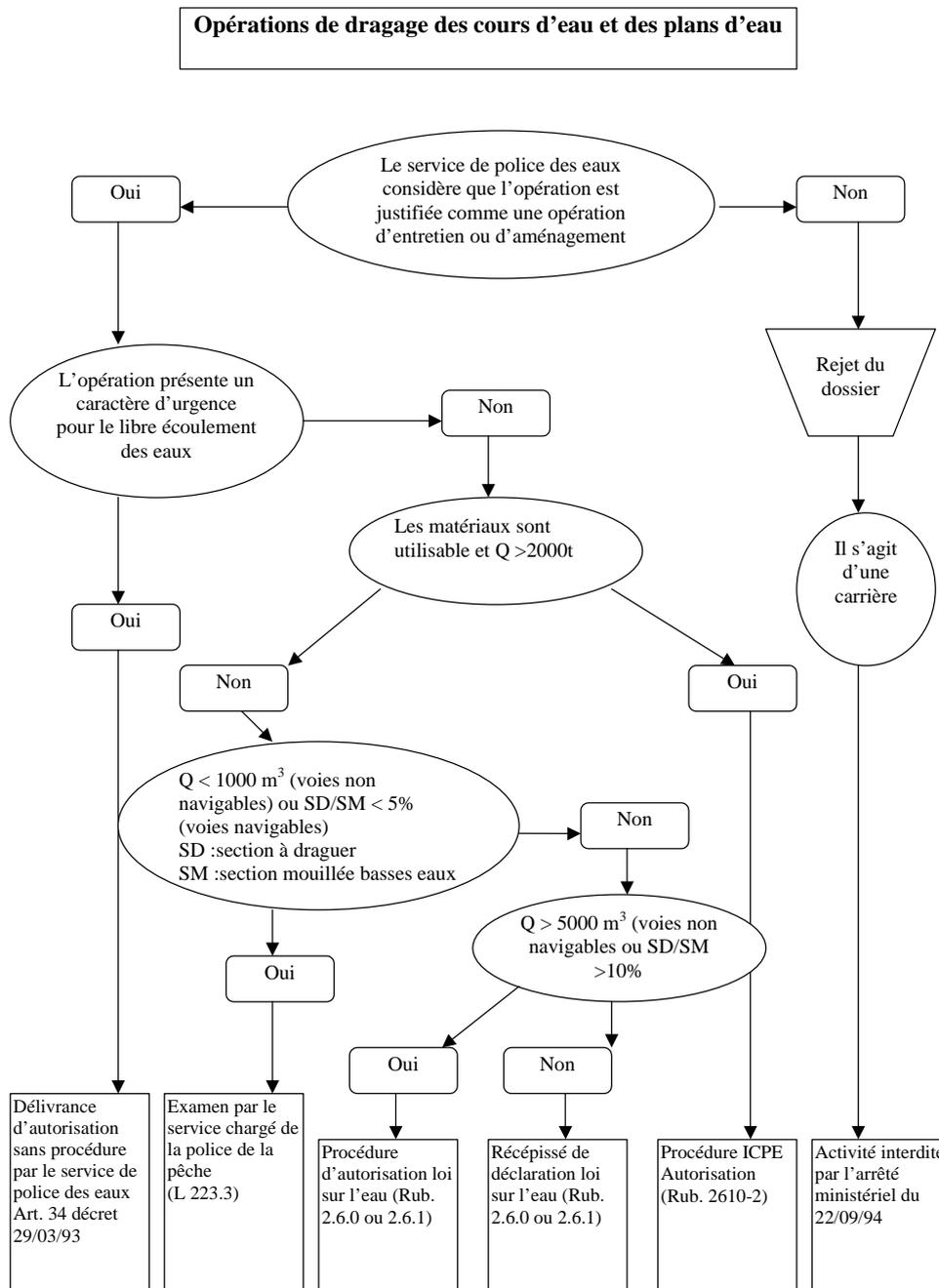


Figure I-2 : Opérations de dragage des cours d'eau et des plans d'eau [Petit, 2005].

I-B-2-b- Aspects financiers

Le coût de la gestion des sédiments englobe l'ensemble des travaux liés aux opérations de curage prenant notamment en compte l'installation du chantier et les indemnités aux agriculteurs si la destination choisie est l'épandage. L'estimation des coûts est la suivante [Schneider, 2001] :

- installation du chantier : 30 000 à 75 000 €;
- délimitation des travaux : 0,30 €/mètre linéaire ;
- curage : 1,5 à 6 €/mètre linéaire ;
- défense de rives : 7,5 €/m² ;
- devenir des boues (par m³ de boues) : immersion ou clapage en mer : 4,58 €; mise en dépôt à terre : 45,8 €+ transport ; mise en décharge : 53,43 €+ transport ; régalage sur berge : 5 €; remblaiement : 7,63 €+ transport (hors coût de l'ouvrage concerné) ; épandage et compostage : 7,63 €+ transport ; réhabilitation de sites naturels : 7,63 €+ transport (hors coût de l'ouvrage) ; maintien en place : 0 €

Les frais de transport sont généralement estimés à 1,52 €/m³.km⁻¹.

A ces coûts, il faut ajouter les études préalables (topographie, hydrogéologie, analyses des boues par exemple) ainsi que les coûts liés aux contraintes de site : difficultés d'accès aux berges, présence de ponts ou autres ouvrages pouvant ralentir les opérations de curage...

La pollution des sédiments entraîne des surcoûts. Le curage à deux temps, souvent envisagé pour des sédiments contaminés, entraîne une hausse du coût des études préalables et des travaux. Les surcoûts liés aux différents types de traitements peuvent être estimés ainsi [Pôle de compétence sur les sites et sols pollués Nord-Pas-de-Calais, 2001] :

- traitements physico-chimiques : extraction (50 à 150 €/t⁻¹ MS (matière sèche)), destruction (100 à 190 €/t⁻¹ MS).
- traitements d'immobilisation : solidification / stabilisation (92 à 184 €/t⁻¹ MS), inertage thermique (75 à 150 €/t⁻¹ MS).
- traitements biologiques : *in situ* (15 à 30 €/m⁻³), *ex situ* (10 à 100 €/m⁻³).

Il est à noter que les prix des traitements sont élevés en comparaison des coûts liés aux destinations elles-mêmes. De ce fait ces traitements sont peu utilisés, et de nombreux services privilégient une mise en dépôt, parfois confinée, à une destination nécessitant un traitement préalable. Ceci est surtout le cas si les services impliqués sont propriétaires fonciers du site.

Pour une mise en dépôt, différents scénarii sont envisageables [Berteau *et al.*, 1993] :

- transport des vases dans un site de confinement : prix initial multiplié par 2 à 4 ;
- transport des vases dans un bassin provisoire (pré-traitement de déshydratation), puis transport vers un site de dépôt contrôlé : prix initial multiplié par 2 à 5 ;
- dépôt des vases en cordon sur les berges pour un séchage sur place, puis transport vers un site de dépôt contrôlé : prix initial multiplié par 1,5 à 4.

Ces trois solutions demeurent cependant moyennement satisfaisantes, d'autant que les sites de dépôt sont de plus en plus difficiles à trouver [Anheim, 2003]. Le choix d'un traitement peut donc finalement se révéler intéressant et il est nécessaire de bien comparer les avantages et les coûts réels lors de la prise de décision relative aux opérations de curage.

I-B-3- Devenir des sédiments après dragage

I-B-3-a- Les devenirs possibles

- **En France**

Un guide d'intervention pour la pratique des dragages a été réalisé par VNF. Ce guide distingue trois catégories d'usage pour les sédiments sur des bases d'analyses physico-chimiques (Tableau I-1). Cette classification ne prend toutefois pas en compte la toxicité des

sédiments et les caractéristiques du site d'accueil. Les analyses physico-chimiques restent cependant les plus utilisées car perçues comme étant plus fiables que les analyses écotoxicologiques (Vanlaer, communication personnelle). Ces seuils sont en cours de remplacement par une circulaire interne utilisant le calcul des coefficients moyens d'effet probable (Q_{PECm}), inspirée de Babut et Perrodin [2001].

Les principales filières pour le devenir des sédiments dragués sont :

- Dépôts sur sol : **Le régalage sur berge** : cela consiste à déposer le sédiment sous la forme d'une bande de 5 à 10 m de large et de 10 à 30 cm d'épaisseur. Cette pratique entraîne la création d'un néosol le long du cours d'eau, riche en azote et provoquant en outre une mauvaise évacuation des eaux de ruissellement [Magdaliniuk *et al.*, 2002].
L'épandage : les sédiments sont épandus sur des parcelles agricoles sur une épaisseur variant de 1 à 5 cm, suivant la nature du sol. La valeur agronomique du sédiment intervient fortement dans le choix de cette filière. Les matériaux très argileux peuvent permettre d'améliorer la capacité de rétention en eau des sols à texture grossière. Parfois riches en calcaire, ils pourraient éventuellement servir au chaulage des terres.
La mise en dépôt : le site de dépôt peut consister en un bassin creusé à même la terre sans étanchéité particulière.
- Traitement ou mise en Centre d'Enfouissement Technique (CET).
- Dépôts en eau : **dragage à l'« américaine »** (remise en suspension des sédiments qui sont entraînés plus loin par le cours d'eau), **clapage** ou **remblai de gravières anciennes**. Dans ces pratiques, il y a un risque de remise en suspension des polluants contenus par le sédiment lors d'un changement des conditions du milieu.
- Réemploi des sédiments : les sédiments peuvent être réemployer de diverses manières : par exemple en confection de remblais, en aménagements paysagers, en remblai de carrière [Magdaliniuk *et al.*, 2002].

Tableau I-1 : Critères établis par les VNF et différentes limites déterminant la qualité des matériaux de dragage ou sédiments (en $mg.kg^{-1}$).

| | VNF 1 | VNF 2 | VNF 3 |
|---------------|------------|--|---|
| As | < 20 | 20 < x < 45 | > 45 |
| Cd | < 2 | 1 < x < 6,4 | > 6,4 |
| Cr | < 150 | 150 < x < 250 | > 250 |
| Cu | < 100 | 100 < x < 300 | > 300 |
| Hg | < 1 | 1 < x < 3 | > 3 |
| Ni | < 50 | 50 < x < 150 | > 150 |
| Pb | < 100 | 100 < x < 367,5 | > 367,5 |
| Zn | < 300 | 300 < x < 500 | > 500 |
| Hydrocarbures | < 100 | 100 < x < 2500 | > 2500 |
| Usage | Tout usage | Tout usage sauf régalage sur culture alimentaire | Stockage ou valorisation après études complémentaires |

• A l'étranger

Des valeurs guides sur la qualité des sédiments existent au Québec et aux Pays-Bas (5 catégories fonction de la qualité et de la pollution). Les Allemands ont également élaboré une approche par type d'utilisation sans fixer de valeur limite. Enfin un arrêté wallon, classe les produits de curage en 2 catégories, qui définissent notamment le choix de leur destination, sans préciser les critères de distinction [Agostini *et al.*, 1998]. En pratique, aux Pays-Bas, une partie des sédiments du port de Rotterdam sont clappés en mer [Stronkhorst *et al.*, 2003]. Ce clappage affecte la macrofaune benthique sur le site même et à proximité, mais la recolonisation par les invertébrés est rapide (< 1 an) [Stronkhorst *et al.*, 2003]. Les volumes de matériaux concernés sont très élevés dans de nombreuses zones géographiques (Nord-Pas-de-Calais : 250 000 m^3 dont 1/3 sont pollués ; France continentale : 6 millions m^3 ; Rotterdam : 20 à 23 millions m^3 ; Pays Bas : 50 à 60 millions m^3 ; Angleterre : 40 millions

m³; Allemagne : 50 millions m³; Etats-Unis : 250 millions m³; Flandres 4 millions m³ [Romero, 1999; Carpentier *et al.*, 2001; Vauléon *et al.*, 2001; Vervaeke *et al.*, 2001]). Cela confère au problème de gestion des produits de curage une dimension internationale. D'autant plus que la pollution peut être transfrontalière comme dans le cas par exemple de la rivière Scheldt transfrontalière entre la France et la Belgique [Vandecasteele *et al.*, 2002].

I-B-3-b- Les pratiques locales

- **Historique national des opérations de curage entre 1990 et 2000**

En juin 1999, le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement a mis en place le Comité Technique National sur la Gestion des Sédiments (CTNGS), afin d'élaborer des lignes directrices et des textes réglementaires concernant leur gestion. Ce comité a réalisé diverses études, dont un inventaire des opérations de curage menées sur le territoire français durant les 10 années précédentes [Hardy, 2002], en cherchant à établir les perspectives des opérations de curage pour les 10 années à venir. Entre 1999 et 2000, en France, chaque année, 2,8 millions m³ de sédiment ont été curés via, en moyenne, 135 opérations pour un budget de 26 millions d'euros (opérations de curage de plus de 1000 m³).

Six types de maîtres d'ouvrages commandent ces opérations : la CNR, VNF, l'Etat, les Collectivités, EDF, les Ports Autonomes. La CNR et VNF réalisent 66 % des opérations de curage françaises. Ces opérations de curage sont motivées à 51 %, par le maintien de la navigation et à 23 % par la lutte contre les inondations. Les modes de curage les plus utilisés sont le curage mécanique (57 %), et la remise en suspension (23 %). En ce qui concerne le transport, la voie d'eau est favorisée, avec 27 % des opérations, suivie du transport routier (17 %). Il faut noter dans 10 % des cas environ, l'absence de transport entre le lieu de curage et la destination finale (cas notamment du régalage sur berges).

Bien que les préoccupations environnementales justifient 18 % des opérations de curages, moins d'un tiers des opérations font l'objet d'analyses de sédiments. De plus, si les métaux sont analysés de façon systématique, les PCBs et les HAPs ne sont recherchés que dans 50 % des cas, et seulement 40 % pour les hydrocarbures. Près du quart des sédiments analysés se révèlent « pollués » (notion restant relativement floue, en l'absence de seuils officiels). Il résulte de ce manque d'analyses que, malgré la grande variété de traitements possibles et efficaces, seul 1 % des sédiments curés ont fait l'objet de traitements.

Les destinations les plus utilisées pour les boues de curage sont la mise en dépôt (40 %) et la remise en suspension (28,5 %), bien que son impact environnemental soit critiquable. Entre 1990 et 2000 la mise en dépôt et du régalage le long des berges (13 %) ont augmenté, au détriment de l'épandage en champ, en partie en raison de la méfiance croissante des agriculteurs face aux risques potentiels présentés par ces sédiments.

Le coût moyen en 2000 était de 12 €/m³ curé. Ce prix a fortement augmenté en 10 ans, avec une hausse de 140 %. De nombreux facteurs expliquent cette hausse, tels que :

- l'édition de nouveaux ouvrages de recommandations sur les pratiques de curage, favorisant une meilleure gestion des sédiments, avec un coût supérieur [Hardy, 2002],
- la rarification des terrains de dépôt, qui implique soit un transport plus long, soit un autre type de destination, donc un coût plus élevé,
- le manque d'entreprises de curage françaises, contraignant au recours à des sociétés étrangères avec les coûts de transports correspondant.

Les besoins en matière de curage pour la période 2000/2010 (34 millions de m³) sont légèrement supérieurs (8 %) aux volumes de sédiments curés entre 1990 et 2000. Cela s'explique en partie par les très forts besoins de curage de VNF : ceux-ci sont en effet de 55 % supérieurs à ce que les enveloppes budgétaires permettent de réaliser. Les cours d'eau peuvent donc difficilement être entretenus aussi régulièrement que nécessaire. Ainsi, le volume total curé par VNF entre 1990 et 2000 était de 7 875 000 m³, alors que les besoins annoncés pour les 10 ans suivants sont de 12 070 000 m³, soit près du double.

- **Enquête et pratiques locales**

Une enquête réalisée en 2004 permet de répartir les comportements en différentes zones géographiques [Giry, 2004], correspondant aux bassins versants (Tableau I-2).

Actuellement, aux vues des résultats de l'enquête réalisée, il semble que les choix des méthodes de curage et des destinations des boues extraites soient fortement liés au contexte local (proximité de la mer, ou de gravières inexploitées par exemple). Les analyses restent insuffisamment effectuées, et les traitements peu connus et considérés comme trop coûteux. Les opérations de curage restent malgré tout délicates et présentent des dangers non négligeables pour l'équilibre des cours d'eau. Il semble donc utile de développer des interventions en amont, afin de limiter la quantité de sédiments (lutte contre l'érosion) ainsi que leur teneur en polluants potentiellement toxiques (maîtrise des pollutions à la source).

Tableau I-2 : Pratiques locales des opérations de curage.

| Bassin | Volume (m ³ .an ⁻¹) | Mode de curage | Analyse | Pollution | Destinations principales des sédiments |
|--------------------------|--|---------------------------------------|---|---|--|
| Seine-Normandie | 800 000 | Mécanique | Physico-chimique et lixiviation | 20 % (selon l'entreprise « Curages, Dragages et systèmes ») | Immersion en carrières ou gravières |
| Loire-Bretagne | 40 000 | Mécanique, hydraulique et pneumatique | Test biologique | N et P | Epannage agricole |
| Adour-Garonne | 90 000 | | Chimique | Organique et métallique | Remise en suspension et régala |
| Artois | 400 000 | Mécanique et hydraulique | Granulométrie, métaux lourds et hydrocarbures | Organique et métallique (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) | Mise en dépôt terrestre |
| Rhin-Meuse | 20 000 | Mécanique | Physico-chimique, agronomique, écotoxicologique | Organique et métallique (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) | Mise en dépôt terrestre |
| Rhône-Méditerranée-Corse | 1 500 000 | Clapage par drague aspiratrice | Chimique | Métallique (As, Hg, Pb) | Remise en suspension |

- **Exemples de réemplois des sédiments**

Une technique de mise en place particulière, Salimat.

L'installation rapide d'un couvert végétal après la mise en dépôt des sédiments afin de limiter l'érosion de la surface et la percolation (phytostabilisation) a conduit au développement d'une technique particulière de végétalisation. Nommée Salimat, cette technique consiste à mettre en place un filet de saule sur le sédiment encore humide [Vervaeke *et al.*, 2001]. Testée à deux reprises en Belgique avec *Salix triandra* et *fragilis* puis *Salix viminalis*, sur des sédiments mis en place avec une pompe hydraulique, cette technique permet effectivement l'essor d'un couvert végétal. Une limite apparaît dans le cas de sédiment très sableux. En outre, la végétation accumule certains éléments en traces comme Pb et Cd, ce qui pourrait permettre son utilisation dans un but de phytoextraction [Vervaeke *et al.*, 2003].

Couverture de site

Des matériaux de dragage d'une baie recouvrent une décharge de résidus de bauxite provenant d'une industrie de l'aluminium [Mohan *et al.*, 1997]. Une couche plus argileuse permet le confinement du dépôt, une couche limono-sableuse, en surface, peut en outre servir de support pour la végétation, avec des végétaux halophytes dans ce cas.

Restauration de marais

Un marais côtier dégradé du Mississippi a fait l'objet d'une restauration particulière [Ford *et al.*, 1999]. Une fine couche de matériaux de dragage a été pulvérisée sur le marais. La faible épaisseur de la couche permet à la végétation initialement présente de re-coloniser le marais après pulvérisation et évite l'atterrissement de la zone humide. Les sédiments peuvent également être utilisés pour la création de vasières le long des côtes [Ray, 2000].

Utilisation en maraîchage

Les sédiments du lac Albufera en Espagne ont été testés afin de servir d'amendement sur des sols agricoles [Canet *et al.*, 2002]. L'application des sédiments à des taux allant jusqu'à 720 t par hectare entraîne une hausse de la capacité de rétention en eau des sols et une amélioration de leurs propriétés agronomiques. La production en terme de biomasse des laitues augmente suite à l'application des sédiments. La teneur en Zn des laitues augmente également mais reste telle que les auteurs concluent à la possibilité d'épandre les sédiments issus du curage de ce lac (12,5 millions de tonnes par mètre de profondeur curé).

Conclusion

En conclusion, la sédimentation est à l'origine d'une gêne pour la navigation, conduisant les gestionnaires des voies navigables à organiser des opérations de curage. La mise en dépôt est l'un des devenir principaux des sédiments ainsi extraits. C'est par exemple le devenir choisi pour 7,8 million de m³ de sédiment du programme de curage du lagon Jacarepagua et de ses affluents près de Rio de Janeiro [Almeida *et al.*, 2001]. Les matériaux issus du curage contiennent de nombreux polluants et notamment des polluants métalliques comme Zn et Cd. Ainsi, sur 83 sites de dépôts de sédiments le long de la rivière Scheldt en Belgique, 86% présentent des contaminations en métaux dont pour 78% des contaminations en Cr, Cd et Zn par rapport au décret flamand fixant des valeurs seuils de teneur dans les sols [Vandecasteele *et al.*, 2002]. Cette contamination se retrouve sur l'ensemble de la rivière Scheldt, partie haute et partie basse [Vandecasteele *et al.*, 2003].

La lixiviation des sites et la migration des polluants peut entraîner la contamination des eaux de surfaces et de la nappe phréatique [Caille *et al.*, 2005]. La mise en place de tels sites de dépôts nécessite une évaluation de la mobilité des polluants métalliques, dont l'une des clés est leur spéciation [Bourg, 1988]. Des métaux mobiles peuvent alors être potentiellement disséminés, vers les sols adjacents, la végétation du site et les eaux de surface et souterraines.

Chapitre II : Evaluation de la spéciation et de la disponibilité des métaux

Chapitre II : Evaluation de la spéciation et de la disponibilité des métaux

La connaissance des teneurs totales en métaux des sols apporte des informations limitées, notamment sur les liaisons entre la phase solide et les métaux [Manceau *et al.*, 1996]. Elle ne renseigne pas sur la mobilité des métaux [Zhang *et al.*, 2003] ou leur phytodisponibilité [Ullrich *et al.*, 1999]. Contrairement à la teneur totale, la forme chimique d'un métal ou sa spéciation gouverne sa biodisponibilité [Fuentes *et al.*, 2004] et permet son estimation [Amir *et al.*, 2005]. La mesure des concentrations des différentes formes des métaux dans les sols ou sédiments est plus délicate à réaliser que la détermination de la teneur totale [Adriano *et al.*, 2004]. Ceci provient des difficultés à extraire la forme chimique souhaitée d'une matrice complexe, des perturbations des équilibres du système induites par la plupart des techniques connues, des sensibilités des techniques de mesure trop élevées par rapport aux pools à évaluer et du manque de matériaux standards de référence [Adriano *et al.*, 2004]. Ce chapitre présente différentes méthodes d'évaluation de la spéciation et de la disponibilité des métaux, aussi bien physico-chimiques, que biologiques et géochimiques.

II-A- Définitions : spéciation et biodisponibilité des métaux

II-A-1- Spéciation

Une des clés de la description de la mobilité des métaux est la spéciation [Bourg, 1988]. La spéciation peut être définie comme la distribution d'un élément donné ou d'un composé au sein de différentes formes (ou espèces) chimiques qui dans l'ensemble représentent la teneur totale de l'élément [Bourg, 1988]. La forme chimique des métaux affecte leur biodisponibilité et leur capacité de transfert vers les écosystèmes, par exemple les métaux dissous sont plus disponibles pour les plantes et les organismes que les métaux fortement liés à des structures cristallines hormis dans le cas d'une altération du minéral [Calmano *et al.*, 1993].

Différents facteurs contrôlent la spéciation : le pH, la teneur en matière organique et sa nature, les teneurs en argile, en anions et cations, en oxydes de Fe, d'Al et de Mn, le potentiel rédox, la présence d'agents complexants [Bourg, 1988; Hursthouse, 2001]. Ainsi, dans les sols acides en conditions oxydantes, les métaux sont plus mobiles et biodisponibles que dans les sols peu aérés, neutres ou alcalins [Kabata-Pendias, 2004]. Les perturbations du système, comme l'échantillonnage, le curage, la percolation, entraînent des modifications de la spéciation [Hursthouse, 2001]. Par ailleurs, la toxicité potentielle des polluants dépend aussi de leur spéciation [Mertens *et al.*, 2001], les formes les plus mobiles étant les plus toxiques.

II-A-2- Biodisponibilité dans les sols

La biodisponibilité se réfère à une fraction de la quantité totale d'un contaminant du sol ou du sédiment disponible pour les organismes récepteurs ou pouvant interagir avec une cible biologique [Vangronsveld *et al.*, 2002]. Cela renvoie au potentiel des organismes vivants à prélever des éléments chimiques via la nourriture ou leur environnement abiotique [Adriano *et al.*, 2004]. Baize [2002] en donne la définition suivante : « propriété d'une espèce chimique ou d'un élément présent dans le sol, d'être plus ou moins absorbé par les organismes vivants via la solution du sol. Lorsqu'il s'agit des plantes, on parlera de phytodisponibilité. La bio-disponibilité implique le franchissement d'une barrière biologique. Biodisponibilité et phytodisponibilité sont des potentialités résultant de l'interaction de trois séries de facteurs:

espèces chimiques présentes, espèce et variété de l'organisme vivant considéré, propriétés physico-chimiques et microbiologiques du milieu ».

La fraction la plus labile, usuellement représentée par les composés solubles que les ions soient libres ou sous forme de complexes solubles est considéré comme la fraction rapidement assimilable par les organismes [Bolan *et al.*, 2003; Adriano *et al.*, 2004]. Cette forme chimique, permettant le prélèvement, est responsable de la toxicité [Giller *et al.*, 1998].

La biodisponibilité est déterminée par la combinaison de paramètres chimiques, biologiques et environnementaux [Peijnenburg and Jager, 2003]. Par conséquent, de nombreux facteurs influencent la biodisponibilité, notamment l'espèce choisie et les propriétés du sol [Feng *et al.*, 2005], comme le pH, les teneurs en matière organique, en argile et en oxyde de Fe, le potentiel d'oxydoréduction [Giller *et al.*, 1998], l'origine des métaux (lithogénique ou anthropogénique), la température et le régime hydrique [Kabata-Pendias, 2004], ainsi que l'activité microbiologique [Mench, 1998]. Une baisse d'une unité de pH peut entraîner un doublement de la quantité de Cd en solution [Giller *et al.*, 1998]. Suivant leur spéciation les métaux sont cependant plus ou moins mobiles et plus ou moins bio-disponibles [Lamy *et al.*, 2002]. Aucune relation, ni directe, ni généralisable, n'a encore été établie entre les différentes caractéristiques du sol et la dynamique des métaux [Lamy *et al.*, 2002].

L'étude de la biodisponibilité et de la spéciation des métaux au sein des dépôts de sédiments, s'inscrit dans le cadre plus large de l'écotoxicologie définie comme la discipline consacrée à l'étude des polluants dans les écosystèmes [Ramade, 2002]. Différentes méthodes peuvent être employées dans ce but.

II-B- Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la spéciation et de la disponibilité des métaux

II-B-1- Les extractions chimiques

L'extractibilité désigne la faculté d'un élément à passer en solution [Lebourg *et al.*, 1996]. Les teneurs totales sont plus faciles à obtenir analytiquement et moins contestables concernant l'interprétation, que celles des extractions sélectives avec tel ou tel réactif [Baize, 2000]. Les extractions chimiques demeurent cependant utiles notamment pour des études comparatives malgré leur sensibilité aux conditions expérimentales [Hursthouse, 2001].

II-B-1-a- Principe

Les extractions chimiques sont basées sur la solubilité de composés de la phase solide et sur la sélectivité et la spécificité des réactifs chimiques [Zhang *et al.*, 2003]. Les extractions séquentielles utilisent un gradient de force chimique entre les métaux et les solides [Zhang *et al.*, 2003]. Différents extractants de force chimique croissante sont utilisés successivement [Nirel and Morel, 1990]. Pour des extractions simples, seul un extractant par échantillon est appliqué. Les extractions simulent les phénomènes contrôlant la biodisponibilité des métaux du sol [Lebourg *et al.*, 1996]. Un large éventail de schéma d'extractions chimiques existe afin d'évaluer la proportion de métaux au sein des fractions suivantes: échangeables, liés aux carbonates, liés aux oxydes, ou à la matière organique, et enfin à la phase résiduelle (liés aux silicates) [Adriano *et al.*, 2004]. Le programme européen des standards, mesures et tests, (ex bureau communautaire des références) définit une extraction séquentielle en trois étapes. Les réactifs successifs sont l'acide acétique, l'hydrochloride hydroxylamine et enfin un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acétate d'ammonium [Lacal *et al.*, 2003]. Les phases ainsi définies sont les phases : *i*) échangeable liée aux carbonates, acido et hydrosoluble à l'eau, *ii*) réductible liée aux oxydes de Fe et Mn et *iii*) oxydable liée à la matière organique [Lacal *et al.*, 2003]. Une grande variété d'extractants sont également utilisés : acides minéraux, solutions salines, solutions tampons, solutions complexantes, afin d'estimer la fraction

biodisponible des métaux du sol [Adriano *et al.*, 2004]. Des mélanges sont également développés dans ce but, comme la solution d'extraction Mehlich 3 [Alvarez *et al.*, 2003].

La fraction échangeable, désigne la fraction mobile liée à une rétention de faible énergie sur le complexe d'échange, elle peut être extraite par de l'acétate d'ammonium 1 N à pH 7 [Giroux, 2005], ou à pH 5,2 [Greger and Landberg, 1999], avec KNO₃ (0,5 M, 16 h) et H₂O [Amir *et al.*, 2005], par du CaCl₂ [Perronnet *et al.*, 2000]. Pour les extractions chimiques au CaCl₂, la complexation avec les chlorures est un facteur de mobilisation [Bourg, 1988]. La force ionique des solutions de sol est assez proche de celle obtenue lors d'une extraction au CaCl₂ 0,01 M [Degryse *et al.*, 2003]. Les solutions salines solubiliseront les métaux par des réactions d'échanges cationiques [Lebourg *et al.*, 1996].

La fraction liée aux oxydes constitue une réserve minérale potentiellement mobilisable, importante dans les équilibres chimiques entre les différentes phases porteuses des métaux dans les sols [Giroux, 2005]. Elle peut être évaluée via des extractions avec de l'oxalate d'ammonium acide [Giroux, 2005].

La fraction liée à la matière organique a un impact sur l'activité biologique des sols, via l'alimentation carbonée des organismes du sol et la fonctionnalité du cycle biogéochimique [Giroux, 2005]. Elle peut être évaluée par du pyrophosphate de potassium [Giroux, 2005]. Pour les extractions à l'EDTA, le pouvoir complexant de fonctions amines mime la solubilisation biologique réalisée autour des racines par les exsudats racinaires (effet rhizosphère, Hiltner, 1904) [Legros *et al.*, 2002]. Les extractions au DTPA sont plus adaptées aux sols calcaires car étant tamponnées à pH 7,3, les carbonates ne sont pas dissous [Feng *et al.*, 2005]. Les complexants organiques solubilisent la fraction échangeable ainsi que les métaux complexés par la matière organique et les hydroxydes du sol [Lebourg *et al.*, 1996].

II-B-1-b- Le but

Les extractions chimiques sélectives et séquentielles sont utilisées pour la caractérisation des phases solides, c'est à dire pour estimer la distribution des différentes formes chimiques d'un élément au sein des phases d'un sol ou d'un sédiment [Adriano *et al.*, 2004]. Les localisations de Cd dans les phases les plus mobiles de sols près d'une fonderie en Finlande [Kaasalainen and Yli-Halla, 2003], ou dans les sédiments d'un bassin de rétention autoroutier [Lee *et al.*, 1997] sont ainsi mises en évidence par des extractions séquentielles.

L'objectif peut également être la prévision des risques de transferts vers les végétaux, c'est à dire d'évaluer la phytodisponibilité [Edwards *et al.*, 1998; Vangronsveld *et al.*, 2002]. Dans ce cas, le pool de métal le plus disponible (extraction avec NH₄NO₃ ou plus simplement à l'eau) semble mieux représenter le risque de transfert des métaux que les teneurs totales ou les extractions avec des extractants plus forts (EDTA). C'est ainsi le cas en ce qui concerne le Cu pour *Silene vulgaris* et *Elsholtzia splendens* [Song *et al.*, 2004]. Pour *Lolium perenne* L. et *Lactuca sativa* L. cultivés sur 13 sols échantillonnés en Suisse, les prélèvements en Cu, Zn et Cd sont également mieux corrélés aux extractions avec CaCl₂ 0,05 M et NaNO₃ 0,1 M qu'à des extractants plus forts [Aten and Gupta, 1996]. Une extraction avec CaCl₂ 0,01 M permet par ailleurs une bonne évaluation du pool disponible de Cd afin de modéliser son prélèvement par *Zea mays* L. et *Thlaspi caerulescens* [Sterckeman *et al.*, 2004]. De même une extraction avec CaCl₂ 0,01 M à 90°C, permet de prévoir les teneurs en Zn, Cd, Ni et Mo mesurées dans *Trifolium pratense* cultivé sur deux sols amendés avec des boues urbaines ayant subies différents traitements [Mc Bride *et al.*, 2004]. Pour *Triticum aestivum* L., la comparaison de différents extractants permet de mettre en évidence la validité, sur une gamme de sols plus large, des extractants à base d'acides à faible poids moléculaire, mimant les exsudats racinaires par rapport au DTPA, à l'EDTA, au CaCl₂ et à NaNO₃ [Feng *et al.*, 2005].

Une extraction au CaCl₂ peut par ailleurs être utilisée afin de prédire la concentration de la solution du sol en Cd et Zn [Degryse *et al.*, 2003] ou la sensibilité microbienne au Zn [Lock and Janssen, 2005]. La mobilité et la biodisponibilité sont également évaluées par des extractions avec MgCl₂ 0,5M à pH 7 [Ullrich *et al.*, 1999].

Le but des extractions chimiques peut donc être d'évaluer la mobilité, la biodisponibilité, ou la spéciation des métaux des sols ou des sédiments [Lebourg *et al.*, 1996].

II-B-1-c- Les limites

Différents problèmes ont été identifiés concernant les extractions séquentielles : manque de sélectivité, influence du protocole mis en place, réadsorption et précipitation incontrôlées, préparation des échantillons [Förstner and Kersten, 1988; Nirel and Morel, 1990; Bermond, 2002; Vangronsveld *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2003]. Les extractions séquentielles ne doivent par conséquent pas utiliser indistinctement un protocole existant et des procédures de validation doivent être mises en place [Nirel and Morel, 1990].

Dans le cadre de l'étude d'une pollution de sols agricoles à proximité d'une fonderie de Cu et Ni en Finlande, l'extraction par du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) n'est pas sélective [Kaasalainen and Yli-Halla, 2003]. Le pool extrait, théoriquement lié à la matière organique, ne correspond pas pratiquement à ce pool. Les résultats des extractions séquentielles sont cependant reproductibles et permettent d'identifier la contamination en métaux de sol ainsi que les mouvements verticaux possibles des métaux [Kaasalainen and Yli-Halla, 2003]. Cependant, la sélectivité d'une solution combinant un acide et une solution réductrice, qui dissout des nodules de ferro-manganèse (et les oxydes de Fe associés) et les phases carbonatées majeures en laissant les autres minéraux intacts est vérifiée [Chester and Hughes, 1967]. A défaut, les extractions chimiques restent pertinentes dans le cas d'études comparées [Dorioz *et al.*, 1998].

L'évaluation de la biodisponibilité par des extractions chimiques, ne reflète pas toujours les teneurs observées sur le terrain du fait de la variabilité entre espèces tant au niveau de la tolérance que des mécanismes d'exclusion vis à vis des différents métaux [Edwards *et al.*, 1998]. La prédiction des teneurs en métaux dans les plantes à partir des paramètres du sol reste complexe et délicate [Edwards *et al.*, 1998].

II-B-2- Les cinétiques d'échanges isotopiques

Les cinétiques d'échanges isotopiques (CEI) consistent à introduire dans un système sol-solution à l'équilibre un isotope radioactif de l'élément étudié et à suivre l'évolution de sa radioactivité au cours du temps [Echevarria *et al.*, 1998; Sappin-Didier *et al.*, 2002] (Figure II-1). Le système étant à l'état stationnaire, la diminution de la radioactivité dans la solution au cours du temps est attribuée à un échange homo-ionique entre les ions radioactifs ajoutés à la solution et les ions stables échangeables localisés sur la phase solide du sol permettant de connaître la cinétique des compartiments échangeables [Sappin-Didier *et al.*, 2002]. Cette méthode a déjà été utilisée pour des éléments majeurs et des métaux [Denys *et al.*, 2002], comme par exemple l'étude de la pollution en phosphore (P) d'un bassin versant du lac Lemman [Dorioz *et al.*, 1998]. Initialement mise au point afin d'évaluer le P assimilable par Fardeau *et al.* [1981; 1991], cette méthode a été adaptée par Echevarria *et al.* [1998] pour le Ni puis par Gérard *et al.* [2001] pour le Cd. Gérard *et al.* [2000], démontrent ainsi que *Lolium perenne* L., *Lactuca sativa* L. et *Thlaspi caerulescens* accèdent au même pool de Cd qui correspond au pool échangeable à court terme évalué par les CEI. De plus, les CEI permettent de montrer l'efficacité supérieure d'un amendement au kaolin par rapport à des amendements calcaires ou phosphatés pour stabiliser Cd et Zn à long terme [Hamon *et al.*, 2002].

Les méthodes isotopiques sont jugées plus pertinentes par certains auteurs que les extractions chimiques afin d'évaluer la biodisponibilités des métaux [Bolan *et al.*, 2003]. Le problème est alors dans leur application en routine qui n'est pas évidente étant donnée l'utilisation de radioisotopes.

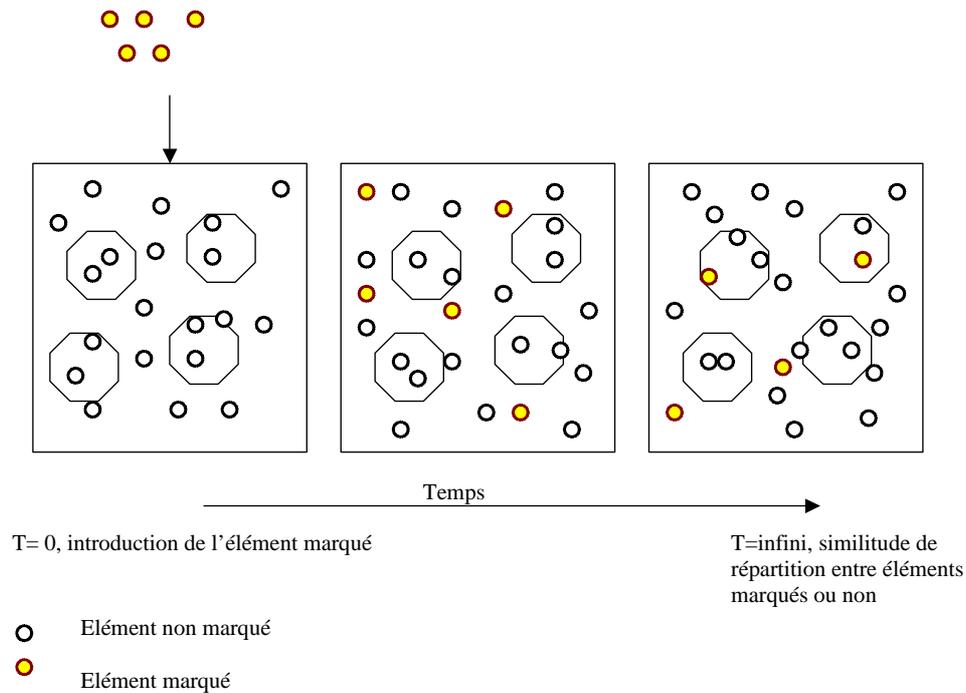


Figure II-1 : Principe des cinétiques d'échanges isotopiques.

II-B-3- Essais d'adsorption et de désorption

L'adsorption et la désorption des contaminants sur la matrice du sol est un facteur affectant leur mobilité [Tran *et al.*, 2002]. L'adsorption désigne les phénomènes physico-chimiques par lesquels une espèce chimique peut se fixer à la surface d'un solide [Ramade, 2002]. Cela correspond au terme de sorption et non uniquement d'adsorption au sens strict. Les essais d'adsorption et de désorption sont généralement réalisés en batch ou en dynamique [Tran *et al.*, 2002]. Le principe consiste à étudier la distribution d'un élément entre la phase dissoute et la phase adsorbée [Bäckström *et al.*, 2003]. Il peut s'agir d'un élément apporté artificiellement via la solution que l'on adsorbe puis désorbe, ou d'un élément initialement présent dans la matrice étudiée que l'on désorbe.

Ces essais permettent de connaître les caractéristiques de la désorption d'un composé à partir d'un substrat en faisant varier les conditions physico-chimiques : pH [Tran *et al.*, 2002], taille des particules du substrat [Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, 2003], mise en compétition des différents composés, comparaison de différents substrats [Yong and Phadungchewit, 1993]. La comparaison de différentes argiles permet de montrer que la montmorillonite retient moins bien certains métaux que l'illite et que la compétition pour les sites d'adsorption sur les argiles entraîne une rétention moindre de Cu, Pb, Cd et Zn quand ils sont mis en contact simultanément avec de l'argile par rapport à des contacts individuels [Yong and Phadungchewit, 1993]. Il y a une compétition entre différents ions métalliques pour les sites d'adsorption [Yong and Phadungchewit, 1993]. Il est également observé une compétition entre Cd et Zn concernant l'adsorption sur de la goethite [Bäckström *et al.*, 2003]. L'adsorption de Cd et de Zn sur la sépiolite diminue lorsque la taille des particules augmente et lorsque le pH baisse, car les cations métalliques sont supplantés par les protons pour l'occupation des sites de sorption [Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, 2003]. De nombreuses références bibliographiques traitent de l'adsorption, en utilisant différents modèles (isotherme de Freundlich par exemple).

II-B-4- Autres méthodes d'étude de la spéciation des métaux

Différentes méthodes permettent de renseigner sur la spéciation des métaux, via l'analyse d'une seule particule ou de la surface de particules [Förstner and Kersten, 1988]. Ces méthodes spectroscopiques pour la plupart constituent des outils d'information à l'échelle microscopique [Mercier *et al.*, 2002].

- Analyse nucléaire par microsonde (Nuclear Microprobe Analysis - NMA)

Cette méthode permet la détection et la quantification de tous les éléments du tableau périodique localisés sur une surface solide [Mercier *et al.*, 2002]. Des protons, deutériums et particules alphas sont envoyés avec des énergies de 0,5 à 3,7 MeV sur une aire de quelques micromètres carrés, afin de produire des interactions atomiques ou nucléaires avec l'élément de la cible [Mercier *et al.*, 2002].

- Fluorescence X (X-ray)

Ces techniques non destructives permettent d'obtenir des informations sur l'environnement chimique local de l'élément étudié [Xia *et al.*, 1997].

- Spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS X-ray)

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface (quelques nanomètres sous la surface), adaptée pour définir l'environnement chimique d'un atome [Mercier *et al.*, 2002]. Le principe consiste à mesurer l'énergie de liaison des électrons éjectés de l'atome sous photo ionisation [Mercier *et al.*, 2002].

- Spectroscopie d'absorption des rayons X (extended X-ray absorption fine structure – EXAFS et X-ray absorption near-edge structure - XANES)

Il s'agit d'une méthode spécifique, non destructive, basée sur la mesure de l'absorption des rayons X en fonction de la longueur d'onde [Manceau *et al.*, 1996]. Le spectre obtenu est décomposé en différents spectres indépendants caractéristiques d'une liaison. Cette technique permet de connaître l'environnement atomique local de l'atome excité, la distance interatomique moyenne, le nombre et l'identité chimique des atomes situés au maximum à 5 Å de l'atome étudié [Xia *et al.*, 1997]. Dans le cadre d'une étude de l'association entre le fer et les colloïdes de matière organique, deux limites ont été soulignées pour l'EXAFS: concernant la détermination de la nature des atomes voisins de l'atome étudié, à une distance donnée, il n'est pas possible de différencier les atomes avec des numéros atomiques voisins ; de plus, la présence d'atome avec un numéro atomique faible dans le voisinage d'éléments avec un numéro atomique élevé n'est pas facilement détectable [Rose *et al.*, 1998].

La spectroscopie XANES permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation, la géométrie de coordination et l'environnement des liaisons à travers des comparaisons avec des composés modèles [Xia *et al.*, 1997].

- Emission de rayon X induite par des particules chargée (particle induced X-ray emission - PIXE) et spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford backscattering spectrometry - RBS)

La spectrométrie PIXE fournit des informations sur la distribution d'éléments avec $Z > 12$, la RBS fournit des informations sur les éléments plus légers et sur la répartition des éléments en profondeur [Isaure *et al.*, 2001].

Ces deux techniques combinées avec l'EXAFS ont permis la distinction de deux formes de Zn dans un sédiment de la Scarpe, une associée au fer et une aux sulfures [Isaure *et al.*, 2001].

- Microscopie électronique analytique (MEA)

Cette technique permet de localiser les éléments chimiques dans les constituants solides [Elsass *et al.*, 2002]. Couplées avec un microscope électronique à balayage, cela permet de faire ressortir les zones riches en métaux, sur des volumes d'analyse de 3 à 5 μm^3 [Elsass *et al.*, 2002]. Les limites de détection sont par contre très supérieures au seuil de traces des métaux, qui restent difficilement détectables tant qu'ils sont distribués uniformément [Elsass *et al.*, 2002].

II-C- Les méthodes biologiques

II-C-1- Le principe

Les analyses chimiques ne fournissent pas d'informations sur les dommages biologiques que peuvent causer les métaux. Il peut alors être utile de développer et d'utiliser des bioessais [Ahlf and Munawar, 1988]. Les organismes vivants intègrent les effets positifs et négatifs des conditions de culture et de leur environnement chimique, du fait qu'ils répondent aux produits biologiquement actifs contenus dans la matrice étudiée. Les bioessais sont plus adaptés que les analyses chimiques pour l'étude de la toxicité [Beyer *et al.*, 1990; Keddy *et al.*, 1995].

II-C-2- Exemples de réalisation

La biodisponibilité peut ainsi être évaluée par les teneurs en métaux des végétaux colonisant un site de dépôt, comme dans le cas d'un site minier abandonné en Galice (Espagne) [Alvarez *et al.*, 2003]. Dans le même but, des cultures en conditions contrôlées peuvent être mises en place, ainsi la biodisponibilité des métaux apportés lors de l'épandage de boue urbaine est évaluée par une culture de *Lolium perenne* sous serre [Antoniadis and Alloway, 2001]. Une culture de *Lactuca sativa* est utilisée par Schwartz *et al.* [2003] afin d'évaluer la disponibilité du Cd dans après un essai de phytoextraction par *Thlaspi caerulescens*.

II-C-3- Les limites

La biodisponibilité est difficile à mesurer. Elle représente la quantité disponible pour un organisme donné [Giller *et al.*, 1998]. Elle peut se mesurer via un essai avec l'organisme concerné [Giller *et al.*, 1998], d'autant plus que la sensibilité aux toxiques des plantes et des animaux est variable [Keddy *et al.*, 1995; Beltrami *et al.*, 1999]. Ainsi, la concentration en métaux dans les parties aériennes varie considérablement d'une espèce à l'autre pour une prairie en Irlande, mais aussi suivant la saison d'échantillonnage [MacNaeidhe, 1995]. Afin de déterminer l'influence des conditions environnementales, la biodisponibilité doit être testée sous des conditions variables (par exemple organismes et temps de culture différents) [Bernhard *et al.*, 2005]. Par ailleurs, pour la bioaccumulation (accumulation dans les organismes vivants), les tests doivent inclure des organismes des différents niveaux trophiques : producteur primaire et consommateur secondaire au minimum [Ahlf and Munawar, 1988].

Les difficultés de mise en place de ces essais et les délais nécessaires à l'obtention des résultats sont les principaux inconvénients de ces méthodes [Lebourg *et al.*, 1996].

II-D- Les modèles géochimiques

Différents modèles géochimiques existent afin de prévoir la spéciation des métaux au sein d'une solution ou aux interfaces liquide / solide. Ils sont basés sur les équations des équilibres chimiques et celles des facteurs physiques comme les interactions électrostatiques [Bourg, 1988]. Martin *et al.* [2004] utilisent le modèle PHREEQC afin de simuler l'adsorption de Zn^{2+} sur de la ferrihydrite. Delolme *et al.* [2004] étudient l'adsorption de Zn sur de la silice en présence de molécules organiques complexantes avec PHREEQC. Le modèle MINEQL+ permet d'étudier la complexation des cations dans l'eau interstitielle des sédiments de la baie d'Authie par les principaux ligands inorganiques [Billon *et al.*, 2002]. MINTEQA2 est utilisé afin de suivre l'aération d'un sédiment anoxique permettant de

conforter les observations expérimentales notamment sur la dissolution des carbonates suite à l'oxydation des sulfures [Caille *et al.*, 2003].

Un modèle mécanistique, WHAM couplé avec Model VI permet d'étudier la partition des métaux entre la phase solide du sol et la solution du sol pour 98 échantillons de sols prélevés au Royaume-Uni [Tipping *et al.*, 2003].

L'utilisation de modèles mécanistiques permet de distinguer les processus prédominants (transport, cinétique chimique...) [Geelhoed *et al.*, 1999]. La principale limite des modèles vient de la validité des constantes d'équilibre utilisées pour décrire les équilibres chimiques, la formation des complexes, et l'adsorption, qui ne sont pas toujours obtenues dans des conditions comparables à celles modélisées [Peijnenburg and Jager, 2003].

Conclusion

La connaissance de la spéciation et la disponibilité des métaux permet une meilleure évaluation des transferts potentiels que celle des teneurs totales. La détermination de la spéciation et de la mobilité est cependant plus complexe que celle des teneurs totales. La combinaisons de différentes méthodes physico-chimiques, macroscopiques (comme les extractions chimiques, les cinétiques d'échanges isotopiques ou les désorptions) ou plus localisées (par exemple EXAFS), les biotests et les modèles géochimiques permettent cependant d'approcher la spéciation et d'évaluer la mobilité des métaux dans les sols et les sédiments.

Chapitre III : Cadmium et zinc dans les sédiments
sous un couvert végétal

Chapitre III : Cadmium et zinc dans les sédiments sous un couvert végétal

III-A- Cadmium et zinc : généralités

III-A-1- Caractéristiques chimiques, toxicité et origine du cadmium et du zinc

Les éléments du tableau périodique de Mendeleïve sont classés en 3 groupes : non métaux, métalloïdes et métaux, ce dernier groupe comporte 84 éléments dont Zn et Cd [Mirghaffari, 1998].

III-A-1-a- Présentation du cadmium et du zinc

Le Cd et le Zn sont des éléments du groupe IIb du tableau périodique [Boisset, 1996]. Leurs propriétés physico-chimiques sont très proches [Boisset and Narbonne, 1996], notamment au niveau de leurs comportements dans les sols et vis à vis des plantes [Keller *et al.*, 2003].

Par ailleurs, l'ion Cd^{2+} est un accepteur intermédiaire au sens de Pearson : il forme des complexes stables avec des atomes donneurs (type tétraédrique sp^3) et a une affinité particulière pour les donneurs plus "mous" (type octaédrique d^2sp^3) comme le soufre, l'ordre d'affinité croit suivant la séquence O, N, S [Boisset and Narbonne, 1996]. Le Cd forme ainsi des liaisons avec les acides nucléiques via la formation de complexes avec $-NH_2$, $-N=$ et $C=O$ d'une part et avec les résidus phosphates d'autre part [Boisset and Narbonne, 1996]. Les métaux à l'état ionique sont des acides de Lewis faibles ou intermédiaires [Boisset and Narbonne, 1996].

La production mondiale de Cd en 1980, consommée à 50% en Europe, se répartissait comme suit : Europe 6 200 t, Japon 2 200 t et USA 1 900 t [Boisset, 1996]. En 2002, l'Europe a consommé 7 203 t de Cd des 19 745 t produites. La production de Cd est en baisse sur les 5 dernières années. Il est principalement consommé pour la fabrication de batteries (70 %) (<http://mineralinfocatalogue.brgm.fr/stats/Cadmium/Production.htm>).

La production mondiale de Zn a augmenté de 4 millions de tonnes à 4,9 millions entre 1999 et 2003 (http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/zinc/zinc_table18.html). Les sources principales de Zn sont les usines de production de Fe et d'acier, la métallurgie non ferreuse, le transport routier et la combustion du charbon ; les émissions de Zn ont diminué de 69 % depuis 1970 au Royaume-Uni (<http://www.naei.org.uk/pollutantdetail.php>).

III-A-1-b- Toxicité du cadmium et du zinc

Le Zn est essentiel pour la nutrition des plantes supérieures [Edwards *et al.*, 1998], il diffère en cela de Cd qui n'est pas essentiel aux organismes vivants [Adriano *et al.*, 2004].

Dans l'environnement, la toxicité à long terme, prédomine [Chaudri *et al.*, 2000]. La toxicité à long terme désigne la perturbation du métabolisme des êtres vivants entraînant des troubles physiologiques pouvant être mortels suite à l'exposition permanente et prolongée à de faibles concentrations d'une substance [Ramade, 2002]. Des modifications directes de l'activité de biomolécules ou de cycles biochimiques constituent une étape majeure de la toxicité des métaux [Boisset and Narbonne, 1996]. Le passage de la membrane cellulaire met en jeu des canaux ioniques, des systèmes de transports actifs et l'endocytose [Boisset and Narbonne, 1996]. Des perturbations d'activités enzymatiques par complexation des thiolates d'enzyme ou de cofacteurs, ou par remplacement d'un métal essentiel (Zn par exemple) par un métal toxique sont également observées. Par exemple, la substitution de Zn par Cd au sein du site catalytique inhibe les carboxypeptidases [Boisset and Narbonne, 1996]. La toxicité des métaux

est liée à la formation d'espèces oxygénées réactives comme des radicaux peroxydes, du peroxyde d'hydrogène et des radicaux hydroxyles qui endommagent des composés cellulaires (protéines, acides nucléiques) [Rucinska *et al.*, 1999]. Ces espèces oxygénées apparaissent aussi lors de stress environnementaux comme une déficience minérale, ou des changements de température [Rucinska *et al.*, 1999]. Ils perturbent le transport des électrons dans les mitochondries et les chloroplastes [Rucinska *et al.*, 1999].

Les métaux peuvent se lier aux parois cellulaires des champignons et bactéries. Les protozoaires et nématodes ingèrent ces organismes s'exposant ainsi à une seconde source de contamination autre que la solution du sol [Giller *et al.*, 1998].

• Toxicité du cadmium

Pour Cd, la toxicité est principalement intracellulaire [Boisset and Narbonne, 1996]. Facilement transféré du sol aux végétaux, Cd s'accumule dans le foie et les reins des herbivores [Boisset, 1996]. Les apports via l'alimentation contribuent ainsi majoritairement à l'augmentation de la charge corporelle en Cd (le tabagisme constitue la seconde source car le tabac est un hyperaccumulateur de Cd) [Boisset, 1996].

La connaissance de la teneur totale en un élément ne permet pas à elle seule de préciser le risque pour la chaîne alimentaire et l'environnement [Baize, 2000]. La dose létale (DL 50) de Cd chez le rat par voie orale varie suivant la forme chimique de 30 mg.kg⁻¹ pour des sels solubles à 5000 mg.kg⁻¹ pour des sulfures. L'ingestion de Cd affecte les reins, le foie, les systèmes hématopoïétiques et cardio-vasculaires, et les défenses immunitaires [Narbonne and Boisset, 1996]. Les effets chroniques chez les animaux, concernent les reins, la reproduction (fœtus moins viables, moins nombreux, moins lourds et croissance ralentie), le système cardio-vasculaire (hypertension) [Narbonne and Boisset, 1996]. Chez les rongeurs, le Cd est de plus un cancérigène par voie sous cutanée, intra-musculaire, respiratoire et orale avec pour organes cibles: les poumons, les testicules, la prostate et les organes hématopoïétiques [Boisset, 1996].

Les effets sur l'homme concernent principalement une possible insuffisance rénale et une perturbation du métabolisme du calcium dans les tissus osseux. Le syndrome d'Itaï-Itaï (observé au Japon dans les années cinquantes) illustre ces effets. Des insuffisances rénales, des cas d'ostéoporose et d'ostéomalacie sont observés dans une population soumise à des apports élevés en Cd via l'alimentation pendant 30 ans [Boisset, 1996]. La néphrotoxicité du Cd est due à la formation d'un complexe Cd-métallothionéine (MT) qui s'accumule dans les lysosomes des cellules du tubule proximal du rein, les ions Cd²⁺ libérés par dégradation de ce complexe, inhibent l'activité protéolytique des lysosomes [Boisset and Narbonne, 1996]. Une accumulation préférentielle placentaire du Cd au détriment de Zn est également constatée [Boisset, 1996]. L'exposition au Cd par voie respiratoire entraîne des cancers des poumons et du naso-pharynx, il y a aussi une suspicion concernant les cancers de la prostate [Boisset, 1996]. Le Cd entraîne l'apparition d'aberrations chromosomiques : il agit comme un poison du cytosquelette et empêche la séparation des chromosomes [Boisset and Narbonne, 1996]. Le Cd est enfin un agent mutagène direct et indirect [Boisset and Narbonne, 1996]. La dose tolérable de Cd chez l'homme est évaluée à 0,5 µg.kg⁻¹.j⁻¹ [Narbonne and Boisset, 1996].

Au niveau de la phytotoxicité, une baisse de la production (matière sèche) lors de l'exposition à des quantités croissantes de Cd pour *Brassica juncea* est constatée après 12 semaines de culture [Bolan *et al.*, 2003]. Par ailleurs, des cultures de *Glycine max* L. en hydroponie avec différentes expositions en Cd démontrent une baisse induite des capacités fixatrices d'azote [Balestrasse *et al.*, 2004]. La croissance racinaire est inhibée lors d'une exposition à Cd pour *Tagetes erecta*, *Salvia splendens* et *Abelmoschus manihot* [Wang and Zhou, 2005]. La CE 50 pour la croissance de *Lolium perenne*, est de 1 000 mg.kg⁻¹ [Pestemer, 1989].

• Toxicité du zinc

Pour l'homme, le Zn est considéré comme étant relativement peu toxique par voie orale [Fosmire, 1990]. Cependant, l'ingestion de fortes quantités de Zn entraîne des symptômes de

toxicité (nausées, vomissements, douleurs épigastriques, léthargie, fatigues) [Fosmire, 1990]. Lors d'ingestions en plus faibles quantités mais supérieures tout de même aux doses recommandées (100-300 mg Zn.jour⁻¹ pour une dose recommandée de 15 mg Zn.jour⁻¹), une déficience en Cu avec des symptômes d'anémie et de neutropénie (baisse du nombre de globules blancs) apparaît, avec aussi des effets négatifs sur les fonctions immunitaires et une hausse du taux de cholestérol [Fosmire, 1990]. Le Zn est également neurotoxique, il complexe les glutathions ce qui entraîne la mort des cellules neuronales [Chen and Liao, 2003].

La présence de Zn dans un sol peut diminuer la diversité des nématodes (en nombre de familles) [Georgieva *et al.*, 2002]. Les valeurs de la phytotoxicité pour Zn, sont de 50 à 100 mg.kg⁻¹ pour une extraction à l'EDTA et de 250 à 500 mg.kg⁻¹ pour les teneurs totales [Legros *et al.*, 2002]. Pour des cultures de *Trifolium pratense*, des teneurs extractibles au CaCl₂ 0,01 M supérieures à 2,5 mg.kg⁻¹ diminuent la production de biomasse [Mc Bride *et al.*, 2004]. Par ailleurs, la diversité fonctionnelle d'un sol, évaluée par la méthode « Pollution Induced Community Tolerance », diminue suite à une exposition à Zn [Lock and Janssen, 2005].

Une baisse de la biomasse produite est observée pour des cultures de *Lolium perenne* Prana après 30, 60 et 90 jours de culture sur des sols contaminés par Zn, Cd et Pb [Gérard *et al.*, 2000], et lors de récoltes mensuelles pour 3 mois de culture sur des sols contaminés par Cd et Zn [Perronnet *et al.*, 2000]. Pour *Allium ameloprasum*, la présence de métaux (Cu, Cd et Zn) entraîne une baisse de la concentration en potassium dans les feuilles [Oudeh *et al.*, 2002].

III-A-1-c- Origine des métaux dans les sols

Les métaux dans les sols proviennent d'une part du fond géochimique et d'autre part des contaminations liées aux activités humaines [Trolard *et al.*, 2002; Bolan *et al.*, 2003].

- **Origine naturelle**

La gamme des teneurs en métaux de 815 échantillons de sols ruraux français est extrêmement large [Baize, 2000]. L'ordre d'abondance des métaux observé sur 11 sites forestiers français est le suivant : Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Co et Cd [Hernandez *et al.*, 2003]. Seul Pb et Cd sont d'origine anthropique dans ces sols [Hernandez *et al.*, 2003]. Les concentrations en métaux d'un sol sont hautement influencées par le matériau parental [Kaasalainen and Yli-Halla, 2003]. Une hausse des teneurs en Cd et Cu dans les horizons labourés peut provenir de leur prélèvement dans les horizons profonds par les plantes et de leur restitution et immobilisation partielle en surface via le dépôt des résidus végétaux [Sterckeman *et al.*, 2002].

- **Origine anthropique**

Les activités humaines influencent les cycles biogéochimiques de nombreux éléments (par exemple ceux de Cd et Zn) [Lee *et al.*, 1998]. Dans l'environnement, les pollutions métalliques peuvent provenir de l'application de boues de station d'épuration contaminées, de pesticides pour les sols agricoles et d'autres activités humaines comme l'extraction minière et la purification des minerais en fonderies [Chaudri *et al.*, 2000], mais aussi par exemple, de la corrosion des toitures et de l'usure des pneumatiques [Legret *et al.*, 1994]. Une relation entre les teneurs en Zn, Pb, Cu et Cd est observée en Espagne sur des sols proches d'une fonderie de Zn [Gallego *et al.*, 2002]. Les sols agricoles sont particulièrement concernés par une contamination en Cd via les fertilisants (certains phosphates minéraux) [Bolan *et al.*, 2003; Adriano *et al.*, 2004], et via l'épandage des lisiers de porcs [Trolard *et al.*, 2002]. La pollution de certains sites s'explique par des apports atmosphériques, tel *i*) Pb sur des sites forestiers français [Hernandez *et al.*, 2003], *ii*) Cd, Cu, Ni et Zn pour des sols agricoles en Finlande proche d'une fonderie de Cu et Ni [Kaasalainen and Yli-Halla, 2003], *iii*) Cd, Pb et Zn pour des sols agricoles du nord de la France près d'usines métallurgiques de métaux non ferreux [Sterckeman *et al.*, 2002]. Les apports éoliens en Cd dans le Haut Jura près d'une zone industrielle d'horlogerie et de traitement de surface, se situent entre 730 et 1460 g.ha⁻¹.an⁻¹ [Dubois *et al.*, 2002]. Les apports sont en général, en Europe, évalués à 2,7 g de Cd.ha⁻¹.an⁻¹ via les dépôts atmosphériques et de 2 à 6,8 g.ha⁻¹.an⁻¹ via les fertilisants [Mench, 1998]. En

Slovaquie en 1993, les émissions atmosphériques ont été estimées à 321 t pour Cd et 55 610 t pour Zn [Oszlanyi, 1997]. Les activités humaines sont également à l'origine de la présence de métaux dans les sédiments [Lee *et al.*, 1997], notamment à travers les effluents industriels [Jain *et al.*, 2005] et le lessivage des sols [Vauléon *et al.*, 2001].

Afin de mettre en évidence une anomalie pour un élément, un facteur d'enrichissement (FE) peut être calculé ; il permet de comparer l'abondance d'un élément chimique dans un sol à celle du socle rocheux [Hernandez *et al.*, 2003]. Il est défini comme suit :

$$FE(A) = ([A]_{\text{échantillon}} / [X]_{\text{échantillon}}) / ([A]_{\text{référence}} / [X]_{\text{référence}})$$

Où A représente l'élément étudié et X l'élément de référence choisi. Les concentrations de référence proviennent soit de l'étude de la croûte continentale terrestre (par exemple par [Wedepohl, 1995]) soit du fond pédogéochimique local. La valeur du facteur d'enrichissement est ensuite comparée à un seuil afin de mettre en évidence une anomalie dans la teneur de l'élément considéré.

Les limites dans l'utilisation de cette méthode résident dans [Reimann and de Caritat, 2005] :

- ❖ le choix de l'élément de référence qui influe sur le résultat. Ainsi, Al, Fe [Lee *et al.*, 1998], Li, Sc [Hernandez *et al.*, 2003], Zr, Ti, Mn et Yb [Szefer *et al.*, 1999] peuvent être utilisés,
- ❖ la valeur de la limite utilisée, qui varie de 2 [Hernandez *et al.*, 2003], 3 [Szefer *et al.*, 1999] à 500 suivant les auteurs. Parfois, la valeur limite considérée est même égale à 1 [Lee *et al.*, 1998].

III-A-1-d- Valeurs réglementaires concernant les métaux dans les sols

Des valeurs seuils sont généralement définies par les institutions en charge de la surveillance des sols dans différents pays. Cependant, la connaissance du degré de contamination d'un sol ne peut être atteinte uniquement via la comparaison à des valeurs seuils. Il est nécessaire en complément, d'estimer le fond pédo-géochimique local [Baize, 2000]. De plus, la mobilité et la disponibilité des métaux sont liées à leur forme chimique [Förstner and Kersten, 1988]. La teneur totale peut-être utile pour une indication de la contamination mais donne peu d'information sur la mobilité des métaux dans les conditions naturelles [Zhang *et al.*, 2003] et sur le risque qu'ils représentent [Baize, 2002]. Pour les sols flamands et hollandais, un décret sur l'état sanitaire des sols indique des valeurs communément observées en fonction de leurs teneurs en matière organique et en argile et des valeurs limites suivant l'usage du site [Baize, 2002; Vandecasteele *et al.*, 2002]. Par exemple, dans les sols flamands, la valeur maximale pour un sol ayant 50% d'argile et 20 % de matière organique, destiné à un usage agricole est de 5,8 mg de Cd.kg⁻¹ et de 1145 mg de Zn.kg⁻¹ [Vandecasteele *et al.*, 2002]. En Suisse, l'ordonnance sur les atteintes portées aux sols [1998] fixe différents seuils (valeurs indicatives, d'investigation et d'assainissement) tant en teneur totale (extraction avec HNO₃) qu'en teneur soluble (extraction avec NaNO₃) tenant compte des usages du sol. En France, seuls les sols réceptacles d'épandages de boues urbaines sont soumis à des valeurs limites de teneurs en métaux totaux, qui sont de 2 et 300 mg.kg⁻¹ de MS respectivement pour Cd et Zn (arrêté du 29 Août 1988, n°INDD 8800582 A) [Baize, 2002].

III-A-2- Statut des métaux

III-A-2-a- Dans les sols

Dans les sols, les métaux sont associés à diverses espèces de constituants cristallisés ou amorphes, minéraux primaires issus de l'altération de la roche mère, constituants secondaires résultant de la néoformation d'espèces minérales, organiques ou mixtes à partir de produits de l'altération pédogénétique des intrants anthropiques et des organisme vivants [Elsass *et al.*, 2002] (Figure III-1). Les constituants « fins » des sols assurent pour l'essentiel

la régulation des phénomènes physico-chimiques, notamment dans la rétention et la biodisponibilité des métaux indispensables aux plantes [Bigorre *et al.*, 2000]. Différents processus sont à l'origine de la rétention des métaux dans les sols: **la sorption, la complexation et la précipitation** [Adriano *et al.*, 2004]. La sorption désigne l'accumulation de matière à l'interface entre la phase solide et la phase aqueuse [Adriano *et al.*, 2004]. Les métaux interagissent avec les minéraux et la matière organique. Le devenir des métaux est donc sous l'influence des propriétés du sol et des conditions du milieu [Adriano *et al.*, 2004].

La sorption désigne les phénomène de fixation de surface, notamment l'adsorption, qui est due aux interactions électrostatiques s'exerçant entre ions et surfaces chargées et par la formation de liaisons particulières [Adriano *et al.*, 2004]. A des pH supérieurs à 6, les activités des ions métalliques libres baissent du fait de charges de surfaces dépendantes du pH sur les oxydes de Fe, Mn et Al, de la complexation par la matière organique et de la précipitation des oxydes métalliques [Adriano *et al.*, 2004].

Les métaux forment également **des complexes** organiques ou non [Adriano *et al.*, 2004]. Le Cd forme ainsi un complexe soluble avec les ions chlorures, ce qui diminue son adsorption sur les sols [Adriano *et al.*, 2004]. Par ailleurs, la formation de complexe entre la matière organique, adsorbée sur la kaolinite, et Cd favorise son adsorption [Adriano *et al.*, 2004].

La précipitation est le phénomène prédominant dans l'immobilisation des métaux dans les sols alcalins en présence d'anions tel que les sulfates, carbonates, hydroxydes, et phosphates [Adriano *et al.*, 2004]. Une co-précipitation avec les hydroxydes de fer et une précipitation de phosphates métalliques (un des mécanismes de l'immobilisation induite par les phosphates) sont également observées [Adriano *et al.*, 2004]. Dans le cas de Zn, la coprécipitation avec de la ferrihydrite semble prépondérante par rapport à la sorption [Martin *et al.*, 2004].

Par ailleurs, le Cd peut aussi être fixé dans les réseaux cristallins secondaires des minéraux argileux (substitution), incorporé dans des précipités et des sels insolubles ou fermement lié à la surface des particules solides du sol. Il existe par ailleurs sous forme de cation échangeable dans les fractions organiques et inorganiques du sol [Gérard *et al.*, 2000].

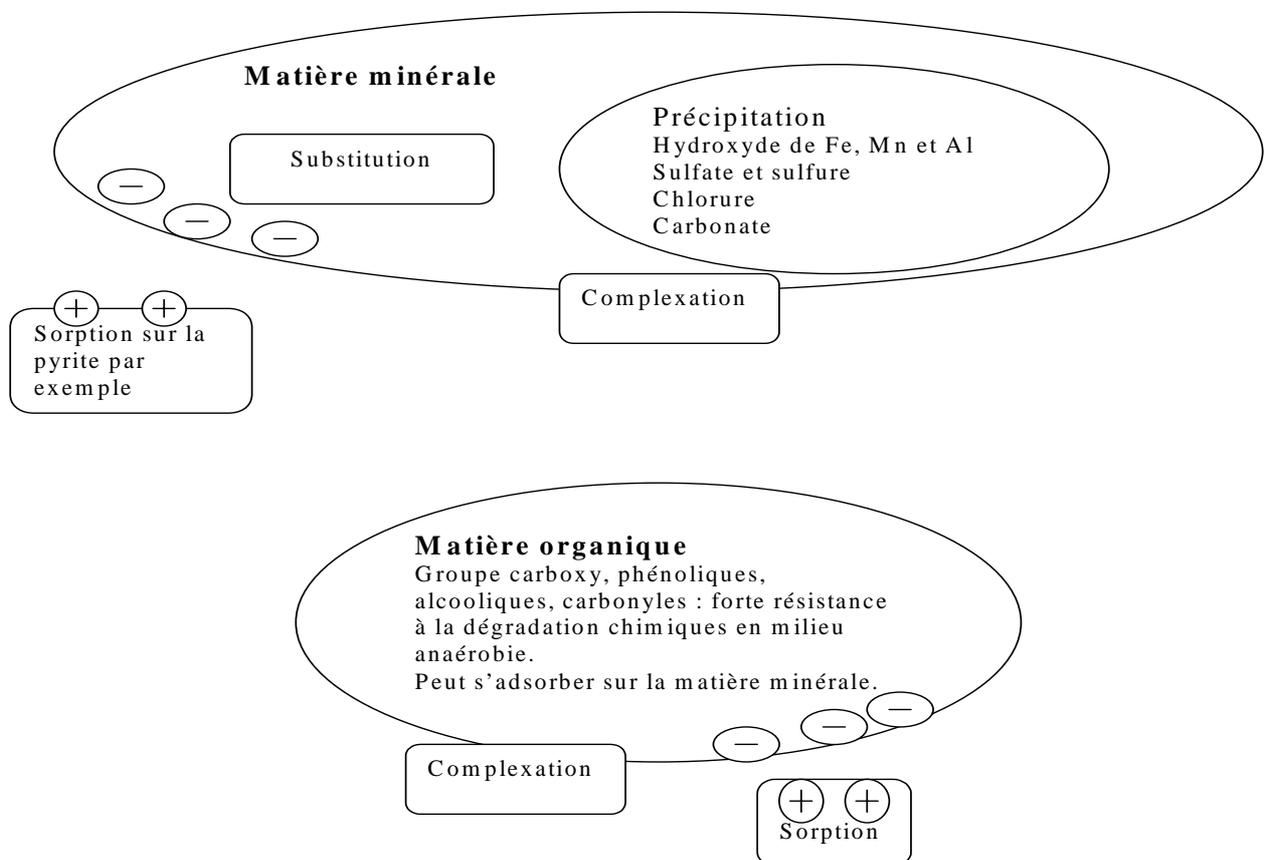


Figure III-1 : Statut des métaux dans les sols et les sédiments.

- **Liens avec la matière organique**

La spéciation chimique et le transport des nutriments et polluants métalliques dans les sols et les sédiments sont sous l'influence de la matière organique naturelle et des oxydes métalliques [Filius *et al.*, 2003]. Pour différents sites forestiers français, les métaux s'accumulent dans la couche organique de surface et affectent l'activité biologique du fait de leur forte affinité avec la matière organique [Hernandez *et al.*, 2003]. Parmi les constituants du sol, la matière organique se distingue par : sa forte affinité pour les métaux, son caractère labile et sa multiplicité de formes (soluble, solide, vivante) [Lamy *et al.*, 2002]. La matière organique dissoute est principalement constituée de substances humiques, c'est à dire d'acides humiques et d'acides fulviques [Mercier *et al.*, 2001].

Les substances humiques présentent de nombreux groupes fonctionnels, carboxy, phénoliques, alcools et carbonyles [Xia *et al.*, 1997]. Elles ont la capacité d'interagir avec les ions métalliques, ce qui en fait un agent important de la spéciation et de la mobilité des métaux dans les sols [Donisa *et al.*, 2003]. Acides humiques et fulviques peuvent ainsi contrôler la migration de différents polluants dans les systèmes naturels, via la formation de complexes, et modifier la mobilité des métaux par des mécanismes de sorption [Aulin *et al.*, 1997; Mercier *et al.*, 2001; Mercier *et al.*, 2002]. Un ajout de matière organique au sol contribue ainsi à augmenter la mobilité de Cd et Zn exogènes via la formation de complexes dissous [Almas *et al.*, 2000]. La présence d'acides fulviques facilite l'adsorption de Cd sur de la goethite pour des pH inférieurs à 7 mais l'entrave pour des pH plus élevés [Bäckström *et al.*, 2003]. Une analyse XANES (spectrométrie par rayon X) permet d'identifier des complexes octaédriques entre Zn et deux ligands thiol [Xia *et al.*, 1997]. La nature de ce complexe varie cependant suivant la matière organique présente [Xia *et al.*, 1997]. Le Zn complexe avec des fonctions contenant de l'oxygène en présence d'acides fulviques ou humiques pures et avec des fonctions sulfures dans le cas de substances humiques extraites d'un sol [Xia *et al.*, 1997]. Généralement, les métaux montrent une forte affinité pour les colloïdes de tailles inférieures à 15 nm [Mercier *et al.*, 2001]. Pour des eaux naturelles, Zn et Cr sont ainsi présents sur les plus petits colloïdes des acides humiques [Mercier *et al.*, 2002]. De même, plus les matières organiques particulières (une des phases fixatrices de métaux dans les sols) sont de petites tailles, plus leurs teneurs en métaux augmentent [Lamy *et al.*, 2002]. A l'inverse, dans différents sols échantillonnés en Roumanie, les métaux se lient d'avantage aux acides fulviques qu'aux acides humiques [Donisa *et al.*, 2003].

La matière organique peut également intervenir dans la réduction du Fe (III) en Fe (II). Cette réduction est défavorisée par une hausse du pH, le Fe (III) étant alors hydrolysé en hydroxydes plus stables voir amorphes (ferrihydrite) [Chen *et al.*, 2003]. La complexation du Fe (III) est assurée par des groupes fonctionnels comportant des atomes d'oxygène [Chen *et al.*, 2003]. Pour des valeurs de pH supérieures à 4, le taux de réduction du Fe est corrélé au contenu en fonctions aromatiques, ou au ratio aromatique/phénolique de la matière organique [Chen *et al.*, 2003]. Par ailleurs, les acides carboxyliques à faibles poids moléculaire, augmentent les quantités dissoutes des cations comme Al et Fe en complexant les cations métalliques [Strobel, 2001].

- **Liens avec la fraction minérale**

Le pH est un facteur important de la rétention des métaux des sols. Ils peuvent par exemple précipiter autour du pH neutre pour former des composés comme les hydroxydes, les sulfates et les chlorures [Yong and Phadungchewit, 1993]. A pH acide, les métaux deviennent mobiles, et l'adsorption sur les argiles devient moins effective du fait de la compétition pour les sites d'échanges avec les ions H^+ [Yong and Phadungchewit, 1993]. Pour les pH neutres et basiques, il y a précipitation d'hydroxydes métalliques sur les particules du sol et précipitations avec les carbonates. Ces phénomènes sont moins marqués à pH plus bas, même s'il y a une augmentation des phénomènes d'échanges d'ions [Yong and Phadungchewit, 1993]. Les hydroxydes métalliques sont en général insolubles, sauf ceux de Cd [Bostick *et al.*, 2000]. La désorption de Cd d'un sable est ainsi plus difficile lorsque le pH augmente [Tran *et*

al., 2002]. De même, la rétention de Pb, Cu, Cd et Zn pour quatre types d'argile est plus forte quand le pH augmente [Yong and Phadungchewit, 1993].

En conditions anaérobies, les sulfates sont réduits en sulfures avec lesquels les métaux peuvent précipiter [Aulin *et al.*, 1997]. Ces sulfures peuvent se révéler toxiques pour les végétaux [Azzoni *et al.*, 2001]. Le Cd peut s'adsorber sur la goethite via des liaisons bidentates avec les atomes d'oxygènes adjacents aux atomes de Fe [Collins *et al.*, 1999]. En présence de phosphates, sulfates et humates, cette sorption est favorisée par des mécanismes électrostatiques. En présence de citrate et d'oxalate la formation d'un précipité favorise également cette adsorption de manière plus durable [Collins *et al.*, 1999]. La co-précipitation de la goethite et de Zn ne se fait pas par des mécanismes d'occlusion, mais par la substitution d'un atome de Fe par un atome de Zn dans les cristaux de goethite, et par l'adsorption en surface de Zn sur la goethite [Martin *et al.*, 2004].

Concernant 815 horizons de sols ruraux prélevés en France, une corrélation positive entre Fe et Co, Cr, Cu, Ni et Zn est observée [Baize, 2000]. Dans des sols du Haut Jura, la plupart des métaux autres que Cd sont inclus dans les aluminosilicates [Dubois *et al.*, 2002]. Ceci est également vérifié, pour des sols issus de matériaux limoneux [Hardy, 2002], avec en outre, une corrélation négative avec la silice (les métaux ne seraient donc pas localisés sur le quartz) [Hardy, 2002]. Une corrélation positive entre les teneurs en métaux et celle en Mg, présent sous forme de chlorure, permet par ailleurs d'associer les métaux aux chlorures [Hardy, 2002]. Dans des sols du Nord-Pas-de-Calais, pour des horizons non contaminés, les métaux seraient associés aux aluminosilicates et aux oxydes de Fe, les carbonates semblent agir comme un diluant des teneurs en métaux [Sterckeman *et al.*, 2002]. Dans des échantillons de sols labourés voisins d'anciens complexes industriels dans le nord de la France, des teneurs élevées en Zn se retrouvent dans les fractions <2 µm, 2-20 µm et 500-2000 µm [Elsass *et al.*, 2002]. En quantité, les fractions <2 µm et 2-20 µm sont les plus importantes, donc Zn se localise sur les argiles, les phyllosilicates, les oxydes de Fe et le quartz [Elsass *et al.*, 2002]. Une association entre Zn et le soufre est également mise en évidence [Elsass *et al.*, 2002].

Concernant différents sols du Haut Jura, Cd se localise principalement au sein des phases carbonatées, adsorbé sur les argiles et les oxyhydroxydes, et, complexé ou incorporé à la matière organique [Dubois *et al.*, 2002]. Le lien entre phase carbonatée et Cd s'explique par le remplacement des ions Ca²⁺ par les ions Cd²⁺ dans les roches calcaires [Dubois *et al.*, 2002]. Dans les sols du Nord-Pas-de-Calais, les teneurs en Cd sont corrélées à celles de Mn [Sterckeman *et al.*, 2002]. Lors d'une étude de parcelles agricoles ayant subi des épandages de boues urbaines et dédiées à la culture céréalière dans le Parc Naturel Régional du Vexin, l'accumulation de Cd a surtout lieu dans la fraction <2 µm du sol et dans les fractions riches en matières organiques particulières [Tercé *et al.*, 2002]. Pour 815 horizons de sols agricoles français, Cd et Pb sont plus abondants dans les horizons de surface du fait de leur affinité pour la matière organique et du recyclage biogéochimique naturel [Baize, 2000].

Dans les sols du Haut Jura, les teneurs en Zn et en Cd (extraits avec HNO₃ à 2M) sont corrélées, témoignant de l'affinité existante entre ces deux métaux [Prudente *et al.*, 2002], dont la rétention par des argiles présentent des similarités [Yong and Phadungchewit, 1993]. Pour les sols du Nord-Pas-de-Calais, différents groupes de métaux apparaissent avec d'une part Cd, d'autre part Cr et troisièmement Co, Cu, Ni, Pb et Zn [Sterckeman *et al.*, 2002]. Dans la région d'Avallon (Yonne), sur 207 sites, deux groupes de métaux sont identifiés avec Zn, Cd et Pb d'une part, Cu, Cr, Ni, Co, Fe et Mn d'autre part [Baize and Roddier, 2002].

III-A-2-b- Au sein des sédiments

- **Frais**

Dans les sédiments, l'oxygène est un paramètre qui régule le potentiel d'oxydoréduction et influence le statut énergétique des microorganismes [Brune *et al.*, 2000]. L'interface entre zones anoxiques et oxiques se situe de quelques millimètres à quelques centimètres sous la surface du sédiment en place [Calmano *et al.*, 1993; Brune *et al.*, 2000]. En l'absence

d'oxygène, SO_2 et SO_4^{2-} sont des accepteurs d'électrons potentiels, conduisant à la formation de sulfures [Brune *et al.*, 2000]. Dans la couche supérieure oxydante des sédiments anoxiques, NO_3^- , Mn (IV) et Fe (III) sont d'importants accepteurs d'électrons de la respiration anaérobie [Brune *et al.*, 2000]. La ré-oxydation des accepteurs d'électrons réduits intervient sous la limite oxyde-anoxique [Brune *et al.*, 2000]. Dans la couche réductrice des sédiments, SO_4^{2-} et CO_2 sont les accepteurs d'électrons finaux, l'oxydation des sulfures et du méthane a alors lieu dans les couches supérieures [Brune *et al.*, 2000]. L'oxydation des sulfures a lieu via un cycle interne de Mn (IV) et Mn (II), évitant une compétition entre l'oxydation des sulfures par l'oxygène et l'activité des bactéries aérobiques sulfure-oxydantes [Brune *et al.*, 2000].

La forme chimique des métaux d'origine anthropique dans les sédiments est la plupart du temps inconnue [Caetano *et al.*, 2003]. Les surfaces solides jouent un rôle essentiel dans le comportement chimique des métaux, l'accessibilité des surfaces est alors un critère primordial [Förstner and Kersten, 1988]. Les constituants des sédiments qui gouvernent le devenir des métaux sont les oxydes de Fe et Mn, la matière organique, les carbonates et les argiles [Billon *et al.*, 2002]. Les métaux présents dans la phase aqueuse peuvent être incorporés dans les carbonates lors de leur précipitation [Bourg, 1988]. Ils peuvent aussi être transportés par les particules, les sables fins, les limons et les argiles, qui sont capables de concentrer et de transporter beaucoup d'éléments associés aux dépôts de minéraux [Chandrajith *et al.*, 2001]. Les métaux peuvent également s'associer aux sulfures, c'est le cas pour Ni, Co et Fe [Förstner and Kersten, 1988]. Il peut s'agir de coprécipitation ou d'adsorption sur la pyrite mais aussi de précipitation de sulfures et de métaux [Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Caetano *et al.*, 2003]. La coprécipitation avec des sulfures de Fe ne semble pas concerner le Cd [Huerta-Diaz *et al.*, 1998], qui est associé avec les espèces colloïdales et participe à la formation de différents complexes [Förstner and Kersten, 1988]. Ceci est également observé par Otero *et al.* [2005] dans des sédiments d'un parc à moules en Espagne, où les teneurs en Pb et Cd ne sont pas corrélées avec celle en soufre. Le Cd peut cependant parfois s'adsorber sur la pyrite [Bostick *et al.*, 2000].

Dans un sédiment de l'estuaire de Sainte Lucie (Floride), les corrélations entre les différentes teneurs totales des métaux permettent de localiser les métaux au sein des oxydes de Fe et d'Al, des carbonates et des complexes avec la matière organique [Zhang *et al.*, 2003]. Une extraction séquentielle permet de localiser Zn dans les carbonates et associés aux oxydes de Fe, à la matière organique et dans la phase résiduelle, Cd est alors principalement associé à la matière organique et dans la phase résiduelle [Zhang *et al.*, 2003]. Dans un sédiment de la baie d'Authie (France), l'utilisation d'un modèle géochimique permet de déterminer que Cd et Zn sont liés aux carbonates, sous forme de précipité de carbonate, de formule $\text{M}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ [Billon *et al.*, 2002]. Pour un sédiment de la Scarpe (France), une étude spectrométrique aux rayons X permet de localiser Zn dans deux phases, sous forme de sulfures de Zn à la surface des particules et de manière plus diffuse en association avec les oxydes de Fe [Isaure *et al.*, 2001], ce qui est confirmé par des extractions sélectives [Isaure *et al.*, 2002].

Dans les sédiments de la Vistule, en Pologne, un enrichissement en Ag, Sd, As, Cd et Pb est mis en évidence [Szefer *et al.*, 1999]. Deux groupes de métaux sont de plus identifiés dans ces sédiments oxydés : Ni, Co, Cu, As et Ti, associés aux argiles d'une part, Zn, Pb et Cd associés aux oxydes de Fe et de Mn d'autre part [Szefer *et al.*, 1999]. Cette corrélation entre Cd, Pb et Zn est retrouvée pour des sédiments de la Seine, les teneurs en Zn étant dans ce cas également corrélées avec celles d'autres métaux comme Ni, Cr, Cu et As [Carpentier *et al.*, 2002].

Par ailleurs, le comportement de Cd diffère de celui de Zn quant à sa localisation physique au sein du sédiment. Dans un sédiment marin de Taiwan, la teneur en Zn dans la fraction $< 63 \mu\text{m}$ est supérieure à celle de la fractions $< 1000 \mu\text{m}$ et aucune différence n'est notée dans le cas de Cd [Lee *et al.*, 1998]. Dans un sédiment du Sri Lanka, Zn se localise d'avantage dans la fraction $63-177 \mu\text{m}$ que dans les fractions $< 63 \mu\text{m}$ et $177-250 \mu\text{m}$ [Chandrajith *et al.*, 2001]. Dans un sédiment de la Scarpe, Zn se localise principalement dans les fractions $500-2000 \mu\text{m}$ (11%), $2-20 \mu\text{m}$ (55%) et $< 2\mu\text{m}$ (12%), plutôt que dans la fraction $20-500 \mu\text{m}$ [Isaure *et al.*, 2001; Isaure *et al.*, 2002].

• « Secs »

Peu d'études ont été menées sur les sédiments secs. Pour des sédiments belges mis en dépôts 1 et 3 ans avant l'échantillonnage, Cd et Zn semblent liés aux oxydes de Fe et de Mn [Tack *et al.*, 1998]. Pour un dépôt de sédiments du canal de la Scarpe, Zn est associé principalement à de la sphalérite et aux oxyhydroxydes de Fe, les espèces minoritaires étant la willemite, la zincite et des phyllosilicate zincifer [Isaure, 2001]. La sphalérite, la willemite et la zincite sont des minéraux détritiques d'origine anthropique [Isaure, 2001]. Après 27 mois de dépôt, la sphalérite s'est altérée et Zn est d'avantage associé aux oxyhydroxydes de Fe [Isaure, 2001].

La diversité des teneurs en métaux des sédiments frais ou secs est illustrée par la gamme étendue des valeurs observées (Tableau III-1). En présence de différents sédiments de Floride, Bitton *et al.* [1996] constatent ainsi une inhibition allant de 0 à 100 % de l'activité de la β -galactosidase d'*Escherichia coli* (test METPLATE™), test spécifique de la présence de métaux. Les teneurs en métaux des sédiments sont très supérieures à celles du fond géochimique, ainsi dans la rivière Le An en Chine, les concentrations en Cu, Pb, Zn et Cd sont 10 à 100 fois supérieures à celles de la croûte continentale locale [Wen and Allen, 1999].

