



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT)
Discipline ou spécialité : *Hydrogéochimie*

Présentée et soutenue par *Thomas Bur*
Le 19 décembre 2008

Titre : *IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES
DANS LES SOLS AGRICOLES DE MIDI-PYRENEES.
IMPLICATIONS EN TERMES DE LIMITES ET DE CHARGES CRITIQUES*

JURY

CAMBIER Philippe, Directeur de Recherche INRA, EGC, Thiverval-Grignon, rapporteur
MOREL Jean-Louis, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL-ENSAIA), LSE, Nancy, rapporteur
PONGE Jean-François, Professeur au Museum National d'Histoire Naturelle (MNHN), UMR 5176, Brunoy, rapporteur
REVEL Jean-Claude, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ENSAT), EcoLab, examinateur
BISPO Antonio, Ingénieur ADEME, Angers, membre invité
JOLIVET Claudy, Ingénieur de Recherche INRA, Orléans, INFOSOL, membre invité

Ecole doctorale : *Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques, Bioingénieries (SEVAB)*
Unité de recherche : *EcoLab (UMR 5245)*

Directeur(s) de Thèse :

PROBST Anne, Directrice de Recherche CNRS, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ENSAT), EcoLab
PROBST Jean-Luc, Directeur de Recherche CNRS, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ENSAT), EcoLab

A Céline

Remerciements

Je voudrais remercier vivement les membres de mon jury de soutenance : Messieurs Philippe Cambier (Directeur de recherche à l'INRA de Versailles), Jean-Louis Morel (Professeur à l'INPL/ENSAIA de Nancy) et Jean-François Ponge (Professeur d'Université au M.N.H.N. de Paris) pour l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier l'ADEME et l'INRA qui ont permis la réalisation de ce travail en m'apportant un cadre administratif, des formations ainsi qu'un soutien financier sans lesquels rien n'aurait été possible. Je remercie particulièrement Antonio Bispo et Claudy Jolivet pour avoir supervisé mon travail et avoir apporté leurs propositions d'amélioration.

Je remercie chaleureusement Anne et Jean-Luc Probst, mes directeurs de thèses pour m'avoir formé, guidé, conseillé, et critiqué quand c'était nécessaire en me poussant toujours vers l'avant. Malgré les durs aléas de la vie, vous avez su accompagner ce travail tout au long de ces 3 années de thèse auxquelles il faut ajouter les quelques mois de master. Ce travail est le fruit de nos échanges scientifiques et de la confiance que vous m'avez accordé.

Mes remerciements vont également à Maritxu Guiresse et Jean-Claude Revel, qui m'ont enseigné la science du sol depuis mon entrée à l'ENSAT, jusqu'au rebouchage des fosses RMQS. Ils m'ont accompagné des profils les plus boueux (avec drains percés) jusqu'aux sommets des Pyrénées (avec nuages percés). Vous m'avez transmis votre passion pour cette science.

Je souhaite remercier Yves Crouau et Charles Gers pour m'avoir fait partager leurs connaissances et leurs expériences sur les collemboles, ces petits arthropodes à 7 pattes qui sautent partout. Je n'oublierai pas leur soutien toujours sympathique à ce travail, sans oublier les discussions d'une autre dimension sur le venin des guêpes, les fonctions du tube ventral, ou la macroéconomie de demain.

Merci à toutes les personnes, agriculteurs ou particuliers, pour le temps qu'ils ont pris pour accueillir l'équipe du RMQS Midi-Pyrénées et répondre à nos questions lors de la campagne de prélèvements.

Merci également à tous les membres du laboratoire EcoLab et LMTG pour leur accueil chaleureux, en particulier à Caco et Seb de la Salle Blanche; Fred et Rémi de l'ICP. Merci à Annick, pilier incontestable du laboratoire, pour tes attentions salvatrices et nos discussions sous les bambous, et à Alain pour tes bras de fer et ton camion ouvert. Merci également à Eric Pinelli, mon ex - troisième directeur et ancien directeur de laboratoire (AEE au plat) pour son humour et son insurrection permanente.

Je remercie très amicalement toutes les personnes qui ont fait un stage en lien avec mes travaux, soit par ordre d'apparition : Anthony, Aurélie, Thibault et Marion, Fabien, Marielle, Annabelle, Emilie et Audrey. Je n'aurais jamais pu réaliser tout ceci sans votre concours.

Un grand merci également à tous ceux qui m'auront vu et soutenu chaque jour. Merci à Laure, Bertrand, Geoff, Tim, Gaelle, Marie, Manu, re-Manu, Sophie, re-Sophie Momo, Mathieu, mes compagnons de bureau ou du bureau d'à côté, de quelques mois ou de plusieurs années, avec qui j'ai pu redoubler d'imagination pour répandre des *chipsus vulgaris*, faire sortir du coma un ordinateur, piéger des collemboles,...

Merci à l'équipe de choc : Aurore, Sylvain, Christophe, David ainsi qu'à Simon, mon colocataire. Merci à vous tous pour tout ce que je ne peux pas écrire ici et qui se passe à - 9°C en mangeant des sandwichs froids, qui dure jusqu'à 2 (ou 5) h du matin, ou plus simplement qui finit autour d'un bon repas ou avec des pancakes. Merci pour l'immense soutien que vous m'avez apporté chaque jour.

Merci aussi à tous ceux kizétépalatouletan mais que silzavéétélaçaoréétélateuf : mes témoins Jé et François, tous les amis de la grimpe (Neeko, Blanche, Lolo, Dsp, Pierre et j'en passe), les parisiens vrais ou d'adoption Juan, Parky, Jane, Stass, Castor et Maude, les marseillais Tom, Chris, Erco, Lolo, Yannou, Gui, Mague, Moule et les vieux de la vielle : Manouel Campos Loïc, Matnobo, Reg, Michto, Mayou,...

Merci à mes parents qui m'ont soutenu même à distance, et ont su m'écouter et me faire relativiser. Merci à mon p'tit frère Rem, je mets ton nom mais en même temps y'en a pas deux comme toi ! Je vous adore tous les trois.

Merci à Céline, mon équilibre et ma raison.

Avant Propos

Le travail qui suit a été réalisé au sein de l'équipe Fonctionnement bio-géo-chimique des bassins versants du laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle à Toulouse (UMR UPS/CNRS/INPT n°5245, Toulouse III). Il s'intègre dans les problématiques de recherche développées par l'ensemble de l'équipe (Gers, 1982 ; Guiresse and Revel, 1995 ; Revel and Guiresse, 1995 ; Echab et al., 1998 ; Crouau et al., 1999 ; Semhi et al., 2000 ; Dumat et al., 2001 ; Cassagne et al., 2003 ; Crouau and Cazes, 2003 ; Diyab et al., 2003 ; Hernandez et al., 2003 ; Probst et al., 2003 ; Remy et al., 2003 ; Amir et al., 2005 ; Gavalda et al., 2005 ; Hissler and Probst, 2005 ; Liao et al., 2005 ; Liu *et al.*, 2005 ; Roussiez et al., 2005 ; Crouau and Moia, 2006 ; Crouau and Tchiam, 2006 ; Dumat et al., 2006 ; Ferrand et al., 2006 ; Cecchi et al., 2008 ; Salvarredy-Aranguren *et al.*, 2008), traitant de la contamination des sols et des eaux par des composés organiques et minéraux, ainsi que de l'importance de l'érosion des sols dans ces processus.

Le financement associé aux travaux présentés dans ce mémoire est issu d'un cofinancement entre l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et l'INRA (Institut National de Recherche Agronomique, via le RMQS : Réseau de Mesure de la Qualité des Sols). D'autres sources de financements ont été sollicitées pour la réalisation des analyses pédologiques et chimiques : FEDER (Fonds Européens de Développement Régional) et CPER (Contrat de Projet Etat/Région - Midi-Pyrénées) au travers des programmes IMAQUE (IMPact des pratiques Agricoles sur la Qualité des eaux, des sols, des sédiments et des Ecosystèmes aquatiques, réseau d'ECOBAG - Ecologie du Bassin Adour-Garonne), de la "Zone Atelier Adour-Garonne" (ZAAG) du CNRS (Centre National de Recherche Scientifique) et du programme ADEME sur les charges critiques.

Les trois années qui ont été consacrées à ce travail de thèse ont débuté, en 2005, par la participation de l'équipe à l'élaboration du RMQS en Midi-Pyrénées. J'ai activement participé à ce projet durant 18 mois, ce qui m'a permis d'acquérir une expérience de terrain solide en pédologie et en agronomie. La diversité des situations rencontrées et les discussions enrichissantes avec des pédologues confirmés et des artisans de la terre m'ont petit à petit permis de développer un regard critique sur mes travaux. L'expérience du terrain m'apparaît essentielle pour juger de la pertinence d'une hypothèse développée en laboratoire ou devant un ordinateur.

Au cours de la période correspondant au doctorat, j'ai ainsi pu participer à différents projets qui ont conduit à la communication et à la publication de travaux relatifs à la

contamination métallique des sols et des sédiments et à la toxicité des métaux. Voici donc une liste non exhaustive des différentes publications de travaux auxquels j'ai participé depuis octobre 2005 :

Publications (Rang A) :

- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., **Bur, T.**, Probst, A. (2009): Enrichment and origin of trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France). *Sci. Total Environ.* doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2008.12.047
- Bur, T.**, Probst, J-L., N'guessan, M., Probst, A. (2009): Distribution and origin of Pb in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW, France). *Applied Geochemistry*. *Accepté avec modifications*.
- Bur, T.**, Crouau, Y., Bianco, A., Gandois, L., Probst, A. (soumis à *Ecotox. and Environ. Safety*) Using Collembola mortality, reproduction and growth to assess cadmium critical concentrations in natural soils.

Communications orales

- Bur, T.**, Credoza, A., Probst, A., Guiresse, M., Probst, J-L. (2007) Dynamique des Eléments Traces (Métaux, REE) au sein de sols agricoles - Cas du bassin versant expérimental d'Auradé (Gers). *Journées Nationales d'Etude des Sols (Communication orale)*, Angers.
- Bur, T.**, Probst, A., Austruy, A., Gers, C., Probst, J-L. (2007) Les collemboles: bioindicateurs de contaminants métalliques dans les sols agricoles pour la détermination de charges critiques. 1^{ère} Journée d'Ecologie de Toulouse (JET) (Communication orale), Toulouse.
- Bur, T.**, Probst, J-L., Probst, A., N'Guessan, M., Guiresse, M. (2006) Distribution et origine du plomb dans les roches mères molassiques et les sédiments de petits cours d'eau drainant des bassins versants sous cultures et sous forêts en Midi-Pyrénées. *Réunion des Sciences de la Terre (RST) (Communication orale)*, Dijon.
- Bur, T.**, Probst, J-L., Probst, A., N'Guessan, M., Guiresse, M. (2006) Les différentes origines du plomb dans les milieux agricoles. *Rencontre entre scientifiques, gestionnaires et acteurs socio-économiques du Bassin Adour-Garonne, ECOBAG P2 (Communication orale)*, Toulouse.
- Probst J.L., Probst A., Durbe G., Guiresse M., Merlina G., Alric A., Gouaux P., Ceshia E., Sanchez J.M., Sauvage S., Julien F., Delmas F., Macary F., Durand P., Chaigneau A., Dugast P., Balas B., Perez M., Perrin A.S., **Bur T.**, N'Guessan M., Debenest T., Ferrant S. (2006) Les bassins expérimentaux (BVE) : outils de recherche, de gestion et de formation. *Journée de restitution des travaux scientifiques du Programme ECOBAG P2. Outils de suivi et de connaissance de l'eau, des milieux aquatiques et des territoires associés (Communication orale)*, Toulouse.
- N'Guessan M., Probst J.L., Probst, A., **Bur, T.**, Durbe G., (2006) Distribution des teneurs en ETM dans les sédiments fluviaux de petits bassins versants agricoles : cas de la Gascogne. *Réunion des Sciences de la Terre (RST) (Communication orale)*, Dijon.

Posters

- Bur, T.**, Credoza, A., Probst, A., Guiresse, M., Probst, J-L., (2006) Dynamique des Eléments Traces Métalliques et des terres rares au sein des sols agricoles - Cas du bassin versant expérimental de l'Auradé (32). *Réunion des Sciences de la Terre (RST) (Poster)*, Dijon.
- Bur, T.**, Crouau, Y., Bianco, A., Gandois, L., Probst, A. (2008) Cadmium critical concentration in natural soils: collembolan reproduction as an indicator. 14th International Conference on the Heavy Metals in the Environment (ICHMET) (Poster), Taipei.

Bur, T., Probst, A., Gers, C., Austruy, A., Gandois, L., Crouau, Y., Leguedois, S., Probst, J-L. (2007) Critical loads for metals in agricultural lands - investigations in South West France. LRTAP Convention Workshop on Critical Loads of Heavy Metals (Poster), Lancaster.

Canut, A., **Bur, T.**, Grialou, M., Jolivet, C., Probst, J-L., Revel, J-C, Guiresse, M. (2007) Qualité des sols en Midi-Pyrénées - Premiers résultats du RMQS (Réseau de Mesures de la Qualité des Sols). Journées Nationales d'Etude des Sols (Poster), Angers.

Leguedois S., **Bur T.**, Gandois L., Durbe G., Probst J.L., Probst A. (2008) Assessing the risk caused by diffuse Cd and Pb pollution - Critical Load modelling for forest and arable lands. 14th International Conference on the Heavy Metals in the Environment (ICHMET) (Poster), Taipei.

Enfin, ce travail a donné lieu à des stages de formation par la recherche que j'ai co-encadrés et qui se sont finalisés par des rapports et des soutenances :

Austruy Annabelle (2007) Utilisation de la microfaune du sol (collemboles) comme bioindicateur de l'impact anthropique sur les niveaux d'éléments traces métalliques en milieu agricole Rapport de stage pour l'obtention du Master 2 Recherche Fonctionnement des Ecosystèmes et Anthropisation, Université Toulouse III.

Bianco Audrey (2008) Utilisation des Collemboles comme bio-indicateur de l'impact anthropique sur les niveaux d'éléments traces métalliques en milieux agricole et forestier. Rapport de stage de 2^{ème} année de Master Bio-Ressources en Régions Tropicales et Méditerranéennes, Université Paris XII.

Credoz Anthony (2006) Comportement des éléments traces métalliques et des terres rares dans des sols agricoles : Cas du bassin versant expérimental d'Auradé. Projet de fin d'étude pour l'obtention du Diplôme d'Agronomie Appliquée Spécialité « Sciences de l'Environnement », ENSAT.

Genin Thibault (2006) Rapport de stage provisoire : technicien sur le réseau de mesure de la qualité des sols, Université d'Avignon.

Grialou Marielle (2007) Qualité des sols en Midi-pyrénées : approche pédologique préliminaire - Premiers résultats du Réseau de Mesures de la Qualité des Sols. Diplôme de recherche universitaire, Université Toulouse III.

Landa Emilie (2008) Etude de la dynamique des métaux traces dans les sols cultivés de Midi-Pyrénées. Diplôme d'études supérieures de l'université Paul Sabatier, Université Toulouse III.

Larrose Aurélie (2006) Dynamique des éléments traces métalliques dans un agroécosystème Etude de sols du bassin versant d'Auradé (Gers). Rapport de stage, Master 1 Eaux Sols Environnement, Université Toulouse III.

Cette thèse s'inscrit dans les problématiques actuelles de gestion de l'environnement. En effet, la commission européenne s'est orientée en 2006 vers la rédaction d'une proposition de directive cadre sur les sols (2006/0086 (COD)). Celle-ci commande, entre autres, l'établissement d'un inventaire des sites contaminés et la création d'un rapport relatif à l'état des sols dans chaque état de la communauté européenne.

L'approche systématique qui a été retenue lors de la définition du réseau RMQS correspond bien à la volonté de la communauté européenne "que tous les États membres prennent en compte toutes les menaces qui pèsent sur les sols dans leurs territoires respectifs afin de ne pas traiter le problème de la protection des sols de façon partielle". La démarche adoptée par le RMQS ainsi que l'approche scientifique qui est développée dans ce travail ont pour objectif de répondre aux préoccupations actuelles.

Un bilan national de la qualité des sols est en cours de réalisation, et est complété en Midi-Pyrénées par la recherche des charges critiques en ETM. Celles-ci peuvent être considérées comme un véritable outil d'aide à la gestion environnementale, et représentent un enjeu important pour la gestion durable des surfaces agricoles, à l'échelle européenne.

Résumé

Les concentrations en Eléments Traces Métalliques (ETM) mesurées dans les sols, sont le résultat combiné de l'altération des minéraux primaires, de leur redistribution au sein des profils lors de la pédogenèse et d'apports exogènes souvent liés aux activités anthropiques. La nécessité de protéger les sols contre leur contamination a abouti en France à l'établissement du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) qui s'appuie sur un échantillonnage systématique permettant de caractériser les paramètres physico-chimiques et environnementaux des sols agricoles. Dans ce contexte, les concentrations en ETM ont été mesurées dans les sols des 124 sites RMQS de Midi-Pyrénées, ainsi que dans ceux d'un bassin versant expérimental (Auradé, Gers).

La dynamique verticale des ETM a été caractérisée dans les profils de sols étudiés. Des différences de comportement des éléments d'origine naturelle en fonction des types de sol ont été mises en évidence notamment par l'étude des enrichissements et anomalies en terres rares (REE), permettant d'identifier les processus pédogénétiques. Les concentrations naturelles théoriques en ETM (fond géochimique) ont été modélisées. La différence entre le fond géochimique et les concentrations mesurées permet de quantifier la proportion d'ETM anormale, qui a été attribuée à une contribution anthropique. Ainsi, surtout en surface 2 à 5% des sites semblent affectés par un enrichissement important en Cd et 5 à 8% en Cu.

La distribution des collemboles, utilisés en tant que bioindicateurs de l'influence des ETM sur la pédofaune, paraît principalement affectée par le travail du sol. La bioaccumulation des ETM par ces organismes concerne majoritairement les éléments labiles et est favorisée pour des pH faibles. Cette observation a été confirmée en laboratoire sur le modèle biologique *Folsomia Candida* exposé à des sols naturels dopés avec Cd et Pb. La toxicité de Cd et Pb présents en solution semble accrue pour des pH élevés. L'influence de ces deux métaux apportés séparément ou conjointement a provoqué une diminution de la reproduction et de la croissance de *F. candida*.

Après avoir caractérisé la sensibilité relative de cette espèce au sein de la pédofaune, la reproduction de *F. candida* a été utilisée pour établir une concentration critique permettant de préserver à hauteur de 95% la fonction de reproduction de 95% des espèces de la pédofaune. Cette concentration et celle utilisée au niveau européen pour protéger les fonctions des microorganismes ont été employées pour calculer le flux maximum acceptable par les écosystèmes des sols agricoles pour ne pas observer d'effet néfaste irréversible (charge critique). Les charges critiques en Cd et Pb dépendent fortement du type d'agriculture. Le flux critique est dépassé par le flux actuel pour 34% (Cd) et 80% (Pb) des sites RMQS.

Mots clés : sol, métaux, charge critique, éléments traces métalliques, agriculture, pollution diffuse, écotoxicité, collembole, fond géochimique, Midi-Pyrénées

Abstract

Trace metal element (ETM) concentrations measured in soils result from both primary mineral weathering and exogenous inputs due to anthropogenic activities. The necessity to protect soils against contamination led, in France, to the establishment of the Soil Quality Measurement Network (RMQS) to characterize the physico-chemical and environmental parameters of agricultural soils. Within this context, ETM concentrations were measured in 124 RMQS soil stations of Midi-Pyrénées region, as well as in a small experimental catchment (Auradé, Gers).

ETM vertical dynamic has been characterized for each soil profile. ETM enrichment and REE anomalies were used to characterise pedogenetic processes and the different ETM behaviours among various soil types. ETM natural theoretical concentrations (geochemical background) were modeled. The difference between geochemical background values and measured concentrations were used to estimate anthropogenic contributions. 2 to 5% of the sampling stations are affected by important Cd enrichments, and 5 to 8% of the sites by Cu enrichments, particularly in surface soil horizons. The distribution of collembola, used as bioindicator of ETM impact on soil fauna, seems to be mainly affected by soil practices. ETM bioaccumulation by these organisms mainly concerns labile elements and is enhanced by low soil pH. Field observations were confirmed in laboratory on the biological model *Folsomia Candida* exposed to natural soil spiked with Cd and Pb. Cd toxicity and Pb in solution seems to be enhanced for high pH. The influence of these two ETM supplied separately or jointly has induced a decrease of *F. Candida* reproduction and growth.

After the characterization of the relative sensibility of this species among the soil fauna, *F. Candida* reproduction was used to establish the critical concentration in order to preserve 95% of the reproduction function for 95% of soil fauna species. This concentration and the one currently used in Europe to protect microorganism functions were both used to calculate the maximum acceptable ETM flux for agricultural soil ecosystems, with the aim to avoid irremediable harmful effects to soil (critical load). Cd and Pb critical loads strongly depend on agricultural practices. Critical flux is exceeded by present flux for 34% and 80% of the RMQS sampling sites, respectively for Cd and Pb.

Keywords : soil, metal, critical load, trace metallic elements, agriculture, diffuse pollution, ecotoxicity, Collembola, geochemical background, Midi-Pyrénées

Table des matières

TABLE DES MATIERES	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES ABREVIATIONS	XV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - CONTEXTE GENERAL.....	5
I - LES SOLS ET LEUR UTILISATION EN AGRICULTURE	5
I.1 - <i>Le sol, une ressource non renouvelable</i>	5
I.2 - <i>Particularités des sols agricoles</i>	7
II - LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM) DANS LE MILIEU NATUREL	7
II.1 - <i>Présentation des ETM considérés dans cette étude</i>	8
II.1.A - Particularités des ETM	8
II.1.B - Antimoine – Sb.....	9
II.1.C - Arsenic – As	9
II.1.D - Cadmium – Cd	9
II.1.E - Chrome – Cr	10
II.1.F - Cobalt – Co	10
II.1.G - Cuivre – Cu	10
II.1.H - Molybdène – Mo	11
II.1.I - Nickel – Ni.....	11
II.1.J - Plomb – Pb	12
II.1.K - Sélénium – Se.....	12
II.1.L - Vanadium – V.....	12
II.1.M - Zinc – Zn	13
II.2 - <i>Localisation des ETM dans les sols</i>	13
II.2.A - Phases porteuses des ETM dans les sols.....	13
II.2.B - Spéciation courante des ETM dans les sols	17
II.2.C - Principaux paramètres influençant la spéciation des ETM	18
II.3 - <i>Mécanismes de toxicité</i>	19
II.3.A - Impact à l'échelle de l'organisme.....	20
II.3.B - Impact des ETM à l'échelle des populations	24
II.3.C - Impact des ETM sur les communautés et les écosystèmes	24
III - LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES SOLS AGRICOLES	25
III.1 - <i>Abondance naturelle des ETM dans les sols</i>	25
III.2 - <i>Sources naturelles et anthropiques des ETM en contexte agricole</i>	25
IV - LE SOL AU CŒUR DES PROBLEMATIQUES LEGISLATIVES EN EUROPE	28
IV.1 - <i>Contexte légal en France</i>	28
IV.2 - <i>La proposition de directive cadre sur les sols (22/11/06)</i>	28
V - LES CHARGES CRITIQUES : CONCEPT SCIENTIFIQUE ET OUTIL D'AIDE A LA GESTION ENVIRONNEMENTALE	30
V.1 - <i>Définition</i>	30
V.2 - <i>Objectifs</i>	31
V.2.A - Scientifique	31
V.2.B - Gestion environnementale	32
VI - LES COLLEMBOLLES, INDICATEURS DE L'IMPACT ANTHROPIQUE EN CONTEXTE AGRICOLE	33
VI.1 - <i>Importance et diversité des collembolles</i>	33
VI.2 - <i>Description systématique</i>	35
VI.3 - <i>Cycle de vie et particularités</i>	36
VI.3.A - Reproduction	36
VI.3.B - Développement post-embryonnaire	37
VI.4 - <i>Le collembolle en tant qu'indicateur de la qualité des sols</i>	38
VI.5 - <i>Folsomia candida</i>	39
CHAPITRE II - MATERIELS ET METHODES	41
I - LES SOLS AGRICOLES ET LEUR UTILISATION EN MIDI-PYRENEES.....	41
I.1 - <i>L'agriculture en Midi-Pyrénées</i>	41
I.2 - <i>Morpho-pédologie de la région</i>	42

1.2.A - Bordures sud-ouest du Massif Central	42
1.2.B - Bassin central de Midi-Pyrénées	43
1.2.C - Pyrénées	44
II - LE RESEAU DE MESURE DE LA QUALITE DES SOLS	45
II.1 - Introduction	45
II.2 - Configuration du réseau de mesure	47
II.3 - Méthodes d'échantillonnage	48
II.4 - Description des données recueillies sur site	49
III - LE BASSIN VERSANT EXPERIMENTAL DU MONTOUSSE (AURADE, GERS)	51
III.1 - Situation et morphologie	51
III.2 - Echantillonnages réalisés	52
III.2.A - Calcul des stocks en ETM	53
III.2.B - Etude des nodules ferromanganiques au MEB	54
III.3 - Mesures, suivi et données disponibles	55
IV - LES ANALYSES DE SOL EN LABORATOIRE	55
IV.1 - Conditionnement et stockage des échantillons	55
IV.2 - Analyses réalisées par le RMQS	57
IV.3 - Analyses réalisées à EcoLab	57
IV.3.A - Mise en solution totale	57
IV.3.B - Extraction séquentielle	58
IV.3.C - Autres paramètres analysés	59
IV.4 - Méthode de calcul des CL en ETM pour les sols agricoles	59
IV.4.A - Hypothèses	59
IV.4.B - Méthodes de calcul	60
V - METHODOLOGIE UTILISEE POUR ESTIMER L'ABONDANCE ET LA DIVERSITE DES COLLEMBOLS DANS LES SOLS DE MIDI-PYRENEES	63
V.1 - Choix et description des sites	63
V.2 - Protocole d'analyse	63
V.2.A - Prélèvement des échantillons	63
V.2.B - Extraction des collembolles sur berlèse	65
V.2.C - Pesée des échantillons de collembolles	65
V.2.D - Dénombrement et analyses chimiques	66
VI - LES TESTS DE TOXICITE EN LABORATOIRE SUR FOLSOMIA CANDIDA (COLLEMBOLE)	67
VI.1 - Introduction	67
VI.1.A - Principe général du test de toxicité	68
VI.1.B - Divergences par rapport à la norme ISO (11267:1999)	68
VI.1.C - Expérience préliminaire	69
VI.2 - Description des sols étudiés	69
VI.3 - Organisation de l'expérimentation	71
VI.3.A - Sélection des individus et exposition aux polluants	71
VI.3.B - Extraction des juvéniles produits	71
VI.3.C - Mesures supplémentaires réalisées	73
VII - ANALYSES STATISTIQUES	73
CHAPITRE III - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, CHIMIQUES, ET PEDOLOGIQUES DES PROFILS COMPLETS ETUDIES	75
I - DIVERSITE ET VARIABILITE PEDOLOGIQUE DE LA REGION MIDI-PYRENEES	77
I.1 - Sols du bassin versant d'Auradé	77
I.2 - Sols du RMQS	81
I.3 - Discussion	84
II - IMPORTANCE DES VARIABLES PEDOLOGIQUES	85
II.1 - Principaux paramètres pédologiques	85
II.1.A - Sols du bassin versant d'Auradé	85
II.1.B - Sols du RMQS	86
III - COMPOSITION CHIMIQUE DE LA TERRE FINE : TENEURS TOTALES EN ETM	90
III.1 - Sols du bassin versant d'Auradé (profils)	90
III.2 - Sols du RMQS (Profils)	93
III.3 - Comparaison avec une référence nationale : base de données du programme ASPITET	94
III.4 - Comparaison des sols de surface d'Auradé et du RMQS	98
III.5 - Discussion	98
IV - ESTIMATION DES STOCKS EN ETM DANS LES SOLS D'AURADE	101
IV.1 - Estimation du stock en ETM dans le profil AU04 d'Auradé	101
IV.2 - Répartition des ETM dans les phases du sol	102

IV.3 - Les concrétions ferromanganiques : des agents de séquestration des ETM	103
IV.3.A - Caractéristiques morphologiques et formation	104
IV.3.B - Composition des concrétions ferromanganiques	105
IV.3.C - Importance des concrétions dans les stocks d'ETM	109
V - SYNTHESE	114
CHAPITRE IV - QUANTIFICATION DE L'IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES TENEURS EN ETM - RECHERCHE DES FACTEURS DE CONTROLE	115
I - LES TERRES RARES (REE), TRACEURS DE L'ALTERATION NATURELLE DES SOLS	117
I.1 - Introduction	117
I.2 - Dynamique des REE lors de l'altération des sols et indicateurs utilisés	117
I.3 - Distribution et évolution des spectres de REE de sols carbonatés : Cas du bassin versant d'Auradé	119
I.4 - Influence du type de sol sur la dynamique des REE : Cas des profils RMQS	124
I.5 - Apports de REE exogènes aux sols agricoles	127
II - ESTIMATION DE LA PART D'ETM D'ORIGINE ANTHROPIQUE DANS LES SOLS AGRICOLES DE MIDI- PYRENEES	129
II.1 - Intérêt et précisions concernant les méthodes utilisées	129
II.2 - Détermination de l'impact anthropique par les facteurs d'enrichissement	131
II.2.A - Estimation des Facteurs d'Enrichissement	131
II.2.B - Estimation des FE en ETM dans les sols d'un petit bassin versant agricole carbonaté : cas du bassin versant d'Auradé	133
II.2.C - Estimation des FE en ETM pour les différents types de sols du réseau RMQS	134
II.3 - Modélisation du fond géochimique basée sur les concentrations en éléments majeurs : régressions linéaires simples	139
II.3.A - Généralités	139
II.3.B - Estimation de la part d'ETM anthropique par régression linéaire simple avec un élément majeur : cas des sols d'Auradé	141
II.3.C - Estimation de la part d'ETM anthropique par régression linéaire simple avec un élément majeur : cas des profils du RMQS	145
II.4 - Modélisation des teneurs naturelles en ETM par régression linéaire multiple	152
II.4.A - Principe général	152
II.4.B - Sols du bassin versant d'Auradé	153
II.4.C - Modélisation du fond géochimique par régression linéaire multiple pour différents types de sol : profils de sols du RMQS	156
II.4.D - Détermination des teneurs naturelles en ETM en l'absence d'échantillon d'horizon profond : Echantillons composites du RMQS	161
II.5 - Détermination et quantification des sources de Pb pour de faibles niveaux de contamination : utilisation de l'isotopie	170
III - SYNTHESE ET COMPARAISON DES DIFFERENTS INDICATEURS	173
III.1 - Estimations de la contribution anthropique aux teneurs en ETM des sols agricoles : comparaison des différentes méthodes utilisées	173
III.1.A - Comparaison des estimations de la contribution anthro-pique aux teneurs en ETM	173
III.2 - Convergence des estimations de la contribution anthropique	180
III.3 - Limites et critiques	183
III.3.A - Domaine de validité des FE	183
III.3.B - Domaine de validité des régressions linéaires	183
III.3.C - Amélioration des méthodes	185
III.4 - Vers une méthode à privilégier ?	186
IV - FACTEURS CONTROLANT L'IMPORTANCE DES CONTRIBUTIONS EN ETM ANTHROPIQUES	187
IV.1 - Importance des contributions en ETM anthropiques sur le bassin versant d'Auradé	187
IV.2 - Influence des pratiques agricoles	187
IV.3 - Influence du type de sol	189
IV.4 - Localisation géographique des sites soumis à une contribution anthropique en ETM élevée	191
V - SYNTHESE ET INTERETS DES ESTIMATIONS DE L'IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES TENEURS EN ETM DES SOLS AGRICOLES	195
CHAPITRE V - CONCENTRATIONS CRITIQUES ET IMPACTS DES ETM SUR LA FAUNE DU SOL : EXEMPLE DES COLLEMBOLLES	197
I - EFFET DES ETM SUR LES COLLEMBOLLES EN MILIEU NATUREL	198
I.1 - Répartition des collembolles dans les sols de Midi-Pyrénées : Lien avec les facteurs du milieu	198