Tableau III-1 : Teneurs en Cd et Zn de différents sédiments (mg.kg⁻¹)

| Lieux | Etat du sédiment | Méthode d'extraction | Cd | Zn | Référence |
|----------------------------|----------------------------------|--|---------------|--------------|---|
| B | Dépôts – 83 sédiments | Eau régale | 11,9 | 1455 | [Vandecasteele <i>et al.</i> , 2002] |
| EU | Dépôts - 5 sites | Eau régale | 0,7 à 1,5 | 74 à 240 | [Beyer <i>et al.</i> , 1990] |
| B | Dépôt de 3 ans | HNO ₃ | 0,05 à 22,9 | 1 à 1760 | [Mertens <i>et al.</i> , 2001] |
| Ghent (B) | Dépôt de 12 ans | Eau régale | 1,3 | 38 | [Tack <i>et al.</i> , 1999] |
| | Dépôts de 1 et 3 ans | Eau régale | 10,8 à 17 | 1340 à 1450 | [Tack <i>et al.</i> , 1998] |
| Scarpe (F) | Suivis d'un dépôt après curage | Eau régale | 160 | 6000 | [Marseille <i>et al.</i> , 2000] |
| B | En eau - 4 sédiments | HNO ₃ -HCl | 2 à 15 | 70 à 285 | [Prokop <i>et al.</i> , 2003] |
| I | En eau - 39 sédiments | (Fluorescence X) | ? | 90 à 705 | [Beltrami <i>et al.</i> , 1999] |
| Canal de l'Est (F) | En eau - 3 sédiments | Eau régale | 0,5 à 7,8 | 145 à 1220 | [Bedell <i>et al.</i> , 2003] |
| Baie d'Authie (F) | En eau - profondeurs différentes | | 0,314 à 0,404 | 49,2 à 62,4 | [Billon <i>et al.</i> , 2002] |
| Tage (P) | En eau | Ammonium pyrrolidone dithiocarbamate et diethylammonium diethyldithiocarbamate | 0,19 à 3,37 | | [Caetano <i>et al.</i> , 2003] |
| Parc à moules (E) | En eau | HNO ₃ /HF | 0,32 à 0,515 | 79,8 à 175 | [Otero <i>et al.</i> , 2005] |
| Llobregat (E) | En eau - 68 sédiments | Eau régale | 0,38 à 0,56 | 110 à 143 | [Casas <i>et al.</i> , 2003] |
| Scarpe (F) | En eau | HF-HClO ₄ puis HCl | 2,2 | 860 | [Caille <i>et al.</i> , 2003] |
| Seine (F) | En eau - 45 sédiments | NF En ISO 11885 | <0,8 à 6 | 26 à 563 | [Carpentier <i>et al.</i> , 2002] |
| Famatina Ranges (A) | En eau - 23 sédiments | HNO ₃ -HClO ₄ -HF | <0,1 à 1,6 | 2,8 à 526 | [Fernandez-Turiel <i>et al.</i> , 1995] |
| Lac Albufera (E) | En eau | Eau régale | 0,119 à 0,39 | 46,2 à 151,8 | [Canet <i>et al.</i> , 2002] |
| Rivière Le An (C) | En eau | HNO ₃ -HClO ₄ -HF | 5,31 à 9,39 | 59,9 à 869,2 | [Wen and Allen, 1999] |
| Estuaire St Lucy (EU) | En eau - 59 sédiments | HNO ₃ -HF-HCl | 4,9 à 23 | 3,4 à 127 | [Zhang <i>et al.</i> , 2003] |
| Baie de San Francisco (EU) | En eau | USEPA SW-486 | 0,04 à 2,34 | 24 à 267 | [Moore <i>et al.</i> , 1995] |

A : Argentine, B : Belgique, C : Chine, E : Espagne, EU : Etats-Unis d'Amérique, F : France, I : Italie, P : Portugal

III-B- Les plantes : un agent de transformation du support de culture

L'établissement d'un couvert végétal a des implications en terme de protection des sols ou des sédiments contre l'érosion [Martinez-Mena *et al.*, 1999]. L'eau entraîne par exemple des particules plus fines sous un couvert végétal que pour un sol dénudé car la végétation maintient les agrégats existants et limite l'énergie cinétique de la pluie [Martinez-Mena *et al.*, 1999]. Les racines des plantes forment une structure tri-dimensionnelle complexe servant à ancrer la plante dans le substratum et à acquérir les nutriments nécessaires. Des déplétions locales de teneurs en nutriments conduisent la plante à étendre en permanence son système racinaire [Brune *et al.*, 2000].

III-B-1- La rhizosphère : des conditions particulières

Proposé pour la première fois en 1904 par un chercheur allemand (Hiltner), le terme rhizosphère désigne la zone de sol qui entoure la racine et qui est directement ou indirectement influencée par la racine [Hinsinger, 1998]. Du fait de la libération dans le sol de divers composés de nature organique essentiellement, la rhizosphère présente des propriétés particulières [Morel *et al.*, 1983]. Ainsi, la racine modifie les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques du sol rhizosphérique [Lemanceau and Heulin, 1998]. Suite à une culture de blé, la teneur en carbone organique total (COT) du sol augmente, de nouveaux macroagrégats (>2000 μ m) sont formés et la biomasse bactérienne augmente [Denef and Six, 2004]. Les interactions entre plantes et rhizosphère influencent notamment la biodisponibilité des métaux [Feng *et al.*, 2005]. La croissance des plantes entraîne aussi une baisse de la porosité du sol et peut entraîner une baisse de l'humidité [Hinsinger, 1998].

Le développement des végétaux, et de leur système racinaire engendre des apports trophiques à la rhizosphère, suivant trois processus : **l'exsudation, la sécrétion-excrétion et la lyse**. **L'exsudation** désigne la diffusion passive hors des cellules de composés solubles de faibles poids moléculaire (sucres par exemple). **La sécrétion** est un processus actif, concernant les composés de poids moléculaire élevé (enzymes par exemple). Les cellules peuvent ainsi **excréter** activement des protons ou des acides organiques afin de maintenir leurs équilibres ioniques. **La lyse** correspond au devenir des cellules de la coiffe et des poils absorbants qui ont une durée de vie très limitée [Davet, 1996]. Ces cellules représentent un apport parfois très important de matières organiques. Un grand nombre de molécules solubles, insolubles ou gazeuses sont ainsi disponibles à proximité immédiate des racines. Une chromatographie sur gel a permis la mise en évidence de complexes organométalliques entre des molécules organiques de hauts poids moléculaires exsudées par les racines de maïs et Cd [Mench *et al.*, 1985]. Cd et Zn présentent cependant des capacités moindres que Pb et Cu pour se lier aux exsudats du maïs [Morel *et al.*, 1987].

Les exsudats racinaires fournissent des carbohydrates aux microorganismes et contiennent des agents complexants naturels pouvant augmenter la mobilité des nutriments et des polluants [Negri *et al.*, 1996], la racine constitue un injecteur de substances chimiques dans les sols [Olson *et al.*, 2003]. La racine absorbe également des ions minéraux, ce qui affecte son environnement. L'absorption des ions minéraux est un processus actif, couplé à une hydrolyse de l'ATP par une ATPase membranaire qui, transférant des protons du cytoplasme vers l'extérieur de la cellule, crée un gradient de pH et de potentiel électrique. Les cations pénètrent alors en suivant ce gradient. Les anions accompagnent le retour des protons vers le cytoplasme, où ils sont échangés contre des ions OH⁻. Il résulte de tous ces échanges ioniques que la concentration en ions H⁺ à l'extérieur des racines n'est pas constante. Le pH de la rhizosphère au niveau des surfaces d'absorption peut varier considérablement selon la nature des ions prélevés par les racines. Le pH de la solution du sol, lors de culture de la plante hyperaccumulatrice *Thlaspi caerulescens* peut ainsi augmenter jusqu'à 0,9 unité [Knight *et al.*, 1997]. Différents mécanismes expliquent ces variations de pH, comme le maintien de l'équilibre des charges lors des échanges, le relargage d'acides organiques, la transpiration et

l'exsudation racinaire, les phénomènes d'oxydoréduction [Hinsinger, 1998; Hinsinger *et al.*, 2003]. Ainsi, lorsque la plante absorbe des ions NH_4^+ , le pH diminue dans la rhizosphère, à l'inverse si la plante absorbe des ions NO_3^- , le pH s'élève [Davet, 1996]. Le prélèvement d'ions NH_4^+ conduit au rejet d'ions H^+ , l'assimilation d'ions NO_3^- conduit au rejet d'ions OH^- afin d'équilibrer les charges lors des prélèvements [Hinsinger *et al.*, 2003]. De plus, certaines plantes, sous l'effet de carence en Fe ou en P, excrètent des protons ou des acides organiques qui augmentent la solubilité de ces éléments. Ainsi, en cas de déficience en P, *Lupinus albus* exsude du citrate [Dinkelaker *et al.*, 1989; Hinsinger *et al.*, 2003], *Brassica napus* exsude du citrate et du malate sur les quelques centimètres situés à l'extrémité des racines [Hoffland *et al.*, 1989]. Le citrate exsudé entre en concurrence avec le P pour l'adsorption sur la goethite par exemple, augmentant donc la quantité de P disponible [Geelhoed *et al.*, 1999].

Différents facteurs influencent l'exsudation racinaire. Rovira [1969] cite l'espèce végétale, l'âge de la plante, la température, la luminosité, la nutrition, les microorganismes, le substrat, la teneur en eau et l'état sanitaire des racines. Dijkstra et Fitshugh [2003] mettent ainsi en évidence des différences de pH, COT et teneur en Al dans la solution du sol en fonction de l'espèce arborée considérée. De même, la composition en acides organiques à faible poids moléculaire des exsudats diffère entre des plantes calcifuges et des plantes calcicoles, avec plus d'acide acétique pour les plantes calcifuges et d'avantage d'acide citrique et oxalique pour les plantes calcicoles [Ström *et al.*, 1994]. L'acide oxalique favorise la mobilisation de P, et l'acide citrique celle de Fe [Ström *et al.*, 1994]. Tomioka et Takenaka [2001] montrent que la capacité des plantes à modifier le pH de la rhizosphère diminue lors d'une hausse de la concentration en Al. La morphologie même du système racinaire varie suivant l'âge des végétaux. Pour *Morus* sp., Olson *et al.* [2003] montrent le passage d'un système constitué de fines racines à un réseau de racines de gros diamètre lors du vieillissement.

Certaines plantes peuvent modifier leur rhizosphère et/ou exsuder des composés rendant les métaux moins solubles ou entraînant leurs précipitations sous formes insolubles dans la rhizosphère [Adriano *et al.*, 2004]. Ces différences peuvent alors avoir des conséquences sur le devenir des polluants contenus dans les sédiments. L'influence de *Fagus sylvatica* après 70 jours de culture, serait par exemple une diminution du pH de 0,4 unités pH, une hausse de la concentration en ions Al^{3+} et une baisse de celles en nutriments et NO_3^- [Braun *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2001]. Dans le cas de *Lupinus albus* exposé à une carence en P, l'exsudation de citrate entraîne localement au niveau du mucilage racinaire, une baisse de pH de l'ordre de 2,7 unité et une hausse du Fe, Mn et Zn extractibles au DTPA [Dinkelaker *et al.*, 1989]. Le citrate, présent à des concentrations suffisantes, favorise également la désorption de Cd du sol [Gao *et al.*, 2003]. Les racines des plantes alimentent la rhizosphère en oxygène. Ainsi le riz relargue de l' O_2 et lorsque les racines latérales sont cassées, l'intégrité de la surface racinaire est perturbée et le relargage d' O_2 augmente encore [Brune *et al.*, 2000]. Cette fenêtre d'oxygénation vers les racines entraîne, par exemple, la formation de précipités de Fe (III) [Brune *et al.*, 2000]. Dans les zones humides, cet apport d'oxygène peut permettre le développement de microorganismes aérobies [Brune *et al.*, 2000].

L'action des racines des différentes espèces végétales reste cependant peu connue et les résultats d'expériences sont parfois contradictoires [Braun *et al.*, 2001]. De plus, la chimie des solutions du sol dans la rhizosphère résulte d'interactions complexes et de différents processus (prélèvements racinaires, activité microbienne, exsudats racinaires, transport par convection et diffusion, réactions chimiques avec les constituants solides du sol), qui rendent difficiles toutes interprétations [Braun *et al.*, 2001]. Les racines mortes constituent également des apports non négligeables pour les microorganismes et le sol [Olson *et al.*, 2003]. Les exsudats racinaires et la rhizodéposition constituent par ailleurs les principales sources de substrat pour les microorganismes [Brune *et al.*, 2000]. En outre, le développement de mycorhizes entraîne l'apparition de conditions particulières avec notamment une baisse du pH à proximité des champignons, du fait de l'exsudation d'acides organiques et autres ions [Chen *et al.*, 2001].

III-B-2- Evolution minéralogique des supports de culture

Les végétaux supérieurs doivent être considérés comme des agents actifs de l'altération des minéraux [Hinsinger *et al.*, 1993]. *Brassica napus*, peut ainsi entraîner une vermiculisation de la phlogopite (un mica trioctahédral) avec un dégagement de Mg et K [Hinsinger *et al.*, 1993]. Cette transformation est irréversible du fait de l'apparition entre les feuillets de la vermiculite d'hydroxydes d'Al, à partir de l'Al des micas solubilisés par la forte acidification de la rhizosphère du colza [Hinsinger *et al.*, 1993]. *Brassica napus* peut également entraîner la solubilisation d'apatite en cas de carence en P, non pas par une acidification de la rhizosphère mais par un déséquilibre des prélèvements de nutriments, et un prélèvement exacerbé de Ca afin de favoriser la dissolution d'apatite [Hoffland *et al.*, 1989]. L'exsudation de citrate et 2-ketogluconate, augmente les coefficients de solubilité de la goethite et de la gibbsite, en complexant Fe et Al [Essington *et al.*, 2005]. De plus, les racines des végétaux favorisent l'accès au substratum par les eaux de pluie en constituant un chemin préférentiel, ce qui accélère les processus d'altérations chimiques (solubilisation, oxydation) et physiques (cycles séchage / humidification et gel / dégel) [Scarciglia *et al.*, 2005]. L'apparition d'une couche de litière riche en substances humiques acides peut également entraîner la dissolution de certains minéraux [Scarciglia *et al.*, 2005]. Par ailleurs, Velde *et al.* [2003] montrent que le développement d'une prairie sur un polder, favorise les structures illites et illite-smectites (horizons supérieurs) par rapport aux structures de types smectites (horizons inférieurs) témoignant de l'action des végétaux sur l'évolution minéralogique du support de culture.

III-B-3- Développement de végétaux en présence de métaux

La morphologie du système racinaire est un compromis entre le coût de la capture d'une ressource, son transport et la prospection associée [Keller *et al.*, 2003]. Certaines espèces sont ainsi plus adaptées face à des conditions défavorables [Keller *et al.*, 2003]. Le système racinaire possède cependant une certaine plasticité, notamment chez les dicotylédones, permettant leur croissance sur une large gamme de sols [Keller *et al.*, 2003]. La présence de métaux peut cependant entraîner une baisse de la production de biomasse, une inhibition de la photosynthèse, des perturbations de la respiration et une dégénérescence des principaux organites des cellules [Rucinska *et al.*, 1999]. Une baisse de la croissance racinaire avec des racines plus fines et plus courtes est ainsi observée pour *Lupinus luteus* en présence de Pb [Rucinska *et al.*, 1999]. Par ailleurs, une baisse de la longueur racinaire et du taux de germinations des graines a été constatée, pour *Cucumis sativus*, *Lactuca sativa* et *Lepidium sativum* suite à une exposition à différents sédiments, baisse corrélée à la présence de métaux [Beltrami *et al.*, 1999].

Certaines plantes sont cependant capables de se développer sur des sites contaminés par des métaux grâce à différents mécanismes de tolérance diminuant leur phytotoxicité [Rucinska *et al.*, 1999]. Sur le site d'une ancienne fonderie de Zn, des plantes (*Armeria maritima*, *Arabidopsis halleri* et *Arrhenatherum elatius*) se développent sur des secteurs dont la couche superficielle du sol contient de l'ordre de 9 g.kg⁻¹ de Zn, 2 g.kg⁻¹ de Pb, 60 et 20 mg.kg⁻¹ respectivement de Cd et Ni [Schwartz *et al.*, 2001]. Sur un ancien site minier au Portugal, 24 espèces sont identifiées sur un sol pouvant contenir jusqu'à 11 g.kg⁻¹ de Pb, 108 et 30,7 mg.kg⁻¹ respectivement de Zn et Ni [Freitas *et al.*, 2004]. Pour *Thlaspi caerulescens*, à l'inverse des plantes témoins, les racines se développent préférentiellement dans les zones les plus contaminées d'un sol industriel hétérogène [Schwartz *et al.*, 1999; Schwartz *et al.*, 2003] et y prélèvent d'avantage de métaux [Saison *et al.*, 2004]. Les plantes ont des mécanismes constitutifs et des mécanismes adaptatifs pour l'accumulation ou la tolérance à de fortes concentrations en polluants dans leur rhizosphère [Khan *et al.*, 2000]. La plupart des plantes se développant sur des sols toxiques vont soit exclure les métaux, soit les hyperaccumuler

[Khan *et al.*, 2000]. L'hyperaccumulation est en générale spécifique à un ou deux métaux [Khan *et al.*, 2000]. Dans le cas de *Lupinus luteus*, la présence de Cd ou Zn induit une accumulation d'un polypeptide de masse moléculaire de 16kDa, lié à une enzyme antioxydante, témoin d'un stress non spécifique [Przymusinski *et al.*, 1995]. La composition des exsudats racinaires peut ainsi changer suivant les conditions environnementales, comme la présence de métaux, auquel est soumise la plante [Kabata-Pendias, 2004]. Les mécanismes physiologiques de tolérance contre les métaux sont spécifiques à chaque métal [Ernst, 1988]. Pour les plantes non hyperaccumulatrices, la résistance aux métaux peut être liée à une adaptation physiologique et au fait que les racines évitent les zones plus chargées en métaux [Keller *et al.*, 2003]. D'autres stratégies peuvent être mises en place : immobilisation des métaux dans la paroi cellulaire, réduction du prélèvement des métaux via la membrane plasmique, séquestration des métaux dans des vacuoles et complexation des ions métalliques dans le cytoplasme [Rucinska *et al.*, 1999]. Les protéines contenant un groupe thiol peuvent ainsi se lier aux métaux et maintenir une concentration interne en métal supérieure à la carence mais inférieure à la toxicité, notamment dans le cas de Cd et Zn [Khan *et al.*, 2000]. Des différences peuvent cependant apparaître entre des clones. Ainsi pour deux clones de l'espèce *Salix viminalis*, l'accumulation foliaire de Cd et Zn peut varier d'un facteur 20 [Greger and Landberg, 1999]. L'accumulation des métaux dans les feuilles brunes, comme observée par Dahmani-Muller *et al.* [2000] pour *Armeria maritima* sp. *Halleri* sur un site contaminé du nord de la France, peut également constituer un mécanisme de détoxification, via la chute des feuilles.

Les métaux présents dans les supports de culture sont phytodisponibles lorsqu'ils sont dans des pools solubles ou facilement échangeables, tandis que ceux plus fortement liés à la matière organique ou co-précipités avec des oxydes ne sont pas phytodisponibles [Hinchman *et al.*, 1998]. Différentes espèces végétales accèdent au même pool de Cd, qui correspond au pool rapidement échangeable [Gérard *et al.*, 2000]. Perronet *et al.* [2000] montrent une baisse des pools extractibles au CaCl_2 après 3 mois de culture de *Lolium perenne* et de *Thlaspi caerulescens* pour Zn sur un sol agricole contaminé par des feuilles de la plante hyperaccumulatrice *Thlaspi caerulescens* qui présentent de fortes teneurs en métaux.

Les teneurs en métaux des végétaux peuvent être corrélées avec des caractéristiques du support de culture. Pour *Salix viminalis* et *fragilis* cultivés durant 100 jours sur des sédiments, les teneurs en Cd des arbres, celles des sédiments et de la solution du sol sont corrélées (extraction avec *aqua regia*). Pour Zn, les teneurs des végétaux et des sédiments sont également corrélées [Vandecasteele *et al.*, 2005]. Sur des sites de dépôts de sédiments aux Etats-Unis, l'accumulation de Zn par *Phragmites australis* (de 5,4 à 21 mg.kg^{-1}) est corrélée aux teneurs des sédiments (minéralisation HCl, HNO_3), la teneur en Cd dans ce végétal reste cependant inférieure aux limites de détection [Bigorre *et al.*, 2000]. Il en est de même pour des algues le long des côtes espagnoles où les teneurs en Zn du sédiment et de *Posidonia oceanica*, *Cymodocea nodosa* et *Caulerpa prolifera* sont corrélées [Sanchiz *et al.*, 2001].

Les mécanismes d'accumulation, de transport et de tolérance semblent cependant être spécifiques suivant le métal considéré [Greger and Landberg, 1999]. Des mécanismes de compétition apparaissent concernant le prélèvement des métaux. Ainsi, le prélèvement de Cd augmente lorsque le pool de Zn disponible est épuisé par la plante dans la rhizosphère pour des cultures de *Lolium perenne* et de *Thlaspi caerulescens* [Perronet *et al.*, 2000]. Le développement de mycorhizes peut aussi permettre aux végétaux d'explorer des zones présentant une forte disponibilité en métaux [Chen *et al.*, 2001]. Par exemple en immobilisant Zn dans le mycélium des champignons, la concentration en Zn du champignon est alors de l'ordre de 10 fois celle de la plante hôte [Chen *et al.*, 2001].

Le développement d'un couvert végétal peut en outre entraîner un transfert des métaux des horizons plus profonds des sols vers la surface via un enrichissement des horizons de surface à travers la litière issue des feuilles chargées en métaux [Edwards *et al.*, 1998; Dahmani-Muller *et al.*, 2000; Perronet *et al.*, 2000; Klang-Westin and Eriksson, 2003]. Cette couche

de litière composée de matière organique faiblement décomposée n'a pas les mêmes propriétés chimiques que les substances humiques [Emmanuel and Erel, 2002].

III-B-4- Mode d'utilisation des végétaux sur des sites pollués

La réhabilitation et la requalification des sites de dépôts de sédiments peut se faire via leur végétalisation. Trois types de revégétalisation peuvent être distingués, la **revégétalisation paysagère**, la **végétalisation dépolluante** et le **pré-verdissement** [Dubourguier *et al.*, 2001]. **La revégétalisation paysagère** consiste à insérer le site dans le paysage, et à permettre son réinvestissement par les populations environnantes. **Le pré-verdissement** permet un changement d'image du site, qui peut éventuellement défavoriser le vandalisme. **La revégétalisation dépolluante ou phytoremédiation** est définie comme l'utilisation de végétaux et de leurs microbiotes associés, d'amendement du sol et de techniques agricoles pour éliminer, contenir, ou rendre moins toxiques les contaminants environnementaux [Cunningham *et al.*, 1995]. Une des contraintes liées à l'utilisation de cette technologie consiste à mettre en place une filière complète, afin de régler les problèmes liés à la pollution. Les plantes doivent alors être : hypertolérantes à la pollution métallique, adaptées au type de sol et au climat, hyperaccumulatrices avec un système racinaire permettant de tenir compte de la distribution de la pollution [Keller *et al.*, 2003]. L'hétérogénéité spatiale de la contamination d'un site peut conduire à la mise en place d'une stratégie de phytoremédiation utilisant plusieurs plantes [Keller *et al.*, 2003].

Différentes technologies peuvent être distinguées au sein de la phytoremédiation suivant leurs objectifs et les caractéristiques du milieu et des végétaux utilisés :

- La phytostabilisation consiste à planter des végétaux accumulant les polluants au niveau des racines, ou qui maintiennent des conditions rhizosphériques diminuant leurs fractions biodisponibles [Vangronsveld *et al.*, 2002]. Les actions peuvent être physiques ou chimiques [Pulford and Watson, 2003]. Le développement d'*Agrostis* permet de fixer Pb et Zn dans un sol constitué de déchets miniers enrichi en P organique, par la formation de phosphates insolubles de Pb et Zn [Cotter-Howells and Caporn, 1996]. Par ailleurs, un couvert végétal, formé d'espèces tolérantes aux polluants présents permet de réduire les processus d'érosion du sol, ainsi que le ruissellement des particules érodées, chargées en polluants. Le couvert végétal limite donc la dispersion de la pollution, ainsi que sa diffusion en profondeur. La stabilité de l'immobilisation et sa réversibilité déterminent le devenir des polluants immobilisés [Burden and Sims, 1999].
- Le phytomining, consiste à planter des végétaux hyperaccumulants les polluants présents. Par exemple la sève bleue en Nouvelle-Calédonie avec 25,7% de Ni dans la sève sèche est le cas extrême [Bert and Deram, 1999]. Les métalphytes sont ainsi capables d'accumuler des métaux dans leur tissu (>1% de la masse de matière sèche). Fauchés, ces végétaux sont ensuite incinérés et produisent de l'énergie. L'efficacité de cette technologie reste cependant dépendante de la biodisponibilité du métal dans le sol et de la capacité du système racinaire à prélever le métal et à le transférer dans la partie aérienne de la plante [Schwartz *et al.*, 1999]. Deux stratégies différentes peuvent être mises en place, des plantes hyperaccumulatrices spécifiques à 1 ou 2 métaux avec une faible biomasse mais de fortes concentration de métaux (*Thlaspi caerulescens* par exemple) ou des plantes à forte biomasse sans spécificité au niveau des métaux (*Salix* sp. par exemple) [Keller *et al.*, 2003]. Cependant afin de mettre en place une extraction efficace, la biomasse et l'accumulation de métaux se doivent d'être importantes [McGrath and Zhao, 2003].

- La phytovolatilisation utilise la capacité des végétaux implantés à convertir les polluants en leur forme volatile. Par exemple, *Arabidopsis thaliana* est utilisée pour phytovolatiliser Hg [Bert and Deram, 1999].
- La phytodégradation consiste à favoriser la dégradation de composés organiques en composés plus simples par des cultures de plantes appropriées. Deux actions sont possibles : favoriser la présence et l'activité dépolluante de microorganismes associés à leurs racines ou dégrader directement dans leurs cellules les composés polluants. Cette technique permet par exemple de dégrader les HAPs avec *Salix* sp. [Newman and Reynolds, 2004].

L'avantage des biotechnologies végétales est de permettre de traiter de grandes surfaces ou de grands volumes à moindre coût, sans générer de nouvelles perturbations du milieu (excavation par exemple) altérant la fertilité ou la structure du sol [Hinchman *et al.*, 1998; Greger and Landberg, 1999]. L'abaissement des coûts de traitement généré par la phytoremédiation par rapport aux technologies les plus performantes (sur les plans économiques et techniques) serait de l'ordre d'un facteur 10 [Hinchman *et al.*, 1998]. Effectués sur site, ces traitements évitent le transport de matériaux pollués. Les intérêts d'une revégétalisation, outre l'aspect paysager, sont nombreux [Khan *et al.*, 2000]. La végétation assure ainsi une fonction de protection du sol en interceptant la pluie et le vent [Ernst, 1988; Sposito, 1998], ce qui peut diminuer la dispersion des contaminants via l'érosion éolienne et limite le volume d'eau percolant à travers le sol [Rosselli *et al.*, 2003]. Les propriétés du sol et sa structure physique sont maintenues [Khan *et al.*, 2000]. Le couvert végétal participe aux cycles naturels et aux traitements de dépollutions grâce à différents mécanismes :

- Translocation des substances du sol à la plante où elles peuvent être transformées.
- Apport de matière organique à la mort de la plante, par conséquent amélioration de la structure du sol, de son aération et de sa porosité...
- Réintroduction de micro- et macro-organismes.
- Evaporation, transpiration et donc élimination des excès d'eau dans le sol et diminution du lessivage du sous-sol.
- Stabilisation du sol par les racines.

La revégétalisation n'est cependant pas exempte de difficultés : les plantes récoltées et consommées peuvent introduire des polluants dans la chaîne alimentaire [Khan *et al.*, 2000]. La couverture végétale est un obstacle aux U.V. qui décomposent certains polluants organiques du sol, les plantes non exportées maintiennent dans le sol les polluants non volatilisés [Dubourguier *et al.*, 2001]. La zone traitée est par ailleurs limitée par la profondeur d'enracinement et le temps de traitement est relativement long [Khan *et al.*, 2000].

Les caractéristiques du substrat et son aptitude à recevoir une plantation ou un semis déterminent la végétation à mettre en place. Deux approches sont alors envisageables, sélectionner des plantes adaptées à ce substrat ou traiter le substrat pour l'adapter à la végétation voulue. Les Poacées présentent en général une tolérance à divers polluants. De plus, les Fabacées fixent l'azote atmosphérique, fertilisant ainsi le sol, lorsqu'elles sont inoculées avec la souche adaptée de bactéries *Rhizobium*. C'est pourquoi des mélanges de Poacées et de Fabacées sont souvent utilisés car d'une part ils permettent d'équilibrer la teneur en azote du sol, et d'autre part, ils favorisent une meilleure utilisation des ressources du sol à différentes profondeurs [Dubourguier *et al.*, 2001].

L'efficacité du traitement est bien sûr fonction des caractéristiques des plantes et de la densité de semis, mais aussi des paramètres du sol : température, pH, humidité, concentration en polluants, solubilité et spéciation des métaux, présence de nutriments, d'oxygène, de microorganismes (éventuellement pathogènes [Davet, 1996]).

III-C- Evolution des sédiments au sein des dépôts et dynamique du cadmium et du zinc

De nombreux facteurs influencent le devenir des métaux, les oxydes de Fe et de Mn, du fait de leur sensibilité aux variations des conditions d'oxydoréduction, les microorganismes du sol, la température, le régime hydrique [Kabata-Pendias, 2004] (Figure III-2).

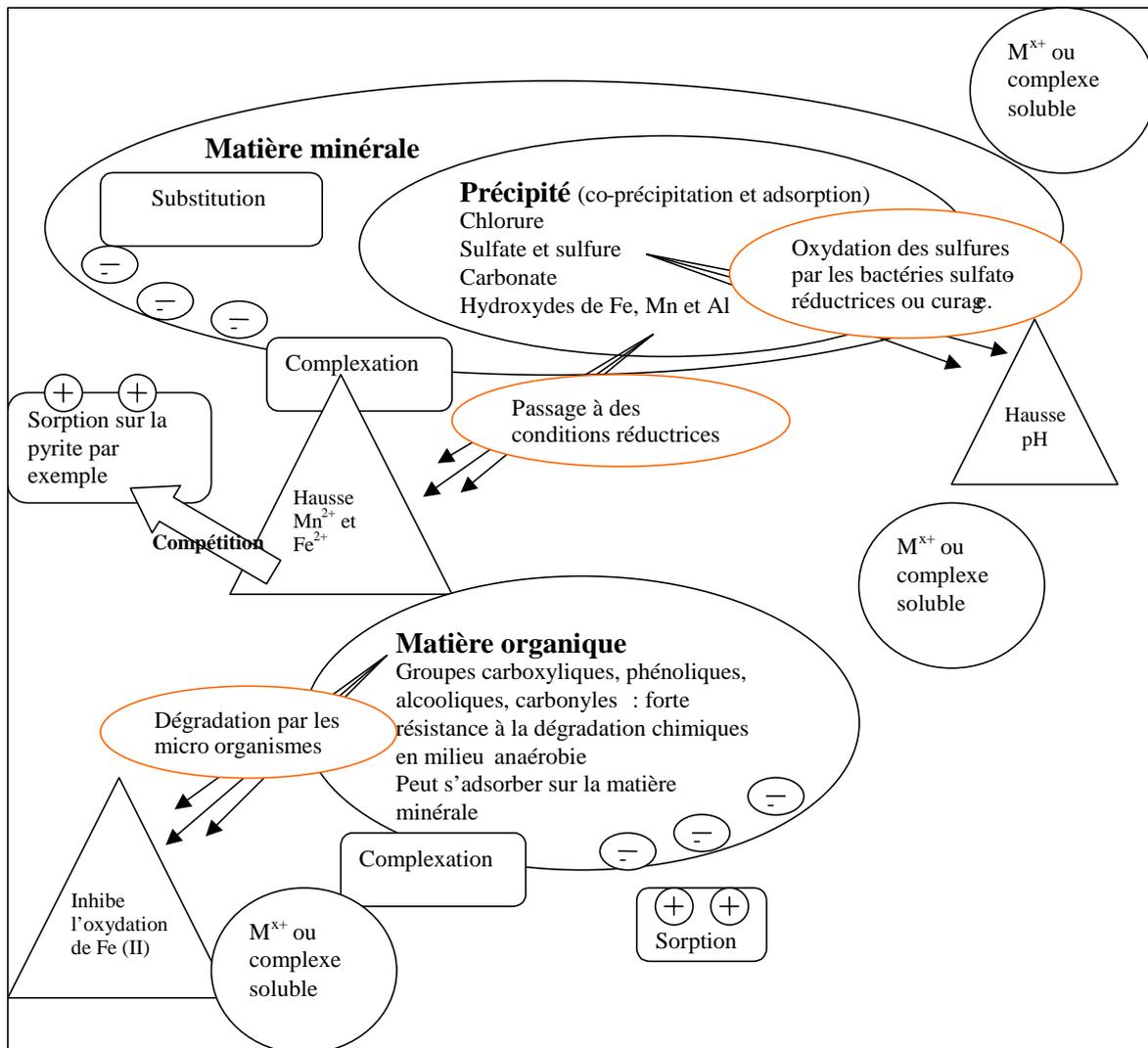


Figure III-2 : Evolution du statut des métaux dans les sols et les sédiments.

III-C-1- La mise en dépôt

Lors du curage, la remise en suspension du sédiment provoque un passage de conditions réductrices vers des conditions oxydantes [Bourg, 1988] entraînant un changement du statut chimique des métaux [Calmano *et al.*, 1993]. Ceci est souvent liée à des changements rapides de spéciation des métaux, qui peuvent augmenter leur biodisponibilité et leur lessivage [Cappuyns and Swennen, 2005]. Les sulfures sont insolubles même en milieu acide, mais une fois oxydés, les métaux qui leur sont associés sont relargués et peuvent alors être immobilisés par d'autres processus. Le passage à des conditions oxydantes provoque la dissolution des sulfures, libère des quantités significatives d'éléments en traces [Bourg, 1988; Huerta-Diaz *et al.*, 1998] ou de Fe dans les minutes suivant le curage [Caetano *et al.*, 2003]. L'oxydation des sulfures libère des ions H⁺ et peut entraîner une acidification du milieu

[Bourg, 1988], en fonction de la capacité tampon du sédiment [Caille *et al.*, 2003]. Dans les conditions oxydantes, le sédiment contient des oxydes de Fe et de Mn [Förstner and Kersten, 1988]. La mobilité des métaux augmente, en particulier celle de Hg, Zb, Pb, Cu et Cd [Förstner and Kersten, 1988]. Pb, Cu et Cd sont ainsi remis en suspension dans les heures qui suivent le curage [Caetano *et al.*, 2003]. Les cinétiques de remise en solution ne sont cependant pas les mêmes pour tous les métaux, Zn est ainsi moins vite solubilisé que Cu, Pb et Hg [Caille *et al.*, 2003]. Les réactions prépondérantes sont alors celles de sorption/désorption et de précipitations autres que celles avec les sulfures [Bourg, 1988], notamment avec les hydroxydes de Fe et de Mn [Caetano *et al.*, 2003]. L'adsorption de Pb et Cu est un processus efficace permettant de diminuer leur présence dans la phase dissoute [Caetano *et al.*, 2003]. Cela n'est pas vérifié dans le cas de Cd, car la présence de Pb et Cu et la complexation avec les chlorures limitent son adsorption sur les oxydes de Fe [Caetano *et al.*, 2003]. Un lessivage de Zn est ainsi constaté peu après le dépôt [Vauléon *et al.*, 2001]. En 5 jours, le pH d'un sédiment faiblement tamponné peut ainsi décroître de 7 à environ 4 unités pH [Calmano *et al.*, 1993]. Pour un sédiment curé dans le Tage, après 4 h de suivi, aucune augmentation de la teneur en SO_4^{2-} n'est constatée, les sulfures seraient sous des formes intermédiaires SO_3^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [Caetano *et al.*, 2003].

Après un retour à des conditions réductrices, Mn est associé aux carbonates et Fe est associé aux carbonates ainsi que sous forme d'oxyde [Förstner and Kersten, 1988]. Le Cd sous des conditions oxydantes (lors du dragage) est associé aux phases réductibles, aux carbonates et aux phases échangeables. Après un retour à des conditions réductrices, Cd est associé aux sulfures du fait de sa forte affinité pour ces molécules [Förstner and Kersten, 1988]. Les concentrations en Cu, Pb et Zn dans l'eau d'infiltration à 40 cm sous un dépôt, présentent un pic pendant les 6 premiers mois, contrairement à celle de Cr, Cd et Ni [Ruban and Ekwelgen, 1995].

Le séchage consécutif à la mise en dépôt des sédiments extraits constitue une étape cruciale de leur évolution. Les effets du séchage ont été mis en évidence à travers la comparaison de l'évolution d'un sédiment maintenu sous une lame d'eau et d'un sédiment mis à sécher [Tack *et al.*, 1996]. Après 2 semaines, la courbe de solubilité des métaux en fonction du pH ne présente pas de différence entre les deux traitements, mais l'extractibilité à l'eau augmente pour les sédiments séchés suite à la dissolution des carbonates. Après 3 mois, les sédiments séchés sont en conditions oxydantes. Les solubilités de Cd, Cu, Pb et Zn augmentent dans ces sédiments séchés pour une large gamme de pH, tandis que celle du Fe diminue [Tack *et al.*, 1996]. Les solubilités de Mn, Ni et Co ne semblent pas affectées par le séchage. L'évolution de leur solubilité en fonction du pH permet de les localiser au sein des carbonates. L'extractibilité à l'eau de Ni, Co et Zn augmente suite au séchage. Lors du séchage, l'oxydation des sulfures entraîne ainsi une libération de protons. L'acidification du sédiment qui en résulte, dépend de l'effet tampon des carbonates, des cations échangeables, des argiles et des hydroxydes d'Al. En milieu oxydant, Co, Ni et Mn restent liés aux carbonates et ce même si ce n'est pas la forme thermodynamiquement la plus stable. Les oxydes de Fe, Mn et Al peuvent aussi adsorber les métaux. L'extractibilité à l'eau met en évidence une hausse de la mobilité du Zn, Cd, Cu et Pb après 3 mois de séchage [Tack *et al.*, 1996]. Cette hausse est due au passage d'une association avec les sulfures à une association avec les oxydes de Fe et la matière organique. Cette évolution des associations métaux-sulfures à métaux-oxydes est également mise en évidence par Khalid *et al.* [1981] pour Cd dans une étude de la répartition de Cd marqué au sein d'un sédiment exposé à différentes conditions de pH et de potentiel rédox. Stephens *et al.* [2001] mesurent avec des extractions séquentielles une redistribution du Cd dans les phases moins mobiles et une hausse de la mobilité de Zn lors du séchage d'un sédiment.

Caille *et al.* [2003] réalisent des observations concordantes via le suivi de l'oxydation d'un sédiment anoxique. Lors de l'oxydation, après une première phase au cours de laquelle Fe, Al, Hg et Pb sont détectables, puis ils sont réabsorbés et ne sont pas détectables, et le pH se stabilise du fait du pouvoir tampon du sédiment. De plus, la concentration en Zn augmente

puis diminue à nouveau et seule la concentration en Cu augmente tout au long de l'étude. Cependant Cappuyens et Swennen [2005] montrent une baisse du pH de 0,5 à 0,8 unité sur les 11 premiers jours de séchage de deux sédiments et un comportement pour la teneur en métaux de l'eau interstitielle différent suivant le sédiment considéré.

Pour des sédiments déjà mis en dépôt sur sol, une étude sur les premières semaines de séchage d'une colonne de sédiments non remaniés permet de mettre en évidence une hausse de l'extractibilité des métaux à l'eau, au bout de 4 à 5 semaines après la mise en dépôt. Cette phase est suivie d'une baisse de cette même extractibilité après 9 semaines de dépôt, qui pourrait être due à la baisse de perméabilité pour l'oxygène du sédiment lors du séchage et à un retour à des conditions réductrices [Stephens *et al.*, 2001].

III-C-2- Les facteurs abiotiques de l'évolution des dépôts

Les dépôts de sédiments de curage sont soumis aux conditions climatiques, qui peuvent avoir un impact sur leur évolution. Des variations de la teneur en eau sont ainsi susceptibles de modifier les caractéristiques physico-chimiques des sols [Crosnier and Delolme, 2002].

III-C-2-a- Lessivage, température et potentiel d'oxydoréduction (Eh)

La hausse de la température favorise la formation de complexes métalliques organiques ou non ainsi que la sorption des métaux [Almas *et al.*, 2000]. Lors d'une culture de ray grass sur deux sols amendés avec des boues de station d'épuration, une température de 25°C, par rapport à une culture à 15°C, conduit à une disponibilité accrue de Cd et Zn tant pour l'extraction chimique au CaCl₂ que pour l'extraction biologique via le ray grass [Antoniadis and Alloway, 2001]. Le facteur de bio-concentration (= ratio de la concentration dans la plante par rapport à celle du sol) augmente également, ceci peut-être dû à une dégradation plus rapide de la matière organique à 25°C qu'à 15°C [Antoniadis and Alloway, 2001].

Le potentiel d'oxydoréduction influe également sur le devenir des métaux, *i)* via un changement de l'état d'oxydation du métal lui-même, *ii)* via le changement du degré d'oxydation d'éléments auxquels se lie le métal pour former un complexe soluble, et enfin *iii)* par la formation ou la dissolution de phases porteuses (surtout des oxydes de Fe) accueillant le métal [Trolard *et al.*, 2002]. Les espèces chimiques acceptrices d'électrons lorsque le potentiel d'oxydoréduction décroît sont successivement : NO₃⁻, les oxydes de Mn, les oxydes de Fe, SO₄²⁻, et CO₂ [Trolard *et al.*, 2002].

Le lessivage peut conduire à un déplacement des métaux présents dans les sols ou les sédiments. Les métaux peuvent alors soit être dissous, soit être adsorbés à la surface des colloïdes [Denaix *et al.*, 2002]. Les colloïdes sont souvent définis en fonction de leur taille. Il s'agit des particules d'une taille comprise entre quelques µm et nm [Denaix *et al.*, 2002]. Lors de l'étude d'un sol à proximité d'une usine métallurgique, une corrélation entre la teneur de l'eau gravitaire en Cd et celle en Zn est observée, ces métaux sont principalement sous formes dissoutes et non associés aux colloïdes [Denaix *et al.*, 2002]. Le transfert particulière de ZnS et de Zn-ferrhydrite est ainsi à l'origine de l'enrichissement en Zn sur 20 cm d'un sol sous-jacent à un dépôt de 40 cm de sédiments de curage, cet enrichissement atteint, en 27 mois, un facteur supérieur à 3 sur 10 cm [Isaure *et al.*, 2005]. Cet enrichissement représente 1,2% de la quantité totale de Zn du dépôt [Isaure *et al.*, 2005]. Par ailleurs la nature des phases porteuses de Zn dans ce sol a changé. Initialement Zn est associé majoritairement aux phyllosilicates de la matrice argileuse et apparaît ensuite sous forme de ferrhydrite [Isaure *et al.*, 2005].

Du fait de la présence de métaux, les lixiviats de dépôts de sédiment sont potentiellement toxiques. Compte tenu de la dynamique des métaux au sein du dépôt, cette toxicité évolue. La toxicité des lixiviats d'un dépôt de sédiments, évaluée sur le crustacé d'eau douce *Thamnocephalus platyurus*, augmente ainsi sur les 45 jours suivant le dépôt [Prokop *et al.*,

2003]. Les teneurs en métaux des lixiviats augmentent de 5 à 1053 μg de Cd.L^{-1} et de 123 à 25 457 μg de Zn.L^{-1} [Prokop *et al.*, 2003].

III-C-2-b- Cycles de séchages / humidifications

Pour les sédiments mis en dépôt sur sol avec remaniement, une évolution différente est mise en évidence entre le sédiment soumis à des cycles de séchages-humidifications et celui maintenu saturé en eau [Tack *et al.*, 1998]. Deux sédiments mis en dépôt, 1 an ou 3 ans auparavant ont été utilisés [Tack *et al.*, 1998]. Le pH des sédiments soumis aux cycles de séchages/humidifications diminue du fait de l'activité microbienne lors des réhumidifications. Au début de l'expérience, avant l'établissement de conditions réductrices, des flux plus importants de Cd, Cu et Zn d'une part, Fe et Mn d'autre part, sont observés pour le sédiment maintenu humide par rapport au sédiment soumis aux cycles de séchages/humidifications [Tack *et al.*, 1996]. Les flux importants de Fe et Mn correspondent à la formation des sulfures et à la destruction des oxydes. Les auteurs soulignent l'effet probable de l'établissement d'un couvert végétal sur l'évolution des sédiments lors des cycles séchages/humidifications.

Les effets de l'alternance de périodes de séchage et de réhumidification et, plus largement, de périodes anoxiques et oxydantes, sont multiples. D'une manière générale, cela augmente l'activité biologique du sol et améliore sa structuration [Tessier, 1994]. Une réduction de la teneur en eau entraîne en général l'apparition de fissures [Tessier, 1994; Crosnier and Delolme, 2002], qui favorisent l'écoulement suivant des chemins préférentiels. Les cycles accélèrent en outre la décomposition et la minéralisation des composés humiques les plus labiles [Mitchell and Baldwin, 1998]. L'effet des cycles sur la dynamique microbienne du carbone et de l'azote peut par ailleurs se manifester plus d'un mois après [Fierer and Schimel, 2002]. Par ailleurs, ces cycles perturbent la stabilité des agrégats du sol suivant la nature et la quantité de la fraction argileuse et de la matière organique [Crosnier and Delolme, 2002].

Les périodes humides sont favorables à la dissolution des calcaires [Duchaufour, 1995]. Suite au séchage, le pH diminue, le carbone organique dissous augmente et la capacité d'échange cationique (CEC) diminue [Courchesne *et al.*, 1995].

Le cycle oxydation/réduction conduit sur un sédiment frais par aération, permet de mettre en évidence une hausse du potentiel rédox et une baisse du pH lors de l'oxydation. Ces modifications s'accompagnent d'une augmentation des teneurs en métaux (Cu, Pb, Cd et Zn) de la solution. La succession de cycles d'oxydation et de réduction entraîne de plus une réorganisation de la distribution des métaux. A partir d'extractions sélectives, il semble que les métaux passent des pools organiques-sulfures et réductibles aux pools carbonates-échangeables et en solution [Calmano *et al.*, 1993].

Des essais d'extraction sélective à l'eau ajustée à pH 4 sur des sédiments de dépôts de 3 et 12 ans, mettent en évidence un relargage de Zn, Cd, Cu et Pb lors de la destruction des carbonates [Tack *et al.*, 1999]. Le Cd et Zn sont d'avantage relargués que Cu et Pb qui se lient aux hydroxydes de Fe, à la matière organique et aux argiles. Des tests successifs de lixiviation montrent une baisse de la conductivité au fil des extractions (les sels sont dissous lors des premières extractions) mais pas de variations de la teneur de métaux extraits.

Le passage à des conditions réductrices suite à une inondation ou une forte activité biologique entraîne la réduction du Mn^{4+} en Mn^{2+} et du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Les métaux leur étant associés sont alors solubilisés ; les ions Mn^{2+} et Fe^{2+} entrent de plus en compétition avec les ions métalliques pour l'occupation des sites d'adsorption [Bourg, 1988]. Dans les sols, les variations saisonnières des conditions d'oxydoréduction se traduisent par des alternances de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et de la réduction inverse [Trolard *et al.*, 2002]. La dynamique des métaux dans les sols hydromorphes est ainsi contrôlée par la dynamique de Fe, plus précisément par les alternances de dissolution réductrice en période anoxique et de co-précipitation ou adsorption en période oxygène [Trolard *et al.*, 2002].

Lors de l'étude d'un solum à proximité d'une usine métallurgique, il a été constaté un comportement différent de Pb lors d'un épisode pluvieux suivant une période sèche par rapport à celui consécutif à une période humide : dans le premier cas, Pb est associé aux

colloïdes et sa teneur dans les eaux gravitaires ne diminue pas suivant la profondeur ; dans le second cas, présent sous forme dissoute, Pb voit sa concentration baisser lorsque la profondeur augmente [Denaix *et al.*, 2002].

Les cycles d'inondation/exondation sont également importants, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau étant 10 000 fois plus petit que dans l'air, les sols inondés sont immédiatement anoxiques [Brune *et al.*, 2000]. Le retour à des conditions oxiques entraîne la dissolution des sulfures. Une baisse du pH et un flux de Zn est ainsi observé sous un dépôt de sédiment de curage lors du retour à des conditions oxydantes [Isaure *et al.*, 2005].

III-C-3- Les facteurs biotiques de l'évolution des dépôts

Les sites de dépôts de sédiments peuvent être attractifs pour la vie sauvage [Beyer *et al.*, 1990]. Des insectes (*Coccinella septempunctata*), des mammifères (*Mus musculus L.*) ont été observés sur ces sites. Ces organismes vivants présentent des teneurs en métaux variables et souvent moins élevées que supposées [Beyer *et al.*, 1990]. Des petits mammifères sur des sites de dépôts de sédiments présentent parfois des teneurs en Cd, mais pas en Zn, supérieures à la normale (jusqu'à un facteur 3) [Mertens *et al.*, 2001].

III-C-3-a- Les végétaux

Les processus de végétalisation peuvent avoir un impact sur la mobilité des métaux des dépôts de sédiments [Marseille *et al.*, 2000]. A défaut d'une végétalisation, une couverture végétale s'installe spontanément sur les dépôts malgré les teneurs en polluants des sédiments [Edwards *et al.*, 1998; Vauléon *et al.*, 2001; Vandecasteele *et al.*, 2002]. L'étude phyto-sociologique de cette végétation pionnière montre une non spécificité des espèces présentes : *Urtica dioica*, *Elytrigia repens* [Vauléon *et al.*, 2001], *Salix* sp. et *Sambucus nigra L.* [Vandecasteele *et al.*, 2002]. Certaines espèces, comme *Urtica dioica* sont cependant ubiquistes des sites de dépôts de sédiments de curage [Edwards *et al.*, 1998]. Les espèces présentes proviennent des environs du dépôt, toutes les espèces voisines ne se développent cependant pas (par exemple *Cirsium arvense*) [Vauléon *et al.*, 2001]. Les conditions hydrologiques et la présence d'arbres « souches » dans les environs déterminent les espèces observées [Vandecasteele *et al.*, 2002]. Sur 5 sites de dépôts de sédiments acides étudiés aux Etats-Unis, la végétation dominante était constituée de *Phragmites australis*, mais *Ambrosia artemisiifolia L.*, *Phytolacca americana L.*, *Ailanthus altissima*, *Paulownia tomentosa*, *Populus grandidentata* et *Robinia hispida* sont également observés sur ces sites [Beyer *et al.*, 1990].

Dans les sédiments, Zn est facilement transféré aux plantes. Pour un sédiment d'un canal, la fraction biodisponible de Zn représente jusqu'à 20 % de la teneur totale [Caille *et al.*, 2005]. Les racines et les parties aériennes des végétaux présents sur le dépôt contiennent des teneurs en métaux élevées [Vauléon *et al.*, 2001]. Les concentrations en Cd dans les parties aériennes de *Salix cinerea* ayant poussé sur un site de dépôt de sédiments sont ainsi supérieures à celles dans des arbres voisins du site de dépôt [Vandecasteele *et al.*, 2005]. Ceci n'est pas observé pour Zn dans cette étude, illustrant une différence d'accumulation pour ces deux métaux [Vandecasteele *et al.*, 2005]. Par ailleurs, les concentrations dans les feuilles des saules augmentent au cours du temps au sein d'une même saison de culture [Vandecasteele *et al.*, 2002] et d'une saison à l'autre [Vandecasteele *et al.*, 2005].

La concentration en Zn de la solution du sol est modifiée par la présence de plantes avec par exemple une hausse de cette concentration en présence de *Brassica napus oleifera* [Caille *et al.*, 2005]. Le suivi d'une parcelle expérimentale de dépôt de sédiments de la Scarpe inférieure (50 m³ de sédiment déposés sur une hauteur de 40 cm) permet de confirmer le développement spontané d'un couvert végétal [Vauléon *et al.*, 2001]. De plus, la première année Zn est relargué, avec des fronts plus importants suite aux épisodes pluvieux. La seconde année Cd et As sont également détectés. Les fronts de Zn s'accompagnent de fronts

riches en fer. Les flux de Zn pourraient s'expliquer soit par la dissolution des oxydes de Fe, soit par un transport colloïdale de Zn. L'étude du sédiment au cours du temps permet en outre de noter la disparition de Zn sous forme de ZnS et sous des formes associées à des minéraux secondaires au profit de Zn associé aux oxydes de Fe [Vauléon *et al.*, 2001]. Ce processus semble être renforcé par les alternances séchage / humidification. La conduite de culture sous serre sur sédiment de *Zea mays*, *Brassica napus oleifera* et *Lolium perenne* permet en outre de mettre en évidence une acidification de la solution de lessivage ainsi qu'une hausse des teneurs en Zn, Cd, Cu, Pb, Mn, Fe et des carbones organiques dissous (COD) dans cette même solution [Marseille *et al.*, 2000].

Pour un sédiment support de culture de différentes espèces végétales, notamment *Salix viminalis*, la quantité de Zn percolée augmente, du fait de la dissolution de ZnS [Bert *et al.*, 2003]. Ces variations sont dues à des processus rhizosphériques : aération mécanique du fait de la croissance racinaire, excrétion racinaire et activité microbienne. D'une manière générale, la teneur de composés organiques en solution augmente du fait des excréctions racinaires et de l'activité des microorganismes de la rhizosphère ; cette augmentation entraîne une mise en solution des métaux (baisse du pH) mais assure parallèlement la présence de ligands pour ces même métaux [Vauléon *et al.*, 2001]. De même, pour un sédiment du nord de la France, la culture de *Festuca rubra* et *Agrostis tenuis*, accélère l'oxydation de ZnS [Panfili *et al.*, 2005]. Il y a également augmentation des formes phyllosilicatées et hydrotalcitées ce qui laisse supposer une hausse des teneurs en Mg, Al et Si [Panfili *et al.*, 2005]. En 2 ans, presque tout le ZnS est dissous et le Zn est alors immobilisé sous forme de phosphate, phyllosilicate ou hydrotalcite [Panfili *et al.*, 2005].

Les teneurs en métaux dans les plantes cultivées sur des sédiments varient suivant la plante considérée. Sur un sédiment d'un canal, deux Brassicaceae accumulent ainsi davantage de Zn que *Festuca rubra* [Caille *et al.*, 2005]. Pour *Salix* sp., de nombreux facteurs influencent les concentrations en métaux observées: l'espèce, le clone, l'individu, le genre, l'organe échantillonné, le stade de croissance, la densité et la distribution racinaire, la période des collectes [Vandecasteele *et al.*, 2005]. Lors d'une culture de 100 jours sous serre de *Salix viminalis* et *Salix fragilis*, un effet espèce a ainsi été mis en évidence en ce qui concerne l'accumulation de Zn, mais aucun effet n'est apparu concernant l'accumulation de Cd. Aucun effet population n'est mis en évidence pour *Salix viminalis* après 8 mois de culture sur un sol contaminé en conditions contrôlées entre des saules originaires de Suisse et d'autres originaires de Suède [Rosselli *et al.*, 2003].

Cadmium et Zn s'accumulent tous deux davantage dans les feuilles des saules que dans les autres parties des plantes [Vandecasteele *et al.*, 2005], notamment les tiges [Rosselli *et al.*, 2003]. D'autres facteurs peuvent également intervenir, l'inondation de la zone de culture entraîne une baisse de la teneur en Cd, Cu, S et Fe dans les feuilles de *Salix cinerea* [Vandecasteele *et al.*, 2005]. La teneur en Cd dans les feuilles de *Salix cinerea* augmente lors du séchage (oxydation) du sédiment suite à une inondation [Vandecasteele *et al.*, 2005]. Par ailleurs, les feuilles accumulent davantage de Cd et de Zn lorsque le sol est initialement submergé par rapport à un dépôt initialement exondé, les teneurs en Zn et Cd diminuant alors lorsque la période d'inondation augmente [Vandecasteele *et al.*, 2005].

L'impact du développement de plantes peut être direct via les exsudats et les conditions de la rhizosphère, ou indirect, à travers l'effet des exsudats sur les microorganismes du sol (ou du dépôt de sédiments) [Giller *et al.*, 1998]. La plupart des plantes sont mycorhizées ce qui augmente leur surface racinaire [Khan *et al.*, 2000], et ces mycorhizes peuvent également intervenir directement dans la biotransformation des métaux [Ernst, 1988]. Pour *Allium ameloprasum*, la présence de champignons mycorrhiziens entraîne une hausse des concentrations en Cd, Cu et Zn dans la plante [Oudeh *et al.*, 2002].

Un suivi à long terme est cependant nécessaire pour préciser l'évolution de la phytodisponibilité qui varie en fonction de l'âge des arbres et des processus pédologiques affectant le substrat [Vandecasteele *et al.*, 2002].

III-C-3-b- Les microorganismes

Suite au curage et à la mise en dépôt des sédiments excavés, les populations bactériennes changent passant de populations anaérobies à des populations aérobies [Vauléon *et al.*, 2001]. Dans les premiers stades du rétablissement d'un écosystème, cette population est instable et dominée par des microorganismes opportunistes [Gros, 2002]. Parmi les bactéries aérobies se développant, se trouvent des espèces sulfures-oxydantes qui oxydent les sulfures de Fe en libérant de l'acide sulfurique et changent le pH entraînant ainsi un relargage des métaux, notamment Zn et Cd [Giller *et al.*, 1998; Isaure *et al.*, 2005]. Ce relargage s'accompagne d'une libération conséquente de SO_4^{2-} [Vauléon *et al.*, 2001]. Par ailleurs, les composés organiques, issus de la dégradation de la matière organique par les microorganismes, peuvent inhiber l'oxydation du Fe (II), tandis que des complexes organiques dissous peuvent favoriser la solubilisation du Fe (III) [Bourg, 1988]. Les microorganismes peuvent aussi favoriser directement l'oxydation du Fe (II) (libéré par l'oxydation des sulfures) en Fe (III) [Giller *et al.*, 1998], le Fe (III) oxydant ensuite d'autres sulfures, entraînant ainsi la dissolution des sulfures [Audry *et al.*, 2005]. Les microorganismes modifient ainsi la biodisponibilité des métaux dans leur environnement du fait de l'acidification du milieu ou de l'excrétion de composés complexants les métaux. Un sol avec une teneur totale en métal élevée peut présenter une faible fraction biodisponible du fait de la présence de formes insolubles liées à la présence de microorganismes [Giller *et al.*, 1998].

Shewanella putrefaciens CN32 permet la réduction du Fe (III) des goethites et illites en condition anaérobie, le Fe (II) est alors en partie en phase aqueuse et adsorbé en surface [Dong *et al.*, 2003]. Cette réduction est favorisée par des acides humiques [Dong *et al.*, 2003]. Dans le cas de la réduction de Fe par la matière organique, la présence de *S. putrefaciens* CN32 augmente la réduction de Fe d'un facteur de 2 à 5, mais de manière différente suivant les matières organiques testées [Chen *et al.*, 2003]. En effet, plus la teneur en aromatique est élevée, plus cette augmentation est importante [Chen *et al.*, 2003]. La matière organique facilite aussi le transfert d'électrons entre les microorganismes, les ions Fe^{3+} et les oxydes de Fe (III) [Chen *et al.*, 2003]. La matière organique est alors « acceptrice d'électrons » par les fonctions acétates, lactates et dihydrogènes oxydées, la matière organique réduite donne alors des électrons aux formes de Fe (III) de manière abiotique ce qui régénère la matière organique sous forme oxydée [Chen *et al.*, 2003]. Les fonctions quinones sont en partie responsables de ce rôle de la matière organique du fait de la stabilité de leur radicaux libres intermédiaires et de leur partie polycondensée aromatique pour des pH acides et neutres [Chen *et al.*, 2003].

La pollution métallique présente également un effet sur les microorganismes : *i*) la minéralisation de la couche de litière baisse ce qui entraîne une accumulation de matière organique dans cette couche, *ii*) la biomasse des microorganismes diminue (du fait d'une dépense d'énergie accrue pour développer un mécanisme de résistance) et *iii*) la structure des communautés change [Giller *et al.*, 1998]. Dans d'autres cas, un taux normal de décomposition de la litière est cependant observée, laissant supposer une colonisation rapide par les arthropodes [Vandecasteele *et al.*, 2002].

Les mécanismes de tolérance chez les microorganismes sont variés et incluent des liaisons entre métaux et protéines, des polymères (extracellulaires ou dans la paroi), une compartimentation à l'intérieur des cellules, la formation de sulfures insolubles, une baisse du prélèvement et une exportation favorisée des métaux (voire leur volatilisation dans le cas du Hg) [Giller *et al.*, 1998].

III-C-4- Dépôt de sédiments ou sol ?

III-C-4-a- Qu'est-ce-qu'un sol ?

Le sol est un compartiment majeur de la biosphère, résultant de l'interaction entre l'atmosphère et les couches les plus superficielles de la lithosphère [Sposito, 1998; Ramade, 2002], qui évolue sous l'influence du climat et de la végétation [Duchaufour, 1995] et qui regroupe tous les matériaux minéraux ou organiques à la surface terrestre pouvant potentiellement supporter le développement d'un végétal [Hollis, 1991].

La définition adoptée par la société américaine de science du sol en 1987 [Burden and Sims, 1999] est la suivante : « couche de matière minérale non consolidée à la surface immédiate de la terre, qui sert de substrat pour le développement de végétaux et qui est soumise à l'influence du matériau parental, du climat, des organismes, de la topographie, tout cela agissant sur une période de temps et produisant un produit -le sol- différent du matériau parental par ses propriétés et caractéristiques chimiques, physiques, biologiques et morphologiques. Le sol est un système complexe composé de trois phases : une phase gazeuse, une phase liquide et une phase solide, regroupant matières organiques et inorganiques ».

III-C-4-b- Qu'en est-il des dépôts de sédiments ?

Composés de matières organiques et minérales, les sédiments sont soumis aux mêmes processus de pédogénèse que les sols, ce qui conduit certains auteurs considèrent les dépôts de sédiment de curage comme des sols, les nommant DSDS (dredged sediment derived soil), soit sol dérivé de sédiment de curage [Vandecasteele *et al.*, 2005]. Cette assimilation des dépôts de sédiments de curage à des sols est confortée par la similitude des approches. Les facteurs d'enrichissement (voir III-A-1) sont appliqués aussi bien pour les sols que pour les sédiments. Le calcul du facteur d'enrichissement a permis la mise en évidence d'une pollution en Ag, As, Sb, Cd et Pb dans des sédiments de la Vistule en Pologne avec une normalisation par rapport à l'Yb [Szefer *et al.*, 1999] ou en Cu et Zn dans ceux du sud-ouest de Taiwan avec une normalisation par rapport à Fe [Lee *et al.*, 1998]. Lee *et al.* [1998] concluent ainsi à la pertinence de l'utilisation de la normalisation par rapport à Fe pour caractériser les sédiments marins pollués. Les particularités principales des sols dérivés de dépôts de sédiments sont une teneur en CaCO₃ supérieure à 4% et une conductivité supérieure à 400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [Vandecasteele *et al.*, 2002]. De plus, les dépôts sont exposés aux intempéries, des processus de pédogénèse se mettent par conséquent en place comme l'accumulation de matière organique, la décarbonatation, des changements de pH, une modification minéralogique qui transforme la matrice initiale [Zikeli *et al.*, 2005].

Selon la World Reference Base for Soil Resources (ISS/ISRIC/FAO, 1998), les sédiments ayant été déplacés par l'activité humaine, il s'agirait de matériaux anthropogéomorphes. Le terme « fluvisols » semble ici mal adapté du fait de la mise en dépôt artificiel de ces sédiments, avec sur un même site des superpositions de matériaux curés sur différents biefs.

Conclusion

L'entretien des voies navigables conduit les gestionnaires à effectuer des opérations de curage. Plusieurs millions de m³ de sédiments sont ainsi curés chaque année en France. Les sédiments ainsi collectés sont potentiellement pollués par des métaux, notamment Cd et Zn. Ces boues de curage peuvent être mises en dépôts sur des sites terrestres. Ces sites sont rapidement végétalisés. Cependant, peu d'étude ont été menées en France afin de les caractériser et d'évaluer les risques de dissémination du Cd et du Zn présents. Nous nous proposons dans un premier temps de caractériser des sites de dépôts de sédiments. Une seconde étape consistera à évaluer l'impact du développement d'un couvert végétal sur le statut de Cd et Zn au sein du sédiment essentiellement vis à vis de la percolation. Le rôle des variations du régime hydrique sur la dynamique des métaux sera aussi étudié.

Réalisation expérimentale et dynamique du cadmium et du zinc

Chapitre IV : Matériel et méthodes

Réalisation expérimentale et dynamique du cadmium et du zinc

Chapitre IV : Matériel et méthodes

Ce chapitre présente les matériels, sols et végétaux, ainsi que les principaux protocoles et outils méthodologiques mis en œuvre durant la thèse et communs à l'ensemble du document. Les conditions expérimentales particulières sont précisées dans le chapitre correspondant.

IV-A- Matériel

IV-A-1- Les sites de dépôt de sédiments

Dix sites de dépôts de sédiments ont été visités dans différentes régions de France (Figure IV-1 et Tableau IV-1) (4 dans le sud : A, E, I, J ; 4 dans le nord : C, F, G, K ; et 2 dans le nord-est : B, H). Pour chacun de ces sites, la date de l'épandage, la nature des sédiments et la hauteur de sédiments mis en place sont relevés. A titre d'exemple, le site G est présenté plus en détail en annexe, il s'agit de plus du site dont provient le sédiment utilisé le plus fréquemment au cours de cette étude.

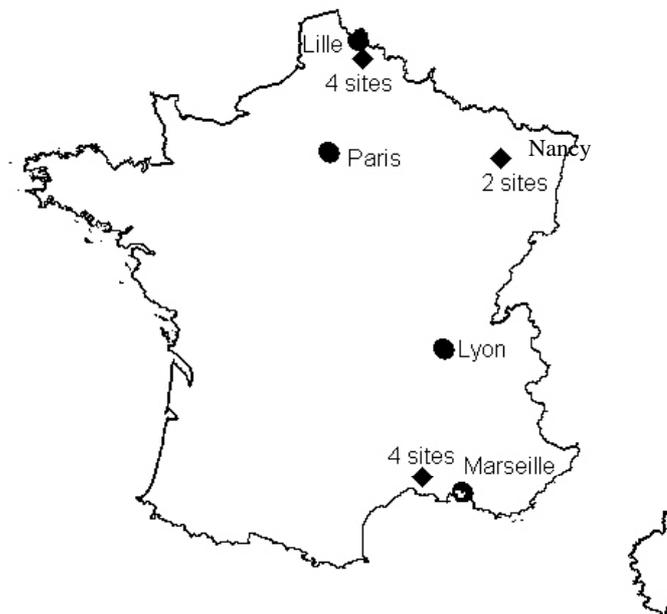


Figure IV-1 : Localisation des sites de dépôts de sédiments étudiés.

IV-A-2- Espèces végétales

Les espèces végétales utilisées sont : ray grass anglais (*Lolium perenne*), lupin blanc (*Lupinus albus*) et colza, variété FORTE (*Brassica napus*). Ces espèces représentent trois familles différentes : Poacée (ray grass), Brassicacée (colza) et Fabacée (lupin blanc) présentant des comportements variés en terme d'exsudation racinaire. Les Poacées mettent ainsi en place une stratégie de type II pour leur alimentation en Fe (via l'excrétion de phytosidérophores), tandis que les autres espèces mettent en place une stratégie de type I basée sur une baisse du pH ou

du Eh [Hinsinger, 1998]. Le lupin est adapté à des sols basiques, avec des pH de l'ordre de 7,5 [Dinkelaker *et al.*, 1989]. Par ailleurs après une culture de lupin, une hausse de l'accumulation de Cd a été constatée lors d'une culture de blé [Mench, 1998].

L'espèce arbustive utilisée est *Salix alba* (« saule blanc »). Elle est mise en place sous forme de bouture, assurant ainsi une homogénéité génétique des plants utilisés. Les boutures proviennent du contre canal du Rhône à Belley (01-France). *Salix alba* a été observé sur 6 des 10 sites de dépôt de sédiments étudiés en Belgique par Vandecasteele *et al.* [2002]. *Salix alba* est par ailleurs planté sur des sites de dépôts de sédiments en Belgique [Mertens *et al.*, 2001]. Il a un fort impact sur l'état d'humidité du sol du fait de sa surface foliaire importante [Negri *et al.*, 1996; Nyer and Gatliff, 1996]. L'évapotranspiration d'une culture de saule est ainsi évaluée à 3,5 mm.j⁻¹ pendant la période de croissance [Ledin, 1998]. Les semences des espèces végétales sont conservées à 4°C et à l'abri de l'humidité avant le semis.

| Site | Localisation | Date de dépôt | S (ha) | V (m ³) | Origine |
|------|--|---------------|----------|---------------------|--|
| A | Aigues Mortes-Gard 30 | 2001 et 2002 | <i>I</i> | <i>I</i> | Canal du Rhône/Sète |
| B | Blénod lès Ponts à Mousson-Meurthe et Moselle 54 | 2002 | <i>I</i> | <i>I</i> | <i>I</i> |
| C | Auby- Nord 59 | 1980 | 11,5 | 120 000 | Canal longeant une fonderie métallique de métaux non ferreux |
| E | Etang du Grec-Hérault 34 | 1993 | 3 | <i>I</i> | Canal du Rhône/Sète |
| F | Courrières-Pas-de-Calais 62 | 1998 | 8,3 | <i>I</i> | Canal de Lens |
| G | Flers en Escrebieux-Nord 59 | 2001 | 4,5 | 60 000 | Scarpe moyenne |
| H | Lerouville-Meuse 55 | 1995-1996 | <i>I</i> | <i>I</i> | Port de Lerouville |
| I | Pont de Lunel-Hérault 34 | 1997 | 5,5 | <i>I</i> | Canal du Rhône/Sète |
| J | Bellegarde-Broussan-Gard 30 | 1980 | <i>I</i> | 13 000 | Canal du Rhône/Sète |
| K | Saint Laurent Blangy- Pas-de-Calais 62 | 1975 | 8,8 | 250 000 | Scarpe supérieur |

Tableau IV-1 : Caractéristiques des sites de dépôts visités.

I : inconnu

IV-A-3- Traitement phytosanitaire des cultures

Face à l'apparition de pucerons, d'aleurodes et de chenilles, un traitement insecticide peut être effectué. Il s'agit de 150 micro litres d'Applaud FL[®] (440 g.L⁻¹ buprofezine, insecticide régulateur de croissance contre les aleurodes des cultures légumières et ornementales) et de 20 mL d'Insectes choc polyvalent (2g.L⁻¹ bifenthrine) de Fertiligène[®] dilué dans un litre d'eau. Ce traitement a été effectué une fois lors des cultures de *Salix alba* et de *Lolium perenne*, *Brassica napus oleifera* et *Lupinus albus* (chapitre VI)

IV-B- Méthodes communes à l'ensemble des expérimentations

Sauf indications contraires, les analyses et expérimentations sont conduites en triplicat.

IV-B-1- Analyses chimiques des sédiments

IV-B-1-a- Caractérisation physico-chimique générale

Vingt échantillons de sédiments de surface des sites de dépôts sont prélevés, avec une répartition aléatoire sur une aire d'environ 400 m². Ces échantillons sont homogénéisés afin de former un lot représentatif du site de dépôt [Tack *et al.*, 1998]. Les sédiments sont stockés à 4°C pour les analyses réalisées sur matériaux frais ou bien séchés à des températures

variables selon l'expérimentation. Les analyses sont effectuées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA (Arras) pour les travaux présentés dans le chapitre V. La granulométrie des sédiments (5 fractions), leur pH à l'eau (NF ISO 10390), le rapport C organique (NF ISO 10694, méthode par combustion) sur N total (NF ISO 13878, méthode par combustion), le calcaire total (NF ISO 10693), la CEC (NF X 31-130), les teneurs en bases échangeables (teneurs en Ca, Mg, K et Na échangeables à la cobaltihexamine), la teneur en phosphore assimilable Olsen, les teneurs totales (par minéralisation à l'acide fluorhydrique) en Cd, Cr, Zn et Ni, ainsi que la conductivité totale sont déterminés après séchage à l'air et tamisage à 2 mm.

Le pH est également mesuré par nos soins, suivant la norme NF X 31-104 de novembre 1988, l'échantillon est mis en solution dans de l'eau avec un rapport de masse 1/2,5. Après 2 heures d'agitation, le pH est mesuré.

IV-B-1-b- Extractions chimiques

Des extractions chimiques sélectives, à l'eau, au chlorure de calcium (CaCl_2) et à l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA) sont effectuées sur les sédiments. Les extractions chimiques sont réalisées sur les matériaux frais (sauf précision contraire) en tenant compte de la teneur en eau afin d'exprimer les résultats par rapport à la matière sèche. La précision des mesures n'étant pas affectée par la température d'extraction et le temps de contact pour Cd et Zn [Sahuquillo *et al.*, 1999], les extractions sont effectuées à température ambiante avec un temps de contact de 2 h. L'extractibilité du métal X par l'extractant Y est notée X-Y.

L'extraction au DTPA suit le protocole de la norme ISO 14870 (mars 2002). Une solution d'extraction ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de triéthanolamine, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ de CaCl_2 et $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide diéthylènetriamine-pentaacétique amenée à $\text{pH}=7,3$) est mise à agiter avec le sédiment (10 g d'échantillon dans 20 mL de solution) pendant 2 h. Après 10 mn de centrifugation à 3000 g, le surnageant est filtré sur une membrane filtrante en nitrate de cellulose ($0,45 \mu\text{m}$). L'extrait est ensuite acidifié en attendant le dosage des métaux. Le DTPA est un complexant organique qui permet d'extraire les éléments échangeables, une partie de ceux complexés par la matière organique et de ceux fixés sur les hydroxydes [Lebourg, 1996].

L'extraction au di-chlorure de calcium est réalisée avec une solution de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. Dix grammes d'échantillon sont mis en agitation dans 100 mL de solution pendant 2 h. Après 10 mn de centrifugation à 1300 g, le surnageant est filtré ($0,22 \mu\text{m}$) puis acidifié (0,5 % HCl) avant le dosage des métaux [Lebourg, 1996; Maiz *et al.*, 1997]. Il s'agit d'une extraction par une solution saline non tamponnée permettant la solubilisation des éléments par des réactions d'échanges cationiques. Cette extraction utilisée comme première étape d'une extraction séquentielle permet d'établir le même classement concernant la mobilité de métaux que deux autres schémas classiques pour des sols pollués [Maiz *et al.*, 1997].

L'extraction à l'eau suit le même protocole que celle au CaCl_2 .

IV-B-1-c- Désorption

Les extractions chimiques permettent d'obtenir des données sur la teneur en métaux de la matrice. Cependant, ces valeurs sont plus le reflet de la réponse des métaux à des réactifs chimiques que celui de la réelle mobilité des métaux. Ainsi, les quantités de métaux extraites par ces méthodes peuvent être significativement différentes de celles absorbées par les plantes [Wu *et al.*, 2004]. D'autres méthodes comme les désorptions permettent d'estimer la tendance des métaux contenus dans le sol à passer vers la phase aqueuse, et sont donc l'un des processus clé intervenant dans le transfert des métaux dans le système sol-eau-plante.

Wu *et al.* [2004] ont établi que la concentration en Cd obtenue dans la solution du sol diminuait avec l'augmentation du ratio eau/sol, et suivait de façon très proche la courbe d'équation $C=C_1.H^a$, où C est la concentration en Cd et H le ratio eau/sol (R^2 supérieur à 0,9 pour les sols testés). La disponibilité des éléments du sol pour la plante est liée à trois facteurs : la concentration de la solution du sol (facteur d'intensité), le pouvoir tampon du sol (facteur de capacité), et le coefficient de diffusion (facteur de mobilité) [Wu *et al.*, 2004]. Dans l'équation obtenue, C_1 représente la concentration en Cd de la solution du sol avec un ratio 1, et 'a' caractérise la tendance de la concentration du sol à diminuer lorsque le ratio augmente ; 'a' est donc inversement lié au pouvoir tampon du sol. Le ratio C_1/a est alors un bon indice de la mobilité de Cd.

Les désorptions sont réalisées en mélangeant le sédiment frais à de l'eau déminéralisée, à différents ratios sédiment/eau : 1/1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/10 et 1/20. Chaque échantillon est agité pendant 30 mn puis laissé au repos pendant 24 h avec une agitation de 30 mn toutes les 12 h. Il est ensuite centrifugé à 8500 tr.min⁻¹ pendant 10 mn, puis le surnageant est filtré sur une membrane filtrante en nitrate de cellulose (0,45 µm) et acidifié à l'acide nitrique en attendant le dosage des métaux. Chaque point de désorption est déterminé en duplicat.

Les désorptions suivant ce protocole donnent des résultats comparables à ceux obtenus avec des extractions consécutives sur le même échantillon pour Cd [Filius *et al.*, 1998].

IV-B-1-d- Mesures isotopiques

- **Pool isotopiquement échangeable à 7 jours**

La mesure du pool de Cd échangeable à 7 jours est effectuée par la méthode des échanges isotopiques présentée par Smolders *et al.* [1999]. Pendant 24 h, 2,5 g de MS de matrice fraîche sont agités avec 25 mL de CaCl₂ 0,01 M et 60 µL de chloroforme. La solution est alors marquée avec Cd¹⁰⁹ par l'ajout de 25 mL d'une solution de CdCl₂ de 92 kBq.mL⁻¹. La solution est ensuite agitée durant 7 jours puis centrifugée 20 mn. Après filtration, Cd marqué et Cd total sont analysés. Le Cd ajouté via la solution marquée ne devant pas dépasser 0,1 % de la teneur en Cd en solution, ce protocole ne convient pas à toutes les matrices (ceci explique aussi pourquoi les mesures isotopiques ne sont pas effectuées dans notre cas pour Zn). Le pool de Cd échangeable à 8 jours est calculé à partir de la formule suivante :

$$E_{8j}=R_0 * Cd/r'$$

où R_0 correspond à la radioactivité introduite initialement (en Bq), r' à la radioactivité finale (en Bq) et Cd à la concentration finale en Cd (en µg.L⁻¹).

- **Cinétiques d'échange isotopique**

La méthode est basée sur la dilution dans l'ensemble des compartiments du sol où il se trouve, d'un isotope de l'élément à étudier. Un compartiment est défini par Atkins [1973] comme un ensemble de composés ayant statistiquement les mêmes propriétés cinétiques. Ces compartiments peuvent être caractérisés par des fractions isotopiquement échangeables à des temps différents. Lorsqu'un radioisotope est mélangé avec un sol, il est distribué de façon proportionnelle entre ces différentes fractions de métal froid. Si deux échantillons ayant été en contact avec cet isotope montrent la même activité spécifique (élément radioactif/élément stable) après une période d'échange donnée, l'élément présent dans les deux échantillons provient d'un même compartiment du système. L'isotope radioactif ¹⁰⁹Cd²⁺ (demi vie de 462 jours) a été fourni par Amersham (France). Il se présente sous forme de ¹⁰⁹Cd²⁺, en solution dans HCl 0,1 M. L'activité du ¹⁰⁹Cd est de 9,34.10¹³ Bq.g⁻¹ et son énergie de rayonnement gamma 0,088 Mev. Les sources ont été diluées dans de l'eau ultrapure (MilliQ) de manière à obtenir environ 180 kBq.ml⁻¹ et ont été conservées à 4°C.

Des rapports de 10 g de sédiments dans 99 mL de CaCl₂ 0,01 M sont réalisés en trois répétitions. Une solution de CaCl₂ a été utilisée pour faciliter les filtrations après floculation

des colloïdes. Les suspensions sont agitées pendant 21 h afin d'atteindre l'équilibre chimique et une concentration constante de Cd^{2+} en solution. Au temps t_0 , 1 mL d'une solution de $^{109}\text{Cd}^{2+}$ est injecté dans la suspension agitée par un barreau aimanté. Plusieurs aliquotes de la suspension sont prélevés à l'aide d'une seringue après des temps d'échange de 1, 4, 10, et 40 mn et filtrées immédiatement sur des filtres en nitrate de cellulose de porosité $0,2 \mu\text{m}$ [Schmitt-Sirguy, 2004]. La radioactivité en solution est mesurée par γ -spectrométrie.

La composition isotopique (CIs) de Cd^{2+} de la solution du sol est définie par l'équation :

$$\text{CIs} = r_t / R * 1 / \text{Cds}$$

avec r_t la quantité de $^{109}\text{Cd}^{2+}$ en solution (en Bq.kg^{-1} de sédiment) et Cds la quantité de Cd^{2+} stable dans la solution (en mg.kg^{-1} de sédiment) à l'instant t . R est la radioactivité introduite initialement en solution (en Bq.kg^{-1} de sédiment) et mesurée à l'instant t . CIs est exprimée en $\text{mg}^{-1} \text{Cd.kg}$ de sédiment. La quantité de Cd isotopiquement échangée entre le temps t_0 et le temps t est calculée par la formule :

$$r_t / \text{Cds} = R / E_t$$

Suivant le rapport sédiment / eau utilisé la valeur de Cds est :

$$\text{Cds} = m_{\text{eau}} / m_{\text{sédiment}} * C_{\text{Cd}}$$

La décroissance de r_t / R et la représentation des compartiments Cd^{2+} isotopiquement échangeables en fonction du temps est décrite par un modèle mathématique proposé par Fardeau [1981] tel que :

$$r_t / R = m (t + (m)^{1/n})^{-n} + R_{\infty} / R_0$$

Où n rend compte de la décroissance de ^{109}Cd restant en solution et m est assimilé à $r_{1\text{min}} / R$ [Fardeau *et al.*, 1991]. Pour des temps d'expérience courts, il est possible de négliger les paramètres $m^{1/n}$ et R_{∞} / R_0 ce qui permet de simplifier l'équation :

$$r_t / R = (r_{1\text{min}} / R) * t^{-n}$$

$$\text{soit } \ln (r_t / R) = \ln (r_{1\text{min}} / R) - n \ln (t)$$

Les paramètres m et n peuvent être déduits d'une régression sur les premiers points expérimentaux du suivi de la cinétique d'échange (1, 4, 10 et 40 mn). Le ratio R_{∞} / R_0 correspond à la dilution maximale de la radioactivité dans le système. En faisant l'hypothèse que la quantité maximale, où peut se diluer la radioactivité introduite, correspond à la quantité totale de Cd dans la terre étudiée, l'équation devient :

$$r_t / R = m (t + (m)^{1/n})^{-n} + \text{Cds} / \text{Cd T}$$

où CdT est le Cd total contenu dans 1 kg de terre. On peut donc, grâce à cette modélisation de r_t / R , calculer E_t pour des temps plus longs que ceux du laboratoire et ainsi déduire la quantité de Cd isotopiquement échangeable E pour le temps d'une culture végétale.

Un compartiment échangeable du Cd est défini par un pool d'ions échangeables entre deux temps. Le nombre de compartiments nécessaire pour représenter l'ensemble des ions Cd^{2+} du sédiment est fonction des intervalles de temps choisis. Suivant les auteurs et l'élément considéré, les compartiments ne sont pas définis pour les mêmes temps d'échanges. Ainsi, pour les ions phosphates [Fardeau, 1993], les compartiments ont été déterminés par

rapport au fonctionnement biologique de la plante et en particulier les phénomènes d'absorption active des ions phosphates. Nous retiendrons les mêmes compartiments pour représenter les compartiments les plus mobiles (0-1 mn et 1 mn-24 h), l'ensemble des ions Cd^{2+} sera ainsi représenté à travers les compartiments suivants :

- entre 0 et 1 mn, qui représente les ions quasi-instantanément échangeables comprenant les ions Cd^{2+} de la solution et de la phase solide du sol ayant les mêmes propriétés cinétiques.
- entre 1 mn et 24 h, qui correspond aux quantités d'ions échangeables pendant la durée de prélèvement actif d'une zone racinaire.
- entre 24 h et 80 jours pour rendre compte des quantités échangeables durant la période de culture.
- au delà de 80 jours, représentant les ions non disponibles pour la plante.

La fraction non labile de Cd et Zn déterminée ainsi correspond à la même fraction déterminée par un isotherme de désorption dans du CaCl_2 0,01M [Degryse and Smolder, 2005].

IV-B-2- Production de biomasse et teneurs en métaux des végétaux

Lors de la récolte, la masse de matière fraîche est déterminée pour les parties aériennes, ainsi que la teneur en eau (pesée avant et après 48 h à 75°C) des parties aériennes et racinaires. Les teneurs en métaux dans les végétaux sont également déterminées.

Les teneurs en métaux dans les végétaux sont déterminées de la manière suivante. Après lavage puis séchage pendant 48 h à 75°C, les végétaux sont broyés dans un mortier en agate [Schwartz *et al.*, 2001]. Une prise d'essai de 0,5 g de MS est ensuite attaquée par 8 mL HNO_3 et 2 mL H_2O_2 , et minéralisée au four micro-ondes, type CEM (Mars 5) [Sterckeman *et al.*, 2004]. Après filtration sur papier filtre sans cendres Prolabo (filtration moyenne), puis ajustement dans une fiole de 25 mL avec HNO_3 [0,1 M], les métaux sont analysés par plasma à couplage inductif (ICP) ou absorption atomique (AA). Tous les réactifs sont de qualité Normapur (Prolabo) pour analyses de traces.

Le facteur de bio-concentration (BCF), rapport entre la teneur en métal du végétal et celle du sédiment est ensuite calculé pour chaque espèce [McGrath and Zhao, 2003].

IV-B-3- Précaution d'usage et notation

Tout le matériel en contact avec les solutions utilisées est décontaminé par trempage dans HNO_3 5% pendant 12 h suivi d'un double rinçage à l'eau distillée.

Pour les dosages, la limite de détection est notée l_d , la limite de quantification est notée l_q . Lorsqu'une mesure n'a pas été effectuée (les plantes n'ont pas poussé par exemple), elle est notée ND (non déterminé). Les seuils de détection et de quantification de chacun des protocoles sont calculés suivant la définition de l'IUPAC (union internationale de chimie pure appliquée). La formule est la suivante :

$$X = mI + k \cdot S$$

où X est la plus petite valeur du signal acceptable, S la déviation standard, c'est à dire l'écart-type pour un minimum de 30 mesures et m la moyenne des mesures effectuées sur des blancs (10 à 20 mesures). K est un coefficient qui prend les valeurs suivantes : $k=3$ pour la limite de détection [Baffi *et al.*, 2002] (notée l_d) et $k=10$ pour la limite de quantification (notée l_q). Lors de nos mesures, la relation entre le signal et la concentration étant linéaire, nous pouvons appliquer le calcul précédent directement aux concentrations.

IV-B-4- Analyse des résultats

IV-B-4-a- Analyse statistique

Le traitement statistique des données est effectué à l'aide du logiciel Statistica©, version 6, avec un risque de première espèce de 0,05%. Lors des comparaisons deux à deux, un test non paramétrique (Mann-Whitney) ou un test paramétrique (ANOVA) sont utilisés. Les résultats présentés s'appuient sur les tests paramétriques lorsque les hypothèses de normalité et d'égalité des variances sont vérifiées et sur les tests non paramétriques dans le cas contraire.

IV-B-4-b- Mise en évidence de pollution

La mise en évidence d'une pollution d'origine anthropique ne peut être faite uniquement en comparant les teneurs totales des sédiments à des valeurs seuils, sans tenir compte des valeurs du fond géochimique [Baize, 2000]. Parallèlement, une normalisation, basée sur la corrélation entre les éléments en traces et un élément naturellement présent, Al ou Fe permet d'estimer la part anthropique de la teneur des éléments en traces des sédiments [Svete *et al.*, 2001]. A partir de la mesure des teneurs totales en Al et en Fe, le facteur d'enrichissement géochimique par rapport à chacun de ces métaux est calculé. Le facteur d'enrichissement (FE_y) par rapport à l'élément y est défini comme suit :

$$FE_y = ([\text{Elément trace}]/[y])_{\text{sédiment}} / ([\text{Elément trace}]/[y])_{\text{fond géochimique}}$$

Un enrichissement en un élément en traces est mis en évidence, si le facteur d'enrichissement correspondant est supérieur à 1,3 lorsque l'on dispose des valeurs du fond géochimique local (Sterckeman, communication personnelle), et sinon lorsque FE est supérieur à 10. Pour des sites du Nord-Pas-de-Calais, les valeurs du fond géochimiques utilisées correspondent aux moyennes mesurée sur 758 horizons de sols [Sterckeman, 2004] soit 40,5 g.kg⁻¹ pour Al et respectivement 0,26 ; 57,5 ; 12,8 ; 25 ; 23,2 ; 59,7 mg.kg⁻¹ pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn, et 24,6 g.kg⁻¹ pour Fe. Pour les autres sites, les valeurs du fond géochimiques utilisées correspondent aux valeurs indiquées par Wedepohl [1995] pour la partie supérieure de la croûte continentale soit 77,4 g.kg⁻¹ pour Al et respectivement 0,10 ; 35 ; 14,3 ; 18,6 ; 17 ; 52 mg.kg⁻¹ pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn, et 30,89 g.kg⁻¹ pour Fe.

**Chapitre V : Caractérisation de différents sites de dépôts
de sédiments de curage en France**

Chapitre V : Caractérisation de différents sites de dépôts de sédiments de curage en France

Différents contaminants chimiques rejetés dans l'environnement s'accumulent dans les sédiments. La sédimentation peut induire des besoins de curage, notamment lorsqu'elle entrave la navigation. Les sédiments curés peuvent être laissés en eau (clapage, dépôt en gravière), utilisés en ingénierie environnementale ou encore déposés sur des sites de dépôt terrestre. Dans la pratique, pour les 6 millions de m³ de sédiments dragués annuellement dans les eaux continentales en France, 70% sont mis en dépôts (en eau ou sec), 10% sont valorisés en travaux publics, 7% sont épandus sur des terres agricoles et 3% clapés, utilisés en remblais divers ou et traités [Carpentier *et al.*, 2002]. Dans le cas d'un dépôt proche d'un cours d'eau ou d'un canal, les polluants peuvent être transférés aux sols environnants, à l'eau superficielle ou souterraine [Bedell *et al.*, 2003]. Les végétaux, via leurs systèmes racinaires, peuvent jouer un rôle dans le devenir des polluants des matrices contaminées [Adriano *et al.*, 2004].

Différentes études de sites de dépôts terrestres des sédiments de curage ont été menées, principalement aux USA [Beyer *et al.*, 1990] et en Belgique [Vandecasteele *et al.*, 2002]. Peu d'études générales concernant ces sites ont cependant été conduites en France. Une connaissance de la situation actuelle des dépôts de sédiments en France est élaborée à travers une approche de terrain via la visite de sites de dépôts d'âges et de localisations variés.

Plusieurs sites français de dépôt de sédiments sont visités afin de dégager leurs caractéristiques pédologiques et botaniques. L'objectif est de déterminer les principales caractéristiques physico-chimiques des sédiments déposés liés à la dynamique des métaux et d'approcher leur effet sur la végétation suivant des critères de présence, de teneurs en polluants et de morphologie du système racinaire. Des échantillons de sédiments et de végétaux sont prélevés sur 10 sites contrastés et leurs teneurs en plusieurs métaux sont dosées.

V-A- Conditions expérimentales

Les dix sites présentés dans le chapitre V ont été visités et décrits. Pour chacun d'eux, il a été relevé : la date de l'épandage, la nature et l'épaisseur des sédiments mis en place. Des données concernant deux sédiments portuaires maritimes encore en place sont également collectées. Les sédiments portuaires proviennent de la rade de Toulon (L) et du port de Boulogne (D). Ils ont été prélevés à l'aide d'une benne Van Veen de 10 L sur les 20/30 premiers centimètres du dépôt. A Toulon, les prélèvements étaient sous 3 m d'eau, à Boulogne (bassin Carnot) ils étaient sous 8 m d'eau. Ils ont de plus été soumis à des analyses chimiques et à une étude minéralogique. Ces deux échantillons sont étudiés dans le cadre du programme de recherche LITEAU (BRGM).

Les visites de sites sont réalisées durant les mois d'avril et mai 2003. Une approche de terrain consiste en l'ouverture de fosses d'observation (1x1x1 m³) sur des zones homogènes en terme de végétation. Sur chaque site, deux ou trois fosses (F1, F2 et F3) sont creusées, dont une sur un secteur non végétalisé (lorsqu'un tel espace existe), et deux sur des zones végétalisées. Des prélèvements de sédiments sont réalisés en surface pour analyses.

V-A-1- Caractérisation des sédiments

De la même manière que pour des profils de sols, les profils de sédiments sont décrits pour chaque fosse. Les horizons sont identifiés et caractérisés par des critères descriptifs. Des échantillons de l'horizon de surface, colonisé par les racines et des horizons plus profonds, sont prélevés. L'horizon de surface de chaque site est analysé par le laboratoire d'analyse de l'INRA d'Arras. La granulométrie des sédiments, leur pH à l'eau, le rapport C organique sur

N total, le calcaire total, la CEC, les bases échangeables (teneurs en Ca, Mg, K et Na échangeables à la cobaltihexamine), le P assimilable (Olsen), les teneurs totales en Cd, Cr, Zn et Ni, ainsi que la conductivité totale sont déterminés après séchage à l'air et tamisage à 2 mm. La densité apparente ainsi que la porosité totale sont également mesurées pour la couche de surface de chaque fosse.

A partir de l'analyse granulométrique, le coefficient d'uniformité (C_u) est calculé à partir de la formule suivante :

$$C_u = D_{60}/D_{10}$$

où D_x représente l'ouverture du tamis au travers duquel x% du poids des grains passe.

Le coefficient d'uniformité permet de qualifier la répartition de la distribution granulométrique d'uniforme ($C_u < 2$) ou de discontinue ($C_u > 2$).

Les humidités caractéristiques et plus particulièrement les capacités au champs des différents sédiments sont déterminées. Les sédiments, séchés à l'air et tamisés (2 mm), sont portés à saturation en eau pendant 12 h par remontée capillaire. Une pression est ensuite appliquée pendant une durée de 24 h. Deux valeurs de pF sont testées : 2 et 4,2 qui correspondent aux pressions suivantes : 0,1 et 15 bars. L'application de ces deux pressions permet de déterminer la capacité de réservoir en eau pour les plantes du sol [McKeague *et al.*, 1984; Duchaufour, 2001].

V-A-2- Inventaire et caractérisation de la végétation du site

Lors des visites des sites, des individus de chaque espèce végétale présente sont prélevés et identifiés. Le profil racinaire est élaboré à partir de la présence ou l'absence de racines dans les mailles ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) d'une grille placée sur le côté de la fosse décrite. La densité racinaire est évaluée à 60 cm de profondeur (profondeur habituelle d'enracinement en sol agricole) comme étant le nombre de mailles compris entre 58 et 60 cm ayant au moins une racine (sur les 30 mailles de cette profondeur). Une densité cumulée sur les 60 premiers centimètres regroupe les observations sur les 900 carrés de 0 à 60 cm de profondeur.

Les teneurs en Cd et Zn dans les végétaux sont déterminées. Ce sont les métaux le plus fréquemment à l'origine de pollution dans le cas des dépôts de sédiments [Vandecasteele *et al.*, 2002].

V-B- Etude des sites de dépôts

V-B-1- Caractérisation des sédiments

Les observations réalisées grâce aux fosses permettent de mettre en évidence une morphologie des dépôts : les profils observés sont le plus souvent constitués d'une superposition de différents apports, comme illustré par la figure V-1. Selon Mathieu et Pieltain [1997], les sédiments étudiés présentent des textures variées allant du sable au limon moyen et à l'argile lourde, avec une prédominance des textures limoneuses (Tableau V-1). Le calcul du coefficient d'uniformité (ou de Hazen) permet de qualifier la texture des sédiments de discontinue. Les sédiments étudiés présentent un pH moyen de 8 (Tableau V-5), il varie de neutre à très basique avec des valeurs comprises entre 7 à 9 unités pH (Tableau V-1), ces valeurs concordent avec les pH mesurés par Vandecasteele *et al.* [2003] sur 131 sols dérivés de sédiments en Belgique. La teneur en CaCO_3 des sédiments étudiés permet de les qualifier de modérément calcaires à très fortement calcaires, comme le constatent également Tack *et al.* [1996] sur des sites de dépôt de sédiments en Belgique. La teneur en P assimilable Olsen moyenne est de $0,19 \text{ g.kg}^{-1}$ avec des valeurs allant de $0,01$ à $0,49 \text{ g.kg}^{-1}$. Ces teneurs sont élevées (A, D, H) voir très élevées (B, C, E, F, G et K) sauf pour les sédiments I et J (très faible) et le sédiment L (satisfaisant) (Louis Florentin, communication personnelle).



F

G

K

Figure V-1 : Exemple de profil observé dans les sites de dépôts de sédiments.

Le carbone organique présente des concentrations comprises entre 22,7 et 111,6 g.kg⁻¹ avec une moyenne de 63,7 g.kg⁻¹. Ces valeurs sont dans la même gamme que les valeurs variant de 14 à 62 g.kg⁻¹ relevées sur des sites de dépôts de sédiments en Belgique par Vandecasteele *et al.* [2002]. La teneur en N est comprise entre 0,2 et 6,8 g.kg⁻¹ avec une moyenne de 2,7 g.kg⁻¹, le rapport C/N variant de 9 à 180 avec une valeur moyenne de 39,3. La conductivité a une valeur moyenne de 5,6 mS.cm⁻¹ et varie de 0,2 à 28,2 mS.cm⁻¹. A l'exception des sédiments D et L qui sont salés, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Vandecasteele *et al.* [2005], qui mesurent des conductivités allant de 0,23 à 2,37 mS.cm⁻¹ pour des sols Belges dérivés de dépôts de sédiments. Comme constaté pour les sols dérivés de dépôts de sédiment par Vandecasteele *et al.* [2002], la teneur en CaCO₃ est supérieure à 4 %, de même la conductivité est supérieure à 0.4 mS.cm⁻¹ sauf dans le cas des sédiments H, I et K. Pour le site I, la forte proportion de sable explique probablement cette observation.

Tableau V-1 : Caractéristiques générales des sédiments prélevés.

| Site | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | |
|--|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| pH eau | 8,3 | 7,9 | 7 | 8,5 | 9 | 7,2 | 7,8 | 8,2 | 8,8 | 8,1 | 7,4 | 8,3 | |
| Calcaire total (g.kg ⁻¹) | 346 | 58 | 177 | 307 | 346 | 120 | 199 | 514 | 309 | 329 | 97 | 193 | |
| P Olsen (g.kg ⁻¹) | 0,108 | 0,286 | 0,155 | 0,095 | 0,311 | 0,479 | 0,228 | 0,090 | 0,029 | 0,013 | 0,491 | 0,038 | |
| C organique (g.kg ⁻¹) | 55,2 | 33,3 | 80,9 | 22,7 | 74,4 | 111,6 | 96,2 | 93,4 | 39,6 | 48,8 | 60,5 | 47,8 | |
| N (g.kg ⁻¹) | 1,34 | 1,54 | 2,07 | 2,51 | 3,91 | 6,82 | 2,7 | 2,74 | 0,22 | 1,01 | 4,01 | 3,85 | |
| C/N | 41 | 22 | 39 | 9 | 19 | 16 | 36 | 34 | 180 | 48 | 15 | 12 | |
| Conductivité totale (mS.cm ⁻¹) | 4,17 | 0,47 | 2,06 | 28,2 | 0,51 | 1,89 | 0,74 | 0,17 | 0,25 | 1,64 | 0,19 | 26,99 | |
| Granulométrie | Argiles (g.kg ⁻¹) | 295 | 199 | 146 | 399 | 262 | 262 | 222 | 258 | 52 | 342 | 166 | 450 |
| | Limons (g.kg ⁻¹) | 426 | 405 | 764 | 468 | 279 | 639 | 563 | 297 | 82 | 626 | 742 | 421 |
| | Sables (g.kg ⁻¹) | 279 | 396 | 90 | 133 | 459 | 99 | 215 | 445 | 866 | 32 | 92 | 129 |
| | Texture | L A-S | L S-A | L m | A L | L S-A | L A | L A-S | L A-S | S | A L | L m | A L / A lourde |

L A-S : limon argilo-sableux, L S-A : limon sablo-argileux, L m : limon moyen, A L : argile limoneuse, L A : limon argileux, S : sable, A : argile.

Les teneurs en métaux totaux des sédiments présentent des valeurs contrastées (Tableau V-2). Certains sites ont des teneurs près de 33 000 fois supérieures à d'autres (cas du Cd) avec pour l'ensemble des métaux une concentration qui varie au minimum du simple au triple. Les teneurs en d'autres métaux sont parfois très élevées, comme pour le site C qui contient environ 20 % de métaux au total. Les valeurs obtenues ici sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour un sédiment frais de la Scarpe inférieure par Vauléon *et al.* [2001] : 6600 mg de Zn, 760 mg de Pb et 190 mg de Cd par kg de sédiment ou Bedell *et al.* [2003] pour des sédiments frais de l'est de la France : de 145 à 12 220 mg de Zn, de 24 à 99,3 mg de Pb, 0,5 à 7,8 mg de Cd, 1,9 à 22,2 mg de Cr, 24,7 à 740 mg de Cu et 33,2 à 73,2 mg de Ni par kg de sédiment sec. Le sédiment H est le moins contaminé par les métaux. A l'inverse les sédiments C et B sont les plus contaminés.

Tableau V-2 : Teneur en métaux totaux des sédiments. (mg.kg⁻¹ de MS)

| Site | Fe | Al | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|------|--------|--------|--------|-------|-------|------|--------|--------|
| A | 22 300 | 44 400 | 1,0 | 53,1 | 43,2 | 24,7 | 54 | 106,6 |
| B | 51 800 | 84 600 | 3,6 | 130,9 | 147,6 | 88,5 | 734 | 963,5 |
| C | 42 800 | 30 000 | 5669,4 | 104,7 | 437,7 | 32,8 | 114013 | 76198 |
| D | 21 300 | 32 400 | 31,6 | 50,7 | 69,5 | 15,8 | 714 | 8358,6 |
| E | 16 100 | 37 100 | 2,5 | 41,3 | 31,3 | 18,3 | 67 | 117,2 |
| F | 24 800 | 43 800 | 7,0 | 79,9 | 567,1 | 47,2 | 432 | 1753 |
| G | 19 500 | 38 800 | 3,7 | 62,7 | 200 | 36,5 | 360 | 1137,6 |
| H | 24 800 | 37 200 | 1,1 | 48,9 | 35,4 | 26,9 | 39 | 158,3 |
| I | 9 900 | 24 300 | 0,2 | 25,2 | 4,4 | 10,1 | 14 | 28,6 |
| J | 30 400 | 58 100 | 0,3 | 62,1 | 21,6 | 37,7 | 39 | 88,6 |
| K | 17 400 | 33 700 | 14,8 | 60,3 | 79,7 | 29,9 | 365 | 876,6 |
| L | 26 300 | 54 200 | 0,4 | 62,6 | 233,8 | 27,8 | 121 | 284,8 |

Le calcul de FE a permis de mettre en évidence une pollution en Ag, As, Sb, Cd et Pb dans les sédiments de la Vistule en Pologne avec une normalisation par rapport à l'Yb [Szefer *et al.*, 1999] ou en Cu et Zn dans ceux du sud-ouest de Taiwan en normalisant par rapport à Fe [Lee *et al.*, 1998]. Lee *et al.* [1998] concluent à la pertinence de l'utilisation de la normalisation par rapport à Fe afin de caractériser les sédiments marins pollués.

Le calcul de FE par rapport à Al permet de détecter une anomalie en Cd, Cu, Pb et Zn pour les sites F, G et K (FE>1,3) et D (FE>10), ainsi qu'une suspicion en ce qui concerne Cr (1,3>FE>1,1) pour les sites F, G et K et D (FE>3). Cette teneur élevée en Cr est confirmée par le calcul de FE par rapport à Fe pour les sites F, G et K. Les sites F, G et K présentant par ailleurs une augmentation de leur teneur en Ni (Tableau V-3). Le site C présente une pollution pour l'ensemble des métaux étudiés. Les sites A, B, E et H présentent un enrichissement en Cd et une légère hausse de la teneur en Cu, les sites I, J et L présentent une légère hausse de leur teneur en Cd, le site L présente une pollution en Cu. Les sites A, B, H et L présentent une légère augmentation de leur teneur en Cr ; les sites H, B et J sont faiblement contaminés en Ni. Les sites A, E, H, I et J sont légèrement enrichis en Pb, les sites B et L présentant une pollution plus marquée par ce métal. Les teneurs en Zn des sites A, E, H et L présentent une légère augmentation, hausse plus importante pour le site B. L'ensemble de ces résultats est confirmé par le calcul de FE par rapport à Fe, sauf dans les cas de Cr et Ni pour le site C, de Cu pour le site D et de Pb pour le site L.

La CEC varie de 2,6 à 28,6 cmol+.kg⁻¹ avec une valeur moyenne de 17,7 cmol+.kg⁻¹ (Tableaux V-4 et V-5). Les teneurs en bases échangeables sont telles que les complexes absorbants des sédiments sont tous saturés. Les teneurs en Al, Fe et Mn lors de l'extraction à la cobaltihexamine sont en dessous des seuils de détection analytique sauf pour Mn dans l'échantillon du sédiment C dont la teneur est 0,025 cmol+.kg⁻¹.

Tableau V-3 : Facteur d'enrichissement en métaux des sédiments par rapport à Al.

| Site | Fe | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|------|-----|-------|-----|------|-----|-------|-------|
| A | 1,3 | 16,6 | 2,6 | 5,3 | 2,3 | 5,6 | 3,6 |
| B | 1,5 | 32,2 | 3,4 | 9,4 | 4,4 | 39,5 | 17,0 |
| C* | 2,3 | 29437 | 2,5 | 46,2 | 1,8 | 6634 | 1723 |
| D | 1,6 | 740 | 3,5 | 11,6 | 2,0 | 100,4 | 384,2 |
| E | 1,1 | 51,6 | 2,5 | 4,6 | 2,1 | 8,2 | 4,7 |
| F* | 0,9 | 25,0 | 1,3 | 41,0 | 1,7 | 17,2 | 27,2 |
| G* | 0,8 | 14,9 | 1,1 | 16,3 | 1,5 | 16,2 | 19,9 |
| H | 1,7 | 22,4 | 2,9 | 5,2 | 3,0 | 4,8 | 6,3 |
| I | 1,0 | 5,4 | 2,3 | 1,0 | 1,7 | 2,7 | 1,8 |
| J | 1,3 | 4,3 | 2,4 | 2,0 | 2,7 | 3,1 | 2,3 |
| K* | 0,9 | 68,5 | 1,3 | 7,5 | 1,4 | 18,9 | 17,6 |
| L | 1,2 | 4,9 | 2,6 | 23,4 | 2,1 | 10,2 | 7,8 |

Les cases colorées (grisée) correspondant à des FE supérieurs à 1,3 pour les sites du Nord-Pas-de-Calais (*) et à 10 pour les autres sites, donc à une mise en évidence de pollution.

Tableau V-4 : Capacité d'échange ($\text{cmol}+\text{kg}^{-1}$), bases échangeables ($\text{cmol}+\text{kg}^{-1}$) et taux de saturation (%).

| Site | CEC | Calcium | Magnésium | Potassium | Sodium | Taux de saturation |
|------|------|---------|-----------|-----------|--------|--------------------|
| A | 16,4 | 18,06 | 7,71 | 1,4 | 13,63 | Saturé |
| B | 16,6 | 15,91 | 1,42 | 0,3 | 0,12 | Saturé |
| C | 13,8 | 28,60 | 0,60 | 0,23 | 0,05 | Saturé |
| D | 15,1 | 9,09 | 28,08 | 4,37 | 129,59 | Saturé |
| E | 19,4 | 10,72 | 4,62 | 2,08 | 3,15 | Saturé |
| F | 23,6 | 39,06 | 0,78 | 0,38 | 0,12 | Saturé |
| G | 16,6 | 19,06 | 0,38 | 0,32 | 0,05 | Saturé |
| H | 23,1 | 21,21 | 0,99 | 0,42 | 0,03 | 0,98 |
| I | 2,6 | 4,14 | 0,36 | 0,2 | 0,06 | Saturé |
| J | 16,3 | 25,66 | 3,13 | 0,18 | 0,66 | Saturé |
| K | 20,9 | 19,21 | 0,81 | 0,63 | 0,05 | 0,99 |
| L | 28,2 | 12,76 | 31,98 | 4,29 | 128,69 | Saturé |

Une grande variabilité inter-site peut par ailleurs être constatée (Tableau V-5) tant sur les caractéristiques agronomiques des sédiments prélevés que sur leurs teneurs en métaux. Cette variabilité inter-site est également observée au niveau des densités apparentes et des porosités des sédiments. La densité apparente varie en effet de 0,3 à 1,3 (Tableau V-6). Pour des saprolites (granites altérés), la densité apparente observée varie de 1,33 à 2,55 [Sequeira Braga *et al.*, 2002], pour un sol sédimentaire, plus proche des sédiments observés ici, la densité apparente varie entre 1 et 1,6 [Brahya *et al.*, 2000]. Pour le site K, la fosse 2 présente une densité apparente moindre que celle de la fosse 1, ce qui peut expliquer la plus grande profondeur d'enracinement constatée sur la fosse 2 par rapport à la fosse 1. Ceci est éventuellement à mettre en relation avec la technique utilisée lors du dragage, le mode de mise en place influant sur la porosité des sols anthropiques [Beaudet-Vidal *et al.*, 1998]. Aucune fosse ne présente de densité apparente supérieure à $1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, limite au delà de laquelle la croissance racinaire n'est généralement plus possible [Burden and Sims, 1999].

Une variabilité inter-site se retrouve également sur les réserves en eau utile des sédiments, qui varient de 6,4 à 42,5 % de la MS (Tableau V-7). Le site I présente la réserve en eau utile la plus faible, alors que les sites C, F, K et L présentent les réserves en eau utile les plus élevées. Une variabilité intra-site est également constatée. Par exemple, la densité

apparente varie pour le site E de 0,5 à 0,8. Au sein d'un dépôt, la répartition granulométrique est hétérogène ; lors de la mise en place des sédiments les sables s'accumulent près du déversoir tandis que les limons se répartissent sur le reste du dépôt [Vervaeke *et al.*, 2001; Vandecasteele *et al.*, 2002]. Aucune différenciation d'horizon ne semble apparaître suite aux dépôts, le profil pédologique constituant un empilement des différents matériaux de phases successives de dépôts.

Tableau V-5 : Variabilité des caractéristiques des sédiments (n=12).

| | Moyenne | Médiane | Minimum | Maximum | Premier Quartile | Dernier Quartile | Ecart type |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|----------|------------------|------------------|------------|
| pH eau | 8,0 | 8,2 | 7,0 | 9,0 | 7,6 | 8,4 | 0,6 |
| Calcaire total (g.kg ⁻¹) | 249,6 | 253,0 | 58,0 | 514,0 | 148,5 | 337,5 | 131,2 |
| P Olsen (g.kg ⁻¹) | 0,19 | 0,13 | 0,01 | 0,49 | 0,06 | 0,30 | 0,17 |
| C organique (g.kg ⁻¹) | 63,7 | 57,8 | 22,7 | 111,6 | 43,7 | 87,1 | 27,6 |
| N (g.kg ⁻¹) | 2,7 | 2,6 | 0,2 | 6,8 | 1,4 | 3,9 | 1,8 |
| C/N | 39,3 | 27,9 | 9,0 | 180,0 | 15,7 | 40,1 | 46,1 |
| Conductivité (mS.cm ⁻¹) | 5,6 | 1,2 | 0,2 | 28,2 | 0,4 | 3,1 | 10,3 |
| CEC (cmol+.kg ⁻¹) | 17,7 | 16,6 | 2,6 | 28,2 | 15,7 | 22,0 | 6,3 |
| Ca (cmol+.kg ⁻¹) | 18,6 | 18,6 | 4,1 | 39,1 | 11,7 | 23,4 | 9,4 |
| Mg (cmol+.kg ⁻¹) | 6,7 | 1,2 | 0,4 | 32,0 | 0,7 | 6,2 | 11,1 |
| K (cmol+.kg ⁻¹) | 1,2 | 0,4 | 0,2 | 4,4 | 0,3 | 1,7 | 1,6 |
| Na (cmol+.kg ⁻¹) | 23,0 | 0,1 | 0,0 | 129,6 | 0,1 | 8,4 | 49,7 |
| Fer (g.100g ⁻¹) | 2,6 | 2,4 | 1,0 | 5,2 | 1,8 | 2,8 | 1,2 |
| Al (g.100g ⁻¹) | 4,3 | 3,8 | 2,4 | 8,5 | 3,3 | 4,9 | 1,6 |
| Pb (mg.kg ⁻¹) | 9746,1 | 240,4 | 14,3 | 114013,0 | 46,7 | 573,0 | 32836,6 |
| Cd (mg.kg ⁻¹) | 478,0 | 3,1 | 0,2 | 5669,4 | 0,7 | 10,9 | 1634,9 |
| Cr (mg.kg ⁻¹) | 65,2 | 61,2 | 25,2 | 130,9 | 49,8 | 71,3 | 28,5 |
| Cu (mg.kg ⁻¹) | 155,9 | 74,6 | 4,4 | 567,1 | 33,4 | 216,9 | 179,3 |
| Ni (mg.kg ⁻¹) | 33,0 | 28,9 | 10,1 | 88,5 | 21,5 | 37,1 | 20,2 |
| Zn (mg.kg ⁻¹) | 7506,0 | 580,7 | 28,6 | 76198,0 | 111,9 | 1445,3 | 21755,1 |
| Pmax d'enracinement (cm) | 80 | 75 | 32 | 130 | 54 | 108 | 34 |

Tableau V-6 : Caractéristiques physiques des couches de surface des dépôts.

| Lieu | Fosse | Densité apparente (sèche) | Porosité totale (cm ³ .g ⁻¹) $\Phi_t=1-(\rho_b/\rho_p)$ avec $\rho_p=2.6 \text{ g.cm}^{-3}$ |
|------|-------|---------------------------|---|
| A | F1 | 1,1 | 0,6 |
| A | F2 | 1,2 | 0,5 |
| A | F3 | 1,2 | 0,5 |
| B | F1 | 0,7 | 0,7 |
| B | F2 | 0,8 | 0,7 |
| B | F3 | 0,7 | 0,7 |
| C | F1 | 0,7 | 0,7 |
| C | F2 | 0,6 | 0,8 |
| E | F1 | 0,8 | 0,7 |
| E | F2 | 0,5 | 0,8 |
| E | F3 | 0,7 | 0,7 |
| F | F1 | 0,6 | 0,8 |
| F | F2 | 0,7 | 0,7 |
| G | F1 | 0,6 | 0,8 |
| G | F2 | 0,8 | 0,7 |

| Lieu | Fosse | Densité apparente (sèche) | Porosité totale ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) $\Phi_t = 1 - (\rho_b/\rho_p)$ avec $\rho_p = 2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|--------------------|-------|---------------------------|--|
| G | F3 | 0,8 | 0,7 |
| H | F1 | 1,0 | 0,6 |
| H | F2 | 0,8 | 0,7 |
| H | F3 | 1,0 | 0,6 |
| I | F1 | 0,9 | 0,6 |
| I | F2 | 1,0 | 0,6 |
| I | F3 | 0,8 | 0,7 |
| J | F1 | 0,9 | 0,6 |
| J | F2 | 1,3 | 0,5 |
| K | F1 | 0,6 | 0,8 |
| K | F2 | 0,3 | 0,9 |
| Moyenne | | 0,8 | 0,7 |
| Premier quartile | | 0,7 | 0,6 |
| Troisième quartile | | 1 | 0,7 |

Tableau V-7 : Humidités caractéristiques des différents sédiments (en % massique).

| Sédiment | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| Capacité au champ | 33,6 | 29,7 | 68 | 67,9 | 36,3 | 71,2 | 60,5 | 35,8 | 8,6 | 34,5 | 59,5 | 72,9 |
| Réserve en eau utile | 16,7 | 17 | 40,5 | 26,4 | 17,5 | 39 | 29,1 | 20 | 6,4 | 21,5 | 42,6 | 43 |

V-B-2- Observations de la végétation

La liste des espèces végétales répertoriées sur les sites de dépôts permet de mettre en évidence la présence de différentes familles dont par exemple des Brassicacées, des Poacées, des Apiacées, des Fabacées, des Acéracées (Tableau V-8). Par ailleurs, des espèces considérées comme des colonisatrices spontanées observées dans le cadre de notre étude sont également mentionnées dans d'autres études de sites de dépôts de sédiments, telle que *Salix* sp. (présent sur la moitié des sites étudiés) [Tack *et al.*, 1999], *Sambucus nigra* [Vandecasteele *et al.*, 2002], ou *Urtica* sp. [Tack *et al.*, 1998; Vauléon *et al.*, 2001]. Des espèces colonisatrices des anciens sites miniers fortement pollués comme *Rumex* sp. et *Juncus* sp. sont également présentes [Freitas *et al.*, 2004].

Tableau V-8 : Liste des espèces végétales répertoriées sur les sites de dépôt de sédiments.

| Genre espèce | Famille | Nombre de site d'observations |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| <i>Arabidopsis</i> sp. | Brassicacées | 1 |
| <i>Arctium</i> sp. | Astéracées | 2 |
| <i>Arenaria</i> sp. | Caryophyllacées | 1 |
| <i>Arundo donax</i> | Poacées | 1 |
| <i>Avena sterilis</i> | Poacées | 1 |
| <i>Brassica napus oleifera</i> | Brassicacées | 1 |
| <i>Buddleja davidii</i> | Buddlejacées | 1 |
| <i>Cardaminopsis</i> sp. | Brassicacées | 1 |
| <i>Carex paniculata</i> | Cyperacées | 1 |
| <i>Carex</i> sp. | Cyperacées | 1 |
| <i>Carex</i> sp. | Cyperacées | 2 |
| <i>Chardon</i> | Astéracées | 1 |
| <i>Chenopodium</i> sp. | Chenopodiacées | 1 |
| <i>Convolvulus</i> sp. | Convolvulacées | 1 |

| Genre espèce | Famille | Nombre de site d'observations |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <i>Cornus mas</i> | Cornacées | 1 |
| <i>Cornus sanguinea</i> | Cornacées | 1 |
| <i>Corylus avellana</i> | Betulacées ou Corylacées | 1 |
| <i>Dipsacus fullonum</i> | Dipsacées | 1 |
| <i>Epilobium hirsutum</i> | Onagracées | 1 |
| <i>Equisetum arvense</i> | Equisetacées | 1 |
| <i>Eupatorium cannabinum</i> | Astéracées | 2 |
| <i>Filipendula ulmaria</i> | Rosacées | 1 |
| <i>Galium aparine</i> | Rubiacées | 4 |
| <i>Galium</i> sp. | Rubiacées | 4 |
| <i>Geranium pyrenaicum</i> | Géraniacées | 1 |
| <i>Glechoma hederacea</i> | Lamiacées | 1 |
| <i>Hedera helix</i> | Araliacées | 1 |
| <i>Heracleum sphondylium</i> | Apiacées | 1 |
| <i>Hordeum</i> sp. | Poacées | 1 |
| <i>Humulus lupulus</i> | Cannabacées | 1 |
| <i>Iris pseudacorus</i> | Iridacées | 2 |
| <i>Juncus</i> sp. | Joncacées | 1 |
| <i>Lychnis</i> | Caryophyllacées | 1 |
| <i>Lycopus europeus</i> | Lamiacées | 1 |
| <i>Lythrum salicaria</i> | Lythracées | 4 |
| <i>Matricaria</i> sp. | Astéracées | 3 |
| <i>Minuartia hybrida</i> | Caryophyllacées | 1 |
| <i>Myosotis</i> sp. | Boraginacées | 3 |
| <i>Petasites</i> sp. | Astéracées | 2 |
| <i>Phalaris arundanacea</i> | Poacées | 1 |
| <i>Populus tremula</i> | Salicacées | 1 |
| <i>Potentilla</i> sp. | Rosacées | 1 |
| <i>Ranunculus repens</i> | Renonculacées | 1 |
| <i>Ranunculus</i> sp. | Renonculacées | 1 |
| <i>Robinia pseudo-acacia</i> | Fabacées | 1 |
| <i>Rubus</i> sp. | Rosacées | 1 |
| <i>Rumex</i> sp. | Chenopodiacées | 2 |
| <i>Salicornia</i> sp. | Chenopodiacées | 1 |
| <i>Salix</i> sp. | Salicacées | 5 |
| <i>Sambucus</i> sp. | Caprifoliacées | 1 |
| <i>Sambucus nigra</i> | Caprifoliacées | 1 |
| <i>Silene latifolia</i> | Caryophyllacées | 1 |
| <i>Solanum dulcamara</i> | Solanacées | 1 |
| <i>Sparganium</i> sp. | Sparganiacées | 2 |
| <i>Symphytum</i> sp. | Boraginacées | 1 |
| <i>Tamarix</i> sp. | Tamaricacées | 1 |
| <i>Tanacetum vulgare</i> | Astéracées | 1 |
| <i>Tussilago farfara</i> | Astéracées | 1 |
| <i>Typha latifolia</i> | Typhacé | 1 |
| <i>Urtica</i> sp. | Urticacées | 5 |

La profondeur maximale d'enracinement varie fortement suivant le site (de 32 à 130 cm), ainsi que le pourcentage de présence racinaire entre 58 et 60 cm (de 0 à 77 %) et le pourcentage cumulé de présence racinaire à 60 cm (de 8 à 70 %) (Tableau V-9). Les plantes

développées sur les sites J et K présentent les systèmes racinaires les plus profonds. Le site B présente les plus faibles profondeurs maximales d'enracinement, de l'ordre de 30 cm. Pour les sites A et E, la profondeur maximale d'enracinement se situe entre 40 et 60 cm. Le pourcentage de présence racinaire à 60 cm est nul pour 13 des 26 observations et est élevé pour les fosses du site J (40 et 77 %). Le site J a par ailleurs le pourcentage cumulé de présence racinaire à 60 cm le plus élevé (93 %) alors que le site G présente la valeur la plus faible (8,2 %). Ces observations concordent avec celles de Ragab [1995] qui constate que les racines d'une prairie pâturée par des moutons se situent dans les 40 premiers centimètres du sol et celles de Crow *et al.* [2004] qui déterminent une profondeur maximale d'enracinement de 1,3 m sur 7 sites végétalisés avec des saules et des peupliers. Il y a donc une interface sédiment/plante ou rhizosphère dans tous les sites qui est néanmoins présente dans des proportions très variables. Outre la variabilité inter-site constatée, une variabilité intra-site peut être mise en évidence. Par exemple, la profondeur maximale d'enracinement varie de 24 à 78 cm pour le site G et de 38 à 120 cm pour le site H (Tableau V-9), le pourcentage cumulé de présence racinaire à 60 cm varie pour le site G de 8,2 à 69,4 %. La variabilité du développement des plantes se manifeste également via la répartition de la couverture végétale sur les différents sites [Ernst, 1988], différentes zones pouvant être identifiées. Sur le site G, une zone est ainsi colonisée par *Salix* sp., une zone présente une végétation herbacée et une troisième zone une végétation éparse constituée de *Matricaria* sp.

Tableau V-9 : Observations des systèmes racinaires sur les différentes fosses et densités racinaires à 60 cm de profondeur.

| Site | Fosse | Profondeur maximale (cm) | Densité racinaire | |
|------|-------|--------------------------|-------------------|---------------------------|
| | | | à 60 cm (%) | cumulée jusqu'à 60 cm (%) |
| A | F2 | 56 | Absence de racine | 27,3 |
| A | F3 | 60 | 3,3 | 43,3 |
| B | F1 | 30 | Absence de racine | 24,3 |
| B | F2 | Pas de végétation | | |
| B | F3 | 32 | 0,0 | 28,7 |
| C | F1 | Pas de végétation | | |
| C | F2 | 72 | 6,7 | 41,0 |
| E | F1 | 54 | Absence de racine | 51,3 |
| E | F2 | 50 | Absence de racine | 51,3 |
| E | F3 | 46 | Absence de racine | 54,1 |
| F | F1 | 40 | Absence de racine | 23,4 |
| F | F2 | 30 | Absence de racine | 36,7 |
| G | F1 | 24 | Absence de racine | 8,2 |
| G | F2 | 44 | Absence de racine | 39,9 |
| G | F3 | 78 | 73,3 | 69,4 |
| H | F1 | 120 | 33,3 | 63,2 |
| H | F2 | 38 | Absence de racine | 46,6 |
| H | F3 | 58 | Absence de racine | 69,1 |
| I | F1 | 72 | 3,3 | 41,1 |
| I | F2 | 102 | 20,0 | 51,6 |
| I | F3 | 34 | Absence de racine | 31,9 |
| J | F1 | 106 | 76,7 | 93,1 |
| J | F2 | 108 | 40,0 | 64,6 |
| K | F1 | 108 | 43,3 | 52,1 |
| K | F2 | 130 | 20,0 | 45,6 |

L'accumulation des métaux dans les tissus des végétaux varie fortement d'un site à l'autre. Ainsi, dans le cas de *Salix* sp., les teneurs en Cd varient de 1,5 mg.kg⁻¹ pour le site K à 34,5 mg.kg⁻¹ pour le site C (Tableau V-10). Les teneurs en Cd et Zn dans les parties aériennes de *Salix* sp. des sites G et K sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Mertens *et al.*[2001] sur des dépôts de sédiments en Belgique, avec de 1 à 6 mg.kg⁻¹ de MS pour le Cd et de 100 à 700 mg.kg⁻¹ de MS pour Zn pour des teneurs des sédiments de 5,3 ± 5,1 mg.kg⁻¹ de Cd et 528 ± 365 mg.kg⁻¹ de Zn, ou par Alvarez *et al.* [2003] sur un ancien site minier qui mesurent des teneurs en Zn dans les feuilles de *Salix atrocinerea* de 717 mg.kg⁻¹.

Pour le site C, les teneurs en Zn et Cd des parties aériennes sont les plus élevées. Cela est probablement lié aux teneurs plus fortes en Cd et Zn du sédiment de ce site avec par exemple 76 200 mg.kg⁻¹ de Zn.

Le facteur de bio-concentration permet d'estimer la fraction disponible du métal pour le végétal considéré sur le site de dépôt et de classer les végétaux en fonction de leur aptitude à accumuler les métaux (Tableau V-10). Le site G semble présenter une disponibilité de Cd et de Zn pour *Salix* sp. supérieure à celle des sites K et C. De même, le site H présente une phytodisponibilité de Cd et de Zn pour *Urtica* sp. supérieure à celle des sites K et F. La variabilité inter-site est ainsi encore mise en évidence, concernant cette fois le statut des métaux vis à vis des plantes au sein des dépôts de sédiments. Les espèces de chacun des végétaux considérés ici n'étant pas déterminées, il peut cependant s'agir d'une variabilité entre espèces.

Urtica sp. pour les sites F, H et K, *Matricaria* sp. sur le site B et *Arabidopsis* sp. sur le site C présentent des teneurs en Zn et en Cd dans leurs racines supérieures à celles de leurs parties aériennes. Le phénomène inverse est décrit pour *Brassica napus oleifera* sur le site E. *Lythrum salicaria* concentre d'avantage de Cd dans ses parties aériennes que dans ses racines mais présente un comportement inverse pour Zn. Par contre, *Chenopodium* sp. concentre plus de Cd dans ses racines que dans ses parties aériennes et présente un comportement opposé pour le Zn.

D'importantes variations sont également observées entre espèces, *Salix* sp. accumule ainsi moins de Cd et de Zn qu'*Arabidopsis* sur le site C, or *Arabidopsis halleri* est connue pour être une espèce hyperaccumulante Cd et Zn [Schwartz *et al.*, 2001]. *Lythrum salicaria* présente une capacité d'accumulation de Zn supérieure à celle d'*Urtica* sp. dans ses parties aériennes et racinaires. Par contre, pour Cd, *Urtica* sp. accumule d'avantage que *Lythrum salicaria* dans ses racines, mais pas dans ses parties aériennes. *Salix* sp. accumule d'avantage Cd et Zn dans ses parties aériennes qu'*Urtica* sp. Pour *Salix* sp., hormis pour Cd sur le site G, aucune situation d'hyperaccumulation des métaux n'est constatée. Ces caractéristiques consistent en un BCF des parties aériennes et un ratio entre les teneurs en métal des feuilles et des racines supérieurs à 1 [McGrath and Zhao, 2003]. Les fortes teneurs en Zn et Cd observées dans les végétaux restent ainsi faibles par rapport aux teneurs des sédiments. Ainsi, sur le site C, *Arabidopsis* sp. présente les teneurs en métaux les plus élevées mais le BCF est de l'ordre de 0,1 compte tenu des concentrations élevées en Zn et Cd dans le sédiment.

Du fait des caractéristiques agronomiques des sédiments mis en dépôts, un couvert végétal se développe sur ces sites, entraînant la présence d'une rhizosphère. La végétation observée est similaire à celle mentionnée dans la bibliographie. Le système racinaire du couvert végétal peut atteindre 1,3 m de profondeur, explorant ainsi un volume non négligeable de sédiments. Les parties aériennes des végétaux présentent des teneurs en métaux élevées, en raison d'une pollution métallique des sédiments. Le site C se distingue particulièrement des autres sites du fait des fortes teneurs en métaux au sein du sédiment et dans les végétaux présents. Une grande variabilité est observée aussi bien entre site, qu'au sein d'un même site. Cette variabilité intra-site est à relier à l'hétérogénéité de textures au sein d'un dépôt. Lors de la mise en place des sédiments les

sables s'accumulent près du déversoir tandis que les limons se répartissent sur le reste du dépôts [Vervaeke *et al.*, 2001; Vandecasteele *et al.*, 2002].

Tableau V-10 : Teneur en cadmium et en zinc de végétaux prélevés sur les sites de dépôts de sédiments et facteur de bio-concentration.

| Site | Espèce | Teneur | | | | BCF | | | |
|------|--------------------------------|-------------|--------------|-------------|------------|------|------|-------------|-----|
| | | PA | | R | | PA | | R | |
| | | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn |
| A | <i>Chenopodium</i> sp. | 0,2 ±0,03 | 90,6 ±1,9 | 1,7 ±0,3 | 55,0 ±1,6 | 0,2 | 0,8 | 1,7 | 0,5 |
| B | <i>Matricaria</i> sp. | 0,3 ±0,01 | 39,3 ±0,05 | 1,0 ±0,01 | 108,5 ±1,3 | 0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,1 |
| C | <i>Arabidopsis</i> sp. | 609,9 ±1,39 | 8471 ±58 | 622,8 ±43,6 | 6259 ±409 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| C | <i>Salix</i> sp. | 34,5 ±1,8 | 1100,9 ±21,1 | Non prélevé | | <0,1 | <0,1 | Non prélevé | |
| E | <i>Brassica napus oleifera</i> | 0,9 ±0,05 | 54,9 ±5,32 | 0,6 ±0,09 | 28,4 ±1,81 | 0,3 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |
| F | <i>Urtica</i> sp. | <lq | 43,8 ±2,7 | 1,6 ±0,2 | 97,7 ±4,1 | ND | <0,1 | 0,2 | 0,1 |
| G | <i>Salix</i> sp. | 8,5 ±0,2 | 677,4 ±20,2 | Non prélevé | | 2,3 | 0,6 | Non prélevé | |
| H | <i>Urtica</i> sp. | 0,2 ±0,01 | 36,1 ±6,1 | 0,4 ±0,02 | 50,4 ±4,4 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| H | <i>Lythrum salicaria</i> | 0,3 ±0,03 | 46,9 ±4,1 | 0,2 ±0,05 | 57,9 ±5,8 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,4 |
| K | <i>Urtica</i> sp. | 0,3 ±0,1 | 54,7 ±2,3 | 0,6 ±0,02 | 83,5 ±2,5 | <0,1 | 0,1 | <0,1 | 0,1 |
| K | <i>Salix</i> sp. | 1,5 ±0,1 | 347,54 ±11,5 | Non prélevé | | 0,1 | 0,4 | Non prélevé | |

teneur en mg.kg⁻¹ de MS, moyenne ± l'écart type. Parties aériennes (PA) et racines (R)

V-C- Analyse des données

V-C-1- Analyse aux composantes principales

Une analyse en composantes principales est effectuée, afin d'établir des corrélations entre les différents paramètres mesurés et de constater un éventuel regroupement des sites par exemple suivant leur localisation géographique ou leur âge.

Compte tenu de l'absence de mesure de profondeur racinaire pour les sites portuaires (D et L) car ces sédiments immergés n'ont pas fait l'objet de mises en dépôts, deux analyses statistiques seront effectuées. La première porte sur les 10 sites incluant la mesure de la profondeur maximale d'enracinement observée, la seconde porte sur les 12 sites et n'incluant donc pas cette mesure.

La première analyse en composantes principales met en évidence deux facteurs (ou axes) principaux expliquant 52% de l'inertie totale du nuage de points (Figure V-2). Pour le premier axe (comparaison avec une table de Student des coefficients de corrélation au seuil de 5%), l'axe positif regroupe les contributions des sables, du pH, du ratio C/N et celles des limons, de Ca, de Fe, de Cr et de Cu sur l'axe négatif. Pour l'axe 2, l'axe négatif est expliqué par la teneur en argile, les teneurs en Mg et en K, ainsi que la CEC.

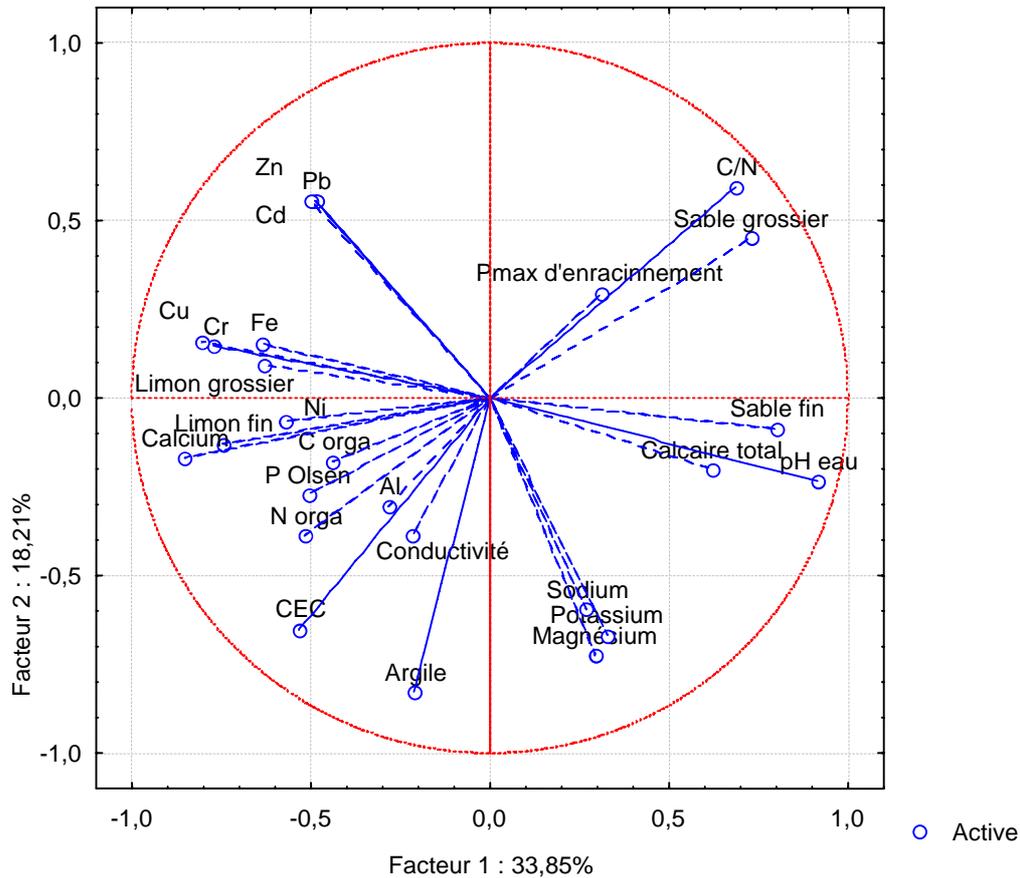


Figure V-2 : Projection sur le plan principal des variables (ACP avec 10 sites).

Le facteur 3 explique 15% de l'inertie totale du nuage de points. L'axe correspondant (comparaison avec une table de Student des coefficients de corrélation au seuil de 5%), regroupe les contributions des caractéristiques agronomiques des sédiments (N, C et P Olsen) et celle de Fe sur l'axe négatif (Figure V-3).

L'analyse de la matrice de corrélation des variables suivant les axes 1 et 3, expliquant 48 % de l'inertie totale du nuage de points, permet de mettre en évidence des corrélations entre les variables (comparaison avec une table de Student des coefficients de corrélation au seuil de 5%).

Des corrélations positives sont établies entre les variables suivantes : 1-Ca et Cu, 2-Fe, Al, Cr, et Ni ; et 3-Pb, Cd, et Zn.

Des corrélations négatives sont établies entre les variables suivantes : 1-pH et Cr, 2-pH et Cu, et 3- CaCO₃ et Cr.

Par ailleurs, les variables suivantes sont indépendantes : argile et Cr, argile et Cu, limon grossier et Fe, pH et Al, pH et profondeur maximale d'enracinement, P et Fe, P et Al, C organique et Cr, C organique et profondeur maximale d'enracinement, N et Cr, N et Ni, N et Zn, le ratio C/N et Pb, le ratio C/N et Cd, le ratio C/N et Zn, la conductivité et Al, la conductivité et Ni, la CEC et la profondeur maximale d'enracinement, Na et Al, Al et Cu, Pb et Ni, Pb et la profondeur maximale d'enracinement, Cd et Ni, Cd et la profondeur maximale d'enracinement, Ni et Zn, Zn et la profondeur maximale d'enracinement.

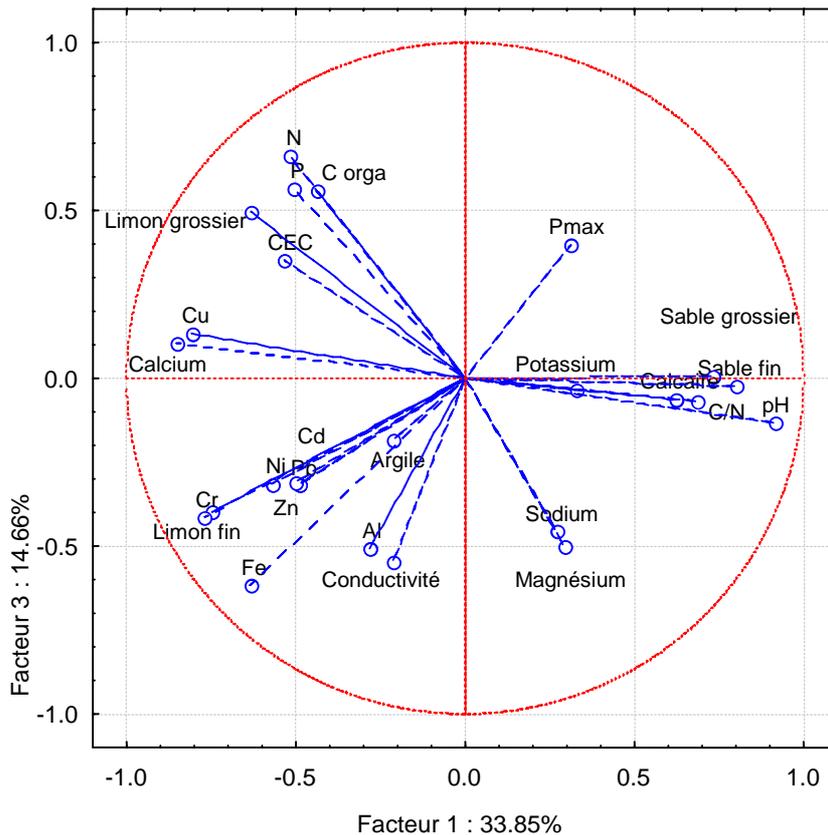


Figure V-3 : Illustration de l'ACP avec 10 sites, projection sur le plan 1*3 des variables.

Cette ACP ne permet pas d'établir de corrélation entre la profondeur maximale d'enracinement et les caractéristiques physico-chimiques du sédiment autre que des relations d'indépendance. Il faut cependant noter qu'il s'agit des caractéristiques de la couche de surface uniquement. L'enracinement de la végétation a cependant lieu dans les horizons sous-jacents ce qui peut aussi expliquer l'absence de corrélation.

La projection des points représentant les différents sites sur le plan factoriel permet de mettre en évidence différents groupes (Figure V-4). Le sédiment C, très pollué, le sédiment F à texture plus limoneuse et le sédiment I à texture plus sableuse se distinguent des autres sédiments. Les sites C et I se distinguent également du fait de leurs faibles teneurs en argile, Mg et K ainsi que leur CEC plus faible que celle des autres sites, surtout dans le cas du site I. Les sédiments A et E, les plus salins, se distinguent également. Les autres sédiments (B, K, G, J et H) ne sont pas statistiquement différents les uns des autres.

Aucune distinction ne peut être établie suivant l'âge des dépôts ou leur provenance géographique via cette analyse.

La projection des points représentant les différents sites sur le plan 1*3 permet de mettre en évidence différents groupes (Figure V-5). Le sédiment C, très pollué, le sédiment I, plus sableux et le sédiment A, du fait de ses caractéristiques argilo-sableuses, se distinguent des autres sédiments. Les sites C et I se distinguent également du fait de leurs faibles teneurs en argile, Mg et K ainsi que leur CEC plus faible que celle des autres sites, surtout dans le cas du site I. Les sédiments F et K, se distinguent également du fait de leurs teneurs en P Olsen et en N plus élevées que pour les autres sédiments. Les sédiments B et J constituent un groupe au sein duquel la teneur en Fe est supérieure à celle des autres sédiments. Les sédiments G, H et E constituent un groupe avec des teneurs en N plus faible que les sédiments B et J mais plus élevées que celle des autres sédiments.

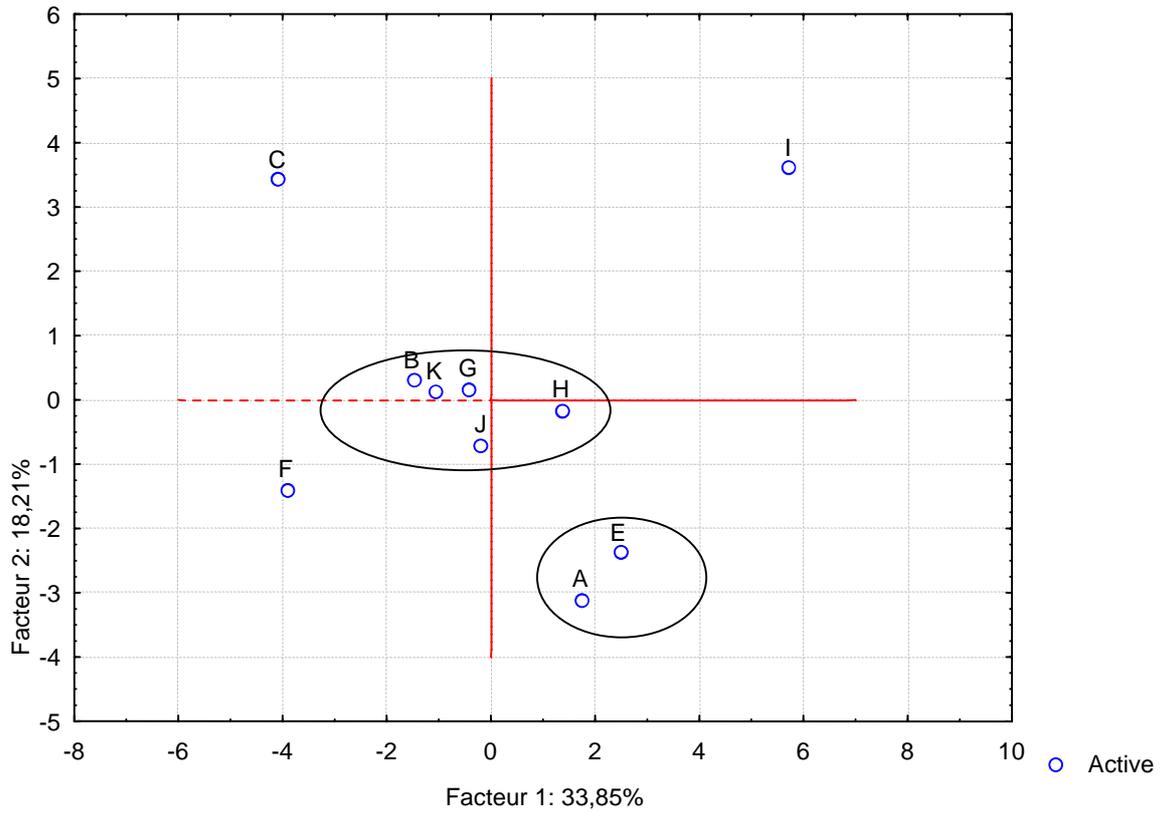


Figure V-4 : Représentation des sites sur le plan principal (ACP avec 10 sites).

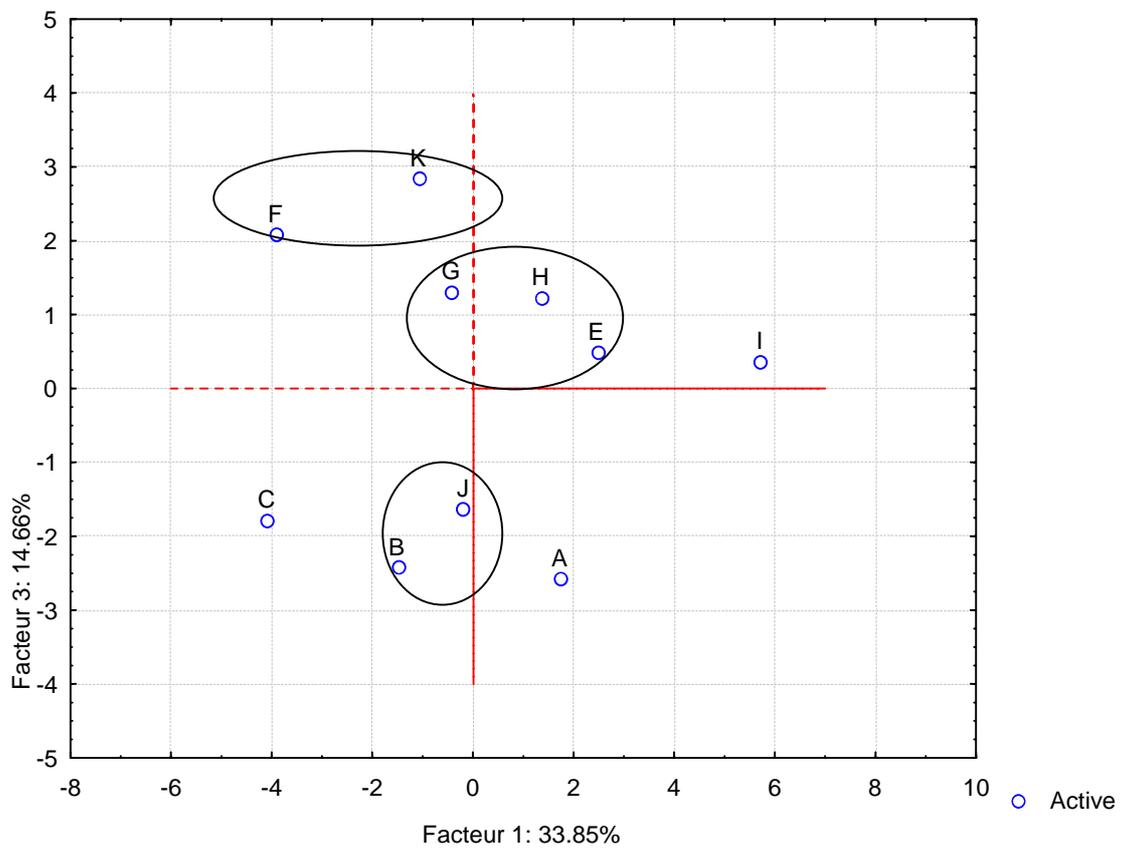


Figure V-5 : Représentation des sites sur le plan I*3 (ACP avec 10 sites).

Au bilan, seuls les sédiments G et H d'une part, B et J d'autre part, peuvent être regroupés et ce suivant principalement leur teneurs en N et en P. Les autres sédiments restent des individus isolés, peut-être du fait du poids de l'histoire locale du site, par exemple, le sédiment F provient d'une portion de canal située en aval d'une station d'épuration ce qui lui confère des caractéristiques différentes des autres sédiments.

La seconde ACP avec les 12 sédiments, permet de mettre en évidence deux facteurs principaux expliquant 56% de l'inertie totale du nuage de point. Le premier axe (comparaison avec une table de Student des coefficients de corrélation au seuil de 5%), sur l'axe positif regroupe les contributions des limons, de Ca, de Fe, de Cr et de Cu celles des sables, du pH et de CaCO₃ sur l'axe négatif. Pour l'axe 2, l'axe négatif est expliqué par la teneur en argile, les teneurs en Mg, K et Na ainsi que la conductivité et la CEC (Figure V-6).

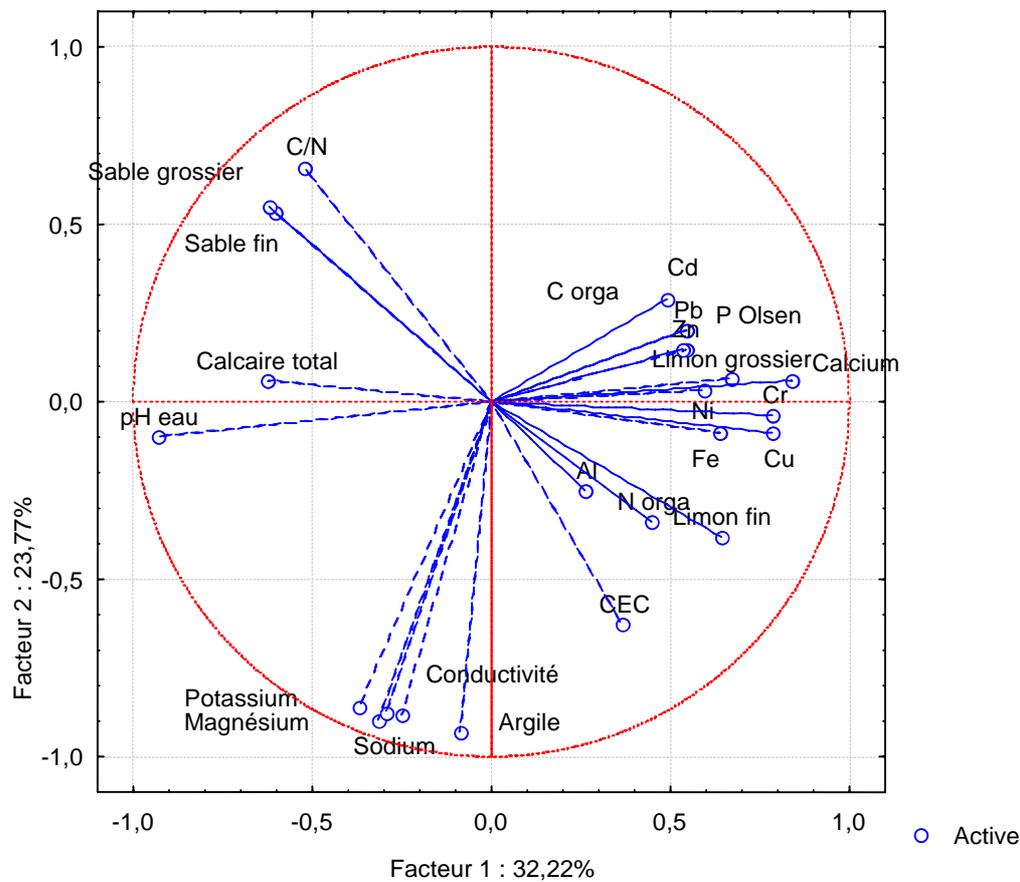


Figure V-6 : Représentation des variables sur le plan principal (ACP avec 12 sites).

Le facteur 3 explique 14.4% de l'inertie totale du nuage de points, soit 46 % pour les axes 1 et 3. L'axe correspondant (comparaison avec une table de Student des coefficients de corrélation seuil de 5%), regroupe les contributions des caractéristiques agronomiques des sédiments (N et P Olsen) et celle de Pb, de Cd et de Zn sur l'axe négatif (Figure V-7).

L'analyse de la matrice de corrélation des variables permet de mettre en évidence des corrélations entre les variables (comparaison avec une table de Student des coefficients de corrélation au seuil de 5%).

Des corrélations positives entre les variables suivantes sont établies : 1- N et Cu, 2- Ca et Cu, 3- Fe, Al, Cr et Ni, 4- Pb, Cd et Zn.

Des corrélations négatives entre les variables suivantes sont établies : 1- pH et Cr, 2- pH et Cu, 3- CaCO₃ et Cr, 4- CaCO₃ et Ni.

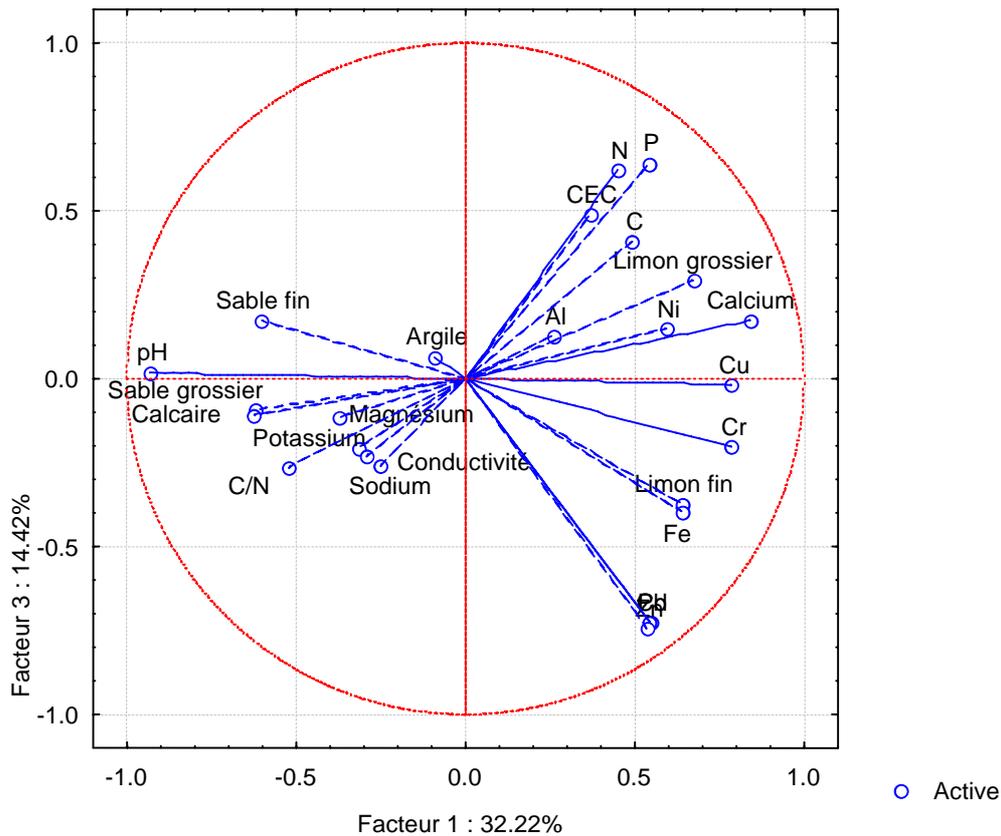


Figure V-7 : Représentation des variables sur le plan 1*3 (ACP avec 12 sites).

Par ailleurs les variables suivantes sont indépendantes : argile et Fe, argile et Cr, argile et Cu, argile et Ni, limon grossier et Fe, pH et Al, P et Fe, P et Al, P et Pb, P et Cd, P et Zn, C organique et Fe, C organique et Cr, C organique et Ni, N et Al, N et Cr, N et Ni, le ratio C/N et Pb, le ratio C/N et Cd, le ratio C/N et Zn, la conductivité et Fe, la conductivité et Al, la conductivité et Cu, la conductivité et Zn, Mg et Fe, Mg et Al, Mg et Cu, K et Al, Na et Fe, Na et Al, Na et Cu, Na et Zn, Al et Cu, Pb et Ni, Cd et Ni, Ni et Zn.

La projection des points représentant les différents sites sur le plan factoriel permet de mettre en évidence différents groupes (Figure V-8). Les sédiments C et F se distinguent du fait de leurs teneurs en Ca, Cu et Cr élevées. Les sédiments D et L, sédiments portuaires se distinguent par leur teneur en Mg, K et Na élevées ainsi que par leur forte teneur en argile, leur conductivité élevée et leur relativement importante CEC. Le site I se différencie un peu à l'écart des autres sites du fait de sa texture très contrastée et de ses teneurs faibles en Mg, K et Na. Les sédiments A, E, H d'une part et B, K, G et J d'autre part, ne peuvent être distingués les uns des autres. Les sédiments A, E et H présentent une teneur en CaCO₃ plus élevée que ceux du second groupe.

Aucune distinction ne peut être établie suivant l'âge des dépôts ou leur localisation géographique via cette analyse. L'introduction des sites portuaires par rapport à la première ACP se traduit par un « resserrement » des autres sites suivant l'axe 2 (qui a pratiquement les mêmes variables explicatives dans les deux ACP) du fait des fortes teneurs en sels des sédiments portuaires.

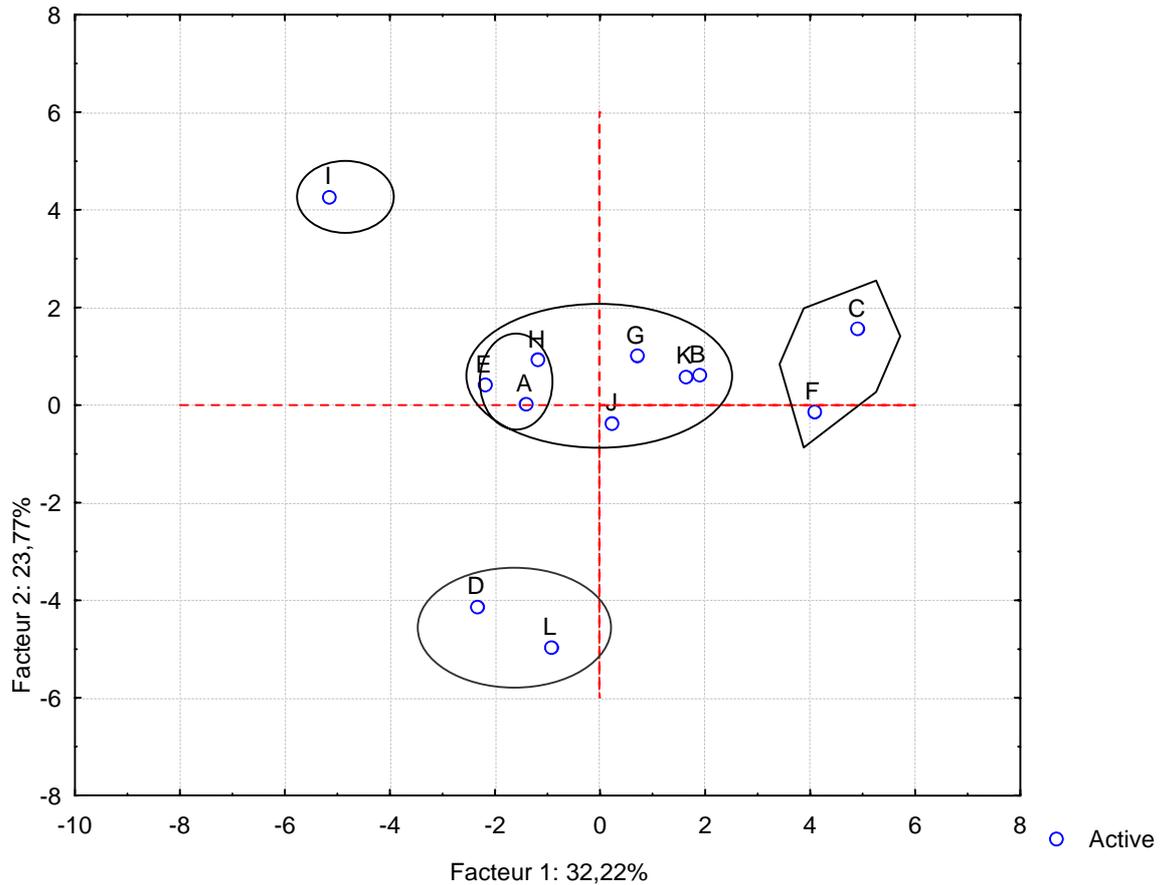


Figure V-8 : Représentation des sites sur le plan principal (ACP avec 12 sites).

La projection des points représentant les différents sites sur le plan 1*3 permet de mettre en évidence différents groupes (Figure V-9). Le sédiment I se distingue du fait de sa granulométrie particulière et de son pH relativement élevé. Le sédiment C se distingue du fait de sa forte pollution en Cd, Zn et Pb ainsi que de sa teneur relativement élevée en Ca. Le sédiment F se distingue par son caractère limoneux, ses teneurs en Ca, N, P Olsen et Cu relativement élevées. Les sédiments D, A, L, J, E, H, G, K, B ne se distinguent pas les uns des autres.

Au bilan, seuls les sédiments D et L d'une part, A, E, B, K, G, J et H d'autre part, peuvent être regroupés. Les autres sédiments (I, F et C) restent des individus isolés, peut-être encore une fois du fait de l'importance de l'histoire locale du site, par exemple le sédiment F provient d'une portion de canal située en aval d'une station d'épuration ce qui lui confère des caractéristiques différentes des autres sédiments. De la même manière, le site C est situé en aval d'une fonderie de métaux non ferreux.

Aucune distinction ne peut être établie suivant l'âge des dépôts ou leur localisation géographique via cette analyse.

Certaines corrélations sont mises en évidence lors des deux ACP (Tableau V-11).

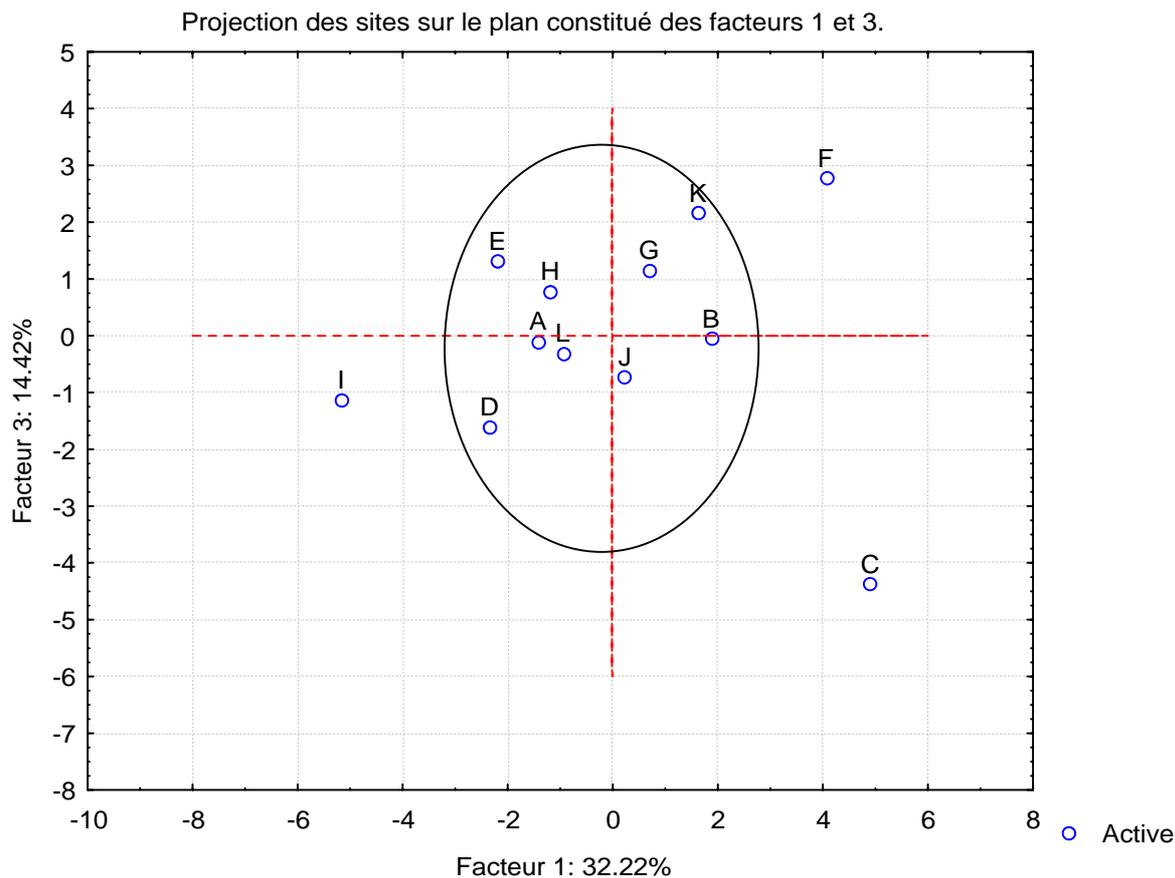


Figure V-9 : Représentation des sites sur le plan 1*3 (ACP avec 12 sites).

Tableau V-11 : Bilan des ACP, vert: corrélation positive ; rouge : négative ; bleu: indépendance. Fond ACP avec 10 sites ; bordures et cases avec le chiffre 2 correspondant à l'ACP avec 12 sites.

| | argile | limon fin | limon grossier | sable fin | sable grossier | pH eau | Calcaire total | P Olsen | C orga | N | C/N | Conductivité | CEC | Calcium | Magnésium | Potassium | Sodium | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn | Pmax d'enracinement | |
|----------------|--------|-----------|----------------|-----------|----------------|--------|----------------|---------|--------|---|-----|--------------|-----|---------|-----------|-----------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|---------------------|--|
| argile | ■ | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| limon fin | ■ | ■ | | ■ | ■ | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| limon grossier | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| sable fin | | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| sable grossier | | | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| pH eau | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Calcaire total | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P Olsen | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C orga | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| N | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C/N | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Conductivité | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CEC | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Calcium | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | |
| Magnésium | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | |
| Potassium | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | |
| Sodium | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | |
| Fe | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | | |
| Al | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | | |
| Pb | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | | |
| Cd | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | | |
| Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | | |
| Cu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | | |
| Ni | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | | |
| Zn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | | | |

La corrélation positive entre le pH et CaCO₃ confirme le fait que plus un milieu est chargé en CaCO₃, plus son pH est élevé. Les corrélations positives permettent de déterminer que P se localise dans les limons grossiers au sein des sédiments. Par ailleurs, Ca et Cu sont corrélés. Deux groupes de métaux semblent également se distinguer : Fe, Al, Cr et Ni d'une part, et d'autre part Pb, Cd et Zn. Le premier groupe est également identifié par Sterckeman [2004] lors de l'étude 758 horizons de surface dans le Nord-Pas de Calais. Cr et Ni seraient par conséquent associés aux alumino-silicates et aux oxydes de Fe.

La corrélation négative entre le pH et Ca pourrait s'expliquer par la dissolution des carbonates lorsque le pH est plus faible. Pour d'autres sédiments, présentant des pH plus acides (3 à 6,3), une corrélation positive entre le pH et Ca extrait via de l'acide sulfurique et chlorhydrique a cependant été mise en évidence [Beyer *et al.*, 1990]. Le P ne semble pas lié à CaCO₃, comme en témoigne la corrélation négative entre ces variables. De même, Cr n'est pas lié à CaCO₃ comme le montre la corrélation négative entre ces deux éléments.

Les relations d'indépendance entre l'argile et Cr ainsi qu'entre l'argile et Cu permettent de supposer que Cr et Cu ne sont pas spécifiquement localisés au sein des argiles. Le Cr et Cu se distingueraient ainsi à nouveau de Zn et Cd qui se localisent sur les particules les plus fines [Vauléon *et al.*, 2001; Prokop *et al.*, 2003]. Une corrélation entre la teneur en argiles granulométriques et les teneurs en Cr, As, Fe, Al, Mn et Ni a pourtant été mise en évidence sur des sédiments frais de la Seine [Carpentier *et al.*, 2002], de même que pour Pb, Cr et Zn pour des sols de culture à proximité d'une usine métallifère [Kaasalainen and Yli-Halla, 2003]. Le groupe « Pb-Cd-Zn » identifié précédemment est par ailleurs indépendant de Ni. Compte tenu de la relation d'indépendance entre les limons grossiers et Fe, Fe ne semble pas être localisé spécifiquement dans les limons grossiers dans les sédiments. Pour les mêmes raisons, les limons fins ne semblent pas être spécifiquement porteurs de P dans les sédiments.

Au bilan, le P semble être associé aux limons grossiers, qui ne seraient pas associés à Fe, les argiles ne seraient spécifiquement associés ni à Cr, ni à Cu, les limons fins ne seraient pas spécialement associés à P ; enfin CaCO₃ ne serait pas associé à Cr et P.

Deux groupes de métaux Pb-Cd-Zn et Fe-Al-Cr-Cu semblent se distinguer tant au niveau des corrélations positives que des relations d'indépendances. Le voisinage des sites et les sources potentielles de métaux peuvent expliquer ces associations, par exemple le site C riche en Pb-Cd-Zn est proche d'une industrie métallurgique des métaux non ferreux. Casas *et al.* [2003] ont mis en évidence un regroupement du Zn-Cd-Cu-Cr au sein de sédiments en place au fond d'un cours d'eau du nord-est de l'Espagne. Carpentier *et al.* [2002] ont eux trouvés un regroupement Cr-Zn-Ni-Cu-Fe-Al-Mn pour les sédiments en place au fond de la Seine. Pour les horizons de 11 sols forestiers français, Hernandez *et al.* [2003] ont mis en évidence un groupe constitué de Cr-Cu-Ni-Zn-Fe-Al et un second groupe incluant Cd et Pb. Ces regroupements différents peuvent s'expliquer par les origines variables des métaux (type de sols et/ou d'industrie à proximité). Une différenciation intervenant lors du séchage suite à la mise en dépôt peut également être possible.

Les corrélations entre les différents paramètres permettent de distinguer les caractérisations indispensables à l'étude d'un site de celles que l'on pourrait qualifier de caractérisations « complémentaires ». La détermination des paramètres complémentaires est éventuellement possible à partir des premières, via des régressions multiples ou linéaires. Les relations suivantes peuvent ainsi être proposées :

| | | |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| P Olsen et CaCO ₃ | R ² = 0,3585 | P Olsen = -0,0008 Calcaire + 0,3837 |
| CaCO ₃ et pH | R ² = 0,3744 | pH = 0,0029 Calcaire + 7,327 |
| Sables fins et pH | R ² = 0,3985 | pH = 0,0042 Sf + 7,4704 |
| Limons fins et sables grossiers | R ² = 0,3483 | Lf = -0,66 Sg + 311,33 |
| CEC et argile | R ² = 0,4017 | CEC = 0,0366 A + 8,4152 |
| Chrome et pH | R ² = 0,4251 | pH = -0,0141 Cr + 8,9578 |
| Sables grossiers et sables fins | R ² = 0,4346 | Sg = 1,1868 Sf - 30,011 |

| | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| CaCO ₃ et chrome | R ² = 0,4493 | Calcaire = -3,0868 Cr + 450,84 |
| P Olsen et limons grossiers | R ² = 0,4577 | P Olsen = 0,0009 Lg + 0,037 |
| P Olsen et azote | R ² = 0,5016 | P Olsen = 0,0671 N + 0,0105 |
| Limons fins et sables fins | R ² = 0,553 | Lf = -0,5501 Sf + 297,91 |
| Cuivre et pH | R ² = 0,5645 | pH = -0,0026 Cu + 8,443 |
| C/N et sable grossier | R ² = 0,611 | C/N = 0,2154 Sg + 10,766 |
| Limons grossiers et pH | R ² = 0,6418 | pH = -0,0037 Lg + 8,7239 |
| C/N et CEC | R ² = 0,6488 | C/N = -5,8529 CEC + 143,02 |
| Ca et pH | R ² = 0,6518 | pH = -0,0526 Ca + 9,0204 |

Cette approche devra prendre en compte la variabilité aussi bien inter site (spécificité du site et de son environnement) qu'intra site (ségrégation granulométrique lors du dépôts qui entraîne une variabilité importante des paramètres bio-physico-chimiques au sein des dépôts [Mertens *et al.*, 2001]), une validation pourrait dans un premier temps être effectuée avec l'étude d'autres sites de dépôts.

La réalisation d'une ACP sans prendre en compte le site C dont la pollution est nettement plus marquée que pour les autres sites, conduit au même résultats mais individualise le site B du fait de sa forte teneur en Fe.

Le regroupement des sites proposés est alors le suivant :

D et L (sites portuaires, salinité élevée)

B

I (très sableux)

F (en aval d'une station d'épuration des eaux usées)

C (en aval d'une usine métallurgique de métaux non ferreux)

AEH et KGJ avec pour le premier groupe un pH plus élevé, une teneur en calcaire supérieur, une texture plus riche en sable et des teneurs en chrome et nickel plus faibles que pour le second groupe.

L'identification des paramètres permettant le regroupement des sites de dépôts de sédiments suivant leurs caractéristiques permet de proposer une classification de ces sites. Une telle classification peut permettre d'identifier le type de site auquel correspond un dépôt de sédiment et éventuellement d'évaluer sommairement les risques de transferts des polluants de ce dépôts par comparaison avec d'autres sites connus du même groupe.

V-C-2- Proposition de classification des sols issus de sédiments

Une classification possible des sédiments consisterait à reprendre celle proposée par Antonovic (1986). Il s'agit d'une classe particulière de **deposol**, *les matériaux de dragage (dredged materials)*. Les sites pourraient ensuite être distingués suivant leur caractère saumâtre (D et L) ou non (A, B, C, E, F, G, H, I, J, K), puis suivant leur localisation particulière (proximité d'une usine de traitement des eaux usées, d'une usine particulière : C et F). Un tel lien entre les activités industrielles et la teneur en différents métaux au sein des sédiments d'un cours d'eau a déjà été mis en évidence concernant une rivière polonaise [Ciszewski, 2003]. La granulométrie permettrait ensuite de séparer le site I du reste des autres sites (A, B, E, G, H, K, J, C et F, D et L). La teneur en CaCO₃ pourrait ensuite permettre de distinguer différents groupes, peu calcaire (B), calcaire (K, G et J) et très calcaire (A, E et H).

Selon la World Reference Base for Soil Ressources (ISS/ISRIC/FAO, 1998), les sédiments ayant été déplacés par l'activité humaine, seraient des matériaux anthropogéomorphes. Le terme plus classique de « fluvisols » semble ici mal adapté du fait de la mise en dépôt artificiel de ces sédiments, avec sur un même site des superpositions de matériaux curés sur des biefs différents. Une part non négligeable mais difficile à quantifier de ces sédiments provient d'activités industrielles, le terme de technogénique avancé par Zikeli *et al.* [2005] peut être proposé, ce qui conduirait à désigner ces sols comme des anthrosols technogéniques, suivis d'une indication concernant leur teneur en calcaire, leur

texture puis leur origine (matériaux de dragage). Le sol A serait ainsi désigné par anthrosol technogénique, limon argilo-sableux fortement calcique issu de matériaux de curage (technogenic anthrosol, highly calcareous sandy-clay silt from dredged material).

Une confirmation et/ou infirmation de la nécessité d'une classification spécifique pour les dépôts de sédiments pourrait être obtenue par la comparaison de sols sédimentaires (de bassin sédimentaire comme le Bassin Parisien par exemple) avec les sites de dépôts de matériaux de curage.

Conclusion

Les caractéristiques agronomiques des sédiments mis en dépôts permettent le développement d'un couvert végétal, entraînant l'existence d'une zone rhizosphérique pouvant atteindre 1,3 m de profondeur. Les parties aériennes des végétaux présentent des teneurs en métaux élevées, du fait d'une pollution métallique des sédiments et d'une fraction phytodisponible de ces métaux. Les sédiments sont principalement limoneux. Deux groupes de métaux peuvent être distingués au sein des sédiments avec d'une part Pb, Cd et Zn et d'autre part, Fe, Al, Cr et Ni. Le Cr et le Ni seraient associés aux alumino-silicates et aux oxydes de Fe, ils seraient par conséquent susceptibles d'être solubilisés lors d'un changement des conditions oxydoréductrices. Une grande variabilité est par ailleurs observée aussi bien entre sites, qu'au sein d'un même site. Au sein d'un dépôt, par exemple, la répartition granulométrique est hétérogène ; lors de la mise en place les sables s'accumulent près du déversoir tandis que les limons se répartissent sur le reste du dépôt [Vervaeke *et al.*, 2001; Vandecasteele *et al.*, 2002]. La distinction entre sites, provient essentiellement de leur environnement proche, puis de leur granulométrie et enfin de leur teneur en calcaire. Une classification de ces matériaux en tant qu'anthrosol technogénique, sous unité du groupe des sols anthropogéomorphe, peut être proposée.

**Chapitre VI : Installation d'un couvert végétal
sur des sites de dépôts de sédiments**

Chapitre VI : Installation d'un couvert végétal sur des sites de dépôts de sédiments

Les végétaux via leurs systèmes racinaires peuvent jouer un rôle dans la dynamique des polluants de matrices contaminées comme des sédiments de curage [Adriano *et al.*, 2004]. Il peut ainsi être mis en jeu des phénomènes de fixation, d'adsorption ou au contraire de mise en solution des polluants (via une variation de pH rhizosphérique) et une modification physique ou chimique du sédiment. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux risques de transfert des métaux et plus particulièrement de Zn et Cd contenus dans ces sédiments, en lien avec le développement d'un couvert végétal. La disponibilité et les statuts de Cd et Zn évoluent-ils au cours de « la vie » d'un site de dépôts de sédiments ? L'étude de dépôts de sédiments a permis de confirmer d'une part la présence de polluants métalliques au sein des dépôts notamment de Zn et Cd et d'autre part la présence d'un couvert végétal et donc d'une rhizosphère associée. La mise en culture en conditions semi-contrôlées de différents sédiments prélevés *in situ* permettra d'évaluer l'impact du développement d'un couvert végétal sur le statut de Cd et Zn. Les objectifs des travaux décrits dans ce chapitre sont alors d'évaluer, dans un premier temps, l'impact du développement d'une strate végétale herbacée puis dans un second temps d'un couvert végétal de type arborescent sur la mobilité de Cd et Zn présents dans des sédiments en dépôts.

VI-A- Développement d'une strate herbacée

Les objectifs des cultures d'espèces herbacées menées sur les sédiments du chapitre précédent sont multiples. Il s'agit d'évaluer la biodisponibilité des métaux en conditions homogènes (mêmes espèces végétales, même stade végétatif et même climat) et d'étudier un éventuel effet plante sur la répartition des métaux dans les sédiments. Les modifications de la répartition des métaux dans différents « compartiments » au sein des sédiments sont suivies via des extractions chimiques sélectives sur sédiments cultivés et sur témoins non cultivés. De plus, le pool échangeable de Cd est aussi déterminé via une méthode isotopique lorsque la teneur en Cd totale du sédiment le permet. Par ailleurs, les résultats obtenus pour des cultures sur des sédiments contrastés permettront la sélection d'un sédiment pour l'acquisition de connaissances plus approfondies dans la suite des travaux.