I.1.A - Abondance de la pédofaune dans le sols de la région	198
I.1.B - Influence des paramètres du sol et de son utilisation sur l'abondance des collemboles.....	199
I.2 - Influence de la spéciation des ETM sur la capacité de bioaccumulation	201
II - INFLUENCE DE CD ET PB SUR FOLSOMIA CANDIDA : TESTS DE TOXICITE SUR LA REPRODUCTION.....	209
II.1 - Disponibilité de Cd et Pb dans les sols dopés	210
II.2 - Effet de Cd sur la reproduction et la croissance de F. candida en sol naturel dopé et estimation des concentrations critiques.....	217
II.3 - Effet de Pb sur la croissance et la reproduction de F. candida	219
II.3.A - Effet de Pb sur la croissance de F.candida	220
II.3.B - Effet de Pb sur la reproduction de F. candida	221
II.4 - Effet de la combinaison de Cd et Pb sur la croissance et la reproduction de F. candida	222
II.4.A - Effet de la combinaison de Cd et Pb sur la croissance de F. candida	223
II.4.B - Effet de la combinaison de Cd et Pb sur la reproduction de F. candida	224
II.4.C - Interactions entre Cd et Pb et toxicité du mélange par rapport à la toxicité élémentaire	225
II.5 - Effet de Cd, Pb et de leur combinaison sur l'accumulation par F. candida (concentration internes).....	227
II.6 - Relations entre toxicité et biodisponibilité	230
II.7 - Estimation des concentrations critiques.....	231
II.7.A - Sensibilité relative de F. candida relativement à d'autres espèces de la pédofaune	232
II.7.B - Estimation des concentrations critiques en Cd et Pb pour les sols agricoles	235
III - SYNTHESE.....	237
CHAPITRE VI - DETERMINATION DES FLUX D'ETM ET DES CHARGES CRITIQUES EN CD ET PB: QUANTIFICATION DES DEPASSEMENTS.....	239
I - DETERMINATION DES FLUX D'ETM ENTRANT SUR LES SOLS AGRICOLES DE LA REGION	240
I.1 - Origine et nature des données utilisées	240
I.2 - Flux d'intrants agricoles en Midi-Pyrénées	241
I.2.A - Flux de fertilisants en Midi-Pyrénées	241
I.2.B - Fertilisation minérale et organique.....	242
I.2.C - Utilisation des produits phytosanitaires	243
I.3 - Les retombées atmosphériques en ETM	244
I.4 - Quantification des flux d'ETM totaux entrant sur les sols agricoles.....	246
II - ESTIMATION DES CHARGES CRITIQUES EN CD ET PB ET COMPARAISON AUX FLUX ENTRANTS.....	252
II.1 - Estimation des exports par les cultures et par lessivage.....	252
II.2 - Flux entrants réels et critiques en Midi-Pyrénées.....	253
II.3 - Influence de l'agriculture sur le dépassement des flux critiques.....	257
II.4 - Vers une diminution du dépassement des CL	258
II.5 - Flux d'ETM durable et atteinte de la concentration critique.....	259
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	261
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	267
ANNEXES	283

Liste des figures

Figure I-1 Organisation du sol et principales relations avec les autres compartiments (d'après Gobat et al., 1998)	6
Figure I-2 Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments essentiels (Ce) et non essentiels (Cne) dans l'alimentation des animaux (d'après Hopkin et al., 1989).	8
Figure I-3 Différentes formes et localisations des ETM dans les sols (adapté de Baize, 1997)	14
Figure I-4 Représentation schématique des liaisons entre les réponses à différents niveaux organisationnels (d'après Walker et al., 1996)	19
Figure I-5 Diagramme schématique montrant les trois voies de détoxification des métaux depuis les fluides digestifs par les cellules B et S de l'hépatopancréas du cloporte <i>Porcellio scaber</i> . Reproduit d'après Hopkin, 1990	22
Figure I-6 Photographies de collemboles. Poduromorpha : <i>Podura aquatica</i> (a), Isotomidae : <i>Folsomia candida</i> (b), Tomoceridae : <i>Tomocerus minor</i> (c), Symphypleona : <i>Dicyrtoma fusca</i> (d). Toutes les photographies ont été réalisées par SP Hopkins, et sont tirées de Tree of Life Web Project, 2002.	34
Figure I-7 Schéma descriptif d'un collembole (Entomobryidés). tv : tube ventral, r : réténacle, f : furca. Source : www.systematik-entomologie.de	35
Figure II-1 Utilisation départementale du territoire en Midi-Pyrénées. Détail de l'occupation des terres agricoles (Agreste, 2006).	42
Figure II-2 Localisation des sites de prélèvement (RMQS et bassin versant pilote du Montoussé à Auradé)	46
Figure II-3 Avancement des prélèvements du RMQS Midi-Pyrénées au 15/12/07. Le prélèvement de tous les sites accessibles est achevé.	47
Figure II-4 Schéma des dispositifs de prélèvement et de description des profils de sol réalisés sur chaque site RMQS.	48
Figure II-5 détermination des profondeurs d'échantillonnage pour les prélèvement des échantillons composites (à la tarière).	48
Figure II-6 Normales de températures et de précipitations à Auch sur la période 1971 à 2000 (Meteo France)	51
Figure II-7 Altitude du bassin versant d'Auradé et localisation des profils de sols	52
Figure II-8 Schéma du système considéré pour le calcul des charges critiques en ETM pour un sol agricole, dans le cas général (a) et à l'état critique (b).	61
Figure II-9 Réseau RMQS Midi-Pyrénées (ronds noirs) et sites concernés par le prélèvement de collemboles (ronds rouges)	64
Figure II-10 Schéma descriptif d'un berlèse (système d'extraction de la petite faune du sol)	66
Figure II-11 Schéma descriptif du protocole expérimental utilisé pour les tests de toxicité des métaux sur la reproduction des collemboles	72
Figure III-1 Essai de synthèse concernant les durées de mise en place des sols brunifiés en climat tempéré (Legros, 2007)	75
Figure III-2 Répartition des différents types de sols sur le bassin versant d'Auradé (Sol Conseil-EcoLab, 2006). Les points noirs indiquent l'emplacement des profils types échantillonnés et utilisés dans le cadre de ce travail.	78
Figure III-3 Types de sols relevés sur le RMQS, superposés aux principaux ensembles morpho-pédologiques de la région Midi-Pyrénées (Chambre Régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées, 1995).	80
Figure III-4 Comparaison de la fréquence des principales catégories de matériaux parentaux observés sur les sites RMQS, avec celles déduites de la carte morpho-pédologique (Figure III-3). Seuls les 57 sites RMQS concernés par une analyse réalisée par Ecolab (avec échantillon d'horizons) sont considérés ici. Remarque : Des regroupements ont été opérés pour certains matériaux pour faire coïncider les catégories de matériaux parentaux (RMQS : Roches acides = Schistes, Granites, Migmatites, Gneiss et Grès ; Calcaire = Calcaire, Marnes et Colluvions) ; (Morpho-Pedo : Roches acides = Collines sur roches acides, Plateaux à placage acide ; Montagnes et Piémont Pyrénéen et Plateau de l'Aubrac ; Alluvions = Plaines et terrasses alluviales et Vallées principales ; Calcaire = Plateaux sur calcaire et calcaire tendre)	81
Figure III-5 Abondance des 11 types de sols définis sur les sites RMQS et matériel parental associé (données extraites d'après la carte précédente (Figure III-3)). Ces données concernent l'ensemble des 124 sites prospectés.	82
Figure III-6 Triangle de texture des horizons du bassin versant d'Auradé. A : Argileux, L : Limoneux, S : Sableux, ALO : Argile lourde, LL : Limon léger, LM : Limon moyen. Chaque profil est représenté par une couleur différente. Les chiffres indiquent le numéro de l'horizon, de la surface vers la profondeur (de 1 à 6).	87

Figure III-7 Triangle de texture des échantillons composites du RMQS. Les horizons carbonatés ($\text{CaCO}_3 > 5\%$) sont indiqués en rouge. A : Argileux, L : Limoneux, S : Sableux, ALO : Argile lourde, LL : Limon léger, LM : Limon moyen	88
Figure III-8 Variation des concentrations ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en différents ETM avec la profondeur pour les 10 profils d'Auradé. As : $\square$; Co : $\circ$; Cr : $\triangle$; Cu : $\blacktriangle$; Ni : $\bullet$; Pb : $\blacksquare$; V : + ; Zn : $\times$	91
Figure III-9 Variation des concentrations ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en Cd ($\square$), Mo ($\circ$), Sb ($\triangle$) et Se ($\blacktriangle$) avec la profondeur pour les 10 profils d'Auradé	92
Figure III-10 Relation entre les quantiles des concentrations en ETM des échantillons de sol d'Auradé (a) et du RMQS (b) (cette étude) et ceux des données ASPITET (Baize, 1997). Pour chaque métal, les valeurs du 1 ^{er} décile, du 1 ^{er} quartile, de la médiane, de la moyenne, du 3 ^{ème} quartile et du 9 ^{ème} décile sont indiquées (par ordre croissant). La droite en pointillés est la droite 1:1	95
Figure III-11 Stock en ETM (kg.ha^{-1}) dans les 4 horizons du profil 4 d'Auradé. Les barres verticales indiquent l'amplitude des horizons	102
Figure III-12 Répartition relative des quantités d'ETM dans la fraction du profil AU04 issues de l'extraction séquentielle	103
Figure III-13 Images en rétrodiffusé (BEI) des concrétions A (a) et B (b)	105
Figure III-14 Image en rétrodiffusé (BEI) de la concrétion B. Les points numérotés sont des minéraux dont la composition majoritaire a été analysée en Energy Dispersive Spectrometry (EDS) et est décrite dans le tableau suivant	105
Figure III-15 Cartographie de la concrétion A pour différents éléments analysés en Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Pour chaque élément, plus la luminosité de la couleur est importante (moins il y a de noir) et plus l'élément est concentré au point considéré	108
Figure III-16 Concentrations moyennes en éléments majeurs dans le sol (a) et dans les concrétions (b) du profil AU4 d'Auradé. Les camemberts de gauche représentent la proportion des éléments majeurs (gris clair) par rapport à la masse totale, les camemberts de droite représentent la proportion de chaque élément majeur	110
Figure III-17 Rapport des concentrations en ETM dans les concrétions par rapport au sol environnant	112
Figure IV-1 Spectres en REE normalisées au PAAS, pour les profils d'Auradé. Les horizons de surface sont indiqués en rouge, puis en dégradé de couleur tendant vers le bleu pour une profondeur croissante (jaune, vert, bleu clair, bleu foncé). Les horizons profonds sont indiqués en noir	120
Figure IV-2 Relation entre l'enrichissement global en REE normalisées au PAAS et le logarithme de la teneur en Ca des sols du bassin versant d'Auradé. Seuls les profils les plus carbonatés ont été sélectionnés pour réaliser cette relation (AU01, AU03 et AU04). La droite en pointillés représente la régression linéaire simple ($r^2=0.86$, $P<0.001$, $n=12$)	121
Figure IV-3 Variation de l'enrichissement total en REE et en LREE, MREE et HREE en fonction de la profondeur (cm) pour les profils d'Auradé, normalisés par l'horizon profond de chaque profil. Ces trois derniers paramètres sont exprimés relativement à l'enrichissement total. Ainsi, dans le cas d'un enrichissement important mais homogène pour LREE, MREE et HREE, leurs 3 valeurs seront égales à 1 (représenté par la ligne en pointillés). Le type de sol est indiqué pour chaque profil	122
Figure IV-4 Profil des REE des concrétions ferromanganeuses des horizons du profil AU04 normalisées à l'horizon correspondant. Les horizons 1, 2, 3 et 4 (de la surface vers la profondeur) sont indiqués en rouge, jaune, vert et noir, respectivement	123
Figure IV-5 Variation de l'enrichissement en $\text{REE}_{\text{Total}}$ et en LREE, MREE et HREE en fonction de la profondeur pour les profils RMQS, normalisés par l'horizon profond de chaque profil. Ces trois derniers paramètres sont exprimés relativement à l'enrichissement général. Ainsi dans le cas d'un enrichissement important mais homogène pour LREE, MREE et HREE, leurs 3 valeurs seront égales à 1. Le type de sol et le matériau parental sont indiqués pour chaque profil	125
Figure IV-6 Variation des anomalies en Ce, Eu, Ho et Tm en fonction de la profondeur pour les profils de sol du RMQS, normalisés par l'horizon profond de chaque profil. Les anomalies sont dites positives lorsque leur valeur est supérieure à 1 et négatives dans le cas contraire. Le type de sol et le matériau parental sont indiqués pour chaque profil	126
Figure IV-7 Spectres en REE de 4 engrais de synthèse utilisés à Auradé	127
Figure IV-8 FE en ETM pour les échantillons des profils de sol d'Auradé. Les valeurs supérieures à 2 sont indiquées au dessus de la ligne en pointillés	135
Figure IV-9 Facteur d'Enrichissement en ETM pour les échantillons des profils de sol du RMQS. Les valeurs supérieures à 2 sont indiquées au dessus de la droite en pointillés, avec ordonnée linéaire (a) et logarithmique (b)	136
Figure IV-10 Nombre d'échantillons pour lesquels le FE dépasse 2 (bleu), 5 (vert) et 10 (rouge)	137
Figure IV-11 Schéma du principe de l'estimation du pourcentage d'ETM anthropique ($\% \text{ETM}_{\text{anthr}}$) en utilisant des régressions linéaires simples avec un élément majeur	139

Figure IV-12 Schéma présentant la méthode de calcul de la part d'ETM anthropique (Aobs : concentration observée, A _{th} concentration théorique). A : part d'ETM anthropique élevée; B : teneur observée proche de A mais part d'ETM anthropique faible (Bobs > B _{th}). C : Cobs < C _{th} → part d'ETM anthropique nulle. .	140
Figure IV-13 Régression linéaires simples entre les concentrations en ETM (μg.g ⁻¹) et en élément majeur (%) présentant la plus forte corrélation, pour les 10 échantillons profonds d'Auradé. La droite noire représente la droite de régression, les courbes grises représentent l'intervalle de confiance à 95% et les points gris représentent les échantillons de profondeur utilisés pour réaliser les régressions. Les autres points (surface et horizons intermédiaires) sont indiqués en rouge.	143
Figure IV-14 Part d'ETM provenant d'une origine anthropique, pour les échantillons de sols d'Auradé. Les échantillons de profondeur, utilisés pour la modélisation du fond géochimique sont indiqués en gris. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.	144
Figure IV-15 Régressions linéaires simples entre les concentrations en ETM (μg.g ⁻¹) et en élément majeur (%) présentant la plus forte corrélation, pour les 57 échantillons profonds des profils RMQS (sans classement par type de sol ou de matériau parental). La droite en pointillés noirs représente la droite de régression, les courbes en pointillés gris représentent l'intervalle de confiance à 95% et les points gris représentent les échantillons de profondeur utilisés pour réaliser les régressions. Les autres points (surface et horizons intermédiaires) sont indiqués en rouge.	148
Figure IV-16 Nombre d'échantillons pour lesquels le %ETM _{anthr} dépasse 50% (bleu), 80% (vert) et 90% (rouge). Les estimation des %ETM _{anthr} sont basées sur la modélisation du fond géochimique grâce à des régressions linéaires simples avec des éléments majeurs	150
Figure IV-17 Proportions d'ETM anormales, pour les échantillons d'Auradé, estimées par régression linéaire multiple. Les échantillons de profondeur, utilisés pour la modélisation du fond géochimique sont indiqués en gris. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.	155
Figure IV-18 Proportion d'ETM provenant d'une origine anthropique, pour les échantillons des profils RMQS, estimées par régression linéaire multiple. Les échantillons de profondeur, utilisés pour la modélisation du fond géochimique sont indiqués en gris. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.	159
Figure IV-19 Nombre d'échantillons pour lesquels le %ETM _{anthr} dépasse 50% (bleu), 80% (vert) et 90% (rouge). Les estimation des %ETM _{anthr} sont basées sur la modélisation du fond géochimique grâce à des régressions linéaires multiples.	160
Figure IV-20 Comparaison des concentrations en ETM (μg.g-1) modélisées par régression linéaire multiple dans les échantillons composites du RMQS avec les concentrations réelles observées (μg.g-1). Les échantillons ont été classés par type de sol pour réaliser les régressions. La droite en pointillés représente la première bissectrice du graphe et donc l'adéquation parfaite entre données simulées et observées. Seuls les points en bleu ont été utilisés pour réaliser la modélisation, les points en rouge ayant été écartés (résidus studentisés > 2). La qualité des régressions et le nombre de points utilisés sont présentés par le Tableau IV-15 (a).	166
Figure IV-21 Proportions d'ETM anormales, pour les échantillons des profils RMQS, estimées par régression linéaire multiple. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.	168
Figure IV-22 Nombre d'échantillons composites du RMQS pour lesquels le %ETM _{anthr} dépasse 50% (bleu), 80% (vert) et 90% (rouge). Les estimation des %ETM _{anthr} sont basées sur la modélisation du fond géochimique à partir des échantillons composites de surface et sub-surface non impactés et grâce à des régressions linéaires multiples.	168
Figure IV-23 Comparaison des concentrations anormales (μg.g-1) estimées pour les échantillons des profils d'Auradé par régression linéaire simple avec un élément majeur et par régression linéaire multiple. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés représente la corrélation entre les deux estimations. La significativité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.	174
Figure IV-24 Comparaison des concentrations anormales (μg.g-1) estimées pour les échantillons des profils d'Auradé par régression linéaire multiple et par FE. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.	176
Figure IV-25 Comparaison des concentrations anormales (μg.g-1) estimées pour les échantillons des profils RMQS par régression linéaire simple avec un élément majeur et par régression linéaire multiple. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.	177

Figure IV-26 Comparaison des concentrations anormales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) estimées pour les échantillons des profils RMQS par régression linéaire multiple et par FE. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.	178
Figure IV-27 Comparaison des teneurs en ETM anthropique estimées par régression linéaire multiple pour les échantillons de surface des profils RMQS et pour les échantillons composites. La droite grise représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.	179
Figure IV-28 Influence du type de culture sur le pourcentage de sites (horizons supérieurs seulement) présentant une contamination en ETM supérieure à 50% : comparaison de la méthode par régression linéaire simple (abscisse) et de la méthode par régression linéaire multiple (ordonnée) pour les horizons de surface des profils du RMQS. Les couleurs indiquent le type de rotation considérée.	189
Figure IV-29 Localisation des profils RMQS pour lesquels l'horizon supérieur présente une contribution en ETM d'origine anthropique supérieure à 50%. Pour chaque site, 12 cases sont indiquées, représentant chacune un ETM. Le nombre de méthodes estimant un impact anthropique supérieur à 50% est indiqué pour chaque site : coloration verte pour 1 seule méthode, orange pour 2 méthodes et rouge pour les 3 méthodes. Le numéro de certains sites RMQS est indiqué, les autres pouvant être déduits (incrémentation en allant vers l'est). Les sites cerclés de rouge sont ceux ayant un sol superficiel.	192
Figure IV-30 Localisation des échantillons composites de surface du RMQS présentant une contribution en ETM d'origine anthropique supérieure à 50%. Pour chaque site, 8 cases sont indiquées, représentant chacune un ETM. La coloration rouge indique que la régression linéaire multiple a estimé un apport anthropique supérieur à 50%. Le numéro de certains sites RMQS est indiqué, les autres pouvant être déduits (incrémentation en allant vers l'est).	193
Figure V-1 Influence de l'utilisation du sol sur l'abondance des collemboles prélevés. Le nombre de collemboles est exprimé pour 500cm^3 de sol. Pour la signification des types de rotation, se reporter à la liste des abréviations. Les différentes lettres indiquent les groupes significativement différents.	200
Figure V-2 Influence de la présence des rangs pour les cultures pérennes (Arboriculture : inter-rang enherbé et vigne : rang enherbé) sur l'abondance en collemboles. Les différentes lettres indiquent les groupes significativement différents.	200
Figure V-3 Gamme de variation du Facteur de Bioaccumulation (FB) observée pour chaque ETM étudié. Pour plus de lisibilité, le logarithme de la valeur des FB a été indiqué. La droite en pointillés est située à l'ordonnée 1, et symbolise une teneur équivalente dans les collemboles et dans le sol dont ils proviennent.	203
Figure V-4 Relation entre l'importance du facteur de bioaccumulation et le pourcentage d'ETM associé à la fraction hydrosoluble pour les échantillons du bassin versant d'Auradé. Les valeurs relatives au profil 7 (sous blé) sont indiquées en rouge, celles du profil 8 (sous forêt) sont indiquées en vert. Les teneurs en ETM hydrosolubles sont issues de l'extraction (méthode Leleyter & Probst, 1999) séquentielle réalisée sur l'horizon de surface du profil 4.	205
Figure V-5 Relation entre l'importance du facteur de bioaccumulation et la part des ETM extractibles à l'EDTA pour certains échantillons de surface des sols RMQS considérés (Beaumont, Cahus, Cours, Issepts, Sémézies). Les sols carbonatés (bleu) ont été différenciés des sols non carbonatés (rouge). Une relation linéaire pour les d'échantillons non carbonatés peut être réalisée sans prendre en compte Cd et Pb qui ont un comportement spécifique. Les statistiques de cette relation (non tracée) est : $Y=1,4+0,8X$; $r^2=0,7$; $P<0,001$	206
Figure V-6 Evolution de la différence entre les concentrations en protons dans la solution des sols et celle des témoins correspondants, en fonction de la concentration totale (en mol.kg^{-1}) de Cd et Pb ajoutée lors du dopage.	214
Figure V-7 Relation entre l'inverse de la teneur en Cd dans le sol (mol.kg^{-1}) et dans la solution (mol.L^{-1}) pour les sols EPC et SV, et pour les dopages élémentaires. Exemple de détermination des constantes de Langmuir pour EPC-Cd. K_L peut être interprété comme l'inverse de la concentration dans la solution pour laquelle 50% des sites de sorption sont occupés, et C_{max} représente la capacité maximale de sorption.	215
Figure V-8 Répartition moyenne des collemboles en fonction de leur longueur pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c) pour les 6 modalités de dopage au Pb. Influence de la concentration de dopage sur le nombre de juvéniles produits (d), les barres d'erreur représentent l'écart type. Les droites en tirets verticales représentent la longueur limite établie entre les populations de juvéniles et d'adultes, soit 0,65 ; 0,75 et 0,55mm respectivement pour AU, EPC et SV. Les annotations indiquent la signification des différences par rapport au témoin (* : $P<0,05$; ** : $P<0,01$; *** : $P<0,001$).	219

Figure V-9 Influence de la concentration de dopage en Pb sur la taille des collemboles juvéniles pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c). Les boîtes à moustaches annotées présentent une longueur médiane significativement inférieure à celle du témoin (* : $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; *** : $P < 0,001$).....	221
Figure V-10 Répartition moyenne des collemboles en fonction de leur longueur pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c) pour les 5 modalités de dopage mixte Cd / Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$). Influence de la concentration de dopage sur le nombre de juvéniles produits (d).	223
Figure V-11 Influence de la concentration de dopage combiné en Cd et Pb sur la taille des collemboles juvéniles pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c). Les modalités de dopage 0, 1, 2, 3, 4 correspondent respectivement à un ajout de 0/0, 50/600, 100/1200, 200/2400 et 400/ 4800 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cd/Pb. Les boîtes à moustaches annotées présentent une longueur médiane significativement inférieure à celle du témoin (* : $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; *** : $P < 0,001$)	224
Figure V-12 Influence d'un dopage mixte de Cd/Pb sur les EC_{05} et EC_{50} par rapport à un dopage élémentaire de Cd (a) et Pb (b), pour les trois sols étudiés. La droite horizontale indique un rapport (EC dopage mixte / EC dopage élémentaire) unitaire. Les valeurs présentes au-dessus de cette droite indiquent une toxicité décriue dans le cas d'un dopage mixte, et inversement.....	226
Figure V-13 Facteurs de bioaccumulation de Cd et Pb par les collemboles par rapport à leur concentration dans la solution de sol ($\text{FB}_{\text{solution}}$), pour un dopage avec Cd seul (a), Pb seul (b) ou combinés (c et d). Les concentrations de dopage sont indiquées en abscisse (ligne supérieure pour Pb dans le cas des dopages combinés).	229
Figure V-14 Modélisation des EC_{50} -Repro de la faune du sol et détermination du facteur de correction pour les valeurs toxicologiques obtenues avec <i>F. candida</i>	234
Figure VI-1 : Quantités moyennes d'éléments fertilisants (N, P, K) apportées par fertilisation minérale et organique. La signification des codes des rotations culturales est indiquée dans la liste des abréviations (p xv).....	242
Figure VI-2 Flux moyen des différents types d'engrais minéraux apportés (a), et d'unités fertilisantes apportées par fertilisation organique (b) pour chaque type de rotation culturale. La signification des codes des rotations culturales est indiquée dans la liste des abréviations (p xv).....	243
Figure VI-3 : Nombre moyen annuel d'applications de produits phytosanitaires en fonction du type de rotation culturale. La signification des codes des rotations culturales est indiquée dans la liste des abréviations (p xv).....	244
Figure VI-4 Flux moyens annuels en élément métalliques apportés aux sols agricoles de la région Midi-Pyrénées par les intrants agricoles et les dépôts atmosphériques. Les amendements calcaires (jaune), les fertilisants minéraux (rose), organiques (bleu), les produits phytosanitaires (vert) et les retombées atmosphériques (gris) ont été pris en compte. Les droites en pointillés représentent les flux moyens totaux calculés pour la France entière (SOGREAH, 2007)	249
Figure VI-5 Pourcentage du flux d'ETM total entrant sur les sols agricoles de la région associé à chaque type de rotation. Les valeurs tiennent compte de la surface occupée par chaque couvert végétal, selon la distribution observée sur les 113 sites RMQS enquêtés.	250
Figure VI-6 Flux sortants de Cd et Pb par prélèvement par les cultures (uptake, vert) et par lessivage (leaching, bleu) calculés à l'état critique sur la base de la concentration critique estimée d'après la méthode du Mapping Manual (LRTAP, 2004). La somme des deux flux représente la charge critique.	253
Figure VI-7 Distribution des différentes valeurs de flux réel de Cd entrant (a) et des charges critiques calculées, d'après la méthode du Mapping Manual (b, LRTAP, 2004), de de Vries (c, de Vries <i>et al.</i> , 2007) et développée dans cette étude (d).	254
Figure VI-8 Distribution des différentes valeurs de flux réel de Pb entrant (a) et des charges critiques calculées, d'après la méthode du Mapping Manual (b, LRTAP, 2004), de de Vries (c, de Vries <i>et al.</i> , 2007) et développée dans cette étude (d).	254
Figure VI-9 Distribution des différences (ordonnées) entre les flux réels entrants et les charges critiques pour Cd (a) et Pb (b). La droite en pointillés indique un équilibre entre la charge critique et le flux entrant.	255
Figure VI-10 Dépassement des charges critiques en Cd et Pb pour les sites RMQS Midi-Pyrénées. Les logarithmes des rapports entre les flux entrants (Input) et les charges critiques (CL) sont présentés pour des concentrations critiques définies selon le Mapping Manual, de Vries ou cette étude. Un dépassement de la charge critique est diagnostiqué lorsque le logarithme du rapport dépasse 0.	256
Figure VI-11 Influence du type de rotation culturale sur la différence entre les flux réels entrant et les charges critiques (CL_{MM}) pour Cd (a) et Pb (b).	258

Liste des tableaux

Tableau I-1 Eléments soumis à des substitutions par camouflage, définies par les règles de Goldschmidt.....	14
Tableau I-2 Affinité de différents ETM pour les oxydes et hydroxydes de Fe (Sparks, 1995).....	16
Tableau I-3 Forme chimique dans les sols des différents ETM étudiés, distinction entre forme adsorbée et dissoute, et composant du sol principalement associé.	18
Tableau I-4 Teneur moyenne des éléments dans la croûte continentale supérieure (Wedepohl, 1995).....	26
Tableau I-5 Concentrations totales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en éléments traces dans les sols (France) Gammes de valeurs "ordinaires" et d'anomalies naturelles (d'après Baize, 2000)	26
Tableau II-1 Analyses réalisées en routine dans le cadre du RMQS par le Laboratoire d'Analyse des sols (INRA Arras).....	56
Tableau II-2 Dénomination des différentes étapes de l'extraction séquentielle (Leleyter et Probst, 1999) et description de la position des cations extraits.....	58
Tableau II-3 Sites RMQS concernés par les travaux relatifs aux collemboles, classés par pH croissant.....	64
Tableau II-4 Biovolumes et poids sec moyens des espèces de collemboles rencontrées	66
Tableau II-5 Caractéristiques des sols utilisés pour les tests de toxicité sur la reproduction des collemboles. Les teneurs en Cd et Pb pour EPC 87 sont en cours d'acquisition.	70
Tableau II-6 Gamme de concentrations définies pour les tests de toxicité sur la reproduction et $\text{EC}_{50_{\text{repro}}}$ attendues.....	71
Tableau III-1 Paramètres statistiques des différentes variables pédologiques des sols du bassin versant d'Auradé. La signification des codes utilisés pour les variables, ainsi que leurs unités sont indiquées dans la liste des abréviations (page 10)	86
Tableau III-2 Paramètres statistiques des différentes variables pédologiques des échantillons composites du RMQS. La signification des codes utilisés pour les variables, ainsi que leurs unités sont indiquées dans la liste des abréviations (page xv).....	87
Tableau III-3 Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les sols du bassin versant d'Auradé.....	90
Tableau III-4 Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les horizons des profils du RMQS.....	93
Tableau III-5 Comparaison des données RMQS avec les données ASPITET (a) et des données d'Auradé avec les données ASPITET (b). La normalité ainsi que le nombre de données sont indiqués pour chaque ETM. Des tests de Mann-Whitney ont été réalisés, dont la probabilité (P) est indiquée ; une différence est retenue si $P < 0,05$ (*) ; cette différence est considérée forte si $P < 0,01$ (**).	96
Tableau III-6 Comparaison des teneurs en ETM dans les sols de surface d'Auradé avec celles du RMQS. La normalité ainsi que le nombre de données sont indiqués pour chaque ETM. Des tests de Student ont été réalisés si l'ensemble des données suit une distribution normale (Cr), et des tests de Wilcoxon dans le cas contraire. La probabilité (P) est indiquée, une différence est retenue si $P < 0,05$ (*).	98
Tableau III-7 Composition majoritaire des minéraux numérotés sur la concrétion B (voir la figure précédente).	106
Tableau III-8 : Rapports de masse R_m des concrétions dans les horizons du profil 4 d'Auradé	109
Tableau III-9 : Concentrations en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les concrétions ferromanganiques et les sols du profil AU04 d'Auradé.....	112
Tableau III-10 Stocks d'ETM totaux et associés aux concrétions des différents horizons du profil n°4, et pourcentage du stock ETM total à associer aux concrétions.	113
Tableau IV-1 Récapitulatif des méthodes employées pour quantifier la contribution en ETM anthropiques. Détail de la méthode employée, des échantillons utilisés et des échantillons de référence.....	129
Tableau IV-2 Coefficients de corrélation entre les ETM et les éléments normalisants potentiels pour les 38 échantillons des profils d'Auradé. La première valeur représente le r^2 sur l'ensemble des valeurs et la deuxième le r^2 après suppression des valeurs au dessus de l'intervalle de prédiction à 95%. Le nombre de valeurs écartées est indiqué entre parenthèses. Pour chaque ETM les cases en gras renseignent l'élément normalisant finalement choisi ; pour ces combinaisons, le seuil de signification après suppression des valeurs au dessus de l'intervalle de confiance est toujours inférieur à 0,001 excepté pour Se.	135
Tableau IV-3 Relations entre les ETM et les éléments normalisants potentiels pour les 114 échantillons des profils du RMQS (horizons supérieurs et inférieurs uniquement) : R^2 / R^2 après suppression des valeurs au dessus de l'intervalle de prédiction à 95% (nombre de valeurs écartées). Pour chaque ETM les cases en gras renseignent l'élément normalisant finalement choisi, le seuil de signification après suppression des valeurs au dessus de l'intervalle de confiance est toujours inférieur à 0,001.	136
Tableau IV-4 Coefficients de corrélation (r^2) entre les concentrations en ETM et en éléments majeurs, pour les horizons profonds d'Auradé ($n=10$). Les corrélations ont été réalisées sans distinction entre les profils (pas de regroupement en classes). Les valeurs représentées en gras sont les r^2 les plus élevés pour chaque ETM. L'élément majeur correspondant sera celui choisi pour réaliser une régression linéaire simple et modéliser ainsi le fond géochimique. Les seuils de significations des couples ETM/Majeur choisis sont tous inférieurs à 0,001 excepté pour Se ; les relations choisies sont positives, sauf pour Cd.....	142