VI-A-1- Conditions expérimentales

Notre étude porte sur des sédiments provenant de canaux et de ports maritimes (Chapitre IV et V). Les sédiments des sites de la partie précédente sont utilisés ainsi que 2 sédiments portuaires fraîchement curés (D et L). Douze matrices au total sont donc utilisées. Les espèces végétales cultivées sont les suivantes : ray grass (*Lolium perenne*), lupin blanc (*Lupinus albus*) et colza (*Brassica napus*). Elles représentent trois familles différentes classiquement observées sur les sites de dépôts de sédiments et possédant des caractéristiques variées en terme d'exsudation racinaire. Les cultures sont réalisées en conditions semi-contrôlées, sous serre, de juin à septembre 2003. Des vases de végétation en plastique percés à leur base et disposés sur une coupelle sont remplis de 0,8 kg de MS de sédiment. Une couche drainante de gravier (2 à 3 cm) est mise en place à la base du pot. Chaque sédiment est exposé à quatre modalités : sans culture (témoin), sous culture de ray grass, de lupin ou de colza. Les pots sont disposés en randomisation totale. Les cultures sont effectuées sur des sédiments humidifiés à 80 % de leur capacité au champ avec de l'eau distillée, sauf pour les sédiments D et L qui sont maintenus humides par capillarité. Les arrosages sont réalisés après suivi de l'humidité par pesée régulière. Afin de diminuer la variabilité liée à l'utilisation de végétaux,

des quadruplets sont réalisés. Une fertilisation des sédiments permettrait d'uniformiser les caractéristiques agronomiques des matrices mais pourrait entraîner des modifications de leurs caractéristiques (pH par exemple). Aucune fertilisation n'est donc réalisée. Lors de la récolte, la masse de matière fraîche (MF) des végétaux est déterminée pour les parties aériennes, ainsi que la teneur en eau et la masse sèche (MS) des parties aériennes et racinaires. Les teneurs en Cd et Zn dans les végétaux sont d'autre part dosées. La germination des graines détermine le début de l'expérimentation, il est donc différent pour chaque pot. La récolte a lieu après la même durée de culture, cette durée correspond à l'obtention du premier fruit, sauf pour le ray grass. Les durées de culture (entre la germination et la récolte) sont les suivantes : 49 jours pour le lupin, 63 jours pour le colza et 80 jours pour le ray grass. Les témoins sont échantillonnés en même temps que le dernier pot du sédiment concerné. Afin de lutter contre l'apparition de pucerons, d'aleurodes et de chenilles, un traitement insecticide a été effectué sur l'ensemble des pots au 34^e jour après germination.

Les sédiments sont caractérisés suivant les analyses prévues lors des prélèvements effectués sur les matériaux séchés. Des extractions chimiques sélectives, à l'eau, au CaCl₂ et au DTPA sont effectuées sur la matrice des pots cultivés et témoins, afin de déterminer la mobilité et la répartition de Cd et Zn au sein de ces phases pour chacune des modalités (témoin, colza, ray grass ou lupin). Le pool de Cd échangeable à 7 jours est mesuré par la méthode des échanges isotopiques présentée par Smolders *et al.* [1999]. Le pH et la teneur en eau sont également mesurés. Lors du dépotage des lupins, une motte « racinaire » se distinguait du reste de la terre du pot, la terre de cette motte (notée SR pour « sédiment rhizosphérique ») est donc séparée du reste de la terre du pot (notée SNR, sédiment non rhizosphérique). Pour le ray grass et le colza le système racinaire ayant colonisé l'ensemble du pot aucune distinction n'est réalisée.

VI-A-2- Résultats et discussion

VI-A-2-a- Les végétaux

Les pesées des MF et MS des parties aériennes par pot permettent de distinguer des groupes de sédiments (Tableau VI-1). Sur les sédiments D et L, aucune des graines n'a germé. Sur le sédiment C, les lupins ont germé puis sont morts. Sur le sédiment A, seul le ray grass se développe. Les sédiments A, D et L sont plus salins que les autres sédiments et le sédiment C présente les hautes teneurs en métaux des sédiments utilisés ici. Ces observations peuvent expliquer les difficultés de mise en culture. Enfin, sur les sédiments H, I et J, les graines germent et présentent néanmoins une croissance moindre que sur les sédiments E, F, G, K et B. La majeure partie des sédiments semble donc pouvoir être le support de végétaux, comme illustré pour le sédiment E (Figure VI-1). Pour le ray grass, la production de biomasse varie de 0,91 à 5,41 g de MS par pot pour les 9 sédiments sur lesquels les graines ont germées. Pour le lupin, la production varie de 0,3 à 3,82 g de MS pour les parties aériennes. Ceci est comparable aux observations de Castaldi *et al.* [2005], soit une récolte variant de 1 à 3,64 g pour le lupin après 8 semaines de culture sur un sol pollué, ou à celles de Zornoza *et al.* [2002], 0,65 à 1,05 g de MS pour des plants de 35 jours cultivés sur de la perlite. Pour le colza, la production varie de 0,36 à 3,81 g de MS pour les parties aériennes. Ceci est comparable aux observations de Bernhard *et al.* [2005], qui après 9 jours de cultures en lysimètre à l'extérieur, récoltent de 0,73 à 1,25 g de MS par plant.

Les teneurs en eau des parties aériennes ou racinaires des végétaux ne permettent pas de distinguer les sédiments les uns des autres (Tableau VI-1). La teneur en eau des parties aériennes du lupin pour le sédiment C correspond à des plants n'ayant pas survécu après la germination. Les teneurs en eau varient de *i*) 215 à 286 % pour les parties aériennes du ray grass (de 338 à 471 % pour les racines), *ii*) 295 à 416 % pour les parties aériennes du lupin (de 368 à 710 % pour les racines), *iii*) 318 à 404 % pour les parties aériennes du colza (de 242 à 459 % pour les racines). Pour les parties aériennes du lupin, ces mesures sont comparables

aux teneurs en eau mesurées pour des lupins après 35 jours de culture, soit 420 à 570 % [Zornoza *et al.*, 2002]. A l'inverse, pour les racines, les teneurs observées ici sont inférieures aux mesures de Zornoza *et al.* [2002], soit de l'ordre de 1300 %, pour des cultures en hydroponie sur de la perlite.



Figure VI-1 : Colza, Lupin blanc et ray grass respectivement 34, 44 et 34 jours après la germination pour le sédiment E.

Tableau VI-1 : Bilan de la production végétale sur les différents sédiments.

| | PA MF (g) | PA MS (g) | Teneur en eau PA (%) | Teneur en eau R (%) |
|-------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------|
| A Ray grass | 3,45 ^{a, d} | 0,94 ^{a, g} | 271 ^{a, b} | 338 ^{a, b} |
| B Ray grass | 8,7 ^b | 2,58 ^b | 236 ^a | 367 ^{a, b} |
| E Ray grass | 20,66 ^c | 5,41 ^c | 282 ^{a, b} | 402 ^{a, b} |
| F Ray grass | 15,01 ^{c, f} | 4,11 ^{b, e} | 286 ^{a, b} | 471 ^b |
| G Ray grass | 8,3 ^{b, g} | 2,23 ^{b, h} | 272 ^b | 421 ^{a, b} |
| H Ray grass | 5,8 ^a | 1,62 ^a | 257 ^{a, b} | 420 ^{a, b} |
| I Ray grass | 3,81 ^{d, g} | 1,14 ^{g, h} | 215 ^{a, b} | 486 ^{a, b} |
| J Ray grass | 3,27 ^d | 0,91 ^g | 259 ^{a, b} | 383 ^{a, b} |
| K Ray grass | 14,91 ^{e, f} | 3,99 ^{f, e} | 274 ^b | 368 ^a |
| B Lupin | 6,7 ^{1, 4} | 1,46 ^{1, 4, 5} | 364 ^{1, 3, 4, 5} | 498 ¹ |
| C Lupin | 0,51 ² | 0,3 ² | 68 ² | / |
| E Lupin | 13,66 ^{1, 5} | 2,65 ^{1, 6} | 416 ¹ | 636 ¹ |
| F Lupin | 11,36 ^{1, 5, 6} | 2,25 ^{1, 7, 8, 3} | 416 ^{1, 6} | 368 ¹ |
| G Lupin | 16,23 ^{3, 5} | 3,29 ^{3, 6, 7} | 395 ^{3, 6} | 683 ¹ |
| H Lupin | 6,83 ⁴ | 1,75 ^{4, 8, 9} | 295 ^{4, 5} | 606 ¹ |
| I Lupin | 4,19 ⁴ | 1,05 ⁵ | 298 ⁴ | 555 ¹ |
| J Lupin | 9,55 ^{4, 5} | 2,12 ^{5, 6, 7, 9} | 343 ^{5, 6} | 710 ¹ |
| K Lupin | 19,48 ^{3, 6} | 3,82 ³ | 408 ¹ | / |
| B Colza | 10,25 ^u | 2,28 ^{u, w, y, z, x} | 354 ^{u, v, w} | 326 ^{u, w} |
| E Colza | 10,97 ^u | 2,55 ^u | 330 ^{u, w} | 430 ^{u, w} |
| F Colza | 16,9 ^v | 3,81 ^v | 343 ^{u, v, x} | 340 ^{u, v, w} |
| G Colza | 8,39 ^u | 1,68 ^{w, t} | 396 ^v | 260 ^v |
| H Colza | 4,09 ^w | 0,97 ^y | 318 ^u | 275 ^{u, v, w} |
| I Colza | 1,57 ^x | 0,36 ^z | 391 ^{w, x} | 459 ^w |
| J Colza | 1,93 ^y | 0,45 ^x | 329 ^{u, x} | 293 ^{u, v, w} |
| K Colza | 11,74 ^u | 2,49 ^{u, t} | 404 ^{u, v, x} | 242 ^{u, v, w} |

PA : Partie Aérienne, R : racines. Des lettres (ou chiffres) différents indiquent des différences significatives (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$).

Dans cette même étude, la diminution de la croissance et la baisse de la teneur en eau des parties aériennes observées lors de la hausse de la teneur en Cd de la solution nutritive pour des lupins blancs cultivés sur de la perlite, ne sont pas confirmées [Zornoza *et al.*, 2002]. Il s'agit ici de matrices différentes, la teneur en Cd n'est pas la seule différence entre ces matrices, d'autres facteurs peuvent intervenir, comme les teneurs en nutriments.

Les teneurs en métaux des tissus des végétaux varient suivant le sédiment considéré et suivant le métal étudié (Tableaux VI-2, VI-3 et VI-4). Le ray grass présente ainsi des teneurs en Cd dans ses parties aériennes inférieures au seuil de quantification sur les sédiments E, H, I et J mais contient 1 mg de Cd.kg⁻¹ de MS de feuilles lorsqu'il croît sur le sédiment A. Les teneurs en Cd dans les parties aériennes du lupin sont inférieures à celles observées pour le ray grass. La valeur limite en Cd pour les végétaux à vocation alimentaire en Europe est de 0,1 mg.kg⁻¹ de MS [Greger and Landberg, 1999; European Commission, 2001], ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues ici.

Les teneurs en Cd mesurées dans le cas du ray grass concordent avec les observations de Maissonave *et al.* [2001] avec de 0,1 à 2 mg.kg⁻¹ pour les parties aériennes et 12 mg.kg⁻¹ pour les racines de ray grass d'Italie (*Lolium multiflorum*) cultivé sur un sol (amendé avec des boues de station d'épuration des eaux usées) contenant 70 mg de Cd.kg⁻¹ de MS. Ces valeurs concordent également avec les observations de Gérard *et al.* [2000], qui pour 4 sols avec des teneurs respectives de 0,6 ; 8,9 ; 15,1 et 25,4 mg de Cd.kg⁻¹ de MS de sol, mesuraient 0,32 ; 0,85 ; 1,65 et 1,56 mg de Cd.kg⁻¹ MS dans les plantes, après 90 jours de culture. Les teneurs en Cd et Zn mesurées dans les parties aériennes du ray grass concordent avec celles observées par Aten et Gupta [1996] : 0,06 à 0,55 mg.kg⁻¹ de Cd et de 30 à 366 mg.kg⁻¹ de Zn pour du ray grass cultivé sur des sols de Suisse. Les teneurs en Zn des parties aériennes concordent également avec les observations d'Arienzo *et al.* [2004] : de 79 à 123 mg de Zn.kg⁻¹ de MS avec cependant des teneurs totales dans les sols plus faibles que celles des sédiments utilisés ici (de 157 à 679 mg.kg⁻¹). Le ray grass cultivé sur les sédiments F et G présente cependant des teneurs en Zn supérieures à celles observées par Aten et Gupta [1996] malgré des teneurs totales en Zn similaires à celles des sols utilisés par ces auteurs. Pour les sédiments F et G, Zn est plus extractible, respectivement 15,2 et 9,1 mg de Zn.kg⁻¹ avec du CaCl₂ 0,01 M, que pour les sols pré-cités (au maximum de 8,5 mg de Zn.kg⁻¹ avec du CaCl₂ 0,05 M). La mobilité de Zn semble donc plus élevée dans les sédiments F et G que dans les sols de Suisse ou les autres sédiments utilisés. De même, pour les sédiments A, F, G, H, I, J et K, Cd et Zn semblent plus mobiles que lors des observations de Maiz *et al.* [2000] qui pour 13 sols avec des teneurs en Cd de 0,5 à 7,4 mg.kg⁻¹ et en Zn de 292 à 2330 mg.kg⁻¹, dosent dans le ray grass de 0,11 à 0,38 mg de Cd.kg⁻¹ de MS et de 41,8 à 194,6 mg de Zn.kg⁻¹ de MS.

Tableau VI-2 : Teneur en Cd et Zn et BCF pour le ray grass.

| Sédiment | | A | B | E | F | G | H | I | J | K | |
|----------------------------------|----|----|--------------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| Teneur (mg.kg ⁻¹) | PA | Cd | 1,0 ^{1,2} | 0,2 ^{1,2} | <lq | 0,5 ¹ | 0,2 ² | <lq | <lq | <lq | 0,2 ² |
| | | Zn | 48,1 ^{1,3,4,5,6} | 52,3 ^{3,6} | 25,6 ⁴ | 215,4 ² | 198,7 ^{5,6} | 45,7 ^{1,3,4,5,6} | 19,3 ^{1,3,4,5,6} | 25,0 ^{1,3,5,6} | 112,2 ^{1,3} |
| | R | Cd | 3,9 ^{1,2,3,5} | 1,7 ^{1,5} | 1,9 ^{1,4,5,6} | 3,1 ^{5,2} | 2,2 ^{2,4,7} | 1,2 ¹ | 0,5 ^{3,6} | 1,0 ^{1,5} | 2,0 ^{1,5,7} |
| | | Zn | 182,4 ^{1,2,3,4,5,6,7} | 177,3 ^{1,0} | 96,6 ^{2,8} | 536,5 ^{3,9} | 585,8 ^{4,3} | 193,4 ¹ | 68,0 ^{5,2} | 87,9 ^{6,8} | 451,3 ^{7,9} |
| BCF | PA | Cd | 1,1 | 0,0 | ND | 0,1 | 0,1 | ND | ND | ND | 0,0 |
| | | Zn | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,7 | 0,3 | 0,1 |
| | R | Cd | 4,1 | 0,5 | 0,7 | 0,4 | 0,6 | 1,1 | 3,1 | 3,1 | 0,1 |
| | | Zn | 1,7 | 0,2 | 0,8 | 0,3 | 0,5 | 1,2 | 2,4 | 1,0 | 0,5 |

Parties aériennes (PA) et racines (R). Des chiffres différents indiquent des valeurs différentes (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$) pour chaque ligne. ND : Non déterminé.

Les teneurs en Cd mesurées dans les parties aériennes et racinaires du lupin sont inférieures aux observations de Castaldi *et al.* [2005], avec des teneurs en Cd de 9,82 et 36,84 mg.kg⁻¹ de MS pour les parties aériennes et racinaires. Il s'agit de culture sur un sol dont Cd-DTPA est de 39,28 mg.kg⁻¹ soit plus élevé que pour les matériaux utilisés ici. Il en est de même pour Zn avec des teneurs dans les lupins de 5780 et 850 mg.kg⁻¹ de MS respectivement dans les parties racinaires et aériennes pour une valeur de Zn-DTPA de 1173 mg.kg⁻¹. Pour Cd, les teneurs de lupin blanc après 35 jours de culture sur de la perlite avec une solution contenant 18 ou 45 µM de Cd sont inférieures aux teneurs observées ici, avec de 1,5 à 2,5 µg.kg⁻¹ pour les parties aériennes et de 37 à 67 µg.kg⁻¹ pour les racines [Zornoza *et al.*, 2002].

Tableau VI-3 : Teneur en Cd et Zn et BCF pour le lupin.

| Sédiment | | B | E | F | G | H | I | J | K | |
|----------------------------------|----|----|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Teneur (mg.kg ⁻¹) | PA | Cd | <lq | <lq | 0,1 ^a | 0,2 ^a | <lq | <lq | 0,1 ^a | 0,3 ^a |
| | | Zn | 55,4 ^a | <lq | 97,7 ^b | 111,7 ^c | 32,4 ^d | <lq | 19,7 ^{a,b,c,d} | 57,9 ^a |
| | R | Cd | 0,6 ^a | 0,3 ¹ | 1,2 ^a | 0,9 ^a | 1,2 ^a | 0,3 ^a | 0,4 ^a | ND |
| | | Zn | 112,6 ^a | 41,1 ¹ | 210 ^a | 348,1 ^a | 59,8 ^a | 52,3 ^a | <lq | ND |
| BCF | PA | Cd | ND | ND | 0 | 0 | ND | ND | 0,4 | 0 |
| | | Zn | 0,1 | ND | 0,1 | 0,1 | 0,2 | ND | 0,2 | 0,1 |
| | R | Cd | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 1,1 | 2 | 1,1 | ND |
| | | Zn | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 1,8 | ND | ND |

Parties aériennes (PA) et racines (R). Des lettres différents indiquent des différences significatives (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$) pour chaque ligne. ND : Non déterminé, lq : limite de quantification.

Pour le colza, les teneurs en Zn mesurées dans les parties aériennes et racinaires sont inférieures à celles obtenues par Bernhard *et al.* [2005] en hydroponie ou sur un sol artificiellement contaminés en Zn (de l'ordre de 100 mg.kg⁻¹ pour les feuilles et pour les racines de 1 à 20 g.kg⁻¹).

Tableau VI-4 : Teneur en Cd et Zn et BCF pour le colza.

| Sédiment | | B | E | F | G | H | I | J | K | |
|----------------------------------|----|----|---------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Teneur (mg.kg ⁻¹) | PA | Cd | 0,6 ^a | 0,3 ^b | 0,9 ^c | 0,5 ^b | 0,4 ^b | 0,2 ^{a,b,c} | 0,6 ^{a,d} | 1,1 ^{a,c,d} |
| | | Zn | 30,2 ^{a,g} | 22,6 ^{a,e,f,g} | 145,4 ^{b,e} | 168,1 ^d | 27,9 ^a | <lq | 35,8 ^{d,f} | 76,4 ^g |
| | R | Cd | 0,8 ^a | 0,3 ^b | 0,8 ^a | 0,3 ^z | <ld | 0,6 ^{a,b} | <lq | 0,5 ^{a,b} |
| | | Zn | 56,7 ^a | <lq | 95 ^{a,b} | 90,4 ^b | <ld | <lq | <lq | 75 ^{a,b} |
| BCF | PA | Cd | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 1,2 | 1,7 | 0,1 |
| | | Zn | 0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | ND | 0,4 | 0,1 |
| | R | Cd | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | ND | 3,3 | ND | 0 |
| | | Zn | 0,1 | ND | 0,1 | 0,1 | ND | ND | ND | 0,1 |

Parties aériennes (PA) et racines (R). Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$) pour chaque ligne. ND : Non déterminé, lq : limite de quantification.

Par ailleurs, dans le cas du ray grass et du lupin les teneurs en Cd et Zn sont plus élevées dans les racines que dans les parties aériennes. Cette tendance est inverse dans le cas du colza. Pour le ray grass, Maisonnave *et al.* [2001] réalisent la même observation pour Cd mais pas pour Zn, cependant le sol alors utilisé est carencé en Zn. Pour le lupin, la même observation est réalisée pour Cd et Zn, avec dans le cas de Zn un ratio stable entre les teneurs des parties aériennes et racinaires de 0,15, ratio très inférieur à celui observé ici, de l'ordre de 0,5 [Castaldi *et al.*, 2005]. Pour Cd, le ratio est ici de 0,18, ratio très supérieur à celui observé

par Zornoza *et al.* [2002], qui est de 0,04. Pour le colza, Bernhard *et al.* [2005] observent des teneurs racinaires supérieures à celles des feuilles pour une culture en hydroponie avec différentes doses de Zn. Le facteur de bio-concentration est très variable avec certaines valeurs au dessus de 1, la plante a alors concentré l'élément par rapport à sa teneur dans le sédiment. Contrairement aux observations de Zornoza *et al.* [2002], qui constatent une baisse de la teneur en Zn dans les feuilles de lupin blanc lors d'une exposition à Cd, aucune relation ne semble lier les teneurs en Cd et Zn des parties aériennes ou racinaires, que ce soit pour le ray grass, le lupin ou le colza. Dans le cas du colza, une hausse de l'accumulation de Cd dans les racines semble cependant entraîner une baisse de celle en Zn. Ces résultats sont à confirmer car peu de données sont disponibles pour les étayer.

VI-A-2-b- Les sédiments

• Teneur en eau

La moyenne des ratios teneur en eau / capacité au champ (Tableaux VI-5) varie de 0,45 (sédiment J et K lupin TNR) à 1,68 (sédiment D ray grass). Dans le cas des sédiments D et L, ce ratio est très supérieur à 1. Pour les autres sédiments et pour les cultures de ray grass et de colza, ce ratio se situe en général entre 0,6 et 1 sauf pour le sédiment G et dans le cas du colza pour le sédiment I. Ces valeurs correspondent donc à l'objectif de ratio teneur en eau / capacité au champ de 0,8 compte tenu des conditions particulières de la période de culture (fortes chaleurs). Dans le cas du lupin, le ratio des sédiments rhizosphériques (SR) est supérieur à celui des sédiments non rhizosphériques (SNR) selon un test de Mann-Whitney avec un seuil de 5%. Un premier effet du **lupin** est ainsi mis en évidence, celui de pompe hydraulique, avec un **enrichissement en eau de la rhizosphère**.

Tableau VI-5 : Rapport entre la teneur en eau des sédiments après culture et leur capacité au champ.

| | Colza | Lupin SR | Lupin SNR | Ray grass | Témoin |
|---------|-------|----------|-----------|-----------|--------|
| Moyenne | 0,91 | 1,06 | 0,58 | 0,89 | 0,99 |
| Minimum | 0,64 | 0,77 | 0,45 | 0,53 | 0,74 |
| Maximum | 1,04 | 1,31 | 0,84 | 1,68 | 1,56 |

• pH et mobilité de Cd et Zn

Le pH

La comparaison des pH des sédiments pour les différentes cultures met en évidence soit une **baisse du pH lors de la maturation du sédiment (sédiment E, F, H, I, K)**, soit aucune variation (sédiment B, G et J), ou dans quelques cas une hausse du pH (sédiment A et C) (Tableau VI-6).

Le ray grass a un effet acidifiant peu marqué et variable en fonction des sédiments (constaté sur les sédiments A, G et J), allant de 0,2 unités pH (dans le cas du sédiment A) à 0,5 unités pH (pour le sédiment G).

Le colza acidifie également sa rhizosphère de l'ordre de 0,2 unités pH dans quelques cas (sédiments B, G et H). Sinon **aucune variation n'est observée** (sédiment F, I, J et K) sauf dans le cas du sédiment E (pH de la rhizosphère supérieur de 0,2 unités pH à celui du témoin).

Le lupin entraîne une alcalinisation de sa rhizosphère (cas des sédiments B, E, F, H, I, K), le pH de la rhizosphère du lupin étant supérieur à celui du témoin correspondant avec un écart allant de 0,3 unités pH pour le sédiment F à 0,6 unités pH pour les sédiments E, H et I. Cette tendance se retrouve en comparant le sédiment rhizosphérique du lupin avec le sédiment non rhizosphérique correspondant (sédiments B, E, F, G, H, I, J, et K). Le pH du sédiment non rhizosphérique est inférieur à celui du témoin correspondant pour les sédiment

E, G, H et K. Cette différence peut s'expliquer par la teneur en eau moindre mise en évidence dans le sédiment non rhizosphérique par rapport au sédiment rhizosphérique.

Tableau VI-6 : Comparaison du pH des sédiments frais après différentes cultures.

| Sédiment | Colza | Lupin SNR | Lupin SR | Ray grass | Témoin | Initial |
|----------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| A | ND | ND | ND | 7,6 ^a | 7,8 ^b | 7,5 ^a |
| B | 7,1 ^c | 7,3 ^b | 7,9 ^d | 7,2 ^{b,c} | 7,4 ^b | 7,4 ^b |
| C | ND | ND | ND | ND | 7,1 ^a | 6,9 ^b |
| D | ND | ND | ND | ND | 7,6 | ND |
| E | 7,9 ^a | 7,6 ^c | 8,3 ^b | 7,7 ^{c,d} | 7,7 ^d | 8 ^e |
| F | 6,7 ^c | 6,5 ^d | 7 ^a | 6,7 ^c | 6,7 ^{c,d} | 7 ^a |
| G | 7,1 ^a | 6,8 ^d | 7,5 ^e | 6,9 ^d | 7,4 ^e | 7,3 ^e |
| H | 7,1 ^d | 7,1 ^d | 7,9 ^a | 7,2 ^{c,d} | 7,3 ^c | 7,6 ^b |
| I | 7,8 ^c | 7,6 ^c | 8,4 ^a | 7,8 ^{c,b} | 7,8 ^c | 7,9 ^b |
| J | 7,4 ^{d,e} | 7,5 ^{d,e} | 7,8 ^c | 7,3 ^e | 7,6 ^{c,d} | 7,7 ^c |
| K | 6,9 ^b | 6,7 ^a | 7,4 ^c | 7 ^b | 7 ^b | 7,2 ^d |
| L | ND | ND | ND | ND | 7,5 | ND |

Deux lettres différentes indiquent, pour un sédiment donné, une différence statistique (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$). ND : Non déterminé.

L'extractibilité à l'eau de Cd et Zn

Du fait des faibles teneurs en Cd extractible à l'eau dans les sédiments, il est difficile de définir l'évolution de ce paramètre après culture. Dans le cas du ray grass par rapport au témoin, Cd-eau augmente après culture pour le sédiment G, diminue pour le sédiment F et ne varie pas significativement pour les sédiments E et K (Tableau VI-7).

Pour le colza, Cd-eau diminue pour le sédiment E et ne varie pas sensiblement pour les sédiments F, G et K.

Pour le sédiment rhizosphérique du lupin, Cd-eau diminue pour le sédiment F par rapport au témoin ou au sédiment non rhizosphérique et ne varie pas sensiblement pour les sédiments E, G et K.

Tableau VI-7 : Cd extractible à l'eau sur sédiment frais après cultures ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ MS).

| Sédiment | Colza | Lupin SNR | Lupin SR | Ray grass | Témoin |
|----------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| A | ND | ND | ND | 0,9 | <ld |
| B | 2,8 ^a | <ld | <ld | 2,2 ^a | <ld |
| C | ND | ND | ND | ND | 257 900 |
| D | ND | ND | ND | <ld | <ld |
| E | 1,1 ^b | 1,2 ^b | 1,2 ^{a,b} | 1,6 ^{a,b} | 2,2 ^a |
| F | 17,3 ^{c,d} | 19,5 ^c | 3,7 ^a | 12,8 ^d | 16,8 ^c |
| G | 2,2 ^c | 5,5 ^d | 3,2 ^{c,d} | 8,2 ^d | 1,4 ^c |
| H | <ld | <ld | <lq | <lq | <lq |
| I | <ld | <ld | <ld | <ld | <lq |
| J | <ld | <ld | <ld | <lq | <ld |
| K | 2,3 ^b | 3,3 ^b | 1,4 ^b | 2,7 ^b | 5,5 ^b |
| L | ND | ND | ND | ND | <ld |

Deux lettres différentes, pour un sédiment donné, illustrent une différence statistique (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$). ND : Non déterminé, ld : limite de détection, lq : limite de quantification.

Zn-eau est trop faible pour permettre le dosage de cet élément hormis dans le cas du sédiment C, pour lequel l'eau extrait 326 mg de Zn.kg⁻¹ de sédiment. Aucun effet plante ne peut donc être mis en évidence sur ce paramètre.

L'extractibilité au CaCl₂ de Cd et Zn

Dans le cas des sédiments F et K, Cd-CaCl₂ diminue après la culture du ray grass par rapport au témoin. Cette diminution semble également intervenir pour le sédiment I. Pour les sédiments A et J, une hausse de Cd-CaCl₂ intervient après culture de ray grass par rapport au témoin. Aucune autre différence n'est significative (Tableau VI-8). **Cd-CaCl₂ semble donc évoluer différemment suivant la matrice suite à une culture de ray grass.**

Cd-CaCl₂ ne varie pas significativement suite à une culture de colza par rapport au témoin, sauf pour le sédiment K où elle diminue (Tableau VI-8). Elle tend également à diminuer pour les sédiments H et I, mais augmente pour le sédiment J.

Cd-CaCl₂ du sédiment non rhizosphérique du lupin ne présente pas de différence par rapport au témoin pour les sédiments E, F, G et K. Elle diminue pour les sédiments H et I et augmente pour le sédiment J. Dans le cas des sédiments F, G et J, Cd-CaCl₂ diminue pour le sédiment rhizosphérique du lupin par rapport au sédiment non rhizosphérique. Aucune autre différence n'est significative. Dans le cas des sédiments F, K, H et I, Cd-CaCl₂ diminue pour le sédiment rhizosphérique du lupin par rapport au sédiment témoin. Aucune autre différence significative n'est constatée. **Cd-CaCl₂ tend à diminuer après une culture de lupin.**

Zn-CaCl₂ est trop faible pour permettre le dosage de cet élément, hormis dans le cas du sédiment C, pour lequel CaCl₂ extrait 307 mg de Zn.kg⁻¹ pour la modalité témoin. Pour le sédiment F, CaCl₂ extrait 5,6 mg.kg⁻¹ après la culture de colza, 5,7 mg.kg⁻¹ dans le sédiment non rhizosphérique du lupin, 4,7 mg.kg⁻¹ après une culture de ray grass, et 5,6 mg.kg⁻¹ pour le témoin. Aucune différence significative n'est observée, mais **le lupin semble diminuer Zn-CaCl₂** car le seuil de quantification n'est pas atteint pour le sédiment rhizosphérique du lupin.

Tableau VI-8 : Cd extractible au CaCl₂ sur sédiment frais après cultures (µg.kg⁻¹ MS).

| Sédiment | Colza | Lupin SNR | Lupin SR | Ray Grass | Témoin |
|----------|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| A | ND | ND | ND | 3,3 | <lq |
| B | 5,4 ^d | 3,9 ^d | 4,9 ^d | 4,2 ^d | 5,6 ^d |
| C | ND | ND | ND | ND | 358 380 |
| D | ND | ND | ND | ND | <ld |
| E | 3,4 ^b | 4,2 ^b | 3,7 ^b | 9,3 ^b | 10,3 ^b |
| F | 80,37 ^{d,e} | 52,4 ^d | 32,5 ^a | 40,6 ^e | 52,1 ^d |
| G | 23,4 ^d | 26,8 ^d | 18,7 ^e | 24,5 ^{d,e} | 24,6 ^{d,e} |
| H | <lq | <lq | <ld | 6,6 ^b | 9,5 ^b |
| I | <ld | <ld | <ld | <lq | 3,5 |
| J | 4 ^b | 25,3 ^b | <ld | 6,3 ^b | <lq |
| K | 14,1 ^e | 22,6 ^{c,d} | 18,3 ^d | 18 ^{e,f} | 24 ^c |
| L | ND | ND | ND | ND | <ld |

Deux lettres différentes, pour un sédiment donné, illustrent une différence statistique (Anova ou Mann-Whitney, p<5%). ND : Non déterminé, ld : limite de détection, lq : limite de quantification.

L'extractibilité au DTPA de Cd et Zn

Après culture de ray grass, les sédiments H, I et K présentent une baisse de Cd-DTPA par rapport au témoin non cultivé (Tableau VI-9). Aucune différence n'est significative pour les sédiments B, E, F, G et J. **La culture du ray grass ne semble pas modifier Cd-DTPA sauf dans quelques cas.**

Pour le colza, Cd-DTPA par rapport au témoin est supérieure pour les sédiments B, F et G, et inférieure pour le sédiment I. Aucune différence n'est notée pour les sédiments E, H, J et K. **Le colza n'aurait donc pas tendance à modifier Cd-DTPA, hormis dans certains cas.**

Le sédiment non rhizosphérique du lupin ne présente pas de différence par rapport au sédiment rhizosphérique. Néanmoins, pour les sédiments B, G et J, le DTPA extrait d'avantage de Cd dans le sédiment non rhizosphérique du lupin que dans le sédiment témoin. Le sédiment rhizosphérique du lupin présente une extractibilité du Cd au DTPA supérieure au témoin pour les sédiments B, F, G et J mais inférieure pour le sédiment I. Aucune autre différence n'est notée pour le sédiment rhizosphérique du lupin et pour le témoin. **Le lupin semble donc augmenter le pool de Cd extractible au DTPA**

Dans le cas du ray grass, les sédiments B et G présentent une baisse de Zn-DTPA par rapport au témoin (Tableau VI-10). Pour le sédiment H, Zn-DTPA augmente après une culture de ray grass par rapport au témoin. Aucune autre différence n'est significative.

Pour le colza, Zn-DTPA par rapport au témoin est supérieure pour les sédiments G, H et I. Aucune différence n'est notée pour les sédiments B, E, F, J et K. **Le colza aurait donc tendance à ne pas modifier Zn-DTPA.**

Le sédiment non rhizosphérique du lupin présente une extractibilité de Zn supérieure à celle du sédiment rhizosphérique pour les sédiments G et H. Par rapport au témoin, pour les sédiments F, G, H et I, le DTPA extrait d'avantage de Zn dans le sédiment non rhizosphérique du lupin que dans le sédiment témoin. Le sédiment rhizosphérique du lupin présente une extractibilité de Zn au DTPA supérieure au témoin pour les sédiments B, F, G et K. Aucune autre différence n'est notée entre le sédiment rhizosphérique du lupin et le témoin. **Le lupin tend donc à augmenter Zn-DTPA dans certains cas.**

Tableau VI-9 : Cd extractible au DTPA sur sédiment frais après cultures (mg.kg⁻¹ MS).

| Sédiment | Colza | Lupin SNR | Lupin SR | Ray Grass | Témoin |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A | ND | ND | ND | 0,058 ^a | 0,056 ^a |
| B | 0,632 ^d | 0,315 ^d | 0,309 ^d | 0,235 ^e | 0,247 ^e |
| C | ND | ND | ND | ND | 180 |
| D | ND | ND | ND | ND | 0,078 |
| E | 0,072 ^c | 0,116 ^d | 0,073 ^{c,d} | 0,071 ^c | 0,107 ^{c,d} |
| F | 2,082 ^e | 1,520 ^{c,e} | 1,421 ^{e,f} | 1,291 ^{d,f} | 1,278 ^{c,d} |
| G | 0,597 ^d | 0,650 ^d | 0,589 ^d | 0,444 ^c | 0,481 ^c |
| H | 0,067 ^c | 0,069 ^c | 0,063 ^c | 0,049 ^a | 0,062 ^c |
| I | 0,004 ^e | 0,008 ^{d,e} | 0,007 ^e | 0,005 ^e | 0,013 ^d |
| J | 0,015 ^d | 0,029 ^e | 0,023 ^e | 0,012 ^d | 0,012 ^d |
| K | 0,625 ^{c,e} | 0,841 ^d | 1,005 ^d | 0,617 ^e | 1,059 ^{c,d} |
| L | ND | ND | ND | ND | 0,021 |

Deux lettres différentes, pour un sédiment donné, illustrent une différence statistique (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$). ND : Non déterminé, ld : limite de détection, lq : limite de quantification.

Tableau VI-10 : Zn extractible au DTPA sur sédiment frais après cultures (mg.kg⁻¹ MS).

| Sédiment | Colza | Lupin TNR | Lupin TR | Ray Grass | Témoin |
|----------|----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| A | ND | ND | ND | 5,4 ^a | 5,2 ^a |
| B | 32,3 ^{c,d} | 33,4 ^{c,d} | 34,5 ^d | 25,7 ^a | 28,7 ^c |
| C | ND | ND | ND | ND | 192,0 |
| D | ND | ND | ND | ND | 38,8 |
| E | 6,5 ^{c,d} | 7,3 ^c | 5,6 ^{c,d} | 6,1 ^d | 7,6 ^{c,d} |
| F | 242,7 ^{d,f} | 257,9 ^d | 249,0 ^d | 219,5 ^e | 233,4 ^{e,f} |
| G | 160,2 ^c | 192,5 ^b | 167,4 ^c | 120,4 ^a | 150,3 ^d |
| H | 11,0 ^e | 10,6 ^{d,e} | 8,4 ^{c,f} | 9,5 ^{c,d} | 8,4 ^f |
| I | 0,8 ^c | 0,9 ^c | 0,7 ^{b,c} | 0,9 ^{b,c} | 0,6 ^b |
| J | 0,6 ^c | 0,9 ^c | 0,6 ^c | 1,0 ^c | 0,8 ^c |
| K | 103,9 ^c | 108,9 ^{c,d,e} | 115,0 ^e | 91,0 ^c | 96,3 ^c |
| L | ND | ND | ND | ND | 19,6 |

Deux lettres différentes, pour un sédiment donné, illustrent une différence statistique (Anova ou Mann-Whitney, $p < 5\%$). ND : Non déterminé, ld : limite de détection, lq : limite de quantification.

Le pool labile à 8 jours

Cette méthode d'évaluation du pool échangeable n'a pu être utilisée que pour les sédiments F, G et K. L'analyse statistique des résultats obtenus pour l'évaluation du pool de Cd échangeable à 8 jours via une méthode isotopique, pour ces sédiments ne met pas en évidence d'effet « plante » global (Figure VI-2). Seul dans le cas du sédiment K une différence significative est notée : le pool labile du sédiment ayant supporté la culture de colza est moins élevé que celui du témoin. Les valeurs obtenues ici sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Smolders *et al.* [1999] pour des sols agricoles qui contenaient de 0,33 à 4,01 mg de Cd.kg⁻¹.

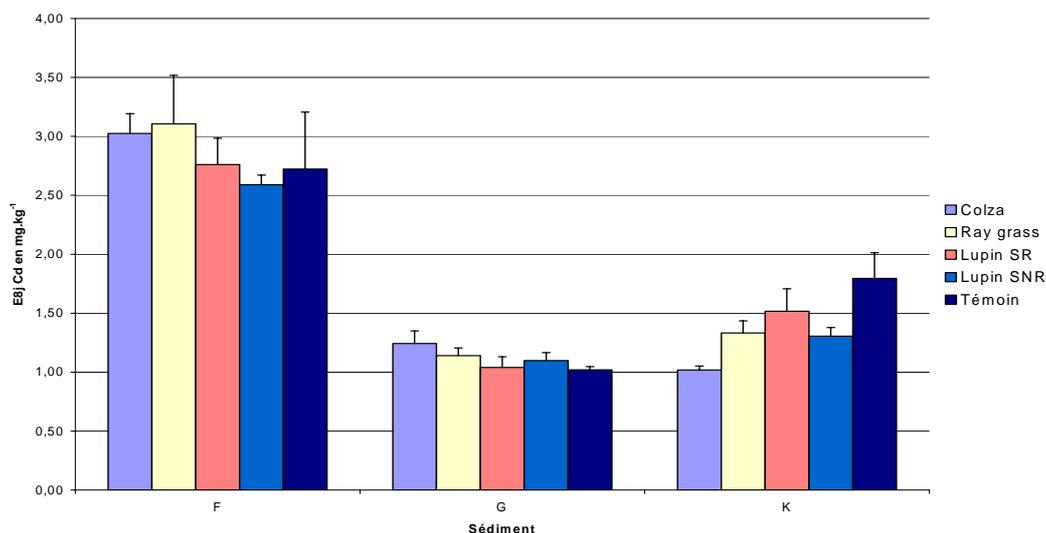


Figure VI-2 : Evaluation du pool labile : valeur de E_{8j} pour le cadmium.

Le calcul du rapport entre le pool labile de Cd et la teneur totale du sédiment met en évidence un statut différent du Cd dans les trois sédiments considérés. Dans le sédiment F, le Cd est nettement plus mobile que dans le sédiment G, lui-même présentant du Cd encore plus mobile que dans le sédiment K (Figure VI-3). Ces valeurs sont largement inférieures à celles

observées par Smolders *et al.* [1999] pour des sols agricoles belges dont le pool de Cd échangeable à 8 jours représente de 62 à 70 % de la teneur en Cd totale.

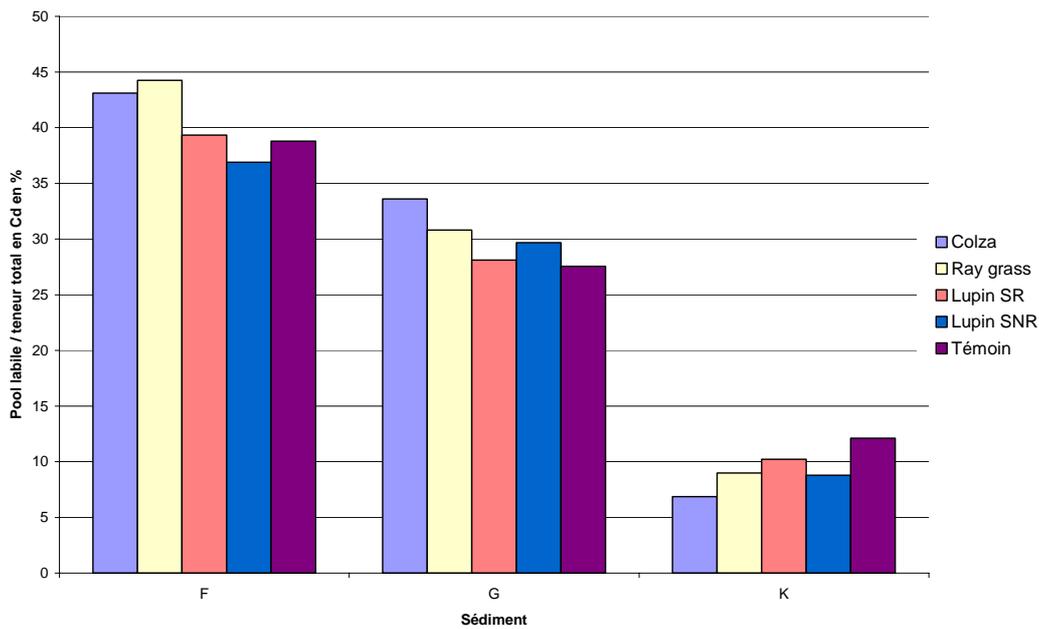


Figure VI-3 : Evaluation de la mobilité de Cd : rapport du pool labile sur la teneur totale en Cd.

- **Bilan des effets de la végétation**

A partir de l'ensemble des résultats obtenus, il est possible d'établir un bilan des effets de la culture de plantes sur l'extractibilité des métaux des sédiments frais (Tableau VI-11). Cd- CaCl_2 dans des sédiments de la rivière Savannah aux Etats-Unis est de l'ordre de $40 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour une teneur totale de $0,5$ à $1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ [Seaman *et al.*, 2001]. Les valeurs observées ici sont plus faibles, probablement du fait des pH plus élevés (supérieur à 7 pour les sédiments étudiés ici, de l'ordre de 4,2 pour ceux de la rivière Savannah). Ceci n'est pas vérifié pour les sédiments F et C dont les teneurs totales en Cd sont respectivement 7 et 5670 mg.kg^{-1} contre environ 1 mg.kg^{-1} pour les sédiments américains [Seaman *et al.*, 2001]. Cd-DTPA pour une boue de station d'épuration des eaux usées ayant suivi différents traitements de stabilisation, varie de $0,37$ à $3,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de MS [Fuentes *et al.*, 2004]. Les valeurs obtenues ici pour les sédiments A, H, I, J et L sont inférieures, tandis que celles obtenues pour le sédiment C sont supérieures à celles dosées dans des boues urbaines. Les teneurs totales en Cd des boues ($1,1$ à $18,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de MS) sont cependant inférieures à celles des sédiments C et D et supérieures à celles des sédiments A, I et J. La comparaison du pourcentage de Cd total extractible par le DTPA, qui varie de 17 à 30% pour les boues, permet de mettre en évidence une plus faible mobilité de ce métal pour les sédiments C, D, H, I, J et K mais plus élevée pour le sédiment L (Tableau VI-12).

Tableau VI-11 : Bilan des effets des cultures de végétaux sur le pH et les teneurs en métaux extractibles et isotopiquement échangeables des sédiments frais.

| Paramètre/plante | Colza | Lupin (SR/Témoin) | Ray grass |
|----------------------|---|---|--|
| pH | Baisse (B, G et H) Stable (F, I, J et K) Hausse (E) | Stable (G et J) Hausse (B, E, F, H, I et K) | Baisse (A, G et J) Stable (B, E, F, H, I et K) |
| Cd-eau | Baisse (E) Stable (F, G et K) | Baisse (F) Stable (E, G et K) | Baisse (F) Stable (E, K) Hausse (G) |
| Zn-eau | aucun effet mesuré | aucun effet mesuré | aucun effet mesuré |
| Cd-CaCl ₂ | Baisse (K, H et I) Stable (B, E, F et G) Hausse (J) | Baisse (F, K, H et I) Stable (B, E et G) | Baisse (F, K et I) Stable (B, E, G et H) Hausse (A, J) |
| Zn-CaCl ₂ | aucun effet mesuré | Baisse (F) | aucun effet mesuré |
| Cd-DTPA | Baisse (I) Stable (E, H, J, K) Hausse (B, F et G) | Baisse (I) Stable (E, H et K) Hausse (B, F, G et J) | Baisse (H, I et K) Stable (B, E, F, G et J) |
| Zn-DTPA | Stable (B, E, F, J et K) Hausse (G, H et I) | Stable (E, H, I et J) Hausse (B, F, G et K) | Baisse (B et G) Stable (E, F, I, J et K) Hausse (H) |
| E _{8i} | Stable | Stable | Stable |

Tableau VI-12 : Pourcentage de Cd et de Zn extractibles par le DTPA pour les différents sédiments secs pour les 4 modalités.

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L |
|----|---------|---------|---|---|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|----|
| Cd | 19 à 23 | 16 à 26 | 6 | 7 | 6 à 88 | 27 à 33 | 26 à 46 | 12 à 14 | 5 à 16 | 10 à 15 | 7 à 10 | 54 |
| Zn | 17 | 6 | 1 | 3 | 12 à 28 | 13 à 16 | 19 à 25 | 11 à 13 | 5 à 11 | 23 | 17 à 18 | 35 |

Zn-DTPA pour des boues de station d'épuration des eaux usées, varie de 80 à 168 mg.kg⁻¹ de MS. Les valeurs obtenues ici pour les sédiments A, B, E, H, I, J et K sont inférieures, tandis que celles obtenues pour les sédiments C, D, F et G sont supérieures. Les teneurs totales en Zn des boues (458 à 871 mg.kg⁻¹ de MS) sont cependant inférieures à celles des sédiments C, D, F et G et supérieures à celles des sédiments A, E, H, I, J et L. La comparaison du pourcentage de Zn total extractible par le DTPA, qui varie de 11 à 37 % pour les boues, permet la mise en évidence d'une mobilité de Zn moindre pour les sédiments B, C, D et I (Tableau VI-12). Les extractibilités de Cd et Zn semblent donc plus faibles dans les sédiments de curage que dans les boues de stations d'épuration des eaux usées citées ici. La répartition de ces deux métaux n'est pas la même au sein des boues de station d'épuration des eaux usées et au sein des sédiments de curage. Le Cd et le Zn échangeables, complexés par la matière organique et fixés sur les hydroxydes représentent une plus faible proportion de la teneur total dans nos sédiments que dans les boues citées ici.

Pour le colza une baisse de plusieurs unités pH à proximité des racines lors d'une carence en K ou P a été mise en évidence [Hoffland *et al.*, 1989; Hinsinger *et al.*, 1993]. Cette acidification serait due à une synthèse et une excrétion accrue de citrate et de malate. A l'inverse, lorsqu'il n'y a pas de carence en P une alcalinisation de la rhizosphère est observée [Hoffland *et al.*, 1989]. Une baisse du pH est mesurée pour les sédiments B, G et H. Ces sédiments sont parmi ceux présentant les plus faibles teneurs en K et en P. Le sédiment B est par ailleurs celui qui a la teneur en calcaire total la plus faible, ce qui lui confère un pouvoir tampon moins fort que celui des autres sédiments. Pour le sédiment E, plus riche en K et en P, une alcalinisation est observée suite à la mise en culture.

Pour le lupin blanc, une baisse du pH de 2,7 unités est observée à proximité des racines lors d'une carence en P par Dinkelaker *et al.* [1989]. Cette variation du pH

s'accompagne en outre d'une hausse de Zn-DTPA. Les teneurs en P des sédiments sont cependant nettement supérieures à celle du sol de l'étude précitée. Une baisse du pH jusqu'à 0,4 unité pour un sol acide (pH=5,1) et une hausse jusqu'à 0,6 unité pour un sol basique (pH=7,3) sont mises en évidence suite à une culture de lupin blanc [Pastor *et al.*, 2003]. Dans notre cas, le pH a d'avantage tendance à augmenter qu'à baisser, ce qui est cohérent avec les observations de Pastor *et al.* [2003] car les sédiments sont basiques. Cependant, l'extractibilité au DTPA augmente suite à la culture de lupin blanc sur les sédiments utilisés ici.

Vauléon *et al.* [2001] observent une hausse de la mobilité de Zn et Cd suite à une culture de ray grass sur des sédiments ainsi qu'une baisse du pH des percolats. Dans notre cas, seuls les sédiments A, G et J présentent une baisse de pH, la hausse de mobilité de Cd et Zn n'apparaît ici que dans quelques cas. A l'inverse, Perronnet *et al.* [2000] observent une hausse du pH suite à une culture de ray grass de 3 mois et aucune différence du pool extractible au CaCl_2 pour Cd et Zn. Après 90 jours de culture de ray grass, Arienzo *et al.* [2004] observent une légère décroissance du pool de Zn lié à la matière organique avec des extractions séquentielles pour des sols industriels pollués en Cu, Pb et Zn. Dans notre cas, deux observations corroborent cette observation avec une diminution de la fraction de Zn échangeable, complexée par la matière organique et fixée sur les hydroxydes.

VI-A-2-c- Effet de l'espèce végétale cultivée sur le sédiment

- **Effet global de la mise en culture sur l'extractibilité des métaux**

La mise en culture entraîne des variations des paramètres chimiques mesurés sur les sédiments. Les comparaisons de l'évolution du pH et des différents pools extractibles de Cd et de Zn permettent de mettre en évidence des liens entre les évolutions de ces paramètres. L'analyse des valeurs absolues du pH et des extractibilités permet de tester l'influence du pH sur l'extractibilité de Cd et Zn. L'analyse de la différence de pH entre sédiments cultivés et témoins, et de celle des valeurs absolues d'extractibilités permettent de valider l'influence éventuelle de cet écart de pH sur les variations d'extractibilité. Le faible nombre de valeur concernant Zn-eau et Zn-CaCl_2 ne permet pas d'analyse statistique sur ces paramètres.

L'utilisation du test non paramétrique de Spearman (au seuil de 5%) permet de mettre en évidence des corrélations négatives entre les valeurs du pH et les différents teneurs en Cd et Zn extractibles suite à la mise en culture (Tableau VI-13). Le pH est donc une variable gouvernant l'extractibilité des différents pools de Cd et Zn des sédiments. L'augmentation de Cd-CaCl_2 lors d'une baisse du pH a déjà été mise en évidence dans de nombreux cas et en particulier pour des sols miniers [Ullrich *et al.*, 1999]. Concernant l'extractibilité de Zn, une valeur limite du pH (pH=6) avait été mise en évidence lors de cette même étude. Cette différence avec nos résultats peut s'expliquer soit par la nature différente des matrices étudiées (ici aucun pH n'est inférieur à 6), soit par une autre molarité de la solution d'extraction de CaCl_2 (0,5M).

L'utilisation du test non paramétrique de Spearman (au seuil de 5%) permet de mettre en évidence des corrélations entre les différences de pH des sédiments cultivés par rapport au témoin et celles des extractibilités. Seules les variations de Cd-eau et Cd-CaCl_2 sont corrélées aux variations de pH. Les variations de pH liées à la mise en culture des sédiments semblent expliquer les variations d'extractibilités, hormis dans le cas des extractions au DTPA.

Sur l'ensemble des données, les différentes extractions sont corrélées entre elles selon un test de Spearman (Tableau VI-14). Les variations des 3 différentes extractibilités de Cd étant corrélées, Cd subirait donc des modifications similaires pour l'ensemble des mesures effectuées au sein de ces trois pools. Par ailleurs, la corrélation entre Cd-DTPA et Zn-DTPA permet de supposer une similarité de comportement de Cd et Zn lors de l'extraction au DTPA.

Tableau VI-13 : Coefficient de corrélation de Spearman entre le pH et les différentes extractibilités des métaux sur sédiments frais suite aux cultures.

| | Valeur absolue | Ecart par rapport au témoin |
|-------------------------|----------------|-----------------------------|
| pH/Cd-eau | -0,77 | -0,61 |
| pH/Cd-CaCl ₂ | -0,7 | -0,4 |
| pH/Cd-DTPA | -0,68 | N |
| pH/Zn-DTPA | -0,72 | N |

Les coefficients, lors d'une corrélation significative sont indiqués ; N, signifie non corrélé.

Tableau VI-14 : Coefficient de corrélation de Spearman entre les différents extractibilités des métaux sur sédiments frais.

| | Cd-CaCl ₂ | Cd-DTPA | Zn-DTPA |
|----------------------|----------------------|---------|---------|
| Cd-eau | 0,80 | 0,73 | 0,72 |
| Cd-CaCl ₂ | 1,00 | 0,96 | 0,87 |
| Cd-DTPA | 0,96 | 1,00 | 0,93 |

Les coefficients, lors d'une corrélation significative sont indiqués.

L'utilisation du test non paramétrique de Spearman (au seuil de 5%) permet de mettre en évidence des corrélations entre la variation de Cd-eau, Cd-CaCl₂ et Cd-DTPA (Tableau VI-15). L'action des plantes concernerait par conséquent l'ensemble de ces trois pools. Par ailleurs, la corrélation entre la variation de Cd-DTPA et celle de Zn-DTPA permet de supposer que Cd et Zn réagissent de manière similaire à l'action de la plante.

Tableau VI-15 : Coefficient de corrélation de Spearman sur les écarts par rapport au témoin pour les différents extractibilités des métaux.

| | Cd-CaCl ₂ | Cd-DTPA | Zn-DTPA |
|----------------------|----------------------|---------|---------|
| Cd-eau | 0,52 | 0,41 | N |
| Cd-CaCl ₂ | 1,00 | 0,42 | N |
| Cd-DTPA | 0,42 | 1,00 | 0,25 |

Les coefficients, lors d'une corrélation significative sont indiqués ; N, signifie non corrélé.

- **Variabilité de l'extractabilité des métaux en fonction de l'espèce végétale cultivée**

Cas du colza

Dans le cas du colza, les variations de Cd-eau, Cd-CaCl₂ et Cd-DTPA sont corrélées aux variations de pH (Tableau VI-16). L'évolution de ces différents pools suite à la mise en culture de colza serait donc principalement due à la modification du pH entraînée par cette culture.

Tableau VI-16 : Coefficient de corrélation de Spearman entre la variation de pH et celle des extractibilités des métaux après une culture de colza.

| | pH/Cd-eau | pH/Cd-CaCl ₂ | pH/Cd-DTPA | pH/Zn-DTPA |
|----------------------------|-----------|-------------------------|------------|------------|
| Coefficient de corrélation | -0,71 | -0,53 | -0,39 | N |

Les coefficients, lors d'une corrélation significative, sont indiqués ; N, signifie non corrélé.

L'utilisation du test non paramétrique de Spearman (au seuil de 5%) permet de mettre en évidence des corrélations entre la variation de Cd-CaCl₂ et celle de Cd-DTPA (coefficient de régression = 0,73). Dans ce cas, Cd-eau ne varie pas de la même manière que Cd-CaCl₂ et Cd-

DTPA en présence du colza, de même que dans ces conditions Cd-DTPA et Zn-DTPA ne semblent pas réagir de la même manière.

Cas du ray grass

Dans le cas du ray grass, aucune corrélation significative n'apparaît entre les variations du pH et les variations d'extractibilités de Cd et Zn. La modification du pH induite par la plante ne permet donc pas d'expliquer les variations d'extractibilités constatées. Seules les variations de Cd-eau et Cd-CaCl₂ sont corrélées (coefficient de corrélation = 0,83). Les pools de Cd extractible à l'eau et au CaCl₂ réagiraient par conséquent de la même manière à la présence du ray grass.

Cas du lupin

Concernant le lupin, aucune corrélation n'apparaît, pour les sédiments rhizosphériques ou non, entre la variation de pH et les variations d'extractibilités de Cd et Zn. La modification du pH rhizosphérique induite par la plante ne permet donc pas d'expliquer les variations d'extractibilités constatées. Les pools de Cd et Zn extractibles au DTPA semblent évoluer de la même façon suite à la présence du lupin car les variations de ces deux pools sont corrélées (coefficient de corrélation de 0,4). En outre, il apparaît un lien entre le pool de Cd extractible à l'eau et celui de Zn extractible au DTPA.

Concernant le sédiment rhizosphérique, les variations de Cd-eau et Cd-DTPA sont corrélées (0,72), ainsi que celles de Cd-CaCl₂ et Cd-DTPA (0,59). Ces pools de Cd semblent donc réagir de la même façon à la présence du lupin.

Conclusion:

- A un niveau global, le pH est une variable gouvernant l'extractibilité du Cd et du Zn des différents étudiés. La variation de pH liée à la mise en culture des sédiments semble expliquer les variations d'extractibilité, hormis dans le cas des extractions au DTPA. L'effet plante tend à être similaire sur l'évolution des compartiments de Cd extractibles à l'eau, au CaCl₂ ou au DTPA. Le Zn et le Cd réagissent de manière similaire lors de l'extraction au DTPA.
- Pour le colza, les pools de Cd extractibles à l'eau et au CaCl₂ resteraient stables, tandis que les pools de Cd et de Zn extractibles au DTPA subiraient tous deux une augmentation. La modification des différents compartiments de Cd suite à la mise en culture serait due à la modification du pH des sédiments. Dans ce cas, le pool de Cd extractible à l'eau ne réagirait pas de la même manière que les pools de Cd extractibles au CaCl₂ et au DTPA. Les pools de Cd et de Zn extractibles au DTPA ne semblent pas réagir de manière similaire à la mise en culture.
- Pour le ray grass, la modification du pH ne permet pas d'expliquer les variations d'extractibilité des métaux constatées. Les pools de Cd extractibles à l'eau et au CaCl₂ semblent baisser après culture.
- Pour le lupin, dans le cas de sédiments rhizosphériques ou non, les pools de Cd et de Zn extractibles au DTPA semblent évoluer de la même façon. Pour le sédiment non rhizosphérique, apparaît en outre un lien entre le pool de Cd extractible à l'eau et celui de Zn extractible au DTPA. Pour le sédiment rhizosphérique, les pools de Cd semblent réagir de la même façon à la présence du lupin.

VI-A-2-d- Biodisponibilité du cadmium et du zinc des sédiments.

• Prédicibilité de la biodisponibilité de Cd et Zn

Pour le ray grass, les teneurs des parties aériennes et des racines en Zn peuvent être déduites de Zn-DTPA ou de la teneur totale en Zn des sédiments (Tableau VI-17). Une telle relation n'est cependant pas vérifiée pour du ray grass cultivé sur un sol issu d'une friche industrielle en Italie [Arienzo *et al.*, 2004]. La teneur en Cd des racines est corrélée à Cd-CaCl₂ et Cd-DTPA ainsi qu'à la teneur totale de Cd du sédiment. Ces résultats ne concordent pas avec

ceux de Maiz *et al.* [2000], qui établissent pour des sols pollués, une corrélation entre la fraction échangeable (extraite au CaCl_2 suivant le même protocole que celui utilisé ici) de Cd, de Cu et de Zn et les teneurs en ces éléments des parties aériennes du ray grass (*Lolium sp.*). Par ailleurs, aucune corrélation entre les extraits au DTPA de ces métaux et les teneurs dans le ray grass n'est constatée. Le fait que les extraits au DTPA soient réalisées suite à l'extraction au CaCl_2 (schéma d'extraction séquentielle) explique peut-être cette différence. En outre, les concentrations mesurées dans les plantes et le logarithme des teneurs extractibles en Cd et Zn ne sont pas corrélés ici, contrairement aux observations de Aten et Gupta [1996].

Tableau VI-17 : Régression linéaire pour le colza, le lupin et le ray grass entre les teneurs en Cd et Zn dans les parties aériennes (PA) et les racines (R) et l'extractibilité de ces métaux dans les sédiments.

| | | Lupin | Colza | Ray grass |
|----|----|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| PA | Cd | / | DTPA (0,75) Teneur totale (0,77) | / |
| | Zn | DTPA (0,80) Teneur totale (0,76) | DTPA (0,85) | DTPA (0,95) Teneur totale (0,81) |
| R | Cd | CaCl_2 (0,80) DTPA (0,85) | H_2O (0,92) | CaCl_2 (0,78) DTPA (0,68) Teneur totale (0,92) |
| | Zn | DTPA (0,99) Teneur totale (0,97) | / | DTPA (0,87) Teneur totale (0,73) |

La mention de l'extractant indique l'existence d'une relation linéaire statistiquement significative. R^2 entre parenthèses.

Pour le lupin, la teneur en Cd des racines et Cd- CaCl_2 et Cd-DTPA sont corrélées. Les teneurs en Zn des parties racinaires et aériennes sont corrélées à Zn-DTPA, ainsi qu'à la teneur totale du sédiment en Zn.

Pour le colza, la teneur en Cd des parties aériennes est corrélée à Cd-DTPA, ainsi qu'à la teneur totale du sédiment en Cd. La teneur en Zn des parties aériennes est corrélée à Zn-DTPA. Pour les racines, Cd-eau et la teneur en Cd sont corrélés.

Globalement pour Zn, l'extraction au DTPA et les teneurs totales des sédiments sont corrélées à la teneur dans les parties aériennes et racinaires des différents végétaux cultivés ici. Zn-eau et Zn- CaCl_2 ne semblent pas corrélées aux teneurs en Zn des végétaux. Dans nos essais, aucun extractant ne semble pouvoir prédire les teneurs en Cd des végétaux. Ces observations rejoignent en partie celles réalisées par Su *et al.* [2003] pour le maïs. En effet dans cette étude, aucune corrélation n'avait pu être établie entre les teneurs en Cd des parties racinaires et aériennes du maïs et différents extractants (DTPA et les cinq pools d'extraction séquentielles : échangeables, liés au carbonates, aux oxydes de fer et de manganèse, liés à la matière organique et résiduel). Par ailleurs, cette étude avait aussi établi pour Zn, que le pool extractible au DTPA, le pool échangeable (CaCl_2 , 1M), les pools résiduel et lié à la matière organique ainsi que la teneur totale étaient corrélées avec les teneurs en Zn des parties aériennes du maïs. La différence concernant la corrélation entre Zn- CaCl_2 et celle des végétaux, peut être liée à la différence de concentration de la solution d'extraction ou au fait qu'il ne s'agisse pas des mêmes espèces végétales.

- **Caractéristiques des sédiments et biodisponibilité de Cd et Zn.**

Les éléments nutritifs majeurs des sols influent sur le prélèvement des métaux par les plantes [Hursthouse, 2001]. L'apport de fertilisants, N, P ou K, peut entraîner des variations de l'accumulation des métaux par les végétaux, avec une hausse de l'accumulation dans le maïs et le blé après fertilisation [Mench, 1998]. Les amendements peuvent aussi immobiliser

les métaux des sols via les mécanismes suivants: favoriser l'adsorption et la précipitation des métaux avec les phosphates, hydroxydes et carbonates ou former des complexes organo-métalliques insolubles [Bolan *et al.*, 2003]. Par exemple, la bioaccumulation de Zn par *Eisenia fetida* diminue lors d'amendements phosphatés du fait de la formation de complexes de phosphate de Zn [Ownby *et al.*, 2005]. L'application de NH_4^+ a entraîné une hausse de la teneur en Cd des parties aériennes du ray grass par rapport à un apport $\text{NH}_4^+\text{-NO}_3^-$ [Wu *et al.*, 1989]. Ce phénomène serait explicable par une variation de pH différente suivant l'apport effectué, NH_4^+ induisant une acidification de la rhizosphère. Une corrélation est également observée pour le ray grass entre les teneurs en Cd des racines, celles en Zn des parties aériennes et racinaires et les teneurs du sédiment en N. Pour K, dans le cas du blé, une augmentation de la teneur en Cd des feuilles et des racines est observé suite à une hausse de l'apport en potassium via des fertilisants [Zhao *et al.*, 2003]. Dans notre cas, les teneurs en Cd des parties racinaires et aériennes du ray grass sont également corrélées au teneur en K des sédiments (Tableau VI-18). Ce lien n'est par contre pas mis en évidence pour Zn. La plus grande mobilité des métaux en présence de K s'explique peut-être par des échanges ioniques entre l'ion K^+ et les ions métalliques conduisant à une désorption plus importante des métaux, comme observé par Gao *et al.* [2003] lors de la désorption de Cd et de Cu dans le cas d'une solution de désorption faiblement concentrée en acides organiques. Les ions potassium favorisent le transfert des nitrates des racines vers les feuilles [Chiy and Phillips, 2002]. Ils facilitent peut-être également celui de Cd dans le cas du ray grass. Lors d'une culture de *Brassica juncea* sur différents sols, il a été observé une baisse du prélèvement de Cd par la plante lors de la hausse des teneurs en phosphates [Bolan *et al.*, 2003]. La précipitation des métaux avec les phosphates est un mécanisme pouvant expliquer cette observation [Adriano *et al.*, 2004]. Nous observons ici l'inverse pour le colza, qui est également une Brassicacé. Il s'agit cependant non pas d'apport via des fertilisants mais des teneurs « intrasèques » des sédiments.

Pour le lupin, seule la teneur en K du sédiment et celle en Cd des racines sont corrélées. Une relation étroite entre l'alimentation en Cd d'une part et P, K et Mn d'autre part est pourtant suggérée par Zonorza *et al.* [2002].

Tableau VI-18 : Existence d'une régression linéaire significative (à 5%) entre les teneurs en Cd et Zn des plantes et les caractéristiques des sédiments.

| Plante | Elément | Cd | | Zn | |
|-----------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | PA | R | PA | R |
| Ray grass | N | Non | Oui | Oui | Oui |
| | P ₂ O ₅ | Non | Oui | Non | Oui |
| | K | Oui | Oui | Non | Non |
| Colza | N | Non | Non | Non | Non |
| | P ₂ O ₅ | Oui | Non | Non | Non |
| | K | Non | Non | Non | Non |
| Lupin | N | Non | Non | Non | Non |
| | P ₂ O ₅ | Non | Non | Non | Non |
| | K | Non | Oui | Non | Non |

PA : Partie Aérienne, R : Racine.

Le colza et le lupin sont des végétaux de type I, contrairement au ray grass et au blé, qui sont de type II, ce qui explique peut-être les différences de comportement observées ici. Les végétaux de type II mettent en effet en place une stratégie pour leur alimentation en Fe basée sur l'excrétion de phytosidérophores, tandis que les espèces de type I mettent en place une stratégie basée sur une baisse du pH ou du Eh [Hinsinger, 1998]. Lors d'une carence en K, le colza tente ainsi d'assurer son alimentation en cet élément en abaissant le pH de sa

rhizosphère [Hinsinger *et al.*, 1993]. Dans les mêmes conditions, le ray grass n'entraîne pas de variation du pH rhizosphérique.

VI-A-2-e- Conclusion et choix d'un sédiment

La mise en culture des sédiments permet de mettre en évidence un effet des plantes sur leur pH et l'extractibilité de Cd et Zn. La variation de pH ne semble cependant pas être le seul mécanisme mis en jeu pour modifier le statut des métaux au sein des sédiments. Toutefois, l'effet observé varie suivant le sédiment considéré et son amplitude est très faible, malgré l'amplification des phénomènes par le faible volume de sol offert à l'exploration racinaire. L'impact du couvert végétal se manifeste alors peut-être d'une manière plus prononcée lors des cycles de séchage / humidification que subissent les dépôts de sédiment sous conditions climatiques réelles. Pour les sédiments marins sur lesquels aucune espèce végétale ne s'est développée, le choix des plantes n'était pas pertinent car elles n'étaient pas halophytes. Dans ce cas spécifique et dans le but de répondre à la question du risque du développement d'un couvert végétal sur les dépôts, d'autres plantes (*Suaeda maritima*, *Spartina sp.* ?) seraient à tester pour confirmer l'absence d'effet plante.

Au vu des résultats obtenus, les différentes extractions chimiques mises en œuvre permettent une prédiction acceptable, à priori, de l'extraction des métaux par la plante. Les caractéristiques agronomiques des sédiments semblent également constituer un facteur important du prélèvement de Zn et Cd notamment pour le ray grass.

Les résultats des essais culturaux permettent d'orienter le choix d'un sédiment pour les expérimentations suivantes. La sélection d'un sédiment parmi les 10 sédiments étudiés jusqu'à présent permettra d'augmenter le nombre de mesures et de réplicats. Les critères de choix retenus pour la sélection de ce sédiment sont les suivants :

- aptitude à supporter le développement de végétaux : si l'on veut acquérir des connaissances approfondies sur l'influence d'une espèce végétale sur la composition du sédiment, il faut que ce dernier soit suffisamment « peu toxique » pour permettre la croissance de la plante (cas des sédiments B, E, F, G, H, I, J et K).
- extractibilité initiale au CaCl_2 suffisante pour Cd et Zn : parallèlement au critère précédent, il faut que le sédiment soit suffisamment « pollué » à l'état initial pour que l'on puisse mesurer le cas échéant une diminution significative de la teneur en contaminants après culture (cas des sédiments F, G et K).

Seuls trois sédiments (F, G et K) sont compatibles simultanément avec ces deux critères. Le site G a été retenu, compte tenu du fait que les sites F et K sont contrastés par rapport à la moyenne des sites. Ce choix est justifié par l'ancienneté du site K, qui est végétalisé depuis de nombreuses années et de la localisation particulière du site F (aval d'une station d'épuration des eaux usées). Le site G proposé pour la suite des travaux a en outre l'avantage d'être assez représentatif de la moyenne des sédiments observés lors de la campagne de terrain. De texture limoneuse, ses teneurs en métaux (Al, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb et Zn), son pH, ses teneurs en calcaire, P Olsen, N, sa conductivité, son ratio C/N, sa CEC, ses teneurs en Ca et K échangeables et la profondeur maximale d'enracinement observée sur les sites sont compris entre le premier et le dernier quartiles calculés à partir des résultats obtenus sur les 10 sédiments échantillonnés. Seule la teneur en C organique du sédiment G est supérieure au dernier quartile et les teneurs en Mg et Na échangeables sont en dessous de la valeur du premier quartile. Par ailleurs le sédiment G semble présenter une disponibilité de Cd et de Zn pour *Salix sp.* supérieure à celle des sites K et C (Cf chapitre V).

VI-B- Développement d'une strate arborée, culture de *Salix alba*

Les essais culturaux en conditions contrôlées avec *Lolium perenne*, *Lupinus albus* et *Brassica napus*, ont permis de tester des espèces annuelles. Du fait d'un large éventail génomique, de facultés d'adaptation (par exemple redistribution des racines dans les zones moins polluées des sols), les arbres peuvent se développer sur des sols pollués et tolérer des polluants [Pulford and Watson, 2003]. Nous nous proposons donc de déterminer l'influence d'une espèce arborescente, qui explorera des horizons plus profonds des dépôts de sédiments, sur la mobilité de Cd et Zn, à travers la composition des percolats, le transfert vers la végétation et des extractions chimiques sélectives sur le sédiment. L'espèce testée ici est le saule. Ce choix est motivé par le fait que le saule se retrouve naturellement sur les sites de dépôt de sédiments, il s'agit de la seconde étape de la succession végétale lors de la végétalisation naturelle du site. De plus, le saule est une espèce utilisée de manière classique lors de la végétalisation de sites, par exemple dans un but de phytoremédiation [Schröder, 2003]. Le saule est enfin une pompe hydraulique efficace [Sander and Ericsson, 1998], son développement pourra avoir un impact, notamment sur les propriétés hydriques du sédiment et ainsi indirectement sur le statut des métaux.

VI-B-1- Conditions expérimentales

Le sédiment choisi (sédiment G) est prélevé sur un site de dépôt situé à Flers-en-Escrebieux (59) le 1^{er} Avril 2004. Seule la partie supérieure du dépôt (moins de 20 cm de profondeur) est échantillonnée. Le lot de sédiment est ensuite débarrassé des racines et éventuels déchets qu'il contient, puis tamisé à l'aide d'un tamis de 2 cm, ceci afin d'assurer l'homogénéité de la matrice étudiée. Comme il s'agit d'un prélèvement différent de celui utilisé dans les autres chapitres, les teneurs totales en Cd, Cr, Cu, Ni et Zn sont à nouveau déterminées (Tableau VI-19). Les teneurs mesurées sont différentes de celles obtenues lors de la première campagne de prélèvement, mais restent cependant du même ordre de grandeur.

Le saule utilisé est l'espèce *Salix alba* (« saule blanc »), il est mis en place sous forme de bouture. *Salix alba* a été observé sur 6 sites de dépôt de sédiments en Belgique dans une étude portant sur 10 sites [Vandecasteele *et al.*, 2002].

Tableau VI-19 : Teneur totale en Cd, Cr Cu, Ni et Zn du sédiment G lors du 2^e prélèvement.

| Métaux | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
|---------------------------|-----------|-------------|------------------|-------------|-------------------|
| mg.kg ⁻¹ de MS | 2,9 (3,7) | 48,3 (62,7) | 178,2 (200,0) | 40,0 (36,5) | 640,0 (1137,6) |

Les valeurs entre parenthèses correspondent à la première campagne d'échantillonnage.

VI-B-1-a- Mise en culture

Ce travail porte sur le comportement et la croissance du saule sur un sédiment pour différentes durées : 70, 112 et 209 jours. Vingt-quatre pots d'une contenance de 50 L (40 cm de hauteur et 20 cm de rayon) sont mis en place, en randomisation totale, sous serre, le 21 avril 2004. Ces pots sont perforés dans leur fond ; un tuyau, raccordé à un sac à dialyse, permet de récupérer les percolats du sédiment. Les sacs à dialyse sont changés régulièrement, une fois par semaine, pour analyser les liquides récoltés. Une grille plastique à maille fine a été placée au fond de chaque pot et recouverte d'une couche drainante de 5 cm environ de graviers préalablement lavés à l'eau déminéralisée et autoclavés. Chaque pot est ensuite rempli de sédiment (tamisé à 2 cm), ce qui représente environ 18 kg MS (Figure VI-4). La moitié des pots (12) sert de témoins, et n'est donc pas cultivée. L'autre moitié est plantée de deux boutures de saules par pot ; les boutures sont des sections de tiges, d'une longueur de 40 cm chacune. Elles sont enterrées de 20 cm dans les pots. Les premiers bourgeons témoignent

la reprise des boutures sont observés environ 2 semaines après leur plantation. L'ensemble des végétaux sont traités contre les pucerons et autres insectes. De plus, les pots sont régulièrement désherbés manuellement.

L'ensemble des pots (plantés ou témoins) est arrosé trois fois par semaine à l'eau déminéralisée, de façon à maintenir une teneur en eau la plus constante possible. Pour cela, chaque pot est pesé, puis arrosé jusqu'à obtention du poids correspondant à une teneur en eau égale à 110% de la capacité au champ. Dans certains cas, où aucun percolat n'était observé, la quantité d'eau a été augmentée de 200 mL par séance d'arrosage. Le but est alors d'obtenir, une quantité de percolats comprise entre 500 mL et 1,5 L par semaine et par pot, de façon à ce que les analyses de ces percolats puissent être réalisées.

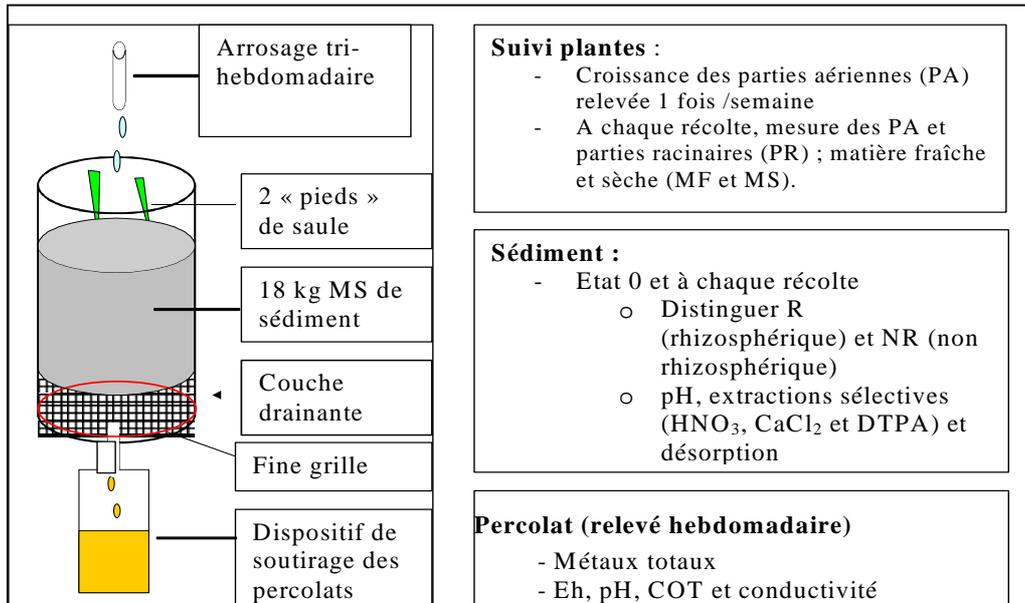


Figure VI-4 : Schéma de la mise en place des cultures de saule.

Un éclairage artificiel par néons (de marque GroLux Sylvania) est mis en place ; celui-ci fonctionne de 8 h à 20 h, de façon à assurer une photopériode de 12 h. Les néons sont fixés de façon à assurer une luminosité homogène dans l'ensemble de la serre. Celle-ci est de 500 lux en moyenne au niveau des pots, la longueur d'onde est comprise entre 400 et 700 nm. Les températures ont variées entre 17,4 et 31,2°C lors des collectes de percolats. Les températures minimales et maximales entre deux collectes ont variées entre 16,2 et 32,5°C (Figure VI-5). Ceci est dans la gamme des températures optimales pour les croissances racinaires et foliaires de diverse espèces végétales (15-35°C) [Marschner, 2003]

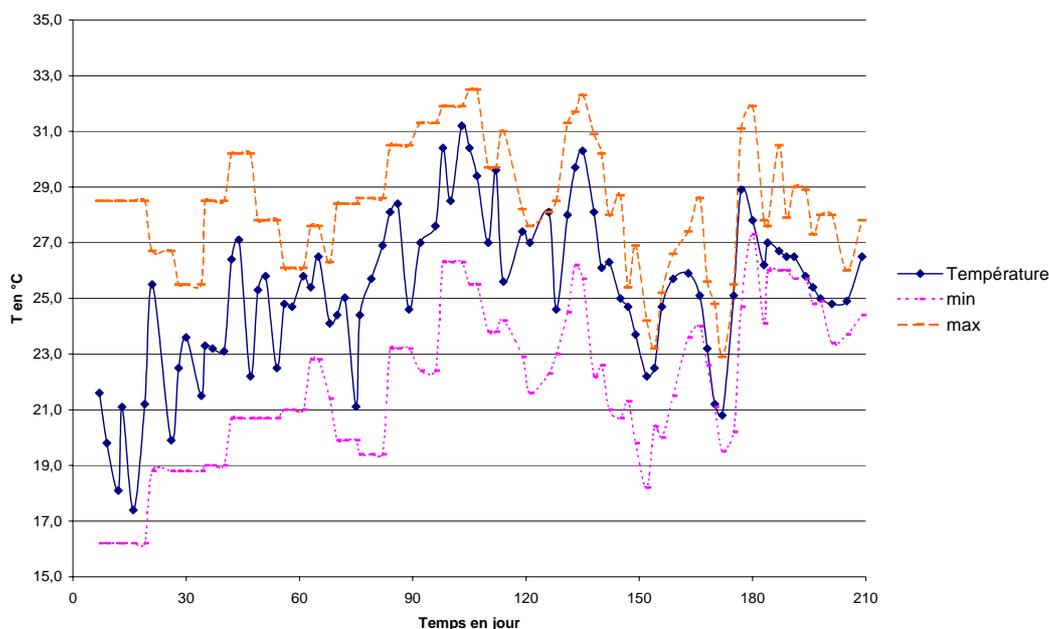


Figure VI-5 : Températures lors des récoltes de percolats et températures minimales et maximales entre les récoltes.

VI-B-1-b- Evolution des cultures et du sédiment

• Végétaux et percolats

Lors de chaque récolte, la biomasse végétale est pesée pour les parties aériennes (feuilles et tiges) et pour les racines. Sur certains pots (3), aucune des deux boutures mise en place ne s'est développée. Ces pots ne sont pas pris en compte par la suite. Pour les pots sur lesquels une des deux boutures s'est développée, la bouture s'étant développée sera notée « bouture poussée » et par opposition, l'autre bouture sera notée « bouture non poussée ». La bouture (partie initialement mise en place) sera séparée des tiges nouvellement poussées et des feuilles lors des dosages des teneurs en Cd et Zn.

Les percolats sont collectés chaque semaine. Leur volume est relevé, puis ils sont analysés (COT, pH, conductivité, métaux (Cd et Zn) et anions/cations : Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ et NH_4^+). Le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), la conductivité et le pH sont mesurés immédiatement après le prélèvement des échantillons afin d'éviter toutes modifications liées au stockage.

• Le sédiment

Les analyses sont réalisées sur le sédiment initial frais, puis sur le sédiment issu des vases de végétation après récolte. Deux épaisseurs 0-15 cm et 15-30 cm notées respectivement « couche supérieure » et « couche inférieure » sont distinguées. La couche supérieure est d'avantage colonisée par les racines des saules lors de la première récolte (70 jours).

Le pH des sédiments est déterminé (NF X 31-104). Les statuts de Cd et Zn sont évalués à travers des extractions chimiques effectuées en triplicats. Les extractants chimiques utilisés sont : CaCl_2 , DTPA et HNO_3 (extraction des métaux fixés aux oxydes [Planquart *et al.*, 1999] protocole identique à l'extraction au CaCl_2 mais avec HNO_3 0,1 M). La fraction des métaux extraite avec HNO_3 (0,1 M) représente la fraction géo-chimiquement active, c'est-à-dire la fraction contrôlant la concentration dans la solution du sol [Tipping *et al.*, 2003]. La mobilité de Cd et Zn est également appréhendée via des expériences de désorption [Wu *et al.*, 2004].

VI-B-2- Résultats et discussion

Le taux de survie à 209 jours des boutures de saules est de l'ordre de 50 % (Figure VI-6). En comparaison, pour une plantation de saule sur un ancien lac (sur les sédiments de fond) en Suède, le taux de survie des boutures à 3 ans est en moyenne de 54% [Ledin, 1998].



Figure VI-6 : Culture de saule après 70 jours.

VI-B-2-a- Les végétaux

- **Production végétale**

La production de feuilles et de tiges par les saules est très variable d'un pot à l'autre, comme en témoigne les fortes valeurs des écarts types (Tableau VI-20). Lors de la première récolte, la production étant très faible, la biomasse des triplicats de saules a été mélangée. En conséquence, la comparaison statistique de cette récolte avec la production des autres récoltes n'est pas possible. Les biomasses des parties racinaires et des tiges augmentent entre 70 et 112 jours, celle des feuilles n'augmente pas. Entre 112 et 209 jours, les biomasses fraîches ou sèches augmentent pour les feuilles, les tiges et les racines. Les biomasses obtenues après 70 et 112 jours de culture sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour *Salix viminalis* récolté après 90 jours de culture sur un sol suisse acide et sont inférieures à celles obtenues sur un sol suisse calcaire [Hammer and Keller, 2002]. Les teneurs en eau des saules varient de 60 à 786 %. Ceci est plus élevé que les teneurs en eau mesurées à Ispra en Italie pour *Musa ensete* J.M. (327 %), *Acer pseudoplatanus* L. (186%) ou *Hedera helix* L. (137 à 175 %) [Caccato *et al.*, 2001]. La teneur en eau des tiges et des feuilles à 209 jours est inférieure à celle à 112 jours. Le phénomène est inverse pour les racines. Pour les boutures ayant poussés la teneur en eau augmente significativement uniquement entre 112 et 209 jours. Pour les boutures non poussées, aucun paramètre ne présente de différence entre le 112^e et le 209^e jour. Au 112^e jour, la teneur en eau des boutures ayant poussées est supérieure à celle des boutures non poussées, mais ceci n'est plus observé au 209^e jour de culture.

La croissance des parties aériennes, représentée par le suivi de la longueur maximale, est comparable pour l'ensemble des pots (Figure VI-7). Après 100 jours de culture, les longueurs des parties aériennes varient de 28 à 66 cm. Elles sont du même ordre de grandeur que les longueurs obtenues par Vandecasteele *et al.* [2005] qui vont de 46,2 à 63,3 cm pour *Salix viminalis* clone « Aage » après 100 jours de culture sous serre, mais demeurent inférieures à celles obtenues pour *Salix fragilis* clone « Belgisch Rood » (de 52,3 à 91,3 cm). Cette différence est peut-être due aux différences entre les espèces et les clones, ou encore à des différences de conditions expérimentales. De plus, un effet phytotoxique de Cu présent dans le sédiment peut-être une autre hypothèse. Cu entraîne en effet une baisse de la croissance d'un facteur 2 pour une concentration de 100 mg.L⁻¹ dans la solution du sol pour

Salix viminalis [Mant *et al.*, 2003]. La concentration en Cu dans les percolats est ici de 23,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ le 196^e jours de culture, ce qui n'accrédite pas cette hypothèse.

Tableau VI-20 : Production végétale et teneur en eau à 70, 112 et 209 jours des saules cultivés sur le sédiment G.

| Temps de culture | Organe végétale | Biomasse fraîche (g) | Biomasse sèche (g) | Teneur en eau (%) |
|------------------|---------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| 70 jours | Feuille | 5,3 | 0,9 | 480 |
| | Tige | 1,6 | 0,3 | 500 |
| | Racine | 1,0 | 0,1 | 620 |
| 112 jours | Feuille | 5,5 $\pm 4,8^a$ | 1,2 $\pm 0,94^c$ | 330 $\pm 48^e$ |
| | Tige | 2,7 $\pm 2,7^g$ | 0,6 $\pm 0,7^i$ | 360 $\pm 45^k$ |
| | Racine | 2,3 $\pm 1,4^m$ | 0,3 $\pm 0,2^o$ | 584 $\pm 83^q$ |
| | Bouture poussée | 36,0 $\pm 10,0^s$ | 18,2 $\pm 5,6^t$ | 99 $\pm 8^u$ |
| | Bouture non poussée | 25,0 $\pm 10,0^w$ | 15,8 $\pm 6,7^x$ | 59 $\pm 3^y$ |
| 209 jours | Feuille | 44,7 $\pm 21,4^b$ | 13,4 $\pm 5,9^d$ | 227 $\pm 30^f$ |
| | Tige | 29,4 $\pm 17,2^h$ | 10,2 $\pm 6,2^j$ | 196 $\pm 18^l$ |
| | Racine | 19,0 $\pm 10,1^n$ | 2,2 $\pm 1,2^p$ | 786 $\pm 18^r$ |
| | Bouture poussée | 63,3 $\pm 22,6^s$ | 25,1 $\pm 7,6^t$ | 149 $\pm 17^v$ |
| | Bouture non poussée | 28,6 $\pm 6,1^w$ | 12,7 $\pm 1,1^x$ | 124 $\pm 29^y$ |

Moyenne \pm écart-type. Deux lettres différentes à côté de valeurs correspondantes à 112 et 209 jours indiquent une différence statistique significative (Mann-Whitney, $p < 5\%$).

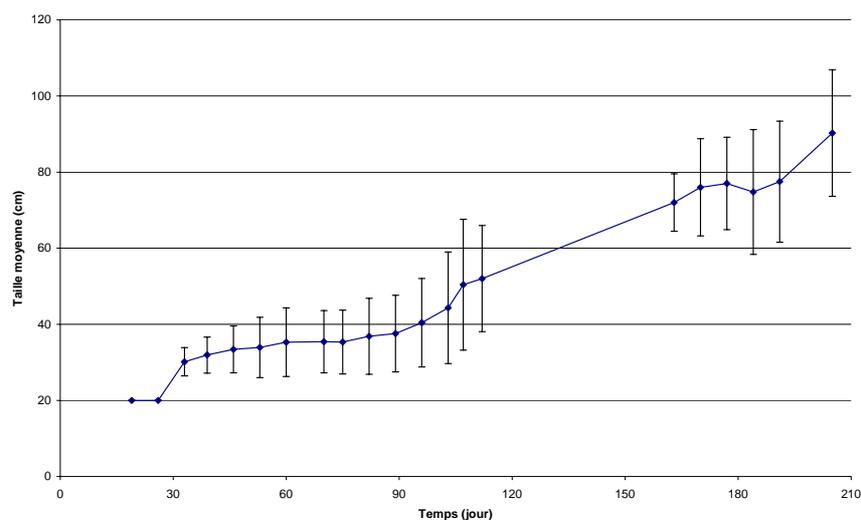


Figure VI-7 : Longueur moyenne des parties aériennes du saule au cours du temps.

• Teneur en Cd et en Zn des saules

Les teneurs en Cd et en Zn obtenues dans la biomasse de saules cultivés sur le sédiment G varient pour Zn de 445 à 579 mg.kg^{-1} MS pour les racines, et de 41 à 1437 mg.kg^{-1} MS pour les parties aériennes suivant les organes considérés (Tableau VI-21). Les teneurs en Cd varient respectivement de 3,2 à 9,8 mg.kg^{-1} MS et de 0,76 à 2,12 mg.kg^{-1} MS pour les parties racinaires et aériennes (Tableau VI-21). Pour Zn, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées pour des saules se développant sur des sites de dépôts de sédiments, soit en moyenne 709 mg.kg^{-1} MS de Zn pour les parties aériennes, elles sont en revanche très inférieures à celles obtenues pour Cd, soit 15 mg de Cd.kg^{-1} MS (Chapitre V). Pour Cd, ces valeurs sont supérieures à la valeur limite admise pour les cultures alimentaires en Suède (0,1 mg.kg^{-1} MS) [Greger and Landberg, 1999]. Par ailleurs, pour des feuilles de

Salix alba récoltées sur des sites de dépôt de sédiments en Belgique, la teneur en Cd varie de 0,3 à 4,5 mg.kg⁻¹ MS, celle en Zn de 89 à 628 mg.kg⁻¹ MS pour des sédiments contenant moins de 0,5 mg.kg⁻¹ de Cd et entre 7 et 112 mg.kg⁻¹ de Zn [Vandecasteele *et al.*, 2002]. Le Cd et le Zn semblent donc moins disponibles dans les sédiments de notre étude que dans ceux étudiés par Vandecasteele *et al.* [2002], peut-être du fait d'un pH inférieur pour la plupart de ces derniers sédiments (5 à 7,7).

Tableau VI-21 : Teneurs en Cd et en Zn des saules après récoltes (mg.kg⁻¹ de MS).

| Désignation | Métal | Racines | Tiges | Feuilles | Boutures poussées |
|-------------|-------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Site | Cd | | 1,5 à 34,5 * | | |
| | Zn | | 347 à 1100 * | | |
| Initial | Cd | | | | 0,36 ^q |
| | Zn | | | | 28,6 ^p |
| 70 jours | Cd | 3,55 ^{b, 3, 4} | 1 ^{g, 4} | 0,76 ^{k, 3} | 0,9 ^{q, s, 3, 4} |
| | Zn | 579 ^{a, 1, 2} | 133 ^{e, 2} | 538 ^{j, 1} | 41 ^{p, r, u, 1, 2} |
| 112 jours | Cd | 9,8 ^{b, d, 8} | 0,86 ^{g, 9} | 1,21 ^{m, 9} | 1,16 ^{l, s, 9} |
| | Zn | 445 ^{a, c, 5} | 208 ^{f, 5} | 883 ^{l, 6} | 67 ^{13, r, 7} |
| 209 jours | Cd | 3,2 ^{d, 13} | 1,65 ^{i, 14} | 2,12 ^{o, 13, 14} | 1,26 ^{s, 15} |
| | Zn | 455 ^{c, 10} | 347 ^{h, 10} | 1437 ^{n, 11} | 165 ^{t, u, 12} |

Pour une même colonne, des lettres différentes indiquent une différence ($p < 5\%$). Pour une même ligne, des chiffres différents à droite des valeurs indiquent une différence (Mann-Whitney, $p < 5\%$). * plante entière faute de matériel végétal suffisant.

La teneur en Cd et en Zn dans les boutures ayant poussées augmente au cours de la culture. Ainsi au bout de 112 jours, les boutures présentent des teneurs en Zn supérieures à celle des boutures initiales. Un enrichissement progressif en Cd et en Zn apparaît également pour les feuilles et les tiges avec un accroissement des teneurs obtenues entre 70 et 209 jours de culture. Le ratio entre les concentrations après 70 et 209 jours de culture est de l'ordre de 3 pour Zn et de 2,5 pour Cd. Cet enrichissement lorsque l'âge des feuilles augmente est également observé par Sander et Ericsson [1998] pour *Salix viminalis* dans le cas de Cd et Zn et par Rosselli *et al.* [2003] toujours pour *Salix viminalis* mais uniquement dans le cas de Zn avec un facteur 3 entre le 3^e et le 8^e mois de culture pour les concentrations mesurées dans les feuilles. Ce phénomène n'est pas observé pour les racines. L'accumulation dans les feuilles peut constituer un mécanisme de protection contre la toxicité des métaux, un autre mécanisme de protection étant un stockage dans les racines [Pulford and Watson, 2003]. L'accumulation dans les feuilles peut en outre permettre la détoxification des plantes lors de la chute des feuilles [Dahmani-Muller *et al.*, 2000].

Au sein des parties aériennes, Zn s'accumule d'avantage dans les feuilles que dans les tiges. Cette localisation de Zn dans les feuilles est également constatée après 100 jours de culture sur des sols dérivés de dépôts de sédiments de curage pour *Salix viminalis* et *Salix fragilis* [Vandecasteele *et al.*, 2005] ou pour *Salix viminalis* cultivé sur des sols suisses pendant 90 jours [Hammer and Keller, 2002]. Si les teneurs en Cd des feuilles sont supérieures à celles des tiges de *Salix viminalis* cultivé sur 10 sols différents en Suède [Klang-Westin and Eriksson, 2003], ce phénomène n'est pas observé dans notre expérimentation.

• Quantités de Cd et de Zn exportées par les saules

Les quantités de Cd et de Zn dans les végétaux augmentent avec la durée de culture (Tableau VI-22). La hausse conjuguée des teneurs en métaux des végétaux et de la biomasse produite explique cette augmentation. Après 209 jours de culture, 0,2 % du Zn et 0,15 % du Cd initialement présents dans les pots ont été prélevés par les saules. Contrairement aux résultats obtenus par Klang-Westin et Eriksson [2003], la quantité de Cd exportée par les feuilles est supérieure à celle exportée par les tiges.

Tableau VI-22 : Quantités de Cd et de Zn exportées par pot dans les saules pour différentes périodes de culture.

| | 70 jours | | 112 jours | | 209 jours | |
|--|----------------------|---------|----------------------|------------------|----------------------|-------------------|
| | Cd (μg) | Zn (mg) | Cd (μg) | Zn (mg) | Cd (μg) | Zn (mg) |
| Feuille | 0,69 | 0,49 | 1,49 $\pm 1,15$ | 1,03 $\pm 0,76$ | 28,44 $\pm 0,52$ | 17,94 $\pm 1,99$ |
| Tige | 0,26 | 0,03 | 0,36 $\pm 0,22$ | 0,12 $\pm 0,10$ | 16,61 $\pm 12,91$ | 3,39 $\pm 5,45$ |
| Racine | 0,47 | 0,08 | 2,10 $\pm 1,37$ | 0,12 $\pm 0,02$ | 5,29 $\pm 1,93$ | 0,74 $\pm 0,35$ |
| Bouture | ND | ND | 19,27 $\pm 14,57$ | 1,18 $\pm 0,15$ | 27,36 $\pm 16,6$ | 3,55 $\pm 2,15$ |
| Total PA | 0,95 | 0,52 | 21,12 $\pm 15,70$ | 2,33 $\pm 0,71$ | 76,70 $\pm 32,20$ | 25,46 $\pm 8,60$ |
| Total dans les plantes | 1,42 | 0,60 | 23,22 $\pm 15,26$ | 2,46 $\pm 0,71$ | 82,00 $\pm 34,10$ | 26,20 $\pm 8,90$ |
| Total PA en % du métal du pot | 0,002 | 0,005 | 0,041 $\pm 0,0305$ | 0,020 $\pm 0,00$ | 0,148 $\pm 0,062$ | 0,222 $\pm 0,075$ |
| Total dans les plantes en % du métal du pot | 0,003 | 0,005 | 0,045 $\pm 0,029$ | 0,021 $\pm 0,00$ | 0,158 $\pm 0,066$ | 0,228 $\pm 0,078$ |

PA : Partie Aérienne, ND : Non déterminé.

VI-B-2-b- Le sédiment

- **pH du sédiment**

Les couches inférieures présentent un pH inférieur à celui du sédiment initial (pH= 7,22) et à celui des couches supérieures et ceci lors de chacune des trois récoltes (Tableau VI-23). Le pH du sédiment après 112 jours de suivi est supérieur à celui observé après 70 jours de suivi, à la fois pour les couches inférieures et supérieures des pots végétalisés et pour la couche inférieure des pots témoins. Ceci n'est pas confirmé après 209 jours de culture.

Après 70 jours d'expérimentation, le pH des sédiments cultivés est inférieur à celui des témoins pour la couche de surface et supérieur pour la couche plus profonde. Après 112 jours de suivi, les pH des couches supérieures sont comparables, que le pot soit ou non planté. La couche inférieure des pots plantés présente un pH plus élevé que celui des témoins. Après 209 jours, aucune différence n'est à noter entre les témoins et les pots végétalisés. Pour l'ensemble des couches (sauf la couche supérieure des témoins), il semble que le pH augmente entre le 70^e et le 112^e jour puis diminue entre le 112^e et le 209^e jour. Par ailleurs, tous les pH sont différents après 70 jours de culture, un effet lié au saule apparaît seulement pour les couches inférieures après 112 jours et aucun effet n'est noté après 209 jours.

Tableau VI-23 : pH du sédiment après les différentes récoltes de saules.

| | | 70 jours | 112 jours | 209 jours |
|--------|----------|-------------------|----------------------|----------------------------|
| | | Témoin | 0-15 cm | 7,17 ^a |
| | 15-30 cm | 7,01 ^b | 7,08 ^e | 7,05 ^{b, i, e} |
| Planté | 0-15 cm | 7,13 ^c | 7,20 ^{f, k} | 7,17 ^{c, h, j, k} |
| | 15-30 cm | 7,05 ^d | 7,12 ^g | 7,06 ^{i, j, d, g} |

Des lettres différentes à droite des valeurs indiquent une différence (Mann-Whitney, $p < 5\%$). Ne sont pas comparées les couches différentes à des temps différents.

- **Extractions chimiques simples**

Les extractibilités au CaCl_2 de Cd et de Zn sont inférieures à celles du sédiment initial pour l'ensemble des modalités à 70, 112 et 209 jours, sauf celle de Cd pour la couche inférieure des témoins à 70 jours (Figures VI-8 et VI-9).

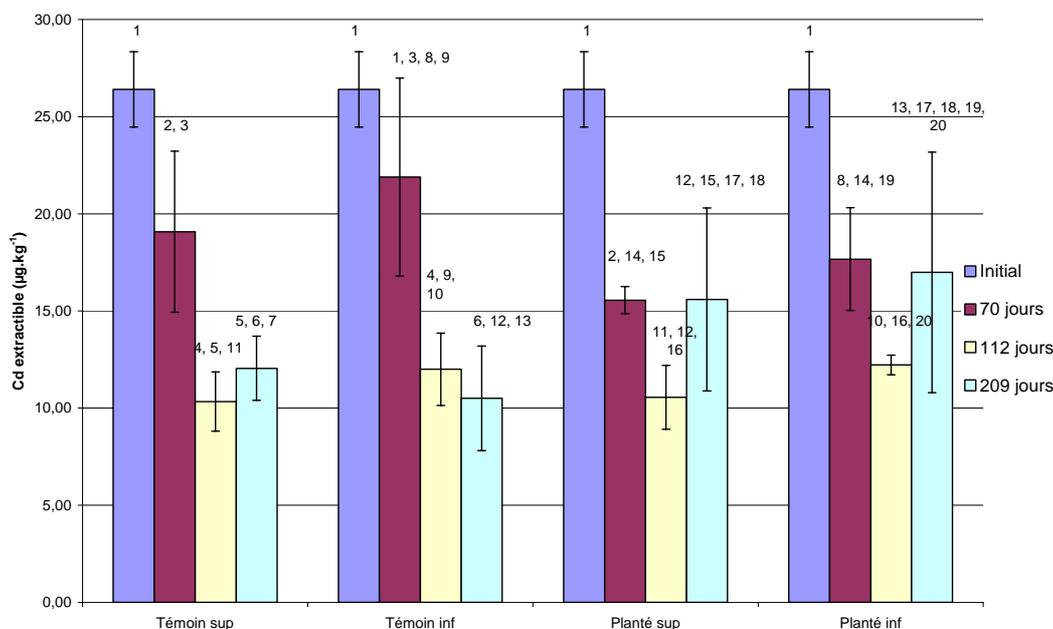


Figure VI-8 : Cd extractible au CaCl_2 pour différents périodes de culture de saule.

Sup. : couche supérieure. Inf. : couche inférieure. Des chiffres différents au-dessus des histogrammes indiquent une différence (Mann-Whitney, $p < 5\%$). Sont comparés : i) le sédiment initial à tous les autres, ii) pour deux dates différentes les témoins entre eux et iii) les pots végétalisés entre eux, puis iv) pour une même date les témoins avec les pots végétalisés et enfin v) les différentes couches pour chaque pot.

L'extractibilité de Cd diminue entre 70 et 112 jours pour les pots plantés comme pour les témoins, mais diminue uniquement pour la couche inférieure des témoins entre le 112^e et le 209^e jour. La diminution entre le 70^e et le 112^e jour, ne se retrouve que pour la couche supérieure des témoins dans le cas de Zn. Entre le 112^e jours et le 209^e jours, Zn- CaCl_2 ne présente pas de différence significative. Aucune différence n'apparaît entre les pots plantés et les témoins, après 70, 112 ou 209 jours d'expérimentation en ce qui concerne les extractibilités de Cd et de Zn au CaCl_2 , hormis à 112 jours pour la couche supérieure dans le cas de Zn. La couche de surface de ce pot végétalisé présente alors une extractibilité de Zn inférieure à celle du témoin. Aucune différence n'est notée pour Zn après 209 jours de culture. Cette différence suivant la profondeur n'apparaît pas dans le cas des extractions Cd au CaCl_2 .

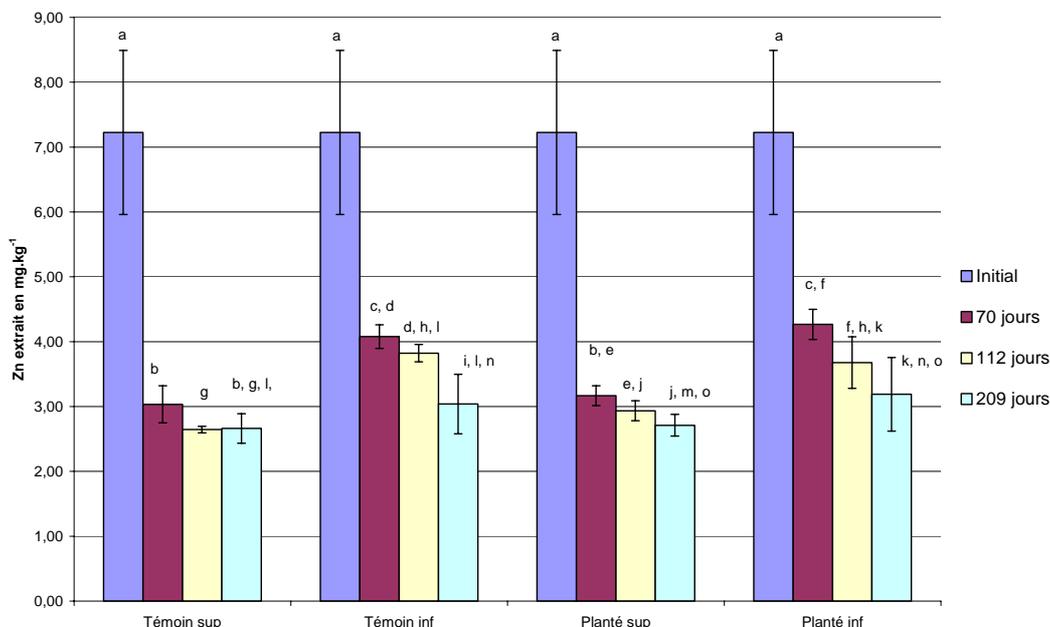


Figure VI-9 : Zn extractible au CaCl_2 pour différents périodes de culture de saule.

Sup. : couche supérieure. Inf. : couche inférieure. Des chiffres différents au dessus des histogrammes indiquent une différence (Mann-Whitney, $p < 5\%$). Sont comparés : i) le sédiment initial à tous les autres, ii) pour deux dates différentes les témoins entre eux et iii) les pots végétalisés entre eux, puis iv) pour une même date les témoins avec les pots végétalisés et enfin v) les différentes couches pour chaque pot.

Les extractibilités avec HNO_3 de Cd et de Zn sont supérieures à celles du sédiment initial pour les deux modalités à 112 jours, mais inférieures à 209 jours (Figures VI-10 et VI-11). A 70 jours, aucune différence n'apparaît entre le sédiment initial et les sédiments cultivés.

Les extractibilités de Cd et Zn à HNO_3 augmentent entre 70 et 112 jours pour les pots plantés comme pour les pots témoins. Elles diminuent ensuite entre 112 et 209 jours.

Aucune différence n'apparaît entre les pots plantés et les pots témoins, après 70, 112 et 209 jours de culture en ce qui concerne les extractibilités de Cd et Zn avec HNO_3 , hormis à 112 jours pour la couche inférieure dans le cas de Zn. Les pots végétalisés présentent alors une extractibilité de Zn inférieure à celle des pots témoins.

Après 112 jours de suivi, l'extractibilité de Cd dans la couche la plus profonde est supérieure à celle de la couche de surface, que les pots soient ou non plantés. Les pots après 70 jours de suivi, ne présentent pas cette différence. Dans le cas de Zn, cette gradation suivant la profondeur apparaît uniquement pour les pots témoins à 112 jours et à 209 jours.

Zn-DTPA est inférieure à celle du sédiment initial pour les deux modalités à 70, 112 et 209 jours, sauf dans le cas de la couche inférieure des pots végétalisés à 70 jours (Tableau VI-24). Cd-DTPA augmente pour l'ensemble des pots par rapport à celle du sédiment initial.

Les extractibilités de Cd et Zn au DTPA ne varient pas entre 70 et 112 jours ni entre 112 et 209 jours, sauf entre le 70^e et le 112^e jour pour la couche supérieure des pots plantés dont l'extractibilité de Zn diminue et la couche inférieure des pots témoins dont l'extractibilité de Cd augmente.

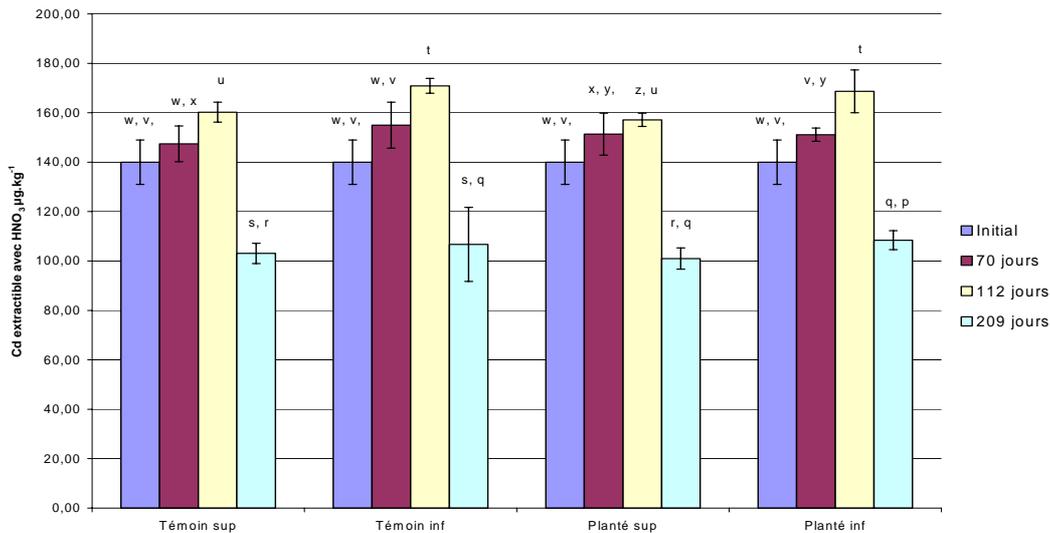


Figure VI-10 : Cd extractible avec HNO_3 pour différents périodes de culture de saule.

Sup. : couche supérieure. Inf. : couche inférieure. Des chiffres différents au dessus des histogrammes indiquent une différence (Mann-Whitney, $p < 5\%$). Sont comparés : i) le sédiment initial à tous les autres, ii) pour deux dates différentes les témoins entre eux et iii) les pots végétalisés entre eux, puis iv) pour une même date les témoins avec les pots végétalisés et enfin v) les différentes couches pour chaque pot.

Aucune différence n'apparaît entre les pots plantés et les témoins, après 70 jours, 112 jours et 209 jours de culture en ce qui concerne les extractibilités de Cd et Zn au DTPA, hormis à 112 jours pour la couche supérieure dans le cas de Zn. Les pots végétalisés présentent alors une extractibilité de Zn supérieure à celle des témoins. Ceci est cohérent avec les observations de Hammer et Keller [2002], qui mettent en évidence une baisse du pool de Cd extractible au DTPA et une hausse de celui de Zn dans la rhizosphère de *Salix viminalis* après 90 jours de culture pour un sol suisse acide et aucun changement pour le sol calcaire par rapport à un pot non cultivé. Le sol calcaire est plus proche du sédiment G utilisé dans notre expérimentation.

Après 112 jours de suivi, l'extractibilité de Zn, dans la couche la plus profonde est supérieure à celle de la couche de surface pour les témoins. Les autres pots ne présentent pas cette différence. Cette gradation n'apparaît pas dans le cas de Cd, pour lequel une diminution de Cd-DTPA apparaît même après 209 jour de culture pour les pots végétalisés dans la couche inférieure par rapport à la couche supérieure.

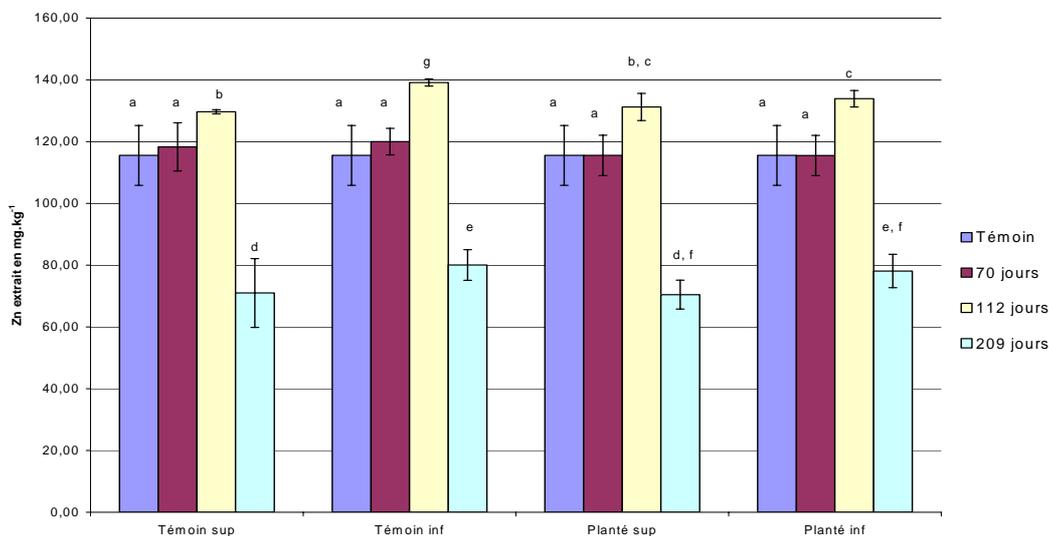


Figure VI-11 : Zn extractible avec HNO₃ pour différents périodes de culture de saule.

Sup. : couche supérieure. Inf. : couche inférieure. Des chiffres différents au dessus des histogrammes indiquent une différence (Mann-Whitney, p<5%). Sont comparés : i) le sédiment initial à tous les autres, ii) pour deux dates différentes les témoins entre eux et iii) les pots végétalisés entre eux, puis iv) pour une même date les témoins avec les pots végétalisés et enfin v) les différentes couches pour chaque pot.

Tableau VI-24 : Extraction au DTPA sur le sédiment après les culture de saule.

| | | | Cd (µg.kg ⁻¹ MS) | Zn (mg.kg ⁻¹ MS) |
|-----------|------------|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| Initial | | | 233,0 ^z | 208,0 ^a |
| 70 jours | pot témoin | 0-15 cm | 521,7 ^{y, w, t} | 179,0 ^{b, c, d} |
| | | 15-30 cm | 508,9 ^{w, v, x} | 179,0 ^{b, e, f} |
| | pot planté | 0-15 cm | 519,1 ^{u, t, s} | 187,0 ^{c, g} |
| | | 15-30 cm | 529,3 ^{v, u, q} | 188,5 ^{a, e, g, h} |
| 112 jours | pot témoin | 0-15 cm | 538,7 ^{y, l, 2} | 161,3 ^d |
| | | 15-30 cm | 552,9 ^{l, 3, 4} | 174,4 ^{f, i, j} |
| | pot planté | 0-15 cm | 559,6 ^{s, 2, 5} | 169,9 ^k |
| | | 15-30 cm | 544,0 ^{q, 3, 5} | 177,0 ^{h, i, k, l} |
| 209 jours | pot témoin | 0-15 cm | 584,2 ^{y, 6, 7} | 165,8 ^{d, m, n} |
| | | 15-30 cm | 540,2 ^{x, 4, 6, 8} | 165,8 ^{j, m, o} |
| | pot planté | 0-15 cm | 545,3 ^{s, 7} | 170,7 ^{k, n, p} |
| | | 15-30 cm | 537,8 ^{q, 8} | 172 ^{h, l, o, p} |

Des lettres ou des chiffres différents à droite des valeurs moyennes pour chaque paramètre signifient des valeurs différentes (Mann-Whitney, p<5%).

Au bilan, les pools extractibles au CaCl₂ et avec HNO₃ semblent évoluer de la même manière pour Cd et Zn. Les pools de Cd et Zn, extractibles au DTPA, n'évoluent pas de manière comparable. Par ailleurs, l'évolution des pools de Cd et Zn extractibles au CaCl₂ semblent évoluer de manière inverse à ceux extractibles avec HNO₃.

• Désorption

Les courbes de désorption sont réalisées pour Cd, Cr, Cu, Ni et Zn, sur le sédiment initial. Compte tenu des coefficients de régression obtenus, seules les désorptions de Cd, Ni et Zn sont poursuivies (Tableau VI-25). Seuls les essais concernant Cd et Zn sont interprétés.

Tableau VI-25 : Coefficients de régression obtenus lors des désorptions sur le sédiment initial.

| | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R ² | 0,991 | 0,041 | 0,396 | 0,967 | 0,968 |

Le ratio C_1/a de Zn augmente par rapport à sa valeur initiale pour la couche inférieure des pots plantés après 70 jours de culture (Tableau VI-26). Il diminue dans les autres cas, sauf pour la couche inférieure des témoins (pour les trois dates de récolte), la couche supérieure des témoins après 70 jours de culture et la couche inférieure des pots végétalisés après 112 jours de culture. La comparaison des résultats obtenus pour les pots végétalisés ou non ne permet pas de mettre en évidence un effet plante. Le ratio C_1/a de Zn ne présente pas de variation suivant la profondeur. Ce ratio diminue ou reste stable au cours des cultures. Ainsi entre le 70^e et le 112^e jour de culture, il diminue pour les deux couches des pots végétalisés.

Les valeurs obtenues pour le ratio C_1/a de Cd sont du même ordre de grandeur que celles établies par Wu *et al.* [2004] pour différents sols contaminés, à savoir de 0,75 à 31,6. Le ratio C_1/a de Cd diminue par rapport à sa valeur initiale pour les couches supérieures uniquement après 70 et 112 jours de culture, pour l'ensemble des couches après 209 jours de culture (Tableau VI-27). La comparaison des résultats obtenus pour les pots végétalisés ou non ne permet pas de mettre un effet plante en évidence.

Le ratio C_1/a de Cd augmente avec la profondeur sauf pour les pots végétalisés après 209 jours de culture et les témoins après 70 jours de culture. Ce ratio diminue ou reste stable au cours des cultures.

Tableau VI-26 : Ratio C_1/a obtenus via les désorptions pour Zn sur le sédiment initial et après les récoltes ($mg.L^{-1}$).

| | | | Moyenne | 1 ^{er} quartile | 3 ^{ème} quartile | Ecart-type |
|-----------|------------|----------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|------------|
| Initial | | | 1,26 ^a | 1,23 | 1,28 | 0,03 |
| 70 jours | Pot témoin | 0-15 cm | 1,12 ^{a, i, k} | 0,83 | 1,65 | 0,46 |
| | | 15-30 cm | 1,46 ^{a, j} | 1,24 | 1,70 | 0,23 |
| | Pot planté | 0-15 cm | 1,05 ^{b, i} | 0,98 | 1,14 | 0,08 |
| | | 15-30 cm | 1,65 ^{c, j} | 1,48 | 1,77 | 0,15 |
| 112 jours | Pot témoin | 0-15 cm | 0,80 ^{d, k} | 0,72 | 0,93 | 0,12 |
| | | 15-30 cm | 1,29 ^a | 1,12 | 1,52 | 0,20 |
| | Pot planté | 0-15 cm | 0,71 ^{e, d, l} | 0,66 | 0,77 | 0,06 |
| | | 15-30 cm | 1,12 ^a | 0,86 | 1,40 | 0,27 |
| 209 jours | Pot témoin | 0-15 cm | 0,30 ^f | 0,25 | 0,30 | 0,07 |
| | | 15-30 cm | 0,67 ^{a, h} | 0,52 | 0,63 | 0,35 |
| | Pot planté | 0-15 cm | 0,50 ^{f, g, l} | 0,36 | 0,73 | 0,20 |
| | | 15-30 cm | 0,64 ^{h, g} | 0,59 | 0,73 | 0,08 |

Des lettres différentes à droite des valeurs moyennes pour chaque paramètre signifient des valeurs différentes (Mann-Whitney, $p < 5\%$).

Tableau VI-27 : Ratio C_1/a obtenus via les désorptions pour Cd sur le sédiment initial et après les récoltes ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

| | | | Moyenne | 1 ^{er} quartile | 3 ^{ème} quartile | Ecart-type |
|-----------|------------|----------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|------------|
| Initial | | | 3,06 ^{a, e} | 2,91 | 3,16 | 0,13 |
| 70 jours | Pot témoin | 0-15 cm | 2,32 ^{c, m} | 1,60 | 2,85 | 0,64 |
| | | 15-30 cm | 3,50 ^a | 3,08 | 3,71 | 0,36 |
| | Pot planté | 0-15 cm | 2,66 ^c | 2,64 | 2,70 | 0,03 |
| | | 15-30 cm | 3,29 ^{a, n} | 2,74 | 3,70 | 0,50 |
| 112 jours | Pot témoin | 0-15 cm | 1,99 ^{d, b, m, o} | 1,13 | 2,81 | 0,84 |
| | | 15-30 cm | 2,61 ^{e, b} | 2,31 | 3,02 | 0,37 |
| | Pot planté | 0-15 cm | 1,88 ^{d, h, p} | 1,68 | 2,00 | 0,17 |
| | | 15-30 cm | 2,47 ^{e, h, n, q} | 1,77 | 3,18 | 0,70 |
| 209 jours | Pot témoin | 0-15 cm | 1,28 ^{i, k, o} | 1,20 | 1,38 | 0,11 |
| | | 15-30 cm | 1,69 ^{j, k} | 1,38 | 1,80 | 0,38 |
| | Pot planté | 0-15 cm | 1,71 ^{i, l, p} | 0,69 | 2,84 | 1,08 |
| | | 15-30 cm | 1,84 ^{j, l, q} | 1,31 | 2,19 | 0,46 |

Des lettres différentes à droite des valeurs moyennes pour chaque paramètre signifient des valeurs différentes (Mann-Whitney, $p < 5\%$).

VI-B-2-c- Les percolats

- **Les volumes**

Le ratio entre les volumes percolés et évaporés ne présente pas de différence entre les pots végétalisés et les témoins. Cet indicateur présente une forte variabilité pour une même modalité de culture (Tableau VI-28). Le maintien de la masse des pots à 110% de la capacité au champ demande un arrosage comparable que les pots soient ou non végétalisés, l'effet pompe attendu du saule n'est pas établi.

Le ratio entre les volumes de percolats et d'arrosage ne présente pas de différence entre les pots plantés et les pots témoins (Figure VI-12). La présence de la plante n'entraîne donc pas de baisse de la percolation. Après une première phase de mise en place, où le ratio a augmenté, il s'est stabilisé autour de la valeur 0,35. Les écarts types sont très importants du fait de comportements hydriques irréguliers et différents d'un pot à l'autre, probablement du fait de l'établissement de chemins préférentiels.

Tableau VI-28 : Volume total d'arrosage et ratio entre percolats et évaporation (évalué par la différence entre l'arrosage, le volume des percolats et celui d'eau contenu dans les sédiments) lors des récoltes.

| | | V total d'arrosage (en L) | Ratio percolation/évaporation |
|-----------|---------|---------------------------|-------------------------------|
| 70 jours | Témoin | 11,6 \pm 3,1 | 0,63 \pm 0,48 |
| | Plantés | 12,7 \pm 2,6 | 0,56 \pm 0,22 |
| 112 jours | Témoin | 19,7 \pm 5 | 0,46 \pm 0,44 |
| | Plantés | 23,7 \pm 3,5 | 0,52 \pm 0,2 |
| 209 jours | Témoin | 44,3 \pm 12,5 | 0,97 \pm 0,58 |
| | Plantés | 62,6 \pm 6,1 | 0,60 \pm 0,18 |

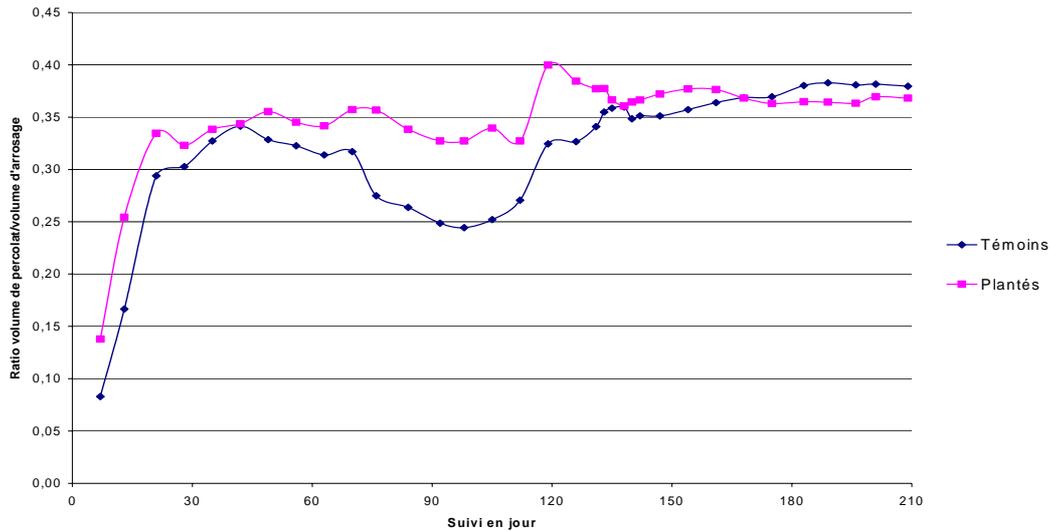


Figure VI-12 : Ratio moyen des volumes de percolat et d'arrosage au cours du temps en présence et en absence de saules.

• **Les teneurs en Cd et en Zn**

Les teneurs en Zn mesurées sont de l'ordre du dixième de mg.L^{-1} . Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour des solutions de sols hydromorphes bretons soumis à des épandages de lisiers de porcs, soit 0,07 à 0,5 mg.L^{-1} [Trolard *et al.*, 2002]. Aucune différence significative apparaît entre les pots végétalisés ou non concernant la quantité cumulée de Cd ou de Zn exportée par les percolats (Figures VI-13 et VI-14). Après 209 jours de culture, les pots témoins ont, en moyenne, exporté 9 mg de Zn et 19 μg de Cd via les percolats, les pots végétalisés 7 mg de Zn et 14 μg de Cd. L'importance des écarts types notamment sur les pots témoins est probablement liée à des problèmes de fonctionnement hydraulique.

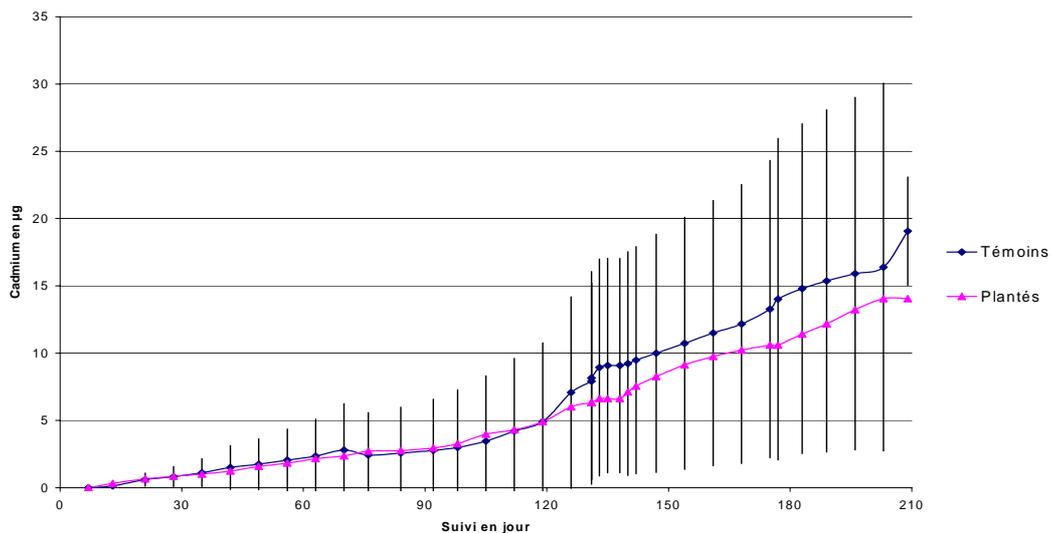


Figure VI-13 : Quantité cumulée de Cd exportée par percolation au cours du temps en présence et en absence de saules.

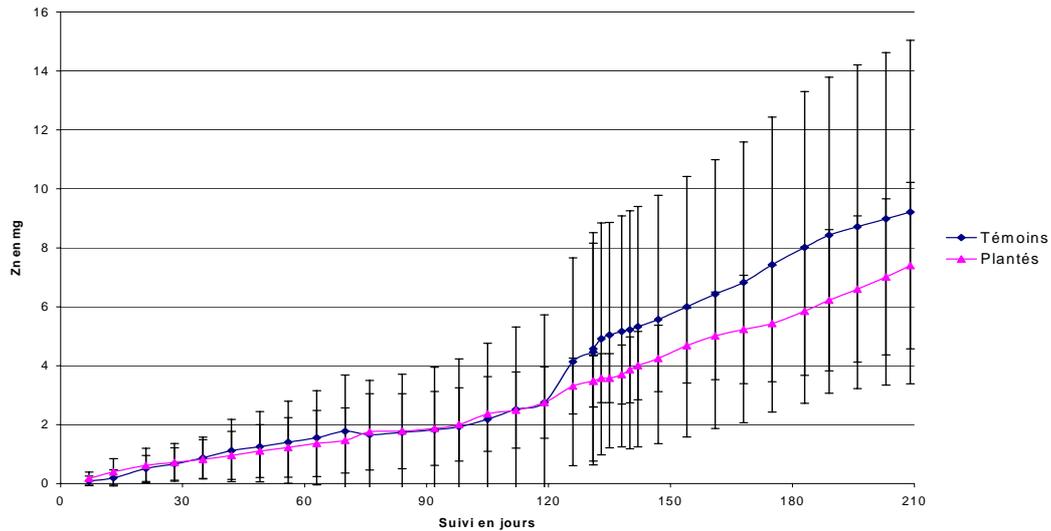


Figure VI-14 : *Quantité cumulée de Zn exportée par percolation au cours du temps en présence et en absence de saules.*

- **Le pH des percolats**

Le pH des percolats présente des valeurs moyennes allant de 6,9 à 7,6. Aucune différence significative n'apparaît entre le pH des percolats des pots végétalisés et celui des témoins quel que soit le temps de culture (Figure VI-15). Les écarts types sont la encore très importants et illustrent la variabilité inter-pot déjà évoquée concernant la production végétale.

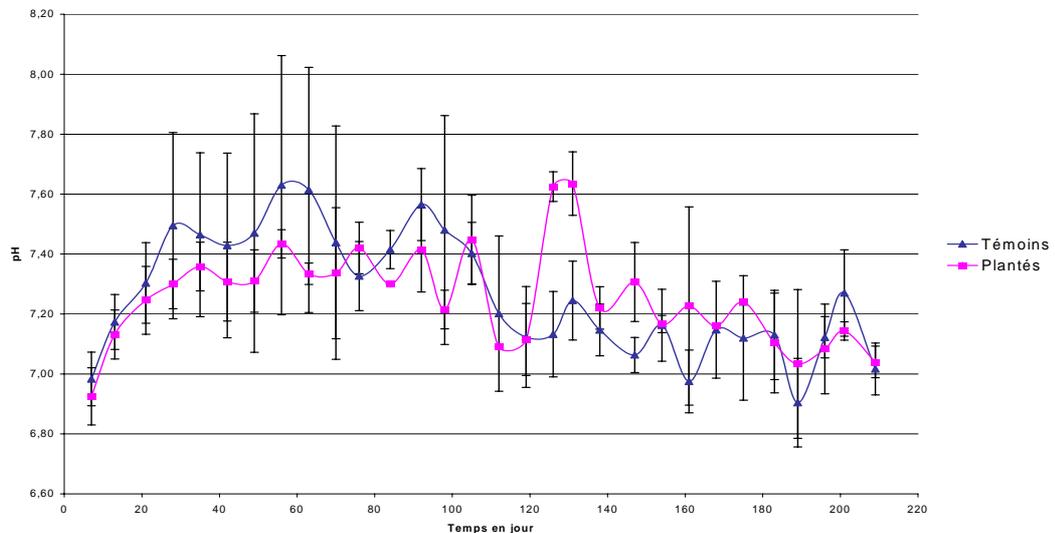


Figure VI-15 : *pH des percolats au cours du temps en présence et en absence de saules.*

- **La conductivité des percolats**

La conductivité présente des valeurs moyennes allant de 1,9 à 2,65 mS.cm⁻¹. Elle présente une première phase d'augmentation rapide pendant 20 jours puis se stabilise vers 2,5 mS.cm⁻¹ avant de décroître à partir de 100 jours (Figure VI-16). Aucune différence significative ne peut être établie entre les pots végétalisés et les pots témoins.

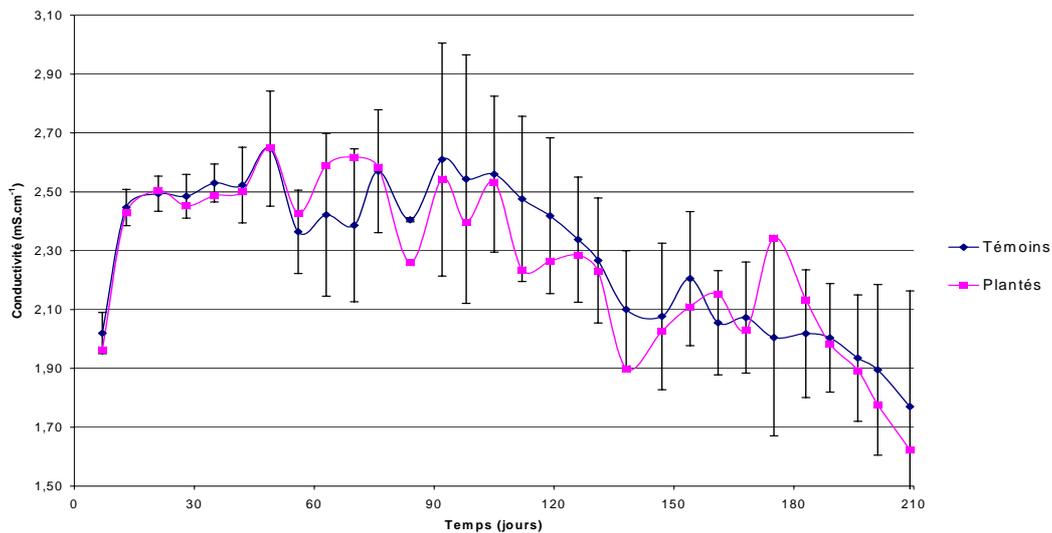


Figure VI-16 : Conductivité des percolats au cours du temps en présence et en absence de saules.

- **Le potentiel d'oxydoréduction des percolats**

Des valeurs du potentiel d'oxydoréduction de l'ordre de 400 à 500 mV, correspondent à un milieu oxydant, des valeurs inférieures à 300 mV indique l'absence d'oxygène. Le potentiel d'oxydoréduction présente des valeurs moyennes allant de 286 à 390 mV. Il d'oxydoréduction présente différentes phases d'évolution, une première baisse de 380 mV à environ 290 mV a lieu lors des cents premiers jours (Figure VI-17). Le potentiel d'oxydoréduction des percolats remonte ensuite jusqu'au environ de 340 mV avant de redescendre à nouveau vers 300 mV. Aucune différence significative n'est à noter entre les pots végétalisés et les pots témoins.

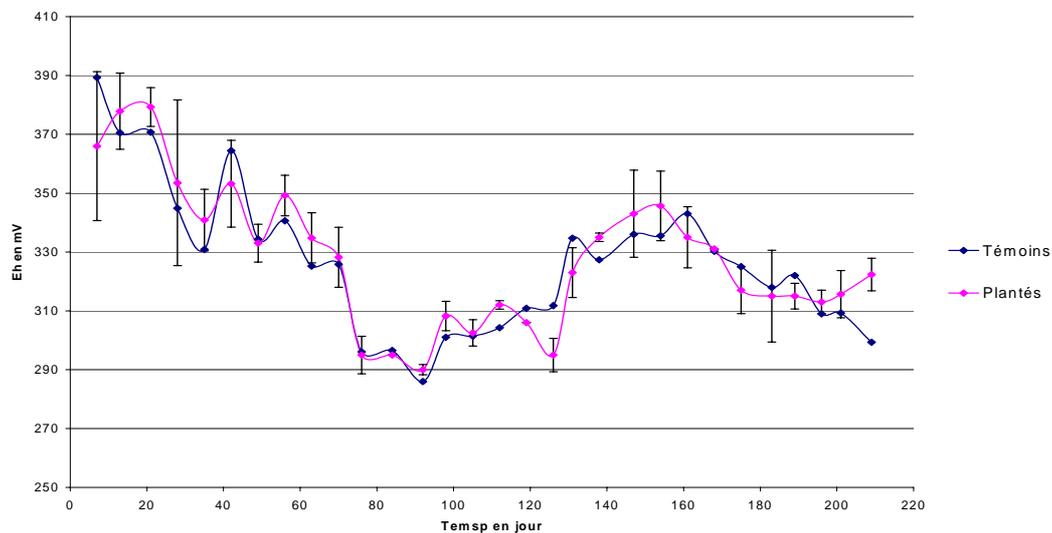


Figure VI-17 : Potentiel d'oxydoréduction des percolats au cours du temps en présence et en absence de saules.

- **Le carbone organique total (COT) dans les percolats**

La quantité moyenne de COT exportée via les percolats augmente linéairement au cours du temps (coefficient de régression supérieur à 0,95) (Figure VI-18). Aucune distinction ne peut être effectuée entre les percolats des pots végétalisés et ceux des témoins.

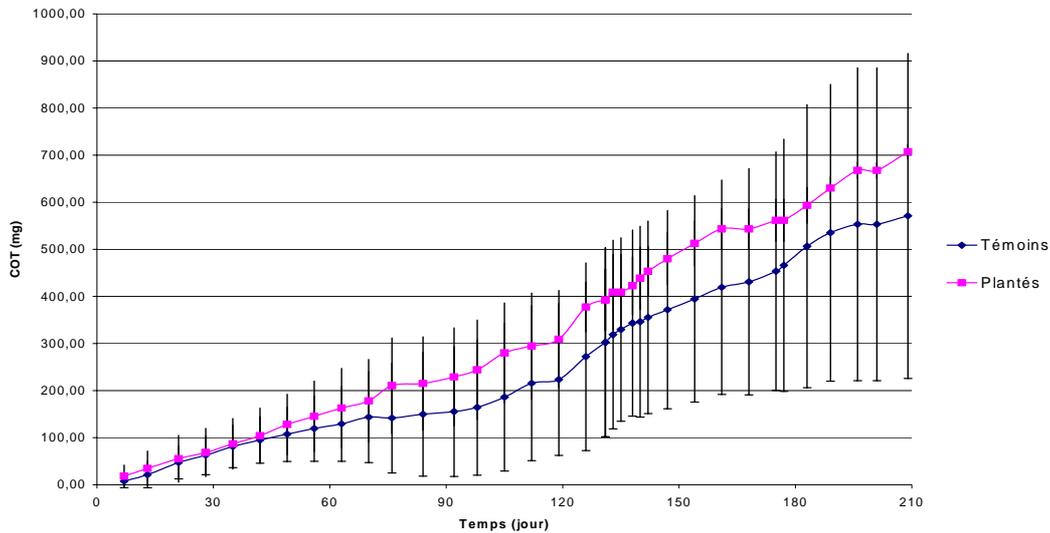


Figure VI-18 : *Quantité cumulée de carbone organique percolée au cours du temps en présence et en absence de saules.*

- **Les anions et les cations dans les percolats**

Les teneurs en NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{2-} sont en deçà des seuils de détection analytiques. La teneur moyenne en chlorures des percolats varie de 1,53 à 10,6 mg.L^{-1} (Figure VI-19). Ces teneurs décroissent au cours du temps et aucune différence n'est observée entre les témoins et les pots végétalisés (écarts types de l'ordre de 1,5 mg.L^{-1}). Ceci peut en partie expliquer la baisse de conductivité observée précédemment.

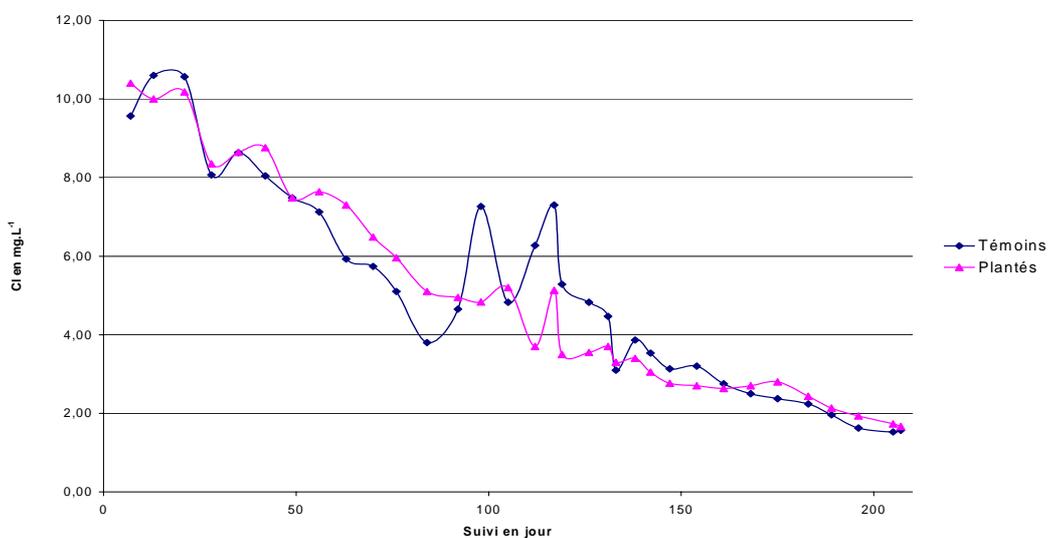


Figure VI-19 : *Teneur en Cl des percolats de saule au cours du temps en présence et en absence de saules.*

Les teneurs en sulfates et en Ca^{2+} des percolats des pots témoins et cultivés ne sont pas statistiquement différentes, elles varient entre 905,6 et 1755,6 mg.L^{-1} pour les sulfates et entre 417,7 et 717,7 mg.L^{-1} pour le Ca^{2+} . Elles décroissent au cours du temps.

Les teneurs en nitrates des percolats ne présentent pas de différence significative entre les témoins et les pots cultivés, sauf au 175^e et au 207^e jour de culture, avec des valeurs plus basses pour les percolats des pots cultivés. Elles varient entre 15,6 et 209,9 mg.L^{-1} et présentent une décroissance au cours du temps. Sous une prairie de ray grass, la teneur en

nitrate des percolats présente également une décroissance au cours du temps, avec une teneur maximale de $47,5 \text{ mg.L}^{-1}$ [Chiy and Phillips, 2002].

La teneur moyenne en Na^+ des percolats varie de $14,1$ à $4,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figure VI-20). Aucune différence n'est observée entre les pots témoins et les pots végétalisés (écarts types de l'ordre de 2 mg.L^{-1}). Une décroissance au cours du temps est observée.

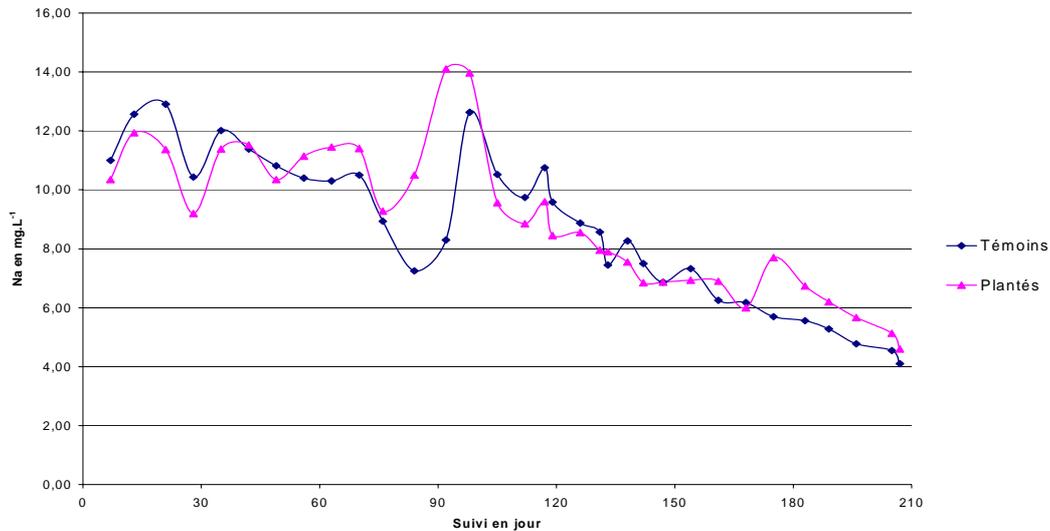


Figure VI-20 : Teneurs des percolats de saule en Na^+ au cours du temps en présence et en absence de saules.

La teneur moyenne en K^+ des percolats varie de $26,1$ à $6,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figure VI-21). Aucune différence significative n'est observée entre les témoins et les pots végétalisés (écarts types de l'ordre de 4 mg.L^{-1}) avant le 131^e jour de culture. La teneur en K^+ des percolats des pots cultivés est inférieure à celle des percolats des témoins, le 131^e jour, le 161^e jour, du 175^e au 196^e jour puis au 207^e jour.

La teneur moyenne en Mg^{2+} des percolats varie entre $6,23$ et $15,05 \text{ mg.L}^{-1}$, elle décroît au cours du temps. Aucune différence significative n'est observée entre les témoins et les pots végétalisés (écarts types de l'ordre de 2 mg.L^{-1}).

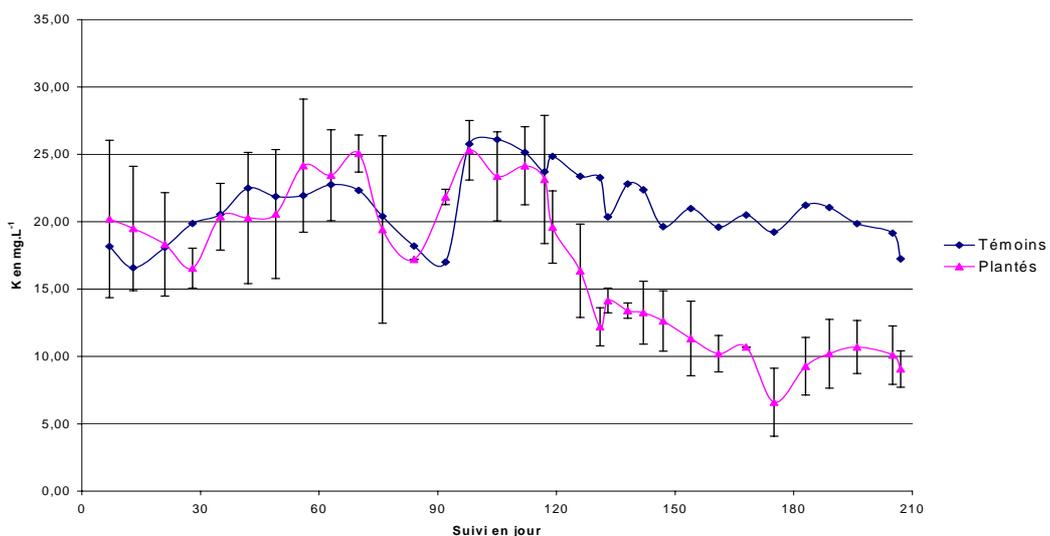


Figure VI-21 : Teneurs en K^+ des percolats de saule au cours du temps en présence et en absence de saules.

VI-B-3- Bilan des effets du vieillissement et de la présence de *Salix alba* sur le sédiment

L'arrosage des saules correspond environ à une pluie de 400 mm sur 210 jours ce qui est de l'ordre de grandeur de la pluviométrie observée dans le pays de Galles pour la période de pâturage (334 à 551 mm) [Phillips and Chiy, 2002].

VI-B-3-a- Le vieillissement du sédiment

La comparaison des pots témoins et du sédiment initial permet de mettre en évidence les effets du vieillissement du sédiment en l'absence de couvert végétal.

La composition des percolats évolue lors du vieillissement du sédiment. Les teneurs en Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ et Mg^{2+} diminuent, entraînant une baisse de la conductivité.

Aucun effet du vieillissement n'est constaté sur le pH du sédiment. Les pools de Cd et Zn extractibles au CaCl_2 diminuent et se stabilisent dans le cas de Cd. A l'inverse, les pools de Cd et de Zn extractibles avec HNO_3 augmentent après 112 jours de suivi puis diminuent après 209 jours de suivi. Concernant les pools extractibles au DTPA, Cd et Zn présentent des comportements différents. Le pool de Zn extractible au DTPA diminue puis se stabilise, tandis que celui du Cd augmente au cours du temps. Les pools mobiles de Cd et Zn auraient donc tendance à diminuer au cours du temps, ce qui est confirmé par l'évaluation de leur mobilité par les expériences de désorption. Les taille des compartiments plus « stables » augmente puis diminue dans le cas de Cd. Pour Zn, la taille du compartiment le plus stable diminue.

La diminution du pool échangeable est peut-être liée à l'exportation de Cd et Zn via les percolats. Les quantités de Cd et de Zn percolées après 112 jours de suivi n'expliquent cependant pas intégralement les diminutions observées pour les pools extractibles au CaCl_2 de ces métaux. Pour Zn, environ 2 mg par pot (soit 0,02 % du total) sont exportés au bout de 112 jours via les percolats. La baisse de l'extractibilité est alors de l'ordre de 3,5 mg.kg^{-1} de sédiment soit environ 60 mg par pot. Après 209 jours, 8 mg de Zn sont exportés par les percolats (soit 0,07 % du total). La baisse de l'extractibilité est alors de l'ordre de 4,2 mg.kg^{-1} de sédiment soit environ 72 mg par pot. Une partie des métaux initialement extractibles au CaCl_2 , c'est à dire considérés comme échangeables, est devenue moins disponible et peut expliquer en partie la hausse de la taille du pool extractible avec HNO_3 observée à 112 jours. Une partie de Zn n'est plus accessible via les extractions réalisées et semble par conséquent moins mobile.

VI-B-3-b- L'effet de *Salix alba*

La comparaison des pots témoins et des pots végétalisés permet de mettre en évidence les effets des saules sur le sédiment et les percolats. Aucune variation de pH du sédiment n'est observée suite à la mise en culture. Peu d'effets sont observés sur les extractibilités de Cd et Zn. Après 112 jours de culture, la couche supérieure des pots végétalisés présente cependant une augmentation de la taille du pool de Zn extractible au CaCl_2 et au DTPA. Une baisse du pool extractible avec HNO_3 est observée pour la couche inférieure. Après 209 jours de culture, seule l'extractibilité de Cd dans la couche supérieure de sédiment augmente par rapport au témoin. La mobilité de Cd dans la couche supérieure semble donc augmenter sous l'influence du saule, ce qui n'est pas confirmé par les expériences de désorption. Aucun effet plante n'est en effet mis en évidence via les désorptions pour Cd et Zn.

Concernant les volumes de percolat, aucun effet de la culture des saules n'est mis en évidence. Les percolats des pots végétalisés présentent des teneurs en NO_3^- et K^+ inférieures à celles des témoins, mais aucune variation des teneurs en métaux n'est mise en évidence. Cela concorde en partie avec les observations de Wang *et al.* [2001], qui constatent une baisse des teneurs en NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et NH_4^+ dans la rhizosphère de *Picea abies* L. et *Fagus sylvatica* L. et aucune modification en ce qui concerne les ions Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-} . A l'inverse, dans la rhizosphère de *Thlaspi goesingense*, Wenzel *et al.* [2003] constatent sur site, pour un

sol de serpentine, une hausse de la teneur en Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , et en Mg^{2+} dans les rhizosphères de *Thlaspi goesingense* et *Silene vulgaris*. Seule la baisse de la teneur en NO_3^- est également observée pour *Thlaspi goesingense*, *Silene vulgaris* et *Rumex acetosella*.

La végétalisation des sites ne semble pas, dans nos conditions expérimentales, avoir d'impact sur le devenir de Cd et Zn au sein du sédiment.

Concernant le prélèvement de Cd et Zn par les saules, *Salix alba* ne semble pas présenter les mêmes capacités que *Salix viminalis* cultivé sur des sols de Suisse, ces différences peuvent provenir en partie des caractéristiques des supports de culture et en partie des différences de comportement entre genres au sein d'une même espèce (Tableau VI-29).

Pour *Salix alba*, les teneurs dans les feuilles après 70 ou 112 jours de culture sur les sédiments sont inférieures à celles présentées par *Salix viminalis* après 90 jours de culture sur des sols de Suisse calcaire et acide [Hammer and Keller, 2002]. Cependant, malgré des teneurs totales en Cd inférieures, Cd-DTPA est supérieur dans les sols suisses par rapport au sédiment utilisé dans notre expérience. Par ailleurs, le pH du sédiment G est plus proche de celui du sol calcaire que de celui du sol acide.

Concernant Zn, Zn-DTPA dans le sédiment est comparable à celle du sol acide et supérieure à celle du sol calcaire [Hammer and Keller, 2002]. Les teneurs observées dans les feuilles montrent que *Salix alba* extrait plus de Zn que *Salix viminalis* cultivé sur un sol calcaire mais moins que *Salix viminalis* cultivé sur un sol acide.

Les mêmes constatations peuvent être effectuées en ce qui concerne les tiges pour Cd et Zn et en ce qui concerne les racines pour Zn. Pour Cd dans les racines, *Salix alba* présente des teneurs très supérieures à celles observées pour *Salix viminalis* [Hammer and Keller, 2002]. La répartition de Cd entre les parties aériennes et racinaires semble donc différente. *Salix alba* accumulerait le Cd dans ses parties racinaires de manière plus importante que *Salix viminalis*, ce qui pourrait par ailleurs expliquer les teneurs moindres observées dans les parties aériennes.

Tableau VI-29 : Comparaison des résultats pour *Salix alba* avec ceux pour *Salix viminalis* [Hammer and Keller, 2002].

| Espèce | Temps de culture (jour) | pH sol | Teneur total sol (mg.kg^{-1}) | | Teneur extractible DTPA sol | | Teneur feuille (mg.kg^{-1}) | | Teneur racine Cd (mg.kg^{-1}) |
|------------------------|-------------------------|--------|--|------|------------------------------|----------------------------|--|------|--|
| | | | Cd | Zn | Cd ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) | Zn (mg.kg^{-1}) | Cd | Zn | |
| <i>Salix alba</i> | 70 | 7 | 2,9 | 640 | 233 | 208 | 0,76 | 538 | 3,55 |
| <i>Salix alba</i> | 112 | 7 | 2,9 | 640 | 233 | 208 | 1,21 | 883 | 9,8 |
| <i>Salix viminalis</i> | 90 | 7,8 | 1,76 | 666 | 364 | 43 | 4,87 | 353 | 1,49 |
| <i>Salix viminalis</i> | 90 | 5,2 | 2,49 | 1144 | 801 | 223 | 3,56 | 2326 | 1,04 |

Conclusion

Les sédiments permettent le développement de la végétation, qu'il s'agisse d'une strate herbacée ou arbustive. La strate herbacée modifie le pH et l'extractibilité de Cd et Zn des sédiments. La variation de pH n'explique pas à elle seule la modification du statut des métaux au sein des sédiments. Par ailleurs, l'effet observé est variable suivant le sédiment.

Au vu des résultats obtenus, les différentes extractions chimiques permettent une prédiction acceptable a priori de l'extraction des métaux par la strate herbacée. Les caractéristiques agronomiques des sédiments semblent également constituer un facteur majeur du prélèvement de Cd et Zn notamment pour le ray grass.

La végétalisation du sédiment G par *Salix alba* entraîne peu de modifications en ce qui concerne le statut de Cd et Zn dans le sédiment et leurs teneurs dans les percolats. Le fonctionnement hydrique du sédiment ne semble pas non plus affecté par la présence de ce type de couvert végétal. Par contre, un transfert de Cd et Zn vers les parties aériennes de *Salix alba* a lieu. Ceci soulève la question du devenir de la biomasse aérienne en terme de gestion des sites de dépôts de sédiments, mais aussi en terme des espèces constituant le couvert végétal. En effet, à l'inverse du saule et du colza, le ray grass et le lupin présentent des teneurs en Cd et Zn plus élevées dans les racines que dans les parties aériennes. Ceci est confirmé pour le ray grass par Maisonnave *et al.* [2001], qui réalisent la même observation pour Cd. La politique choisie concernant la gestion du site détermine donc l'espèce cultivée : ray grass et lupin dans un but de phytostabilisation, et éventuellement saule et colza dans un but d'extraction.

**Chapitre VII : Influence du séchage des sédiments sur la
mobilité des métaux**

Chapitre VII : Influence du séchage des sédiments sur la mobilité des métaux

Le séchage des sédiments extraits, consécutif à leur mise en dépôt constitue une étape cruciale dans l'évolution de leur qualité. Des modifications des caractéristiques physico-chimiques des sédiments ont été mises en évidence par la comparaison de l'évolution d'un sédiment maintenu sous une lame d'eau et d'un sédiment mis à sécher [Tack *et al.*, 1996]. La mobilité des métaux et notamment de Cd subit ainsi de fortes modifications [Khalid *et al.*, 1981; Tack *et al.*, 1996; Stephens *et al.*, 2001]. Les dépôts de sédiments de curage sont également soumis aux variations de conditions climatiques, qui peuvent avoir un impact supplémentaire sur leur évolution. Des variations périodiques de la teneur en eau sont ainsi susceptibles de modifier les caractéristiques physico-chimiques des sols [Crosnier and Delolme, 2002]. Par ailleurs, les alternances de périodes de séchage et de réhumidification ont de nombreux effets. Un sédiment soumis à des cycles successifs de séchage / humidification évolue différemment d'un sédiment maintenu constamment sous une lame d'eau [Tack *et al.*, 1998].

Dans un premier temps, nous étudierons la variabilité de la mobilité des métaux suite au séchage des sédiments. La mobilité des métaux sera mesurée via des extractions chimiques. Puis nous nous intéresserons au rôle de la végétation lors des cycles de séchage / humidification. Le développement de végétaux n'entraînerait-il pas des modifications indirectes de la dynamique des métaux au sein du dépôt de sédiment par exemple via les modifications hydrauliques liées au développement du système racinaire et à l'évapotranspiration ? Sur quel volume de sédiment les modifications induites par ces végétaux se manifestent-elles ? Afin de répondre à ces questions, des cultures en rhizotrons dispositifs de grande taille sont mises en place. L'utilisation de rhizotrons permet de suivre notamment la composition du percolat en fonction de la densité racinaire. L'objectif est alors d'étudier les éventuels effets couplés des cycles de séchage - humidification et de l'installation d'un couvert végétal de lupin sur la dynamique de Cd et Zn présents dans les sédiments.

VII-A- Effets de la température de séchage des sédiments sur l'extractibilité des métaux

Après le dragage, les sédiments peuvent être stockés dans des dépôts terrestres. La connaissance de la spéciation des polluants métalliques présents dans les sédiments permet d'évaluer le risque de dissémination des métaux à partir de ces dépôts [Bourg, 1988]. Les extractions chimiques, comme cela a déjà été démontré pour les sols, peuvent permettre d'approcher la spéciation des métaux et de prévoir leur transfert vers les végétaux [Aten and Gupta, 1996; Kaasalainen and Yli-Halla, 2003; Song *et al.*, 2004]. Le protocole de préparation des échantillons avant analyse peut néanmoins fortement varier d'une étude à l'autre. Par exemple le séchage peut-être effectué à l'air [Zhang *et al.*, 2003] ou à différentes températures : 25°C [Caille *et al.*, 2005], 35°C [Hammer and Keller, 2002; Kaasalainen and Yli-Halla, 2003], 40°C [Legret *et al.*, 1994; Keller *et al.*, 2003], 45°C [Chao and Zhou, 1983; Emmanuel and Erel, 2002], 50°C [Chandrajith *et al.*, 2001], 60°C [Planquart *et al.*, 1999; Akpan *et al.*, 2002; Alvarez *et al.*, 2003], 65°C [Ownby *et al.*, 2005], 105°C [Trolard *et al.*, 2002; Degryse *et al.*, 2003; Dijkstra and Fitzhugh, 2003; Vervaeke *et al.*, 2003]. Il a été démontré que, par exemple, dans le cas d'une solution humique contenant des métaux non complexés, le séchage peut potentiellement entraîner la formation de complexes métalliques ou causer la cristallisation de nouvelles phases [Xia *et al.*, 1997]. Dans ce chapitre, l'objectif est alors d'étudier l'influence de la température de séchage sur la mobilité des métaux Cd et Zn des sédiments mesurée à l'aide d'extractions chimiques.

VII-A-1- Conditions expérimentales

Les dix sédiments prélevés en France sur différents dépôts de sédiments de curage sont utilisés (Chapitre IV), ainsi que deux sédiments provenant d'opération de curage de port (notés D et L).

VII-A-1-a- Comparaison entre sédiments frais et séchés à 105°C

Les teneurs totales en métaux (Cd et Zn) sont déterminées pour les 12 sédiments, ainsi que leurs extractibilités à l'eau, au CaCl₂ et au DTPA. Ces caractérisations sont réalisées sur les matrices fraîches ou séchées à 105°C pendant 48 h. La teneur en eau et le pH sont également mesurés.

VII-A-1-b- Comparaison entre 4 températures de séchage

Pour un des sédiments, l'extractibilité à l'eau est remplacée par l'extractibilité avec HNO₃. Les extractibilités de Cd, Cr, Cu, Cr, Ni et Zn sont déterminées sur le sédiment frais, après séchage à l'air, à 60°C ou à 105°C pendant 48 h.

VII-A-2- Résultats

VII-A-2-a- Comparaison entre sédiments frais et séchés à 105°C

- pH

Le pH des sédiments frais varie entre 6,7 et 7,8. Les sédiments séchés à 105°C présentent des pH compris entre 6,3 et 7,5 (Figure VII-1). La différence due au séchage peut atteindre 0,7 unité pH pour le sédiment K. Pour les sédiments I et J, aucune différence n'est observée entre les deux traitements. **Globalement, les sédiments séchés à 105°C, présentent un pH inférieur aux sédiments frais.**

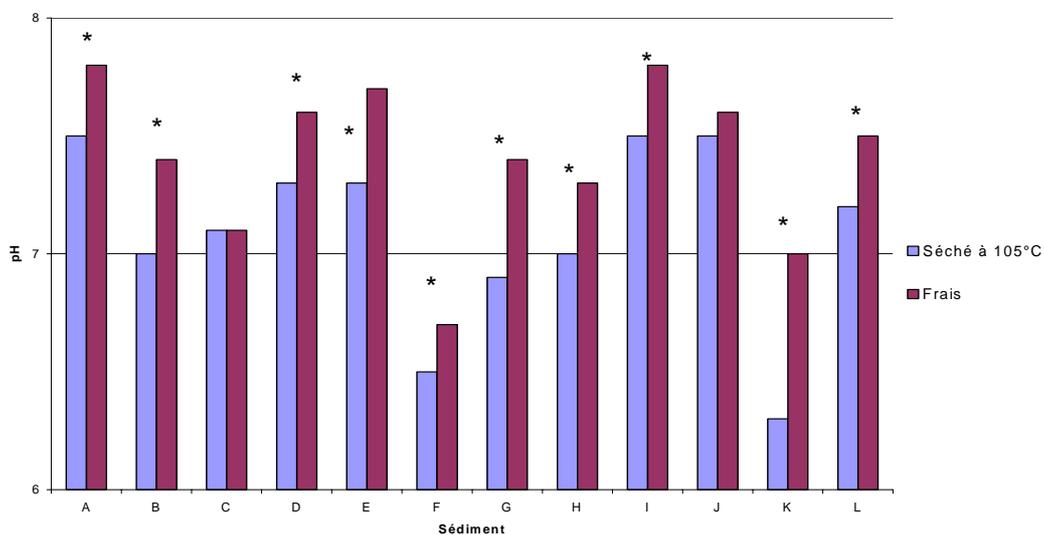


Figure VII-1 : pH des 12 sédiments frais ou séchés à 105°C.

* indique une différence statistiquement significative (Mann-Whitney, p<5%).

- Extractibilité de Cd

Le Cd est moins extractible pour les matériaux frais que pour les sédiments séchés à 105°C (Tableau VII-1). Pour les sédiments C, E et F, les extractibilités à l'eau ne présentent pas de différences significatives. Il en est de même pour l'extractibilité au CaCl₂ dans le cas des sédiments C, E, F, G, H et I. Pour les sédiments E et J, aucune différence n'est observée pour l'extractibilité au DTPA. La différence atteint 500 % pour l'extractibilité à l'eau du

sédiment G, 160 % pour l'extractibilité au CaCl_2 du sédiment K et 800% pour l'extractibilité au DTPA du sédiment L. En général, la différence est de l'ordre de 50 % entre les sédiments frais et secs pour les sédiments utilisés dans nos expériences. L'extractibilité à l'eau est souvent sous la limite de détection analytique.

Tableau VII-1 : Extractibilité du Cd à l'eau, au CaCl_2 et au DTPA pour les sédiments frais ou séchés à 105°C.

| Extractibilité du Cd | A l'eau ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) | | Au CaCl_2 ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) | | Au DTPA (mg.kg^{-1}) | |
|----------------------|-----------------------------------|---------------------|--|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| | Séché à 105°C | Frais | Séché à 105°C | Frais | Séché à 105°C | Frais |
| A | <ld | <ld | 6,96 | <lq | 0,18 ^g | 0,06 ^h |
| B | 1,9 | <ld | 10,1 ^k | 5,6 ^l | 0,58 ⁱ | 0,25 ^j |
| C | 288400 ^x | 257900 ^x | 312380 ^a | 358380 ^a | 316 ^k | 180 ^l |
| D | <ld | <ld | <ld | <ld | 2,09 ^m | 0,08 ⁿ |
| E | 14,1 ^y | 2,2 ^y | 68,4 ^m | 10,3 ^m | 2,21 ^o | 0,11 ^o |
| F | 14,3 ^z | 16,8 ^z | 51,2 ⁿ | 52,1 ⁿ | 2,08 ^p | 1,28 ^q |
| G | 8,6 ^a | 1,4 ^b | 45,9 ^o | 24,6 ^o | 1,03 ^r | 0,48 ^r |
| H | <lq | <lq | 4,7 ^p | 9,5 ^p | 0,15 ^s | 0,06 ^t |
| I | 1,6 | <lq | 4,7 ^q | 3,5 ^q | 0,03 ^u | 0,01 ^v |
| J | <ld | <ld | <lq | <lq | 0,04 ^w | 0,01 ^w |
| K | 9,4 ^c | 5,5 ^d | 62,8 ^r | 24,0 ^s | 1,52 ^x | 1,06 ^y |
| L | <ld | <ld | <ld | <ld | 0,188 ^z | 0,02 ^a |

Pour chaque extraction, des lettres différentes indiquent des statistiquement significative (Mann-Whitney, $p < 5\%$). ld : limite de détection, lq : limite de quantification.

• Extractibilité de Zn

Pour Zn, l'extractibilité à l'eau est trop faible pour permettre sa mesure, à l'exception des sédiments F séché à 105°C (10,5 mg.kg^{-1}) et C séché à 105°C (456 mg.kg^{-1}) et frais (326 mg.kg^{-1}). Pour le CaCl_2 et le DTPA, l'extractibilité sur sédiment frais est inférieure à celle mesurée sur sédiments séchés à 105°C (Tableau VII-2). Les différences sont de l'ordre de 80 % et de 170 % pour l'extractibilité au CaCl_2 respectivement pour les sédiments C et F. Pour l'extractibilité au DTPA, les différences varient entre 12 % pour le sédiment F et 620 % pour le sédiment D. La différence d'extractibilité de Zn au DTPA n'est pas significative pour le sédiment F.

L'extractibilité à l'eau de Cd et Zn est trop faible pour être mesurée, de même que l'extractibilité de Zn au CaCl_2 . Par la suite, l'extractibilité avec HNO_3 0,1 M est utilisée. Cet extractant extrait la fraction des métaux liée aux oxydes [Planquart *et al.*, 1999]. Il est aussi considéré comme extractant de la phase géo-chimiquement active [Tipping *et al.*, 2003].

Suivant les mêmes critères que ceux énoncés dans le chapitre précédent, le sédiment G est choisi pour la suite des expériences.

Tableau VII-2 : Extractibilité du Zn au CaCl₂ et au DTPA*pour les sédiments frais ou séchés à 105°C.*

| Extractibilité de Zn | Au CaCl ₂ (mg.kg ⁻¹) | | Au DTPA (mg.kg ⁻¹) | |
|----------------------|---|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | Séchés à 105°C | Frais | Séchés à 105°C | Frais |
| A | <lq | <lq | 18,4 ^j | 5,2 ^k |
| B | <lq | <lq | 61,4 ^l | 28,7 ^m |
| C | 557,0 ^t | 307,0 ^g | 433,0 ⁿ | 192,0 ^o |
| D | <lq | <lq | 279,0 ^p | 38,8 ^q |
| E | <lq | <lq | 33,3 ^r | 7,6 ^s |
| F | 15,2 ^h | 5,6 ⁱ | 261,7 ^t | 233,4 ^t |
| G | 9,1 | <lq | 235,8 ^u | 150,3 ^v |
| H | <lq | <lq | 19,4 ^w | 8,4 ^x |
| I | <lq | <lq | 3,2 ^y | 0,6 ^z |
| J | <lq | <lq | 1,7 ^a | 0,8 ^b |
| K | 7,4 | <lq | 795,8 ^c | 481,5 ^d |
| L | <lq | <lq | 99,9 ^e | 19,6 ^f |

Pour chaque extraction, des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%). ld : limite de détection, lq : limite de quantification.

VII-A-2-b- Comparaison entre 4 températures de séchage.

- **Extractibilité au CaCl₂**

Le séchage des sédiments à 105°C modifie l'extractibilité de Cd et Zn par rapport à des extractions réalisées sur les sédiments frais. Les extractibilités au CaCl₂ de Cr et Cu augmentent avec la température de séchage (Tableau VII-3). Cette hausse atteint 500 % pour Cr et 2100 % pour Cu entre le sédiment frais et le sédiment séché à 105°C. Les extractibilités de Cd, de Ni et de Zn sont supérieures après un séchage à 105°C par rapport à un séchage à 60°C. Les extractibilités de ces métaux pour le sédiment séché à l'air ou à 60°C sont cependant inférieures à celle du sédiment frais. Pour Zn, l'extractibilité du sédiment frais est la plus élevée. Les hausses des extractibilités de Cd et Zn après séchage à 105°C par rapport au sédiment frais observées dans le paragraphe précédent n'apparaissent pas ici.

L'extractibilité au CaCl₂ de Cd, Cr, Cu, Ni et Zn au sein des sédiments est liée à la température de séchage.

Tableau VII-3 : Extractibilité au CaCl₂ de Cd, Cr, Cu, Ni et Zn en fonction des températures de séchage du sédiment G.

| | Frais | Séché à l'air | Séché à 60°C | Séché à 105°C |
|---------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Cd (µg.kg ⁻¹) | 26,4 ^o | 14,7 ^p | 12,2 ^q | 26,7 ^o |
| Cr (µg.kg ⁻¹) | 0,50 ^a | 0,58 ^a | 7,02 ^b | 26,78 ^c |
| Cu (mg.kg ⁻¹) | 0,15 ^g | 0,34 ^h | 0,94 ⁱ | 3,3 ^j |
| Ni (µg.kg ⁻¹) | 182,0 ^k | 98,7 ^l | 124,7 ^m | 231,3 ⁿ |
| Zn (mg.kg ⁻¹) | 7,2 ^d | 2,1 ^e | 1,9 ^e | 5,1 ^f |

Pour chaque métal, des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

- **Extractibilité avec HNO₃**

Comme pour l'extractibilité au CaCl₂, les extractibilités de Cr et Cu avec HNO₃ augmentent avec la température de séchage, respectivement de 1160 % et de 330 % (Tableau VII-4). L'extractibilité de Cd ne présente aucune différence suivant la température de séchage. Pour Ni et Zn, les extractibilités sont supérieures de 10 à 20 % après séchage à l'air par rapport aux autres températures de séchage.

Tableau VII-4 : Extractibilité avec HNO₃ pour Cd, Cr, Cu, Ni et Zn en fonction des températures de séchage.

| | Frais | Séché à l'air | Séché à 60°C | Séché à 105°C |
|---------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|
| Cd (µg.kg ⁻¹) | 140 ^m | 154 ^m | 143 ^m | 148 ^m |
| Cr (µg.kg ⁻¹) | 8 ^a | 12 ^a | 32 ^b | 104 ^c |
| Cu (mg.kg ⁻¹) | 0,7 ^f | 1,1 ^g | 2,0 ^h | 2,8 ⁱ |
| Ni (mg.kg ⁻¹) | 2,2 ^{j,k} | 2,5 ^l | 2,0 ^j | 2,2 ^k |
| Zn (mg.kg ⁻¹) | 116 ^d | 130 ^e | 107 ^d | 110 ^d |

Pour chaque métal, des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

- **Extractibilité au DTPA**

Les extractibilités au DTPA de Cu, de Ni et de Zn augmentent de 17 à 30 % après séchage à l'air par rapport aux autres températures de séchage (Tableau VII-5). L'extractibilité au DTPA de Cr augmente avec la température de séchage, cette hausse atteint 1110 %. Pour Cd, le sédiment séché à l'air présente la plus forte extractibilité, ensuite l'extractibilité décroît lorsque la température de séchage augmente, jusqu'à 30 %. L'extractibilité de Cd est systématiquement plus basse pour le sédiment frais. La hausse de l'extractibilité de Cd après séchage à 105°C par rapport au sédiment frais observée précédemment est confirmée. Ceci n'est pas vérifié pour Zn.

Tableau VII-5 : Extractibilité au DTPA de Cd, Cr, Cu, Ni et Zn en fonction des températures de séchage.

| | Frais | Séché à l'air | Séché à 60°C | Séché à 105°C |
|---------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Cd (µg.kg ⁻¹) | 233 ^z | 449 ^a | 365 ^b | 313 ^λ |
| Cr (µg.kg ⁻¹) | 4,4 ⁿ | 6,7 ⁿ | 17,9 ^o | 53,3 ^p |
| Cu (mg.kg ⁻¹) | 47,5 ^t | 66,5 ^u | 53,4 ^t | 54,6 ^t |
| Ni (mg.kg ⁻¹) | 3,4 ^v | 4,5 ^w | 3,1 ^x | 3,5 ^y |
| Zn (mg.kg ⁻¹) | 208 ^{q,r} | 260 ^s | 203 ^r | 215 ^q |

Pour chaque métal, des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

VII-A-3- Discussion

Peu d'études s'intéressent au rôle de la température de séchage de matériaux friables sur l'extractibilité des métaux qu'ils contiennent. Les travaux disponibles se focalisent principalement sur la comparaison entre échantillons frais et séchés à l'air sans faire varier la température de séchage. Par exemple, pour un sol calcaire, avec un ajout de Zn, la quantité de Zn extrait au DTPA diminue lorsque la température d'incubation augmente [Ma and Uren,

1997]. Pour 15 sols ruraux de Chine, les échantillons frais présentent une fraction mobile, évaluée par extraction séquentielle, inférieure à celle des échantillons séchés à l'air [Wang *et al.*, 2002]. Les normes concernant les extractions chimiques préconisent le séchage à l'air des échantillons. Ce protocole est d'ailleurs également utilisé pour de diverses études sur la bio-disponibilité des métaux. Les corrélations entre le prélèvement par du blé et les différentes fractions des métaux mesurées par une extraction séquentielles, sont cependant plus fortes pour des échantillons frais que pour ceux séchés à l'air [Wang *et al.*, 2002]. Par ailleurs, les sols et les sédiments sont exposés naturellement à des cycles de séchage et d'humidification du fait des intempéries, qui modifient leur teneur en eau. Ces cycles modifient par exemple la taille du compartiment de Zn extractible au DTPA [Ma and Uren, 1997].

Cd-DTPA dans des boues de station d'épuration lyophilisées au préalable varie de 0,37 à 3,1 mg.kg⁻¹ MS [Fuentes *et al.*, 2004]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les sédiments étudiés, sauf pour le sédiment C qui est très pollué. Les teneurs totales en Cd dans ces boues varient entre 1,1 et 18,3 mg.kg⁻¹. Cd-DTPA représente de 17 à 30 % de la teneur totale en Cd des boues de station d'épuration et de 8 à 27 % dans notre étude. Pour 2 sols suisses, avec des teneurs totales en Cd de 1,76 et 2,49 mg.kg⁻¹, Cd-DTPA sont de 364 et 801 µg.kg⁻¹ pour des sols séchés à 35°C [Hammer and Keller, 2002]. En terme de pourcentage de la teneur totale extractible au DTPA, l'extractibilité du Cd est *i*) inférieure pour les sédiments C, D, H, I, J et K, *ii*) du même ordre de grandeur que pour les boues et les sols suisses pour les autres sédiments et *iii*) pour le sédiment L, Cd-DTPA est plus élevée pour le sédiment.

Zn-DTPA dans les boues de station d'épuration varie de 80 à 168 mg.kg⁻¹ MS pour des teneurs totales de 458 à 871 mg.kg⁻¹ [Fuentes *et al.*, 2004]. C'est beaucoup plus élevé que pour la majorité des sédiments (B, E, H, I, J, L), qui ont également des teneurs totales inférieures, sauf le sédiment B. Cependant, pour les boues de station d'épuration, la fraction extractible au DTPA représente de 11 à 37 % de la teneur totale et de 13 à 40 % dans notre cas. Pour 2 sols suisses, un calcaric Regosol et un Fluvisol, avec des teneurs totales en Zn de 666 et 1144 mg.kg⁻¹, Zn-DTPA est de 43 et 223 mg.kg⁻¹ [Hammer and Keller, 2002]. En terme de pourcentage de la teneur totale par rapport aux boues urbaines, Zn-DTPA est *i*) inférieure dans les sédiments B, C, D, I, *ii*) du même ordre de grandeur pour les autres sédiments et *iii*) supérieure pour le sédiment K. L'extractibilité au DTPA représente la même proportion de la teneur totale pour tous les sédiments que pour les sols suisses sauf dans le cas du sédiment K, dont l'extractibilité est là encore supérieure.

La température de séchage est un facteur modifiant l'extractibilité des métaux. Pour Cr et Cu, l'extractibilité semble augmenter avec la température de séchage. Ces métaux ont une forte affinité pour la matière organique [Tack *et al.*, 1996; Carpentier *et al.*, 2002; Fuentes *et al.*, 2004; Amir *et al.*, 2005] et les modifications de cette matière organique peuvent être à l'origine des variations d'extractibilité observées. Une instabilité des valeurs obtenues avec une extraction séquentielle pour deux sédiments séchés à l'air puis stockés à 40°C par rapport à un stockage à 20°C ou -20°C est également observée et imputée aux changements dans les statuts de la matière organique et du Fe et du Mn [Quevauviller *et al.*, 1997]. Pour Ni et Zn, la température de séchage semble avoir une influence similaire : l'extractibilité au CaCl₂ décroît lorsque la température de séchage augmente sauf pour le matériel séché à 105°C. Les extractibilités avec HNO₃ et au DTPA augmentent lorsque l'on passe d'échantillons frais aux échantillons séchés à l'air et ensuite diminuent lorsque la température de séchage augmente. Dans la première étape, le pool échangeable semble décroître au profit de formes plus liées à la phase solide du sédiment et dans la seconde étape, c'est le contraire. Cela semble être similaire pour Cd, mais l'extractibilité avec HNO₃ ne varie pas pour ce métal. Pour un substrat anoxique, lors du séchage, les proportions des métaux liés aux sulfures décroissent fortement [Calmano *et al.*, 1993]. Cela peut modifier l'extractibilité chimique de ces métaux. L'évolution de l'activité des populations microbiennes lors du séchage cause de nombreux changements physico-chimiques et est une hypothèse supplémentaire pouvant expliquer les modifications d'extractibilité des métaux.