Tableau IV-5 Coefficients de corrélation (r^2) entre ETM et éléments majeurs, seulement pour les horizons profonds du RMQS. Les corrélations ont été réalisées sans distinction entre les profils (classe « Total ») et par types de sol (6 autres classes). Les types de sol minoritaires ont été regroupés dans la série « Autres ». Les valeurs en gras représentent les r^2 les plus élevés pour un ETM et un type de sol. L'élément majeur correspondant sera celui choisi pour réaliser une régression linéaire simple et modéliser ainsi le fond géochimique.	146
Tableau IV-6 Coefficients de corrélation cumulés (r^2_{cumul}) pour les différentes classes de type de sol et de matériaux parentaux, comparés aux r^2 totaux (voir texte pour explications). Pour chaque ETM, le r^2 le plus élevé est indiqué en gras.	149
Tableau IV-7 Statistiques des pourcentages d'ETM anthropiques calculés par régression simple avec un élément majeur (choisi d'après le Tableau IV-5). Les %ETM _{anthr} déterminés en classant les échantillons par type de sol sont présentés. Le nombre total de valeurs égales à zéro, supérieures à zéro ou non déterminées est le suivant : %ETM _{anthr} =0 : 791 ; >0 : 815 ; NA : 170	149
Tableau IV-8 Caractéristiques des 3 jeux de données utilisés pour estimer la contribution anthropique par régression linéaire multiple.	153
Tableau IV-9 Variables retenues pour expliquer la répartition des ETM dans les horizons profonds des profils d'Auradé. Indication de la qualité des régressions entre valeurs prédites et observées (r^2 et P), du nombre d'échantillons utilisés (n), du nombre de paramètres inclus dans la régression (p, y compris l'ordonnée à l'origine) et de la valeur du Cp de Mallow pour ce groupe de variables. La signification des sigles pour les variables est disponible dans la liste des abréviations, mais rappelons ici les principales : A=Argiles, LF=Limons fins, ETM _{ech} =ETM échangeable.	154
Tableau IV-10 Variables sélectionnées et méthode de sélection (Cp ou r^2), pour chaque ETM et groupe de type de sol pour les échantillons de profondeur des profils RMQS. p_{max} = nombre de variable soumises pour la méthode Cp, r^2 = coefficient de détermination, n= nombre d'échantillons utilisés, p = nombre de variables retenues (y compris ordonnée à l'origine).	157
Tableau IV-11 Significativité des modélisations des teneurs naturelles en ETM, après regroupement des différents types de sol.	158
Tableau IV-12 Méthodes envisagées pour la détermination des points anormalement élevés (i.e. l'échantillon associé est considéré contaminé)	161
Tableau IV-13 Variables sélectionnées (méthode de sélection = Cp), pour chaque ETM et groupe de type de sol pour les échantillons composites du RMQS. p_{max} = nombre de variable soumises pour la méthode Cp, r^2 = coefficient de détermination, n= nombre d'échantillons utilisés, p = nombre de variables retenues (y compris ordonnée à l'origine). La signification des sigles pour les variables est disponible dans la liste des abréviations, mais rappelons ici les principales : A=Argiles, LF=Limons fins, ETM _{ech} =ETM échangeable.	163
Tableau IV-14 Nombre d'emploi des différentes variables pour modéliser les teneurs naturelles en ETM en fonction du type d'ETM (a) et du type de sol (b). La signification des sigles pour les variables est disponible dans la liste des abréviations, mais rappelons ici les principales : A=Argiles, LF=Limons fins, ETM _{ech} =ETM échangeable.	164
Tableau IV-15 Significativité des modélisations des teneurs naturelles en ETM, après regroupement des différents types de sol par ETM. La significativité des modélisations est indiquée en conservant la classe de sols « Autre » (a), et en supprimant cette classe (b).	165
Tableau IV-16 Significativité des relations entre les contributions anthropiques (en %) mises en évidence par régression avec un élément majeur, et non mises en évidence par régression linéaire multiple (%ETM _{anthr} nul pour cette méthode). Pour chaque ETM la nature de l'indicateur (enrichissement en LREE, MREE, HREE ou anomalie en une REE) et le nombre de points concernés (n) sont indiqués.	181
Tableau IV-17 Pourcentage des échantillons de surface présentant une contribution anormale de plus de 50%, pour chaque méthode étudiée : Facteurs d'Enrichissement (FE), Régression linéaire simple avec un élément majeur (RLS), Régression linéaire multiple (RLM) ou Isotopie.	182
Tableau IV-18 Influence du type de rotation sur l'importance de la contribution anthropique en ETM des horizons de surface des profils RMQS. Les ETM indiqués présentent des différences significatives (test de Fischer si distribution normale, test de Wilcoxon sinon ; $P < 0.05$ et 0.01 si indiqué en gras), en rouge dans le cas d'un enrichissement et en vert dans le cas d'un appauvrissement (par exemple A présente un enrichissement significatif en Cu par rapport à CCE). Les éléments soulignés indiquent que la différence est observée pour 2 méthodes d'estimation du %ETM _{anthr} . Se reporter à la liste des abréviations pour la signification des codes de types de rotation culturale.	188
Tableau IV-19 Influence du type de sol sur l'importance de la contribution anthropique en ETM des horizons de surface des profils RMQS. Les ETM indiqués présentent des différences significatives (test de Fischer si distribution normale, test de Wilcoxon sinon ; $P < 0.05$ et 0.01 si indiqué en gras), en rouge dans le cas	

d'une contribution plus importante et en vert sinon. Les éléments soulignés indiquent que la différence est observée pour 2 méthodes d'estimation du %ETM _{anthr}	190
Tableau IV-20 Concentration naturelle en Cu estimée pour les sols d'Auradé et les Brunisols du RMQS pour différentes concentrations en Fe total déterminées dans cette étude. Comparaison avec les valeurs citées par d'autres références.....	196
Tableau V-1 Diversité des collemboles recueillis dans les sols de différents sites RMQS et Auradé en Midi-Pyrénées. Indication de la richesse spécifique dans le sol, et dans les résidus de cultures pour les grandes cultures.	198
Tableau V-2 Moyenne et écart type des teneurs en ETM dans les sols et les collemboles des sites étudiés. Moyenne et écart type des Facteurs de Bioaccumulation (FB, Equation I-1).....	202
Tableau V-3 Concentrations en Cd, Pb COD et pH des solutions de sol (eau des pores) et des fractions échangeables au CaCl ₂ pour les sols et concentrations de dopage testés. Toutes les mesures concernant la solution de sol ont été réalisées à t1 (une semaine) et t8 (8 semaines).	212
Tableau V-4 Constantes de Langmuir pour la sorption de Cd et Pb des différents sols pour les dopages avec Cd seul, Pb seul et la combinaison Cd/Pb. Les valeurs de Log ₁₀ 1/K _L (mol ⁻¹ .L) et Log ₁₀ C _{max} (mol.kg ⁻¹) ont été calculés à partir des diagrammes 1/[ETM] dans le sol (mol.kg ⁻¹) v.s. [ETM] dans la solution de sol (à t8) et dans la phase échangeable au CaCl ₂	216
Tableau V-5 Concentrations en Pb provoquant une diminution de 5 (EC05) et 50% (EC50) de la reproduction de <i>F. candida</i> , basées sur la concentration totale dans le sol, dans la solution de sol (à t1 pour AU et t8 pour EPC et SV) et échangeable. L'intervalle de confiance à 95% est indiqué entre crochets.....	222
Tableau V-6 Concentrations en Cd et Pb issues d'un dopage mixte, provoquant une diminution de 5 (EC05) et 50% (EC50) de la reproduction de <i>F. candida</i> , basées sur la concentration totale dans le sol, dans la solution de sol (à t1 pour AU et t8 pour EPC et SV) et échangeable.	225
Tableau V-7 Concentration en Cd et Pb internes des collemboles pour chaque sol et dopage en Cd et Pb seuls et combinés. Les cellules vides concernent les dopages pour lesquels le nombre de collemboles en fin d'exposition n'était pas suffisant pour effectuer les dosages en ETM dans les collemboles.....	228
Tableau V-8 Moyennes des EC ₅₀ basées sur la reproduction et LC ₅₀ pour Cd et Pb pour différents organismes du sol. Les données n'étant pas des moyennes de plusieurs valeurs sont indiquées en gras. L'ensemble de ces données est issu de la bibliographie (bibliographie complète en annexe XVIII).....	233
Tableau V-9 Moyennes des EC50 basées sur la reproduction et LC50 en Cd et Pb pour <i>F. candida</i> , indication de la qualité de modélisation des données toxicologiques issues de la bibliographie par une loi log-normale, de la valeur théorique pour protéger 95% des espèces et du facteur de correction à appliquer aux valeurs associées à <i>F. candida</i>	233
Tableau V-10 Concentrations critiques en Cd et Pb dans l'eau du sol estimées dans cette étude, selon la méthode du Mapping Manual (LRTAP, 2004) et celles de de Vries et <i>al.</i> , 2007.....	235
Tableau VI-1 Retombées atmosphériques moyennes dans les départements de la région Midi-Pyrénées, et moyenne nationale (g.ha ⁻¹). Estimations par krigeage des données du dispositif mousse-métaux ADEME/Université Paris6/ Muséum National d'Histoire Naturelle (Campagnes 2000 et 1996). Les données d'Auradé ont été calculées à partir de mesures régulières réalisées dans le cadre de cette étude dans les pluies recueillies sur le bassin versant, en 2005 et 2006. Le détail des données EMEP est fourni en annexe XIX.....	245
Tableau VI-2 Concentrations en ETM dans les fertilisants minéraux et organiques apportés aux sols des ites RMQs en Midi-Pyrénées. (Tiré de Fekete, 1997 ; Gavalda, 2001 ; SOGREAH, 2007).....	247

Liste des abréviations

	Abréviation	Unité	Description
Charges critiques	[M]	$\mu\text{g.g}^{-1}$	Concentration totale en un métal M dans le sol
	[M] _{ss}	g.m^{-3}	Concentration en un métal M dans la solution de sol
	[M] _{ss,crit} ↔ CC _M	g.m^{-3}	Concentration critique en un métal M dans la solution de sol
	CL _M	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	Charge critique (Critical Load) en un métal M
	Φ _{M,fert/atm/leach/upt}	$\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$	Flux en un métal M lié aux fertilisants/retombées atmosphériques/lessivage (leaching)/végétaux (uptake)
Variables	Code1	-	Code RMQS ou Auradé & numéro d'horizon
	Code2	-	Code utilisé pour l'analyse
	Site	-	N°RMQS ou de profil Auradé
	Horizon	-	Numéro d'horizon (1 ↔ surface)
	TYPE_SOL	-	Type de sol
	OCCUP_SOL	-	Occupation du sol
	prof1	cm	Profondeur max et min de l'horizon
	prof2	cm	Profondeur moyenne de l'horizon
	[Majeur]_%	%	Teneur en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na ou P
	[Trace]_ppm	$\mu\text{g.g}^{-1}$	Teneur en Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th ou U
	SG	%	Teneur en sables grossiers (200 à 2000 μm)
	SF	%	Teneur en sables fins (50 à 200 μm)
	LG	%	Teneur en limons grossiers (20 à 50 μm)
	LF	%	Teneur en limons fins (2 à 20 μm)
	A	%	Teneur en argiles (< 2 μm)
	M.O.	%	Teneur en matière organique
	Corg	g/Kg	Teneur en carbone organique
	Ntot	g/Kg	Teneur en azote total
	CsurN	-	Rapport Corg vs. Ntot
	CaCO3	%	Teneur en carbonates
	P2O5	g.Kg-1	Teneur en acide phosphorique
	pHeau	-	pH à l'eau
	[Majeur]ech	cmol.Kg-1	Quantité d'élément majeur échangeable (Al, Ca, Mg, K ou Na)
	CEC	cmol.Kg-1	Capacité d'échange cationique
Types de rotation	A	-	Arboriculture
	CCE	-	Céréale et Culture d'Eté
	CCEL	-	Céréale, Culture d'Eté et Légumineuses
	CPT	-	Céréale et Prairie Temporaire
	F	-	Forêt
	J	-	Jachère
	M	-	Monoculture de Maïs
	PP	-	Prairie Permanente
	PT	-	Prairie Temporaire
	V	-	Viticulture

Introduction générale

Le sol est en premier lieu décrit dans les dictionnaires comme « La surface sur laquelle on se tient, on marche, on bâtit, ... » (Hachette, 1994). Cette définition est assez couramment admise par un large public, mais il nous appartient de ne pas le considérer uniquement en ces termes. Le sol n'est en effet pas seulement le support physique des activités humaines, mais peut, par exemple, être défini par rapport à sa localisation. Ainsi, le sol est situé à l'interface entre lithosphère, atmosphère, hydrosphère et biosphère, et est le lieu de transferts et de stockage de matières transitant entre ces compartiments (Gobat *et al.*, 2003). La diversité des situations observables à la surface des continents a donné lieu à la formation de sols variés. Ils peuvent être différenciés par le biais de caractères macroscopiques (épaisseur, couleur, texture, porosité, ...), physiques (pente, comportement hydrologique,...), chimiques (teneurs en matières organiques, en carbonates, en éléments majeurs et traces, ...) ou biologiques (couvert végétal, macro, méso et microfaune, ...). Le sol constitue une entité vivante et dynamique, en perpétuelle évolution, pouvant être perturbée par de nombreux facteurs ; parmi ces derniers, les pressions anthropiques deviennent de plus en plus préoccupantes. L'impact de ces pressions est d'autant plus important que les vitesses de dégradation des sols peuvent être rapides alors que les processus de formation et de régénération sont extrêmement lents.

L'érosion, le tassement, l'appauvrissement en matières organiques, l'imperméabilisation, les contaminations par des substances organiques et minérales sont autant de facteurs provoqués ou accentués par les activités humaines. Ils affectent le fonctionnement, les processus d'évolution des sols ainsi que la viabilité des écosystèmes associés à la pédosphère. Si les fonctions inhérentes aux sols ne sont plus assurées, des dysfonctionnements importants peuvent survenir (perte d'infiltrabilité, glissements de terrains, stérilisation, diminution de la productivité agricole, ...), affectant à leur tour le déroulement des activités humaines.

Parmi ses nombreuses fonctions, le sol possède des capacités d'épuration, associées à l'activité d'organismes (macro, méso et microfaune), et lui permettant habituellement de minéraliser la matière organique déposée en surface. Cette activité biologique lui permet également de dégrader, au moins partiellement, les contaminants organiques. Ceci permet de limiter la propagation des polluants vers les cours d'eau ou les nappes phréatiques. Cependant, en ce qui concerne la pollution par des éléments non biodégradables comme les Éléments Trace Métalliques (ETM), le sol représente généralement un lieu d'accumulation des apports anthropiques passés et présents.

Les sites très fortement contaminés en ETM (mines, abords d'usines, de villes, ...), entraînant des perturbations fortes de la pédofaune, ont été largement décrits dans la littérature (ISO, 1998 ; Crouau *et al.*, 1999 ; Cole *et al.*, 2001 ; Migliorini *et al.*, 2005). Ces sites représentent une menace importante pour leur milieu environnant, dans le cas d'une diffusion de polluants, mais ne concernent que des zones localisées. A l'opposé, en contexte agricole, les sols représentent des surfaces faiblement soumises aux sources de contamination, mais couvrent plus de la moitié du territoire national (Agreste, 2008).

Parmi les différentes sources d'ETM apportés aux sols agricoles, ceux ayant pour origine l'épandage de boues d'épuration est fréquemment décrit dans la littérature (Gerritse *et al.*, 1982 ; Lubben, 1989 ; McBride, 1995 ; Perrono, 1999 ; Cole *et al.*, 2001 ; Gavalda, 2001 ; Amir *et al.*, 2005 ; Gavalda *et al.*, 2005 ; Collin & Doelsch, 2008). Cependant, les surfaces agricoles sont soumises à d'autres sources d'éléments métalliques : des apports généralisés (sous forme de retombées atmosphériques), auxquels s'ajoutent les éléments associés aux intrants agricoles (fertilisants organiques et minéraux, amendements, produits phytopharmaceutiques). L'importance de ces flux métalliques est encore mal connue, et leurs effets à long terme restent à définir. L'importance des flux d'ETM associés aux retombées atmosphérique ont été initialement étudiés sous forêt en Europe et en France (Dambrine *et al.*, 1993 ; Probst *et al.*, 1993c ; Cambier *et al.*, 1999). Afin d'établir une gestion durable des surfaces agricoles vis-à-vis de la contamination en ETM, il apparaît nécessaire de :

- Réaliser un diagnostic de l'état de contamination des sols agricoles
- Identifier et quantifier les flux de polluants métalliques atteignant les sols
- Estimer la sensibilité des sols aux ETM et en déduire des limites maximales pour les apports d'ETM

Afin de progresser dans la connaissance et la gestion des surfaces agricoles, un réseau d'envergure nationale (RMQS : Réseau de Mesure de la Qualité des Sols) a été mis en place pour observer l'état des concentrations en ETM des sols agricoles, et plus largement l'évolution de la qualité de ces sols. 124 sites RMQS ont été définis en Midi-Pyrénées et ont servi de base à ce travail, en complément du suivi d'un petit bassin versant agricole pilote (Auradé, Gers).

Ce travail a pour objectif d'estimer l'impact anthropique sur les niveaux d'ETM dans les sols agricoles, et de déterminer les apports de polluants maximums que peuvent soutenir ces milieux. Pour cela quatre approches complémentaires ont été définies, chacune d'entre

elles faisant l'objet d'un chapitre, et sont complétées par une revue du contexte de l'étude en premier chapitre, et d'une présentation des matériels et méthodes en second chapitre :

- Faire le bilan des **concentrations totales en ETM** observées dans les sols agricoles de la région Midi-Pyrénées. La dynamique verticale des ETM dans des profils de sols est investiguée. Un profil particulier a fait l'objet d'étude complémentaires (calcul de stocks en ETM, disponibilité des éléments et importance des concrétions ferromanganiques).
- Estimer de manière quantitative la **contribution anthropique aux concentrations en ETM** mesurées dans les sols agricoles. Plusieurs indicateurs permettant d'évaluer la part des ETM du sol provenant d'une source non naturelle sont calculés pour les sites d'étude, et comparés entre eux. Les processus naturels de distribution des ETM sont quant à eux tracés à l'aide des terres rares (REE).
- Estimer les effets et les **concentrations critiques en ETM pour la faune** du sol. Parmi les ETM, le cadmium (Cd) et le plomb (Pb) ont été sélectionnés pour mener à bien cet objectif. Les collemboles, petits invertébrés du sol souvent utilisés comme bioindicateurs, ont été choisis comme organismes de référence. La perturbation de leur reproduction par des polluants fait l'objet d'un test normalisé, et est envisagée dans ce travail pour déterminer les concentrations limites en ETM à ne pas dépasser dans les sols. Cette estimation est réalisée en laboratoire pour différents types de sols, et comparée à des observations en milieu naturel.
- En déduire les **flux maximums de Cd et Pb acceptables par les agrosystèmes**, sans modification irréversible (charges critiques). Les concentrations critiques servent de base pour l'estimation de flux critiques de métaux anthropiques, à ne pas dépasser au risque de déclencher un effet néfaste irréversible. Cette limite, pouvant être prise en compte pour une gestion environnementale durable, est estimée pour l'ensemble des sites d'étude. Les apports critiques sont comparés aux **flux d'ETM anthropiques** apportés aux sols agricoles, et les dépassements des flux critiques sont déterminés. La valeur moyenne (sur 10 ans) des flux de métaux anthropiques apportés aux sols agricoles de la région est estimée. L'influence des pratiques culturales sur l'importance des flux est discutée. La comparaison des flux réels avec les flux critiques permet de mettre en évidence les contextes les plus sensibles à la pollution en Cd et Pb.

Chapitre I - Contexte Général

Dans le cadre de ce travail de recherche, il apparaît essentiel de se représenter correctement la manière dont est composé le sol, ainsi que les processus généraux qui permettent sa formation et son évolution (pédogenèse). La portée des perturbations provoquées par les activités humaines et leurs impacts sur la dynamique du compartiment sol pourront ainsi être appréhendés.

I - Les sols et leur utilisation en agriculture

I.1 - Le sol, une ressource non renouvelable

Le sol est un compartiment complexe, un carrefour multifonctionnel (Gobat *et al.*, 1998), en relation avec lithosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère (Figure I-1). Il est le résultat de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie et des échanges d'énergie qui s'y manifestent (Lozet & Mathieu, 1997).

Le sol est une entité vivante et dynamique, qui est nécessaire au fonctionnement des écosystèmes terrestres. La notion de sol vivant n'apparaît pas discutable, si l'on considère que le nombre d'organismes présents dans une cuillère à café (10g) de sol fertile peut excéder 9 milliards, et est supérieur au nombre d'êtres humains présents sur la planète (Doran et al., 1999). Le sol est une ressource considérée comme non renouvelable, car sa vitesse de formation est habituellement comprise entre 100 et 400 an.cm⁻¹, et donc, à la différence de l'eau, le renouvellement du sol n'est pas visible à échelle de temps humaine.

Le sol est une ressource fragile, et la nécessité de le protéger a incité la Commission Européenne à dresser la liste des huit principales menaces qui pèsent sur ce milieu. Celles-ci concernent, par gravité décroissante : l'érosion, la diminution des concentrations en matières organiques, la contamination diffuse et locale, la salinisation, la diminution de la biodiversité, le tassement, l'imperméabilisation et les inondations et glissements de terrain. Cette liste a été dressée à l'échelle européenne, mais, à l'exception de la salinisation qui concerne de faibles surfaces en France, chacune des problématiques évoquées concerne une part importante du territoire national, voire régional (Midi-Pyrénées).

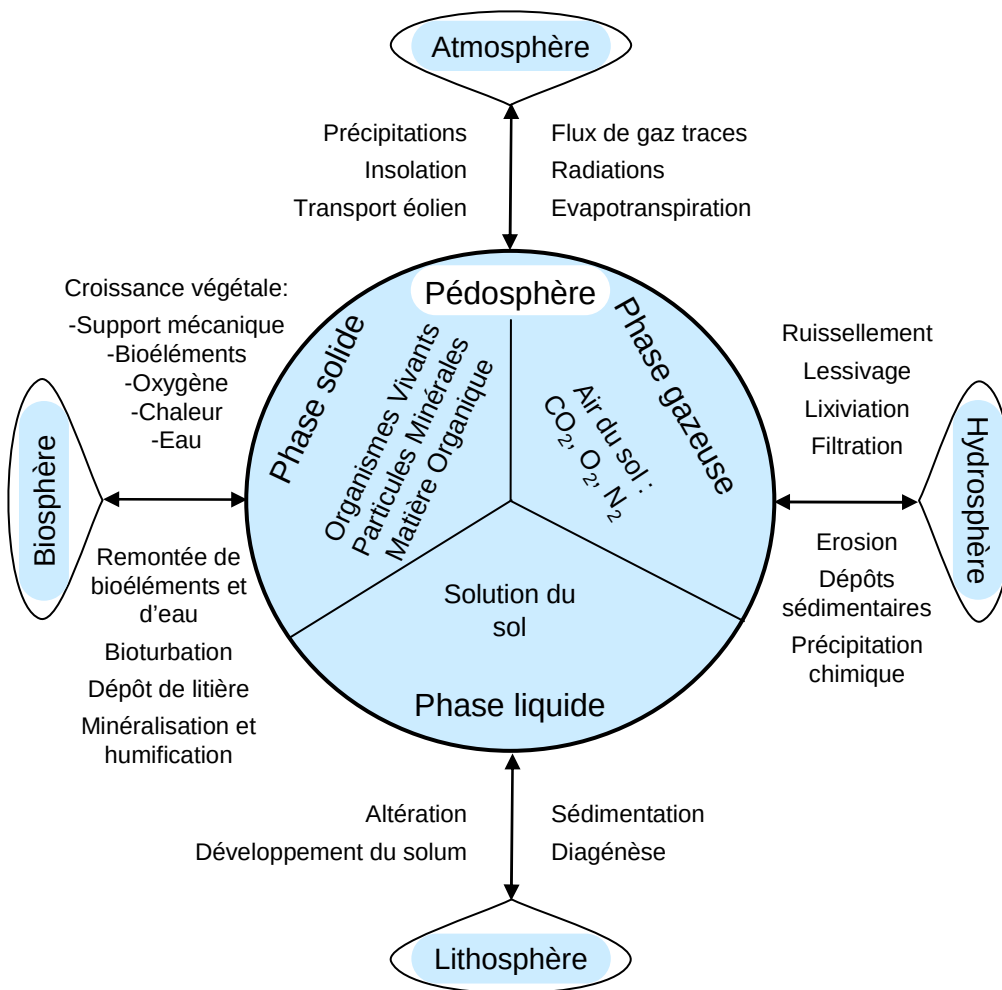


Figure I-1 Organisation du sol et principales relations avec les autres compartiments (d'après Gobat et al., 1998)

L'érosion et la diminution des teneurs en matières organiques sont des processus entraînant une baisse de la productivité des sols que ce soit au sens agricole ou en termes d'efficacité des écosystèmes hébergés. La protection de la biodiversité vise à préserver les organismes du sol, pour leur utilité dans la formation du sol (amélioration de la structure, dégradation des débris végétaux), mais aussi pour leur diversité génétique. Le tassement, l'imperméabilisation et les mouvements de terrains sont des processus concernant la dynamique physique du sol. Ils ont des conséquences importantes sur la perméabilité du milieu ce qui implique des perturbations fortes de ses écosystèmes. Enfin, la pollution et plus particulièrement celle de nature diffuse, représente une problématique importante, que nous avons choisi de développer dans ce travail. Les conséquences d'une pollution peu intense mais chronique et généralisée ne sont pas bien connues. Les effets des contaminants métalliques sur le fonctionnement biologique du sol seront donc étudiés et mis en relation avec leur dynamique et leur disponibilité dans les terres agricoles.

I.2 - Particularités des sols agricoles

Outre l'intérêt évident des sols dans le fonctionnement des écosystèmes, ils présentent des utilités diverses pour les sociétés humaines : support des individus et des constructions, production de nourriture et bois, ressources en matériaux divers, épuration et stockage de déchets, production d'énergie, protection contre les radiations, puits de carbone... Parmi ces usages la production de nourriture est certainement celui qui concerne la part la plus importante des surfaces anthropisées de la planète.

Les modes de production sont variés et nous nous focaliserons sur les pratiques agricoles des pays occidentaux développés qui affectent le sol et les écosystèmes qui y sont établis par différentes voies :

- Maîtrise de la couverture végétale
- Travail régulier du sol (généralement labour)
- Apport d'amendements, de fertilisants, de produits phytosanitaires et des substances associées
- Export de tout ou partie des végétaux cultivés

Nous nous focaliserons, sur leur importance vis-à-vis de l'apport de substances potentiellement toxiques pour ces milieux. Plus particulièrement, nous envisagerons l'effet des apports en ETM sur les sols agricoles.

II - Les Eléments Traces Métalliques (ETM) dans le milieu naturel

Il a longtemps été d'usage, en chimie analytique de qualifier de « trace » tout élément dont la concentration, dans un milieu défini, est insuffisante pour permettre sa détermination quantitative. Les progrès techniques ont amené à abaisser de plus en plus le seuil des concentrations détectables et conduisent à placer une limite arbitraire (généralement 10^{-3} ou 10^{-4}) pour distinguer les « macro » des « micro » éléments. Cette limite dépend du milieu et de l'élément considéré, et on admet généralement pour les sols, que les éléments traces sont ceux dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1%. Ils représentent ensemble 0,6% du total, alors que les 12 éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba) interviennent pour 99,4% (Baize, 1997).

La majorité des éléments traces présents dans les sols appartiennent à la famille chimique des métaux et métalloïdes, mais seulement une partie d'entre eux présente un intérêt écologique, biologique ou économique. Ce groupe d'éléments est souvent qualifié de « métaux lourds », bien que leur définition (masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3}) ne

permette pas d'inclure exhaustivement les éléments qui feront l'objet de la présente étude, et qui sont représentés en annexe I. Ces éléments sont considérés comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (Miquel, 2001) et seront désignés, faute de définition plus spécifique, par le terme général « éléments traces métalliques » (ETM).

Les différents ETM envisagés dans ce travail ont été sélectionnés en raison des propriétés toxiques qu'ils présentent couramment ou potentiellement dans l'état actuel de contamination des sols agricoles.

II.1 - Présentation des ETM considérés dans cette étude

II.1.A - Particularités des ETM

Bien que les ETM soient considérés comme des polluants, il est important de rappeler qu'ils sont des substances naturelles. A l'opposé des polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être cassés en composés plus petits et moins toxiques, ils sont de ce fait non biodégradables.