Des extractions séquentielles réalisées sur un sédiment du port d'Hambourg juste après le dragage, lyophilisé ou séché sous flux d'air à 60°C [Förstner and Kersten, 1988] montrent que le pool échangeable des métaux augmente au détriment des pools liés aux sulfures et à la matière organique.

L'influence du stockage du sédiment a également été étudiée en comparant la toxicité mesurée par des bioessais d'un sédiment frais, congelé ou lyophilisé. La congélation et la lyophilisation augmentent la toxicité du sédiment par rapport au sédiment stocké frais [Geffard *et al.*, 2001]. Le temps de stockage est également un paramètre gouvernant les évolutions de la toxicité des sédiments [Moore *et al.*, 1995], avec une augmentation cyclique de la toxicité (pour *Nereis arenaceodentata*) des sédiments avec le temps de stockage entre 2 et 4°C du fait de cycle concernant la teneur en ammoniac. Une autre étude montre une augmentation de la teneur en P organique extractible avec NaHCO₃ (de 95 % en moyenne) et la décroissance de la part inorganique (en moyenne de 21 %) pour des sols du Royaume-Uni stockés séchés à l'air pendant trois ans [Turner, 2005].

Le séchage des sédiments entraîne des modifications de l'extractibilité des métaux, notamment Cd et Zn, variable suivant la température de séchage. Les sédiments *in situ* sont soumis à des cycles de séchage / humidification. Par ailleurs les sites de dépôts de sédiments sont souvent végétalisés, ce qui pose la question de l'effet conjugué des cycles de séchage / humidification et de la présence d'un couvert végétal.

VII-B- Impact d'une culture de *Lupinus albus* couplée à des cycles séchages-humidifications d'un sédiment

Au cours de la mise en culture d'une strate herbacée sur l'ensemble des sédiments (chapitre VI), les conditions étaient telles que la densité racinaire qui s'est développée n'a probablement rien de commun avec celle sur un site de dépôt. Par conséquent, la question de la représentativité des observations réalisées se pose avec certainement une surestimation des effets. La mise en culture est ici réalisée sur un plus grand volume de sédiment afin de se rapprocher des conditions rencontrées sur le terrain.

VII-B-1- Conditions expérimentales

Comme dans les expérimentations précédentes, le sédiment G, provenant de Flers-en-Escrebieux est à nouveau utilisé. Le sédiment est stocké à 4°C avant sa mise en œuvre. L'espèce végétale cultivée est le lupin blanc (*Lupinus albus*). Les cultures sont réalisées dans des rhizotrons (dispositifs en PVC équipée d'une face transparente) de 250x80x450 mm³, équipés à leur base d'un dispositif de récupération des percolats situé (Figure VII-2). Rhizotron provient de l'association de *rhizo*, signifiant racine en grec et *tron* désignant l'outil, cela décrit une installation permettant l'observation des racines à travers une surface transparente [Klepper and Kaspar, 1994]. Les rhizotrons permettent d'obtenir des informations sur le comportement du système racinaire confronté au sol [Danneels *et al.*, 1992; Schipper *et al.*, 2001], même si ces données sont monoplanes et que la structure du profil est reconstituée [Klepper and Kaspar, 1994]. Ces dispositifs sont placés sur un portoir incliné afin que les racines rencontrent par géotropisme positif la face transparente placée du côté bas [Klepper and Kaspar, 1994]. Un cache est appliqué sur la face vitrée afin de limiter l'exposition des racines à la lumière.

Une première série de 6 rhizotrons est soumise à un arrosage régulier (trihebdomadaire) correspondant à une pluviométrie annuelle de 960 mm. A titre de comparaison, la pluviométrie est de l'ordre de 1000 mm par an au Pays de Galles [Phillips and Chiy, 2002] et équivalente à 1100 mm par an à Ottawa durant la saison de croissance des végétaux [Ma *et al.*, 1999]. Trois de ces rhizotrons sont végétalisés, trois autres non et servent de témoin. Une seconde série de dispositifs est soumise à des cycles de séchage/humidification. Trois

rhizotrons sont végétalisés, trois autres non. L'apport total en eau est identique pour les deux séries. Le séchage correspond à des périodes avec un arrosage moindre pendant une semaine, la réhumidification correspond à des périodes d'arrosage plus intense. La première série est notée « régulier », la seconde est notée « cycle ». La série « cycle » reçoit soit 2 ; 1,5 ; 0,5 fois la quantité d'eau apportée à la série régulière, ou n'est pas arrosée du tout. Ceci correspond à des situations réelles de périodes très humides, humides, sèches, ou très sèches. Les dispositifs sont placés en chambre de culture à une température de 20°C avec une photopériode de 16 h quotidienne. Les cultures sont menées de Juin à Août 2004, sur 80 jours.



Figure VII-2 : Rhizotrons utilisés pour la culture des lupins.

La composition des percolats et le statut des métaux dans le sédiment (via des extractions chimiques sélectives et des courbes de désorption) sont déterminés. L'enracinement est suivi à travers la face transparente des rhizotrons et la taille des systèmes racinaires mesurée à l'aide du logiciel Winrhizo©. La longueur du système racinaire est en effet plus discriminante que la masse racinaire pour distinguer différents traitements. La longueur des racines est aussi un facteur prédominant dans l'explication du prélèvement racinaire des métaux [Keller *et al.*, 2003]. Afin de décrire la disponibilité du Cd au sein du sédiment, des cinétiques d'échanges isotopiques sont réalisées. Une approche minéralogique est menée en collaboration avec le CEREGE afin d'identifier les minéraux présents et éventuellement les phases porteuses des métaux étudiés. Ce suivi est réalisé sur les sédiments des rhizotrons avant puis après la période de culture. Un diffractomètre Philips avec une anti-cathode de cobalt est utilisé à une longueur d'onde de 1,79 Å.

VII-B-2- Résultats et discussion

VII-B-2-a- Les végétaux

- **Production de biomasse**

Le rendement en biomasse des parties aériennes est inférieur à celui obtenu lors de la mise en culture sur 12 sédiments (3,29 g de MS pour le sédiment G, chapitre VI), mais reste du même ordre de grandeur. Les forts écarts types s'expliquent en partie par le fait qu'il puisse y avoir soit 2, soit 3 plants de lupin qui se sont développés sur un même rhizotron. La biomasse végétale produite ne présente pas de différence significative entre les deux modalités de culture (Tableau VII-6). La biomasse fraîche ou sèche est cependant toujours supérieure pour les rhizotrons arrosés régulièrement par rapport à ceux soumis aux

alternances humidifications/dessiccations. Li *et al.* [2001] observent également une baisse de la biomasse des parties aériennes d'une variété de *Triticum aestivum* pour une culture arrosée irrégulièrement par rapport à une culture arrosée régulièrement. La teneur en eau des parties racinaires de la série soumise à des cycles d'arrosage est inférieure à celle des lupins arrosés plus régulièrement. Les valeurs obtenues sont comparables à celle du chapitre VI, soit 395 % pour les parties aériennes et 683 % pour les parties racinaires.

Pour *Lupinus albus*, après 8 semaines de culture, Castaldi *et al.* [2005], observaient une production du même ordre de grandeur pour les parties aériennes (1,00 à 3,64 g) et légèrement inférieure (0,06 à 0,36 g) pour les racines. Après 35 jours de culture, Zornoza *et al.* [2002] observent également une production de l'ordre du gramme des parties aériennes de *Lupinus albus* et de l'ordre de 0,4 g pour les racines. Les difficultés de récolte des racines et des temps de cultures différents peuvent expliquer ces écarts dans les résultats.

Tableau VII-6 : Production végétale (MF et MS) et teneur en eau.

| Série | | Masse fraîche (g) | Masse sèche (g) | Teneur en eau (%) |
|----------|----|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Régulier | PA | 12,3 ±6,6 ^a | 2,8 ±1,3 ^c | 330 ±30 ^e |
| | R | 6,3 ±4,1 ^b | 0,8 ±0,5 ^d | 730 ±30 ^f |
| Cycle | PA | 5,5 ±3,2 ^a | 1,3 ±0,8 ^c | 320 ±20 ^e |
| | R | 2,8 ±1,7 ^b | 0,4 ±0,2 ^d | 620 ±40 ^g |

Moyenne ± écart type, n=3. Partie aérienne (PA) et racine (R). Des lettres différentes pour chaque paramètre signifient des valeurs différentes (Mann-Whitney, p<5%).

• Teneur en Cd et Zn des lupins

Les teneurs en Zn des parties aériennes des lupins varient de 124 à 169 mg.kg⁻¹ MS et celles des racines de 556 à 1005 mg.kg⁻¹. Aucune différence significative en terme de concentration en Zn dans les racines n'apparaît entre les deux modalités d'arrosage (Tableau VII-7). Pour les parties aériennes, les lupins soumis aux cycles d'arrosages présentent des concentrations inférieures à ceux arrosés régulièrement. Les teneurs observées pour les parties aériennes sont du même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment (Chapitre VI), soit 112 mg.kg⁻¹ MS. A l'inverse, pour les racines, les teneurs mesurées sont supérieures à celle obtenue précédemment, soit 348 mg.kg⁻¹ MS. Il en est de même concernant les facteurs de bio-concentration, bien que le sédiment utilisé dans le chapitre VI, présentait une teneur totale en Zn supérieure au sédiment utilisé dans ce chapitre (640 *versus* 1138 mg.kg⁻¹ de sédiment). Ceci peut-être dû à des conditions de culture mieux contrôlées lors de cette seconde culture. La quantité de Zn extraite par les végétaux (dans les parties aériennes ou racinaires) varie de 0,17 à 0,63 mg par rhizotron, et représente de 0,007 à 0,02% de la quantité de Zn présent dans les rhizotrons. Les quantités exportées par les parties aériennes sont du même ordre de grandeur que celles exportées par du ray grass (respectivement 16,8 µg et 231 µg pour Cd et Zn) après 3 mois de culture sur un sol amendé avec des feuilles de plante hyperaccumulatrice concentrées en métaux (*Thlaspi caerulescens*) [Perronnet *et al.*, 2000]. Dans ce sol amendé, les teneurs totales étaient de 2,07 mg de Cd.kg⁻¹ et 51,9 mg de Zn.kg⁻¹.

Tableau VII-7 : Teneur en Zn, facteur de bio-concentration (BCF), quantité de Zn extraite et % extrait pour les lupins.

| Série | | Zn (mg.kg ⁻¹) | BCF | Quantité de Zn (mg) | % du stock de Zn des rhizotrons |
|----------|----|---------------------------|------|---------------------|---------------------------------|
| Régulier | PA | 155 ±12 ^a | 0,24 | 0,44 ±0,22 | 0,02 ±0,009 |
| | R | 872 ±116 ^c | 1,36 | 0,63 ±0,34 | 0,02 ±0,01 |
| Cycle | PA | 128 ±6 ^b | 0,2 | 0,17 ±0,1 | 0,007 ±0,004 |
| | R | 809 ±92 ^c | 1,26 | 0,32 ±0,2 | 0,013 ±0,008 |

Moyenne ± écart type, n=3. Parties aériennes (PA) et racines (R). Des lettres différentes pour chaque paramètre signifient des valeurs différentes (Mann-Whitney, p<5%).

Les teneurs en Cd des parties aériennes des lupins varient de 96 à 189 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ MS et de 3,67 à 5,34 mg.kg^{-1} MS pour les racines. Pour les parties aériennes, ces teneurs sont du même ordre de grandeur que la limite admise pour les cultures alimentaires en Europe (0,1 mg.kg^{-1} MS) [European Commission, 2001].

Aucune différence significative en terme de concentration en Cd n'apparaît entre les deux modalités d'arrosage pour les parties aériennes et racinaires des lupins (Tableau VII-8). Pour les parties aériennes, les lupins soumis aux cycles d'arrosage présentent cependant des concentrations légèrement inférieures à ceux arrosés plus régulièrement. Les teneurs en Cd mesurées dans les parties aériennes sont du même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment pour le sédiment G en culture sous serre (chapitre VI). Pour les racines, les teneurs mesurées sont nettement supérieures à celle obtenue lors des essais du chapitre VI. Il en est de même concernant les facteurs de bio-concentration.

La quantité de Cd extraite par les végétaux varie de 0,30 à 3,65 μg par pot, et représente de 0,003 à 0,032 % de la quantité de Cd présent dans les rhizotrons.

Les concentrations et les quantités de Cd ou de Zn dans les parties aériennes des lupins sont inférieures à celles observées dans les racines, que les plantes soient ou non soumises à des cycles d'arrosage. Ceci confirme les résultats acquis dans le chapitre VI. En effet, les teneurs en Cd et Zn mesurées dans les parties aériennes et racinaires du lupin sont nettement inférieures à celles obtenues par Castaldi *et al.* [2005]. Ils mesurent 9,82 et 36,84 mg.kg^{-1} MS pour les parties aériennes et racinaires de lupin blanc cultivé sur un sol dont le Cd-DTPA est de 39,28 mg.kg^{-1} , soit nettement plus élevé que pour les matériaux utilisés dans nos essais. Il en est de même pour Zn avec des concentrations dans les lupins de 5780 et 850 mg.kg^{-1} MS, respectivement dans les parties racinaires et aériennes pour une valeur de Zn-DTPA de 1173 mg.kg^{-1} . Toujours pour Zn, dans le cas de lupin blanc après 12 semaines de culture, Pastor *et al.* [2003] observent des teneurs de 15,8 à 3605,0 mg.kg^{-1} pour un sol acide et de 23,0 à 102,9 mg.kg^{-1} pour un sol basique dans les parties aériennes. Pour les racines, des teneurs de 100 à 5200 mg.kg^{-1} pour un sol acide et de 51,9 à 851,3 mg.kg^{-1} pour un sol basique sont dosées. Les sols utilisés présentent des teneurs totales de 33 à 700 mg.kg^{-1} . Les données obtenues, pour un sédiment basique (pH=7,2), concordent avec les observations concernant un sol basique (pH=7,3). Pour Cd, les teneurs en Cd de lupin blanc après 35 jours de culture sur de la perlite avec une solution contenant 18 ou 45 μM de Cd sont inférieures aux teneurs que nous observons, avec de 1,5 à 2,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les parties aériennes et de 37 à 67 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les racines [Zornoza *et al.*, 2002]. Par ailleurs, l'accumulation de Cd et Zn dans les racines plutôt que dans les parties aériennes est observée pour Zn avec un ratio stable entre les teneurs des parties aériennes et racinaires de 0,15 [Castaldi *et al.*, 2005]. Ce ratio est proche de celui observé dans notre essai qui est de l'ordre de 0,16. Pour Cd, ce ratio est de 0,03, ratio proche de celui calculé par Zornoza *et al.* [2002], qui est de 0,04.

Tableau VII-8 : Teneur en Cd, facteur de bio-concentration (BCF), quantité de Cd extraite et % extrait pour les lupins.

| Série | | Cd ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) | BCF | Quantité de Cd (μg) | % du stock de Cd des rhizotrons |
|----------|----|------------------------------|------|----------------------------------|---------------------------------|
| Régulier | PA | 148 \pm 38 ^a | 0,05 | 0,39 \pm 0,10 | 0,003 \pm 0,001 |
| | R | 4765 \pm 522 ^b | 1,64 | 3,65 \pm 2,52 | 0,032 \pm 0,023 |
| Cycle | PA | 108 \pm 11,6 ^a | 0,04 | 0,30 \pm 0,08 | 0,003 \pm 0,001 |
| | R | 4563 \pm 839 ^b | 1,57 | 2,44 \pm 0,44 | 0,021 \pm 0,005 |

Moyenne \pm écart type, n=3. Parties aériennes (PA) et racines (R). Des lettres différentes pour chaque paramètre signifient des valeurs différentes (Mann-Whitney, p<5%).

Pour Zn, les quantités exportées par les parties aériennes sont légèrement supérieures à celles exportées par du ray grass (respectivement 16,8 μg et 231 μg pour Cd et Zn) après 3

mois de culture sur un sol (amendé avec des feuilles de *Thlaspi caerulescens*) qui présentait des teneurs de 2,07 mg de Cd.kg⁻¹ et 51,9 mg de Zn.kg⁻¹ [Perronnet *et al.*, 2000]. Elles sont en revanche inférieures pour Cd. Ceci est confirmé par un pool de Cd extractible au CaCl₂ supérieur pour le sol utilisé que pour le sédiment G (250 à 300 µg.kg⁻¹ versus 20 µg.kg⁻¹) et un pool de Zn extractible au CaCl₂ plus réduit (0,8 mg.kg⁻¹ versus 4 mg.kg⁻¹).

- **Analyse des systèmes racinaires**

Peu de différences apparaissent entre les systèmes racinaires des différentes modalités de culture (Figure VII-3). La longueur moyenne du système racinaire par plant varie de 2,96 (±0,99) cm à 152,6 (±42,6) cm pour les plants arrosés régulièrement entre 3 et 77 jours et de 1,7 (±2) à 111,1 (±27) cm pour les plants soumis aux cycles d'arrosage (Figure VII-3). La longueur moyenne du système racinaire par plant de lupin est plus élevée, seulement les 18^e, 20^e et 27^e jours dans le cas des plants arrosés régulièrement. Maggio *et al.* [2004] ont également mis en évidence, pour *Brassica oleracea capitata* (Group cv Peto PSX 286), que la mise en place d'un système d'irrigation conduit au développement d'un système racinaire plus long. A l'inverse, pour *Glycine max Merr.*, la mise en place d'un système d'irrigation semble entraîner une diminution de la longueur racinaire [Hoogenboom *et al.*, 1988]. Il s'agit cependant de cultures *in situ* donc des conditions moins contrôlées, avec par exemple de fortes variations de températures.

Le nombre de racine varie de 0 à 118 (±2) pour les plants arrosés régulièrement et de 0,33 à 64 (±60) pour ceux soumis aux alternances arrosage-dessication. Les différences sont significatives pour les 10^e, 18^e et 20^e jours. Le nombre d'embranchement des systèmes racinaires varie de 4,7 (±3,4) au 10^e jour à 18 (±17) au 77^e jour pour les plants soumis aux cycles et de 8,2 (±3,9) à 54 (±5) pour ceux arrosés régulièrement. Les différences sont significatives aux 10^e, 18^e, 20^e, et 27^e jours. Le nombre de croisement de racines varie de 0,39 (±0,35) à 10 (±3) pour les plants arrosés régulièrement et de 0,33 (±0,58) à 2 (±2) pour ceux soumis aux cycles d'arrosage entre le 13^e et le 77^e jour. Le système racinaire des plants arrosés régulièrement semble donc être d'avantage développé et ramifié que celui des plants arrosés par alternance. Cette différence n'est cependant significative que pour les 18^e et 20^e jours qui correspondent à la première période sèche pour les lupins soumis aux cycles. Les différences qui apparaissent après le passage d'une période très humide à une période très sèche se maintiennent au cours du premier cycle et ne sont plus perceptibles ensuite (fin du premier cycle au 38^e jour). Un effet de la première période sèche sur la morphologie racinaire est donc bien perceptible. Néanmoins, du fait des conditions contrôlées de culture et de l'homogénéité du sédiment, cette différence n'est pas confirmée dans le temps. Le système racinaire des lupins arrosés par alternance initialement moins développé ne présente par la suite plus de différence avec celui des lupins arrosé régulièrement.

La croissance des systèmes racinaires peut être modélisée sur une période de culture en utilisant les équations suivantes :

- pour les lupins arrosés régulièrement :

$$L \text{ (en cm)} = 55,41 \ln(t \text{ en jours}) - 83,51 \text{ avec } R^2=0,94$$

- pour les lupins soumis aux cycles d'arrosage :

$$L \text{ (en cm)} = 40,45 \ln(t \text{ en jours}) - 57,40 \text{ avec } R^2=0,92.$$

Sur les 30 premiers jours de culture (temps d'exploration de l'ensemble du volume par les racines), une régression linéaire peut modéliser la croissance racinaire, les équations obtenues sont alors les suivantes :

- pour les lupins arrosés régulièrement :

$$L \text{ (en cm)} = 3,82 * t \text{ (en jours)} - 8,32 \text{ avec } R^2=0,98$$

- pour les lupins soumis aux cycles d'arrosage :

$$L \text{ (en cm)} = 2,92 * t \text{ (en jours)} - 4,42 \text{ avec } R^2=0,97$$

Cette modélisation montre bien un effet sur la première période de culture (environ 30 jours), qui se confirmerait ensuite avec un système racinaire réduit pour les lupins arrosés irrégulièrement sans que cette différence ne soit significative.

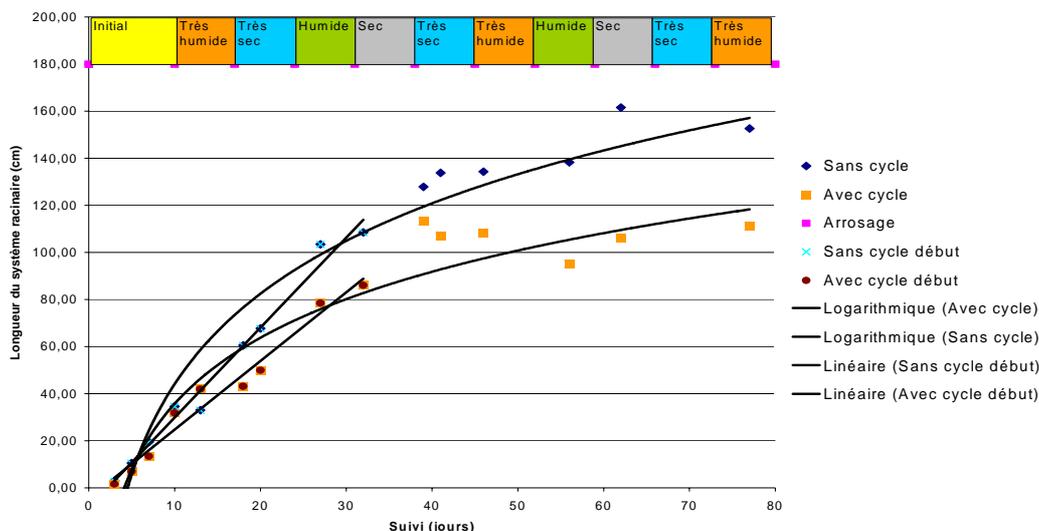


Figure VII-3 : Longueur du système racinaire au cours du temps.

VII-B-2-b- pH, teneurs en eau et en métaux du sédiment

- **pH et teneur en eau du sédiment**

Le pH du sédiment après la période de culture est comparable à celui du sédiment initial (environ 7,2). Ceci n'est pas vérifié dans le cas du témoin arrosé régulièrement, où le pH est inférieur (environ 7) (Tableau VII-9). Pour les rhizotrons soumis à un arrosage régulier un pH plus élevé est observé pour les rhizotrons végétalisés que pour les témoins. Cet effet ne se retrouve pas lors d'arrosages cycliques. Les valeurs de pH obtenues sont inférieures à celles obtenues lors des cultures précédentes (Chapitre VI). Une baisse moins prononcée du pH de la rhizosphère du lupin arrosé régulièrement est également mise en évidence lors des cultures sous serre (chapitre VI). La teneur en eau des rhizotrons végétalisés est inférieure à celle des témoins. Par ailleurs, les témoins soumis à des arrosages irréguliers présentent une teneur en eau inférieure au sédiment des rhizotrons exposés à un arrosage régulier.

Tableau VII-9 : pH et teneur en eau du sédiment initial et après culture des lupins.

| | pH | | Teneur en eau en % | |
|--------------|---------------------|------------|---------------------|------------|
| | Moyenne | Ecart type | Moyenne | Ecart type |
| Initial | 7,22 | N.D. | N.D. | N.D. |
| T- | 7,04 ^a | 0,02 | 61,3 ^a | 0,4 |
| Planté | 7,18 ^b | 0,16 | 53,8 ^{b,c} | 10,4 |
| T- cycle | 7,10 ^{a,b} | 0,13 | 60,1 ^b | 0,4 |
| Planté cycle | 7,09 ^{a,b} | 0,12 | 54,1 ^c | 3,8 |

N=3. Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

- **Extractions chimiques simples**

Les ordres de grandeur des extractibilités de Cd et Zn au CaCl₂, à HNO₃ et au DTPA sont comparables à ceux obtenus lors des cultures précédentes (Tableaux VII-10 et VII-11). Cd-CaCl₂ et les extractibilités de Zn diminuent pour toutes les modalités par rapport au sédiment initial. Cd-HNO₃ et Cd-DTPA augmentent pour l'ensemble des modalités par rapport au sédiment

initial. Aucun effet plante n'apparaît pour l'extractibilité de Cd. Dans le cas des rhizotrons soumis à un arrosage régulier, Zn-CaCl₂ baisse après culture des lupins. Une hausse de Cd-DTPA et Zn-DTPA suite à une culture de lupin a précédemment été mise en évidence par rapport au témoin, avec un arrosage régulier. Le CaCl₂ extrait environ 0,7% (0,6 à 0,7%) du Cd et 0,6% (0,5 à 0,6%, sauf sédiment initial 1,1%) du Zn présent dans le sédiment. HNO₃ extrait environ 5% (4,9 à 5,6%) du Cd et 15% (15,1 à 18%) du Zn présent dans le sédiment. Le DTPA extrait 20% (20,9 à 21,6% sauf sédiment initial 7%) du Cd et 30% (28,3 à 32,5%) du Zn présent dans le sédiment. Le Cd serait donc, en proportion, moins présent que Zn sous les formes complexées par la matière organique et fixées sur les hydroxydes, ce qui expliquerait sa plus faible extractibilité par le DTPA.

Tableau VII-10 : Extractibilité de Cd pour le sédiment après récolte.

| | Extractibilité du Cd | | | Extractibilité/teneur totale (%) | | |
|------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------|------|
| | CaCl ₂ * | HNO ₃ * | DTPA | CaCl ₂ | HNO ₃ | DTPA |
| Sédiment initial | 26,4 ± 2,0 ^a | 140,0 ± 9,0 ^e | 0,20 ± 0,02 ^g | 0,9 | 4,9 | 7,0 |
| T- | 19,2 ± 0,8 ^b | 159,5 ± 8,4 ^f | 0,60 ± 0,05 ^h | 0,7 | 5,6 | 20,9 |
| Planté | 18,7 ± 0,5 ^{b,c} | 159,3 ± 9,4 ^f | 0,61 ± 0,05 ^h | 0,7 | 5,6 | 21,3 |
| T- cycle | 17,8 ± 1,6 ^c | 151,8 ± 7,4 ^f | 0,60 ± 0,03 ^h | 0,6 | 5,3 | 20,9 |
| Planté cycle | 19,0 ± 0,7 ^{b,c} | 153,3 ± 8,8 ^{e,f} | 0,62 ± 0,06 ^h | 0,7 | 5,3 | 21,6 |

Extractibilité en mg.kg⁻¹ sauf * en µg.kg⁻¹ MS. Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

Tableau VII-11 : Extractibilité de Zn pour le sédiment après récolte.

| | Extractibilité du Zn (mg.kg ⁻¹ MS) | | | Extractibilité/teneur totale (%) | | |
|------------------|---|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|------|
| | CaCl ₂ | HNO ₃ | DTPA | CaCl ₂ | HNO ₃ | DTPA |
| Sédiment initial | 7,2 ± 1,3 ⁱ | 115,5 ± 9,7 ^m | 208,0 ± 16,0 ^o | 1,1 | 18,0 | 32,5 |
| T- | 4,0 ± 0,3 ^j | 97,8 ± 6,7 ^l | 186,4 ± 6,1 ⁿ | 0,6 | 15,3 | 29,1 |
| Planté | 3,7 ± 0,2 ^k | 99,9 ± 3,6 ^l | 183,2 ± 7,1 ⁿ | 0,6 | 15,6 | 28,6 |
| T- cycle | 3,5 ± 0,6 ^k | 96,4 ± 4,8 ^l | 180,8 ± 6,2 ⁿ | 0,5 | 15,1 | 28,3 |
| Planté cycle | 3,8 ± 0,3 ^{j,k} | 100,2 ± 3,9 ^l | 182,1 ± 13,6 ⁿ | 0,6 | 15,7 | 28,5 |

Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

• Désorption du Cd et du Zn

Aucune différence n'apparaît entre les rhizotrons végétalisés et les témoins, pour Cd et Zn (Tableau VII-12). Les lupins ne semblent pas avoir d'effet sur la mobilité de Cd et Zn évaluée grâce aux désorptions. Le sédiment témoin arrosé régulièrement présente une baisse du ratio C₁/a pour Cd et Zn par rapport au sédiment initial. Pour Zn uniquement, le ratio C₁/a des sédiments du rhizotron soumis aux cycles diminue par rapport à celui du sédiment initial. La comparaison des rhizotrons soumis aux cycles d'arrosage avec ceux arrosés régulièrement ne permet pas de mettre en évidence un effet des cycles sur le statut de Cd dans le sédiment, ni pour Zn dans les rhizotrons témoins. Pour les rhizotrons végétalisés, une baisse du ratio C₁/a de Zn est observée suite à un arrosage irrégulier par rapport à un arrosage régulier, la mobilité de Zn diminuerait donc sous l'effet d'un arrosage irrégulier.

Tableau VII-12 : Ratio C₁/a des désorptions pour Cd et Zn pour les différentes modalités.

| | Sédiment initial | Témoin | Planté | Témoin cycle | Planté cycle |
|----|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Cd | 3,06 ± 0,13 ^a | 2,49 ± 0,16 ^b | 2,82 ± 0,21 ^{a,b} | 2,67 ± 0,38 ^{a,b} | 2,88 ± 0,07 ^a |
| Zn | 1,25 ± 0,03 ^z | 1,08 ± 0,1 ^y | 1,19 ± 0,08 ^{z,y} | 0,95 ± 0,16 ^{y,x} | 1,06 ± 0,03 ^x |

Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

- **Cinétique d'échange isotopique du Cd**

Les valeurs du ratio r_1/R varient de 0,009 à 0,011 et celle du coefficient n varient de 0,154 à 0,190 (Tableau VII-13). Ces valeurs concordent avec celles obtenues par Gray *et al.* [2004] pour une vingtaine de sols, dont le ratio r_1/R varie de 0,01 à 0,05 et le coefficient n de 0,131 à 0,385. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour des sols agricoles contaminés, par Schmitt-Sirguy [2004], avec des ratios r_1/R compris entre 0,015 et 0,035 et un coefficient n compris entre 0,22 et 0,36. Le compartiment du Cd disponible entre 0 et 1 mn (E_{0-1mn}) représente entre 57,9 et 65,1% du Cd total du sédiment. Ces valeurs sont très nettement supérieures à celles obtenues par Schmitt-Sirguy [2004], dont les E_{0-1mn} représentent de 6,8 à 21,4% du Cd total. Le compartiment disponible entre 1 mn et 24 h représente de 22,6 à 27,2%, tandis que pour des sols agricoles contaminés, Schmitt-Sirguy [2004], observe des valeurs entre 19,4% et 54,9%. Le compartiment disponible entre 24 h et 80 jours varie de 6,3 à 8,1%, et celui disponible au-delà de 80 jours varie de 5,9 à 10,4%. Peu de Cd reste donc non disponible sur le temps de culture. Aucune différence n'est constatée entre les modalités et le sédiment initial en ce qui concerne E_{0-1mn} . Seule une différence entre le sédiment initial et celui issu des rhizotrons végétalisés et soumis aux cycles est mise en évidence. Les compartiments échangeables à 24 h et à 80 jours sont moins élevés dans le sédiment cultivé et soumis aux cycles d'arrosage. Le pool échangeable à plus de 80 jours est par conséquent supérieur pour ce sédiment. La mise en culture et les cycles d'humidification-dessiccation auraient donc des effets cumulatifs et diminueraient la mobilité de Cd.

Tableau VII-13 : Résultats des cinétiques d'échanges isotopiques de Cd.

| | Initial | T- sans cycle | Planté sans cycle | T- avec cycles | Planté avec cycles |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| N | 0,190 ±0,025 | 0,176 ±0,039 | 0,182 ±0,025 | 0,174 ±0,021 | 0,154 ±0,037 |
| r_{1mn}/R | 0,010 ±0,001 | 0,010 ±0,001 | 0,010 ±0,001 | 0,011 ±0,001 | 0,009 ±0,001 |
| E_{1mn} | 1,89 ±0,14 ^a | 1,68 ±0,15 ^a | 1,72 ±0,03 ^a | 1,78 ±0,06 ^a | 1,71 ±0,21 ^a |
| E_{24h} | 2,55 ±0,13 ^b | 2,41 ±0,09 ^{b,c} | 2,45 ±0,09 ^{b,c} | 2,46 ±0,09 ^{b,c} | 2,37 ±0,03 ^c |
| E_{80j} | 2,73 ±0,09 ^d | 2,64 ±0,09 ^{d,e} | 2,67 ±0,07 ^{d,e} | 2,67 ±0,07 ^{d,e} | 2,60 ±0,04 ^e |
| E_{0-1mn} en % | 65,1 ±4,7 ^f | 57,9 ±5,3 ^f | 59,2 ±0,9 ^f | 61,5 ±1,9 ^f | 58,9 ±7,4 ^f |
| $E_{1mn-24h}$ en % | 22,7 ±0,4 ^g | 27,2 ±5,8 ^g | 25,2 ±2,1 ^g | 23,3 ±1,5 ^g | 22,6 ±6,8 ^g |
| $E_{24h-80j}$ en % | 6,3 ±1,4 ^h | 8,1 ±1 ^h | 7,8 ±0,5 ^h | 7,3 ±0,6 ^h | 8,1 ±1,7 ^h |
| $E_{>80j}$ en % | 5,9 ±3,0 ⁱ | 8,8 ±3 ^{i,j} | 7,9 ±2,5 ^{i,j} | 7,8 ±2,4 ^{i,j} | 10,4 ±1,4 ^j |

Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, $p < 5\%$).

- **Composition minéralogique**

L'étude minéralogique ne différencie pas le sédiment avant et après culture : les spectres obtenus se superposent. Dans les deux cas, les minéraux principaux identifiés sont : de la muscovite ((K, Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si_{3,1}Al_{0,9})O), de la pyrite (FeS₂), de la calcite (CaCO₃), du quartz (SiO₂), de l'albite (NaAlSi₃O₈), de la sanidine ((Na, K)(Si₃Al)O₈), de la kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄) et du gypse (CaSO₄). Pour un sédiment frais de la baie d'Authie, les principaux minéraux identifiés sont : quartz, feldspath, argile (illite, kaolinite, illite/smectite), hématite, micas, pyrite, carbonate et dolomite [Billon *et al.*, 2002]. Pour le sédiment d'un bassin routier, le quartz, la kaolinite, la montmorillonite, et l'illite sont également identifiés, mais ni calcite, ni dolomite ne sont présents [Lee *et al.*, 1997]. Pour un dépôt de sédiment du canal de la Scarpe, de la sphérite, de la willemite et de la zincite, ainsi que des oxyhydroxydes de Fe et des phyllosilicate zincifère sont identifiés [Isaure, 2001].

VII-B-2-c- Les percolats

- **Volume des percolats**

Les rhizotrons soumis aux cycles d'arrosages présentent des ratios entre volumes de percolats et d'évapotranspiration supérieurs à ceux des autres rhizotrons (Tableau VII-14).

Les ratios des rhizotrons végétalisés sont inférieurs à ceux des témoins du fait de la contribution de l'évapotranspiration.

Tableau VII-14 : Moyenne des ratios entre le volume des percolats et l'évapotranspiration (évaluée par différence entre arrosage, percolat et eau contenue dans les sédiments).

| | Moyenne | Ecart type |
|------------------|-------------------|------------|
| Témoin | 0,45 ^a | 0,03 |
| Végétalisé | 0,06 ^b | 0,06 |
| Témoin cycle | 0,58 ^c | 0,13 |
| Végétalisé cycle | 0,25 ^d | 0,09 |

Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

Les rhizotrons végétalisés présentent un volume de solution percolé inférieur à celui des témoins (Figure VII-4). La différence est significative dès le 20^e jour pour les rhizotrons arrosés régulièrement et à partir du 48^e pour les rhizotrons arrosés par cycles. Les systèmes racinaires ont alors respectivement une longueur de 80 et 100 cm. Pour les rhizotrons soumis aux cycles d'arrosages, la présence de végétation réduit le volume percolé lors des périodes humides et très humides.

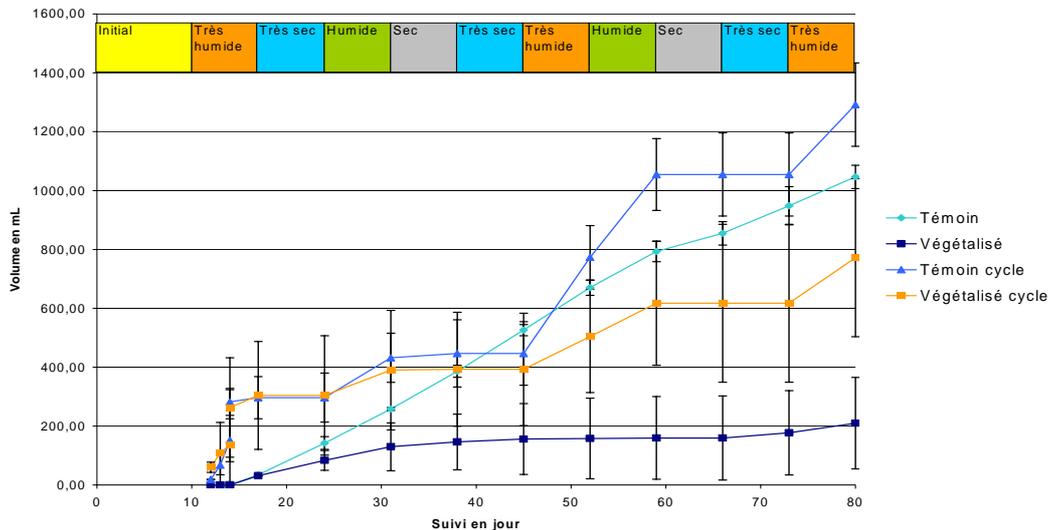


Figure VII-4 : Volumes moyens cumulés des percolats au cours du suivi.

Les cycles d'arrosages influent sur le débit des percolats, induisant une absence de percolation durant les périodes sèches. Pour les rhizotrons végétalisés, les cycles augmentent le volume percolé, même sur un cycle entier (exemple du 38^e au 66^e jour), où la quantité d'eau apportée est la même. De plus, pour les rhizotrons soumis aux cycles d'arrosages, les périodes d'arrosage intense correspondent à des volumes percolés plus importants.

• **Quantités de Cd et de Zn percolées**

La quantité de Zn percolée par rhizotron varie de 133 à 910 µg (Tableau VII-15). A partir du 34^e jour, la quantité de Zn percolée par les témoins est supérieure à celle des pots végétalisés avec un arrosage régulier (Figure VII-5). Ce résultat est peut-être dû aux faibles volumes percolés pour les rhizotrons végétalisés. Pour la quantité de Zn percolée, aucune différence n'apparaît entre les rhizotrons soumis aux cycles et les autres. La fraction de Zn exportée est comprise entre 0,005 et 0,04 % et reste de l'ordre du dix millième de la quantité totale de Zn présente dans le rhizotron. Ces valeurs sont comparables, voire légèrement plus élevées, à celle de l'horizons A (0 à 40 cm) d'un andosol volcanique sous une culture de pin

avec une pluviométrie de 700 à 1000 mm par an, où l'exportation annuelle par les percolats représente 0,0115 % du stock de Zn [Semlali *et al.*, 2002]. La quantité de Cd percolée varie de 3,1 à 21,5 µg. Pour les rhizotrons végétalisés, les cycles d'arrosages diminuent la quantité de solution percolée. Aucune différence n'apparaît entre les rhizotrons végétalisés et leur témoin. La fraction de Cd exportée varie de 0,03 à 0,18% du total. Elle est supérieure à celle obtenue pour Zn. Pour Cd, un flux important est observé pendant les 30 et 40 premiers jours respectivement pour les rhizotrons végétalisés et les témoins arrosés régulièrement. Dans la période suivante, la quantité de Cd percolée diminue. Lors d'un arrosage cyclique, des flux importants de Cd sont observés lors des périodes humides et très humides (Figure VII-6). Dans le cas de Zn, ces flux sont également observés pour les rhizotrons arrosés par alternance.

Tableau VII-15 : Bilan des quantités de Cd et de Zn exportées par les percolats.

| | Quantité exportée par les percolats (µg) | | % du stock présent dans le rhizotron | |
|--------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|-------------|
| | Zn | Cd | Zn | Cd |
| T- | 910 ± 67 ^a | 15,7 ± 11,5 ^{c, d} | 0,04 ± 0,004 | 0,14 ± 0,1 |
| Planté | 133 ± 155 ^b | 3,1 ± 4,3 ^c | 0,005 ± 0,006 | 0,03 ± 0,04 |
| T- cycle | 836 ± 132 ^a | 18,8 ± 4,6 ^d | 0,03 ± 0,005 | 0,17 ± 0,04 |
| Planté cycle | 565 ± 308 ^{a, b} | 21,5 ± 7,6 ^d | 0,02 ± 0,01 | 0,18 ± 0,06 |

Des lettres différentes indiquent des différences significatives (Mann-Whitney, p<5%).

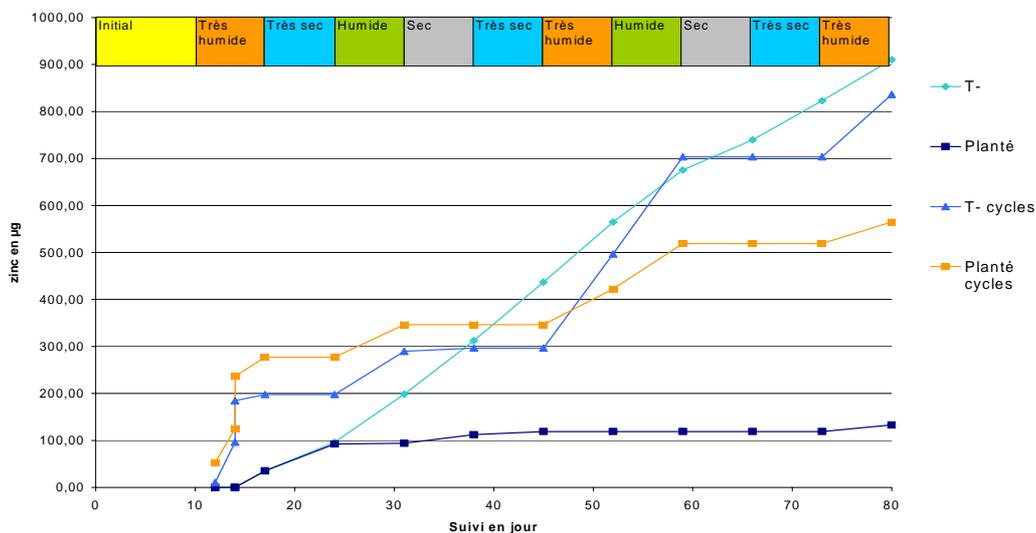


Figure VII-5 : Quantité cumulée de Zn exportée via les percolats.

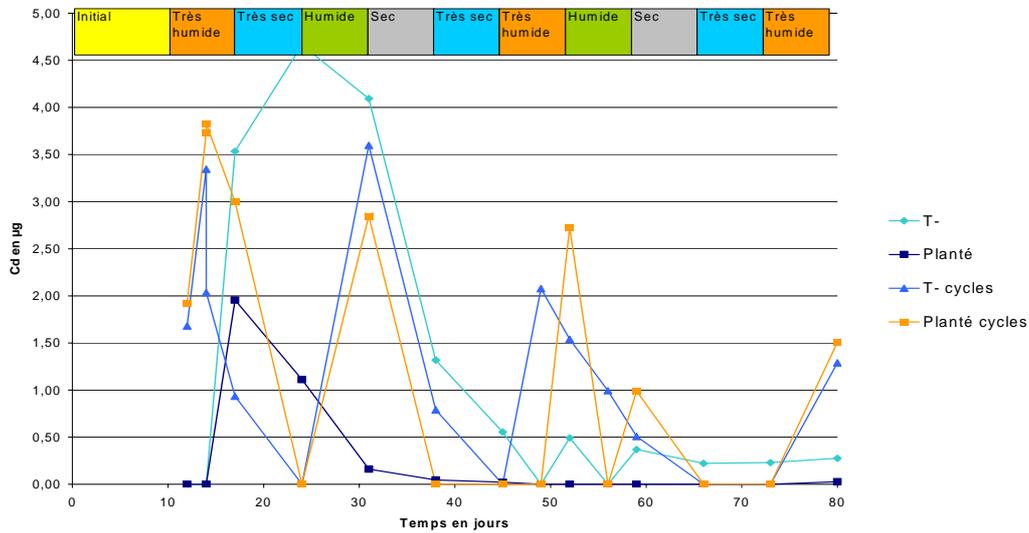


Figure VII-6 : Quantité de Cd exporté par les percolats au cours du temps.

- **Autres caractéristiques chimiques**

Le pH

Les percolats des rhizotrons non soumis à des cycles d'arrosages présentent un pH plus élevé que ceux soumis aux cycles. Cependant, le faible volume des percolats pour les rhizotrons soumis aux cycles empêche la mesure du pH sur les 25 derniers jours et pour certaines semaines (périodes très sèches). Cette observation reste donc à confirmer.

Aucune différence significative de pH des percolats n'apparaît entre les rhizotrons végétalisés et les témoins.

Le carbone organique total

Contrairement aux cultures de *Salix alba* (Chapitre VI), une différence apparaît entre les témoins et les rhizotrons végétalisés arrosés régulièrement à partir du 31^e jour de culture : la quantité cumulée de COT exportée par les témoins est supérieure à celle exportée par les rhizotrons végétalisés (Figure VII-7). Pour les rhizotrons arrosés irrégulièrement, cette différence n'est significative que les 56^e et 80^e jours de culture. L'effet des cycles n'est visible que les 14^e et 17^e jours de culture pour les rhizotrons végétalisés et les 14^e, 17^e, 45^e, 52^e et 73^e jours pour les témoins. Suite aux cycles d'arrosage, les quantités de COT percolées baissent pour les témoins augmentent pour les rhizotrons végétalisés.

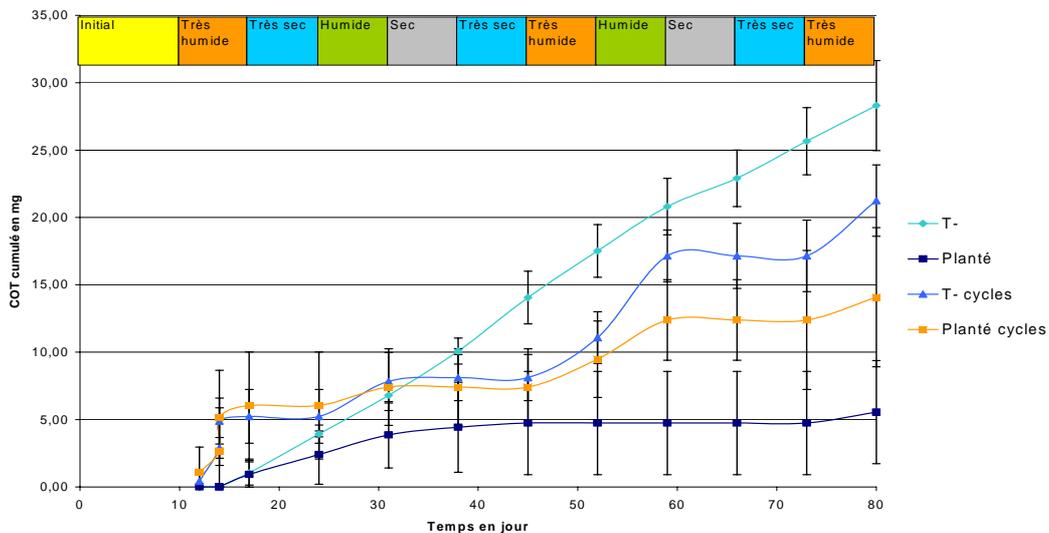


Figure VII-7 : Quantité cumulée de COT percolée au cours du temps.

La conductivité

Aucune différence statistiquement significative n'apparaît entre la conductivité des percolats des rhizotrons du fait de la présence de végétaux, hormis au 31^e jour de culture avec dans le cas des lupins arrosé régulièrement avec une conductivité supérieure pour les percolats des rhizotrons végétalisés (Figure VII-8). Les cycles d'arrosages entraînent une baisse de la conductivité au 31^e jour pour les rhizotrons végétalisés, au 52^e, 59^e et 80^e jour pour les rhizotrons témoins.

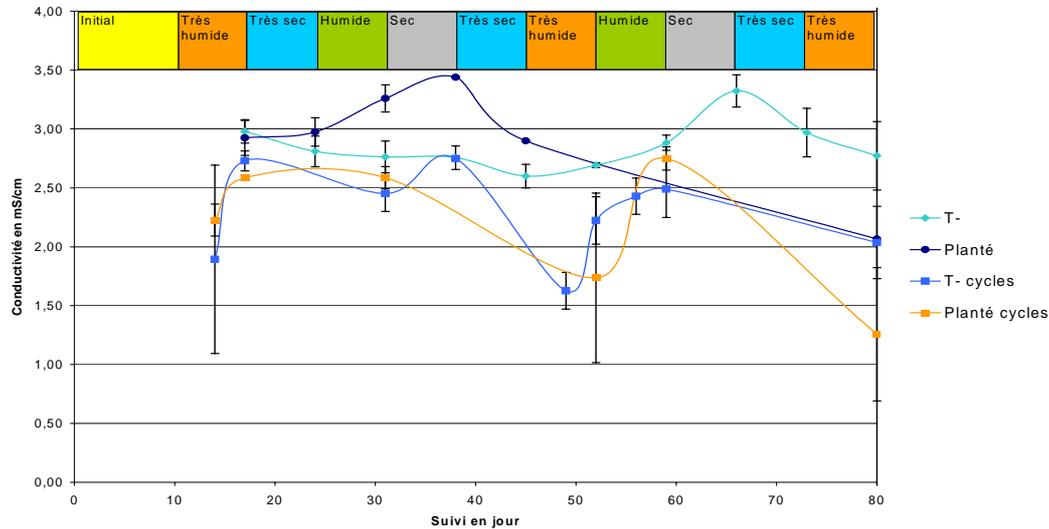


Figure VII-8 : Conductivité des percolats au cours du temps.

Les anions et les cations dans les percolats

Pour l'ensemble des percolats, les concentrations en Fe et en ions PO_4^{2-} sont en-dessous des seuils de détection analytiques. Pour les ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Na^+ , les quantités cumulées percolées pour les témoins arrosés régulièrement peuvent s'exprimer comme une fonction linéaire du temps (R^2 compris entre 0,980 et 0,995). Par ailleurs, les quantités exportées peuvent être classées suivant l'ordre décroissant suivant : témoin - témoin soumis aux cycles d'arrosage > végétalisés soumis aux cycles d'arrosage > végétalisés arrosés régulièrement. Les quantités d'ions exportées par les rhizotrons exposés aux cycles d'arrosage sont plus élevées suites à des périodes sèches. Ceci est lié à des volumes de percolats plus conséquents dans ces conditions. Les teneurs en NO_3^- des percolats varient de 1,7 à 237,3 mg.L^{-1} . Seules celles des rhizotrons végétalisés arrosés régulièrement sont inférieures à la limite européenne de potabilité des eaux fixée à 50 mg.L^{-1} [Chiy and Phillips, 2002].

L'effet des cycles d'arrosages est perceptible surtout pour les témoins. Pendant les périodes humides, les rhizotrons soumis aux cycles exportent d'avantages d'ions que les autres. Les périodes sèches rééquilibrent les deux. Seule la quantité totale d'ion Cl^- exportée après 80 jours présente une différence significative avec une hausse des quantités suite à un arrosage régulier. Les rhizotrons végétalisés exportent d'avantage lors de l'exposition aux cycles d'arrosage surtout entre les 14^e et 17^e jours. Aucune différence n'est observée après 80 jours de culture. Par exemple, la quantité totale de Mn percolée ne présente pas de différence significative entre les rhizotrons végétalisés soumis ou non aux cycles d'arrosage. Cette quantité de Mn est cependant supérieure pour les rhizotrons témoins, suite aux arrosages cycliques du 24^e au 45^e jour.

L'effet de la végétalisation est également perceptible avec une baisse des quantités exportées par les percolats suite à la végétalisation Cet effet est plus marqué pour les

rhizotrons arrosés régulièrement. Pour Mn^{2+} , aucune différence n'apparaît, hormis au 49^e jour pour les rhizotrons exposés à des cycles d'arrosage. Pour les rhizotrons arrosés régulièrement, du 52^e jour jusqu'à la fin, la quantité de Mn exportée par les rhizotrons témoins est supérieure à celle exportée par les rhizotrons végétalisés. Pour les ions Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} et NO_3^- , les différences, entre les rhizotrons végétalisés ou non, sont significatives après 80 jours de culture, et ce quelle que soit la modalité d'arrosage. Cette différence apparaît autour du 30^e jour de suivi lors d'un arrosage régulier et autour du 50^e jour dans le cas d'un arrosage par alternance.

Des corrélations (corrélation de Speermann) apparaissent entre les concentrations des différents anions et cations et celles des métaux dans les percolats. Pour l'ensemble des rhizotrons, les teneurs en Ca^{2+} et en SO_4^{2-} provenant probablement de la dissolution du gypse sont corrélées. Pour les rhizotrons arrosés régulièrement, une corrélation entre les teneurs en Ca^{2+} et Na^+ apparaît. Elle n'est pas constatée pour les rhizotrons soumis aux cycles d'arrosage. Ceci peut-être dû à une précipitation de sel de Ca lors des cycles d'arrosages. A l'inverse, pour les percolats d'une prairie, Ca^{2+} et Na^+ sont inversement corrélés [Phillips and Chiy, 2002]. Les teneurs en Mg^{2+} et SO_4^{2-} , ainsi que celles de Na^+ et SO_4^{2-} et celles de Na^+ et Mg^{2+} sont également corrélées sauf pour les rhizotrons plantés arrosés régulièrement. Cela peut indiquer une dissolution de la muscovite. La corrélation entre Mg^{2+} et Na^+ dans les percolats est également observée dans les percolats d'une prairie [Phillips and Chiy, 2002]. Les teneurs en carbonates et en Ca^{2+} sont corrélées uniquement pour les rhizotrons plantés arrosés régulièrement, témoignant d'une dissolution de la calcite. Des corrélations avec les métaux n'apparaissent que pour les rhizotrons soumis aux cycles d'arrosages. Seule la corrélation entre Zn et les ions SO_4^{2-} est avérée pour les témoins et les rhizotrons végétalisés. L'oxydation des sulfures lors du séchage pourrait expliquer cette corrélation. Elle peut provenir de l'oxydation de la pyrite et de la percolation des ions SO_4^{2-} en résultant ainsi que du Zn qui lui était associé. Dans le cas des témoins, les teneurs des percolats en Cl^- , NO_3^- et Mn^{2+} sont négativement corrélées avec celle en Cd. La teneur en Ca^{2+} est corrélée avec celle en Zn. Pour les rhizotrons végétalisés, seule la teneur en Na^+ est corrélée à celle en Cd et les teneurs en Mg^{2+} et Na^+ sont corrélées à celle en Zn. Pour les percolats d'une prairie de *Lolium perenne*, la corrélation entre Na^+ et Cd est également observée. Le Zn est à l'inverse, négativement corrélé avec la teneur en Mg^{2+} [Phillips and Chiy, 2002]. Pour les rhizotrons végétalisés arrosés irrégulièrement une corrélation entre Cd et Zn apparaît également.

VII-B-3- Vieillissement du sédiment, effets de la culture de *Lupinus albus* et des cycles d'arrosages

La comparaison des rhizotrons soumis à des cycles d'arrosages avec ceux arrosés régulièrement permet de mettre en évidence les effets des cycles de séchage / humidification sur la dynamique de Cd et Zn en l'absence ou en présence de végétaux. La comparaison des rhizotrons témoins avec le sédiment initial met en évidence les effets du vieillissement du sédiment.

Le coefficient « a » du Cd obtenu lors des essais de désorption est inférieur à celui obtenu pour Zn. Le pouvoir tampon du sédiment utilisé semble donc plus important en ce qui concerne Cd que Zn, ceci se retrouve dans le fait que le pourcentage de Cd exporté par les percolats est supérieur à celui du Zn. Les extractions sélectives atteignent des pools de métaux nettement plus importants que ceux exportés par les percolats et les lupins. La quantité de métaux exportée par les percolats est plus forte que celle exportée par les lupins. Le principal effet des lupins est alors la perturbation qu'ils entraînent sur les écoulements de l'eau. L'exportation totale de métaux (cumulant celle liée aux parties aériennes des végétaux et celle liée aux percolats) pour les rhizotrons végétalisés (respectivement 573 μ g et 735 μ g pour les réguliers et les cycles) se rapproche de l'exportation par les percolats pour les rhizotrons non végétalisés (respectivement 910 et 836 μ g pour les réguliers et les cycles).

Sur site, les lupins sont présents sur une période d'environ 80 jours (correspondant environ au temps nécessaire pour atteindre le stade floraison). Cette période est principalement centrée sur la période estivale. Les apports d'eau par les précipitations sont donc en général plus proches du scénario cycle que du scénario régulier.

VII-B-3-a- Vieillessement du sédiment

Le vieillissement du sédiment se manifeste par une baisse du pH. Cd-CaCl₂, Zn-CaCl₂ diminuent, tandis que Cd-HNO₃ et Cd-DTPA augmentent. Zn-HNO₃ et Zn-DTPA diminuent également. Ces observations (hormis la baisse de Zn-HNO₃) correspondent aux observations réalisées dans le chapitre VI sur les témoins des cultures de saule. La diminution de la fraction la plus disponible des métaux peut en partie s'expliquer par leur lessivage et leur exportation *via* les percolats. Cependant seul 0,9 mg de Zn par rhizotron environ est exporté par les percolats, tandis que la différence d'extractibilité au CaCl₂ concerne environ 14 mg par rhizotron. Le Zn devient donc moins extractible au cours du temps et ceci pas uniquement du fait de l'exportation de Zn échangeable *via* les percolats. Pour Cd, la baisse du pool extractible au CaCl₂, s'accompagne d'une hausse des autres pools. Le Cd devient donc moins mobile au cours du temps en s'associant au sein de formes plus stables.

Concernant les expérimentations de désorption, elles montrent que le ratio C₁/a de Zn diminue. Pour Cd, aucune différence n'apparaît, sauf dans le cas d'un arrosage régulier, où le ratio C₁/a diminue. Ces observations concordent avec les résultats des extractions chimiques. La baisse du ratio C₁/a correspondant à une baisse de l'extractibilité au CaCl₂, et donc une baisse de la mobilité. Aucun effet n'est observé pour les différents compartiments échangeables évalués avec les cinétiques d'échanges isotopiques.

VII-B-3-b- L'effet de *Lupinus albus*

L'exposition de lupins blancs à des teneurs croissantes en Cd permet de mettre en évidence une hausse des teneurs en Cd dans les parois cellulaires des feuilles et des racines avec notamment dans les racines une stratégie de séquestration du Cd par des groupes thiols (-SH) [Zornoza *et al.*, 2002]. L'exposition à une contamination en Cd entraîne une baisse de la masse des nodules racinaires [Carpena *et al.*, 2003]. Par ailleurs, le lupin blanc croît d'avantage sur un sol acide, mais il est alors moins tolérant à une pollution par Zn que sur un sol basique [Pastor *et al.*, 2003]. Une baisse du pH de 2,7 unités lors d'une carence en P est observée à proximité des racines de lupin blanc par Dinkelaker *et al.* [1989]. Cette variation du pH s'accompagne en outre d'une hausse de Zn-DTPA. La teneur en P assimilable Olsen du sédiment G est cependant supérieure à celle du sol de l'étude précitée. Une baisse du pH jusqu'à 0,4 unité pour un sol acide (pH=5,1) et une hausse jusqu'à 0,6 unité pour un sol basique (pH=7,3) sont mises en évidence suite à une culture de lupin blanc [Pastor *et al.*, 2003]. Le sédiment testé dans notre expérimentation présente une teneur en P Olsen supérieure à celle du sol utilisé par Dinkelaker *et al.* [1989] et un pH neutre, aucune variation du pH n'est alors observée.

- **Cas du sédiment arrosé régulièrement**

Une baisse moins prononcée du pH par rapport au sédiment initial est observée suite à la culture de lupin dans le cas d'un sédiment arrosé régulièrement. La teneur en eau du sédiment cultivé est également inférieure à celle du témoin. Zn-CaCl₂ diminue de 1,2 mg par rhizotron suite à la culture de lupin. Les lupins prélèvent environ 1,1 mg de Zn par rhizotron. Il semblerait que les lupins prélèvent Zn dans le pool extractible au CaCl₂. Aucun effet n'est noté sur les extractions avec HNO₃ et le DTPA pour Cd et Zn, ni par ailleurs sur les désorptions de ces métaux ou leur cinétique d'échange isotopique.

Par ailleurs, la mise en culture conduit à une baisse de la quantité percolée et de la quantité de Zn exportée par les percolats de 0,8 mg, ce qui est inférieur à la quantité de Zn

prélevée par les végétaux. Les végétaux semblent diminuer la quantité d'anions/cations présente dans les percolats.

- **Cas du sédiment soumis à des cycles d'arrosage**

Dans le cas des rhizotrons soumis à un arrosage irrégulier, la teneur en eau du sédiment est moindre pour le sédiment végétalisé par rapport au témoin. De plus, la quantité percolée par rapport aux rhizotrons témoins diminue. Les quantités de Zn et Cd exportées par les percolats ne présentent pas de différences mais la végétation semble diminuer la quantité d'anions/cations présente dans les percolats. Aucun effet plante n'est mis en évidence sur le statut des métaux dans le sédiment *via* les extractions chimiques sélectives, les désorptions ou les cinétiques d'échanges isotopiques.

VII-B-3-c- L'effet des cycles d'humidification

L'arrosage irrégulier entraîne une baisse de la biomasse produite, ainsi qu'une teneur plus faible en Cd et Zn des parties aériennes des lupins. La longueur des systèmes racinaires est par ailleurs plus importante dans le cas des rhizotrons arrosés régulièrement. La teneur en eau du sédiment non végétalisé, arrosé régulièrement, est supérieure à celle du témoin arrosé irrégulièrement. Par ailleurs, la quantité de solution percolée augmente lorsque l'arrosage est irrégulier. Les percolats des rhizotrons arrosés régulièrement exportent en outre d'avantage de cations/anions que ceux des rhizotrons arrosés irrégulièrement. Pour les rhizotrons végétalisés, les percolats des rhizotrons arrosés de manière irrégulière exportent d'avantage de Cd que ceux arrosés régulièrement. L'exportation de Cd se fait de manière massive lors des épisodes plus arrosés successifs à des périodes de séchage, comme observé pour Zn par Vauléon *et al.* [2001].

Pour les rhizotrons témoins seulement, les cycles d'arrosages semblent entraîner une baisse des pools de Cd et Zn extractibles au CaCl_2 . Aucun effet n'est noté sur les extractions avec HNO_3 et DTPA. Dans le cas des désorptions, pour les rhizotrons végétalisés, les cycles semblent limiter la mobilité de Zn.

VII-B-3-d- Effet cumulatif du vieillissement du sédiment, des cycles d'arrosage et de la végétalisation

L'effet cumulé du vieillissement, des cycles d'arrosage et de la mise en culture se traduit par une stabilisation de Cd, avec une baisse Cd- CaCl_2 et une hausse du pool extractible au DTPA. Ceci est confirmé par les résultats des cinétiques d'échanges isotopiques de ce métal, avec une hausse du pool échangeable après 80 jours. Les désorptions permettent de mettre en évidence un effet similaire pour Zn. Ces observations sont confirmées pour Zn par une baisse des pools extractibles par CaCl_2 , HNO_3 et DTPA.

Conclusion

La température de séchage d'un sédiment influe sur l'extractibilité des métaux. Pour Cr et Cu, les extractibilités augmentent en même temps que la température de séchage. Pour Ni et Zn : *i*) les extractibilités au CaCl_2 décroissent lorsque la température de séchage augmente sauf pour le matériel séché à 105°C , *ii*) les extractibilités avec HNO_3 et au DTPA augmentent lorsque l'on passe d'échantillons frais aux échantillons séchés à l'air, et ensuite diminuent lorsque la température de séchage augmente. Le comportement est identique pour Cd, hormis pour les extractions avec HNO_3 , pour lesquelles aucune différence significative n'est notée.

Les modifications observées lors du séchage du sédiment concernant les extractibilités de Cd et de Zn justifient le choix de travailler sur les sédiments frais. En conditions réelles, les plantes sont en effet en contact avec des sédiments frais.

Par ailleurs, la présence de végétaux entraîne une modification du comportement hydraulique du sédiment. Cette perturbation a des impacts sur le devenir de Cd et de Zn. Au bilan, la végétation limite la percolation. Les cycles d'arrosages entraînent une hausse de la quantité de Cd et Zn exportée par les percolats et une baisse de la quantité de métaux exportée par la végétation. Dans la mesure où les parties aériennes du couvert végétal d'un dépôt de sédiments sont prises en charge par le gestionnaire, il peut être judicieux de limiter la percolation. Ceci peut-être réalisé en établissant un couvert végétal et en maintenant une irrigation ou en adaptant l'infiltration du site, afin d'éviter les cycles de séchage - humidification.

Discussion des résultats

Chapitre VIII : Devenir du cadmium et du zinc des dépôts de sédiments de curage

Discussion des résultats

Chapitre VIII : Devenir du cadmium et du zinc des dépôts de sédiments de curage

Ce chapitre vise à déterminer le devenir de Cd et Zn en utilisant les données obtenues lors des différentes expériences présentées dans les chapitres précédents. Les résultats concernant les caractéristiques particulières des sites de dépôts de sédiments, notamment leur pollution métallique sont discutés. Les résultats obtenus sont également utilisés afin d'établir des conseils en matière de gestion de ces sites, notamment sur le choix et le devenir des végétaux à mettre en place, lors d'une revégétalisation et sur l'organisation hydraulique. Enfin, compte tenu des caractéristiques observées des sites, leur évolution à long terme est discutée.

VIII-A- Caractéristiques des sites de dépôts de sédiments

VIII-A-1- Des sols hétérogènes

Les sédiments résultent de l'interaction entre l'atmosphère et les couches superficielles de la lithosphère sous l'influence du climat et de la végétation. Après leur mise en dépôt, leur évolution est à nouveau sous l'influence du climat, des organismes du sol, de la végétation et du temps. Ils peuvent donc être considérés comme des sols, à l'instar de ce que Vandecasteele *et al.* [2005] ont décrit. De plus, ils correspondent à la définition proposée par Rossiter (communication personnelle). Cette proposition est la suivante : le terme sol désigne les matériaux non consolidés ou consolidés par une pédogenèse récente de la surface qui se distinguent des roches, ou sous jacents à un pavement ou encore sous une couche d'eau inférieure à 2 m.

Par ailleurs, les méthodes d'étude des sols tant au laboratoire qu'*in situ* sont transposables à l'étude des sédiments. La connaissance d'un dépôt et de son évolution peut être abordé via le creusement de fosses pédologiques avec l'observation des différents horizons et de la densité racinaire en fonction de la profondeur (Chapitre V). Les extractions chimiques et les cinétiques d'échanges isotopiques, outils de caractérisation de la dynamique des métaux dans les sols, peuvent également être employées pour l'étude de la mobilité des métaux dans les sédiments. Dans le cas des extractions chimiques, des corrélations sont également observées entre l'extractabilité des métaux (notamment au DTPA) et leur phytodisponibilité (Chapitre VI).

Compte tenu de ces observations, les sédiments des sites de dépôts peuvent être considérés comme des sols, soulevant le problème de leur classification.

De fortes variabilités des caractéristiques physiques et chimiques inter-sites mais aussi intra-sites sont mises en évidence. La répartition granulométrique est par exemple hétérogène : lors de la mise en place, les sables s'accumulent près du déversoir tandis que les limons se répartissent sur le reste du dépôts [Vervaeke *et al.*, 2001; Vandecasteele *et al.*, 2002]. Par ailleurs les sédiments présentent un ratio C/N élevé. Cette forte hétérogénéité et ce ratio C/N sont caractéristiques des sols sous influence humaine [Morel *et al.*, 2005]. Une distinction entre les sites, suivant leur environnement proche, peut être effectuée, puis en fonction de leur granulométrie et de leur teneur en calcaire. Les sédiments sont principalement limoneux. Leur teneur en CaCO₃ est généralement supérieure à 4 %, et la

conductivité est supérieure à $0,4 \text{ mS.cm}^{-1}$. Ceci est également constaté en Belgique, pour les sols dérivés de dépôts de sédiments par Vandecasteele *et al.* [2002]. Par ailleurs, leur pH est neutre ou basique.

Selon la World Reference Base for Soil Ressources (ISS/ISRIC/FAO, 1998), les sédiments, ayant été déplacés par l'activité humaine, sont des matériaux anthropogéomorphes. Une part non négligeable mais difficile à quantifier de ces sédiments provient d'activités industrielles. Le qualificatif de technogénique avancé par Zikeli *et al.* [2005] peut être proposé, ce qui conduirait à désigner ces sols comme des anthrosols technogéniques. Leur classification pourrait être complétée par une indication concernant leur teneur en calcaire, leur texture puis leur origine (matériaux de dragage). Le sédiment G serait ainsi désigné par anthrosol technogénique, limon argilo-sableux calcique issu de matériaux de curage (technogenic anthrosol, calcaric sandy-clay silt from dredged material). Une autre proposition consisterait à identifier les sédiments de curage mis en dépôt comme des matériaux transportés par l'activité humaine. Il pourrait donc s'agir à ce titre de technosols, compte tenu de l'importance de l'épaisseur des dépôts (plus de 50 % en volume et plus de 50 cm d'épaisseur à moins de 1 m de la surface). Le préfixe spolic est alors proposé afin d'indiquer qu'il s'agit de technosol du fait du transport de matériaux naturelles par l'activité humaine. Le préfixe anthric indique qu'il s'agit d'un anthrosol. Le sédiment G serait alors un spolic anthric technosol calcaric. Cette classification propose également des indications sur la toxicité (zootoxic par exemple en cas de toxicité des plantes poussées sur ces sols pour les animaux et/ou les humains). Cette classification ne précise cependant pas qu'il s'agit de matériaux issus d'opérations de curage, il s'agit pourtant de sol particulier constitué par la superposition d'horizons correspondant aux différentes opérations de curage. Par ailleurs, la teneur en polluants des sédiments ne diminue pas lorsque la profondeur augmente contrairement à un sol « classique » contaminé par des retombées atmosphériques ou par la mise en place de déchets.

VIII-A-2- Une pollution métallique avérée

Les sédiments sont souvent pollués par des métaux et des composés organiques [Hursthouse, 2001], se pose alors la question de la pollution des sites de dépôt de ces sédiments. Les sites de dépôts de sédiments présentent des teneurs en Cd et Zn supérieures à celle du fond géochimique local (Chapitre IV).

Deux groupes de métaux sont identifiés suivant leur comportement vis à vis du lessivage dans 5 sédiments de sites de dépôts : Zn, Cd et Ni d'une part et d'autre part, Cu, Pb et Cr [Cappuyns *et al.*, 2004]. Cela ne correspond pas à nos observations sur les 10 sites visités, pour lesquels les corrélations entre les teneurs de deux groupes identifiés sont Pb, Cd et Zn d'une part et par ailleurs, Fe, Al, Cr et Cu. Par ailleurs, lors des essais de désorption, des résultats exploitables ont été obtenus pour le groupe Ni, Cd et Zn, à l'inverse du groupe Cr, Cu. De plus, pour 692 sédiments de l'île d'Hokkaido au Japon, un groupe incluant Cd, Pb et Zn est identifié notamment en lien avec d'anciennes mines [Ohta *et al.*, 2005]. Le regroupement des métaux dépend probablement du fond géochimique local, cependant deux groupes semblent pouvoir être identifiés d'une manière plus générale, avec Cd et Zn d'une part et d'autre part, Cr et Cu.

Les teneurs en métaux observées peuvent avoir des effets toxiques. Ainsi concernant Cd et Zn, suite à la comparaison avec les limites de peu d'effet et d'effet moyen de sédiments marins et d'estuaires (Effects Range-Low et Effects Range-Medium) fixées respectivement à $1,2$ et $9,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour Cd, 150 et 410 mg.kg^{-1} pour Zn [Long *et al.*, 1995], seuls les sédiments A, I et J présentent une faible probabilité d'induire un effet toxique. Ces seuils concernent les effets biologiques évalués par des tests de toxicité, de bioaccumulation et d'effets sur les communautés. Après la prise en compte de Cr, Cu, Ni et Pb, seul le sédiment I demeure dans la catégorie de faible probabilité d'effet toxique induit. Les sédiments A, E, H,

J et L présentent alors des effets possibles et les sédiments B, C, D, F, G et K des effets probables. Le sédiment G présente une forte probabilité d'effets compte tenu de ses concentrations en Pb et Zn. Les teneurs du sédiment G en Cd et Cu sont par ailleurs supérieures aux limites de faibles probabilités d'observer un effet toxique. La prise en compte des composés organiques conduirait probablement à une hausse du nombre de sédiments classés dans la catégorie de forte probabilité d'observations d'effets toxiques.

Cette pollution métallique peut avoir des effets : sur les microorganismes des sols, sur une baisse du carbone et de l'azote microbien ainsi que de la diversité microbienne pour un sol contenant du Cd par rapport à un témoin [Akmal *et al.*, 2005]. Dans certains cas, comme par exemple sédiment du site C et une partie du site G, cette pollution métallique ou organique (forte odeur d'hydrocarbures lors du creusement d'une fosse sur la partie peu végétalisée du site G) peut entraver le développement du couvert végétal.

VIII-B- Critères de gestion raisonnée des sites de dépôt de sédiments

VIII-B-1- Une végétation abondante

Les sites de dépôts de sédiments sont pollués, notamment par des métaux. La végétation constitue un des facteurs pouvant déterminer la dynamique des métaux. La connaissance de la végétation se développant sur les sites de dépôts de sédiment permet de caractériser l'interface entre les sédiments et les plantes, et, l'influence du couvert végétal sur la dynamique des métaux.

VIII-B-1-a- Etablissement d'un couvert végétal

Les sites de dépôts de sédiments sont au moins partiellement végétalisés de manière spontanée. Ces matrices vérifient ainsi un des critères définissant un sol.

La mise en place d'un phyto-traitement (stabilisation ou extraction) impose le choix des espèces mises en place parmi celles ayant la capacité à se développer sur les sites à traiter [Rosselli *et al.*, 2003]. Compte-tenu du large éventail d'espèces végétales recensées lors des visites de site, de la forte densité du couvert végétal (Photo VIII-1), et du développement des espèces testées lors des mises en culture, ce critère ne semble pas limitant dans le cas des dépôts de sédiments. Sur la plupart des sédiments testés en conditions contrôlées, *Lolium perenne*, *Brassica napus* et *Lupinus albus* se développent (Chapitre VI). Par ailleurs, *Salix alba*, croît sans difficulté sur le sédiment G, choisi pour sa représentativité par rapport aux sédiments du territoire national (Chapitre VI). Le développement de végétaux sur ces matrices contaminées est possible du fait de la mise en place de mécanismes d'adaptation. Ainsi, pour *Populus* sp., les mécanismes d'adaptation à de fortes teneurs en Zn dans le milieu de culture incluent une hausse du taux de production et de consommation des tri-peptides glutathiones [Di Baccio *et al.*, 2005]. Une toxicité de Zn, avec une baisse de la production et du nombre de feuilles, et l'apparition de chloroses, est observé pour *Populus* sp., lors de cultures hydroponiques, avec des concentrations en Zn de l'ordre de 325 à 650 mg.L⁻¹ [Di Baccio *et al.*, 2005], donc nettement plus élevées que celles observées dans les percolats des cultures mises en place dans nos expérimentations.

Des problèmes de salinité peuvent cependant apparaître pour certains sédiments, notamment des sédiments issus des opérations de curage des estuaires ou des ports maritimes.

La visite des sites de dépôt révèle une forte hétérogénéité des caractéristiques de la matrice d'un même dépôt (Chapitre V). Afin d'obtenir une couverture végétale sur l'ensemble du site, le choix du couvert végétal doit tenir compte de cette hétérogénéité [Ernst, 1988] (Photo VIII-2 a et b).



Figure VIII-1 : Végétation du site K.

a



b



Figure VIII-2 : Hétérogénéité de la couverture végétale d'un site de dépôt : végétation du site G, au milieu du dépôt (a) ou à son extrémité (b).

VIII-B-1-b- Impact de la végétation sur le devenir des métaux

Les végétaux modifient les caractéristiques physiques et chimiques de leur rhizosphère [Lemanceau and Heulin, 1998], ce qui peut modifier la biodisponibilité des métaux [Feng *et al.*, 2005]. La mise en culture sur des volumes réduits de sédiment permet de mettre en évidence certaines modifications de l'extractibilité de Cd et Zn du fait de la présence de végétaux. Cd- CaCl_2 décroît suite à la mise en culture de ray grass, de colza ou de lupin, Cd-DTPA et Zn-DTPA augmentent après une culture de colza ou de lupin et diminuent ou restent stables après une culture de ray grass (Chapitre VI). La mise en culture dans des volumes de sédiments plus importants masque ces effets, probablement du fait d'une densité racinaire moindre lors de l'augmentation du volume. Ainsi, seule une baisse de Zn- CaCl_2 est observée après la mise en culture de lupin dans le cas d'un arrosage régulier. Les caractéristiques de

désorption des métaux et les mesures isotopiques ne permettent pas de mettre en évidence de modification du statut des métaux suite à la mise en culture. Il s'agit cependant d'une unique mise en culture, les plantes peuvent dans certains cas, avoir un effet visible sur la qualité des sols seulement après plusieurs cycles de cultures successifs [Arienzo *et al.*, 2004].

Outre les modifications de la disponibilité des métaux au sein des sédiments, les végétaux influent également sur leur dynamique via les prélèvements qu'ils réalisent. Les parties aériennes des végétaux peuvent ainsi participer à l'exportation des métaux du sédiment. La végétation se développant sur les sites de dépôts de sédiments présente en effet des teneurs en métaux de l'ordre des limites admises, pour les végétaux consommés, par l'Union Européenne [European Commission, 2001], notamment pour le Cd. Concernant Cd et Zn, l'exportation de métaux par les parties aériennes ne représente cependant qu'une infime partie du contenu des dépôts de sédiments. Les teneurs mesurées varient cependant suivant les conditions de culture : la mise en place d'un arrosage régulier entraîne ainsi une hausse des teneurs en Zn des parties aériennes de lupins.

L'accumulation des métaux dans les parties aériennes des végétaux peut être utilisée dans un but de phytoextraction. Bien qu'ils ne soient pas considérés comme des accumulateurs, du fait de concentrations trop faibles dans leurs parties aériennes, les saules peuvent cependant être utilisés en phytoremédiation du fait de leur forte productivité en terme de biomasse [Rosselli *et al.*, 2003]. D'une manière générale, afin que la phytoextraction soit possible, deux conditions doivent être vérifiées, un facteur de bio-concentration >1 et un ratio teneur foliaire/ teneur racinaire >1 [McGrath and Zhao, 2003]. Pour les espèces cultivées dans notre étude, les facteurs de bioconcentration du ray grass, du lupin et du colza sont inférieurs à 1. De plus pour le lupin, et le ray grass, le ratio entre teneur foliaire et racinaire est également inférieur à 1. Pour le saule, après 112 et 209 jours de culture, le facteur de bioconcentration pour les feuilles est supérieur à 1, de même que le ratio entre teneur foliaire et racinaire dans le cas de Zn uniquement. Ray grass, colza et lupin ne peuvent donc pas être utilisés dans un but de phytoextraction. Lupin et ray grass pourraient cependant être utilisés dans un but de phytostabilisation du fait qu'ils se développent sur la plupart des sols testés (comme constaté par [Arienzo *et al.*, 2004] pour le ray grass) et de leur ratio entre les teneurs foliaires et racinaires faibles. *Salix alba* pourrait être envisagé comme un phytoextracteur de Zn. Cependant, en tenant compte de la quantité extraite par rapport à la quantité contenue dans le volume de sol exploré par les racines (pour nous la profondeur du pot mais d'avantage sur un site), comme préconisé par Mertens *et al.* [2005], *Salix alba* n'est alors pas un phytoextracteur. Il extrait en effet seulement quelques dixièmes de pourcent du Cd et Zn présent par récolte. Ceci dépend cependant de la biomasse produite et du facteur de bioconcentration. La biomasse produite augmente probablement pendant les premières années lors d'une culture, le facteur de bioconcentration varie également en fonction de la teneur du sol par exemple.

VIII-B-2- Des percolats contaminés

Les sites de dépôts des sédiments après curage sont soumis aux intempéries. L'eau de pluie percole à travers ces dépôts et atteint la nappe phréatique ou est collectée et stockée dans un bassin de rétention (avant un éventuel rejet après contrôle des teneurs en polluants). Les percolats ayant traversé les dépôts de sédiments sont potentiellement contaminés, la présence d'un couvert végétal peut éventuellement modifier le volume et la composition de ces percolats. Notre étude a montré que la présence de *Salix alba* n'influe pas sur la quantité de percolat obtenue ni sur les quantités de Cd et Zn exportés par les percolats. A l'inverse, la présence de lupin blanc entraîne une baisse du volume de percolat ainsi que de la quantité de Zn contenue dans les percolats pour un arrosage régulier. De plus, pour un même volume total apporté, un arrosage régulier diminue le volume de percolat par rapport à des apports d'eau

irréguliers. Un arrosage régulier diminue également la quantité de Cd contenue dans les percolats sous une culture de lupin.

Par ailleurs, la contamination des percolats conduit à une exportation de métaux supérieure à celle liée aux parties aériennes des végétaux. Ainsi, les quantités de Cd et Zn exportées par les percolats sont supérieures à celles exportées par les végétaux, aussi bien pour *Salix alba* que pour *Lupinus albus*. Les percolats exportent de l'ordre de un pour mille de la quantité totale de Zn présent dans le sédiment sous une culture de lupin ou de saule ou sans aucune culture (soit en ordre de grandeur, 10 fois ce qu'exportent les parties aériennes). De plus, notre expérimentation se limite à la période de culture des végétaux, l'hiver, la croissance de la végétation est stoppée, mais la percolation se poursuit.

Comparés aux seuils fixés par le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, indiquant des valeurs limites pour les eaux souterraines potabilisables, la teneur des percolats en SO_4^{2-} est supérieure à la limite de 250 mg.L^{-1} fixée. La teneur en nitrate est également supérieure à la limite de 100 mg.L^{-1} au début de l'expérimentation. Par ailleurs, lors de la mise en culture de lupins, les percolats présentent une teneur en Cd supérieure à la limite ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$). Il s'agit cependant ici d'une part des teneurs des percolats et non des teneurs dans la nappe phréatique et d'autre part d'essais réalisés sur des hauteurs de sédiments inférieures à celles des dépôts. Les conditions réductrices des horizons les plus profonds des dépôts peuvent éventuellement conduire à l'immobilisation des métaux et à une accumulation de ces métaux au sein de ces horizons. Nous ne pouvons donc pas conclure que la percolation de l'eau de pluie à travers un site de dépôts de sédiments non équipées d'un dispositif de récupération des percolats conduit à rendre l'eau de la nappe phréatique non potabilisable.

VIII-B-3- Entretien des sites

VIII-B-3-a- Devenir et suivi de la production végétale

Le développement d'un couvert végétal sur un site de dépôt conduit à la mise en place d'une couche de litière [Vervaeke *et al.*, 2001], 90% des feuilles de saule sont ainsi minéralisées sur 3 ans de culture [Ledin, 1998]. Les végétaux se développant sur un site de dépôt présentent des teneurs en métaux particulièrement élevées comme observées sur 10 sites de dépôts de sédiments répartis sur l'ensemble du territoire national (Chapitre V). En automne, ou lors de la mort de ces végétaux, les métaux sont incorporés à la couche de litière, au sein de laquelle ils ont un statut totalement différent de leur statut initial dans le sédiment, participant à l'accumulation de métaux en des points de fortes contaminations au sein des horizons de surface [Perronnet *et al.*, 2000]. Par ailleurs *Armeria maritima ssp. halleri*, par exemple, utilise la chute de feuilles ayant accumulés d'avantage de métaux que les autres feuilles comme moyen de détoxification [Dahmani-Muller *et al.*, 2000]. La litière présente ainsi une teneur totale en Cd supérieure à celle du sédiment sur laquelle des saules se sont développés [Vervaeke *et al.*, 2003], cette observation est également effectuée sur d'anciens sites industriels avec une végétation herbacée [Schwartz *et al.*, 2001]. Par ailleurs, les feuilles, incorporées dans des sols non contaminés participent à la dispersion de la pollution, les métaux des feuilles présentent une grande disponibilité et peuvent être transférés en large quantité vers d'éventuelles cultures avoisinantes [Perronnet *et al.*, 2000]. La constitution d'une couche d'humus peut, de plus, conduire à une hausse des concentrations en substances humiques dans les eaux de lessivage et dans la solution du sol. Or l'adsorption des métaux sur les minéraux varie suivant la teneur en substance humique. Ainsi, le carbone organique dissous issu d'un percolat de décharge complexe Cd et Zn et facilite leur désorption [Christensen *et al.*, 1996]. Par ailleurs, la complexation des métaux par les substances humiques, maintient les métaux en solution. Aucun flux de métaux n'est cependant observé d'une litière de feuilles de *Salix viminalis* après 8 mois [Greger *et al.*, 2003]. La gestion des parties aériennes produites peut donc s'imposer lors de la végétalisation des sites de dépôts de sédiments afin d'éviter d'une part une dissémination de la pollution métallique via

l'exportation des parties aériennes des végétaux et d'autre part l'augmentation de la teneur en métaux des percolats.

Dans le cas du site de dépôt dont est issu le sédiment G, les teneurs foliaires en Cd et Zn des saules sont respectivement de 2,12 et 1437 mg.kg⁻¹. La production foliaire, d'un site végétalisé avec *Salix* sp., peut être estimée entre 2 et 8 t.ha⁻¹.an⁻¹ [Klang-Westin and Eriksson, 2003]. Entre 4,2 et 37 kg de Cd.ha⁻¹.an⁻¹ et entre 2,8 et 25,3 t de Zn.ha⁻¹.an⁻¹ peuvent potentiellement être exportés du site. Ceci peut entraîner une dissémination de la pollution métallique dans le cas où les feuilles quitteraient le site.

VIII-B-3-b- Gestion des sites

Compte tenu de l'importance relative des quantités de métaux exportés par les percolats et les végétaux, il semble intéressant de collecter les percolats des dépôts de sédiments et éventuellement de les traiter afin de maîtriser la dissémination de la pollution métallique. Par exemple, sur le site G, un géotextile étanche a été mis en place. Les percolats sont alors collectés et leur teneur en métaux analysés avant d'être éventuellement rejetés dans le canal. Par ailleurs, le couvert végétal devrait limiter les volumes des percolats et diminuer leur teneur en nitrates, par exemple, la teneur des percolats des rhizotrons plantés est toujours inférieure à 100 mg de NO₃⁻.L⁻¹, contrairement à celle des témoins. Enfin, la mise en place d'une irrigation du dépôt permettrait de limiter la quantité de Cd présente dans les percolats en évitant les cycles de séchage / humidification des sols, la teneur des percolats est ainsi supérieure à la limite pour rendre potable les eaux souterraines jusqu'au 38^e jour de culture pour les rhizotrons arrosés régulièrement et jusqu'au 80^e jours pour ceux soumis à des cycles d'arrosage. Une telle irrigation augmenterait cependant les volumes percolés à travers le dépôt de sédiments et reste de plus difficilement réalisable compte tenu de la raréfaction de la ressource en eau. La mise en place, d'un géotextile étanche avec un exutoire sous dimensionné permet par exemple de maintenir une humidité au sein du dépôt. D'autre part, la collecte et la mise en décharge de ces feuilles (ou de leurs cendres après combustion) permettrait de limiter la dissémination de Cd et de Zn. Afin d'estimer le risque de dissémination de la pollution métallique des sites de dépôts des sédiments *a priori*, une estimation des teneurs en Cd et Zn des végétaux se développant sur les sites de dépôts de sédiment peut être effectuée grâce à l'extractibilité de ces métaux et dans certains cas à partir des caractéristiques agronomiques de sols.

La gestion « agricole » de la végétation mise en place sur les sites de dépôts de sédiment peut être envisagée. Ainsi, un travail du sol par labour augmente l'évaporation et en limitant la formation d'une croûte en surface du sol augmente l'infiltration [Hatfield *et al.*, 2001]. A l'inverse la destruction de la croûte de surface accroît le potentiel d'érosion [Hatfield *et al.*, 2001]. Par ailleurs, la mise en place d'un labourage n'entraîne pas de modification de la solubilité de Cd et Zn en fonction du pH [Tack *et al.*, 1996]. En outre, les labours influent également sur le rendement des cultures et sur la disponibilité de l'azote [Hatfield *et al.*, 2001]. L'impact de la mise en place de labour doit donc être évalué en fonction du site, de sa végétation, et de la politique mise en œuvre. La fertilisation des sites peut également permettre d'augmenter la production de biomasse, ce qui peut être intéressant dans le cas de la phytoextraction. Ainsi, Schwartz *et al.* [2003] constatent une hausse de la biomasse végétale produite suite à une fertilisation avec des nitrates entraînant une augmentation de la quantité de Cd exportée malgré une baisse de la concentration en Cd des végétaux lors d'essai de phytoextraction de Cd par *Thlaspi caerulescens*. Cependant, la fertilisation peut également entraîner des variations des teneurs en métaux dans les végétaux, notamment dans le cas des parties aériennes du ray gras pour Cd et Zn.