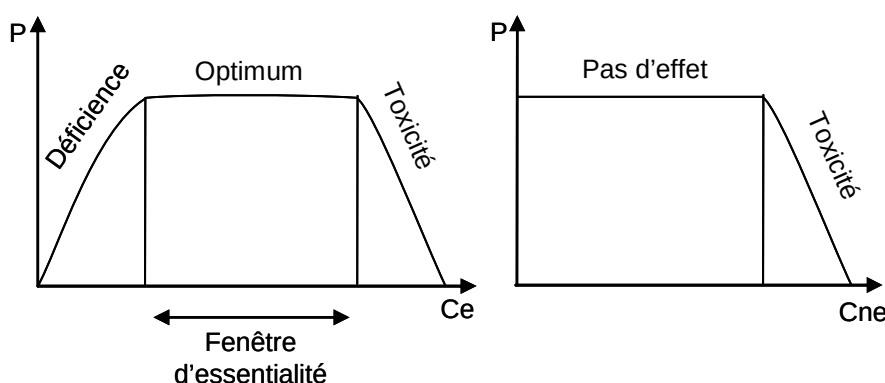


Figure I-2 Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments essentiels (Ce) et non essentiels (Cne) dans l'alimentation des animaux (d'après Hopkin *et al.*, 1989).

Les ETM peuvent être classés en fonction de leur caractère essentiel pour les organismes vivants. Les éléments essentiels (comme Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, Ni, V et As) ont une fenêtre d'essentialité (Figure I-2), dans laquelle les concentrations dans l'alimentation des animaux ou dans le sol doivent être maintenues pour permettre un développement et une reproduction normale des organismes (Walker *et al.*, 1996). Si les teneurs sont trop élevées, des mécanismes de toxicité peuvent être développés. Les éléments non essentiels (comme Hg, Cd ou Pb), en plus d'être toxiques pour les êtres vivants, peuvent induire des déficiences en éléments essentiels, au travers de la compétition pour les sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes (Walker *et al.*, 1996).

Les paragraphes suivants constituent une description des différents ETM qui seront envisagés dans ce travail. Les informations reportées ont souvent été tirées des ouvrages suivants, qui ne seront donc pas rappelés à chaque citation : Baize, 1997 ; Tremel-Schaub & Feix, 2005 ; van der Perk, 2006.

II.1.B - Antimoine – Sb

L'antimoine est un métalloïde de couleur gris métallique, présentant deux niveaux d'oxydation (III et V). Il est utilisé comme retardateur de flamme, dans les semi-conducteurs et dans des alliages métalliques. Cet élément est répandu dans l'environnement par la combustion du charbon, les activités minières ou métallurgiques (Gebel *et al.*, 1998).

Sb est un élément non essentiel pour les végétaux, il est plutôt peu mobile dans les sols car associé à la phase résiduelle et aux oxydes de Fe et Al (He, 2007).

II.1.C - Arsenic – As

L'arsenic est un métalloïde de couleur gris métallique, possédant deux états d'oxydation (III et V). As est souvent associé aux activités minières (exemple de la mine d'or de Salsignes, Aude) et à la combustion de ressources organiques fossiles. Il a été utilisé en agriculture en tant que pesticide (arséniate de plomb), en tant que durcisseur dans les cartouches de chasse, ou associé à Ga (Galium) ou In (Indium) pour former des matériaux supraconducteurs.

C'est un élément non essentiel et un poison puissant dont la toxicité varie avec l'état d'oxydation : les arsénites (III) sont plus toxiques et plus mobiles dans les sols que les arsénates (V). Les pH acides (<6) et basiques (>8) favorisent la disponibilité de As. Il présente des propriétés chimiques proches de celles de P (Phosphore), ce qui peut en partie expliquer sa toxicité. Il peut aussi être présent naturellement de façon importante dans les sols français. Ainsi, l'inventaire géochimique du BRGM a montré que As est l'ETM présentant le plus d'anomalies géochimiques fortes avec plus de 1 000 000 ha où $As > 75 \mu g.g^{-1}$.

II.1.D - Cadmium – Cd

Le cadmium est un métal blanc argent (légèrement bleuté), très malléable et ductile. Son point de fusion permet la fabrication d'alliages spéciaux qui présentent une bonne résistance à la corrosion, notamment en milieu marin.

Le cadmium est un élément non essentiel et présente une toxicité élevée. Les apports anthropiques de Cd vers les sols sont importants par rapport aux autres éléments traces, en

lien avec les activités industrielles (essentiellement par voie atmosphérique), les engrais phosphatés et l'épandage de déchets.

Dans les sols, Cd est moins fortement adsorbé que les autres métaux divalents, et il est de ce fait plus mobile et plus facilement biodisponible. La phytodisponibilité du Cd est majoritairement gouvernée par le pH, les milieux acides augmentant la mobilité de Cd.

II.1.E - Chrome – Cr

Le chrome est un métal dur, blanc grisâtre, possédant 3 degrés principaux d'oxydation (II, III, VI) et cinq états d'oxydation inhabituels (-II, -I, 0, IV, V). L'état d'oxydation conditionne la stabilité et la toxicité de Cr dans les sols (Cr (III) plus stable mais moins toxique que Cr (VI)). Cr est principalement utilisé dans la fabrication de l'acier et d'autres alliages, de pigments et dans le traitement du cuir, du bois et de l'eau.

C'est un élément essentiel pour l'homme (maintien du métabolisme du glucose), mais sa nécessité n'a pas été démontrée pour les végétaux. Cr(VI) est toxique pour le règne animal et végétal, mais la toxicité par voie orale chez les animaux supérieurs est mineure car Cr(VI) est réduit en Cr(III) au niveau stomacal. Les roches éruptives ultramafiques sont celles qui contiennent le plus de Cr. Dans les sols, Cr est d'ordinaire peu phytodisponible, mais sa disponibilité augmente pour des pH neutres à basiques (différent de la majorité des ETM).

II.1.F - Cobalt – Co

Le cobalt est un métal de transition de couleur blanc-argenté, présentant deux états d'oxydation (II et III).

Il est utilisé dans les alliages, les aimants, les médias d'enregistrement, et comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière. C'est un élément essentiel entrant, par exemple, dans la composition de la vitamine B12 mais présentant un caractère toxique dû à ses propriétés chimiques.

Dans les sols, sa présence est principalement gouvernée par l'abondance d'oxydes de Mn et Fe et sa disponibilité augmente avec une acidité croissante.

II.1.G - Cuivre – Cu

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus car il existe à l'état natif (comme Ag, As, Au, Sb, Pb). Cu est principalement utilisé (seul ou sous forme d'alliage) dans la confection de feuilles métalliques, de câbles électriques ou de tuyaux (très largement utilisé pour les conduites d'eau). Les principales voies d'entrée de ce métal sur les sols se font par

l'épandage de boues de station d'épuration ou de compost. Un enrichissement notable peut être observé dans les fumiers et lisiers porcins.

Cu est un oligo-élément, il est plus communément étudié pour les problèmes de carence qu'il peut engendrer chez les végétaux, le bétail et l'homme, que pour sa toxicité. Cependant, Cu peut provoquer une phytotoxicité dans certains cas, comme sur les sols acides anciennement plantés de vignes ayant été traitées à la bouillie bordelaise ($\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$), utilisé comme fongicide) pendant plusieurs années. Il induit alors des chloroses ferriques et une diminution de l'absorption de Fe et P. La vigne n'en souffre pas car son système racinaire explore principalement le sol en profondeur alors que l'enrichissement en Cu se produit dans les premiers centimètres. La toxicité se manifeste généralement lors d'un changement de culture, et particulièrement pour les céréales. Les micro-organismes du sol sont très sensibles à la toxicité cuprique, ce qui peut entraîner une diminution de la capacité de ce compartiment à fixer l'azote atmosphérique et à dégrader les débris végétaux.

II.1.H - Molybdène – Mo

Le molybdène est un métal de transition, d'aspect blanc métallique, et très résistant à l'état pur. Il est principalement utilisé dans les alliages pour ses propriétés efficaces dans le durcissement de l'acier.

La disponibilité de Mo augmente avec le pH (ce qui le distingue de la majorité des ETM) et avec la concentration en phosphates du sol. L'absorption de Mo par les plantes est en effet favorisée par P. Les stocks en Mo dans les graines sont supérieurs à ceux des autres oligo-éléments, et sa concentration dans les plantes peut atteindre des niveaux toxiques pour les ruminants.

II.1.I - Nickel – Ni

Métal de couleur généralement grise, Ni est ferromagnétique et présente plusieurs propriétés communes avec Fe. Il est ordinairement présent dans l'environnement à un état d'oxydation II. Ni est largement utilisé dans l'industrie car il apporte aux alliages (acier inoxydable par exemple) solidité, résistance à la corrosion, et autres propriétés relatives au comportement électrique, magnétique et thermique.

Ni est un oligo-élément essentiel, mais à de très faibles teneurs. Chez les végétaux, des concentrations en Ni trop élevées entraînent des chloroses ferriques. Il est présent principalement dans les roches ferromagnésiennes où il se substitue à Fe et Mg.

II.1.J - Plomb – Pb

Le plomb est, dans son état naturel, un métal gris bleuâtre, dense et malléable. Pb possède 4 isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb). Les isotopes radiogéniques ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont issus de la désintégration radioactive de certains isotopes de l'uranium et du thorium (^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , respectivement).

Le plomb est un élément non essentiel et est moins biodisponible que les autres métaux (van der Perk, 2006). Le plomb a été ajouté à l'essence depuis les années 1920 pour son rôle lubrificateur et antidétonant. Il représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement (Miquel, 2001). Cette pratique a été interdite dans une majorité de pays européens en 2000. Durant la première moitié du 20^{ème} siècle, beaucoup d'enfants malnutris et vivants en contexte urbain ont ingéré des morceaux de peinture se détachant des vieux murs, ce qui causa de nombreux cas de saturnisme et d'empoisonnement au plomb (Dambrine *et al.*, 1998 ; EPA, 2006).

Le facteur pH a un rôle important dans le transfert du plomb du sol vers les végétaux. L'adsorption et/ou absorption sur les oxydes de Fe et Al est aussi importante (Tremel-Schaub & Feix, 2005).

II.1.K - Sélénium – Se

Le sélénium est un élément non métallique de couleur gris-noir, présentant 3 états d'oxydation (II, IV, VI).

Cet élément est essentiel pour les végétaux, mais devient rapidement toxique. La gamme dans laquelle il est présent dans les systèmes biologiques en quantité suffisante pour éviter une carence, mais sans être toxique, est étroite : de 0.04 à $4\mu\text{g.g}^{-1}$ (McNeal & Balistrieri, 1989).

II.1.L - Vanadium – V

Le vanadium est un métal blanc, brillant, mou et ductile. Il possède une bonne résistance à la corrosion par les composés alcalins et par les acides chlorhydrique et sulfurique. Les états d'oxydation communs du vanadium sont +II, +III, +IV et +V. La majorité du vanadium produit est employé en tant que ferrovanadium ou comme additif de l'acier.

Le vanadium est un cofacteur enzymatique. Le vanadium est classé carcinogène par l'U.S. EPA.

II.1.M - Zinc – Zn

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène de l'air pour former une couche d'oxyde blanc imperméable. On le trouve généralement à l'état d'oxydation II. Il est principalement extrait sous forme de sulfure (ZnS ; sphalerite) dont l'oxydation est généralement accompagnée d'une oxydation de la pyrite créant un contexte acide favorable à la mise en solution de différents ETM. Zn est largement utilisé pour la galvanisation de l'acier, mais aussi dans des produits cosmétiques (crèmes, shampoings), batteries, pigments et peintures.

Les teneurs en Zn dans les sols non contaminés sont généralement les plus élevées de tous les ETM. En contexte contaminé, si la concentration en Zn dépasse $300 \mu\text{g.g}^{-1}$, un effet toxique sur différentes espèces de micro-organismes du sol apparaît, réduisant leur capacité de dégradation des débris végétaux et la fixation de l'azote atmosphérique. Zn peut être épandu sur les sols agricoles par le biais des boues urbaines, et un enrichissement notable peut être observé dans les fumiers et lisiers d'animaux d'élevage, principalement pour les bovins et porcins dont l'alimentation peut être enrichie en Zn (comme pour Cu).

II.2 - Localisation des ETM dans les sols

II.2.A - Phases porteuses des ETM dans les sols

La spéciation des ETM dans le sol contrôle leur migration, leur biodisponibilité et donc leur toxicité. La disponibilité des ETM est essentiellement commandée par des processus d'adsorption à la surface des particules ou d'incorporation à l'intérieur des phases solides (Figure I-3).

Les paragraphes suivants indiquent l'état de disponibilité chimique et biologique des ETM en fonction de la phase du sol à laquelle ils sont associés. Celles-ci sont décrites par ordre de disponibilité croissante.

Réseaux cristallins

Le réseau cristallin des minéraux primaires (directement hérités du matériau parental), contient une fraction variable d'ETM, d'origine lithologique, inclus au sein des minéraux lors de leur formation. Dans ce cas, leur présence ne sera véritablement perceptible qu'au fur et à mesure de la dislocation des réseaux lors de la dégradation de la roche-mère.

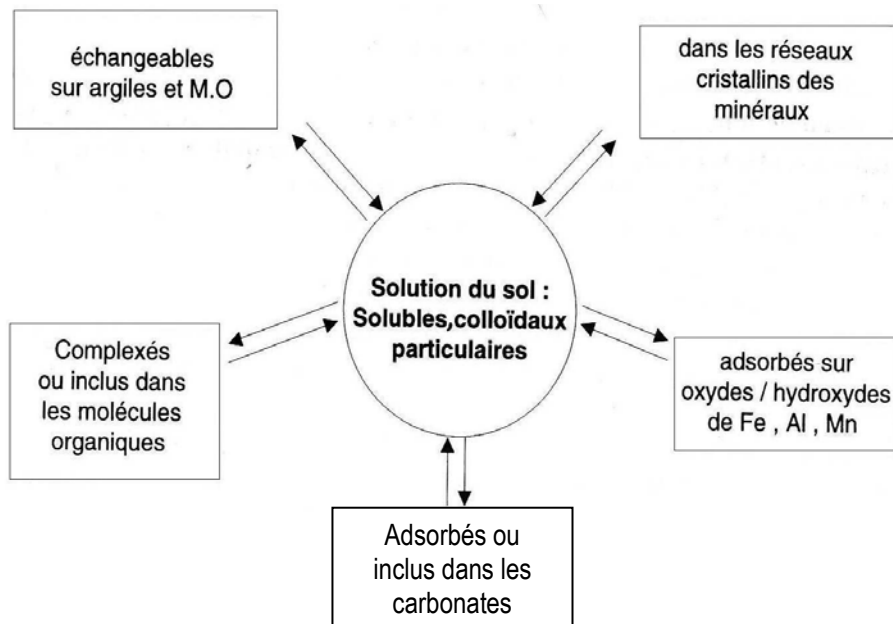


Figure I-3 Différentes formes et localisations des ETM dans les sols (adapté de Baize, 1997)

Tableau I-1 Eléments soumis à des substitutions par camouflage, définies par les règles de Goldschmidt

Éléments majeurs	Éléments camouflés	
	Charge identique	Charge différente
K ⁺	Rb ⁺ Cs ⁺	Ba ²⁺ Sr ²⁺ Pb ²⁺
Na ⁺		Ca ²⁺
Ca ²⁺	Sr ²⁺ Mn ²⁺	Na ⁺
Mg ²⁺	Fe ²⁺ Mn ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺	Li ⁺ Al ³⁺ Fe ³⁺ Cr ³⁺ V ³⁺
Al ³⁺	B ³⁺ Ga ³⁺ Mn ³⁺ Cr ³⁺ Fe ³⁺ V ³⁺	Si ⁴⁺
Si ⁴⁺	Ge ⁴⁺ Ti ⁴⁺	Al ³⁺
P ⁵⁺	V ⁵⁺ As ⁵⁺	Si ⁴⁺
OH ⁻	F ⁻	O ²⁻

Certains ETM peuvent également être adsorbés par les minéraux présents dans le sol et diffuser vers l'intérieur du cristal afin de rejoindre des cavités au sein du réseau cristallin (complexe de sphère interne). Il s'agit alors d'un phénomène d'absorption et l'extraction de ces éléments métalliques des réseaux silicatés ne se fera que progressivement sous l'influence des facteurs physico-chimiques de dégradation (Pedro & Delmas, 1970). D'autre part, en ce qui concerne les hydroxydes de fer, certains éléments tels que Ni, Cu, Zn et Mo, ont la capacité de se substituer à Fe dans le réseau cristallin lors de sa formation, par un phénomène de co-précipitation (Sparks, 1995 ; Gavalda, 2001).

Dans le cas de minéraux secondaires, la plupart des ETM sont en mesure de se substituer aux éléments majeurs constitutifs des argiles et sont donc emprisonnés au sein même du réseau cristallin de ces silicates. Goldschmidt (1954) a établi qu'un ion quelconque pouvait être remplacé, pour un minéral donné, par un ion de même taille, sans que cela entraîne une modification notable du réseau cristallin et donc du type minéralogique (Tableau I-1). La substitution est seulement possible si le rayon de l'ETM ne diffère pas de plus de 15% à 30% de celui de l'élément majeur et si la charge ne diffère pas de plus d'une unité. Elle est d'autant plus facilitée que l'ion sera petit et fortement chargé.

Ces règles ont donné lieu à la définition de 3 types de substitutions, basées sur le rapport de valence entre l'ETM et l'élément majeur qu'il remplace (Aubouin *et al.*, 1975):

- Le camouflage a lieu lorsque l'ETM remplace un élément majeur avec une force de liaison identique (même charge et rayon atomique proche) par exemple : Rb^+ se substitue à K^+ dans les micas et les feldspaths, Ge^{4+} se substitue à Si^{4+} dans les silicates.
- La capture a lieu lorsque l'ETM possède une force de liaison supérieure à celle de l'élément majeur (rayon ionique proche et charge supérieure, ou même charge et rayon inférieur). Ainsi on pourra trouver Pb^{2+} se substituant à K^+ dans les silicates potassiques et Bi^{3+} à Ca^{2+} dans les silicates calciques.
- L'admission a lieu lorsque l'ETM possède une force de liaison inférieure à celle de l'élément majeur (même charge et rayon atomique supérieur, ou même rayon et charge inférieure).

Phases hydroxylées

Les oxydes et les hydroxydes constituent des solides ioniques, car les éléments chimiques qui les constituent sont à l'état ionique. La configuration électronique de ces éléments chimiques est indépendante de la nature des ions voisins et de celle du minéral (Sposito, 1989). La nature et le nombre de charges électriques portées par les surfaces de ces minéraux dépendent d'une part des caractéristiques propres aux minéraux, et d'autre part des conditions physico-chimiques à l'interface solide/liquide.

Les charges électriques inhérentes au minéral sont dues à la présence de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. Ces substitutions entraînent, dans le réseau, un déficit en charges électriques positives qui sont équilibrées par des charges électriques négatives portées par les surfaces. Les charges dépendant des caractéristiques physico-chimiques du milieu proviennent de l'ionisation des groupes OH des surfaces (charge protonique). Le

nombre de fonctions ionisées varie principalement avec la force ionique et le pH de la solution avoisinante. Ces groupes OH se trouvent sur les surfaces des oxydes et des hydroxydes et sur les bords des feuillets des minéraux argileux. Les ETM, chargés positivement sous forme ionique ou complexée vont pouvoir être fixés à la surface des phases hydroxylées.

Les oxydes de fer sont en mesure de fixer de nombreux éléments traces. Sparks, (1995) a recensé les séquences de sélectivité des cations métalliques divalents pour différentes formes de fer : le cuivre, le zinc et le plomb sont parmi les éléments qui ont la plus grande affinité pour le fer, et cela quelle que soit la forme de fer considérée (Tableau I-2).

Tableau I-2 Affinité de différents ETM pour les oxydes et hydroxydes de Fe (Sparks, 1995)

Séquence de fixation	Oxydes de Fe
Pb>Zn>Cd	Fe gel
Zn>Cd>Hg	Fe gel
Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Fe gel
Cu>Zn>Co>Mn	Goethite
Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Goethite
Cu>Zn>Ni>Mn	Magnétite

Carbonates

Les carbonates sont représentés de façon très variable dans les sols. Leur présence est gouvernée par la nature du matériau parental, les plus riches en CaCO_3 étant d'origine principalement sédimentaire. Leur dissolution est rapide, et la présence de carbonates actifs (ou réactifs) maintient le pH du sol à une valeur élevée, provoquant (pour une majorité d'éléments) un accroissement de la complexation des ETM sur les phases particulières.

A l'état natif, les carbonates peuvent contenir des quantités variables d'ETM, en fonction de leur origine, mais Cd, Sb, Cu et Ni sont souvent associés aux fractions carbonatées. Il est fréquent que des carbonates précipitent dans les sols sous forme d'horizon d'accumulation, de pseudomycélium ou de concrétions (Legros, 2007), entraînant la coprécipitation d'ETM associés.

Macromolécules organiques et complexe argilo-humique

Le complexe argilo-humique est une association de minéraux argileux et de macromolécules organiques ayant des propriétés fortes de stabilisation des particules du sol. Ce complexe possède des propriétés physico-chimiques de surface particulières qui lui confère un pouvoir adsorbant important, permettant de retenir des cations sous forme

échangeable. La capacité d'échange cationique (CEC) varie avec le type d'argile et de matière organique constituant le complexe argilo-humique.

L'adsorption des ions métalliques à la surface des complexes argilo-humiques est réalisée par le biais d'interactions électrostatiques. La stabilité de ces liaisons dépend notamment de la charge électrique et de la taille de l'ion mis en jeu (McBride, 1991).

Même en dehors du complexe argilo-humique, les macromolécules organiques présentent généralement une affinité forte pour les ETM, du fait de leurs charges négatives en surface. Les complexes organométalliques modifient les propriétés des ETM notamment en ce qui concerne le transport et la biodisponibilité. Ainsi, la mobilité d'un ETM peut augmenter considérablement dans le cas où il est associé à une molécule organique, ce qui peut conduire à un lessivage accru au sein du profil (Aubert *et al.*, 2001), ou à une modification de sa toxicité.

Solutions du sol

La part des ETM présents en solution ne représente qu'une fraction faible de la quantité totale. Les solutions du sol tiennent un rôle fondamental dans la distribution des ETM car la plupart des réactions mises en jeu dans les processus pédologiques se produisent en phase aqueuse. De plus, la part d'ETM présents dans les solutions du sol est considérée comme la plus facilement biodisponible, et doit donc être quantifiée et surveillée.

En solution, les éléments traces métalliques sont présents sous formes de cations, d'hydroxydes ou d'oxyanions selon le rayon ionique, leur charge et leur électronégativité (Pedro et Delmas, 1970). Les ions se trouvant en solution aqueuse sont toujours entourés par des molécules d'eau, le plus fréquemment de quatre à six molécules en ce qui concernent les cations. L'intensité de liaison entre l'ion métallique et les molécules d'eau dépend aussi de la charge et du rayon de l'ion.

II.2.B - Spéciation courante des ETM dans les sols

L'affinité des ETM pour les différentes phases du sol dépend en partie de leurs caractéristiques intrinsèques (masse, charge, rayon atomique). Ainsi une affinité particulière pour certaines phases du sol est observée pour chaque ETM, et reportée dans le Tableau I-3. Les formes chimiques communes des ETM renseignent sur leur toxicité et leur disponibilité potentielle.

Tableau I-3 Forme chimique dans les sols des différents ETM étudiés, distinction entre forme adsorbée et dissoute, et composant du sol principalement associé.

Eléments	Forme chimique dans le sol	Forme chimique dans la solution de sol	Principales phases porteuses
Antimoine			Oxydes Fe, matière organique, carbonates
Arsenic	As V si milieu oxydant (H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-}), As III si milieu réducteur (HAsO_2 , AsO_2^-)		
Cadmium	Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+ , CdHCO_3^+ , CdO , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$, CdS , CdCl_2	Cd^{2+} ou chélates d'acides fulviques	CEC, Carbonates
Chrome	Cr(III) oxydes de Cr Cr(VI) HCrO_4^- , CrO_4^{2-}		Hydroxydes métalliques, composés organiques stable seulement si pH élevé et peu de MO (effet réducteur)
Cobalt			Oxydes Mn et Fe
Cuivre	Cu^{2+} , CuCO_3	Cu^{2+} si pH bas (<4-5), complexé aux acides fulviques solubles si pH>8	Matière organique, hydroxydes et carbonates
Molybdène		MoO_4^{2-}	Argiles, oxydes de Al et Fe
Nickel	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , NiCO_3 ,		matière organique et carbonates
Plomb	Pb^{2+} , PbHCO_3^+ , PbOH^+ , PbS , PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , PbO , $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$, PbCl^+	Pb^{2+} et chélates d'acides fulviques	Oxydes Fe et Al, Matière organique, Argiles
Sélénium			Oxydes Fe
Vanadium			
Zinc	Zn^{2+} , ZnSO_4 , ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , ZnFe_2O_4 , chélates de composés organiques solubles ou Zn^{2+} ZnSiO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$		Matière organique, argiles, oxydes de Fe

II.2.C - Principaux paramètres influençant la spéciation des ETM

Les différents ETM présentent des affinités variables pour les particules solides, et par opposition pour la solution du sol. La propension d'un cation métallique pour la phase aqueuse est traduite par son caractère labile, qui va généralement de pair avec une mobilité importante au sein du profil de sol et une toxicité élevée. Cependant, les conditions physico-chimiques du sol peuvent accroître comme réduire la labilité des ETM. Celles-ci sont caractérisées par un nombre limité de variables, généralement qualifiées de paramètres pédologiques. On ne détaillera dans cette partie que deux de ces variables : le pH et l'oxydo-réduction.

Acidité et pH

Le pH des sols est l'une des propriétés essentielles déterminant le comportement des éléments chimiques. Il tient un rôle majeur dans la mobilité des ETM, notamment dans leur mise en solution et leur mobilité à travers le solum. La diminution du pH de la solution du sol est accompagnée par un accroissement du nombre de protons dans la solution, qui entrent en compétition avec les cations métalliques adsorbés sur la CEC et provoquent finalement leur libération dans la phase aqueuse. (Davies & Leckie, 1978 ; Strumm & Morgan, 1981 ; Sposito, 1989 ; Swift & McLaren, 1991)

Etat d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction (Eh) déterminent le comportement des éléments chimiques à plusieurs valences (Fe, Mn, Cr, S, N). Elles mesurent l'aptitude d'un milieu à fournir les électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. L'Eh des sols varie souvent avec les conditions d'hydromorphie, principalement dans les zones de battement de nappes. Elle influence la capacité d'un ETM à se fixer sur une phase réceptrice en modifiant le degré d'oxydation de l'élément, ou celui de la phase. Une modification du produit de solubilité de cette association potentielle peut de ce fait intervenir, en la privilégiant ou en la défavorisant.

II.3 - Mécanismes de toxicité

L'exposition à une pollution par les ETM est connue pour provoquer des effets dommageables, à court ou long terme, aux systèmes vivants (écosystèmes terrestres et aquatiques). Cependant, ces effets sont difficilement quantifiables car ils affectent des systèmes présentant des seuils de vulnérabilité variables (Gombert *et al.*, 2005). La toxicité des ETM affecte plusieurs niveaux d'organisation, s'étendant de la molécule à l'écosystème. Chaque niveau organisationnel est influencé par les perturbations se déroulant au niveau inférieur. L'étude des effets d'un polluant est de plus en plus difficile lorsque l'on se rapproche des niveaux organisationnels supérieurs (Figure I-4).

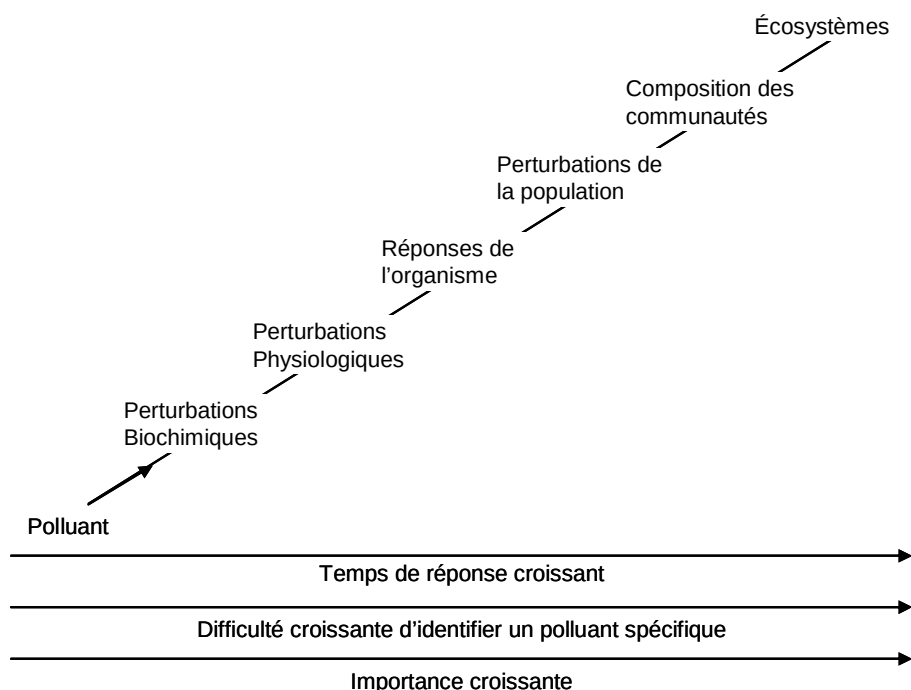


Figure I-4 Représentation schématique des liaisons entre les réponses à différents niveaux organisationnels (d'après Walker *et al.*, 1996)

L'un des objectifs de notre travail est d'identifier les effets des ETM sur le comportement des organismes et des populations. Les résultats obtenus seront étendus, dans la mesure du possible, aux communautés voire aux écosystèmes, afin de pouvoir appréhender et quantifier les effets néfastes de ces polluants lorsqu'ils sont apportés aux sols. Les paragraphes suivants sont destinés à la description des principaux effets des ETM sur la faune du sol, de l'organisme à l'écosystème.

II.3.A - Impact à l'échelle de l'organisme

Pénétration des ETM dans les organismes

La pénétration des ETM dans les organismes composant la pédofaune peut être causée par l'eau et les surfaces solides avec lesquelles ils entrent en contact, mais elle se fait généralement de manière prépondérante par le biais de la nourriture et de l'eau ingérées (Walker *et al.*, 1996). Les ETM présents dans les résidus végétaux ou animaux en décomposition, dans les champignons et les levures représentent la principale voie d'exposition des détritivores à ces polluants. Les organismes fongivores sont particulièrement exposés aux ETM car les champignons accumulent généralement ces éléments à des concentrations au moins 10 fois supérieures à celles du sol environnant (Hove *et al.*, 1990 ; Borio *et al.*, 1991 ; Bruckmann & Wolters, 1994). Les prédateurs peuvent être mis en danger s'ils consomment des organismes ayant déjà accumulé des ETM, et s'ils ne sont pas capables de changer pour une source de nourriture moins contaminée (Hopkin, 1997). Quand les polluants ne sont pas dégradés ou rapidement excrétés, comme dans le cas des ETM, leur passage le long de la chaîne trophique peut conduire à de la biomagnification, à quelques ou plusieurs niveaux de la chaîne. Typiquement, les concentrations en ETM dans les organismes augmentent avec l'élévation du niveau trophique, les plus fortes teneurs étant rencontrées chez les prédateurs du haut de la pyramide alimentaire.

Effets Biochimiques

L'entrée des ETM dans les cellules des organismes exposés, peut entraîner des perturbations importantes dans leur fonctionnement biochimique. Des atteintes de plusieurs ordres peuvent être observées en fonction de la nature du contaminant :

Effets moléculaires

Les métaux « étrangers » qui entrent dans la cellule peuvent déplacer des métaux essentiels depuis leur site fonctionnel, car leur liaison avec les molécules organiques sont des

réactions de complexation et non des liaisons covalentes (Pelletier *et al.*, 2004). Selon ce raisonnement, le mécanisme général de toxicité des ETM impliquera la liaison d'un métal inapproprié à des molécules physiologiquement importantes (Mason *et al.*, 1995). La liaison du métal inapproprié pourrait induire des effets délétères de différentes manières :

- En bloquant des groupements fonctionnels essentiels de biomolécules
- En déplaçant des métaux essentiels de leurs sites chez les biomolécules
- En modifiant la conformation (et donc l'activité) de biomolécules

Certains métaux sont également susceptibles de subir des changements dans leur état d'oxydation et peuvent générer la production d'espèces réactives de l'oxygène (O_2^- , $H_2O\bullet$ et $O_2\bullet$) dans le milieu cellulaire et ainsi induire un stress oxydatif (Pelletier *et al.*, 2004). Les espèces réactives de l'oxygène une fois formées, auront tendance à attaquer les lipides polyinsaturés des membranes biologiques, en altérant ainsi la résistance (Bus & Gibson, 1979). De plus, ces composés peuvent induire la cassure des brins d'ADN, provoquant ainsi des effets génotoxiques (Pourrut *et al.*, 2008).

Effets génotoxiques

Plusieurs composés cancérogènes sont connus pour causer des dommages à l'ADN. Quand les cellules ayant un ADN endommagé se divisent, des cellules mutantes peuvent être produites, lesquelles suivront une évolution non coordonnée avec les autres cellules de l'organisme. De manière plus générale, les dommages causés sur l'ADN peuvent résulter en une altération ou en une perte d'information génétique, entraînant la production de protéines altérées, et incapables d'assurer leurs fonctions biochimiques.

Mécanismes de protection

Les ETM entrant en contact avec des biomolécules organiques peuvent être complexés afin d'en réduire la toxicité. Ces métaux « inactivés » peuvent ensuite être stockés ou excrétés dans le milieu extérieur.

Autres effets

D'autres effets néfastes causés par les ETM peuvent être reportés. Des effets neurotoxiques sont provoqués si la substance vient perturber, de quelque manière que ce soit la transmission normale des impulsions le long des nerfs et/ou au niveau synaptique (Walker *et al.*, 1996). Les jonctions touchées peuvent se trouver entre deux nerfs, ou aux terminaisons nerveuses en interface avec les muscles ou les glandes.

De manière plus générale, toute perturbation causée au niveau moléculaire ou génétique peut avoir des répercussions sur les fonctions biologiques de l'organisme, par altération du comportement de la cellule, de l'organe ou de l'organisme entier.

Effets cellulaires

Chez les invertébrés, il existe 3 voies différentes de détoxification des métaux. L'épithélium du système digestif des invertébrés terrestres possède généralement une seule épaisseur de cellules, qui agit comme une barrière entre le milieu intérieur de l'animal (par exemple le sang) et la lumière du tube digestif (lumen). Les mécanismes de stockage et/ou d'excrétion des polluants doivent être très efficace car, à la différence des organismes aquatiques, les invertébrés terrestres ne peuvent pas excréter les polluants du sang par les voies respiratoires. Les 3 voies de détoxification mises en évidence chez le cloporte *Porcellio scaber*, sont schématisées sur la Figure I-5 :

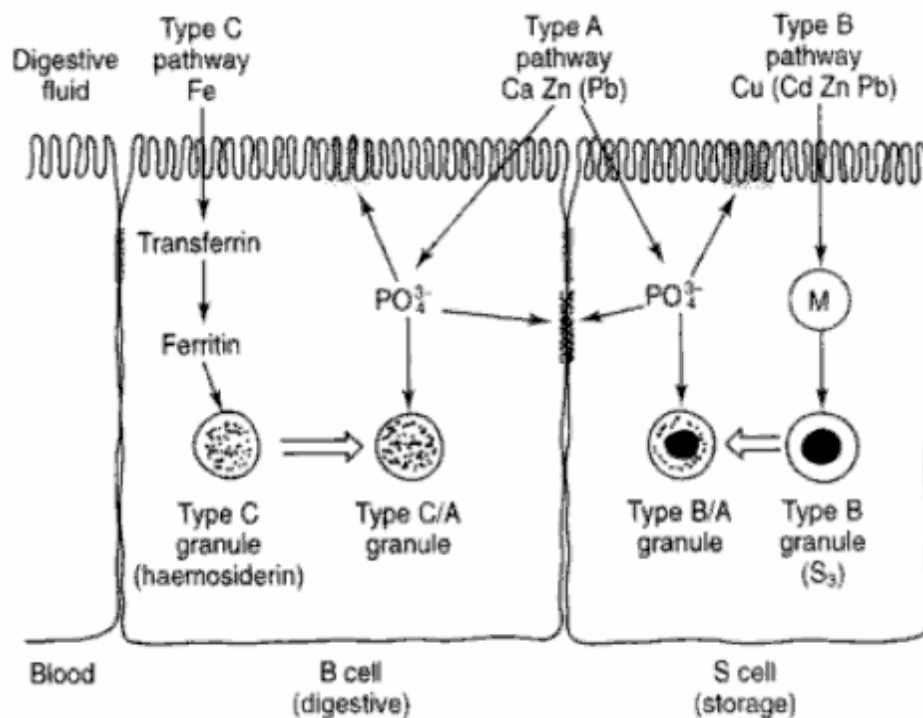


Figure I-5 Diagramme schématisant les trois voies de détoxification des métaux depuis les fluides digestifs par les cellules B et S de l'hépatopancréas du cloporte *Porcellio scaber*. Reproduit d'après Hopkin, 1990

- La voie A concerne la précipitation de Ca et Mg en phosphates. Zn peut être présent dans ce type de composés, qui sont déposés sur la face interne des membranes ou autour de granules préexistantes

- La voie B est suivie par des métaux comme Cu, Pb et Cd qui présentent une affinité pour les ligands sulfurés. Les granules de type B contiennent probablement des sous produits de métallotionine, une protéine impliquée dans la complexation intracellulaire de Zn, Cu, Cd et Hg (Dallinger & Rainbow, 1993)
- La voie C est exclusive à l'accumulation de Fe, les granules C contiennent des sous produits de ferritine.

Des types de granules intermédiaires peuvent apparaître (B/A ou C/A), car les granules de type A peuvent être formées dans les cellules digestives (B) ou de stockage (S). Les cellules digestives explosent toutes les 24h (en lien avec la durée du cycle digestif) et relarguent ainsi leur contenu cellulaire dans le lumen. Les granules sont ensuite évacuées avec les fèces, accomplissant ainsi une détoxification des métaux qu'elles contiennent. Les cellules de stockage n'explosant pas, les métaux stabilisés dans les granules qu'elles contiennent seront stockés jusqu'à la mort de l'isopode. Des cellules du même type ont été identifiées dans l'intestin des collemboles (Hopkin, 1989).

Effets sur les organes

Les métaux qui entrent dans un organisme peuvent être stockés dans des organes particuliers (exemple : hépatopancréas, voir paragraphe précédent). Ce processus engendre la bioaccumulation des ETM, qui peut facilement être estimée par le calcul d'un facteur de bioconcentration (BC) :

$$BC = \frac{[ETM]_{Organisme}}{[ETM]_{milieu / nourriture}} \quad \text{Équation I-1}$$

Cet indicateur est généralement calculé pour l'organisme entier, dans le cas de la pédofaune. Certains auteurs ont cependant cherché à identifier les organes spécifiques intervenant dans le stockage des ETM. Pour conserver l'exemple du cloporte, 90% du Cd, Cu, Pb et Zn contenus dans des organismes provenant de sites contaminés, peuvent être contenus dans l'hépatopancréas (Hopkin, 1989). La capacité de détoxification de cet organe peut éventuellement être excédée, entraînant l'explosion des cellules et la mort de l'animal.

Les effets indésirables des ETM sur les organes et fonctions biologiques humains sont rappelés, pour mémoire en Annexe II.

II.3.B - Impact des ETM à l'échelle des populations

Les changements induits par une contamination aux ETM sur les populations vont principalement affecter le nombre d'individus vivant appartenant à une espèce. Deux types d'évolution peuvent être envisagés en fonction de la nature de la contamination :

Contamination aigue (intense, sur une durée limitée)

Une population exposée à une contamination aigue connaîtra le déclin de ses effectifs, parfois jusqu'à l'extinction totale de la population. Si la source de pollution disparaît, et que le milieu redevient viable après un temps variable, des processus de recolonisation peuvent se dérouler. La recolonisation peut également avoir lieu si une espèce plus résistante vient occuper la niche écologique laissée libre par la population disparue.

Contamination chronique (peu intense, longue durée)

C'est le cas le plus probablement rencontré en ce qui concerne les sols agricoles. Si l'intensité de la contamination engendre une diminution de l'effectif de la population touchée, mais sans engendrer sa disparition, une résistance peut se développer au sein de la population. La sélection génétique d'individus plus résistants peut conduire une population à s'adapter, et son effectif peut croître de nouveau, même si la source de pollution ne tarit pas. Les gènes sélectionnés sont ceux qui réduisent le taux de mortalité de leur porteur, augmentent sa capacité de reproduction, ou les rend capables de se reproduire plus tôt (Walker *et al.*, 1996).

L'intégration de différentes populations dans un écosystème, et l'équilibre formé au sein de celui-ci peuvent également être affectés par la contamination du milieu.

II.3.C - Impact des ETM sur les communautés et les écosystèmes

Les communautés du sol sont des associations complexes entre une variété de micro et de macro organismes, de minéraux et de matière organique morte. Par exemple, les cycles des nutriments (C, N) au sein du sol sont assurés par l'action conjointe de plusieurs communautés. Les fonctions du sol (en tant qu'écosystème) sont assurées par de nombreuses populations. Il est évident qu'il existe une certaine redondance dans les communautés du sol au regard des fonctions de celui-ci. L'importance de l'effet de changements dans la biodiversité du sol sur l'efficacité des processus, dépend de la nature des espèces supprimées de la communauté, et du degré avec lequel les espèces restantes peuvent compenser cette suppression. Il apparaît de plus, que les caractéristiques des espèces, les changements dans leur composition, et

l'altération des interactions inter-espèces soient le principal facteur biotique de contrôle des fonctions de l'écosystème (Ramade, 1979 ; Bardgett, 2002).

III - Les Eléments Traces Métalliques dans les sols agricoles

L'estimation des effets des ETM sur le sol nécessite donc une bonne connaissance de leur disponibilité et de la manière dont ils peuvent affecter les différents niveaux d'organisation des écosystèmes. Pour parvenir à comprendre les potentiels effets néfastes des métaux sur le sol, il apparaît nécessaire de définir à la fois les concentrations présentes dans un environnement non contaminé, et les voies de contaminations potentielles. Le paragraphe suivant détaille ces deux informations pour le cas des sols agricoles.

III.1 - Abondance naturelle des ETM dans les sols

L'abondance naturelle des ETM dans les sols est difficile à estimer, car elle varie fortement en fonction du matériau parental et des processus pédogénétiques s'étant succédés. Ainsi, il est difficile de déterminer une valeur naturelle unique pour chaque élément considéré. Cependant, afin de comparer des échantillons provenant de sources éloignées, on peut utiliser des données internationales moyennes comme référence (Tableau I-4).

Cependant, les variabilités régionales et locales observées dans les concentrations naturelles en ETM ne permettent pas d'utiliser des références internationales pour diagnostiquer un enrichissement/appauvrissement par rapport au fond géochimique. D'autres données, relevées à l'échelle nationale, ont permis d'établir des gammes de concentrations en ETM (Tableau I-5) correspondant à des valeurs courantes dans les sols ordinaires, ou à associer à des anomalies naturelles faibles ou fortes (Baize, 2000).

III.2 - Sources naturelles et anthropiques des ETM en contexte agricole

En contexte agricole, des flux d'ETM d'origine anthropique s'additionnent aux teneurs naturellement présentes dans les sols. Ces apports extérieurs se déposent à la surface des sols et peuvent être classés en fonction de leur origine :

Tableau I-4 Teneur moyenne des éléments dans la croûte continentale supérieure (Wedepohl, 1995)

Elément	Teneur ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Elément	Teneur ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Elément	Teneur ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Si	303480	Cr	35	U	2.5
Al	77440	La	32.3	As	2
Fe	30890	Nb	26	Br	1.6
Ca	29450	Nd	25.9	Yb	1.5
K	28650	Li	22	Ta	1.5
Na	25670	Y	20.7	Ge	1.4
Mg	13510	Ni	18.6	Mo	1.4
C	3240	Pb	17	I	1.4
Ti	3117	B	17	W	1.4
S	953	Cu	14.3	Eu	0.95
Ba	668	Ga	14	Tl	0.75
P	665	Co	11.6	Ho	0.62
Cl	640	Th	10.3	Tb	0.5
F	611	Sc	7	Sb	0.31
Mn	527	Pr	6.3	Lu	0.27
Sr	316	Hf	5.8	Bi	0.123
Zr	237	Cs	5.8	Cd	0.102
Rb	110	Sm	4.7	Se	0.083
N	83	Be	3.1	In	0.061
Ce	65.7	Dy	2.9	Hg	0.056
V	53	Gd	2.8	Ag	0.055
Zn	52	Sn	2.5		

Tableau I-5 Concentrations totales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en éléments traces dans les sols (France) Gammes de valeurs "ordinaires" et d'anomalies naturelles (d'après Baize, 2000)

	gamme de valeurs couramment observées dans les sols "ordinaires"	gamme de valeurs observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées	gamme de valeurs observées dans le cas de fortes anomalies naturelles
As	1,0 à 25,0	30 à 60	60 à 284
Cd	0,05 à 0,45	0,70 à 2,0	2,0 à 16,0
Cr	10 à 90	90 à 150	150 à 3 180
Co	2 à 23	23 à 90	105 à 148
Cu	2 à 20	20 à 62	65 à 102
Hg	0,02 à 0,10		
Ni	2 à 60	60 à 130	130 à 2 076
Pb	9 à 50	60 à 90	100 à 3 000
Se	0,10 à 0,70	0,8 à 2,0	2,0 à 4,5
Tl	0,10 à 1,7	2,5 à 4,4	7,0 à 55,0
Zn	10 à 100	100 à 250	250 à 3 800

- **Retombées atmosphériques :** Elles constituent une source diffuse de pollution, dont l'origine peut être très éloignée du lieu de dépôt. Elles sont constituées d'une part naturelle, issue de l'activité volcanique globale, ou de l'érosion éolienne mais représentant souvent des quantités faibles face aux particules provenant des rejets atmosphériques industriels et de la combustion de matériaux organiques fossiles (transports). Les retombées atmosphériques peuvent enrichir les sols sous forme de dépôts secs ou lors des événements pluvieux.
- **Intrants agricoles :** Les substances apportées au sol dans le cadre de l'activité agricole contiennent toutes des ETM, mais en quantités variables. Les types d'intrants sont présentés ci-après et proviennent d'origines diverses ; néanmoins, il faut retenir que les concentrations les plus faibles sont généralement observées pour les intrants fabriqués par synthèse chimique (présenté plus en détail dans le Chapitre VI):
 - o *Les fertilisants inorganiques* de synthèse (azotés) sont massivement utilisés dans la région et contiennent généralement peu d'ETM, alors que les fertilisants inorganiques provenant de minerais (phosphatés et potassiques) renferment des ETM dont la quantité est souvent importante et varie en fonction du gisement dont ils sont extraits.
 - o *Les amendements et fertilisants organiques* (fumier, compost, lisier) sont particulièrement riches en Cu et Zn, car ils sont ajoutés à l'alimentation du bétail.
 - o *Les produits phytosanitaires* contiennent généralement peu d'ETM car ils sont produits par synthèse chimique, à l'exception des sulfates et hydrates de Cu, et du mancozèbe utilisant Cu et Zn comme élément actif.
 - o *Les amendements calcaires* contiennent peu d'ETM, bien qu'ils soient généralement tirés de gisements naturels. Ils peuvent cependant modifier le comportement des ETM dans les sols en élevant le pH.

Les apports en ETM dans les sols agricoles réalisés en lien avec des activités humaines, doivent être contrôlés, du fait des effets néfastes qu'ils peuvent potentiellement engendrer. La réglementation relative à ces pratiques est cependant peu abondante concernant l'épandage des déchets provenant des activités agricoles, notamment les effluents issus de l'élevage.

IV - Le sol au cœur des problématiques législatives en Europe

IV.1 - Contexte légal en France

Le sol fait à plusieurs titres l'objet de réglementations en tant que « propriété foncière ». Cependant, la réglementation française n'a pas défini le sol en tant que ressource à gérer et protéger. Aucune place clairement définie n'a été réservée aux sols dans le code de l'Environnement français (Article L110-1). Ce texte ne considère que deux catégories de milieux physiques : « l'eau & les milieux aquatiques » et « l'air & l'atmosphère ».

En conséquence, la thématique sol n'existant pas en tant que telle, il faut se référer à diverses réglementations, notamment la réglementation relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) et les réglementations spécifiques sur les thèmes de l'eau, de l'air, des déchets, des matières fertilisantes et des produits phytosanitaires.

IV.2 - La proposition de directive cadre sur les sols (22/11/06)

A l'échelle de l'Europe, le contexte est similaire puisque aucun cadre spécifique n'a été défini à l'heure actuelle. Le Parlement Européen s'oriente vers une meilleure définition de la protection des sols avec l'adoption d'un projet de directive sur les sols en novembre 2007 qui a fait suite à la proposition de directive cadre de la Commission Européenne de septembre 2006. Cependant, en décembre 2007, le Conseil de l'Union Européenne a échoué dans sa tentative d'obtenir un accord politique sur une proposition de directive pour la protection des sols. Bien que favorable au principe d'une directive, la France a jugé inacceptables les dispositions du projet relatives aux contaminations ponctuelles.

La proposition de directive prévoit des mesures de prévention des processus de dégradation des sols et entre autre, la remise en état et l'assainissement des sols dégradés de manière à leur restituer un niveau de fonctionnalité compatible au moins avec leur utilisation effective et leur utilisation future autorisée (MEEDA, 2008). Le chapitre III de ce texte de loi est consacré à la contamination des sols. Il prescrit notamment :

- la mise en place de mesures de prévention de la contamination des sols afin d'éviter l'accumulation de substances risquant de compromettre les fonctions des sols ou d'entraîner des risques importants pour la santé humaine ou pour l'environnement (art.9);
- le recensement des sites sur lesquels a été confirmée la présence de substances dangereuses découlant de l'activité humaine, dans des concentrations telles que les États membres considèrent qu'il en résulte un risque important pour la santé

humaine ou pour l'environnement. Ce risque est évalué en tenant compte de l'utilisation effective des sols et leur utilisation future autorisée (art. 10);

- que, lors de la mise en vente d'un site sur lequel est, ou a été, pratiquée une activité potentiellement polluante, le propriétaire du site ou l'acheteur potentiel met un rapport relatif à l'état du sol à la disposition des autorités et de l'autre partie de la transaction (art. 12);
- que les États membres veillent à ce que les sites contaminés, énumérés dans leur inventaire, soient assainis par des interventions sur le sol visant à éliminer, maîtriser, confiner ou réduire les contaminants de manière que le site contaminé, compte tenu de son utilisation effective et de son utilisation future autorisée, ne représente plus un risque sérieux pour la santé humaine ou pour l'environnement (art. 13);
- la mise en place de mécanismes appropriés pour financer l'assainissement des sites contaminés pour lesquels, sous réserve de l'application du principe du pollueur-payeur, la personne responsable de la pollution ne peut être identifiée, ne peut être tenue pour responsable en vertu de la législation nationale ou communautaire, ou ne peut être astreinte à supporter les coûts de l'assainissement (art. 13)
- l'établissement d'une stratégie d'assainissement nationale (art.14).

V - Les charges critiques : concept scientifique et outil d'aide à la gestion environnementale

Dans ce contexte législatif peu précis, aucun seuil n'a été défini vis-à-vis des concentrations en ETM dans les sols agricoles. Une réflexion est pourtant à mener, et la nécessité de pouvoir déterminer des limites de tolérance des ETM par les sols doit être abordée. Le concept des « charges critiques » peut, dans ce cadre, représenter un outil pertinent pour quantifier la sensibilité des écosystèmes aux ETM, et en déduire des limites relatives aux apports anthropiques.

V.1 - Définition

La charge critique (CL – Critical Load) est définie comme « la charge (flux anthropique) maximale qui ne conduira pas à un dépassement des concentrations critiques au sein du compartiment étudié, en l'état actuel des connaissances » (Nilsson & Grennfelt, 1988). Ainsi, une charge critique peut être définie pour chaque **polluant**, chaque **compartiment** (sol/solution du sol, eau, air, organismes), et chaque concentration critique (CC – Critical Concentration) liée à un **effet indésirable** pouvant être défini au sein du compartiment (perturbation à une certaine hauteur d'une population, d'un organisme, d'une fonction). Dans le cas des charges critiques en ETM dans les sols agricoles, on peut définir les concentrations critiques en vue d'un impact sur :

- L'homme (effet au contact -concentration inimaginablement élevée- ou à la consommation, Liu *et al.*, 2005)
- L'agriculture (qualité des denrées produites, santé et rendement des cultures, Liu *et al.*, 2005)
- La qualité des eaux (souterraines, de consommation ou de surface, engageant un impact sur les organismes aquatiques)
- L'écologie (dynamique des organismes du sol, et effet conséquent sur le cycle des nutriments)

D'abord développé pour traiter du problème de l'impact des pluies acides (pollution soufrée et azotée) sur les écosystèmes forestiers, le concept des charges critiques en métaux a été introduit dans le milieu des années 90 (De Vries & Bakker, 1998), et les premières estimations ont été réalisées pour Cd, Pb et Cu pour les sols forestiers Européens (Van den Hout *et al.*, 1999) et français (Massabuau *et al.*, 1995 ; Party *et al.*, 1995). Depuis lors, les méthodes de calcul ont été développées, discutées et approuvées dans le cadre des activités du

CCE (Coordination Center for Effects) de l'ICP-M&M (International Cooperative Programme on Modelling and Mapping Critical Loads & Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends) oeuvrant pour la convention LRTAP (Long-range Transboundary Air Pollution) de l'UNECE (United Nations Economic Commission for Europe).

La détermination des charges critiques est organisée à l'échelle européenne, avec un NFC (Point Focal National) dans chaque pays. En France c'est le laboratoire EcoLab qui assure les missions du NFC. Chaque NFC est chargé de collecter les données nécessaires à l'établissement des charges critiques, en intégrant les spécificités des écosystèmes du territoire national. Les données recueillies sont ensuite communiquées régulièrement au centre de coordination situé aux Pays Bas. Ce dernier établit ensuite, pour chaque type d'écosystème, une cartographie des charges critiques et des flux excédents (dépassant le flux critique), selon une grille (grille EMEP) composée de carrés de 50 km de côté et couvrant toute l'Europe.

La convention LRTAP a édité, en 2004, un manuel présentant la méthodologie adoptée pour le calcul des charges critiques en Cd, Pb et Hg (LRTAP, 2004) dans les sols. Sur cette base, la cartographie des charges critiques en ces métaux prioritaires (Cd et Pb) a été publiée (Slootweg *et al.*, 2005) pour les écosystèmes forestiers européens et français (Dambrine *et al.*, 1993 ; Probst *et al.*, 1993c ; Cambier *et al.*, 1999).

L'estimation des premières charges critiques pour les ETM en contexte agricole est plus tardive, car les sources de métaux anthropiques ne comptent pas seulement les dépôts atmosphériques (cas des forêts), mais aussi les intrants agricoles (fertilisants minéraux et organiques, produits phytopharmaceutiques et parfois les boues d'épuration).

Les charges critiques sont estimées en utilisant des bilans de flux d'ETM à l'état stationnaire. Ce principe représente une limite car on sait que les ETM se comportent de manière dynamique dans les sols bien qu'ils aient généralement tendance à s'accumuler dans les horizons de surface, l'état stationnaire étant généralement loin d'être atteint.

V.2 - Objectifs

V.2.A - Scientifique

Les CL peuvent être considérées comme un outil permettant de quantifier la sensibilité des écosystèmes aux apports anthropiques de polluants qui lui sont appliqués. La charge critique peut donc être une valeur de référence, permettant de comparer l'état actuel de pollution d'un compartiment à un état théorique critique. Tout dépassement du flux critique

par les flux actuels déposés entraîne alors une détérioration programmée de l'écosystème considéré. Les premiers effets seront visibles après une durée dépendante du pouvoir « tampon » du système et de la durée sur laquelle se sont étendus les flux excédentaires.

Les écosystèmes peuvent en effet posséder une capacité variable de tolérance à la pollution. Pour le cas des ETM dans les sols, elle se traduit par exemple par la capacité de stockage des cations sur les particules solides (CEC), dépendant majoritairement du nombre de sites de fixation disponibles liés aux argiles, matières organiques, oxydes de Fe, Mn et Al et carbonates. Le pH et l'état d'oxydoréduction sont deux paramètres influençant la dynamique d'adsorption de chaque ETM sur les phases particulières, rendant plus ou moins rapide le temps nécessaire à l'atteinte d'un équilibre des concentrations en ETM libres dans la solution du sol et ceux fixés aux phases solides.

V.2.B - Gestion environnementale

L'établissement de charges critiques pour les apports de polluants permet de construire à l'échelle régionale, nationale ou Européenne, une carte de dépassement des apports réels par rapport aux apports critiques (LRTAP, 2004). Une telle réalisation a pour but de réguler les flux de polluants émis dans le milieu, de manière localisée (dépendant de l'échelle d'étude) et raisonnée et à l'échelle européenne en tenant compte des sources d'émission et des retombées induites dans le cadre d'une pollution longue distance et parfois transfrontalière.

VI - Les collemboles, indicateurs de l'impact anthropique en contexte agricole

On estime actuellement que la faune du sol représente plus de 80 % de la biodiversité animale (Deprince, 2003). La pédofaune comprend de très nombreuses espèces, vivant généralement en surface et abondant dans l'épisolum humifère, en particulier dans les zones d'enracinement préférentielles (Gobat *et al.*, 2003). Elle est un acteur essentiel dans la dynamique du sol. Le rôle fondamental de la faune du sol est d'abord la transformation de la matière organique (organismes détritivores), qui est ensuite utilisée par les champignons et les bactéries du sol. Elle intervient donc dans les transferts de matières et d'énergie du sol. Le brassage, le creusement de galeries ou la fragmentation sont aussi des processus dépendant de la pédofaune.

A l'exception des Spongiaires, des Coelentérés et des Echinodermes, tous les grands embranchements sont représentés dans la faune du sol (Protozoaires, Plathelminthes, Nématodes, Rotifères et Tardigrades, Annélides, Mollusques, Arthropodes, et Cordés). De manière globale, elle est classée en quatre catégories selon la taille et le rôle des organismes qui la constituent : la microfaune, la mésofaune, la macrofaune et la mégafaune.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la mésofaune, et plus particulièrement aux collemboles. Parmi les microarthropodes peuplant le milieu édaphique, ce groupe est particulièrement bien représenté, tant par la diversité que par la richesse de ses populations.

VI.1 - Importance et diversité des collemboles

Les collemboles sont extrêmement abondants dans le sol et la litière, et représentent peut-être même les arthropodes terrestres les plus répandus. Dans la plupart des écosystèmes terrestres, ils sont présents avec une densité de 10^4 à 10^5 individus.m⁻² (Petersen & Luxton, 1982) : leur densité dans les sols peut varier de 40 000 individus par m² en prairie à 400 000 individus.m⁻² en forêt (Dajoz, 1998). Cependant, du fait de leur petite taille, la contribution des collemboles à la respiration du sol est faible, typiquement 1 à 5% dans les écosystèmes tempérés (Hopkin, 1997). Malgré la faible biomasse qu'ils représentent (0,3g.m⁻² en prairie calcaire d'après Hale, 1966), les collemboles influencent de manière importante la structuration de certains types de sol, via les quantités importantes de fèces qu'ils fournissent aux sols (exemple des prairies alpines : Kubiena, 1953). Ceux-ci relarguent ensuite des nutriments qui seront absorbés, par exemple, par les végétaux qui se développent dans ces sols.

L'effet principal des collemboles sur la décomposition et la respiration du sol se fait par leur consommation d'hyphes de champignons. Lagerlöf & Andrén (1991) ont calculé que, dans les sols agricoles, les collemboles consomment jusqu'à 1% de la production annuelle microbienne. Dans d'autres situations, les collemboles peuvent réduire le risque de maladies en consommant des champignons pathogènes (Nakamura *et al.*, 1992).

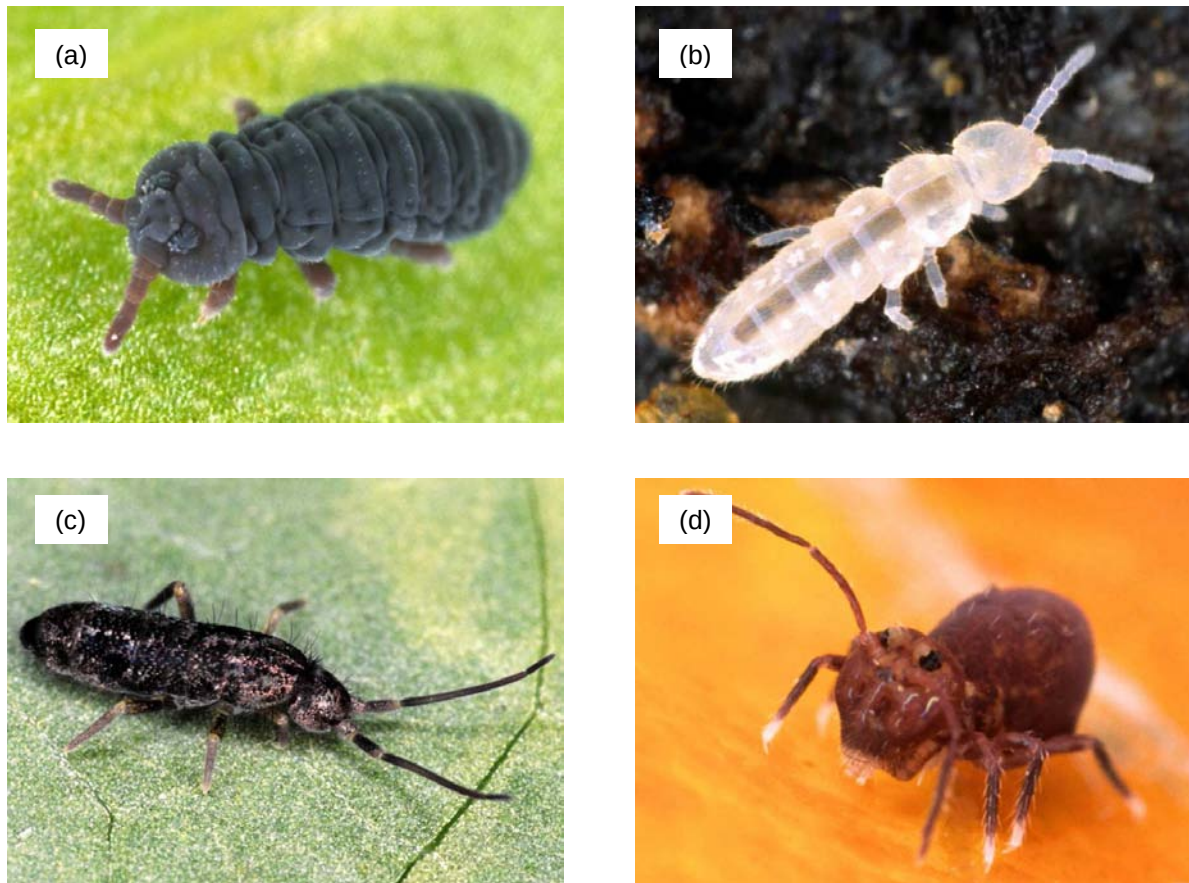


Figure I-6 Photographies de collemboles. Poduromorpha : *Podura aquatica* (a), Isotomidae : *Folsomia candida* (b), Tomoceridae : *Tomocerus minor* (c), Symphypleona : *Dicyrtoma fusca* (d). Toutes les photographies ont été réalisées par SP Hopkins, et sont tirées de Tree of Life Web Project, 2002.