En conclusion, la collecte des percolats afin de vérifier leur teneur en métaux avant un éventuel rejet est nécessaire afin de limiter la dissémination de la pollution métallique. La collecte des parties aériennes doit être envisagée dans le cas de sédiments présentant une forte extractibilité chimique des métaux, le choix d'espèce adaptée à la phytostabilisation (lupin et

ray grass) peut se révéler intéressant afin de s'affranchir de cette contrainte. Dans le cas contraire, une politique de phytoextraction peut être mise en place avec éventuellement une fertilisation du site et un labourage.

VIII-C- Evolution à long terme des sites de dépôts de sédiments

VIII-C-1- Acidification

L'incorporation de la litière au sol peut dans certains cas entraîner des modifications de pH. Ainsi, Xu et Coventry [2003] constatent, suite à l'incorporation de la biomasse de lupins au sol, une hausse du pH sur 10-15 jours, puis une baisse avec au final peu de changement à 30 jours. Aucun effet n'est noté dans la même étude pour le blé. Jönsson *et al.* [2003] constate une baisse de 0,2 unité pH sur 11 ans pour des zones forestières couvertes par *Picea abies* L. Karst. et *Pinus sylvestris* L. en Suède. Cette modification du pH entraîne une hausse de la lixiviation des nutriments [Jönsson *et al.*, 2003]. Cette acidification est liée aux dépôts atmosphériques [Jönsson *et al.*, 2003]. Une acidification du sol est également mise en évidence pour des sols forestiers entre 1967 et 1997 suite aux dépôts atmosphériques [Bailey *et al.*, 2005].

Duan *et al.* [2004] mettent en évidence une acidification de $0,5 \text{ keq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en Chine du fait de l'exportation des parties aériennes des végétaux. Les apports atmosphériques peuvent être évalués à $4 \text{ eq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ [Cappuyns *et al.*, 2004]. La capacité à neutraliser les ions H^+ (Acid Neutralizing Capacity, ANC) atteignant le site peut être évaluée à partir de la teneur en CaCO_3 , en considérant 20 mol d'ANC.kg⁻¹ de CaCO_3 [Cappuyns *et al.*, 2004]. L'acidification des sols, suite au développement des arbres, à long terme peut induire une mobilisation des métaux [Pulford and Watson, 2003], notamment de Cd et Zn dans des sédiments mis en dépôt [Tack *et al.*, 1996]. La hauteur des dépôts est supérieure à 1 m dans 35% des cas pour la partie haute de la rivière Scheldt et dans 64% des cas pour la partie basse [Vandecasteele *et al.*, 2002]. Ceci est également vrai pour la plupart des sites que nous avons étudiés. Par conséquent, afin d'évaluer l'ANC des sites de dépôts, nous considérerons 1 m de dépôt. Si l'on considère par ailleurs que les parties aériennes des végétaux sont exportées, l'acidification des sites de dépôts de sédiments n'aurait alors pas lieu avant 16 000 ans pour les sites les plus sensibles (B et K) (Tableau VIII-1). Ceci rejoint les observations de Brahy *et al.* [2000], qui pour un sol sédimentaire sous une forêt de *Fagus sylvatica* et *Quercus robur* et *borealis* observent une décalcification sur 3 à 4 m après environ 20 000 ans de pédogénèse pour un matériel initial contenant 10 à 12 % de CaCO_3 . L'évolution de ces sols étant caractérisée par une décalcification puis une migration des argiles et autres minéraux, l'ANC est alors faible et le sol s'acidifie [Brahy *et al.*, 2000].

Tableau VIII-1 : Simulation du nombre d'années avant une acidification des dépôts de sédiment.

| Site | A | B | C | E | F | G | H | I | J | K |
|---------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|
| PH | 8,3 | 7,9 | 7 | 9 | 7,2 | 7,8 | 8,2 | 8,8 | 8,1 | 7,4 |
| CaCO_3 (g.kg ⁻¹) | 346 | 58 | 177 | 346 | 120 | 199 | 514 | 309 | 329 | 97 |
| ANC (mol.kg ⁻¹) | 6,92 | 1,16 | 3,54 | 6,92 | 2,4 | 3,98 | 10,28 | 6,18 | 6,58 | 1,94 |
| Par ha pour 1 m (k mol) | 83040 | 8120 | 23010 | 48440 | 15600 | 27860 | 92520 | 55620 | 72380 | 8730 |
| Nombre d'années avant acidification | 164 762 | 16 111 | 45 655 | 96 111 | 30 952 | 55 278 | 183 571 | 110 357 | 143 611 | 17 321 |

L'acidification débute après dissolution de tout le CaCO_3 présent.

VIII-C-2- Minéralogie

La composition minéralogique d'un sol est sous l'influence de la végétation et plus largement des processus d'altération. Tous les minéraux ne présentent pas les mêmes caractéristiques de sorption des métaux. L'évolution minéralogique des dépôts de sédiments peut donc entraîner des variations de la dynamique des métaux.

La nature minéralogique des phases formées lors de l'évolution des minéraux présents est fonction de la lixiviation de la matrice [Taboada and Garcia, 1999]. Les minéraux principaux ayant été identifiés dans le sédiment G sont les suivants : la muscovite ((K, Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si_{3,1}Al_{0,9})O), la pyrite (FeS₂), la calcite (CaCO₃), le quartz (SiO₂), l'albite (NaAlSi₃O₈), la sanidine ((Na, K)(Si₃Al)O₈), la kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄) et le gypse (CaSO₄). La composition minéralogique du sédiment G est à rapprocher de celle d'un sol sédimentaire en Belgique, âgé de 16 000 ans, qui est composé de quartz, feldspaths, micas, kaolinite et qui contenait en outre à l'origine de 10 à 12 % de CaCO₃ [Brahya *et al.*, 2000]. Ces composés sont retrouvés dans le sédiment G avec des feldspaths (albite et sanidine) et des composés qui n'ont pas encore été lessivés comme la calcite, la pyrite et le gypse.

La kaolinite observée dans le sédiment G peut provenir de l'altération de biotite [Begonha and Sequeira Braga, 2002]. Cependant, les autres produits de la dégradation de la biotite comme la gibbsite, la chlorite et les oxydes de fer ne sont pas observés [Le Pera and Sorriso-Valvo, 2000; Le Pera *et al.*, 2001; Begonha and Sequeira Braga, 2002]. La gibbsite étant le dernier état de la dégradation des alumino-silicates [Sequeira Braga *et al.*, 2002], elle n'est peut-être pas encore formée. La kaolinite pourrait également provenir de la dégradation de feldspaths (sanidine et albite). La kaolinite est en effet un produit de la dégradation des feldspaths [Begonha and Sequeira Braga, 2002]. Cependant, dans le cas d'une forte disponibilité de silice, la dégradation des feldspaths conduit également à la formation d'halloysite [Scarciglia *et al.*, 2005]. La présence de quartz, donc de silice, dans le sédiment G, laisse supposer que de l'halloysite pourra apparaître par la suite.

Les minéraux observés dans le sédiment G, comme le quartz, la muscovite et la biotite peuvent provenir de l'altération de granite [Begonha and Sequeira Braga, 2002] ou de gneiss [Le Pera *et al.*, 2001].

L'évolution de cette matrice devrait correspondre à la disparition des feldspaths (sanidine et albite) au profit de la kaolinite, puis de la kaolinite au profit de gibbsite. La formation de smectite à partir de la muscovite peut également intervenir, notamment dans le cas d'un lessivage limité [Taboada and Garcia, 1999]. La smectite pouvant conduire à la formation de zéolite dans les zones peu drainées, soit à un mélange avec de l'halloysite (kaolinite) et de l'illite [Prudêncio *et al.*, 2002]. Par ailleurs, la percolation entraîne la dissolution du gypse, de la muscovite, de la calcite et de la pyrite.

Ces changements minéralogiques peuvent avoir un rôle sur la mobilité des métaux du fait de capacités de sorption différentes pour chaque composé. L'adsorption sur la smectite est ainsi dix fois plus élevée que sur l'illite pour Cd et Zn [Helios Rybicka *et al.*, 1995].

Compte tenu des incertitudes sur la dynamique des métaux contenu dans les sédiments mis en dépôts à long terme, les sites sur lesquels des sédiments sont mis en dépôt doivent être répertoriés. Un suivi de leur évolution sur le long terme devrait également être envisagé.

Conclusion

L'étude de ces sites de dépôts de sédiments permet de les identifier comme des technosols ou des sols anthropogéomorphes et de les caractériser. Ils présentent une forte variabilité et sont souvent pollués aussi bien par Cd que par Zn. Le choix du mode de gestion des sites de dépôt impose la nature du couvert végétal mis en place, qui s'avère déterminant pour le devenir de Cd et Zn. Une plantation de saules favorise le transfert vers les parties

aériennes (éventuellement dans un but de phytoextraction), mais impose de collecter et de traiter les parties aériennes. La mise en place d'un couvert végétal composé de lupin blanc et de ray grass permet de phytostabiliser Cd et Zn. Dans tous les cas, les percolats exportent une quantité non négligeable de Cd et Zn. Leur collecte et traitement peut donc s'avérer nécessaire. A plus long terme (15 000 ans), l'acidification de ces sols sous l'influence des dépôts atmosphériques et éventuellement de l'exportation des parties aériennes des végétaux, conduira à une hausse de la mobilité de Cd et Zn. L'évolution minéralogique de ces sols sous l'influence du climat et de la végétation peut également entraîner une variation de la mobilité de Cd et Zn.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les sédiments des voies navigables accumulent de nombreuses substances chimiques, dont des métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn), de l'arsenic, des organochlorés et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Face aux risques d'inondations et aux gênes occasionnées pour la navigation, des opérations de curage sont mises en place. Un des devenir principal des matériaux enlevés est la mise en dépôt sur sol. Des transferts des polluants peuvent alors s'effectuer vers les sols environnants, vers l'eau superficielle, ou encore vers la nappe phréatique. Le développement d'un couvert végétal sur ces sites peut influencer sur le devenir des polluants des matrices contaminées, via des phénomènes de fixation, d'adsorption ou au contraire de mise en solution des polluants et une modification physique ou chimique du sédiment.

L'étude de différents sites de dépôts de sédiments en France, met en évidence les caractéristiques agronomiques des sédiments concernés permettant le développement d'un couvert végétal. La zone rhizosphérique peut atteindre 1,3 m de profondeur. La pollution métallique avérée des sédiments est à l'origine de teneurs métalliques élevées dans les parties aériennes des végétaux. Les teneurs de deux groupes de métaux peuvent être corrélées entre elles au sein des sédiments avec d'une part Cd, Pb et Zn et d'autre part, Al, Cr, Fe et Ni. En outre, Cr et Ni, probablement associés aux alumino-silicates et aux oxydes de fer, seraient susceptibles d'être solubilisés lors d'un changement des conditions oxydoréductrices. Une grande variabilité est par ailleurs observée aussi bien entre sites, qu'au sein d'un même site. Par exemple, la végétation varie fortement suivant la zone étudiée d'un même site. Les différences entre sites, proviennent essentiellement de leur environnement proche, puis de leur granulométrie et des teneurs en calcaire de leurs sédiments constitutifs. Une classification de ces matériaux en tant qu'anthrosols technogéniques, sous unité du groupe des sols anthropogéomorphes, peut être proposée.

Trois espèces végétales, *Lupinus albus*, *Lolium perenne* et *Brassica napus*, ont été cultivées afin d'être les plus représentatives possibles des divers comportements des végétaux en terme d'exsudation racinaire. Ces végétaux représentent trois familles différentes : Poacées, Fabacées et Brassicacées. Leur mise en culture a permis d'identifier un effet des plantes sur le pH et l'extractibilité de Cd et Zn. La modification du pH des sédiments ne semble cependant pas être le seul mécanisme mis en jeu pour modifier le statut des métaux au sein des sédiments. Par ailleurs, l'effet observé est variable suivant le sédiment considéré et son amplitude est très peu marquée. Dans le but de répondre à la question du risque lié au développement d'un couvert végétal sur les dépôts de sédiments, des plantes halophytes (*Suaeda maritime* et *Spartina* sp. par exemple) devraient être testées pour confirmer l'absence d'effet plante. Au vu des résultats obtenus, les différentes extractions chimiques simples permettent une prédiction acceptable *a priori* de l'extraction des métaux par la plante. La présence de nutriments semble également constituer un facteur majeur de l'accumulation de Cd et Zn notamment par les Poacées.

Salix alba peut croître sur les sédiments issus de dépôts. Les teneurs dans les percolats et le statut de Cd et Zn dans le sédiment sont peu modifiés suite à la végétalisation de ces dépôts de sédiments avec *Salix alba*. Ce couvert végétal n'affecte pas non plus le fonctionnement hydraulique. Un transfert de Cd et Zn vers les parties aériennes de *Salix alba* est observé, nécessitant une prise en charge des parties aériennes produites. Le choix des espèces constituant le couvert végétal est donc déterminant en terme de mobilité de Cd et Zn car, à l'inverse de *Salix alba*, *Lolium perenne* et *Lupinus albus* présentent des teneurs en Cd et Zn plus élevées dans les racines que dans les parties aériennes.

La présence de *Lupinus albus* limite la percolation des eaux de précipitation à travers les sédiments. Les cycles séchage/humidification entraînent une augmentation des quantités de Cd et Zn exportées par les percolats, ainsi qu'une baisse des quantités de métaux exportées par la végétation. Dans la mesure où les parties aériennes de la végétation d'un dépôt de sédiments sont gérées au sein d'une filière complète par le gestionnaire du site, il peut être judicieux de limiter la percolation en établissant un couvert végétal et en adaptant l'infiltration du site (par exemple avec un travail de l'horizon de surface par labour), afin d'éviter les cycles de séchage - humidification. Par ailleurs, le séchage des échantillons avant analyses pour réaliser des diagnostics influe sur l'extractibilité des métaux. Pour Cr et Cu, une hausse de la température de séchage entraîne une augmentation de l'extractibilité. Pour Ni et Zn, l'extractibilité au CaCl_2 décroît suite à une hausse de la température de séchage sauf pour le matériel séché à 105°C , les extractibilités avec HNO_3 et au DTPA augmentent lorsque l'on passe d'échantillons frais aux échantillons séchés à l'air, puis diminuent lorsque la température de séchage augmente. Le comportement est identique pour Cd, hormis pour les extractions avec HNO_3 , pour lesquelles aucune différence n'est notée. L'évolution de la nature de la matière organique lors du séchage, ainsi que celle des populations de microorganismes sont peut-être à l'origine de ces observations.

Le choix du mode de gestion détermine la nature du couvert végétal à mettre en place, qui s'avère lui-même déterminant pour le devenir de Cd et Zn. Une plantation de *Salix alba* favorisera la phytoextraction de certains métaux, mais impose la collecte et le traitement des parties aériennes. Un couvert végétal composé de *Lupinus alba* et de *Lolium perenne* permet de phytostabiliser Cd et Zn. Dans tous les cas, les percolats exportent une quantité non négligeable de Cd et Zn. Leur collecte et traitement peuvent donc s'avérer nécessaire. A plus long terme, 15 000 ans, l'acidification de ces sols néoformés sous l'influence des dépôts atmosphériques et éventuellement de l'exportation des parties aériennes des végétaux, conduira à une hausse de la mobilité de Cd et Zn. L'évolution minéralogique de ces sols peut également entraîner une variation de la mobilité de Cd et Zn, notamment l'altération de la muiscovite en smectite puis en illite, la sorption sur l'illite étant 10 fois moins forte que sur la smectite.

De nombreuses questions restent ouvertes afin de préciser la dynamique des métaux au sein des dépôts de sédiments et les mécanismes mis en jeu. L'étude de cultures successives sur des volumes de sédiments plus élevés avec une réincorporation des parties aériennes dans le sol permettrait de caractériser la dynamique des métaux au sein des dépôts de sédiments sur une période plus longue. De même, le suivi d'une culture de *Salix alba* sur plusieurs périodes de culture permettrait de confirmer son potentiel d'utilisation en phytoextraction. Par ailleurs, la comparaison de population de végétaux de sites pollués ou non peut permettre d'identifier les mécanismes mis en jeu dans la tolérance des végétaux aux polluants et leur transfert éventuel vers les parties aériennes. En outre, ce travail pourrait être complété par une étude de la microbiologie de sites de dépôts de sédiments : quels sont les rôles des microorganismes du sol dans le transfert des métaux vers la phase liquide et vers les végétaux ? Les microorganismes des sites de dépôts sont-ils particuliers ? Quels rôles jouent-ils lors du séchage des sédiments ? Quelles sont leurs évolutions lors des cycles de séchage / réhumidification ? Enfin une étude plus approfondie d'un site permettrait d'étudier la répartition des métaux au sein des différents horizons au cours du temps, dans les percolats et la nappe phréatiques. Les conditions réductrices des horizons les plus profonds conduisent-ils à l'accumulation des métaux dans les horizons les plus profonds suite à l'immobilisation des métaux contenus dans des percolats ?

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| <i>Tableau I-1 : Critères établis par les VNF et différentes limites déterminant la qualité des matériaux de dragage ou sédiments (en mg.kg⁻¹).</i> | 16 |
| <i>Tableau I-2 : Pratiques locales des opérations de curage.</i> | 18 |
| <i>Tableau III-1 : Teneurs en Cd et Zn de différents sédiments (mg.kg⁻¹)</i> | 36 |
| <i>Tableau IV-1 : Caractéristiques des sites de dépôts visités.</i> | 52 |
| <i>Tableau V-1 : Caractéristiques générales des sédiments prélevés.</i> | 60 |
| <i>Tableau V-2 : Teneur en métaux totaux des sédiments.(mg.kg⁻¹ de MS)</i> | 61 |
| <i>Tableau V-3 : Facteur d'enrichissement en métaux des sédiments par rapport à Al.</i> | 62 |
| <i>Tableau V-4 : Capacité d'échange (cmol+.kg⁻¹), bases échangeables (cmol+.kg⁻¹) et taux de saturation (%).</i> | 62 |
| <i>Tableau V-5 : Variabilité des caractéristiques des sédiments (n=12).</i> | 63 |
| <i>Tableau V-6 : Caractéristiques physiques des couches de surface des dépôts.</i> | 63 |
| <i>Tableau V-7 : Humidités caractéristiques des différents sédiments (en % massique).</i> | 64 |
| <i>Tableau V-8 : Liste des espèces végétales répertoriées sur les sites de dépôt de sédiments.</i> .. | 64 |
| <i>Tableau V-9 : Observations des systèmes racinaires sur les différentes fosses et densités racinaires à 60 cm de profondeur.</i> | 66 |
| <i>Tableau V-10 : Teneur en cadmium et en zinc de végétaux prélevés sur les sites de dépôts de sédiments et facteur de bio-concentration.</i> | 68 |
| <i>Tableau V-11 : Bilan des ACP, vert: corrélation positive ; rouge : négative ; bleu: indépendance. Fond ACP avec 10 sites ; bordures et cases avec le chiffre 2 correspondent à l'ACP avec 12 sites.</i> | 75 |
| <i>Tableau VI-1 : Bilan de la production végétale sur les différents sédiments.</i> | 81 |
| <i>Tableau VI-2 : Teneur en Cd et Zn et BCF pour le ray grass.</i> | 82 |
| <i>Tableau VI-3 : Teneur en Cd et Zn et BCF pour le lupin.</i> | 83 |
| <i>Tableau VI-4 : Teneur en Cd et Zn et BCF pour le colza.</i> | 83 |
| <i>Tableau VI-5 : Rapport entre la teneur en eau des sédiments après culture et leur capacité au champ.</i> | 84 |
| <i>Tableau VI-6 : Comparaison du pH des sédiments frais après différentes cultures.</i> | 85 |
| <i>Tableau VI-7 : Cd extractible à l'eau sur sédiment frais après cultures (µg.kg⁻¹ MS).</i> | 85 |
| <i>Tableau VI-8 : Cd extractible au CaCl₂ sur sédiment frais après cultures (µg.kg⁻¹ MS).</i> | 86 |
| <i>Tableau VI-9 : Cd extractible au DTPA sur sédiment frais après cultures (mg.kg⁻¹ MS).</i> | 87 |
| <i>Tableau VI-10 : Zn extractible au DTPA sur sédiment frais après cultures (mg.kg⁻¹ MS).</i> | 88 |
| <i>Tableau VI-11 : Bilan des effets des cultures de végétaux sur le pH et les teneurs en métaux extractibles et isotopiquement échangeables des sédiments frais.</i> | 90 |
| <i>Tableau VI-12 : Pourcentage de Cd et de Zn extractibles par le DTPA pour les différents sédiments secs pour les 4 modalités.</i> | 90 |
| <i>Tableau VI-13 : Coefficient de corrélation de Spearman entre le pH et les différentes extractibilités des métaux sur sédiments frais suite aux cultures.</i> | 92 |
| <i>Tableau VI-14 : Coefficient de corrélation de Spearman entre les différents extractibilités des métaux sur sédiments frais.</i> | 92 |
| <i>Tableau VI-15 : Coefficient de corrélation de Spearman sur les écarts par rapport au témoin pour les différents extractibilités des métaux.</i> | 92 |
| <i>Tableau VI-16 : Coefficient de corrélation de Spearman entre la variation de pH et celle des extractibilités des métaux après une culture de colza.</i> | 92 |
| <i>Tableau VI-17 : Régression linéaire pour le colza, le lupin et le ray grass entre les teneurs en Cd et Zn dans les parties aériennes (PA) et les racines (R) et l'extractibilité de ces métaux dans les sédiments.</i> | 94 |
| <i>Tableau VI-18 : Existence d'une régression linéaire significative (à 5%) entre les teneurs en Cd et Zn des plantes et les caractéristiques des sédiments.</i> | 95 |
| <i>Tableau VI-19 : Teneur totale en Cd, Cr Cu, Ni et Zn du sédiment G lors du 2^e prélèvement.</i> | 97 |

| | |
|---|-----|
| Tableau VI-20 : Production végétale et teneur en eau à 70, 112 et 209 jours des saules cultivés sur le sédiment G..... | 101 |
| Tableau VI-21 : Teneurs en Cd et en Zn des saules après récoltes (mg.kg^{-1} de MS)..... | 102 |
| Tableau VI-22 : Quantités de Cd et de Zn exportées par pot dans les saules pour différentes périodes de culture. | 103 |
| Tableau VI-23 : pH du sédiment après les différentes récoltes de saules..... | 103 |
| Tableau VI-24 : Extraction au DTPA sur le sédiment après les culture de saule. | 107 |
| Tableau VI-25 : Coefficients de régression obtenus lors des désorptions sur le sédiment initial. | 108 |
| Tableau VI-26 : Ratio C_1/a obtenus via les désorptions pour Zn sur le sédiment initial et après les récoltes (mg.L^{-1}). | 108 |
| Tableau VI-27 : Ratio C_1/a obtenus via les désorptions pour Cd sur le sédiment initial et après les récoltes ($\mu\text{g.L}^{-1}$). | 109 |
| Tableau VI-28 : Volume total d'arrosage et ratio entre percolats et évaporation (évalué par la différence entre l'arrosage, le volume des percolats et celui d'eau contenu dans les sédiments) lors des récoltes..... | 109 |
| Tableau VI-29 : Comparaison des résultats pour <i>Salix alba</i> avec ceux pour <i>Salix viminalis</i> [Hammer and Keller, 2002]..... | 116 |
| Tableau VII-1 : Extractibilité du Cd à l'eau, au CaCl_2 et au DTPA pour les sédiments frais ou séchés à 105°C | 120 |
| Tableau VII-2 : Extractibilité du Zn au CaCl_2 et au DTPA pour les sédiments frais ou séchés à 105°C | 121 |
| Tableau VII-3 : Extractibilité au CaCl_2 de Cd, Cr, Cu, Ni et Zn en fonction des températures de séchage du sédiment G. | 121 |
| Tableau VII-4 : Extractibilité avec HNO_3 pour Cd, Cr, Cu, Ni et Zn en fonction des températures de séchage. | 122 |
| Tableau VII-5 : Extractibilité au DTPA de Cd, Cr, Cu, Ni et Zn en fonction des températures de séchage. | 122 |
| Tableau VII-6 : Production végétale (MF et MS) et teneur en eau. | 126 |
| Tableau VII-7 : Teneur en Zn, facteur de bio-concentration (BCF), quantité de Zn extraite et % extrait pour les lupins. | 126 |
| Tableau VII-8 : Teneur en Cd, facteur de bio-concentration (BCF), quantité de Cd extraite et % extrait pour les lupins. | 127 |
| Tableau VII-9 : pH et teneur en eau du sédiment initial et après culture des lupins. | 129 |
| Tableau VII-10 : Extractibilité de Cd pour le sédiment après récolte..... | 130 |
| Tableau VII-11 : Extractibilité de Zn pour le sédiment après récolte. | 130 |
| Tableau VII-12 : Ratio C_1/a des désorptions pour Cd et Zn pour les différentes modalités. | 130 |
| Tableau VII-13 : Résultats des cinétiques d'échanges isotopiques de Cd. | 131 |
| Tableau VII-14 : Moyenne des ratios entre le volume des percolats et l'évapotranspiration (évaluée par différence entre arrosage, percolat et eau contenue dans les sédiments)..... | 132 |
| Tableau VII-15 : Bilan des quantités de Cd et de Zn exportées par les percolats..... | 133 |
| Tableau VIII-1 : Simulation du nombre d'années avant une acidification des dépôts de sédiment..... | 147 |

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| <i>Figure 0-1 : Démarche suivie pour l'étude du transfert de Cd et Zn au sein des dépôts de sédiment de curage suite au développement d'un couvert végétal.</i> | 7 |
| <i>Figure I-1 : Diagramme de Hjustrom, transport des sédiments.</i> | 9 |
| <i>Figure I-2 : Opérations de dragage des cours d'eau et des plans d'eau [Petit, 2005].</i> | 14 |
| <i>Figure II-1 : Principe des CEI.</i> | 24 |
| <i>Figure III-1 : Statut des métaux dans les sols et les sédiments.</i> | 32 |
| <i>Figure III-2 : Evolution du statut des métaux dans les sols et les sédiments.</i> | 43 |
| <i>Figure IV-1 : Localisation des sites de dépôts de sédiments étudiés.</i> | 51 |
| <i>Figure V-1 : Exemple de profil observé dans les sites de dépôts de sédiments.</i> | 60 |
| <i>Figure V-2 : Projection sur le plan principal des variables (ACP avec 10 sites).</i> | 69 |
| <i>Figure V-3 : Illustration de l'ACP avec 10 sites, projection sur le plan 1*3 des variables.</i> | 70 |
| <i>Figure V-4 : Représentation des sites sur le plan principal (ACP avec 10 sites).</i> | 71 |
| <i>Figure V-5 : Représentation des sites sur le plan 1*3 (ACP avec 10 sites).</i> | 71 |
| <i>Figure V-6 : Représentation des variables sur le plan principal (ACP avec 12 sites).</i> | 72 |
| <i>Figure V-7 : Représentation des variables sur le plan 1*3 (ACP avec 12 sites).</i> | 73 |
| <i>Figure V-8 : Représentation des sites sur le plan principal (ACP avec 12 sites).</i> | 74 |
| <i>Figure V-9 : Représentation des sites sur le plan 1*3 (ACP avec 12 sites).</i> | 75 |
| <i>Figure VI-1 : Colza, Lupin blanc et ray grass respectivement 34, 44 et 34 jours après la germination pour le sédiment E.</i> | 81 |
| <i>Figure VI-2 : Evaluation du pool labile : valeur de E_{8j} pour le cadmium.</i> | 88 |
| <i>Figure VI-3 : Evaluation de la mobilité de Cd : rapport du pool labile sur la teneur totale en Cd.</i> | 89 |
| <i>Figure VI-4 : Schéma de la mise en place des cultures de saule.</i> | 98 |
| <i>Figure VI-5 : Températures lors des récoltes de percolats et températures minimales et maximales entre les récoltes.</i> | 99 |
| <i>Figure VI-6 : Culture de saule après 70 jours.</i> | 100 |
| <i>Figure VI-7 : Longueur moyenne des parties aériennes du saule au cours du temps.</i> | 101 |
| <i>Figure VI-8 : Cd extractible au $CaCl_2$ pour différents périodes de culture de saule.</i> | 104 |
| <i>Figure VI-9 : Zn extractible au $CaCl_2$ pour différents périodes de culture de saule.</i> | 105 |
| <i>Figure VI-10 : Cd extractible avec HNO_3 pour différents périodes de culture de saule.</i> | 106 |
| <i>Figure VI-11 : Zn extractible avec HNO_3 pour différents périodes de culture de saule.</i> | 107 |
| <i>Figure VI-12 : Ratio moyen des volumes de percolat et d'arrosage au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 110 |
| <i>Figure VI-13 : Quantité cumulée de Cd exportée par percolation au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 110 |
| <i>Figure VI-14 : Quantité cumulée de Zn exportée par percolation au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 111 |
| <i>Figure VI-15 : pH des percolats au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 111 |
| <i>Figure VI-16 : Conductivité des percolats au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 112 |
| <i>Figure VI-17 : Potentiel d'oxydoréduction des percolats au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 112 |
| <i>Figure VI-18 : Quantité cumulée de carbone organique percolée au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 113 |
| <i>Figure VI-19 : Teneur en Cl⁻ des percolats de saule au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 113 |
| <i>Figure VI-20 : Teneurs des percolats de saule en Na⁺ au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 114 |
| <i>Figure VI-21 : Teneurs en K⁺ des percolats de saule au cours du temps en présence et en absence de saules.</i> | 114 |
| <i>Figure VII-1 : pH des 12 sédiments frais ou séchés à 105°C.</i> | 119 |

| | |
|--|-----|
| <i>Figure VII-3 : Longueur du système racinaire au cours du temps.</i> | 129 |
| <i>Figure VII-4 : Volumes moyens cumulés des percolats au cours du suivi.</i> | 132 |
| <i>Figure VII-5 : Quantité cumulée de Zn exportée via les percolats.</i> | 133 |
| <i>Figure VII-6 : Quantité de Cd exporté par les percolats au cours du temps.</i> | 134 |
| <i>Figure VII-7 : Quantité cumulée de COT percolée au cours du temps.</i> | 134 |
| <i>Figure VII-8 : Conductivité des percolats au cours du temps.</i> | 135 |
| <i>Figure VIII-1 : Végétation du site K.</i> | 143 |
| <i>Figure VIII-2 : Hétérogénéité de la couverture végétale d'un site de dépôt : végétation du site G, au milieu du dépôt (a) ou à son extrémité (b).</i> | 143 |

Acronymes et abréviations

Acronymes et abréviations

Al : Aluminium
As : Arsenic

Ca : Calcium
Cd : Cadmium
CNR : Compagnie Nationale du Rhône
Cr : Chrome
Cu : Cuivre

DDAF : Direction Départementale de l'Agriculture et des Forêts
DDE : Direction Départementale de l'Équipement

Fe : Fer

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
Hg : Mercure

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

K : Potassium

MES : Matière En Suspension
MF : Matière fraîche
Mg : Magnésium
Mn : Manganèse
MS : Matière Sèche

N : Azote
Ni : Nickel
NO₃⁻ : Nitrate

P: Phosphore
PA : Partie aérienne
Pb : Plomb
PCB : Polychlorobiphényles

R : Racine

SAGE : Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux
SDAGE : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux

TBT : Tributyl-étain

VNF : Voies Navigables de France

Yb : Ytterbium

Zn : Zinc

Bibliographie

Bibliographie

Ordonnance sur les atteintes portées aux sols. OSol. 814.12: 12.

Adriano D. C., Wenzel W. W., Vangronsveld J. and Bolan N. S. (2004), Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, **122**, 2-4, 121-142.

Agostini R., Pavageau P. and Verley F. *Curage et devenir des boues - approche réglementaire*. 1998, 68 p.

Ahlf W. and Munawar M. *Biological Assessment of Environmental Impact of dredged Material*. **In**: W. Salomons and U. Förstner. Chemistry and biology of solid waster dredged material and mine tailings. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988, pp. 127-141.

Akmal M., Jianming X., Zhaojun L., Haizhen W. and Huaiying Y. (2005), Effects of lead and cadmium nitrate on biomasse and substrate utilization pattern of soil micorbial communities. *Chemosphere*, **60**, 508-514.

Akpan E. R., Ekpe U. J. and Ibok U. J. (2002), Heavy metal trends in the Calabar River, Nigeria. *Environmental Geology*, **42**, 1, 47-51.

Almas A. R., Salbu B. and Singh B. R. (2000), Changes in partitioning of Cadmium-109 and Zinc-65 in soil as affected by organic matter addition and temperature. *Soil Science Society American Journal*, **64**, 6, 1951-1958.

Almeida M. S. S., Borma L. S. and Barbosa M. C. (2001), Land disposal of river and lagoon dredged sediments. *Engineering geology*, **60**, 21-30.

Alvarez E., Fernandez Marcos M. L., Vaamonde C. and Fernandez-Sanjurjo M. J. (2003), Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *The Science of the Total Environment*, **313**, 185-197.

Alvarez-Ayuso E. and Garcia-Sanchez A. (2003), Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *The Science of the Total Environment*, **305**, 1-12.

Amir S., Hafidi M., Merlina G. and Revel J.-C. (2005), Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, **59**, 801-810.

Anheim S. (2003), Traiter pour ne pas stocker. *Environnement magazine*, **1616**, 51-53.

Antoniadis V. and Alloway B. J. (2001), Availability of Cd, Ni and Zn to ryegrass in sewage sludge-treated soils at different temperatures. *Water, Air and Soil Pollution*, **132**, 201-214.

Arienzo M., Adamo P. and Cozzolino V. (2004), The potential of *Lolium perenne* for revegetation of contaminated soil from a metallurgical site. *The Science of the Total Environment*, **319**, 1-3, 13-25.

Aten C. F. and Gupta S. K. (1996), On heavy metals in soil; rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of the extracted concentrations with uptake by ryegrass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake. *The Science of the Total Environment*, **178**, 45-53.

Atkins B. J. *Terminologie de l'analyse compartimentale*. **In**: B. J. Atkins. Modèles à compartiments multiples pour les systèmes biologiques. Methuen & Co. Ltd: Bordas, 1973, pp. 7-19.

Audry S., Blanc G. and Schäfer J. (2005), The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, **20**, 919-931.

Aulin C., Bozkurt S., Moreno L. and Neretnieks I. *The influence of humic substances on the long term mobility of toxic metals*. Sixth International Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 1997.

Azzoni R., Giordani G., Bartoli M., Welsh D. T. and Viaroli P. (2001), Iron, sulphur and phosphorus cycling in the rhizosphere sediments of a eutrophic *Ruppia cirrhosa* meadow (Valle Smarlacca, Italy). *Journal of Sea Research*, **45**, 15-26.

Babut M., Breuzin C., Lascombe C. and Pereira-Ramos L. *Sediment quality assesment of three rivers and streams in France: the Moselle, the Rhône and the Seine*. International symposium sediment quality assesment, 20-22 april 1999, Berlin, 1999.

Babut M. and Perrodin Y. *Evaluation écotoxicologique de sédiments contaminés ou de matériaux de dragage - Prrésentation et justification de la démarche*. Lyon, 2001, 47 p.

Bäckström M., Dario M., Karlsson S. and Allard B. (2003), Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *The Science of the Total Environment*, **304**, 257-268.

Baffi C., Bettinelli M., Beone G. M. and Spezia S. (2002), Comparison of different analytical procedures in the determination of trace element in lichens. *Chemosphere*, **48**, 299-306.

Bailey S. W., Horsley S. B. and Long R. P. (2005), Thirty years of change in forest soils of the allegheny plateau, Pennsylvania. *Soil Science Society American Journal*, **69**, 681-690.

Baize D. (2000), Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, **39**, 39-54.

Baize D. *Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 137-154. (Un point sur...).

Baize D. and Roddier S. *Approche typologique d'une cartographie pédogéochimique. Exemple de l'Avallonnais*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 123-134. (Un point sur...).

Baize D. and Tercé M. *Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales*. Paris: INRA, 2002, 565 p. (Un point sur...).

Balestrasse K. B., Gallego S. M. and Tomara M. L. (2004), Cadmium-induced senescence in nodules of soybean (*Glycine max* L.) plants. *Plant and soil*, **262**, 373-381.

Barbe J. *Impacts des dragages sur le milieu aquatique*. Lyon, 1997.

- Beaudet-Vidal L., Fradin V. and Rossignol J.-P. (1998), Study of the macroporosity of reconstituted anthropic soils by image analysis. *Soil and Tillage research*, **47**, 173-179.
- Bedell J.-P., Briant A., Delolme C. and Perrodin Y. (2003), Evaluation of the phytotoxicity of contaminated sediments deposited "on soil". I. Impact of water draining from the deposit on the germination of neighbouring plants. *Chemosphere*, **50**, 393-402.
- Bedell J.-P., Delolme C., Clément B., Devaux A., Durrieu C., Perrodin Y., Montuelle B., Babut M., Bray M., Garric J. and Charrier C. (2003), Proposition d'une méthodologie d'évaluation des risques écotoxicologiques liés à la mise en dépôt sur sol ou en gravière de sédiments de dragage. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **244-245**, 131-142.
- Begonha A. and Sequeira Braga M. A. (2002), Weathering of the Oporto granite: geotechnical and physical properties. *Catena*, **49**, 57-76.
- Beltrami M., Rossi D. and Baudo R. (1999), Phytotoxicity assessment of lake Orta sediments. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, **2**, 391-401.
- Bermond A. *Examens critique des protocoles d'extractions séquentielles*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 423-434. (Un point sur...).
- Bernhard R., Verkleij J. A. C., Nelissen H. J. M. and Vink J. P. M. (2005), Plant-specific responses to zinc contamination in a semi-field lysimeter and on hydroponics. *Environmental Pollution*, **138**, 100-108.
- Bert V. and Deram A. *Guide des phytotechnologies*. Environnement et développement alternatif. Comines: Tanghe Printing, 1999, 154 p.
- Bert V., Panfili F., Manceau A., Girondelot B. and Laboudigue A. *Phytostabilisation of metal-rich dredged sediments*. COST 837, Stockholm, 2003, pp. 3.
- Berteau I., Martin S. and Vassiliadis A. (1993), Le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments-traces toxiques. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, **20**, 27-36.
- Beyer W. N., Miller G. and Simmers J. W. (1990), Trace Elements in Soil and Biota in Confined Disposal Facilities for Dredged Material. *Environmental Pollution*, **65**, 19-32.
- Bigorre F., Tessier D. and Pédro G. (2000), Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes*, **330**, 245-250.
- Billon G., Ouddane B., Recourt P. and Boughriet A. (2002), Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**, 167-181.
- Bitton G., Garland E., Kong I.-C., Morel J.-L. and Koopman B. (1996), A direct solid-phase assay specific for heavy metal toxicity. I. Methodology. *Journal of Soil Contamination*, **5**, 4, 385-394.

- Boisset M.-C. *Données épidémiologiques sur l'exposition environnementale au cadmium*. **In**: CSHPF. Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque. Tec et Doc. Paris: Lavoisier, 1996, pp. 236.
- Boisset M.-C. *Effets toxiques majeurs du cadmium chez l'animal et l'homme*. **In**: CSHPF. Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque. Tec et Doc. Paris: Lavoisier, 1996, pp. 236.
- Boisset M.-C. and Narbonne J. F. *Effets subcellulaires et systèmes sensibles*. **In**: CSHPF. Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque. Tec et Doc. Paris: Lavoisier, 1996, pp. 236.
- Bolan N. S., Adriano D. C., Duraisamy P., Mani A. and Arulmozhiselvan K. (2003), Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil*, **250**, 83-94.
- Bostick B. C., Fendorf S. and Fendorf M. (2000), Disulfide disproportionation and CdS formation upon cadmium sorption on FeS₂. *Geochimica and cosmochimica acta*, **64**, 2, 247-255.
- Bourg A. C. M. *Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation and Mobilization*. **In**: W. Salomons and U. Förstner. Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material Mine Tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988, pp. 3-32.
- Brahy V., Deckers J. A. and Delvaux B. (2000), Estimation of soil weathering stage and acid neutralizing capacity in a toposequence Luvisol-Cambisol on loess under deciduous forest in Belgium. *European Journal of Soil Science*, **51**, 1-13.
- Braun M., Dieffenbach A. and Matzner E. (2001), Soil solution chemistry in rhizosphere of beech (*Fagus sylvatica* L.) roots as influenced by ammonium supply. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **164**, 271-277.
- Brune A., Frenzel P. and Cypionka H. (2000), Life at the oxic-anoxic interface : microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiology Ecology*, **24**, 691-710.
- Burden D. and Sims J. L. *Fundamentals of soils science as applicable to management of hazardous wastes*. EPA/540/S-98/500. Washington, 1999, 24 p.
- Caccato P., Flasse S., Tarantola S., Jacquemoud S. and Grégoire J.-M. (2001), Detecting vegetation leaf water content using reflectance in the optical domain. *Remote Sensing of Environment*, **77**, 22-33.
- Caetano M., Madureira M.-J. and Vale C. (2003), Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment : short-term laboratory study. *Water, Air, and Soil Pollution*, **143**, 23 - 40.
- Caille N., Tiffreau C., Leyval C. and Morel J.-L. (2003), Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *The Science of the Total Environment*, **301**, 239-250.
- Caille N., Vauléon C., Leyval C. and Morel J.-L. (2005), Metal transfer to plants grown on a dredged sediment: use of radioactive isotope ²⁰³Hg and titanium. *The Science of the Total Environment*, **341**, 227-239.

- Calmano W., Hong J. and Förstner U. (1993), Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sciences and Technology*, **28**, 8-9, 223-235.
- Canet R., Chaves C., Pomares F. and Albiach R. (2002), Agricultural use of sediments from the Albufera Lake (eastern Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1-8.
- Cappuyns V. and Swennen R. (2005), Kinetics of element release during combined oxidation and pH_{stat} leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, **20**, 1169-1179.
- Cappuyns V., Swennen R. and Verhulst J. (2004), Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *The Science of the Total Environment*, **333**, 1-3, 233-247.
- Carpena R. O., Vasquez S., Esteban E., Fernandez-Pascual M., de Felipe M. R. and Zornova P. (2003), Cadmium-stress in white lupin : effects on nodule structure and functioning. *Plant Physiology and Biochemistry*, **41**, 911-919.
- Carpentier S., Moilleron R., Beltran C., Hervé D. and Thévenot D. (2002), Quality of dredged material in the River Seine basin (France). I. Physico-chemical properties. *The Science of the Total Environment*, **295**, 101-113.
- Carpentier S., Moilleron R., Beltran C., Hervé D. and Thévenot D. (2002), Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *The Science of the Total Environment*, **299**, 57-72.
- Carpentier S., Moilleron R., Thévenot D., Beltran C. and Hervé D. (2001), Impact environnemental de la mise en dépôt en eau de matériaux de dragage (cas du bassin de la Seine). *La houille blanche*, **8**, 82-86.
- Casas J. M., Rosas H., Solé M. and Lao C. (2003), Heavy metals and metalloids in sediments from The Llibregat basin, Spain. *Environmental Geology*, **44**, 325-332.
- Castaldi P., Santona L. and Melis P. (2005), Heavy metal immobilization by chemical amendements in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*, **60**, 365-371.
- Chandrajith R., Dissanayake C. B. and Tobschall H. J. (2001), Application of multi-element relationships in stream sediments to mineral exploration; a case study of Walawe ganga Basin, Sri Lanka. *Applied Geochemistry*, **16**, 339-350.
- Chao T. T. and Zhou L. (1983), Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society American Journal*, **47**, 225-232.
- Chaudri A. M., Lawlor K., Preston S., Paton G. I., Killham K. and Mcgrath S. P. (2000), Response of a *Rhizobium*-based luminescence biosensor to Zn and Cu in soil solutions from sewage sludge treated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **32**, 383-388.
- Chen B., Christie P. and Li X. (2001), A modified glass bead compartment cultivation system for studies on nutrient and trace metal uptake by arbuscular mycorrhiza. *Chemosphere*, **42**, 185-192.

- Chen C.-J. and Liao S.-L. (2003), Zinc toxicity on neonatal cortical neurons: involvement of glutathione chelation. *Journal of Neurochemistry*, **85**, 2, 443-453.
- Chen J., Baohua G., Royer R. A. and Burgos W. D. (2003), The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron. *The Science of the Total Environment*, **307**, 167-178.
- Chester R. and Hughes M. J. (1967), A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology*, **2**, 249-262.
- Cheung K. C., Wong M. H. and Yung Y. K. (2003), Toxicity assessment of sediments containing tributyltin around Hong Kong harbour. *Toxicology letters*, **137**, 121-131.
- Chiy P. C. and Phillips C. J. C. (2002), Effects of sodium and sulphur fertilisers on the concentrations of nitrate and potentially toxic elements (PTEs) in water leached from permanent pasture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **82**, 816-822.
- Christensen J. B., Dorthe L. J. and Christensen T. H. (1996), Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research*, **30**, 12, 3037-3049.
- Ciszewski D. (2003), Heavy metals in vertical profiles of the middle Odra river overbank sediments: evidence for pollution changes. *Water, Air and Soil Pollution*, **143**, 81-98.
- Collins C. R., Ragnarsdottir K. V. and Sherman D. M. (1999), Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochimica and cosmochimica acta*, **63**, 19/20, 2989-3002.
- Cotter-Howells J. and Caporn S. (1996), Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry*, **11**, 335-342.
- Courchesne F., Savoie S. and Dufresne A. (1995), Effects of air-drying on the measurement of soil pH in acidic forest soils of Quebec, Canada. *Soil science*, **160**, 1, 56-68.
- Crosnier J. and Delolme C. (2002), Infiltration de l'eau pluviale - influence des alternances de dessiccation/rehumectation sur le transfert du zinc en colonnes de sol. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **240**, 53-71.
- Crow P. and Houston T. J. (2004), The influence of soil and coppice cycle on the rooting habit of short rotation poplar and willow coppice. *Biomass and Bioenergy*, **26**, 497-505.
- Cunningham S. D., Berti W. R. and Huang J. W. (1995), Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, **13**, 393-397.
- Dahmani-Muller H., Van Oort F., Gélie B. and Baladane M. (2000), Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environmental Pollution*, **109**, 231-238.
- Danneels P., Vyvey Q., Beel C. and Van Cotthem W. (1992), Use of Mini-Rhizotrons to study effects of soil conditioners on root growth. *Soil Technology*, **5**, 97-100.
- Davet P. *Vie microbienne du sol et production végétale*. Paris: INRA, 1996, 383 p.

- Degryse F., Broos K., Smolder E. and Merckx R. (2003), Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European Journal of Soil Science*, **54**, 149-157.
- Degryse F. and Smolder E. (2005), Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science*, **In press**.
- Delolme C., Hébrard-Labit C., Spadini L. and Gaudet J.-P. (2004), Experimental study and modelling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. *Journal of Contaminant Hydrology*, **70**, 205-224.
- Denaix L., Semlali R. M. and Douay F. *Transferts de Zn, Pb et Cd par voie soluble ou colloïdale*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 255-267. (Un point sur...).
- Denef K. and Six J. (2004), Clay mineralogy determines the importance of biological versus abiotic processes for macroaggregate formation and stabilization. *European Journal of Soil Science*, **0**.
- Denys S., Echevarria G., Leclerc-Cessac E., Massoura S. and Morel J.-L. (2002), Assessment of plant uptake of radioactive nickel from soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, **62**, 195-205.
- Di Baccio D., Kopriva S., Sebastiani L. and Rennenberg H. (2005), Does glutathione metabolism have a role in the defence of poplar against zinc excess? *New phytologist*, **167**, 73-80.
- Diaz-Cruz M. S., Lopez de Alda M. J. and Barcelo D. (2003), Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 6, 340-351.
- Dijkstra F. A. and Fitzhugh R. D. (2003), Aluminium solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States. *Geoderma*, **114**, 33-47.
- Dinkelaker B., Römheld V. and Marschner H. (1989), Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant, Cell and Environment*, **12**, 285-292.
- Dong H., Kukkadapu R. K., Fredrickson J. K., Zachara J. M., Kennedy D. W. and Kostandarithes H. M. (2003), Microbial reduction of structural Fe(III) in Illite and Goethite. *Environmental Sciences and Technology*, **37**, 1268-1276.
- Donisa C., Mocanu R. and Steinnes E. (2003), Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Geoderma*, **111**, 75-84.
- Dorioz J. M., Pelletier J. P. and Benoit P. (1998), Propriétés physico-chimiques et biodisponibilité potentielle du phosphore particulaire selon l'origine des sédiments dans un bassin versant du lac Lemman (France). *Water Research*, **32**, 2, 275-286.
- Doutriaux E. (2001), Point de vue du concessionnaire: gestion des sédiments du Rhône. *La houille blanche*, **8**, 39-42.

- Duan L., Huang Y., Hao J., Xie S. and Hou M. (2004), Vegetation uptake of nitrogen and base cations in China and its role in soil acidification. *The Science of the Total Environment*, **330**, 1-3, 187-198.
- Dubois J.-P., Benitez N., Liebig T., Baudraz M. and Okopnik F. *Le cadmium dans les sols du haut Jura suisse*. In: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 33-52. (Un point sur...).
- Dubourguier H.-C., Petit D., Deram A. and Logeay C. *Le phytomanagement, Eléments de synthèse*. Lille: Pôle de compétence Sites et Sédiments pollués, 2001, 50 p. (Les cahiers techniques).
- Duchaufour P. *Pédologie-sol, végétation, environnement*. Paris: Masson, 1995, 324 p. (Abrégés).
- Duchaufour P. *Introduction à la science du sol*. Paris: Dunod, 2001, 331 p.
- Dutartre A. *Traitement des rivières et des plans d'eau par bioadditifs*. In: D. d. E. A. s. e. t. d. l'environnement. Gestion intégrée des milieux aquatiques, 19-20 mai 1994, Paris, 1994, pp. 175-186.
- Echevarria G., Morel J.-L., Fardeau J. C. and Leclerc-Cessac E. (1998), Assessment of phytoavailability of nickel in soils. *The Journal of Environmental Quality*, **27**, 5, 1064-1070.
- Edwards S. C., Macleod C. L. and Lester J. N. (1998), The bioavailability of copper and mercury to the common nettle (*Urtica dioica*) and the earthworm *Eisenia fetida* from contaminated dredged soil. *Water, Air and Soil Pollution*, **102**, 75-90.
- Elsass F., Van Oort F., Le Mot Y. and Jaunet A.-M. *Identification minéralogique des polluants par microscopies électroniques*. In: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 331-350. (Un point sur...).
- Emmanuel S. and Erel Y. (2002), Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica and cosmochimica acta*, **66**, 14, 2517-2527.
- Ernst W. H. O. *Response of plants and vegetation to mine tailings and dredged materials*. In: W. Salomons and U. Förstner. Chemistry and biology of solid waste: dredged material and mine tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988, pp. 54-69.
- Essington M. E., Nelson J. B. and Holden W. L. (2005), Gibbsite and goethite solubility: the influence of 2-ketogluconate and citrate. *Soil science society american journal*, **69**, 996-1008.
- European Commission. (2001), Commission Regulation (EC) N°466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*, **L77**, 1-13.
- Fardeau J. C. (1981), Cinétique de dilution isotopique et phosphore assimilable des sols. Paris: Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 198 p.
- Fardeau J. C. (1993), Le phosphore assimilable des sols: sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*, **13**, 317-331.

- Fardeau J. C., Morel C. and Boniface R. (1991), Cinétiques de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol: paramètres caractéristiques. *Agronomie*, **11**, 787-797.
- Feng M.-H., Shan X.-Q., Zhang S.-Z. and Wen B. (2005), Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, **59**, 939-949.
- Fernandez-Turiel J. L., Lopez-Soler A., Llorens J. F. and Querol X. (1995), Environmental monitoring using surface water, river sediments, and vegetation: a case study in the Famatina range, la Rioja, nW Argentinan. *Environment International*, **21**, 6, 807-820.
- Fierer N. and Schimel J. P. (2002), Effects of drying-rewetting frequency on soil carbon and nitrogen transformations. *Soil Biology and Biochemistry*, **34**, 777-787.
- Filius A., Streck T. and Richter J. (1998), Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 12-18.
- Filius J. D., Meeussen J. C. L., Lumsdon D. G., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2003), Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecule. *Geochimica and cosmochimica acta*, **67**, 8, 1463-1474.
- Fontana S. (1997), Encombrants dépôts... *Hydroplus*, **76**, Spécial Pollutec, 84-87.
- Ford M. A., Cahoon D. R. and Lynch J. C. (1999), Restoring marsh elevation in a rapidly subsiding salt marsh by thin-layer deposition of dredged material. *Ecological Engineering*, **12**, 189-205.
- Förstner U. and Kersten M. *Assessment of Metal Mobility in Dredged Material and Mine Waste by Pore Water Chemistry and Solid Speciation*. **In**: W. Salomons and U. Förstner. Chemistry and biology of solid waster dredged material and mine tailings. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988, pp. 214-237.
- Fosmire G. J. (1990), Zinc toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*, **51**, 2, 225-227.
- Freitas H., Prasad M. N. V. and Pratas J. (2004), Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of Sao Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environment International*, **30**, 65-72.
- Fuentes A., Llorens M., Saez J., Soler A., Aguilar M. I., Ortuno J. F. and Meseguer V. F. (2004), Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, **54**, 1039-1047.
- Fung C. N., Zheng G. J., Connell D. W., Zhang X., Wong H. L., Giesy J. P., Fang Z. and Lam P. K. S. (2005), Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 10, 1036-1049.
- Gallego J. L. R., Ordonez A. and Loredó J. (2002), Investigation of trace element sources from an industrialized area (Aviles, northern Spain) using multivariate statistical methods. *Environment International*, **27**, 589-596.

- Gao Y., He J., Ling W., Hu H. and Liu F. (2003), Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environment International*, **29**, 613-618.
- Garnier R. (2005), Toxicite du plomb et de ses derives. *EMC - Toxicologie-Pathologie*, **2**, 2, 67-88.
- Geelhoed J. S., Van Riemsdijk W. H. and Findenegg G. R. (1999), Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. *European Journal of Soil Science*, **50**, 379-390.
- Geffard O., His E., Budzinski H., Seaman M. N. L. and Garrigues P. *Effets of Storage Method and Duration on the Toxicity of Marine Sediments*. Madrid.
- Georgieva S. S., McGrath S. P., Hooper D. J. and Chambers B. S. (2002), Nematode communities under stress: the long-term effects of heavy metals in soil treated with sewage sludge. *Applied Soil Ecology*, **20**, 27-42.
- Gérard E., Echevarria G., Sterckeman T. and Morel J.-L. *Isotopic exchange kinetics method for assessing cadmium availability in soils*. **In**: I. K. Iskandar and M. B. Kirkham. Trace Elements in Soil: bioavailability, flux and transfer: CRC Press LLC, 2001, pp. 127-143.
- Gérard E., Echevarria G., Sterckeman T. and Morel J.-L. (2000), Cadmium availability to three plant species varying in Cadmium accumulation pattern. *The Journal of Environmental Quality*, **29**, 4, 1117-1123.
- Giller K. E., Witter E. and Mcgrath S. P. (1998), Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. *Soil Biology and Biochemistry*, **30**, 10/11, 1389-1414.
- Giroux M. *La prise en compte de la biodisponibilité des contaminants en gestion des matières résiduelles fertilisantes*. **In**: ADEME. Evaluation des risques pour les écosystèmes - Expériences françaises et québécoises sur la mise en oeuvre des méthodes et des outils, 17 mars 2005, Paris. ADEME, 2005, pp. 67-81.
- Giry C.(2004), Gestion des boues de curage des cours d'eau - Bilan des techniques existantes et pratiquées. Rapport de fin d'étude - VA Environnement. Lyon: ENTPE, 60 p.
- Gray C. W., McLaren R. G., Günther D. and Sinaj S. (2004), An assessment of Cadmium Availability in Cadmium-contaminated Soils using Isotope Exchange Kinetics. *Soil Science Society American Journal*, **68**, 1210-1217.
- Greger M. and Landberg T. (1999), Use of willow in phytoextraction. *International Journal of phytoremediation*, **1**, 2, 115-123.
- Greger M., Landberg T. and Berg B. *Efficient phytoextraction of metals by Salix in field-influenced of biomass and removal of leaf litter*. COST 837, Stockholm, 2003.
- Gros R.(2002), Fonctionnement et qualité des sols soumis à des perturbations physiques et chimiques d'origine anthropique : réponse du sol, de la flore et de la microflore bactérienne tellurique. Centre interdisciplinaire scientifique de la montagne. Chambéry: Université de Savoie, 252 p.

- Gross F. *Aménagement et entretien régulier des rivières: quelles techniques pour quels objectifs?* **In**: D. d. E. A. S. e. t. d. l'environnement. Gestion intégrée des milieux aquatiques, 19-20 mai 1994, Paris, 1994, pp. 195-200.
- Hammer D. and Keller C. (2002), Changes in the rhizosphere of Metal-Accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 1561-1569.
- Hamon R. E., McLaughlin M. J. and Cozens G. (2002), Mechanism of Attenuation of Metal Availability in *In Situ* Remediation Treatments. *Environmental Sciences and Technology*, **36**, 3991-3996.
- Hardy D. *Comité Technique National sur la gestion des sédiments - Historique national des opérations de curage et perspectives*. Ministère de l'écologie et du développement durable, 2002, 17 p. (Etudes sur l'eau en France).
- Hardy M. *Identification des minéraux porteurs d'ETM dans les sols issus de matériaux limoneux*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 107-121. (Un point sur...).
- Hatfield J., Sauer T. J. and Prueger J. H. (2001), Managing soils to achieve greater water use efficiency: a review. *Agronomy journal*, **93**, 271-280.
- Helios Rybicka E., Calmano W. and Breeger A. (1995), Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, **9**, 5, 369-381.
- Hernandez L., Probst A., Probst J.-L. and Ulrich E. (2003), Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*, **312**, 195-219.
- Hinchman R. R., Negri M. C. and Gatliff E. G. *Phytoremediation: using green plants to clean up contaminated soil, groundwater, and wastewater [en ligne]*. Disponible sur: (<http://www.ipd.anl.gov/biotech/publications/phyto/phyto2.html>).
- Hinsinger P. (1998), How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Advances in agronomy*, **64**, 225-265.
- Hinsinger P., Elsass F., Jaillard B. and Robert M. (1993), Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *Journal of Soil Science*, **44**, 535-545.
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C. and Jaillard B. (2003), Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant and soil*, **248**, 43-59.
- Hoffland E., Findenegg G. R. and Nelemans J. A. (1989), Solubilization of rock phosphate by rape
I- Evaluation of the role of the nutrient uptake pattern. *Plant and soil*, **113**, 155-160.
- Hoffland E., Findenegg G. R. and Nelemans J. A. (1989), Solubilization of rock phosphate by rape
II-Local root exudation of organic acids as a response to P-starvation. *Plant and soil*, **113**, 161-165.

- Hoffman F., Muller Y., Dandliker G., Sidler D., Consuegra D. and Durand P. (2001), Impacts environnementaux des vidanges du barrage de Verbois. *La houille blanche*, **6/7**, 49-54.
- Hollis J. M. *The classification of soils in urban areas*. **In**: P. Bullock and P. J. Gregory. Soils in the Urban Environment. Oxford: Blackwell scientific publications, 1991, pp. 5-27.
- Hoogenboom G., Huck M. G. and Peterson C. M. (1988), Predicting root growth and water uptake under different soil water regimes. *Agricultural systems*, **26**, 4, 263-290.
- Huerta-Diaz M. A., Tessier A. and Carignan R. (1998), Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, **13**, 213-233.
- Hursthouse A. S. (2001), The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements - an overview and examples from Central Scotland, UK. *Journal of Environmental Monitoring*, **3**, 49-60.
- Isaure M.-P. (2001), Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé: Evolution le long du profil pédologique. Géophysique-Géochimie-Géomécanique. Grenoble: Université Joseph Fourier-Grenoble 1, 321 p.
- Isaure M.-P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C. and Trocellier P. (2001), Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling μ -PIXE, μ -RBS, μ -EXAFS and powder EXAFS spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **181**, 598-602.
- Isaure M.-P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J.-L. and Chateignier D. (2002), Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica and cosmochimica acta*, **66**, 9, 1549-1567.
- Isaure M.-P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N. and Marcus M. A. (2005), Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica and cosmochimica acta*, **69**, 5, 1173-1198.
- Jain C. K., Singhal D. C. and Sharma M. K. (2005), Metal pollution assessment of sediment and water in the river Hindon, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, **105**, 193-207.
- Jönsson U., Rosengren U., Thelin G. and Nihlgård B. (2003), Acidification-induced chemical changes in coniferous forest soils in southern Sweden 1988-1999. *Environmental Pollution*, **123**, 75-83.
- Kaasalainen M. and Yli-Halla M. (2003), Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, **126**, 225-233.
- Kabata-Pendias A. (2004), Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma*, **122**, 143-149.
- Keddy C., Greene J. C. and Bonnell M. A. (1995), Review of whole-organism bioassays: soil, freshwater sediment, and freshwater assessment in Canada. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **30**, 221-251.

- Kelderman P., Drossaert W. M. E., Zhang Min, Galione L. S., Okonkwo L. C. and Clarisse I. A. (2000), Pollution assessment of the canal sediments in the city of Delft (the Netherlands). *Water Research*, **34**, 3, 936-944.
- Keller C., Hammer D., Kayser A., Richner W., Brodbeck M. and Sennhauser M. (2003), Root development and heavy metal phytoextraction efficiency: comparison of different plant species in the field. *Plant and Soil*, **249**, 67-81.
- Khalid R. A., Gambrell R. P. and Patrick W. H. (1981), Chemical availability of cadmium in Mississippi river sediment. *The Journal of Environmental Quality*, **10**, 4, 523-528.
- Khan A. G., Kuek C., Chaudhry T. M., Khoo C. S. and Hayes W. J. (2000), Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere*, **41**, 197-207.
- Klang-Westin E. and Eriksson J. (2003), Potential of *Salix* as phytoextractor for Cd on moderately contaminated soils. *Plant and Soil*, **249**, 127-137.
- Klepper B. and Kaspar T. C. (1994), Rhizotrons: Their Development and Use in Agricultural Research. *Agronomy Journal*, **86**, 745-753.
- Knight B., Zhao F. J., McGrath S. P. and Shen Z. G. (1997), Zinc and cadmium uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution. *Plant and Soil*, **197**, 71-78.
- Lacal J., Pila da Silva M., Garcia R., Teresa Sevilla M., Procopio J. R. and Hernandez L. (2003), Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environmental Pollution*, **124**, 291-305.
- Lamy I., Ducaroir J., Sterckeman T. and Douay F. *Réactivité des matières organiques*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 269-282. (Un point sur...).
- Le Hecho I. *Etat de l'art des tests de traitabilité technique d'une pollution*. Centre national de recherche sur les sites et sols pollués, 1998, 60 p. (Les cahiers techniques).
- Le Pera E., Critelli S. and Sorriso-Valvo M. (2001), Weathering of gneiss in Calabria, Southern Italy. *Catena*, **42**, 1-15.
- Le Pera E. and Sorriso-Valvo M. (2000), Weathering and morphogenesis in a mediterranean climate, Calabria, Italy. *Geomorphology*, **34**, 251-270.
- Lebourg A. (1996), Etude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité. Sciences, spectrochimie, réactivité, molécules, solides. Lille: Université des sciences et technologies de Lille, 148 p.
- Lebourg A., Sterckeman T. and Proix N. (1996), Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en trace du sol. *Agronomie*, **16**, 201-215.
- Ledin S. (1998), Environmental consequences when growing short rotation forests in Sweden. *Biomass and Bioenergy*, **15**, 1, 49-55.

- Lee C.-L., Fang M.-D. and Hsieh M.-T. (1998), Characterisation and distribution of metals in surficial sediments in southwestern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, **36**, 6, 464-471.
- Lee P.-K., Baillif P. and Touray J.-C. (1997), Geochemical behaviour and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, **32**, 2, 142-152.
- Legret M., Colandini V., Demare D., Balades J. D. and Madiec H. (1994), Pollution par les métaux lourds liée à l'infiltration des eaux de ruissellement urbaines dans une chaussée poreuse à structure réservoir. *Environmental Technology*, **15**, 1183-1191.
- Legros J.-P., Martin S., Baize D., Rivière J.-M. and Leprêtre A. *Accumulation de cuivre et de zinc dans une parcelle de l'Observatoire de la qualité des sols (OQS)*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 169-182. (Un point sur...).
- Lemanceau P. and Heulin T. *La rhizosphère*. **In**: P. Stengel and S. Gelin. Sol: interface fragile. Paris: Inra editions, 1998, pp. 93-106. (Mieux comprendre).
- Leung K. M. Y., Morley N. J., Grist E. P. M., Morrill D. and Crane M. (2004), Chronic toxicity of tributyltin on development and reproduction of the hermaphroditic snail *Physa fontinalis*: Influence of population density. *Marine Environmental Research*, **58**, 157-162.
- Li F.-M., Yan X., Li F.-R. and Guo A.-H. (2001), Effects of different water supply regimes on water use and yield performance of spring wheat in a simulated semi-arid environment. *Agricultural Water Management*, **47**, 25-35.
- Lock K. and Janssen C. R. (2005), Influence of soil zinc concentrations on zinc sensitivity and functional diversity of microbial communities. *Environmental Pollution*, **136**, 275-281.
- Long E. R., Macdonald D. D., Smith S. L. and Calder F. D. (1995), Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management*, **19**, 81-97.
- Ma B. L., Dwyer L. M. and Gregorich E. G. (1999), Soil nitrogen amendment effects on nitrogen uptake and grain yield of maize. *Agronomy journal*, **91**, 650-656.
- Ma Y. B. and Uren N. C. (1997), The effects of temperature, time and cycles of drying rewetting on the extractability of zinc added to a calcareous soil. *Geoderma*, **75**, 89-97.
- MacNaeidhe F. (1995), Procedures and precautions used in sampling techniques and analysis of trace elements in plant matrices. *The Science of the Total Environment*, **176**, 25-31.
- Magdaliniuk S., Pisano C., Vermersch M., Imbert T. and Allard V. *Enlèvement des sédiments-guide méthodologique-Evaluation détaillée des risques liés à la gestion des sédiments de curage*. 2002, 148 p.
- Maggio A., De Pascale S., Ruggiero C. and Barbieri G. (2004), Physiological response of field-grown cabbage to salinity and drought stress. *European Journal of Agronomy*, **article in press**.

- Maisonnave V., Montrejaud-Vignoles M. and Bonnin C. *Traçabilité des éléments métalliques dans le sol et dans le ray grass après épandage de boues et d'engrais*. Colloque franco-québécois, 14-16 Mars 2001, 2001, pp. 425-441.
- Maiz I., Arambarri I., Garcia R. and Millan E. (2000), Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, **110**, 3-9.
- Maiz I., Esnaola M. V. and Millan E. (1997), Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, **206**, 107-115.
- Manceau A., Boisset M.-C., Sarret G., Hazemann J.-L., Cambier P. and Prost R. (1996), Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environmental Sciences and Technology*, **30**, 1540-1552.
- Mant C., Peterkin J., May E. and Butler J. (2003), A feasibility study of a *Salix viminalis* gravel hydroponic system to renovate primary settled wastewater. *Bioresource Technology*, **90**, 19-25.
- Marot F. (1997), Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Thèse de doctorat spécialité Génie civil et environnement université du Havre, 330 p.
- Marschner H. *Mineral nutrition of higher plants*. London: Academic press, 2003, 889 p.
- Marseille F., Tiffreau C., Laboudigue A. and Lecomte P. *Impact on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit: two scales of investigation, the pilot deposit and the greenhouse*. Seventh International Conference on Contaminated Soil, 18-22 Sept. 2000, Leipzig. Thomas Telford, 2000, pp. 697-704.
- Martin S., Zhu C., Rule J., Nuhfer N. T., R. F., Hedges S. and Soong Y. (2004), A high-resolution TEM-AEM, pH titration, and modeling study of Zn²⁺ coprecipitation with ferrihydrite. *Geochimica and Cosmochimica acta*, **69**, 6, 1543-1553.
- Martinez-Mena M., Alvarez Rogel J., Albalodejo J. and Castillo V. M. (1999), Influence of vegetal cover on sediment particle size distribution in natural rainfall conditions in a semiarid environment. *Catena*, **38**, 175-190.
- Mathieu C. and Pieltain F. *Analyse physique des sols - Méthodes choisies*. Tec et doc. Lavoisier, 1997, 275 p.
- Mc Bride M. B., Richards B. K. and Steenhuis T. (2004), Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. *Plant and Soil*, **262**, 71-84.
- McGrath S. P. and Zhao F. J. (2003), Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, **14**, 277-282.
- McKeague J. A., Eilers R. G., Thomasson A. J., Reeve M. J., Bouma J., Grossman R. B., Favrot J. C., Renger M. and Strebel O. (1984), Tentative assessment of soil survey approaches to the characterization and interpretation of air-water properties of soils. *Geoderma*, **34**, 69-100.

- Mench M. J. (1998), Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **67**, 175-187.
- Mench M. J., Morel J.-L. and Guckert A. (1985), Liaison du cadmium avec la fraction macromoléculaire soluble des exsudats racinaires de Maïs (*Zea mays* L.). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **301**, III, 379-382.
- Mercier F., Moulin V., Barré N., Casanova F. and Toulhoat P. (2001), Study of the repartition of metallic trace elements in humic acids colloids: potentialities of nuclear microprobe and complementary techniques. *Analytica Chimica Acta*, **427**, 1, 101-110.
- Mercier F., Moulin V., Guittet M. J., Barré N., Gautier-Soyer M., Trocellier P. and Toulhoat P. (2002), Application of new surface analysis techniques (NMA and XPS) to humic substances. *Organic Geochemistry*, **33**, 247-255.
- Mertens J., Luyssaert S., Verbeeren S., Vervaeke P. and Lust N. (2001), Cd and Zn concentration in small mammals and willow leaves on disposal facilities for dredged material. *Environmental Pollution*, **115**, 17-22.
- Mertens J., Luyssaert S. and Verheyen K. (2005), Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. *Environmental Pollution*, **138**, 1-4.
- Meybech M. (2001), Transport et qualité des sédiments fluviaux : de la variabilité spatio-temporelle à la gestion. *La houille blanche*, **6/7**, 39-43.
- Mirghaffari N. (1998), Décontamination des Solutions Contenant des Métaux Lourds par des Déchets Forestiers ou Agricoles. Géoscience et Environnement. Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine, 119 p.
- Mitchell A. and Baldwin D. S. (1998), Effects of desiccation/oxidation on the potential for bacterially mediated release from sediments. *Limnology and Oceanography*, **43**, 3, 481-487.
- Mohan R. K., Herbich J. B., Hossner L. R. and Williams F. S. (1997), Reclamation of solid waste landfills by capping with dredged material. *Journal of hazardous materials*, **53**, 141-164.
- Moore D. W., Dillon T. M. and Gamble E. W. (1995), Long-term storage of sediments: implications for sediment toxicity testing. *Environmental Pollution*, **89**, 2, 147-154.
- Morel J.-L., Guckert A., Chavanon M. and Mench M. J. (1983), Etude des interactions entre les produits d'exsudation racinaire et les métaux lourds. *Acta Oecologica - Oecologica Plantarum*, **4**, 18, 363 - 376.
- Morel J.-L., Mench M. J. and Guckert A. (1987), Dynamique des métaux lourds dans la rhizosphère : rôle des exsudats racinaires. *Revue d'écologie et de biologie du sol*, **24**, 3, 485-492.
- Morel J.-L., Schwartz C., Florentin L. and de Kimpe C. *Urban soils*. Encyclopedia of Soils: Elsevier Ltd, 2005, pp. 202-205.

- Narbonne J. F. and Boisset M.-C. *Estimation des doses tolérables de cadmium en cas d'ingestion*. **In**: CSHPF. Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque. Tec et Doc. Paris: Lavoisier, 1996, pp. 236.
- Negri C., Hinchman R. R. and Gatliff E. G. *Phytoremediation using green plants clean up contaminated soil, groundwater, and wastewater [en ligne]*. Disponible sur: http://www.treemediation.com/Technical/Phytoremediation_1998.pdf.
- Newman L. A. and Reynolds C. M. (2004), Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, **15**, 225-230.
- Nirel P. M. V. and Morel F. M. M. (1990), Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, **24**, 8, 1055-1056.
- Nyer E. K. and Gatliff E. G. (1996), Phytoremediation. *Winter*, 58-62.
- Ohji M., Arai T. and Miyazaki N. (2005), Acute toxicity of tributyltin to the Caprellidea (Crustacea/ Amphipoda). *Marine Environmental Research*, **59**, 197-201.
- Ohta A., Iai N., Terashima S. and Tachibana Y. (2005), Influence of surface geology and mineral deposits on the spatial distributions of elemental concentrations in the stream sediments of Hokkaido, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, **86**, 86-103.
- Olson P. E., Wong T., Leigh M. B. and Fletcher J. S. (2003), Allometric modelling of plant root growth and its application in rhizosphere remediation of soil contaminants. *Environmental Sciences and Technology*, **37**, 638-643.
- Oszlanyi J. (1997), Forest health and environmental pollution in Slovakia. *Environmental Pollution*, **98**, 3, 389-392.
- Otero X. L., Vidal-Torrado P., Calvo de Anta R. M. and Macias F. (2005), Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ria de Arousa (Galicia, NW Spain). *Environmental Pollution*, **136**, 1, 119-134.
- Oudeh M., Khan M. and Scullion J. (2002), Plant accumulation of potentially toxic elements in sewage sludge as affected by soil organic matter level and mycorrhizal fungi. *Environmental Pollution*, **116**, 293-300.
- Ownby D. R., Galvan K. A. and Lydy M. J. (2005), Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environmental Pollution*, **136**, 315-321.
- Panfili F., Manceau A., Sarret G., Spadini L., Kirpichtchikova T., Bert V., Laboudigue A., Marcus M. A., Ahamdach N. and Libert M.-F. (2005), The effect of phytostabilisation on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **69**, 9, 2265-2284.
- Pastor J., Hernandez A. J., Prieto N. and Fernandez-Pascual M. (2003), Accumulating behaviour of *Lupinus albus* L. growing in a normal and a decalcified calcic luvisol polluted with Zn. *Journal of Plant Physiology*, **160**, 1457-1465.

- Peijnenburg W. J. G. M. and Jager T. (2003), Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**, 63-77.
- Perronnet K., Schwartz C., Gérard E. and Morel J.-L. (2000), Availability of cadmium and zinc accumulated in the leaves of *Thlaspi caerulescens* incorporated into soil. *Plant and Soil*, **227**, 257-263.
- Pestemer W. (1989), Eignung eines Testpflanzensortiments zur Risikoabschätzung von Stoffwirkungen auf Höhere Pflanzen im Rahmen des Chemikaliengesetzes. *Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes*, **38**, 120-125.
- Petit J.-P. *Les sédiments et la réglementation*. **In**: ZABR. Les sédiments du Rhône. Grands enjeux, premières réponses, 10 juin 2005, Valence, 2005, pp. 28-31.
- Phillips C. J. C. and Chiy P. C. (2002), Effects of applying sodium and sulphur fertilisers on the concentrations of elements in water leached from permanent pasture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **82**, 806-815.
- Planquart P., Bonin G., Prone A. and Massiani C. (1999), Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *The Science of the Total Environment*, **241**, 161-179.
- Pôle de compétence sur les sites et sols pollués Nord-Pas-de-Calais. *Méthode de gestion et de réutilisation des sédiments pollués*. 2001, 126 p.
- Prokop Z., Vangheluwe M. L., Van Sprang P. A., Janssen C. R. and Holoubek I. (2003), Mobility and toxicity of metals in sandy sediments deposited on land. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **54**, 65-73.
- Prudêncio M. I., Sequeira Braga M. A., Paquet H., Waerenborgh J. C., Pereira L. C. J. and CGouveia M. A. (2002), Clay mineral assemblage in weathered basalt profiles from central and southern Portugal: climatic significance. *Catena*, **49**, 77-89.
- Prudente D., Baize D. and Dubois J.-P. *Le cadmium naturel dans une forêt du haut Jura français*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 53-70.
- Przymusiński R., Rucińska R. and Gwozdz E. A. (1995), The stress-stimulated 16kDa polypeptide from lupin roots has properties of cytoplasmic Cu:Zn-Superoxide. *Environmental and Experimental Botany*, **35**, 4, 485-495.
- Pulford I. D. and Watson C. (2003), Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review. *Environmental Pollution*, **29**, 529-540.
- Quevauviller P., Rauret G., Lopez-Sanchez J.-F., Rubio R., Ure A. M. and Muntau H. (1997), Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, **205**, 223-234.
- Ragab R. (1995), Towards a continuous operational system to estimate the root-zone soil moisture from intermittent remotely sensed surface moisture. *Journal of Hydrology*, **173**, 1-25.

- Ramade F. *Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement*. Paris: Dunod, 2002, 1075 p.
- Rapport SPE 1/RM/29. *Document d'orientation sur le prélèvement et la préparation de sédiments en vue de leur caractérisation physicochimique et d'essais biologiques*. Ottawa, 1994, 115 p.
- Raskin I., Smith R. D. and Salt D. E. (1997), Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, **8**, 221-226.
- Ray G. L. (2000), Infaunal Assemblages on Constructed Interdunal Mudflats at Jonesport, Maine (USA). *Marine Pollution Bulletin*, **40**, 12, 1186-1200.
- Reimann C. and de Caritat P. (2005), Distinguish between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *The Science of the Total Environment*, **337**, 91-107.
- Roche A. L. *La gestion des sédiments contaminés d'eau douce*. Lyon, 2000, 54 p.
- Roche A. L. (2001), Influence du séchage et de l'humidification sur le comportement des sédiments déposés sur le sol, 61 p.
- Rofes G. *Un intégrateur physico-chimique: le sédiment*. In: D. d. E. A. S. e. t. d. l'environnement. Gestion intégrée des milieux aquatiques, 19-20 mai 1994, Paris, 1994, pp. 89-101.
- Romero S. (1999), La gestion des sédiments de dragage des cours d'eau. *Environnement et techniques*, **188**, 31-35.
- Rose J., Vilge A., Olivie-Lauquet G., A. M., Frechou C. and Bottero J.-Y. (1998), Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **136**, 11-19.
- Rosselli W., Keller C. and Boshi K. (2003), Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. *Plant and Soil*, **256**, 265-272.
- Rovira. (1969), Plant root exudates. *The botanical review*, **35**, 1, 35-57.
- Ruban V. and Ekwelgen C. (1995), Risques de pollution des eaux souterraines par les métaux lourds liés à l'épandage des boues de curage de cours d'eau. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **196**, 91-95.
- Rucinska R., Waplak S. and Gwozdz E. A. (1999), Free radical formation and activity of antioxidant enzymes in lupin roots exposed to lead. *Plant Physiology and Biochemistry*, **37**, 3, 187-194.
- Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.-F., Rubio R., Rauret G., Thomas R. P., Davidson C. M. and Ure A. M. (1999), Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica chimica acta*, **382**, 317-327.

- Saison C., Schwartz C. and Morel J.-L. (2004), Hyperaccumulation of metals by *Thlaspi caerulescens* as affected by root development and Cd-Zn/Ca-Mg Interaction. *International Journal of phytoremediation*, **6**, 1, 49-61.
- Sanchiz C., Garcia-Carrascosa A. M. and Pastor A. (2001), Relationships between sediment physico-chemical characteristics and heavy metal bioaccumulation in Mediterranean soft-bottom macrophytes. *Aquatic Botany*, **69**, 63-73.
- Sander M.-L. and Ericsson T. (1998), Vertical distributions of plant nutrients and heavy metals in *Salix viminalis* stems and their implications for sampling. *Biomass and Bioenergy*, **14**, 1, 57-66.
- Sappin-Didier V., Brayette S., Jadé C., Baize D., Masson P. and Mench M. J. *Phytodisponibilité du cadmium pour le blé. Rôle des paramètres pédologique et agronomiques*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 481-504. (Un point sur...
- Scarciglia F., Le Pera E. and Critelli S. (2005), Weathering and pedogenesis in the Sila Grande Massif (Calabria, South Italy): from field scale to microbiology. *Catena*, **61**, 1-29.
- Schipper L. A., Degens B. P., Sparling G. P. and Duncan L. C. (2001), Changes in microbial heterotrophic diversity along five plant successional sequences. *Soil Biology and Biochemistry*, **33**, 2093-2103.
- Schmitt-Sirgucy C. (2004), Dynamique du Cd disponible du sol sous l'influence de l'hyperaccumulateur *Thlaspi caerulescens*. Ecole doctorale ressources procédés produits et environnement. Nancy: Institut National Polytechniques de Lorraine, 137 p.
- Schneider G. (2001), Boues de curage des cours d'eau. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, **43**, 146-147.
- Schröder P. (2003), Phytoremediation. *J. Soils and Sediments*, **3**, 4, 228.
- Schwartz C., Echevarria G. and Morel J.-L. (2003), Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*. *Plant and soil*, **249**, 27-35.
- Schwartz C., Gérard E., Perronnet K. and Morel J.-L. (2001), Measurement of *in situ* phytoextraction of zinc by spontaneous metallophytes growing on a former smelter site. *The Science of the Total Environment*, **279**, 215-221.
- Schwartz C., Morel J.-L., Saumier S., Whiting S. N. and Baker A. J. M. (1999), Root development of the zinc-hyperaccumulator plant *Thlaspi caerulescens* as affected by metal origin, content and localization in soil. *Plant and soil*, **208**, 103-115.
- Seaman J. C., Arey J. S. and Bertsch P. M. (2001), Immobilization of Nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality*, **30**, 460-469.
- Semlali R. M., Denaix L. and Van Oort F. *Estimation des stocks et des flux dans un Andosol jeune*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 17-32. (Un point sur...).

- Sequeira Braga M. A., Paquet H. and Begonha A. (2002), Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. *Catena*, **49**, 41-56.
- Smolders E., Brans K., Földi A. and Merckx R. (1999), Cadmium Fixation in Soils Measured by Isotopic Dilution. *Soil Science Society American Journal*, **63**, 78-85.
- Song J., Zhao F. J., Luo Y.-M., McGrath S. P. and Zhang H. (2004), Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils. *Environmental Pollution*, **128**, 307-315.
- Sposito G. *Les objectifs de la science du sol - Les défis à relever pour la science du sol - Les apports pratiques et les bienfaits de la science du sol.* **In:** A. F. p. l. E. d. Sol. 16^e congrès mondial de la science du sol, 20-26 aout 1998, Montpellier, 1998.
- Stephens S. R., Alloway B. J., Parker A., Carter J. E. and Hodson M. E. (2001), Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, **114**, 407-413.
- Sterckeman T.(2004), Caractérisation du fond géochimique en éléments en traces dans les sols issus de roches sédimentaires du Nord de la France. Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine, 249 p.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Cordier L. and Schwartz C. *Constitution d'un référentiel pédogéochimique régional: méthodologie et premiers résultats.* **In:** D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 69-89. (Un point sur...).
- Sterckeman T., Douay F., Proix N. and Fourrier H. *Contamination des sols vers la profondeur à Noyelles-Godault et Aubry.* **In:** D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 237-254. (Un point sur...).
- Sterckeman T., Perriguet J., Caël M., Schwartz C. and Morel J.-L. (2004), Applying a mechanistic model to cadmium uptake by *Zea mays* and *Thlaspi caerulescens*: consequences for the assessment on the soil quantity and capacity factors. *Plant and Soil*, **262**, 289-302.
- Strobel B. W. (2001), Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-a review. *Geoderma*, **99**, 169-198.
- Ström L., Olsson T. and Tyler G. (1994), Differences between calcifuge and acidifuge plants in root exudation of low-molecular organic acids. *Plant and Soil*, **167**, 239-245.
- Stronkhorst J., Ariese F., Van Hattum B., Postma J. F., de Kluijver M., Den Besten P. J., Bergman M. J. N., Daan R., Murk A. J. and Vethaak A. D. (2003), Environmental impact and recovery at two dumping sites for dredged material in the North Sea. *Environmental Pollution*, **124**, 17-31.
- Su D. C. and Wong J. W. C. (2003), Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International*, **29**, 895-900.

- Svete P., Milacic R. and Pihlar B. (2001), Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Quality*, **3**, 586-590.
- Szefer P., Glasby G. P., Stüben D., Kusak A., Geldon J., Berner Z., Neumann T. and Warzocha J. (1999), Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula lagoon. *Chemosphere*, **39**, 15, 2785-2798.
- Taboada T. and Garcia C. (1999), Pseudomorphic transformation of plagioclases during the weathering of granitic rocks in Galicia (NW Spain). *Catena*, **35**, 291-302.
- Taboada T. and Garcia C. (1999), Smectite formation produced by weathering in a coarse granite saprolite in Galicia (NW Spain). *Catena*, **35**, 281-290.
- Tack F. M., Callemaert O. W. and Verloo M. G. (1996), Metal solubility as a function of pH in a contaminated dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, **91**, 2, 199-208.
- Tack F. M., Singh S. P. and Verloo M. G. (1998), Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils. *Environmental Pollution*, **103**, 109-115.
- Tack F. M., Singh S. P. and Verloo M. G. (1999), Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environmental Pollution*, **106**, 107-114.
- Tang N. H. and Myers T. E. (2002), PCB removal from contaminated dredged material. *Chemosphere*, **46**, 477-484.
- Tercé M., Morel J.-L., Baize D., Bermond A., Bourgeois S., Cambier P., Gaultier J.-P., Lamy I., Mench M. J., Mocquot B. and Moisan H. *Devenir du cadmium apporté par des épandages de boues urbaines en céréaliculture intensive*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 455-469. (Un point sur...).
- Tessier D. (1994), Rôle de l'eau sur les propriétés physiques des sols. *Sécheresse*, **5**, 3, 143-150.
- Tipping E., Rieuwerts J., Pan G., Ashmore M. R., Lofts S., Hill M. T. R., Farago M. E. and Thornton I. (2003), The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, **125**, 213-225.
- Tomioka R. and Takenaka C. (2001), Differential ability of the root to change rhizosphere pH between *Chamaecyparis obtusa* sieb. (Hinoki) and *Quercus serrata* thumb. (konara) under aluminium stress. *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 1013-1018.
- Tran Y. T., Barry D. A. and Bajracharya K. (2002), Cadmium desorption in sand. *Environment International*, **28**, 493-502.
- Trolard F., Bourrié G. and Jaffrezic A. *Distribution spatiale et mobilité des ETM en région d'élevage intensif*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 183-199. (Un point sur...).

- Turner B. L. (2005), Storage-induced changes in phosphorus solubility of air-dried soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69**, 630-633.
- Ullrich S. M., Ramsey M. H. and Helios-Rybicka E. (1999), Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry*, **14**, 187-196.
- Vandecasteele B., De Vos B. and Tack F. M. G. (2002), Cadmium and zinc uptake by volunteer willow species and elder rooting in polluted dredged sediment disposal sites. *The Science of the Total Environment*, **299**, 191-205.
- Vandecasteele B., De Vos B. and Tack F. M. G. (2002), Heavy metal contents in surface soils along the Upper Scheldt river (Belgium) affected by historical upland disposal of dredged materials. *The Science of the Total Environment*, **290**, 1-14.
- Vandecasteele B., De Vos B. and Tack F. M. G. (2003), Temporal-spatial trends in heavy metal contents in sediment-derived soils along the Sea Scheldt river (Belgium). *Environmental Pollution*, **122**, 7-18.
- Vandecasteele B., Du Laing G., Quataert P. and Tack F. M. G. (2005), Differences in Cd and Zn bioaccumulation for the flood-tolerant *Salix cinerea* rooting in seasonally flooded contaminated sediments. *The Science of the Total Environment*, **341**, 251-263.
- Vandecasteele B., Meers E., Vervaeke P., De Vos B., Quataert P. and Tack F. M. G. (2005), Growth and trace metal accumulation of two *Salix* clones on sediment-derived soils with increasing contamination levels. *Chemosphere*, **58**, 995-1002.
- Vandecasteele B., Quataert P. and Tack F. M. G. (2005), The effect of hydrological regime on the metal bioavailability for the wetland plant species *Salix Cinerea*. *Environmental Pollution*, **In press**.
- Vangronsveld J., Diels L., van der Lelie D., Bierkens J., Corbisier P., Spelmans N., Adriaenssens E., Carleer R., Van Poucke L., Ruttens A., Colpaert J. and Clijster H. *Réhabilitation par immobilisation des métaux. Sites de Lommel-Maatheide (Belgique)*. **In**: D. Baize and M. Tercé. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, pp. 393-408. (Un point sur...).
- Vauléon C., Tiffreau C. and Laboudigue A. (2001), Migration des polluants métalliques: cas d'un dépôt de sédiments contaminés sur un sol non pollué. *La houille blanche*, **8**, 48-52.
- Velde B., Goffé B. and Hoellard A. (2003), Evolution of clay minerals in a chronoséquence of poldered sediments under the influence of natural pasture development. *Clays and minerals*, **51**, 2, 205-217.
- Vervaeke P., Luysaert S., Mertens J., De Vos B., Speleers L. and Lust N. (2001), Dredged sediment as a substrate for biomass production of willow trees established using the SALIMAT technique. *Biomass and Bioenergy*, **21**, 81-90.
- Vervaeke P., Luysaert S., Mertens J., Meers E., Tack F. M. G. and Lust N. (2003), Phytoremediation projects of willow stands on contaminated sediment: a field trial. *Environmental Pollution*, **126**, 275-282.