Le broutage sélectif opéré par les collemboles doit être un facteur important de limitation de la distribution de certaines espèces de basidiomycètes dans les champs (Newell, 1984). Cependant, plusieurs de ces effets sont dépendants de la densité de la pédofaune, et trop peu d'informations sont disponibles pour quantifier l'effet des collemboles sur la décomposition indirecte ou catalysée (Peterson, 1994). Cependant, l'influence des collemboles sur la décomposition et la disponibilité des nutriments doit être significative dans de nombreux écosystèmes (Hopkin, 1997).

On connaît actuellement environ 3 000 espèces de collemboles décrites, réparties en une vingtaine de familles, elle-même recoupées en plusieurs sous-familles. La phylogénie des collemboles est depuis plusieurs années soumise à un débat vigoureux, et les subdivisions opérées dans cet ordre varient encore selon les auteurs. L'ordre même des collemboles n'a été créé qu'il y a quelques années, se plaçant au même niveau que les insectes, et non plus comme un sous-ordre de ceux-ci. Cependant cette classification est encore sujette à discussion par les spécialistes. La diversité morphologique des collemboles est importante (Figure I-6), et associée à une forte variabilité de couleurs, habitats, ...

VI.2 - Description systématique

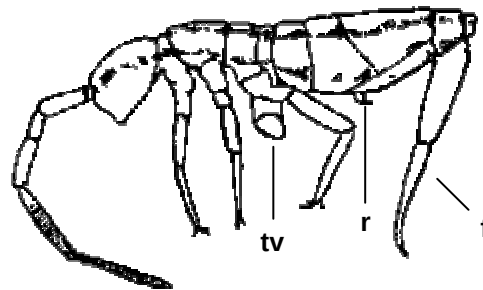


Figure I-7 Schéma descriptif d'un collembole (Entomobryidés). tv : tube ventral, r : rétinacle, f : furca. Source : www.systematik-entomologie.de

Les collemboles (ordre) sont des hexapodes du sol de la classe des Enthognathes. Ce sont des aptérygotes (dénusés d'ailes) de petite taille (0,25 à 5 mm, exceptionnellement 100 mm) avec un abdomen à six segments (Gobat *et al.*, 2003). Ils possèdent trois organes (appendices transformés) particuliers (voir Figure I-7) :

- Le tube ventral permet l'absorption d'eau et de sels minéraux dissous
- La furca est un appendice pouvant se détendre pour provoquer un saut de l'animal, lorsqu'il se sent en danger
- Le rétinacle permet de retenir la furca non détendue

La classification est fondée dans ses grandes lignes sur la métamérisation plus ou moins apparente extérieurement et sur la structure des segments. On distingue de façon classique les Arthropléones à segments abdominaux nettement séparés et les Symphypléones caractérisés par la coalescence des segments thoraciques et abdominaux (cf. Figure I-6).

VI.3 - Cycle de vie et particularités

On trouve les collemboles dans de très nombreux milieux, souvent caractérisés par la présence d'eau liquide, au moins sous forme d'eau de condensation. Leur répartition biogéographique est très vaste, puisqu'ils sont présents dans les différentes régions du monde et sous tous types de climats. Dans les sols, les collemboles sont rencontrés jusqu'à 10 cm mais présentent une abondance maximale dans les 3 premiers centimètres. La taille des espèces diminue avec la profondeur (Gobat *et al.*, 2003).

La majorité des collemboles vivent sous des climats sans période de froid extrême, bien qu'ils présentent une bonne résistance au froid. On rencontre cependant dans la pédofaune de l'Antarctique, la plus grande proportion de collemboles du monde entier (Peterson, 1971 ; Burn, 1984).

Ces organismes possèdent des stratégies alimentaires et des rôles fonctionnels variés à l'intérieur des processus du sol. Ils contribuent à la microfragmentation et au brassage des matériaux organiques, ainsi qu'à la dispersion et à la régulation de la microflore. Ils affectent la disponibilité des nutriments à travers leurs interactions avec les microorganismes du sol tels que le taux de consommation de bactéries, levures et champignons ou le transport des spores.

VI.3.A - Reproduction

La sélection naturelle favorise la baisse du taux de mortalité, la hausse du taux de fécondité et la précocité de la ponte. Les collemboles présentent une large variabilité dans leurs modes de reproduction et leurs cycles de vie, mais si l'un des facteurs cité plus haut est défavorisé, un autre des facteurs est favorisé en compensation pour permettre la viabilité de l'espèce. Il existe une tendance en faveur de la parthénogenèse et les pontes abondantes et espacées dans le temps, pour les espèces eudaphiques qui vivent dans le sol, dans un environnement stable (Hopkin, 1997). Les espèces épédaphiques (vivant en surface) présentent au contraire une reproduction exclusivement sexuée et effectuent des pontes peu abondantes mais plus fréquentes, durant des périodes bien définies et en relation avec le climat (Petersen, 1980, Van Straalen & Van Diepen, 1995).

Les collemboles ont des sexes séparés et un transfert de sperme indirect. Celui-ci est produit par une paire de glandes et excrété par un simple orifice génital dans un spermatophore, qui est ensuite déposé sur un substrat ou directement dans l'orifice génital femelle. Les deux ovaires de la femelle ont une forme de sac et ne sont pas composés d'ovules distincts. Les collemboles ont généralement 9 paires de chromosomes, mis à part pour *Podura aquatica* qui en comporte 11.

Dimorphisme sexuel

Pour la plupart des familles de collemboles, le dimorphisme sexuel est rare. Les femelles peuvent seulement être plus grosses que les mâles du même âge lorsqu'elles portent des œufs (Hopkin, 1997). La différenciation sexuelle est donc souvent réalisée par l'observation des appendices génitaux, à fort grossissement. Chez certaines espèces, le mâle peut cependant développer des caractères sexuels secondaires, ou développer des glandes permettant l'excrétion de phéromones (Hopkin, 1997).

Comportement lors de l'accouplement

Les comportements développés lors de l'accouplement sont très variés, et s'étendent d'un dépôt aléatoire des spermatophores chez les espèces les moins sophistiquées au développement d'une parade élaborée avant l'accouplement. Ces comportements ont souvent été dictés par les pressions environnementales exercées sur les espèces. Par exemple, le mâle *Sminthurides aquaticus* exécute un véritable rituel d'accouplement en tournant plusieurs fois autour de la femelle, avant de déposer son spermatophore directement dans l'orifice génital de sa partenaire. Un dépôt aléatoire du spermatophore sur le substrat (cette espèce vit à la surface de l'eau), conduirait inévitablement à la perte de la semence.

Ponte

Les œufs sont fécondés dans la femelle en utilisant le sperme stocké. La plupart des espèces passent deux à trois minutes pour pondre un œuf. Les œufs peuvent être déposés individuellement ou en petites grappes, dans le sol, la litière ou sur les œufs déjà déposés par d'autres femelles de la même espèce. En laboratoire, la capacité de ponte d'une femelle *Sinella curviseta*, par exemple, atteint en moyenne 8 dépôts de 50 œufs, soit 400 œufs au cours de son cycle de vie. Après la ponte, les œufs sont soumis à une forte prédation, y compris par les collemboles eux-mêmes.

VI.3.B - Développement post-embryonnaire

Les juvéniles commencent à se nourrir rapidement après leur éclosion. Mis à part leur capacité de reproduction absente, ils ressemblent à leurs parents. Le développement est rapide, et composé d'une succession de stades (typiquement 5 à 8) entrecoupés de mues, et ayant chacun une morphologie caractéristique, avant d'atteindre l'âge adulte.

Les adultes continuent de muer (jusqu'à 40 fois). La période inter mue augmente avec l'âge et représente une à quelques semaines. Ces facteurs sont évidemment influencés par la

qualité et la quantité des sources de nourriture, ainsi que par la température (Hopkin, 1997). La longévité maximum authentifiée en laboratoire, a été montrée pour un individu de *Pseudosinella impediens*, qui a vécu 5 ans et 7 mois (Barra, 1976). Cependant, il est possible que des individus aient vécu plus longtemps dans le milieu naturel.

VI.4 - Le collembole en tant qu'indicateur de la qualité des sols

Parmi la faune du sol, les collemboles sont considérés comme des indicateurs pertinents des changements pouvant survenir dans l'écosystème du sol de par leur association aux cycles de décomposition et de recyclage des nutriments du sol. Leur faible mobilité et leur pouvoir de diversification écologique font des collemboles un matériel de choix comme marqueur biogéographique (van Straalen *et al.*, 2005). De plus, les populations de collemboles varient en diversité et en abondance lorsqu'elles sont affectées par différentes formes d'anthropisation (biologique, physique, chimique).

La maîtrise des couverts végétaux influence fortement le nombre total d'individus ainsi que le nombre d'espèces de collemboles. L'utilisation des sols affecte les communautés de collemboles à travers le degré d'ouverture des espaces (opposition des espaces forestiers et des prairies par exemple). De plus, la richesse spécifique des collemboles diminue en même temps que la diversité végétale et la disponibilité hydrique (Loranger *et al.*, 1998).

La mise en culture d'espaces naturels provoque la diminution du nombre total et la richesse spécifique des communautés (Ponge *et al.*, 2003 ; Sousa *et al.*, 2006). Le travail mécanique des sols agricoles influence la position (verticale) et la distribution des résidus de cultures, entraînant une perturbation forte des organismes décomposeurs (Giller *et al.*, 1997).

Les collemboles sont couramment utilisés pour estimer l'importance de la pollution affectant des sols fortement contaminés (test de toxicité normalisé : ISO, 1998). Les contaminations provoquées par l'exploitation de mines, d'usines, ou de pesticides sont bien documentées (Rabitsch, 1995 ; ISO, 1998 ; Cole *et al.*, 2001 ; Herbert *et al.*, 2004 ; Migliorini *et al.*, 2005 ; Crouau & Tchiam, 2006). Les paramètres mesurés pour estimer la toxicité des contaminants peuvent être liés à la mortalité, à la croissance, à la reproduction ou à l'évitement (Aldaya *et al.*, 2006).

Les caractéristiques des collemboles font de ces organismes des modèles biologiques bien adaptés à des tests de toxicité des métaux dans les sols. En effet, leur position dans la chaîne trophique implique qu'une déstabilisation de ces hexapodes détritivores aurait des répercussions sur l'ensemble de la chaîne. Une espèce (*Folsomia candida*) est

particulièrement concernée par les tests en laboratoire, du fait de certaines particularités biologiques.

VI.5 - *Folsomia candida*

Folsomia est un genre très large, avec plus d'une centaine d'espèces décrites. *Folsomia candida* fait partie des espèces les plus étudiées de tous les collemboles. Cependant, choisir *F. candida* comme collembole type ressemble du point de vue écologique à choisir une taupe comme mammifère modèle (Hopkin, 1997). Cependant les cultures de *F. candida* sont très faciles à entretenir et leur cycle de vie court à 20°C en fait un animal parfaitement adapté aux tests en laboratoire.

F. candida est un collembole eudaphique, sans yeux ni pigmentation (voir photographie sur la Figure I-6 (b)). Il possède une furca et peut sauter sur quelques centimètres s'il est dérangé. Il est présent dans la plupart des régions du monde mis à part en Afrique et en Inde. En conditions de laboratoire, les femelles vivent généralement 140 jours (jusqu'à 190) et connaissent environ 38 stades de développement. Le nombre d'œufs pondus augmente de 20 à 100 vers la 20^{ème} mue et décline à 60 vers la 30^{ème}. Le nombre moyen d'œufs pondus par une seule femelle avoisine les 1000.

Les élevages peuvent être facilement maintenus sur un mélange de charbon et de plâtre de Paris, avec aération, ajout d'eau et de nourriture (grains de levure) toutes les une à deux semaines. En quelques semaines un élevage bien entretenu atteint plusieurs centaines d'individus.

Chapitre II - Matériels et méthodes

I - Les sols agricoles et leur utilisation en Midi-Pyrénées

I.1 - L'agriculture en Midi-Pyrénées

Midi-Pyrénées est la plus vaste région de France métropolitaine (45 348 km²) et comptait 2 755 000 habitants en 2006. Plus de la moitié de la région est vouée à l'agriculture (57%) et près d'un tiers (28%) est couvert par des bois et forêts (Agreste Midi-Pyrénées, 2008).

L'agriculture pratiquée dans la région est variée, et s'étend de l'exploitation céréalière exclusive à des zones vouées au pâturage extensif. Ainsi, la région est à la fois au premier rang national pour la production de blé dur, second pour le maïs et au premier rang pour la production d'ovins (viande et lait) et 3^{ème} pour la viande bovine (Agreste Midi-Pyrénées, 2008). Ces usages agricoles diversifiés entraînent des différences dans l'orientation technico-économique des exploitations, observables à l'échelle départementale (Figure II-1) :

- Dans le bassin central de Midi-Pyrénées (Haute-Garonne-31, Gers-32), les exploitations sont majoritairement orientées vers les grandes cultures (céréales et oléagineux) et les surfaces agricoles couvrent près des 2/3 du territoire
- Le Tarn (81) et le Tarn et Garonne (82) possèdent une surface utilisée pour l'agriculture assez importante, et les productions agricoles sont équilibrées entre grandes cultures et élevage. Des exploitations mixtes y sont fréquemment rencontrées
- L'Aveyron (12) est le plus vaste département de la région et est largement couvert par des surfaces toujours en herbe et des prairies temporaires utilisées pour l'élevage extensif
- Le Lot (46), l'Ariège (09) et les Hautes-Pyrénées (65) présentent une couverture forestière très développée (près de 50% de la surface). Les surfaces agricoles sont essentiellement des zones toujours en herbes valorisées par élevage extensif (ovins, bovins).

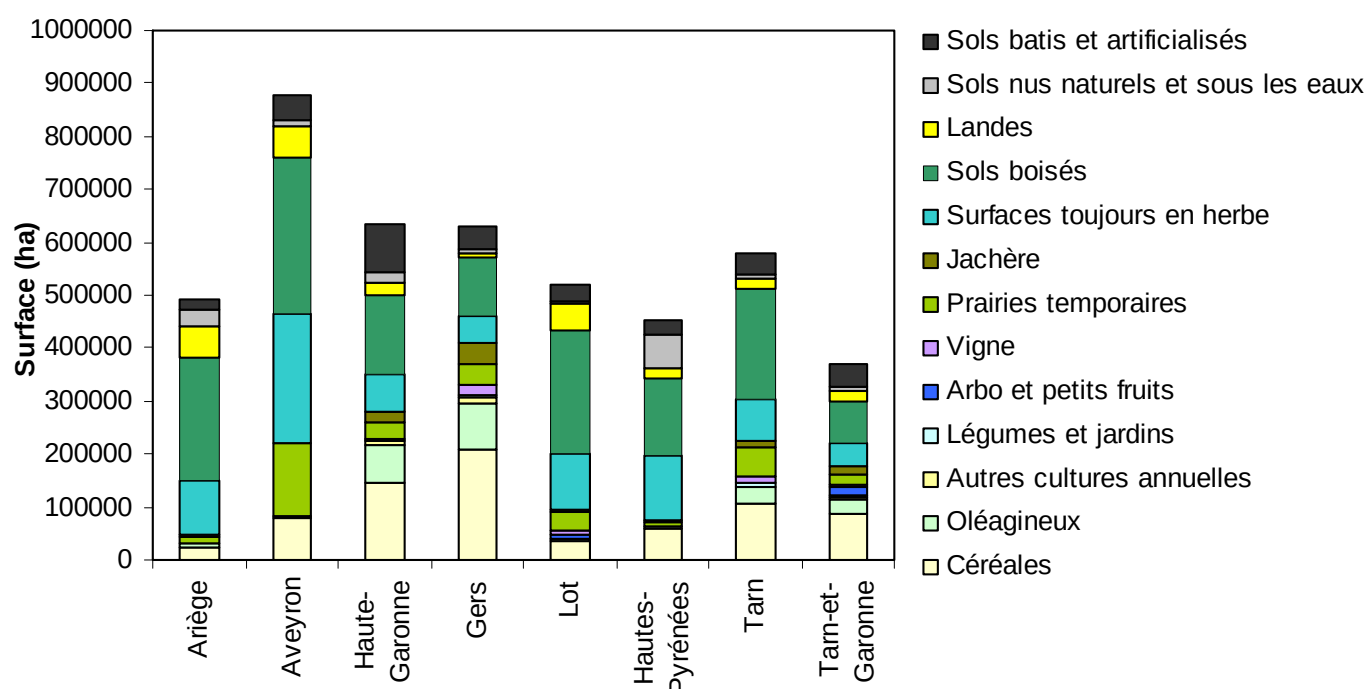


Figure II-1 Utilisation départementale du territoire en Midi-Pyrénées. Détail de l'occupation des terres agricoles (Agreste, 2006).

I.2 - Morpho-pédologie de la région

La description morpho-pédologique de la région exposée dans cette partie est la synthèse du document très complet réalisé par la Chambre Régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées (Chambre Régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées, 1995) et d'observations de terrain relevées durant la réalisation des sites RMQS (voir §II).

La région Midi-Pyrénées comporte trois grands ensembles (voir carte morpho-pédologique en annexe III) définis sur la base de caractères morphologiques, géologiques et pédologiques, pouvant chacun être subdivisés en sous-ensembles : Bordures sud-ouest du Massif Central, Bassin central de Midi-Pyrénées et Pyrénées

I.2.A - Bordures sud-ouest du Massif Central

Le nord de la région est développé sur des matériaux géologiques acides liés au Massif Central, juxtaposés à des surfaces couvertes par des matériaux sédimentaires généralement calcaires. Ces unités sont découpées par les vallées de la Dordogne, du Lot et du Tarn.

Zones sur matériau cristallin, métamorphique et volcanique

Ces zones concernent le plateau volcanique de l'Aubrac à l'extrême nord-est, les collines et monts sur roches acides (granite, gneiss et schiste) de l'Aveyron et de l'est du Tarn

et les coteaux à placage détritiques acides de l'est du Tarn et du nord du Lot. Les sols se développant sur ces roches sont acides (Brunisols, Rankosols, Alocrisols), généralement peu riches et voués à la pâture et production de fourrage.

Plateaux et coteaux calcaires (Secondaire)

Ces zones concernent les grands causses du Quercy et de l'Aveyron. Les sols y sont calcaires, généralement peu profonds et caillouteux (Rendosols). Des sols plus profonds peuvent être rencontrés au bas des reliefs (Calcosols et Calcisols). Les surfaces couvertes par de la forêt y sont importantes et sont souvent juxtaposées à des exploitations agricoles mixtes, vouées à l'élevage et à la culture céréalière.

Vallées principales

Le Tarn, l'Aveyron, le Lot et la Dordogne drainent ou traversent le grand ensemble de la bordure sud ouest du massif central. Ces vallées sont généralement trop étroites pour être représentées cartographiquement à l'échelle du 1/500 000e. Cette unité cartographique est principalement représentée par la vallée de la Dordogne et par la vallée du Lot en aval de Cahors. Les basses plaines ont des sols peu argileux à forte teneur en sable (Fluviosols). Les sols des terrasses peuvent être sablo-graveleux à argileux (Luvisols) ; sur les coteaux la terre fine est souvent colorée en rouge (Ferralsols).

I.2.B - Bassin central de Midi-Pyrénées

La majeure partie de la région Midi-Pyrénées est constituée par le bassin central. Les sols développés sur les dépôts molassiques sont prédominants (matériau détritique de composition variable en limon, sable et carbonates, provenant de la chaîne des Pyrénées et déposé dans la région au Tertiaire) et accompagnés par des formations sur calcaire tendre dans la partie nord-ouest. Ces structures sont découpées par des vallées alluviales de taille variable.

Coteaux molassiques tertiaires

Les coteaux argilo-calcaires du Tertiaire couvrent de vastes surfaces dans le Bassin Central de Midi-Pyrénées. Ils présentent une certaine variabilité en termes de reliefs (pentes moyennes à très fortes), de carbonatation (variabilité forte de la richesse en carbonates du matériau parental molassique), de lithologie (fréquence de bancs calcaires intercalés dans la

molasse), de granulométrie (les molasses peuvent être à tendance argileuse, sableuse ou caillouteuse). Ils sont communément désignés par le terme de « Terreforts ».

Les risques d'érosion (naturelle et aratoire : liée au travail mécanique du sol) des sols développés sur ces surfaces sont généralement élevés (Revel & Guirresse, 1995).

Plateaux sur roche calcaire tendre

Les formations molassiques du Tertiaire peuvent contenir des bancs calcaires intercalés, pouvant former des plateaux calcaires s'ils sont assez épais. Ils sont bien individualisés dans le Tarn-et-Garonne, au sud du Lot (Pays de Serre, Quercy blanc) et dans le Tarn (Cordais) et de taille réduite et disséminés dans le Gers. Le sol caractéristique de ces plateaux est un sol caillouteux, calcaire à calcique, peu profond, sur roche calcaire fissurée à faible profondeur, généralement argileux : le Rendosol.

Vallées des rivières principales

Les grandes rivières de Midi-Pyrénées coulent depuis les Pyrénées ou du Massif Central et ont entaillé les terrains molassiques et les plateaux calcaires. Des plaines dont la surface dépend de l'importance du cours d'eau lézardent la région, et sont constituées d'alluvions du quaternaire. Les sols de plaines sont limono-argileux à sablo-argileux, et ont subi un niveau de lessivage variant avec l'âge de la plaine (donc généralement avec son étendue).

Les plaines des principales rivières sont bordées de terrasses généralement développées sur des dépôts anciens. Les sols y sont mal drainés (sauf aux abords des Pyrénées) et hydromorphes, très lessivés (Luvi-Redoxisols), parfois caillouteux, et portent le nom vernaculaire de « Boulbènes ». Des vallées glaciaires plus petites peuvent aussi être rencontrées à proximité des Pyrénées.

I.2.C - Pyrénées

Le grand ensemble des Pyrénéens peut être séparé en deux unités, en fonction de l'altitude moyenne.

Piémont Pyrénéen

Des terrains à caractère calcaire sont présents dans les zones de moyenne montagne, soit associés à des massifs calcaires accidentés (Ariège), soit à des colluvions, alluvions et

dépôts glacières. Des sols acides sont développés sur schiste ou sur substrat hétérogène, de la Bigorre à l'Ariège.

Montagnes Pyrénéennes

La chaîne pyrénéenne est constituée de matériaux sédimentaires et métamorphiques (calcaire, granite, schiste). Etant donné les pentes importantes, de nombreux affleurements rocheux sont présents, puis plus à l'aval, des Lithosols, Rendosols et Rankosols se sont développés, pouvant même évoluer en Brunisols plus profonds, au bas des versants.

II - Le Réseau de Mesure de la qualité des Sols

II.1 - Introduction

Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS) représente un outil d'aide à une gestion durable du sol, considéré comme un patrimoine, dont les fonctions sont susceptibles de s'altérer sur le long terme. Il est établi à une échelle nationale mais possède son pendant dans plusieurs pays Européens (Belgique, Royaume-Uni, Suisse). La responsabilité de la coordination nationale du RMQS, de sa mise en place et de son suivi, de la diffusion des résultats et de leur valorisation a été confiée à l'unité InfoSol de l'INRA d'Orléans. Ce programme est financé par le GIS Sol (Groupement d'Intérêt Scientifique pour les Sols) et bénéficie d'un support financier des ministères chargés de l'Ecologie et du Développement Durable, de l'ADEME, de l'IRD (Institut pour la Recherche et le Développement) et le concours exécutif de l'IFEN (Institut Français de l'Environnement).

Il s'appuie sur une grille systématique couvrant le territoire national et le découpant en maille de 16 km de coté. Au centre de chaque maille, se trouve un site où un dispositif d'étude de sols est mis en place. Les paramètres physico-chimiques du sol y sont analysés ainsi que la connaissance de l'environnement et de l'historique de la parcelle. Ceci permet de disposer d'indicateurs du degré d'évolution des sols et de l'intensité des dégradations éventuellement subie par les sols.

Quatre campagnes nationales de prélèvements sont prévues. La première campagne a débuté à la fin de l'année 2000 et devrait s'achever fin 2008. Le diagnostic de la qualité des sols réalisé lors de cette première campagne sera comparé avec celui de campagnes ultérieures, prévues tous les dix ans.

La mise en place des sites du réseau sur le territoire national est assurée par des partenaires régionaux possédant des compétences en pédologie (Chambre Régionale et Départementale d'Agriculture, bureaux d'études, instituts de recherche et/ou d'enseignement, ...). Ainsi, la mise en place du RMQS en Midi-Pyrénées a été confiée aux pédologues du laboratoire EcoLab en janvier 2006. Ma participation à la campagne d'échantillonnage du RMQS en Midi-Pyrénées s'est étalée de janvier 2006 à juin 2007, en collaboration avec A. Canut, Ingénieur d'étude à EcoLab, qui a mené la campagne à son terme en décembre 2007.

Il est important de signaler que le programme RMQS fait l'objet d'un suivi qualité afin d'assurer la fiabilité des résultats obtenus. Afin de ne pas biaiser la représentativité statistique nationale du réseau, la mise en place des sites respecte les consignes d'un protocole précis (décrit ci-après) appliqué de la même manière dans toutes les régions de France. Des équipes de vérification dépêchées par l'INRA, sont chargées de s'assurer de manière régulière auprès de chaque partenaire régional, du respect du protocole établi.

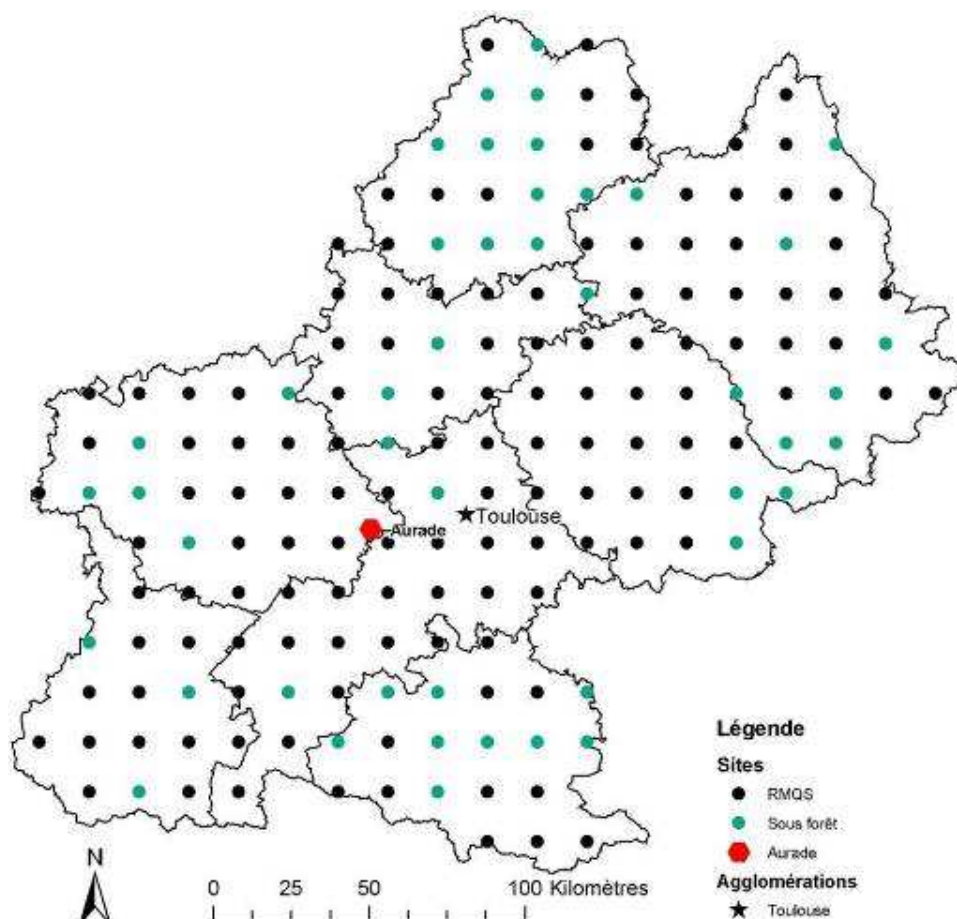


Figure II-2 Localisation des sites de prélèvement (RMQS et bassin versant pilote du Montoussé à Auradé)

II.2 - Configuration du réseau de mesure

Le RMQS, repose sur le suivi de 1600 sites d'observation du sol régulièrement répartis sur l'ensemble du territoire national. Ce réseau est complémentaire des 600 sites français du Réseau européen de suivi des écosystèmes forestiers (ICP-Forest) ; ils forment à eux deux une trame continue de points distants de 16 Km. En Midi Pyrénées, les 8 départements qui forment la région sont affectés de 124 sites RMQS et 45 sites ICP-Forest (Figure II-2). Seuls les sites RMQS sont investis durant la thèse car les sites sous forêt nécessitent la mise en place d'un protocole particulier qui est assuré par d'autres équipes de pédologues.

Les 131 sites initialement prévus en Midi-Pyrénées ont été réduits à 124 au cours de la campagne d'échantillonnage, car 5 sites initialement prévus pour le RMQS ont été réalisés sous forêt par l'IFN, et 6 sites prévus pour l'IFN ont finalement été réalisés par le RMQS. De plus, 8 sites RMQS n'ont pas pu être prélevés, soit car ils se trouvaient dans une zone inaccessible en montagne (7), soit en zone trop urbanisée (1).

La totalité des sites a pu être échantillonnée à l'exception des sites inaccessibles (voir Figure II-3). La fin de la période de prélèvement était prévue pour décembre 2007 et a été respectée. La période de prélèvement s'est donc étendue sur 24 mois.

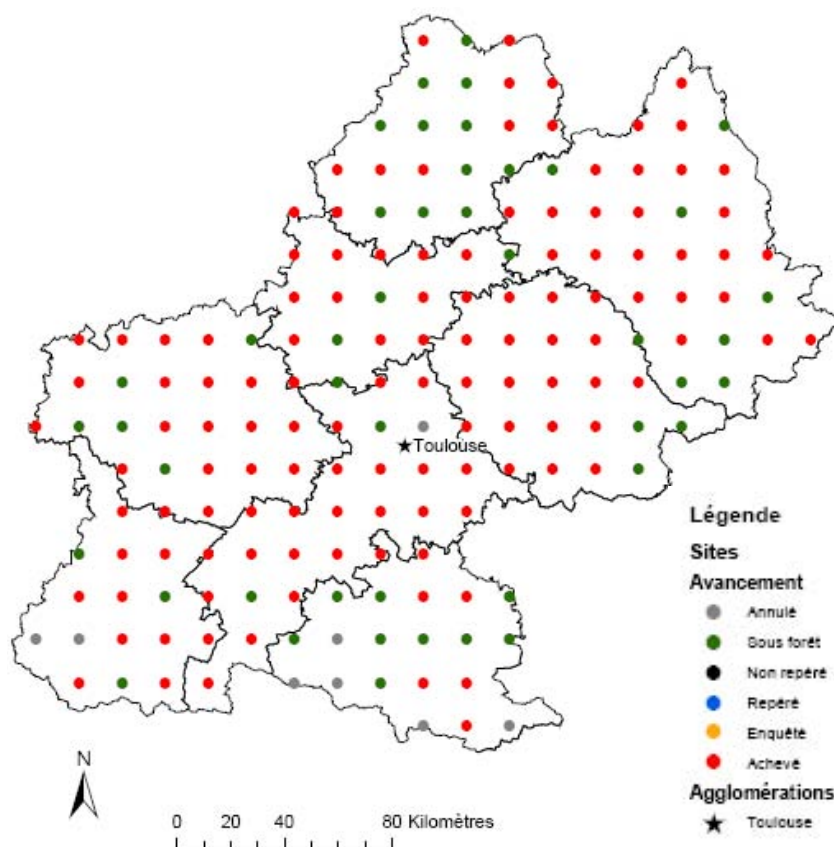


Figure II-3 Avancement des prélèvements du RMQS Midi-Pyrénées au 15/12/07. Le prélèvement de tous les sites accessibles est achevé.

II.3 - Méthodes d'échantillonnage

Deux dispositifs d'échantillonnage sont élaborés sur chaque site RMQS. Ils permettent la collecte de sol en adoptant des stratégies distinctes dans le but de répondre à deux problématiques complémentaires :

- **Surface de prélèvement** : échantillonnage pour une étude spatialisée.

Un carré de 20m de côté orienté N-S (sauf si obstacle physique insurmontable) est matérialisé sur le site et subdivisé en 100 placettes de 2m de côté. Parmi celles-ci, 25 subissent un échantillonnage à la tarière, à savoir celles disposées à l'intersection d'une ligne et d'une colonne sur deux (cellules marquées d'un « 1 » sur la Figure II-4). Les autres placettes seront échantillonnées durant les campagnes de prélèvement ultérieures, 4 épisodes de prélèvement étant prévus à intervalle de 10 ans.

Sur chaque placette, 2 profondeurs de prélèvement sont envisagées (Figure II-5)

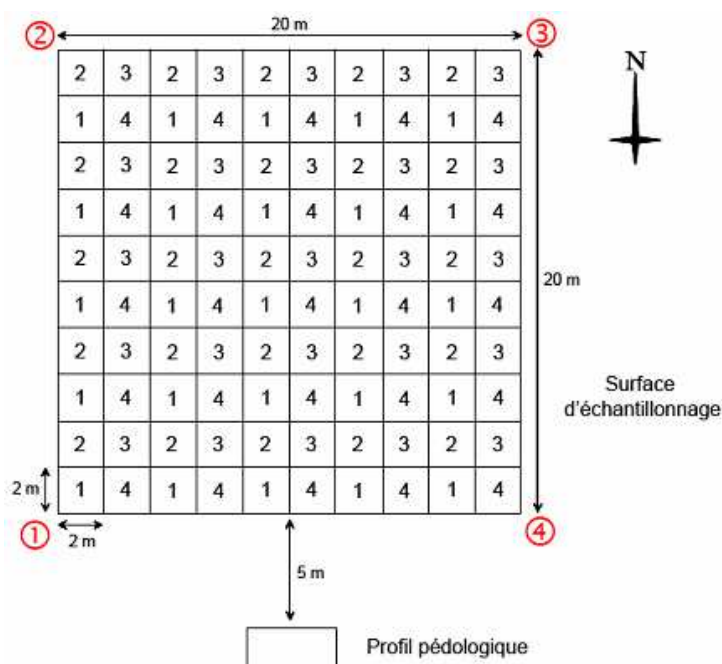


Figure II-4 Schéma des dispositifs de prélèvement et de description des profils de sol réalisés sur chaque site RMQS

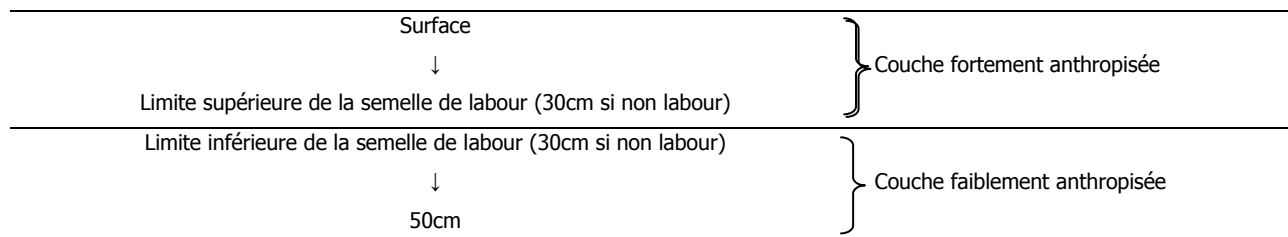


Figure II-5 détermination des profondeurs d'échantillonnage pour les prélèvement des échantillons composites (à la tarière)

Les 25 échantillons de chaque profondeur sont mélangés pour former deux échantillons composites (un par profondeur), représentatifs des 400 m² de la surface de prélèvement. Les données issues d'analyses réalisées sur ces échantillons offrent une pertinence correcte pour être spatialisées à grande échelle (régionale ou nationale).

- **Fosse pédologique** : échantillonnage pour une étude mécanistique

A 5m au sud de la surface de prélèvement est creusée une fosse pédologique (Figure II-4), offrant un espace confortable pour la réalisation de la description du solum et des différentes prises d'échantillons (*i.e.* 1,2m x 1m x 1m). Chaque horizon du sol est identifié et décrit (cf §Chapitre II -. II.4 -), puis soigneusement prélevé. L'analyse de ces échantillons permettra d'obtenir les caractéristiques chimiques du profil ainsi que leur évolution avec la profondeur. Ces données permettront de décrire la dynamique des ETM au sein du profil.

Dans le cadre du présent travail, l'échantillonnage de chaque horizon a été doublé, afin d'envoyer un exemplaire aux services du RMQS et d'en conserver un second à EcoLab en vue d'analyses spécifiques non réalisées en routine par le RMQS.

La partie supérieure de la fosse est également utilisée pour des mesures de densité apparente. Elles sont répliquées 3 fois pour chaque profondeur de prélèvement des échantillons composites.

II.4 - Description des données recueillies sur site

L'échantillonnage du site est accompagné d'une description formalisée des horizons du profil de sol. De plus, un inventaire précis de l'environnement du site et de son historique est réalisé. Ces deux catégories d'informations seront utilisées pour identifier l'origine d'une éventuelle pollution ponctuelle (exemple d'un axe routier proche) ou de qualifier et quantifier les apports anthropiques récurrents (exemple d'une fertilisation organique annuelle) :

- **Solum** : Description pédologique normalisée

La méthode STIPA (Système de Transfert de l'Information Pédologique et Agronomique) est utilisée pour décrire efficacement les horizons du profil de sol. Elle consiste en une série de fiches papier, faisant l'inventaire des différents critères à relever dans la fosse pédologique. Ces critères sont souvent qualitatifs mais sont codifiés par la méthode STIPA afin de pouvoir être facilement informatisés. L'INRA d'Orléans entretient une base de données importante (Donesol) composée de l'ensemble des descriptions STIPA codifiées, réalisées dans le cadre du RMQS. Un exemple de fiches STIPA est fourni en Annexe IV.

- **Environnement du site :**

La caractérisation de l'environnement du site est réalisée par photographie des alentours des dispositifs de prélèvement. Une vue panoramique du site est obtenue en prenant un cliché tous les 45° par rapport au Nord (N, N-E, E,..., N-O).

Ces informations sont complétées par une fiche synthétique de description de l'environnement sur laquelle sont reportées chaque unité du paysage. Chaque élément est classé en fonction de sa nature et une attention particulière est portée à la description des structures pouvant potentiellement engendrer un apport de polluants (axes de communication, agglomérations, usines, ..). La distance, la position et les dimensions de chaque élément sont décrites en se référant à la position de la fosse pédologique.

- **Historique du site :** Description des pratiques culturales

Un rendez-vous avec l'exploitant actuel du site est organisé avant ou pendant la mise en place des dispositifs d'échantillonnage, dans le but de recueillir un maximum d'informations sur le passé de la parcelle. Une enquête est complétée et prévoit la saisie des successions culturales sur 10 ans. Sur cette base, une rotation type (généralement les 3 à 4 dernières cultures) est décrite de manière précise vis-à-vis des pratiques culturales et des types et quantités d'intrants apportés. Des informations complémentaires pouvant avoir un lien avec les flux de polluants sur la parcelle sont recueillies (gestion de l'eau, activité ancienne, apports exceptionnels, ...).

Ces données (en particulier le type de culture et les quantités d'intrants) seront utilisées pour calculer les flux d'ETM apportés à la parcelle en lien avec l'activité agricole. Une valeur moyenne du flux d'ETM sur les 10 dernières années sera estimée et caractérisera l'intensité de l'exposition du site aux ETM d'origine agricole. Les concentrations en ETM des différents intrants ont été obtenues d'une étude bibliographique. Afin de correspondre avec le mode de classement des données dans les références bibliographiques, les données des enquêtes ont été traitées de la manière suivante :

- La classe des fertilisants minéraux a été divisée en fonction du nombre d'éléments fertilisants contenus dans l'engrais (N, NP, NK, NPK et PK). Le même mode de classement a été adopté pour traiter les données issues des enquêtes du RMQS afin de pouvoir croiser les deux sources de données.
- Les fertilisants organiques ont été classés, en fonction de leur nature : fumier bovin, purin bovin, fumier ovin, lisier porcin, fumier caprin et tourteaux.

- Les amendements calciques ont été classés, en fonction de leur nature : Chaux vive calcique, chaux vive magnésienne, carbonates, dolomies, gypse, scories, et carbo-énergie. Ce dernier amendement a été rencontré sur un seul site RMQS et correspond à une poudre carbonatée enrichie en micro-organismes.

Aucun site prospecté n'avait reçu de boues d'épuration, ni de déchets urbains.

III - Le bassin versant expérimental du Montoussé (Auradé, Gers)

III.1 - Situation et morphologie

Le bassin versant du Montoussé situé à Auradé (Gers, appelé par la suite bassin versant d'Auradé) a une superficie de 382 ha dont environ 90% sont utilisés pour des besoins agricoles. Il s'inscrit dans un ovale de 3 Km de long et 1,6 km de large, orienté d'Est en Ouest. L'altitude varie de 268 à 173m soit un dénivelé de 95m. La pente moyenne avoisine les 7% mais peut atteindre localement 10 à 15%.

Le département subit les influences climatiques de l'océan Atlantique, et de manière plus atténuée, de la côte Méditerranéenne. Les précipitations sont abondantes (600 à 700 mm par an) et alimentent un réseau hydrographique dense. A la richesse en eau, s'ajoute la douceur des températures (Figure II-6), créant des conditions climatiques tout à fait propices à la production agricole.

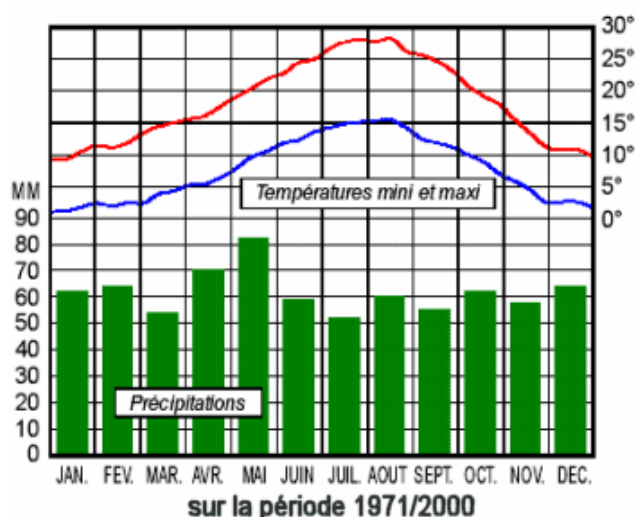


Figure II-6 Normales de températures et de précipitations à Auch sur la période 1971 à 2000 (Meteo France)

L'ensemble du bassin est situé sur une roche mère hétérogène, portant le nom de « molasse ». Celle-ci est de nature détritique et constituée de matériaux hétéroclites, provenant de la chaîne des Pyrénées et déposés sur un large cône en aval de Lannemezan

(environ 8000 km²), durant le Miocène. Sa composition varie fortement, même à l'échelle du bassin versant, en termes de granulométrie (molasse limoneuse à sableuse), de chimie (très fortement calcaire à acide) et de faciès (ocre à bariolée). Elle présente fréquemment la marque d'une hydromorphie fossile, traduite par des bigarrures vert-grises et rougeâtres provoquées par l'état d'oxydation variable du Fe. L'hydromorphie n'est souvent plus en activité, mais lorsque c'est encore le cas, le clay est souvent accompagné de nodule ferromanganique. Des bancs de calcaire très cohérents sont intercalés par endroits entre les dépôts molassiques et affleurent sur les hauteurs ou le long des talus.

Les sols sont souvent superficiels en haut de versant et beaucoup plus profond aux abords du réseau hydrographique. Les Rendosols, Calcosol et Calcisols sont fréquemment rencontrés mais sont juxtaposés à des Brunisols plus acides et souvent riches en éléments grossiers (Quartzites) et à quelques Luvisols. L'important taux d'argile couramment présent dans les sols du bassin est à l'origine d'une terre lourde communément appelée « Terreforts ».

III.2 - Echantillonnages réalisés

Une dizaine de profils de sols ont été réalisés sur l'ensemble du bassin versant, en 2005 (voir Figure II-7). La campagne d'échantillonnage a succédé à un repérage préalable des types de sols présents sur le bassin, et a été réalisé de manière à représenter chaque unité pédologique. Chaque horizon a été décrit (Annexe VI) puis prélevé en quantité suffisante pour les analyses physico-chimiques.

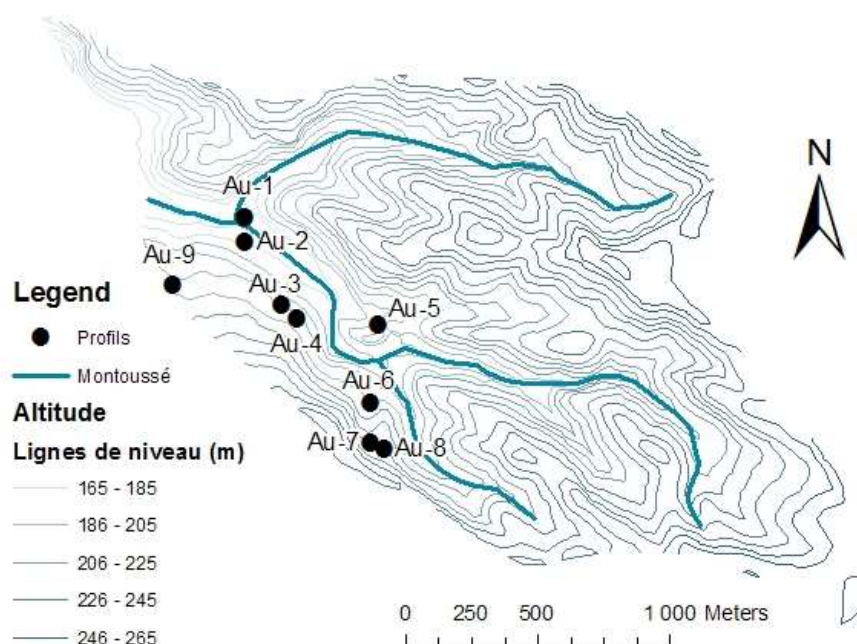


Figure II-7 Altitude du bassin versant d'Aurdé et localisation des profils de sols

Quelques prélèvements et dispositifs supplémentaires ont été réalisés sur l'un des profils (Profil AU04), particulièrement représentatif des sols du bassin :

- La densité des différents horizons a été mesurée pour estimer le stock en ETM du profil
- Des nodules ferromanganiques ont été recherchés dans chaque horizon du profil, isolés, quantifiés puis analysés (analyses élémentaires). Deux d'entre ont été sélectionnés, parmi les plus gros, dans l'objectif de subir une analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB).
- Quatre plaques lysimétriques ont été disposées à des profondeurs croissantes afin de recueillir, selon l'intensité des événements pluvieux, des échantillons de l'eau de percolation. Les échantillons recueillis en 2006 et 2007 ont été analysés en ETM et éléments majeurs.
- Les horizons ont été employés pour réaliser des extractions séquentielles, afin de déterminer la répartition des ETM parmi les différentes phases du sol.

III.2.A - Calcul des stocks en ETM

Le calcul des stocks d'ETM du sol permet de réaliser des bilans de transfert de ces éléments, dans le cas de l'altération du matériau parental, de l'évolution de la composition des horizons, de la migration des ETM au sein du profil, ou vers l'extérieur du profil (érosion, lixiviation, absorption par les végétaux). La connaissance des stocks en ETM permet de réaliser des bilans dynamiques, sur une échelle de temps longue.

Le calcul des stocks nécessite la mesure de la densité apparente (DA) du sol. Celle-ci peut, par exemple, être obtenue par la méthode du cylindre : un cylindre creux, ouvert sur ses deux bases, et de volume parfaitement connu (500cm³ par exemple) est enfoncé dans l'horizon de sol avec précaution. Le sol débordant du contenant est soigneusement retiré, mais sans tasser celui inclus dans le cylindre. La masse contenue dans les 500 cm³ est déterminée par pesée, après séchage. Les valeurs de densité obtenues pour les horizons de surface sont en général comprises entre 1,2 et 1,6 g.cm⁻³. Si des éléments grossiers sont présents en abondance, un tamisage peut être opéré afin de déduire leur contribution de la DA, et ne conserver que celle associée à la terre fine (< 2mm).

Le stock d'un élément E est ensuite calculé selon l'équation suivante (Equation II-1):

$$S_E = DA \times [E] \times P / 10 \quad \text{Équation II-1}$$

Avec S_E le stock en kg.ha⁻¹, DA la densité apparente en g.cm⁻³, [E] la concentration dans la terre fine en µg.g⁻¹ et P la profondeur de l'horizon en cm.

III.2.B - Etude des nodules ferromanganiques au MEB

L'observation au MEB des nodules ferromanganiques du profil AU04 est un premier travail de repérage de la structure, de la composition minérale d'un nodule et de son organisation interne en cernes concentriques. Cette étude a été effectuée au MEB du LMTG.

Préparation des nodules pour observation au MEB

Deux nodules d'une taille d'environ 2,5mm ont été inclus dans de la résine carbonée en surface et polis pour permettre une observation transversale au MEB et à la microsonde. La coupe transversale d'un des nodules est sphérique (nodule A), l'autre ellipsoïdale (nodule B).

Présentation du Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est un outil d'étude qualitative permettant d'obtenir différents types d'images d'un même échantillon. Il est composé d'un canon à électrons qui génère un faisceau très fin d'électrons balayant la surface d'un échantillon d'étude. A la surface de l'échantillon se produisent des interactions électrons/matière et l'énergie alors dégagée sous différentes formes (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, photons) est captée par des détecteurs spécifiques permettant ensuite l'élaboration d'images caractéristiques de l'échantillon :

- Un détecteur à électrons rétrodiffusés permettant d'obtenir des images en contraste noir/blanc (BEI) ;
- Un détecteur à électrons secondaires permettant d'obtenir des images en trois dimensions de l'échantillon analysé (SEI) ;
- Un détecteur à photons réalisant une spectrométrie en énergie (sonde EDS) des divers composants de l'échantillon.

Seules les images obtenues au BEI et à la sonde EDS seront présentées par la suite.

Détermination des teneurs élémentaires totales

Pour chaque horizon du profil AU04, environ un kilogramme de sol sec a été quarté pour n'en conserver qu'une cinquantaine de grammes qui a été soigneusement pesée. Cette fraction a ensuite été utilisée afin d'en extraire soigneusement les concrétions sous un jet d'eau déminéralisée, en veillant à ne pas les endommager. Ils ont ensuite été séchés et pesés. Deux fractions de concrétions ont été différenciées par tamisage : ceux compris entre 0,2 et 2 mm et ceux supérieurs à 2 mm.

III.3 - Mesures, suivi et données disponibles

Le bassin versant d'Auradé est soumis à une gestion en agriculture raisonnée depuis plus de 20 ans. Il est instrumenté, et suivi depuis une vingtaine d'années pour un nombre important de paramètres et possède donc un historique unique en matière d'occupation des sols, de gestion agricole, de climat, de matière organique du sol, de débit des cours d'eau et de chimie des eaux (nitrates). Ces données, gérées au sein de l'association des agriculteurs d'Auradé, sont informatisées et servent de base pour une information spatialisée sur l'évolution des états du milieu et de l'impact des pratiques agricoles, notamment sur la composition chimique des eaux depuis plusieurs décennies.

IV - Les analyses de sol en laboratoire

L'ensemble des échantillons du réseau RMQS (composites, horizons et densités apparentes) sont transmis à l'unité Infosol de l'INRA d'Orléans. Un doublon des échantillons d'horizons est conservé à EcoLab pour y réaliser des analyses complémentaires. Le conditionnement des échantillons avant analyse est basé sur le même protocole pour les deux laboratoires.

IV.1 - Conditionnement et stockage des échantillons

Le conditionnement des échantillons à pour objectif de pouvoir soumettre chaque échantillon de sol aux analyses élémentaires auxquelles il est destiné. La plupart de ces dosages nécessitent un aliquote finement broyé et représentatif de la totalité de l'échantillon prélevé. Ainsi les opérations suivantes sont opérées sur chaque échantillon :

- **Séchage** : Réalisé à 50°C dès la prise en charge de l'échantillon
- **Tamissage** : Les éléments grossiers sont séparés de la terre fine (<2mm), classés en fonction de leur diamètre et quantifiés.
- **Quartage** : un aliquote représentatif de l'échantillon total est obtenu par homogénéisation puis séparations successives de l'échantillon en 2 lots identiques.
- **Broyage** : Un sous aliquote est obtenu de l'étape précédente et est soumis à un broyage fin.

La fraction < 2mm et non broyée sert généralement à l'analyse des paramètres pédologiques alors que la fraction broyée est employée pour le dosage des concentrations élémentaires (éléments totaux et échangeables).

Les échantillons voués aux mesures de densité apparente du sol subissent seulement les 2 premières étapes présentées plus haut. Chaque fraction granulométrique (< 2mm et classes d'éléments grossiers) est pesée et comparée au volume total de l'échantillon pour déterminer la valeur de sa densité.

Tous les échantillons conditionnés sont ensuite stockés au sein de la pédothèque conçue à cet effet à l'INRA d'Orléans. Des protections particulières ont notamment été développées (protection contre la lumière, l'humidité, les incendies et contrôle de la température) pour assurer la stabilité des échantillons dans le temps. D'éventuelles analyses complémentaires seront ainsi possibles à l'avenir, sans nécessité de mettre en place une nouvelle campagne d'échantillonnage.

Tableau II-1 Analyses réalisées en routine dans le cadre du RMQS par le Laboratoire d'Analyse des sols (INRA Arras)

Programme analytique	Unité	Norme de référence
Paramètres pédologiques		
Humidité résiduelle à 105°C	g/kg	NF ISO 11465
Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation	g/kg	NF X 31-107
Carbone (C) organique et azote (N) total	g/kg	NF ISO 10694 & 13878
pH eau	-	NF ISO 10390
Calcaire (CaCO ₃) total	g/kg	NF ISO 10693
Majeurs échangeables		
Phosphore (P ₂ O ₅) - méthode Olsen	g/kg	NF ISO 11263
CEC cobaltihexammine (spectrocolorimétrie)	cmol+/kg	NF X 31-130
Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al échangeables à la cobaltihexammine (ICP-AES)	cmol+/kg	méthode INRA
Bore (B) soluble à l'eau bouillante (ICP-AES)	mg/kg	méthode INRA
Fer (Fe), méthode Tamm en obscurité (ICP-AES)	g/100g	méthode INRA
Fer (Fe), méthode Mehra-Jackson (ICP-AES)	g/100g	méthode INRA
Traces totaux : Mise en solution totale par HF		
ICP1-éléments traces totaux HF : Co, Cr, Cu, Ni, Zn (ICP-AES)	mg/kg	NF ISO 11885
ICP2-éléments traces totaux HF : Pb, Cd, Ti, Mo (ICP-MS)	mg/kg	méthode INRA
ICP3-éléments totaux HF : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (ICP-AES)	g/100g	NF ISO EN 11885
Césium (Cs) total HF (EAF)	mg/kg	méthode INRA
Scandium (Sc) total HF (ICP-AES)	mg/kg	méthode INRA
Etain (Sn) total HF (ICP-MS)	mg/kg	méthode INRA
Traces échangeables : Extraction à l'EDTA - méthode BCR		
Chrome (Cr) extractible à l'EDTA (BCR) (AAET)	mg/kg	méthode INRA
ICP5-éléments extraits à l'EDTA (BCR) : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (ICP-AES)	mg/kg	méthode INRA
Si et Ti Mise en solution par fusion alcaline		
Silicium (Si) total après fusion alcaline (ICP-AES)	g/100g	méthode INRA
Titane (Ti) total après fusion alcaline (ICP-AES)	g/100g	méthode INRA

IV.2 - Analyses réalisées par le RMQS

Le RMQS prévoit l'analyse en routine de plusieurs paramètres pédologiques et concentrations élémentaires (Tableau II-1). Ces mesures sont réalisées par le LAS (Laboratoire d'Analyse des Sols) de l'INRA d'Arras. A l'heure actuelle, seuls les échantillons composites sont analysés, car la prise en charge des échantillons provenant des fosses pédologiques dépend d'autres budgets (IGCS - Inventaire, Gestion et Conservation des Sols).

L'ensemble des données relatives aux analyses réalisées sur les échantillons prélevés en Midi-Pyrénées sont communiquées à EcoLab, dans le cadre du partenariat établi pour la mise en place des sites.

L'analyse des paramètres pédologiques sur les échantillons de fosse de 57 sites de Midi-Pyrénées a été commandée par EcoLab pour compléter les analyses élémentaires (cf paragraphe suivant). Cependant, seule une partie des résultats nous a été communiquée en temps voulu, et cette information trop partielle n'a pas pu être valorisée.

IV.3 - Analyses réalisées à EcoLab

IV.3.A - Mise en solution totale

Les échantillons conditionnés et analysés à EcoLab ont subi une mise en solution totale par attaque acide et oxydante (HF , HNO_3 , H_2O_2). Ce traitement permet le dosage de la majorité des éléments du tableau périodique, dont les éléments majeurs (sauf Si qui est dégazé lors de l'ajout d' HF), tous les ETM étudiés et les terres rares. Les attaques acides nécessitent des conditions de manipulations particulières en termes de propreté de l'atmosphère du laboratoire et des réactifs utilisés. Elles ont donc été menées en salle blanche (au LMTG, Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, Toulouse), disposant d'un système de filtration de l'air, d'eau ne contenant pas d'ETM (MilliQ Element®) et de réactifs ultrapurs achetés dans le commerce ou distillés au laboratoire (HNO_3 bi-distillé).

Les éléments majeurs ont été dosés grâce à un ICP-OES (Inductively Coupled Plasma associated to an Optic Emission Spectrometer) Thermo Iris Intrepid II XDL situé à EcoLab. Les ETM et terres rares ont été dosés grâce à un ICP-MS (ICP - Mass Spectrometer) Thermo situé au LMTG.

Les limites de détection et de quantification varient pour chaque série d'analyse mais se situent généralement aux alentours de 10 mg.L^{-1} pour les éléments majeurs et autour de $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les ETM. La qualité des mises en solution et des analyses a été contrôlée pour chaque série par des matériaux de référence internationaux (STD2, 142R, TORT-2) et des

blancs de manipulation. Les concentrations en éléments ont été mesurées dans les blancs de manipulation et les valeurs mesurées pour les matériaux de référence ont été comparées avec les valeurs certifiées. La différence n'excède généralement pas 10% de la valeur certifiée.

Tableau II-2 Dénomination des différentes étapes de l'extraction séquentielle (Leleyter et Probst, 1999) et description de la position des cations extraits (a) et des réactifs utilisés (b).

(a)

N°	Nom de la phase	Etat des cations associés
1	Soluble à l'eau	Cations associés à des sels
2	Echangeable (CEC)	Cations en position échangeable sur les particules d'argile (complexes de sphère externe). Leur ensemble forme la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de l'échantillon de sol ou de sédiment considéré.
3	Acido-soluble	Cations inclus dans les carbonates
4	Oxydes de manganèse	Cations adsorbés sur les oxydes de manganèse.
5	Oxydes de Fe amorphes	Cations adsorbés sur les oxydes de fer. On distingue les oxydes de fer amorphes des oxydes de fer cristallins.
6	Oxydes de Fe cristallins	
7	Oxydable	Cations complexés par les matières organiques
8	Résiduelle	Cations associés à la structure des minéraux (argiles et minéraux primaires) et liés aux argiles par complexes de sphère interne (liaison de haute énergie). Ces cations résultent directement de la composition de la roche mère.

(b)

Phase	Réactif (qualité ultrapur ou pour anal.)	pH	Temps de réaction (h)	Temp (°C)
Soluble à l'eau	Water	5.7	0.5	20
Echangeable (CEC)	Mg(NO ₃) ₂ , 1M	5	2	20
Acido-soluble	NaOAc, 1M	3.5	5	20
Oxydes de manganèse	NH ₂ OH HCl, 0.1M	3	0.5	20
Oxydes de Fe amorphes	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , 0.2M + H ₂ C ₂ O ₄ , 0.2M, obscurité	2.3	4	20
Oxydes de Fe cristallins	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , 0.2M + H ₂ C ₂ O ₄ , 0.2M + C ₆ H ₈ O ₆ , 0.1M	2	0.5	85
Oxydable	1) Bidistilled HNO ₃ + H ₂ O ₂ 35%	2	5	85
	2) NH ₄ OAc	2	0.5	20

IV.3.B - Extraction séquentielle

Certains échantillons ont été soumis à une extraction séquentielle (voir § Chapitre II - III.2 -) dans le but de quantifier la répartition des ETM parmi les différentes phases minérales et organiques constituant l'échantillon. Le protocole utilisé a été développé par Leleyter & Probst, 1999. Il a été établi sur la base des protocoles déjà existants de Tessier *et al.* (1979) et Shuman *et al.* (1985). La méthode a été ajustée en s'assurant de son efficacité, sa sélectivité,

sa reproductibilité et sa répétitivité. A ce jour, plusieurs travaux ont utilisé avec succès cette procédure (Leleyter & Probst, 1999 ; Hernandez, 2003 ; Salvarredy-Aranguren *et al.*, 2008). Les 8 phases extraites dans le protocole sont décrites dans le Tableau II-2.

L'extraction séquentielle se déroule en différentes itérations, chacune consistant à mettre en solution une phase à l'aide d'un extractant chimique adapté. Les réactifs utilisés présentent un pH décroissant d'étape en étape et agissent à température contrôlée et sous agitation continue (Leleyter & Probst, 1999). La séparation des phases solides de celle mise en solution par l'extractant est réalisée par filtration sous vide (0,45µm). Chaque filtrat est pesé, puis conservé à basse température (5°C) en vue d'être analysé par ICP-MS (ETM, REE) et ICP-OES (éléments majeurs). Le résidu de filtration est déshydraté (12h à 50°C) puis est réemployé pour l'étape suivante. Lorsque les 7 phases les plus labiles ont été mises en solution, la fraction résiduelle est dissoute par attaque acide et oxydante, à l'exemple des échantillons totaux (cf Chapitre II – IV.C.1).