- Wang X. F. and Zhou Q.-X. (2005), Ecotoxicological effects of cadmium on three ornamental plants. *Chemosphere*, **60**, 16-21.
- Wang Z., Göttlein A. and Bartonnek G. (2001), Effects of growing roots of Norway spruce (*Picea abies* L. Karst.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) on rhizosphere soil solution chemistry. *Journal of Plant Nutriment and Soil Science*, **164**, 35-41.
- Wang Z., Shan X.-Q. and Zhang S.-Z. (2002), Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, **46**, 1163-1171.
- Wedepohl K. H. (1995), The composition of the continental crust. *Geochimica and cosmochimica acta*, **59**, 7, 1217-1232.
- Wen X. and Allen H. E. (1999), Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *The Science of the Total Environment*, **227**, 101-108.
- Wenzel W. W., Bunkowski M., Puschenreiter M. and Horak O. (2003), Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environmental Pollution*, **123**, 131-138.
- Wu Q. T., Morel J.-L. and Guckert A. (1989), Influence de la forme de l'azote combiné sur le transfert sol-plante du cadmium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **309**, III, 215-220.
- Wu Q.-T., Xu Z., Meng Q., Gerard E. and Morel J.-L. (2004), Characterization of cadmium desorption in soils and its relationship to plant uptake and cadmium leaching. *Plant and Soil*, **258**, 217-226.
- Xia K., Bleam W. and Helmke P. A. (1997), Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica and cosmochimica acta*, **61**, 11, 2223-2235.
- Xia K., Bleam W. and Helmke P. A. (1997), Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica and cosmochimica acta*, **61**, 11, 2211-2221.
- Xu R. K. and Coventry D. R. (2003), Soil pH changes associated with lupin and wheat plant materials incorporated in a red-brown earth soil. *Plant and Soil*, **250**, 113 - 119.
- Yong R. N. and Phadungchewit Y. (1993), pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, **30**, 821-833.
- Zhang M. K., He Z. L., Stoffella P. J., Calvert D. V., Yang X. and Sime P. L. (2003), Concentrations and solubility of heavy metals in muck sediments from the St. Lucie Estuary, U.S.A. *Environmental Geology*, **44**, 1-7.
- Zhao Z.-Q., Zhu Y.-G., Li H.-Y., Smith S. E. and Smith F. A. (2003), Effects of forms and rates of potassium fertilizers on cadmium uptake by two cultivars of spring wheat (*Triticum aestivum*, L.). *Environment International*, **29**, 973-978.
- Zikeli S., Kastler M. and Jahn R. (2005), Classification of anthrosols with vitric/andic properties derived from lignite ash. *Geoderma*, **124**, 253-265.

Zornoza P., Vasquez S., Esteban E., Fernandez-Pascual M. and Carpena R. (2002), Cadmium-stress in nodulated white lupin : strategies to avoid toxicity. *Plant Physiology and Biochemistry*, **40**, 1003-1009.

Annexe

Caractéristiques du site A (Aigues Mortes - 34)

Localisation du site

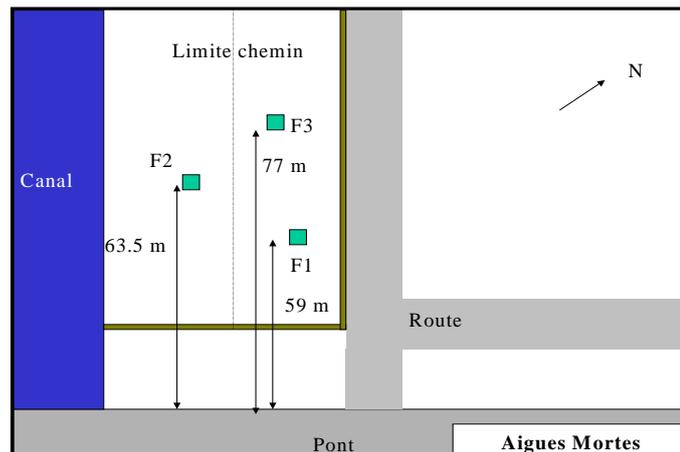


- Derniers dépôts effectués en 2001 et 2002
- Sédiment du canal du Rhône à Sète
- Gestion : matériaux évacués après une période de stockage fonction des besoins
- Site de 1,4 hectare

Vue générale du site (22/04/03):



Localisation des fosses :



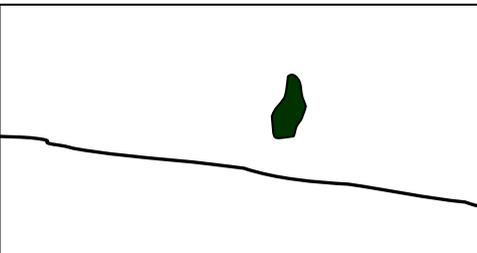
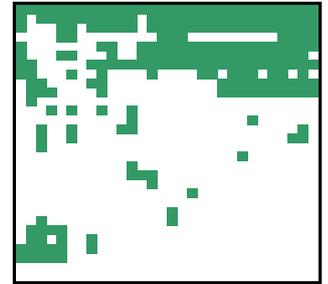
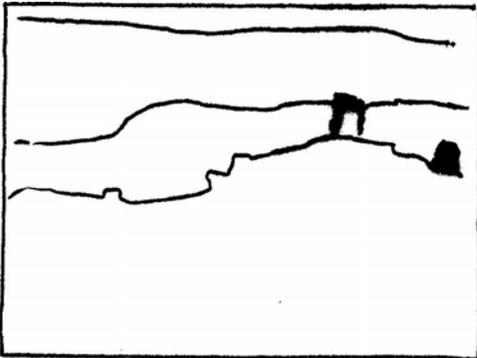
Fosse 1(AM1) (schéma et photo)



0-20 cm : texture argileuse - structure grumeleuse - peu compact - teinte brun-jaune grisâtre (10 YR 6/2) - très forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (10%)

20-70 cm : texture argileuse - structure massive-meuble - teinte gris (7.5 Y 6/2) - forte effervescence à HCl - tâche blanche d'hydromorphisme - peu d'éléments grossiers (9%)

Fosse 2 (AM2)(schéma, photo et profil racinaire)

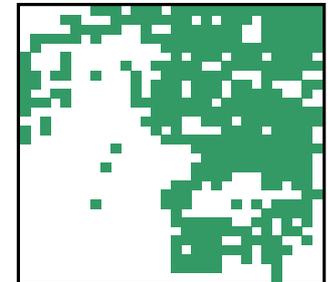
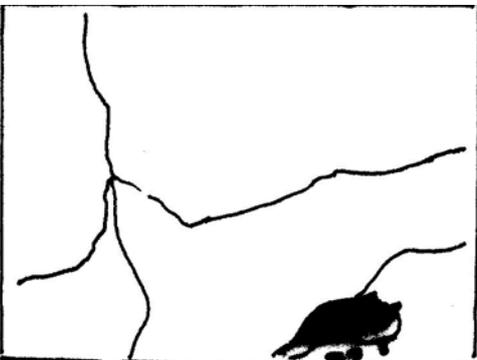


0-20 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte gris (7.5 YR 6/1) - très forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (12%)

20-90 cm : structure grumeleuse - peu compact - très forte effervescence à HCl - tâche rouille d'hydromorphisme inclusion matériaux de l'horizon inférieur

90-120 cm : structure massive - peu compact - teinte jaune grisâtre (2.5 Y 6/2) - très forte effervescence à HCl

Fosse 3 (AM3) (schéma, photo et profil racinaire)



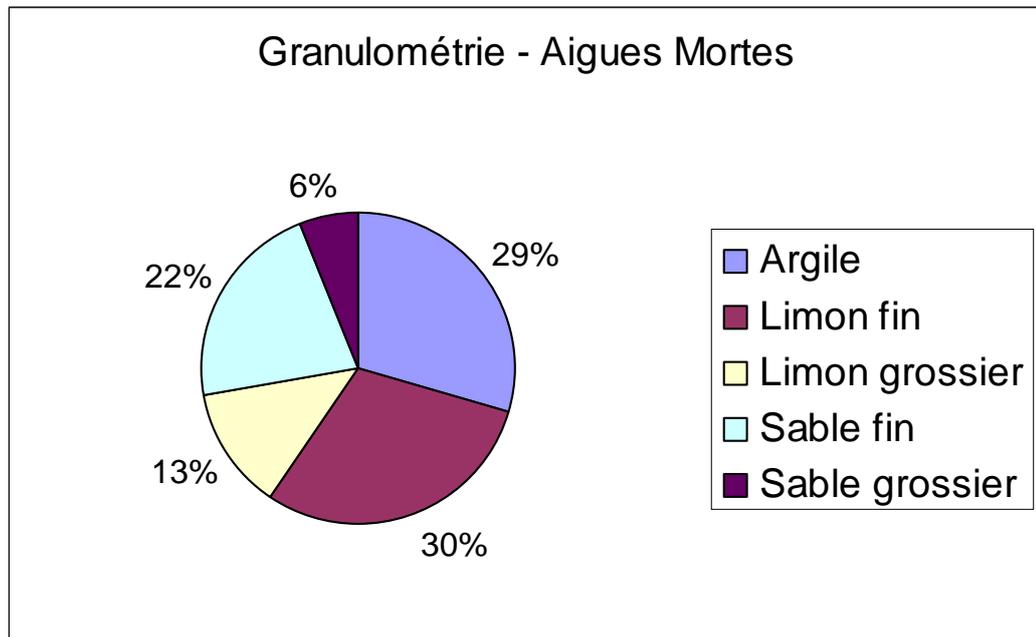
0-40 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte brune jaune-grise - très forte effervescence à HCl - éléments grossiers : 18% (coquillages et cailloux) - tâches noires 30% de même nature que l'horizon 3 en forme de langue

0-60/70 cm : structure massive - peu compact - teinte grayish-olive - très forte effervescence à HCl - éléments grossiers : 9% (coquillages et cailloux)

60/70-110 cm : structure massive - meuble - teinte grise - très forte effervescence à HCl - éléments grossiers : 10% (coquillages et cailloux)

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 55,18 | 1,34 | 41,18 | 8,3 | 346 | 0,108 | 4,17 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobaltihexamine (en cmol+.kg ⁻¹) | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|-------|------|-----|-------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 16,4 | 18,06 | 7,71 | 1,4 | 13,63 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 22300 | 44400 | 54,1 | 0,97 | 53,1 | 43,2 | 24,7 | 106,6 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce |
|----------------|------------------------|
| Chenopodiaceés | <i>Chenopodium</i> sp. |

Caractéristiques du site B (Atton - 54)

Localisation du site

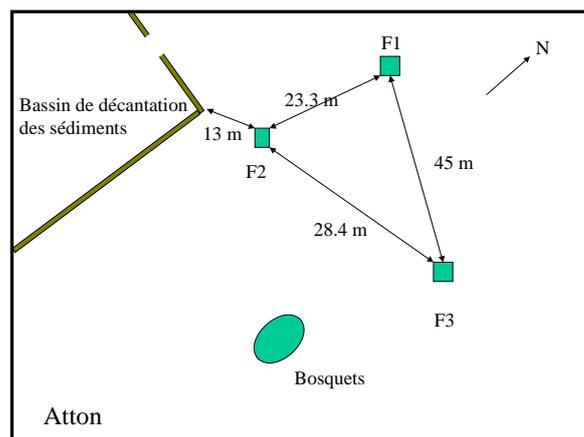


- Situé à Blenod les Ponts à Mousson
- Dernier dépôt effectué en 2002
- Sédiments utilisés en couche végétale sur un dépôt de cendres volantes
- Site de 10 hectares

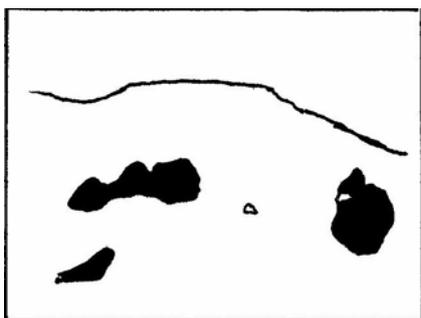
Vue générale du site (05/05/03):



Localisation des fosses :



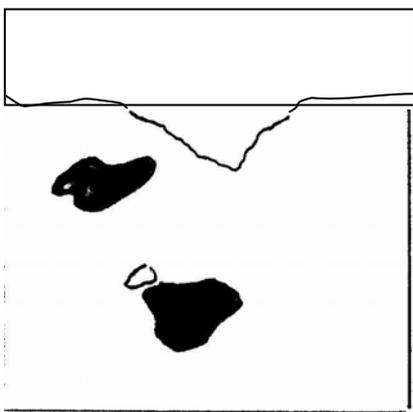
Fosse 1 (At1) (schéma, photo et profil racinaire)



0-15 cm : structure grumeleuse - compact – teinte brune (7.5 YR 5/3) – faible effervescence à HCl – quelques éléments grossiers (37%)

15-65 cm : structure massive – compact – teinte brune, noire (10 YR 5/3) - faible effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (12%) – tâches noires de réduction

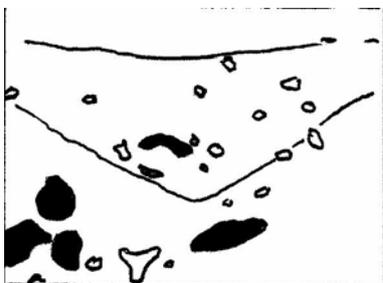
Fosse 2 (At2) (schéma et photo)



0-20 cm : structure polyédrique – très compact – teinte brune grisâtre (10 YR 5/2) – faible effervescence à HCl – quelques éléments grossiers (28%)

20-60 cm : structure grumeleuse – très compact – teinte brune, noire (10 YR 5/3) – effervescence à HCl – quelques éléments grossiers (26%) – tâches noires de réduction

Fosse 3 (At3) (schéma, photo et profil racinaire)

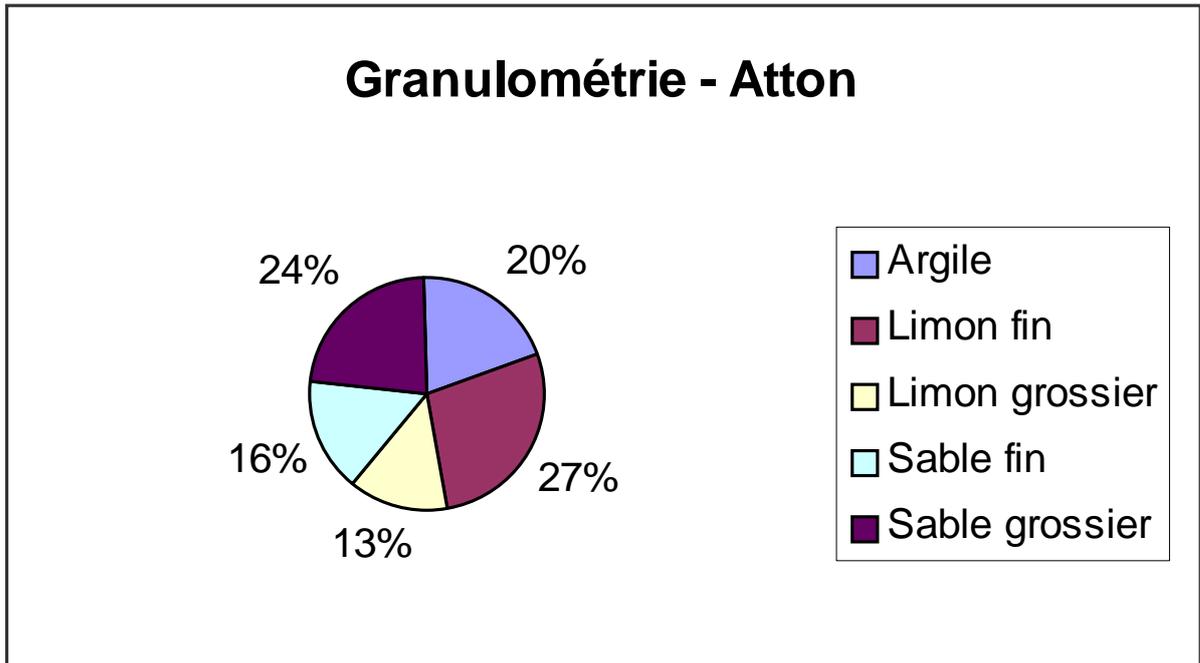


0-10 cm : structure grumeleuse – très compact - teinte brune noire (10 YR 4/3) – faible effervescence à HCl – quelques éléments grossiers (25%)

10-60cm : structure grumeleuse – très compact - teinte grise brune (2.5 Y 5/3) – effervescence à HCl – présence de cailloux (37%) – tâches plus sombres.

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 33,3 | 1,54 | 21,62 | 7,9 | 58 | 0,286 | 0,47 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobaltihexammine en cmol+.kg ⁻¹ | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|-------|------|-----|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 16,6 | 15,91 | 1,42 | 0,3 | 0,12 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 51800 | 84600 | 734,4 | 3,59 | 130,9 | 147,6 | 88,5 | 963,5 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|-----------------|------------------------------|--------------------------------|
| Asteracées | <i>Eupatorium cannabinum</i> | Eupatoire à feuille de chanvre |
| Asteracées | <i>Matricaire</i> sp. | |
| Boraginacées | <i>Myosotis</i> sp. | |
| Brassicacées | <i>Cardaminopsis</i> sp. | |
| Caryophyllacées | <i>Arenaria</i> sp. | |
| Caryophyllacées | <i>Minuartié</i> sp. | |
| Lythracées | <i>Lythrum salicaria</i> | salicaire |
| Renonculacées | <i>Ranunculus</i> sp. | |
| Rubiaceées | <i>Galium</i> sp. | |

Caractéristiques du site C (Auby - 59)

Localisation du site

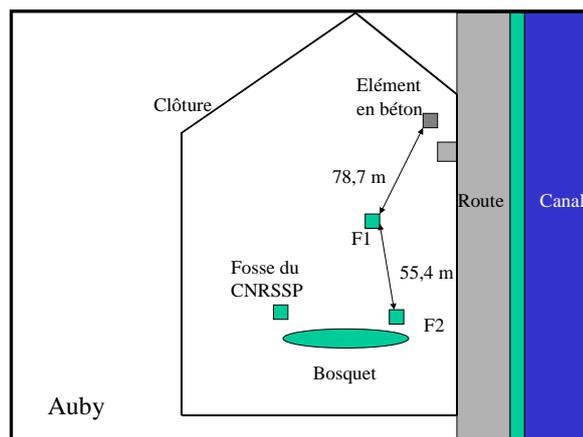


- 120 000 m³
- Site de 11,5 hectares
- Dernier dépôt effectué en 1980
- Proche d'une fonderie de métaux non ferreux

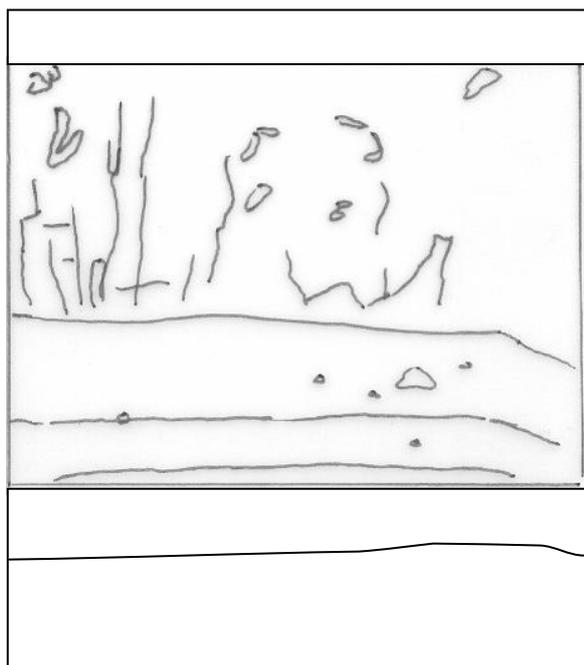
Vue générale du site (15/05/03):



Localisation des fosses :



Fosse 1(Au1)



0-60 cm : texture argilolimoneuse (avec grains de quartz) – structure grumeleuse (et polyédrique au niveau macroscopique) – compact – teinte jaune sombre (2,5 Y 6/3) – faible réaction à HCl – peu d'éléments grossiers (10%) – tâches rédox couleur rouille

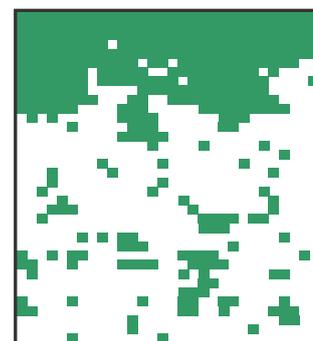
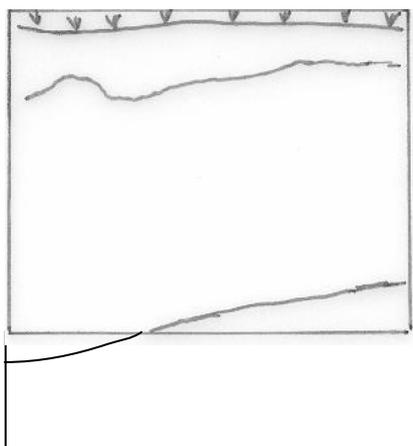
60-80 cm : texture limonosableuse – structure grumeleuse – compact - teinte orangée (7,5 YR 6/6) – pas de réaction à HCl – présence d'éléments grossiers (38%) (cailloux de concassage)

80-90 cm : texture limonosableuse – structure grumeleuse – peu compact - teinte jaune sombre (2,5 Y 6/3) – faible réaction à HCl – présence d'élément grossiers (29%) (cailloux) - tâches rédox couleur rouille

90-110 cm : texture argileuse – structure lité massive – compact - teinte grise lumineuse (7.5 Y 8/1) – forte réaction à HCl – peu d'éléments grossiers (12%) - tâches rédox couleur rouille

110-130 cm : texture sableuse – structure lité particulière – compact - teinte grise jaunâtre (2,5 Y 5/3) – faible réaction à HCl – très peu d'éléments grossiers (2%)

Fosse 2 (Au2)



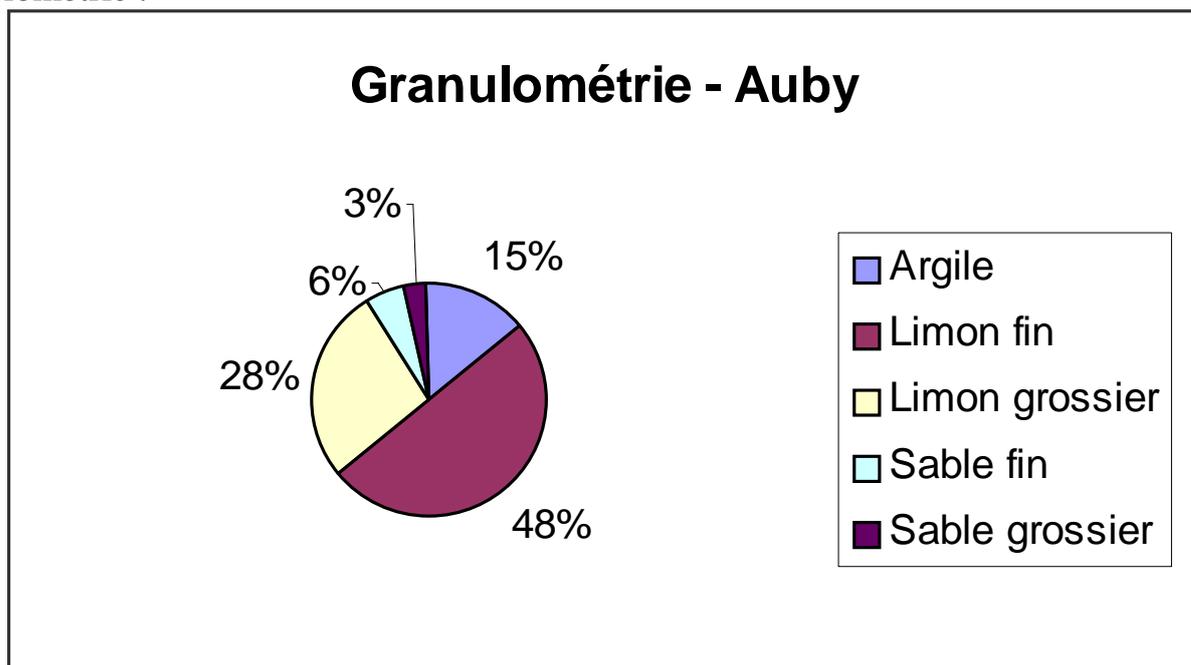
0-20 cm : texture argilo-limoneuse - structure litée (polyédrique au niveau macroscopique) – compact – teinte grise olive (5 Y 6/2) – effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (13%)

20-40 cm : texture argilo-limoneuse - structure litée – compact – teinte grise jaunâtre (2.5 Y 6/1) – faible effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (15%) (fragments de briques)

40-80 cm (jusqu'à 120 cm à la tarière) : texture sablo-limoneuse – structure grumeleuse – compact - faible effervescence à HCl

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 80,89 | 2,07 | 39,08 | 7 | 177 | 0,155 | 2,06 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobaltihexammine en cmol+.kg ⁻¹ | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|------|-----|------|------|-------|-------|-------|--------------------------------|------|--------|--------|-------|-------|------|-------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 13,8 | 28,6 | 0,6 | 0,23 | 0,05 | <0,02 | <0,01 | 0.025 | 42800 | 3000 | 114013 | 5669,4 | 104,7 | 437,7 | 32,8 | 76198 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|----------------|----------------------------|---------------------|
| Brassicacées | <i>Arabidopsis</i> sp. | |
| Caprifoliacées | <i>Sambucus</i> sp. | |
| Cornacé | <i>Cornus mas</i> | cornouiller mâle |
| Cornacé | <i>Cornus sanguinea</i> | cornouiller sanguin |
| Papilionacées | <i>Robinia pseudacacia</i> | robinier |
| Salicacées | <i>Salix</i> sp. | |
| Urticacées | <i>Urtica</i> sp. | |

Caractéristiques du site E (Carnon - 34)

Localisation du site

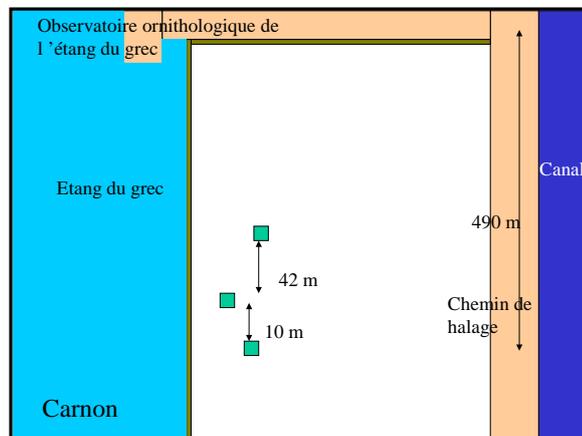


- Dernier dépôts effectués en 1993
- Sites en train d'être évacué
- Site de 3 hectares

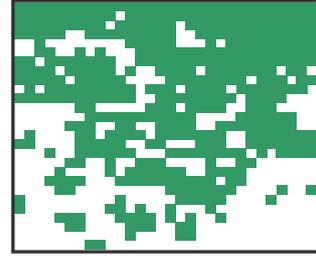
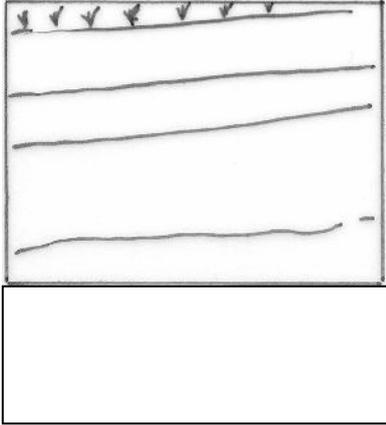
Vue générale du site (26/04/03):



Localisation des fosses :



Fosse 1 (Ca1)



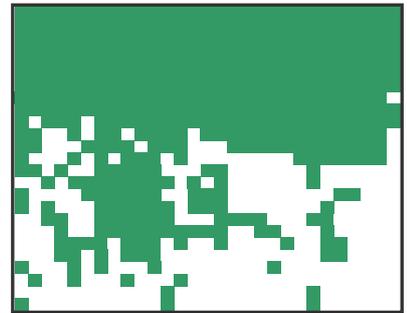
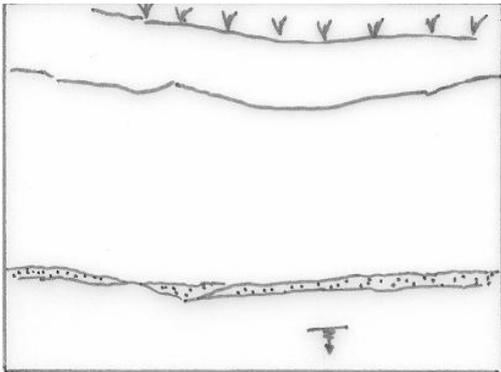
0-15/20 cm : structure grumeleuse – meuble – teinte brune grisâtre (5 YR 6/2) – effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (8%)

15/20-25/30 cm : structure grumeleuse – peu compact – teinte grise brunâtre (10 YR 6/1) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (6%)

25/30-40/50 cm : structure polyédrique – compact – teinte grise brunâtre (10 YR 6/1) – effervescence à HCl – présence d'éléments grossiers (23%)

40/50-75 cm : structure polyédrique/massive – compact – teint olive grisâtre (5 Y 6/2) – effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (29%) – eau à 65 cm

Fosse 2 (Ca2)



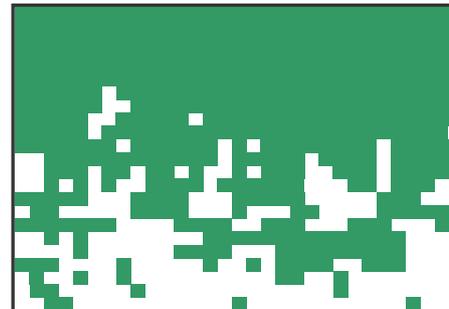
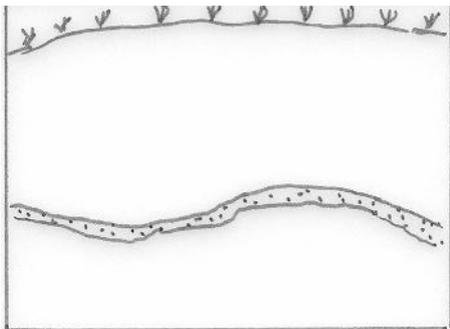
0-10 cm : structure particulière – meuble – teinte grise (5 Y 5/1) – effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (9%)

10-60 cm : structure massive – peu compact – teinte olive grisâtre (5 Y 5/2) - effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (12%)

60-65 structure particulière – peu compact – teinte grise jaunâtre (2.5 Y 6/1) – forte effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (10%)

65-80 structure massive – compact - effervescence à HCl – eau à 75 cm

Fosse 3 (Ca3)



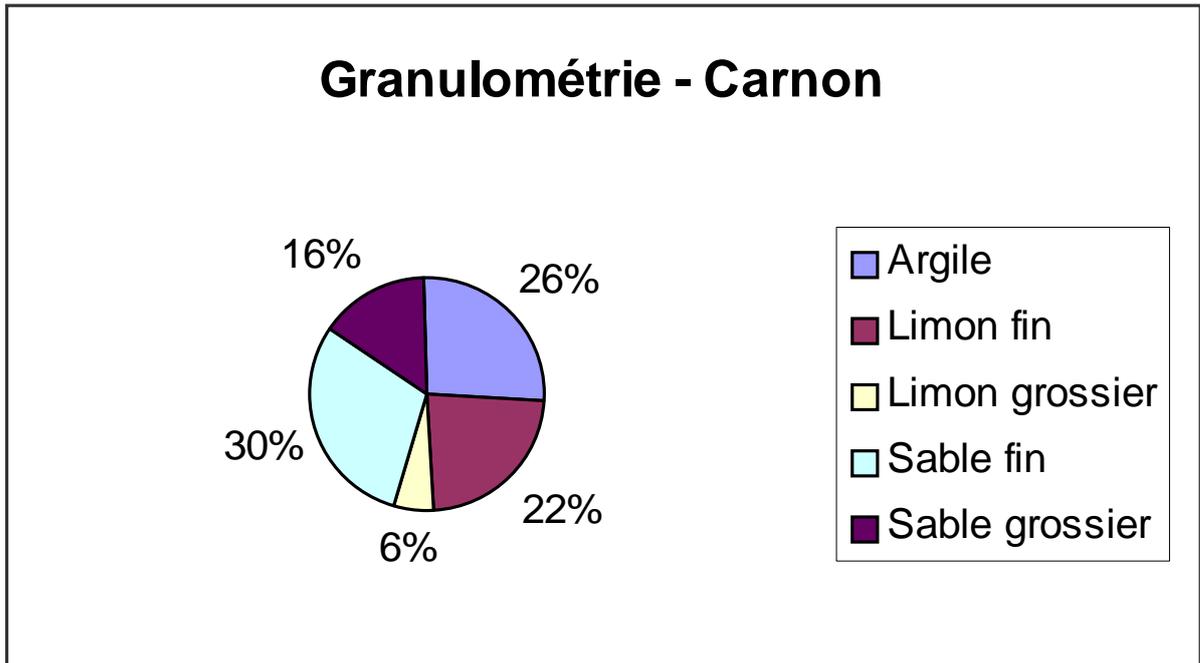
0-30 cm : structure massive – peu compact – teinte brune grisâtre (7,5 YR 5/2) – forte effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (13%)

30-40 cm : structure particulière - peu compact – teinte grise sombre jaunâtre (2,5 Y 5/2) - forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (11%)

40-60 cm : structure massive - peu compact – teinte grise jaunâtre (2,5 Y 6/1) - forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (15%) – eau à 60 cm

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 74,35 | 3,91 | 19,02 | 9 | 346 | 0,311 | 0.51 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobaltihexammine en cmol+.kg ⁻¹ | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|----|------|------|------|------|-------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 19,4 | 10,72 | 4,62 | 2,08 | 3,15 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 16100 | 37100 | 67 | 2,52 | 41,3 | 31,3 | 18,3 | 117,2 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|----------------|--------------------------------|-------------|
| Asteracées | <i>Matricaire</i> sp. | |
| Brassicacées | <i>Brassica napus oleifera</i> | colza |
| Chenopodiacées | <i>Salicornia</i> sp. | salicorne |
| Onagraceae | <i>Epilobium hirsutum</i> | |
| Poacées | <i>Hordeum</i> sp. | orge |
| Rubiacées | <i>Galium</i> sp. | |

Caractéristiques du site F (Courrière - 62)

Localisation du site

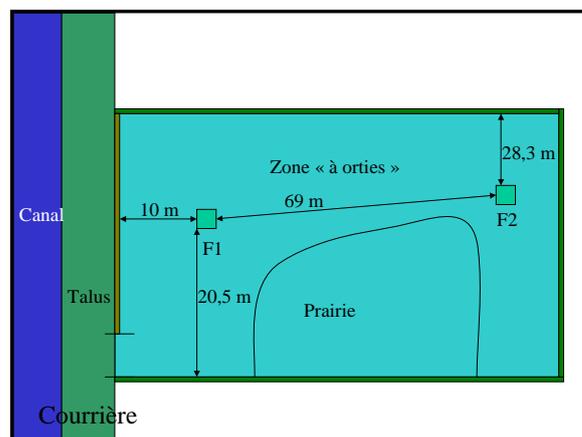


- Dernier dépôt effectué en 1998
- Sédiment provenant du canal de Lens
- Site de 8,3 hectares

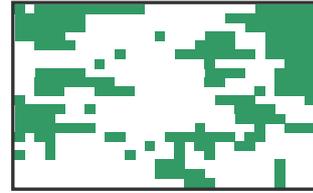
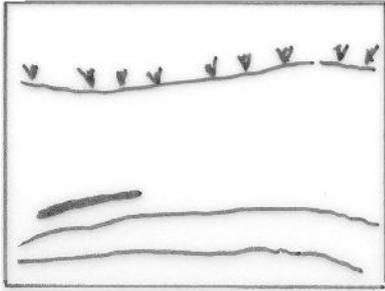
Vue générale du site (14/05/03):



Localisation des fosses :



Fosse 1(Co1)

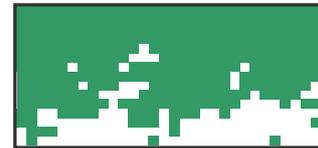
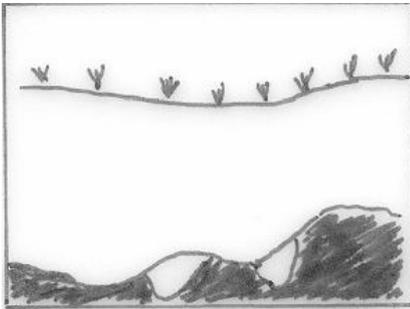


0-30 cm : texture limono-argileuse – structure grumeleuse – meuble – teinte brune grisâtre et jaunâtre (10 YR 4/2) – faible effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (6%)

30-40 cm : horizon de transition, mélange des horizons 1 et 3

40-60 cm : texture argileuse – structure massive – peu compact – sol en place sous jacent au dépôt

Fosse 2 (Co2)

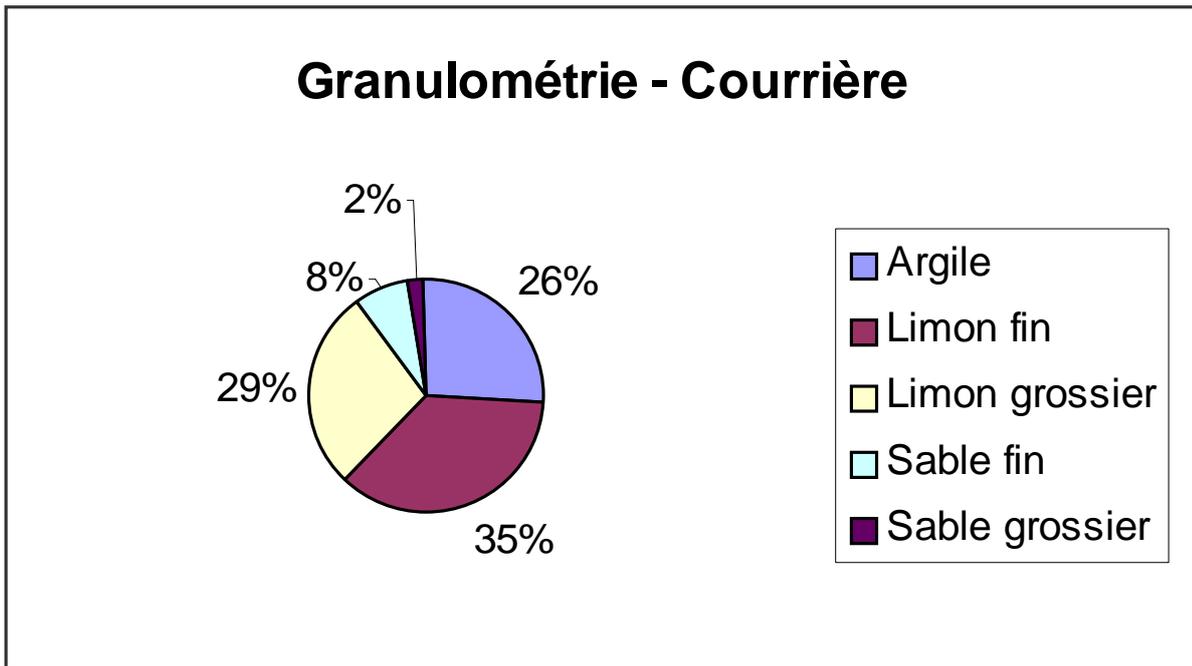


0-40 cm : texture limono-argileuse – structure grumeleuse – meuble – teinte grise brunâtre (5 YR 4/1) – effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (9%)

40-60 cm : texture argileuse – structure massive – meuble – effervescence à HCl – eau à 60 cm

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 111,56 | 6,82 | 16,36 | 7,2 | 120 | 0,479 | 1,89 |

Extractions chimiques :

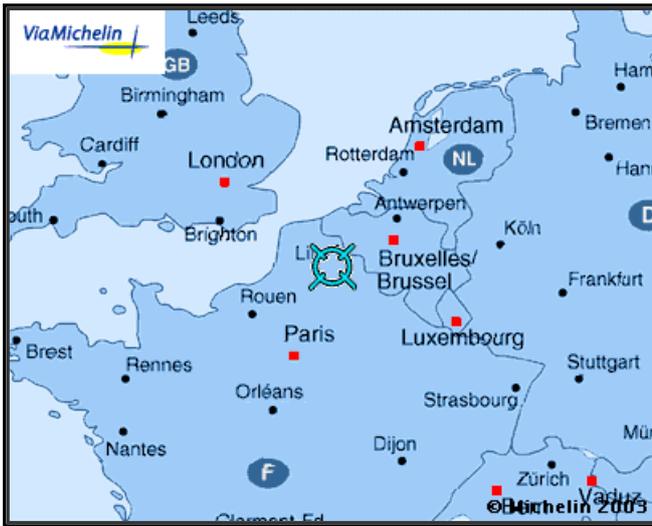
| Avec la cobaltihexammine en cmol+.kg ⁻¹ | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 23,6 | 39,06 | 0,78 | 0,38 | 0,12 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 24800 | 43800 | 431,9 | 7,02 | 79,9 | 567,1 | 47,2 | 1753 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|----------------|--------------------------|---------------------|
| Boraginacées | <i>Myosotis</i> sp. | |
| Chenopodiacées | <i>Chenopodium</i> sp. | |
| Lythracéae | <i>Lythrum salicaria</i> | salicaire |
| Rosacées | <i>Potentilla</i> sp. | |
| Rubiacées | <i>Galium aparine</i> | gaillet gratteron |
| Salicacées | <i>Salix</i> sp. | |
| Solanacée | <i>Solanum dulcamara</i> | morelle douce amère |
| Sparganiacées | <i>Sparganium</i> sp. | |
| Urticacées | <i>Urtica</i> sp. | |

Caractéristique du site G (Flers en Escrebieux - 59)

Localisation du site

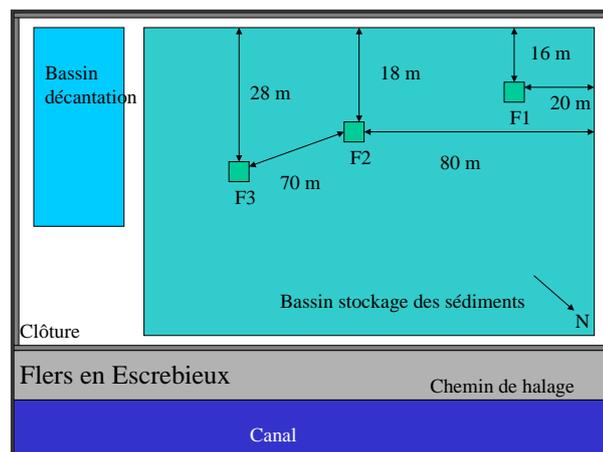


- Dernier dépôts effectué en 2001
- 60 000 m³ provenant de la Scarpe moyenne
- Site de 4,5 hectares

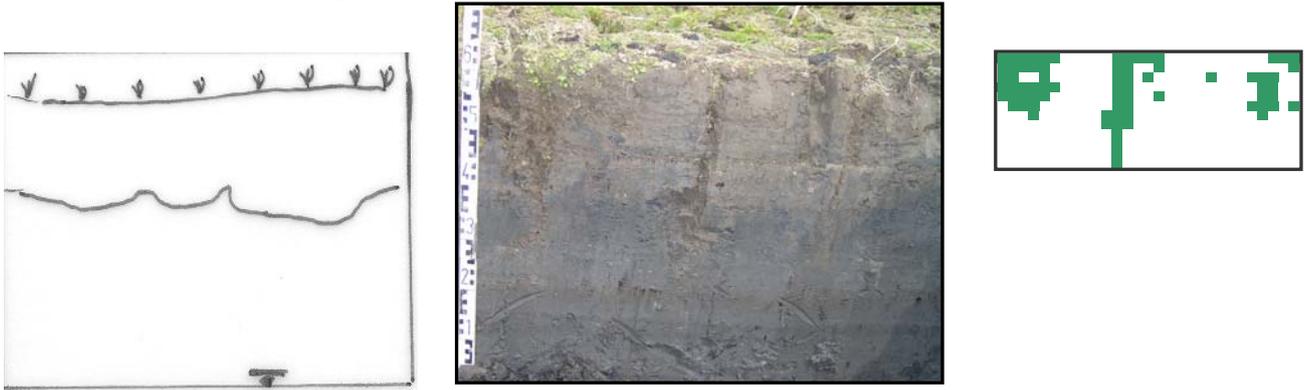
Vue générale du site (14-05-03):



Localisation des fosses :



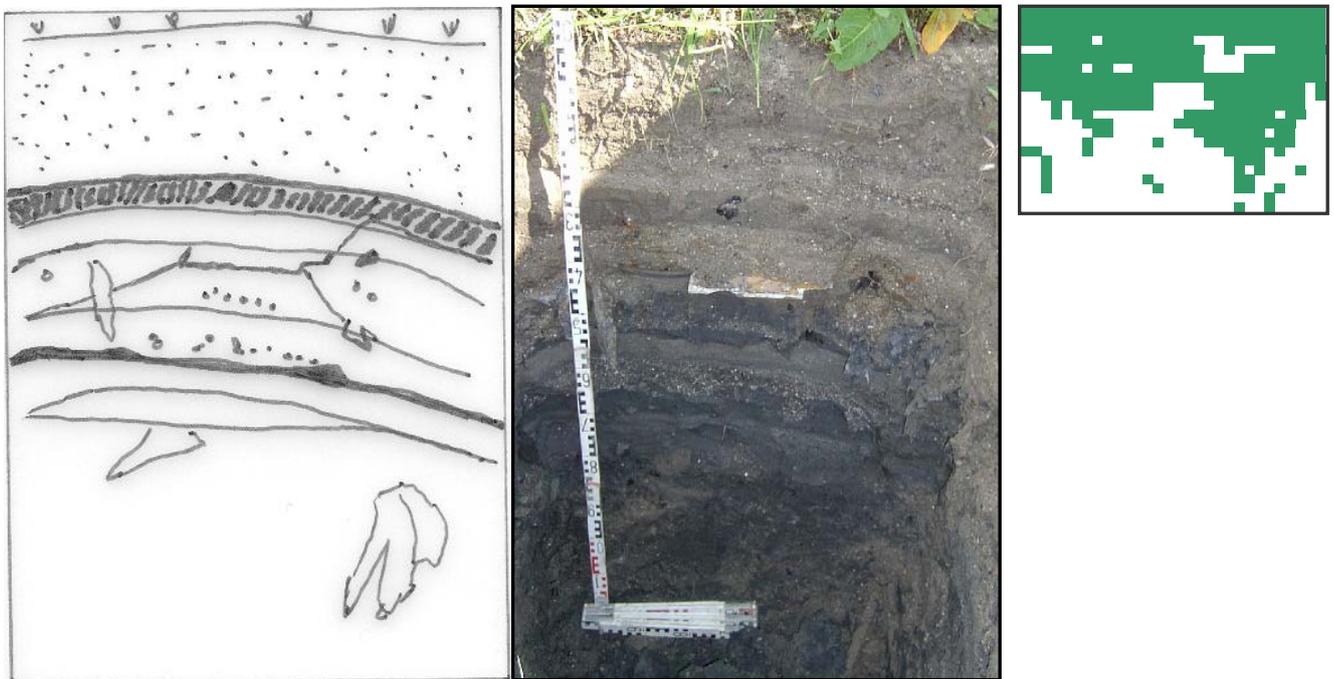
Fosse 1(F1) (schéma, photos et profil racinaire)



0-20 cm : texture argilo-limoneuse – structure grumeleuse – meuble – teinte grise brunâtre (7,5 YR 6/1) – faible effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (5%)

20-60 cm : texture limono-argileuse – structure massive – meuble – teinte olive grisâtre (5 Y 5/2) - faible effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (9%) – eau à 60 cm

Fosse 2 (F2) (schéma, photos et profil racinaire)



0-30 cm : texture sablo-limoneuse – structure particulière – meuble – teinte brune grisâtre (5 YR 6/2) – effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (8%) (coquilles de moules)

30-40 cm : texture limono-sableuse – structure grumeleuse – meuble – teinte grisâtre brune jaunâtre (10 YR 5/2) – forte effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (9%)

40-70 cm : texture sablo-limoneuse – structure grumeleuse – meuble – teinte grise brunâtre (7,5 YR 6/1) - effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (15%) (coquilles)

70-120 cm (+ 60 cm à la tarière) : texture argilo-limoneuse – structure massive – meuble – teinte grise brunâtre (10 YR 6/1) – faible effervescence à HCl – présence d'éléments grossiers (34%)

Fosse 3 (F3) (schéma, photos et profil racinaire)

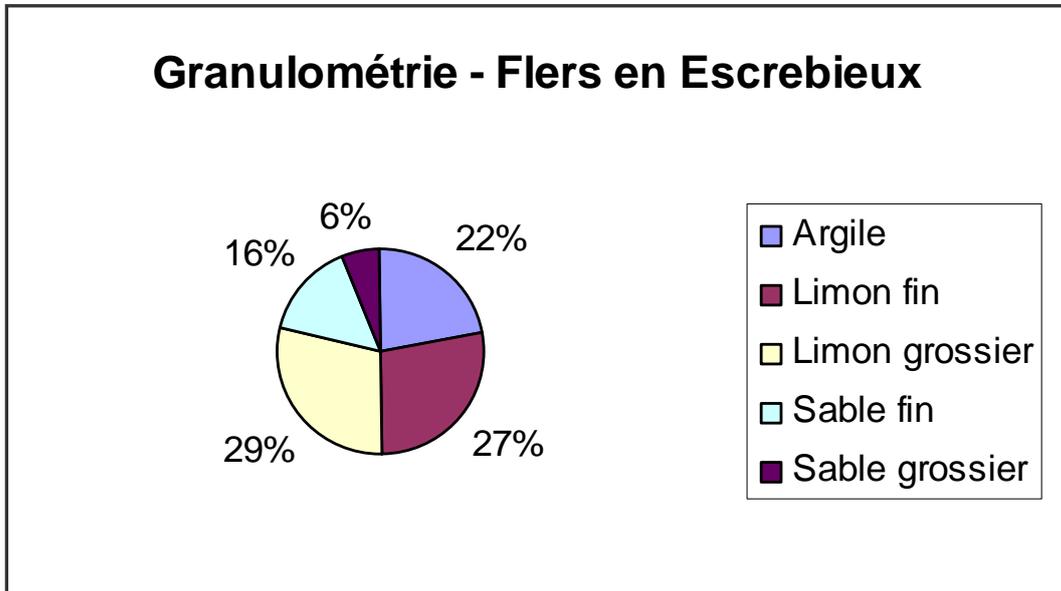


0-70 cm : texture limoneuse – structure litée – compact – teinte grise (5 Y 6/1) – peu d'éléments grossiers (7%)

70-120 cm : texture argilo-limoneuse – structure massive – meuble – teinte gris brunâtre (5 YR 5/1) – présence d'éléments grossiers (28%)

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 96,2 | 2,7 | 35,6 | 7,8 | 199,0 | 0,23 | 0,7 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobaltihexammine (cmol+.kg ⁻¹) | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|------|-----|-----|-----|-------|-------|--------|--------------------------------|------|-------|-----|------|-------|------|--------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 16,6 | 19,1 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 19,5 | 38,8 | 359,7 | 3,7 | 62,7 | 200,0 | 36,5 | 1137,6 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|----------------|--------------------------|---------------------|
| Astéracées | <i>Arctium</i> sp. | Bardane |
| Astéracées | <i>Tusilage farfara</i> | |
| Buddlejaceés | <i>Buddleja davidii</i> | Arbre aux papillons |
| Chenopodiacées | <i>Rumex</i> sp. | |
| Cyperacé | <i>Carex paniculata</i> | |
| Equisetacées | <i>Equisetum arvense</i> | Prêles |
| Lythracées | <i>Lythrum salicaria</i> | Salicaire |
| Rubiaceés | <i>Galium aparine</i> | Gaillet gratteron |
| Salicacées | <i>Salix</i> sp. | Saule |
| Typhacé | <i>Typha latifolia</i> | |
| Urticacées | <i>Urtica</i> sp. | Ortie |

Caractéristiques du site H (Lerouville – 55)

Localisation du site

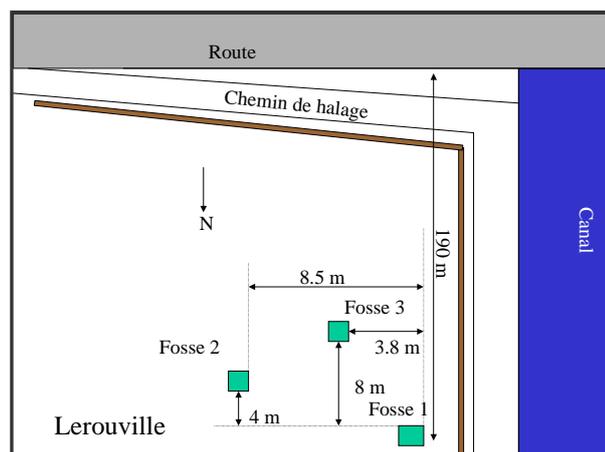


- Derniers dépôts effectués en 1995 et 1996
- Sédiment du port de Lerouville
- Dragage à al pelle mécanique
- Une partie des sédiments déjà évacués
- Site de 0,01 hectare

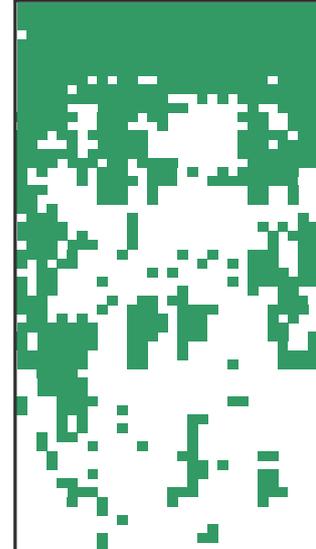
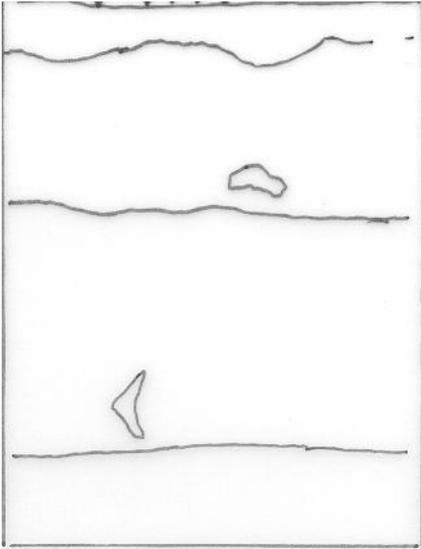
Vue générale du site (mai 03):



Localisation des fosses :



Fosse 1(Le1) (schéma, photos et profil racinaire)



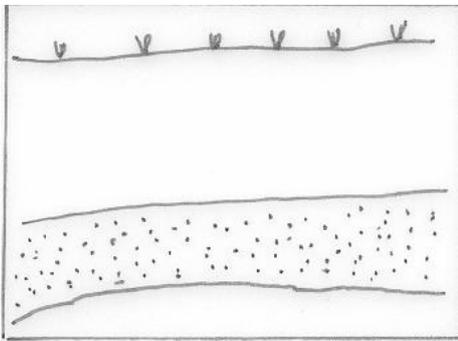
0-13 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte brune (7,5 YR 5/3) - forte effervescence à HCl - forte présence d'éléments grossiers (60%)

13-48 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte orange jaunâtre (10 YR 6/3) - forte effervescence à HCl - forte présence d'éléments grossiers (43%) - inclusion : structure polyédrique, texture sableuse, forte effervescence à HCl, éléments grossiers 69%

48-93 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte brune terne (7,5 YR 5/4) - forte effervescence à HCl - forte présence d'éléments grossiers (40%) - inclusion : structure massive, texture argileuse, peu compact, forte effervescence à HCl, peu d'éléments grossiers (15%) et structure massive, texture argileuse, peu compact, forte effervescence à HCl, présence d'éléments grossiers (35%)

93-140 cm : structure polyédrique - teinte brune terne (7,5 YR 6/3) - forte effervescence à HCl - forte présence d'éléments grossiers (47%)

Fosse 2(Le2) (schéma, photos et profil racinaire)

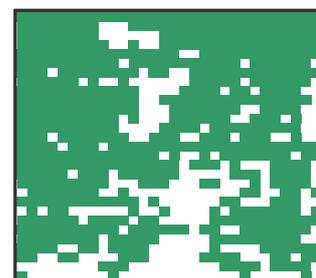
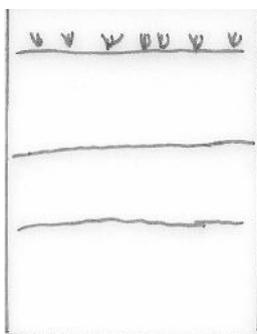


0-30 cm : texture argilo-limoneuse - structure grumeleuse - meuble - teinte brune jaunâtre (10 YR 5/3) - très forte effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (26%) - inclusion noire argileuse

30-55 cm : texture sableuse - structure particulière - très compact - teinte grise lumineuse (10 YR 8/2) - très forte effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (39%)

55-60 cm : texture argileuse - structure grumeleuse - très compact - teinte brune jaunâtre (10 YR 5/6) - forte effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (38%)

Fosse 3(Le3) (schéma, photos et profil racinaire)



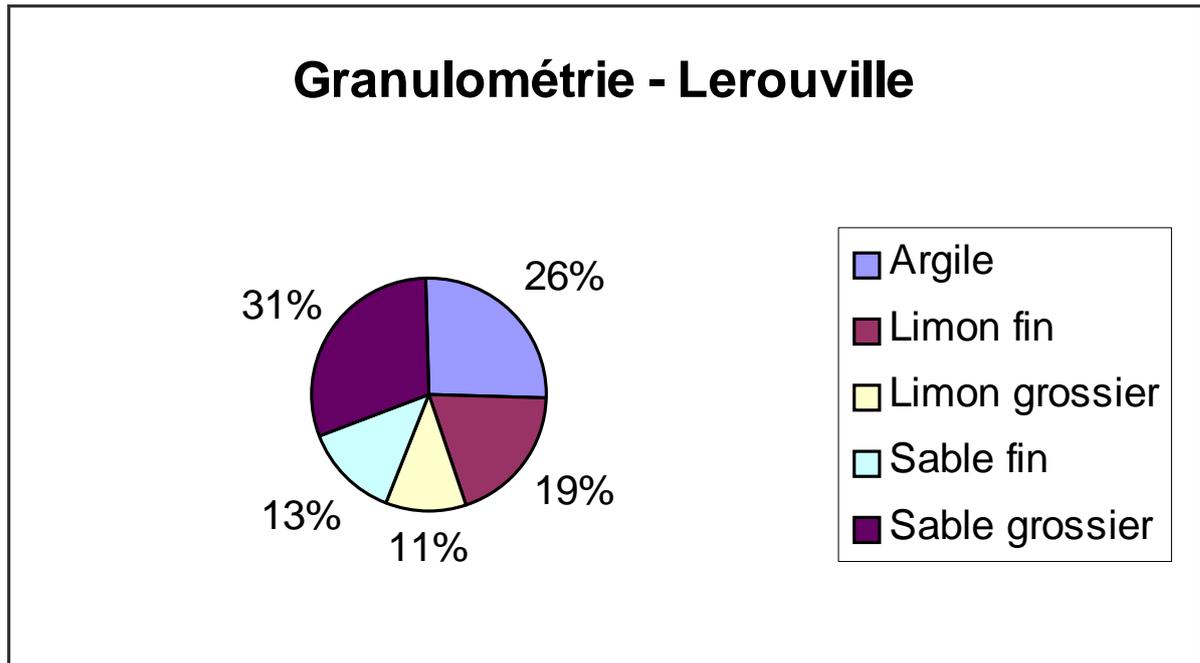
0-25/30 cm : texture limono-argileuse - structure grumeleuse - meuble - teinte brune jaunâtre (10 YR 4/3) - effervescence à HCl - Présence d'éléments grossiers (33%) - inclusion : texture argileuse, structure massive, peu compact, teinte jaune grisâtre (2,5 Y 5/2) - présence d'éléments grossiers (29%)

25/30-60 cm : texture limono-argileuse - structure grumeleuse - peu compact - teinte brune jaunâtre (10 YR 5/4) - forte effervescence à HCl - forte présence d'éléments grossiers (44%)

60-80 cm : texture sableuse - structure particulaire - très compact - teinte grise lumineuse (10 YR 8/2) - effervescence à HCl - forte présence d'éléments grossiers (43%)

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 93,38 | 2,74 | 34,08 | 8,2 | 514 | 0,09 | 0,17 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobalthexammine en cmol+.kg ⁻¹ | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|---|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|------|-----|------|------|------|-------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 23,1 | 21,21 | 0,99 | 0,42 | 0,03 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 24800 | 37200 | 39,3 | 1,1 | 48,9 | 35,4 | 26,9 | 158,3 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|-----------------|------------------------------|--------------------------------|
| Asteracées | <i>Eupatorium cannabinum</i> | Eupatoire à feuille de chanvre |
| Asteracées | <i>Pétasites</i> sp. | |
| Asteracées | <i>Tanacetum corymbosum</i> | tanaisie |
| Caryophyllacées | <i>Lichnis</i> | |
| Caryophyllacées | <i>Silene latifolia</i> | |
| Convolvulacées | <i>Convolvulus</i> sp. | Lyseron |
| Corylacées | <i>Corylus avellana</i> | noisetier |
| Cyperacées | <i>Carex</i> sp. | |
| Dipsacées | <i>Dipsacum fullonum</i> | cabaret des oiseaux ou cardere |
| Géraniacées | <i>Geranium pyrenaicum</i> | |

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|---------------|------------------------------|--------------------------------|
| Iridées | <i>Iris pseudacorus</i> | iris jaune |
| Labiacées | <i>Glechoma hederacea</i> | |
| Lythracées | <i>Lythrum salicaria</i> | salicaire |
| Ombellifères | <i>Eraclum spondilium</i> | Berce spondile ou patte d'ours |
| Polygonacées | <i>Rumex sp.</i> | |
| Rosacées | <i>Phillipandula ulmeria</i> | Reine des prés |
| Rosacées | <i>Rubus sp.</i> | |
| Rubiacées | <i>Galium aparine</i> | gaillet gratteron |
| Rubiacées | <i>Galium sp.</i> | |
| Salicacées | <i>Populus tremula</i> | tremble |
| Salicacées | <i>Salix sp.</i> | |
| Urticacées | <i>Urtica sp.</i> | |
| | Chardon | 1 composé type chardon |
| Valerianacées | <i>Valerianella carinata</i> | |

Caractéristiques du site I (Lunel - 34)

Localisation du site

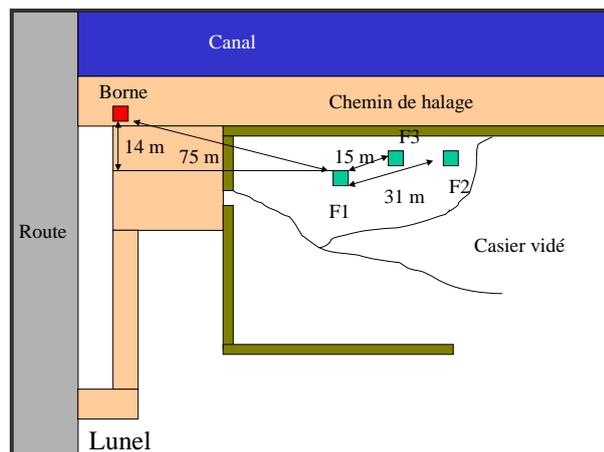


- Dernier dépôt effectué en 1997
- Site de 5,5 hectares

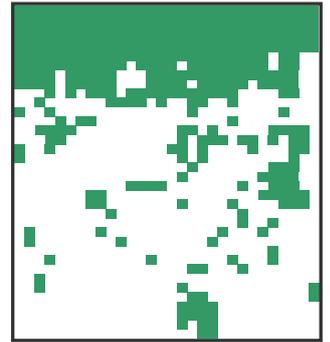
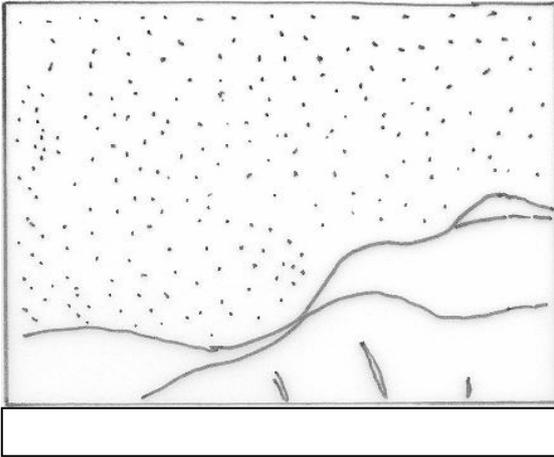
Vue générale du site (25/04/03):



Localisation des fosses :



Fosse 1(Lu1) (schéma, photo et profil racinaire)

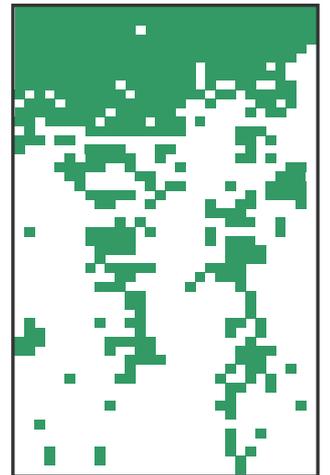
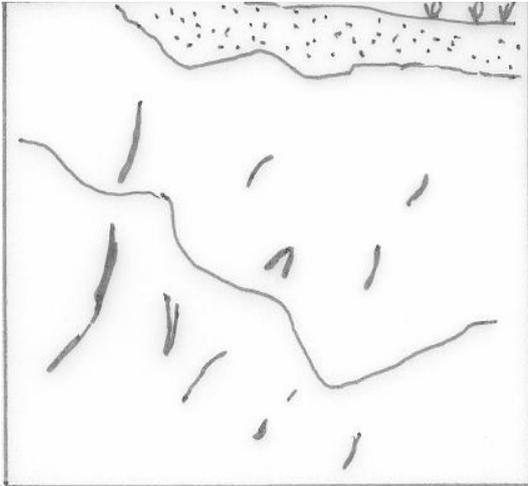


0-50/60 cm : structure particulaire - meuble - teinte grise lumineuse (10 YR 7/1) - effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (18%)

50/60-60/70 cm : structure massive - peu compact - teinte jaune grisâtre (2,5 Y 7/2) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (12%)

60/70-90 cm : structure massive - peu compact - teinte grise lumineuse (5 Y 7/2) - faible effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (17%) - eau à 90 cm

Fosse 2 (Lu2)(schéma, photo et profil racinaire)



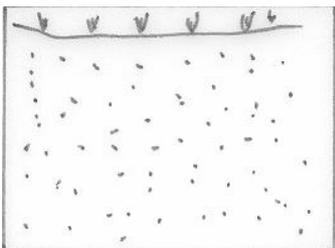
0-10 cm : structure particulaire - meuble - teinte jaune grisâtre (2,5 Y 6/2) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (4%) (coquillage)

10-40/60 cm : structure massive - peu compact - teinte jaunâtre brune grisâtre (10 YR 6/2) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (3%) - inclusion grise sableuse

40/60-100/140 cm : structure massive - peu compact - teinte grise lumineuse (10 Y 7/1) - faible effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (14%)

100/140-140 cm : structure massive - compact - teinte orange jaunâtre (10 YR 6/4) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (9%) - eau à 140 cm

Fosse 3 (Lu3) (schéma, photo et profil racinaire)

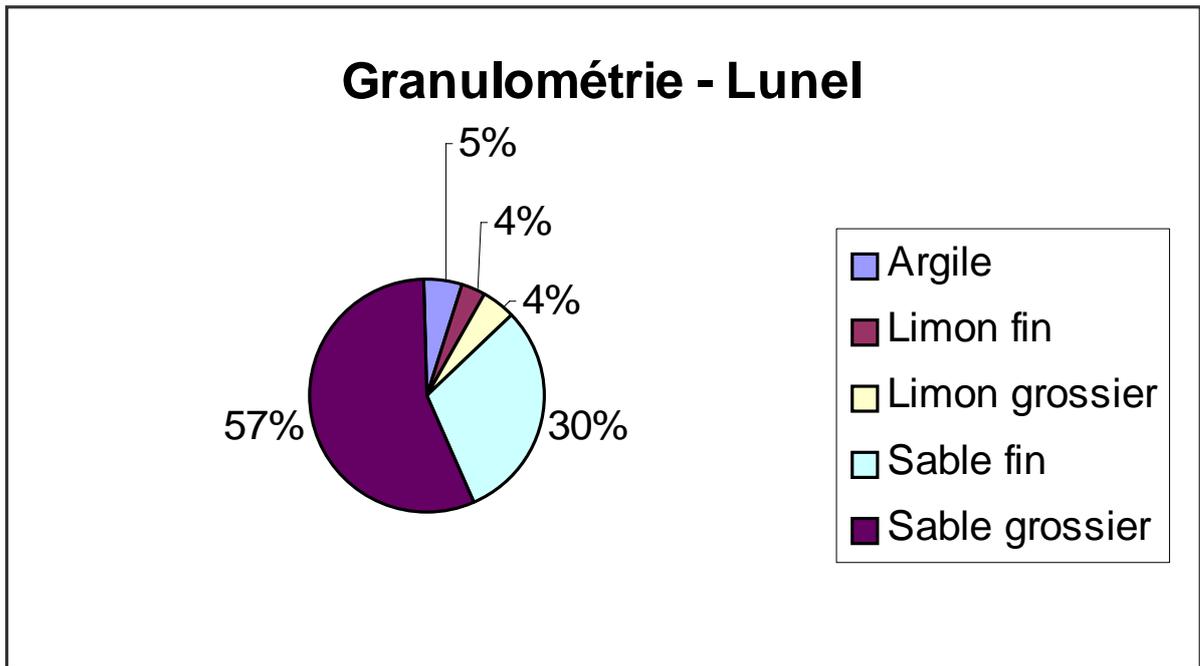


0-80 cm : structure particulaire - meuble - teinte gris jaunâtre (2,5 Y 6/1) - forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (12%)

80-100 cm : structure massive - meuble - teinte grise brunâtre lumineuse (7,5 YR 7/1) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (6%) - eau à 100 cm

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|--------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 39,61 | 0,25 | 180,05 | 8,8 | 309 | 0,029 | 0,25 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobalthexamine (en cmol+.kg ⁻¹) | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|------|-------|------|-----|------|------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 2,6 | 4,14 | 0,36 | 0,36 | 0,06 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 9900 | 24300 | 14,3 | 0,172 | 25,2 | 4,4 | 10,1 | 28,6 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|---------------|--------------------|-------------|
| Joncées | <i>Juncus</i> sp. | jonc |
| Tamariscinées | <i>Tamarix</i> sp. | tamaris |

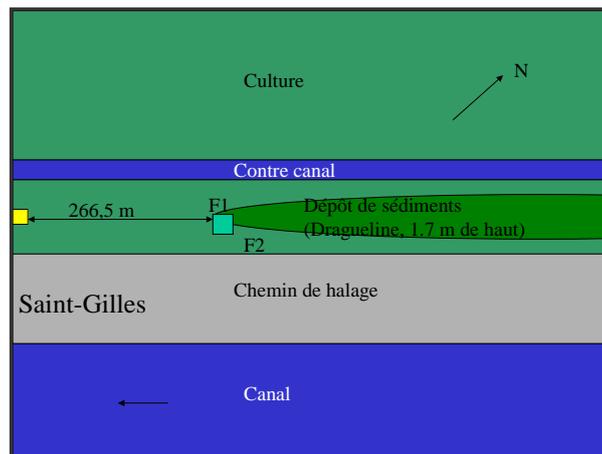
Caractéristiques du site J (Saint-Gilles - 34)

Localisation du site

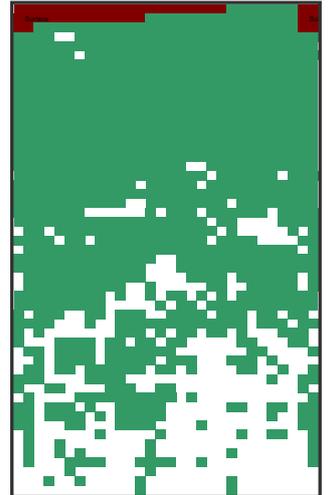
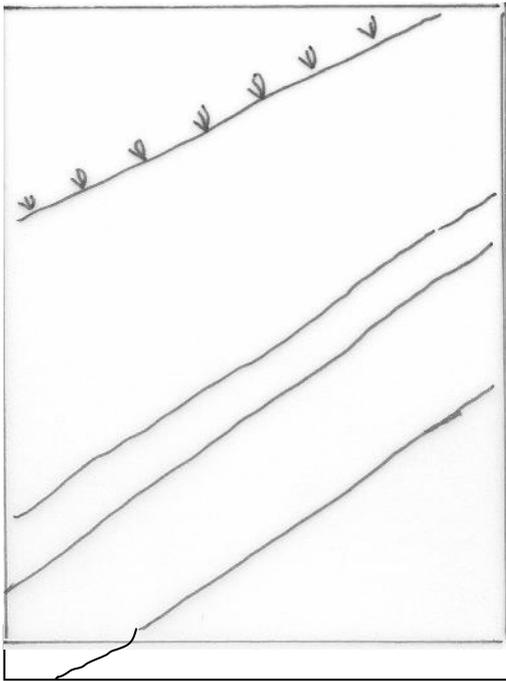


- Volume : 13 000m³
- Sédiments du canal du Rhône à Sète
- Régilage en tas le long des berges
- Une partie des sédiments ont déjà été évacués
- Dernier dépôt effectué en 1980

Localisation des fosses :



Fosse 1(SG1) (schéma, photo et profil racinaire)



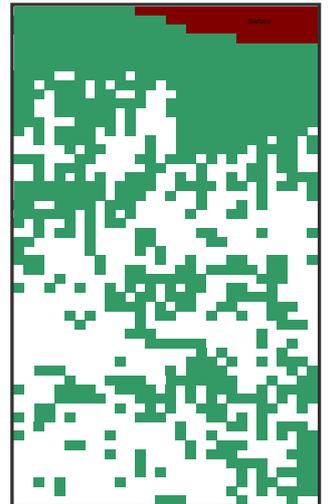
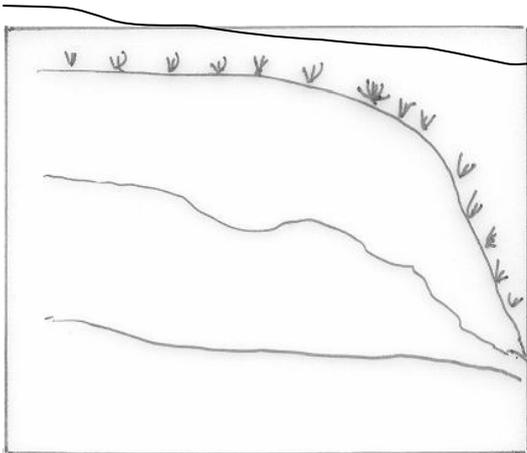
0-30/40 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte brune terne (7,5 YR 5/3) - forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (8%)

30/40-50 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte jaune grisâtre sombre (2,5 Y 5/2) - effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (24%)

50-80/100 cm : structure polyédrique - peu compact - teinte grise jaunâtre (2,5 Y 6/1) - forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (10%)

80/100-130 cm : structure massive - compact - teinte jaune terne (2,5 Y 6/3) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (6%)

Fosse 2 (SG2)(schéma, photo et profil racinaire)



0-25 cm : structure grumeleuse - peu compact - teinte olive grisâtre (7,5 Y 6/2) - forte effervescence à HCl - présence d'éléments grossiers (26%)

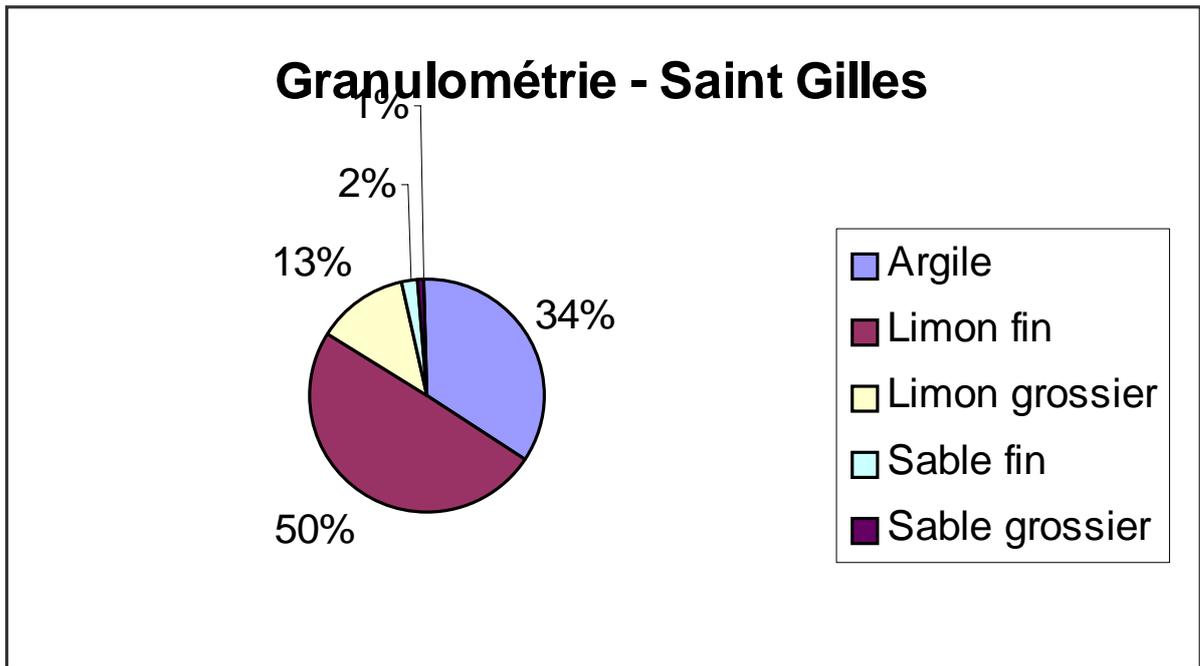
25-30/60 cm : structure massive - compact - teinte olive grisâtre (5 Y 6/2) - faible effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (3%)

30/60-100 cm : structure grumeleuse - compact - teinte brune grisâtre (7,5 YR 5/2) - forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (3%)

100-140 cm : structure polyédrique - compact - teinte jaune grisâtre (2,5 Y 6/2) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (9%)

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité (mS.cm ⁻¹) |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 48,81 | 1,01 | 48,33 | 8,1 | 329 | 0,013 | 1,64 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobaltihexamine (en cmol+.kg ⁻¹) | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|--|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 16,3 | 25,66 | 3,13 | 0,18 | 0,66 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 30400 | 58100 | 39,3 | 0,331 | 62,1 | 21,6 | 37,7 | 88,6 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|-----------|-----------------------|-------------------|
| Poacées | <i>Arundo donax</i> | Canne de provence |
| Poacées | <i>Avena sterilis</i> | Avoine sauvage |
| Rubiacees | <i>Galium sp.</i> | |

Caractéristiques du site K (Saint-Laurent Blangy - 62)

Localisation du site

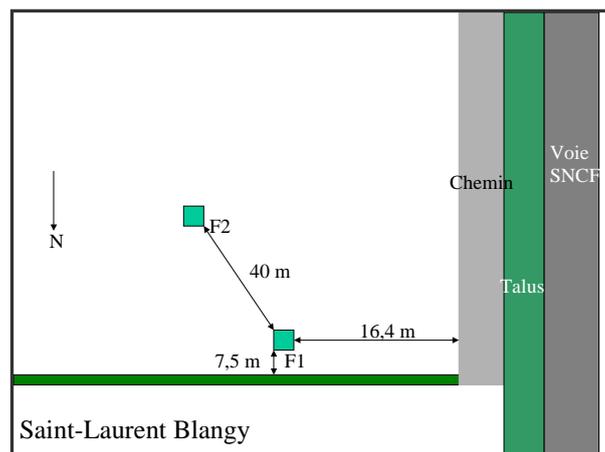


- Site de 8,8 hectares
- Volume de sédiment : 250 000m³
- Provenance : Scarpe supérieure
- Dernier dépôt effectué en 1975

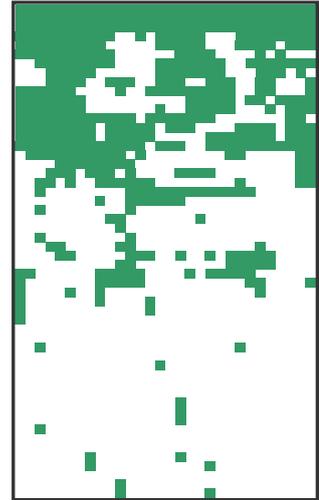
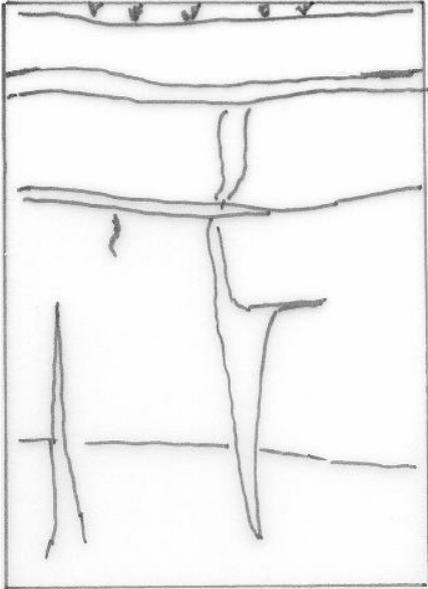
Vue générale du site (12/05/03):



Localisation des fosses :



Fosse 1(SLB1) (schéma et photo)



0-10 cm : texture limono-argileuse – structure grumeleuse – meuble – teinte jaune grisâtre (2,5 Y 6/2) – forte effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (9%)

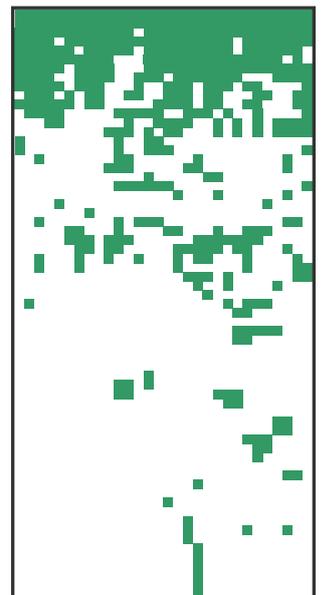
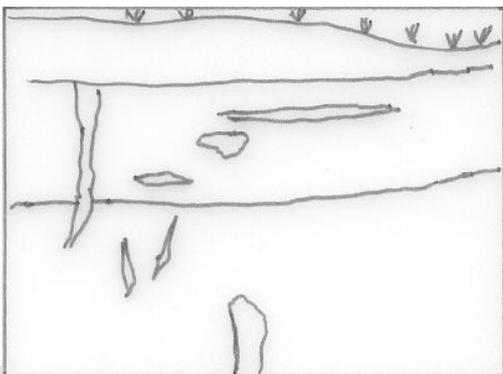
10-15 cm : texture limono-sableuse – structure grumeleuse – peu compact – teinte jaune lumineuse (2,5 Y 7/3) - forte effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (10%)

15-30 cm : texture limono-argileuse – structure lithé – compact – teinte grise jaunâtre (2,5 Y 4/1) - faible effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (5%)

30-90 cm : texture argilo-limoneuse – structure polyédrique – compact – teinte brune grisâtre (7,5 YR 5/2) - effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (8%)

90-125 cm : texture limono-argileuse – structure grumeleuse – compact – teinte brune grisâtre (7,5 YR 5/2) - faible effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (3%)

Fosse 2 (SLB2)(schéma, photo et profil racinaire)



0-10/15 cm : texture limoneuse – structure grumeleuse – meuble – teinte jaunâtre brune et grisâtre (10 YR 5/2) – effervescence à HCl – peu d'éléments grossiers (10%)

10/15-35/40 cm : texture limoneuse – structure litée – compact – teinte brune terne (7,5 YR 6/3)- effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (1%)

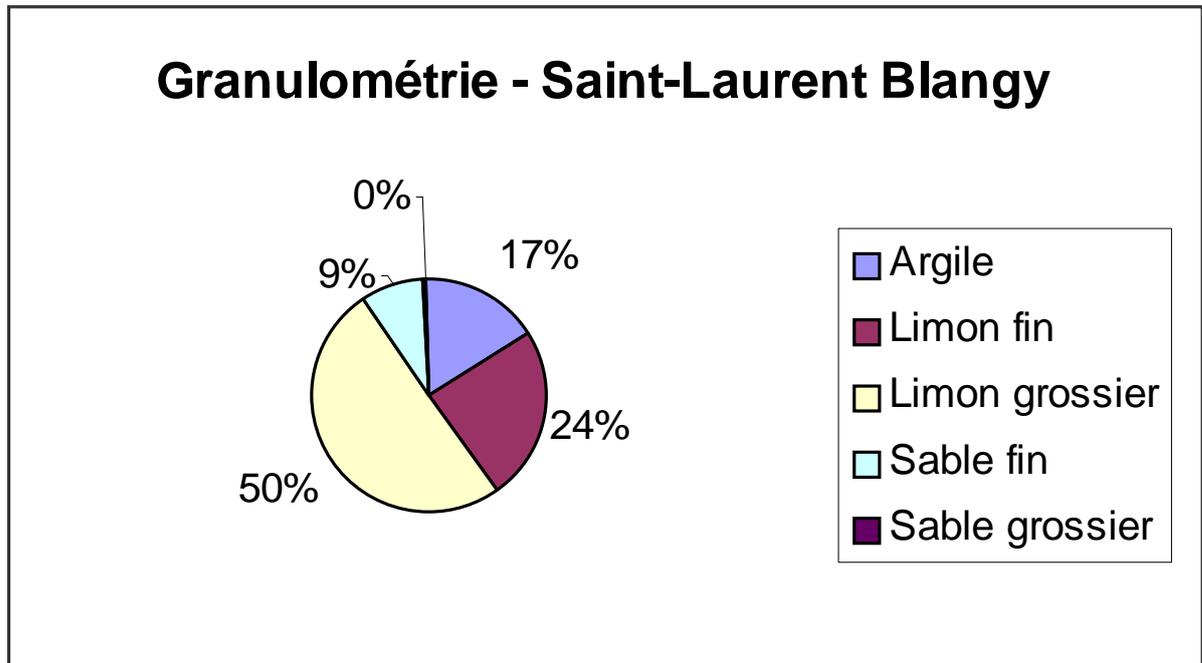
35/40-110 cm : texture argilo-limoneuse – structure polyédrique – compact – teinte grise jaunâtre (2,5 Y 5/3) – faible effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (12%)

110-120 cm : texture limono-argileuse – structure grumeleuse (macroscopique : polyédrique) – compact – teinte grise jaunâtre (2,5 Y 5/3) - effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (7%)

120-145 cm (175 cm à la tarière) : texture limoneuse – structure litée – compact – teinte jaune lumineuse (7,5 Y 7/3) – forte effervescence à HCl - peu d'éléments grossiers (6%)

Analyse de l'horizon de surface :

Granulométrie :



Caractéristiques générales :

| Carbone total | Azote total | C/N | pH eau | Calcaire total | P ₂ O ₅ Olsen | Conductivité en mS.cm ⁻¹ |
|-----------------------|-------------|-------|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| en g.kg ⁻¹ | | | | en g.kg ⁻¹ | | |
| 60,46 | 4,01 | 15,08 | 7,4 | 97 | 0,491 | 0,19 |

Extractions chimiques :

| Avec la cobalthexamine (en cmol+.kg ⁻¹) | | | | | | | | Avec HF (mg.kg ⁻¹) | | | | | | | |
|---|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| CEC | Ca | Mg | K | Na | Al | Fe | Mn | Fe | Al | Pb | Cd | Cr | Cu | Ni | Zn |
| 20,9 | 19,21 | 0,81 | 0,63 | 0,05 | <0,02 | <0,01 | <0,005 | 17400 | 33700 | 364,6 | 14,83 | 60,3 | 79,7 | 29,9 | 876,6 |

Espèces végétales relevées :

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|----------------|-----------------------------|-------------------|
| Araliacées | <i>Hedera helix</i> | lierre terrestre |
| Asteracées | <i>Lappa communis</i> | bardane |
| Asteracées | <i>Matricaire</i> sp. | |
| Asteracées | <i>Pétasites</i> sp. | |
| Boraginacées | <i>Myosotis</i> sp. | |
| Boraginacées | <i>Symphytum</i> sp. | consoude |
| Cannabiné | <i>Humulus lupulus</i> | houblon |
| Caprifoliacées | <i>Sambucus nigra</i> | sureau noir |
| Cyperacé | <i>Carex</i> sp. | |
| Iridées | <i>Iris pseudacorus</i> | iris jaune |
| Labiacées | <i>Lycopus</i> | ped de loup |
| Poacées | <i>Phalaris arundinacea</i> | faux roseaux |
| Renonculacées | <i>Ranunculus repens</i> | |
| Rubiacées | <i>Galium aparine</i> | gaillet gratteron |
| Salicacées | <i>Salix</i> sp. | |

| Famille | Genre espèce | Nom courant |
|---------------|-----------------------|-------------|
| Sparganiacées | <i>Sparganium</i> sp. | |
| Urticacées | <i>Urtica</i> sp. | |