IV.3.C - Autres paramètres analysés

La détermination des paramètres pédologiques (pH, MO, granulométrie, carbonates) a été sous-traitée au LAS pour l'ensemble des échantillons par ailleurs traités à EcoLab (horizons issus des profils du RMQS et du bassin d'Auradé). Un récapitulatif des données disponible pour chaque site est disponible en annexe V.

IV.4 - Méthode de calcul des CL en ETM pour les sols agricoles

Comme pour les sols forestiers, la détermination des charges critiques en contexte agricole a pour objectif de protéger les écosystèmes résidant en surface des sols (30 premiers cm). La signification des abréviations utilisées dans les équations suivantes est présentée dans la liste des abréviations (p xv).

IV.4.A - Hypothèses

Certaines hypothèses doivent être réalisées afin de rendre abordable le calcul des charges critiques en ETM dans les sols agricoles. Elles portent sur l'échelle temporelle considérée, la stabilité de l'environnement physico-chimique et la spéciation des ETM des sources de pollution.

- Les CL sont estimées **au vu de l'état actuel des connaissances**. Cet outil est donc évolutif, et constamment amélioré par l'acquisition de nouvelles données

ou par la mise en évidence de nouveaux processus, et donc l'évolution des modèles de calcul utilisés.

- Les CL sont estimées à une **échelle de temps longue**, permettant l'atteinte d'un équilibre chimique entre les ETM de la solution de sol et les phases particulaires. Elles permettent de s'affranchir des variations inter-annuelles et inter-saisonnières des paramètres climatiques, des flux d'eau traversant la surface des sols, des successions culturales et des flux de polluants apportés à l'écosystème.
- Les CL requièrent la **stabilité dans le temps** de certaines variables générales (T° moyenne annuelle, pH moyen du sol, ...) ayant une influence sur la dynamique des équilibres chimiques des ETM.
- Les flux de métaux considérés dans le cadre des CL sont considérés comme disponibles. Ainsi les métaux associés aux dépôts atmosphériques et aux intrants agricoles sont directement comparés aux ETM lessivés et absorbés par les végétaux.

IV.4.B - Méthodes de calcul

L'estimation des CL est basée sur un bilan des flux d'un métal M entrants (Équation 2) et sortants (Équation 3) du sol de surface (30cm). Les **flux entrants** comprennent les ETM associés aux **intrants agricoles** et ceux contenus dans les **dépôts atmosphériques**. Les **flux sortants** incluent les ETM **lixiviés** verticalement dans le profil de sol ainsi que ceux prélevés par la **biomasse végétale** qui sera exportée depuis la parcelle.

$$\phi_{M,entrant} = \phi_{M,fert} + \phi_{M,atm} \quad \text{Équation II-2}$$

$$\phi_{M,sortant} = \phi_{M,leach} + \phi_{M,upt} \quad \text{Équation II-3}$$

L'estimation des CL est réalisée à un **état critique théorique** (Figure II-8) pour lequel:

- la concentration maximale en M dans la solution du sol est égale à la CC ($[M]_{ss}=[M]_{ss,crit}$)
- le flux de M entrant sur le sol est égal à la somme des flux sortants

A cet état, $[M]_{ss}$ est invariante, et l'effet néfaste utilisé pour définir la CC n'est pas atteint, mais une infime augmentation du flux de M entrant induirait l'augmentation de $[M]_{ss}$ qui dépasserait alors la CC, provoquant l'apparition de l'effet néfaste en question.

A l'état critique, les flux entrants d'un ETM sont égaux au flux sortants et égaux à la Charge Critique (Équation 4). Le bilan entrée/sortie d'un ETM du sol de surface est donc nul et impose une concentration constante au sein du sol, en équilibre entre phase dissoute et particulaire, et égale à la CC. La CL peut alors être déterminée en estimant flux de métal sortants à l'état critique.

$$\text{A l'état critique : } CL_M = \Phi_{M,entrant} = \Phi_{M,sortant} \quad \text{Équation II-4}$$

$$\Phi_{M,leach} = \Phi_{leach} \times [M]_{ss,crit} \quad \text{Équation II-5}$$

$$\Phi_{M,upt} = Rdt \times [M]_{veg} \quad \text{Équation II-6}$$

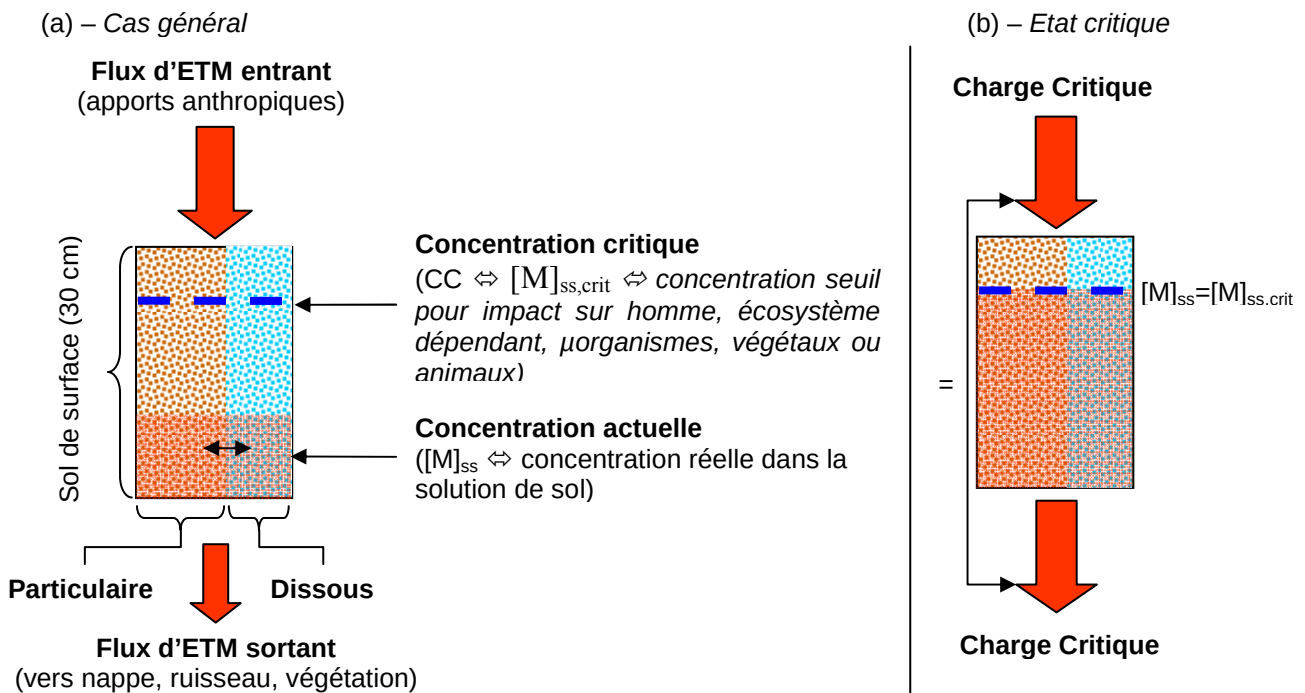


Figure II-8 Schéma du système considéré pour le calcul des charges critiques en ETM pour un sol agricole, dans le cas général (a) et à l'état critique (b).

A l'état critique, les flux sortants par lessivage ($\Phi_{M,leach}$) sont estimés par le produit entre $[M]_{ss}$ et la lame d'eau efficace traversant la surface du sol (Équation 5). Le flux sortant via la biomasse végétale exportée ($\Phi_{M,upt}$) est quantifié à partir des flux réels (Équation 6), en faisant l'hypothèse que les mêmes flux seraient observés à l'état critique. Cette hypothèse entraîne a priori une sous-estimation de $\Phi_{M,upt}$ et par conséquent une sous-estimation de la

CLM, ce qui va dans le sens du principe de précaution puisque la protection du sol de surface est privilégiée.

Les flux d'ETM exportés par érosion ne sont généralement pas pris en compte dans le cas de couverts forestiers ou de prairies, car elle est très limitée. Dans le cas de sols travaillés régulièrement (labour annuel jusqu'à 30 cm), les particules quittant le système considéré (30 cm de surface) par érosion mécanique sont compensées par la mobilisation de particules de l'horizon de sub-surface lors de l'opération de travail du sol suivante. Le système considéré reste donc homogène d'une année sur l'autre en terme de bilan de matière. De plus, dans les zones géographiques étudiées ici, le flux sortant d'ETM par volatilisation est très peu important et peut être négligé. En conséquence, les flux d'ETM sortant des 30 premiers centimètres du sol par érosion et par volatilisation ne seront pas pris en compte dans cette étude.

Dans ce travail, une estimation des charges critiques en Cd et Pb a été réalisée pour les sols agricoles de la région Midi-Pyrénées, en utilisant la sensibilité de la reproduction des collemboles, et par extension celle des invertébrés du sol. Les CL déterminées seront comparées à celles estimées en utilisant les concentrations critiques actuellement utilisées en Europe et qui visent à protéger à la fois la pédofaune, les végétaux et les fonctions assurées par les microorganismes du sol.

V - Méthodologie utilisée pour estimer l'abondance et la diversité des collemboles dans les sols de Midi-Pyrénées

V.1 - Choix et description des sites

Une dizaine de sites ont été sélectionnés pour être le lieu de prélèvement de collemboles. Neuf de ces sites appartiennent au RMQS, le dixième est situé dans le bassin versant expérimental d'Auradé.

Pour chaque site, 10 prélèvements de 500cm³ de sol ont été réalisés à environ 10cm de profondeur, et placés sur berlèse afin d'en extraire la pédofaune. Les collemboles ont été isolés, dénombrés et identifiés pour chaque échantillon. Ils ont ensuite été regroupés en lots d'environ 30 individus puis mis en solution par attaque acide (HNO₃ concentré) et oxydation (H₂O₂ concentré) afin de pouvoir doser les concentrations en ETM intracorporelles.

Dans le cadre de ce travail, les sites ont été sélectionnés sur la base des différents types de sol et de culture présents dans la région. L'objectif est de représenter aux mieux la variabilité des types de sols et de couverts végétaux rencontrés (Tableau II-3).

V.2 - Protocole d'analyse

L'ensemble des recherches menées sur les collemboles prélevées en extérieur a été réalisé en collaboration étroite avec Annabelle Austruy, dans le cadre de son stage de Master 2 Recherche (2006-2007). Des travaux similaires à ceux menés sur les collemboles ont également porté sur quelques échantillons d'acariens, mais ne seront pas retenus dans ce manuscrit.

V.2.A - Prélèvement des échantillons

La campagne de prélèvement des collemboles s'est déroulée en février 2007, sur une durée de trois jours, à raison de trente à cinquante prélèvements par jour. Treize sites ont été échantillonnés, avec dix répétitions par site, soit un total de 130 échantillons collectés.

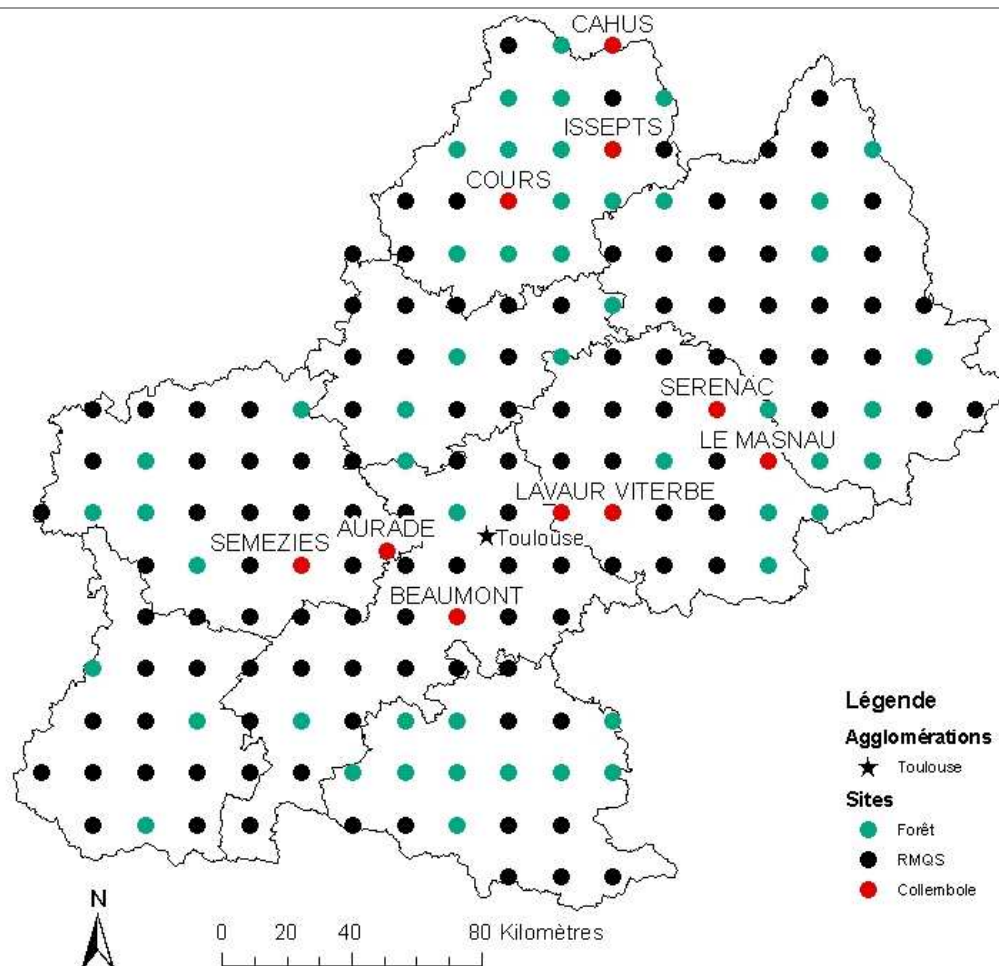


Figure II-9 Réseau RMQS Midi-Pyrénées (ronds noirs) et sites concernés par le prélèvement de collemboles (ronds rouges)

Tableau II-3 Sites RMQS concernés par les travaux relatifs aux collemboles, classés par pH croissant.

Sites	N°RMQS	Abréviation	Type de Sol	Occupation	pH surf.
Cahus (rang)	1666	Ca R	Brunisol	Arboriculture (Noyers)	4
Cahus (Inter-rang)		Ca IR			
Le Masnau	2020	Ma	Rankosol	Prairie naturelle	4.5
Serenac	1973	Ser	Brunisol	Prairie	5
Viterbe	2063	Vi	Néoluvisol	Maïs	5
Beaumont s/ Leze	2151	Be	Brunisol	Blé/Tournesol	5.5
Auradé forêt	-	Au P8	Calcisol	Forêt	6,3
Auradé Blé	-	Au P7	Calcisol	Blé/Tournesol	7
Issepts	1751	Is	Calcosol	Prairie naturelle	7
Cours (rang)	1791	Co R	Calcosol	Vigne	7.5
Cours (Inter-rang)		Co IR			
Semezies- Cachan	2103	Se	Fluvio-Calcosol	Maïs	7.5
Lavour	2062	La	Calcosol	Blé/Tournesol	8

Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'un carottier d'un volume de 500 cm³, sur une profondeur d'environ 6,5 cm et à quelques centimètres de la surface (4 à 5 cm) sous sols cultivés (maïs, blé), dans le but d'éviter les premiers centimètres de sols retournés lors du labour. Dans le cas des sols sous grande culture, des résidus de végétaux ont été prélevés (2 échantillons par site) pour récolter une quantité suffisante de collemboles, car ils sont souvent peu abondants dans des sols labourés et nus. Les échantillons de sol ont été conservés dans des sacs en plastique jusqu'au retour au laboratoire, où ils ont été déposés sur les berlèses (voir Figure II-10), pour permettre l'extraction des microarthropodes (Coineau *et al.*, 1997).

Plusieurs paramètres ont été mesurés durant cette campagne. La température du sol en surface ainsi qu'à la profondeur de prélèvements a été mesurée avec une sonde. En moyenne les températures en surface du sol augmentaient au fil de la journée (variant de 7,5°C à 18°C). A la profondeur du prélèvement, la température reste à peu près constante entre 8 et 10°C, quels que soient le site et l'heure du prélèvement. Les échantillons de sols ont été pesés au retour du terrain (poids humides), et après leur dessiccation sur berlèse (poids sec) afin de mesurer l'humidité pondérale (%H). Pour les sols étudiés, elle varie entre 25 et 60% et peut atteindre 90% pour le cas des résidus de végétaux.

V.2.B - Extraction des collemboles sur berlèse

La méthode utilisée pour extraire les microarthropodes du sol est la méthode dite de «Berlèse Tullgren» (Figure II-10). Elle consiste à placer un échantillon de terre pendant sept à dix jours sur un tamis au-dessus d'un entonnoir recouvert d'un film plastique (empêchant l'accumulation de poussières mais pas l'évaporation de l'eau). Fuyant la dessiccation, collemboles, acariens, myriapodes, et petites larves d'insectes quittent l'échantillon par le bas et tombent dans l'entonnoir jusqu'à un bécier contenant une solution de recueillement (Eau MilliQ®, 10% d'alcool et 2 à 3% de glycérol). Les individus blessés ou morts, qui ne se déplacent pas, ne seront pas comptabilisés.

V.2.C - Pesée des échantillons de collemboles

Afin de pouvoir calculer les concentrations en ETM dans les collemboles, il a été nécessaire de déterminer leur masse sèche. Une pesée directe sur une balance adaptée n'a pas pu être réalisée lors de la mise en place de cette manipulation. Pour palier à ce problème, les biovolumes ont été estimés pour chaque espèce en fonction de la taille de l'individu (cf Tableau II-4). Un collembole étant constitué à 80% d'eau, le poids sec pour chaque espèce a

été déduit en considérant 20% du biovolume. Connaissant la diversité en espèces des échantillons, le calcul de la masse sèche de chaque échantillon a pu être réalisé (Cortet, 1999).

V.2.D - Dénombrement et analyses chimiques

Mise en solution des collemboles

Pour le passage à l'ICP-MS, une mise en solution des échantillons est nécessaire. La voie la plus souvent employée est celle de la dissolution par voie acide. Cette manipulation se fait en salle blanche, dans laquelle l'atmosphère est contrôlée. En effet de l'air filtré à plus de 99% y est continuellement soufflé à l'intérieur afin de garantir une atmosphère dépoussiérée et en surpression par rapport à l'extérieur.

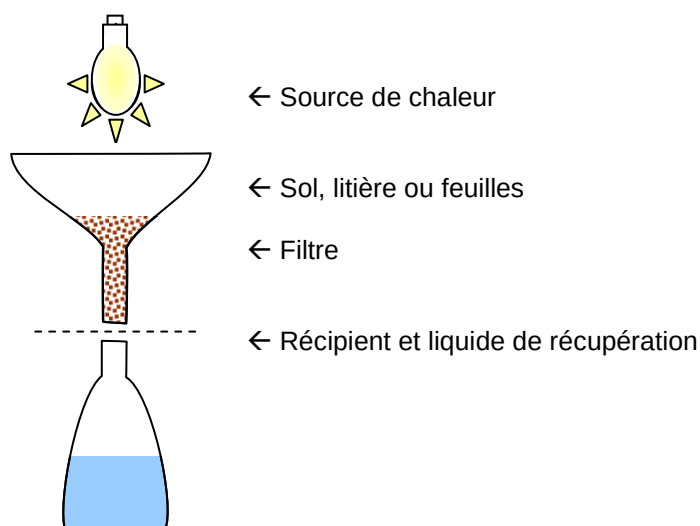


Figure II-10 Schéma descriptif d'un berlèse (système d'extraction de la petite faune du sol)

Tableau II-4 Biovolumes et poids sec moyens des espèces de collemboles rencontrées

Nom d'espèces	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Volume du cylindre (mm ³)	Masse sèche (µg)
Orchesella sp	3	0,4	0,3768	75,36
Desoria propinqua	2	0,2	0,0628	12,56
Ceratophysella armata	1,5	0,3	0,105975	21,195
Entomobrya sp	2	0,2	0,0628	12,56
Parisotoma notabilis	1,5	0,2	0,0471	9,42
Isotoma sp	2	0,2	0,0628	12,56
Tomocerus minor	3	0,4	0,3768	75,36
Onychiurus	1,5	0,2	0,0471	9,42
Neanura muscorum	3	0,3	0,21195	42,39
Symphyléone (ocre)	1	0,5	0,19625	39,25

Une mise en solution totale est obtenue par attaque avec de l'acide nitrique (HNO₃). Le protocole prévoit une nuit d'attaque en milieu confiné et à 90°C.

La dilution est contrôlée par pesée. On utilise des piluliers lavés à l'HCl (afin d'éliminer les ETM présents à la surface du plastique) et on dilue l'échantillon avec de l'eau MilliQ® pour obtenir la dilution adéquate pour pouvoir réaliser des mesures à l'ICP-MS (environ 7000 fois).

Analyses des échantillons

Identification des microarthropodes

L'identification des microarthropodes est réalisée sous loupe binoculaire. La microfaune du sol est recueillie dans un bécher contenant une solution d'eau et d'alcool, puis transférée sur une coupelle de verre quadrillée pour faciliter la détermination. Pour prélever les microarthropodes sur la coupelle de verre, on utilise une « pipette aspirante ». Une lumière froide est utilisée pour éviter l'évaporation de la solution. Les collemboles sont isolés des autres espèces composant la pédofaune.

Dosage des ETM bioaccumulés, par ICP-MS

La méthode employée pour le dosage des ETM bioaccumulés par les collemboles ne diffère pas de ce qui a déjà pu être présenté pour les échantillons de sol. Les concentrations rencontrées étaient supérieures aux limites de quantification pour tous les éléments envisagés. Les éléments majeurs ont aussi été dosés par ICPMS, car les faibles niveaux rencontrés le permettaient.

VI - Les tests de toxicité en laboratoire sur Folsomia Candida (collembole)

VI.1 - Introduction

Le principal objectif de cette expérimentation est de déterminer des valeurs de concentrations critiques en Cd et Pb pour des sols caractéristiques de la région. Cette valeur est en fait la concentration en Cd et Pb dans la solution de sol entraînant un effet non réversible sur les écosystèmes du sol. L'effet sélectionné pour rendre compte de l'état critique des sols est l'affectation de la reproduction des collemboles.

VI.1.A - Principe général du test de toxicité

Différents tests de toxicité d'un contaminant peuvent être envisagés sur une même espèce en fonction de la problématique à laquelle on cherche à répondre. L'effet direct d'un contaminant sur la survie d'un organisme est généralement représenté par un test de mortalité des individus. Si l'on veut estimer l'effet d'un contaminant au niveau d'une population, en envisageant la nuisance apportée à long terme (sur plusieurs générations), un test de toxicité sur la reproduction doit être envisagé. Des individus jeunes, approchant de l'âge où ils peuvent procréer, sont exposés à un milieu dopé (en un polluant donné), durant plusieurs semaines. A l'issue de la période d'exposition, le nombre de juvéniles ayant pu se développer est comptabilisé et comparé à une référence non contaminée. D'autres paramètres comme la mortalité des adultes ou leur taille à la fin du test (ainsi que celle des juvéniles) peuvent être intégrés, pour compléter les observations relatives à la perturbation de la reproduction par des renseignements concernant la capacité de développement et de survie des individus.

Les tests de toxicité des métaux sur la reproduction des collemboles sont plus sensibles et de ce fait plus facilement transposables aux milieux naturels que les tests basés sur leur mortalité. En effet, les sols agricoles sont peu contaminés en comparaison aux sols industriels et miniers abondamment étudiés dans la bibliographie, et qui entraînent souvent un effet léthal direct sur les organismes qu'ils hébergent. Les tests basés sur la reproduction permettent d'isoler un effet des contaminants à plus long terme, en ce sens qu'une diminution des populations d'une génération à l'autre peut être observée alors que les individus déjà développés ne sont pas ou peu affectés.

L'observation quantitative des effets d'un polluant sur la reproduction intègre plusieurs modes d'action de ces polluants. Les individus dénombrés sont les juvéniles vivants apparus au cours de l'exposition, ce qui implique que les éventuels effets du polluant sur les organismes adultes avant ou pendant la ponte, les effets sur les œufs et sur les jeunes venant d'éclore sont observés dans leur globalité.

VI.1.B - Divergences par rapport à la norme ISO (11267:1999)

Le protocole présenté ci-dessous est largement basé sur la norme ISO n°11267:1999 (IOS (1998)). Cependant un certain nombre de points ont été modifiés pour pouvoir répondre aux questions scientifiques ayant conduit à la mise en place de cette expérience et aux particularités et objectifs de notre étude.

La **quantité de sol** de chaque pot test a été augmentée de 30 à 45g, mais le nombre de juvéniles introduit a suivi la même évolution (15 juvéniles par pot dans cette expérience

contre 10 pour la norme). Cette modification permet d'augmenter la sensibilité du test en conditions « difficiles » et d'avoir plus de matériel pour les dosages. En effet, la norme prévoit un **apport de nourriture** sous forme de levure déshydratée chaque semaine. Cet apport extérieur n'aurait pas été maîtrisé en termes de concentrations en ETM, et nous avons donc cherché à nous affranchir de ce biais, en exposant les collemboles seulement à la nourriture présente à l'état naturel dans les sols testés (matière organique et débris végétaux divers). Le non apport de nourriture exogène a été testé positivement au préalable (voir §Chapitre II -VI.1.C -).

La **durée d'exposition** des animaux aux sols contaminés a été portée de 28 jours comme le recommande la norme à 42 jours. Ceci permet une exposition plus longue donc plus significative et efficace aux sols pollués et une obtention de juvéniles plus importante.

La norme prévoit la prise en compte des résultats seulement si les pots témoins comptent un **nombre minimum** d'une centaine de juvéniles à l'issue de la durée d'exposition. Cette limite a été abaissée à 20, pour tenir compte de l'absence d'apport exogène de nourriture qui diminue l'intensité de la croissance et de la reproduction.

VI.1.C - Expérience préliminaire

Avant de réaliser les premiers tests de toxicité, une expérience préliminaire a été mise en place afin de déterminer l'impact de l'absence d'apport exogène de nourriture. En effet, la quasi-totalité des travaux relevés dans la littérature apportent quelques grains de levure de bière au cours du test de toxicité. Cela permet d'assurer le développement des organismes et un niveau minimum de reproduction.

Une quinzaine de collemboles ont donc été ajoutés à 45 g de sol provenant d'Auradé (cf Tableau II-5), sans source de nourriture exogène. Le nombre de jeunes comptabilisés après 4 semaines était tout à fait suffisant pour envisager des tests de toxicité sur ce sol.

VI.2 - Description des sols étudiés

Des tests de toxicité sur la reproduction des collemboles ont été menés pour évaluer l'effet toxique de 2 métaux (Cd et Pb) inclus dans 3 sols caractéristiques de la région (voir le Tableau II-5 pour le détail des sols étudiés).

Le sol EPC n'a pas encore été présenté car il appartient au réseau forestier RENECOFOR et est étudié par Laure Gandois dans le cadre de sa thèse (financée par l'ADEME) portant sur le comportement et les charges critiques en ETM pour les sols forestiers. La recherche des limites critiques doit être abordée à la fois pour le cas des

écosystèmes forestiers et des sols agricoles, ce qui a conduit à la conjugaison de ces deux thématiques dans le cadre des tests de toxicité sur la reproduction des collemboles.

D'un point de vue plus théorique, les 3 sols testés permettront de mettre en évidence un éventuel effet du pH et de la concentration en matière organique sur les concentrations critiques qui seront obtenues. En effet, les deux sols agricoles ont été choisis pour leur faible concentration en MO et la différence de pH qu'ils exposent, alors que le sol forestier possède une très forte concentration en MO pour un pH proche de celui du sol agricole acide.

Tableau II-5 Caractéristiques des sols utilisés pour les tests de toxicité sur la reproduction des collemboles.

	Origine	Couvert	pH _{eau}	MO (%)	Argile (%)	CEC (cmol+.kg ⁻¹)	Sat (%)	Cd (µg.g ⁻¹)	Pb (µg.g ⁻¹)
AU	Bassin expé. - Auradé (32)	Blé/tournesol	8,2	2,0	37,2	21	100	0,29	13,60
EPC	RENECOFOR - EPC87 (87)	Epicéa	4,46	16,5	19,4	9	6	0,11	29,4
SV	RMQS - St-Victor Rouzaud(09)	Maïs	6,1	1,64	24,8	9	100	0,17	31,50

Les métaux ont été ajoutés sous forme de nitrates (Cd(NO₃)₂ et Pb(NO₃)₂) qui permet une mise en solution totale du composé dans l'eau. Les solutions dopées en métaux ont été ajoutées aux sols une semaine avant l'exposition des collemboles afin d'atteindre l'équilibre chimique entre le métal et le sol.

Une gamme de 5 concentrations a été réalisée pour chaque métal établie sur la base des EC50_{repro} (dose provoquant une diminution de 50% du nombre de juvéniles produits) relevées dans la bibliographie. (Crommentuijn *et al.*, 1995 ; Sandifer & Hopkin, 1996 ; Crommentuijn *et al.*, 1997 ; van Gestel & van Diepen, 1997 ; van Gestel & Mol, 2003 ; Herbert *et al.*, 2004 ; Nursita *et al.*, 2005 ; Crouau & Moia, 2006 ; Son *et al.*, 2007) L'objectif est de réaliser une échelle de concentrations incluant la EC50_{repro} qui sera mesurée *a posteriori*. Le Tableau II-6 présente les gammes de concentrations réalisées ainsi que la gamme de variation des valeurs de EC50_{repro} relevées dans la littérature.

Neuf modalités ont ainsi été réalisées, en combinant chacun des trois traitements (Cd, Pb ou Cd+Pb) avec les 3 types de sols sélectionnés. Pour chaque modalité les 5 ou 6 concentrations de la gamme présentée ci-dessus ont été répétées 8 fois (12 fois pour les témoins C0), représentant un total de 44 à 52 pots de test par modalité.

Pour chaque sol, l'humidité idéale pour le développement des collemboles a été recherchée. L'observation de la structure du sol à différents niveaux d'humidification a

permis d'identifier celle offrant un maximum de macroporosité. Les états d'humidité retenus sont de 20, 25 et 30% d'eau par rapport à la masse de sol sec respectivement pour SV, AU et EPC. Les solutions de nitrate de Cd et Pb ont été ajoutées de manière à obtenir à la fois les concentrations escomptées (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sol sec) et l'humidification idéale du sol.

Tableau II-6 Gamme de concentrations définies pour les tests de toxicité sur la reproduction et $\text{EC}_{50_{\text{repro}}}$ attendues

Métal	Gamme de concentrations testées ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de sol sec)						$\text{EC}_{50_{\text{repro}}}$ bibliographie ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de sol sec)		
	C0	C1	C2	C3	C4	C5	Min	Moy	Max
Cd	0	50	100	200	400	-	43	321	780
Pb	0	300	600	1200	2400	4800	60	1407	3160
Cd/Pb	0/0	50/600	100/1200	200/2400	400/4800	-	-	-	-

VI.3 - Organisation de l'expérimentation

VI.3.A - Selection des individus et exposition aux polluants

Un élevage de *Folsomia Candida Willem* (Collembola : Isotomidae) déjà présent au sein du laboratoire a été utilisé pour produire les collemboles exposées aux polluants. Quelques dizaines d'individus adultes ont été isolés et répartis dans des cristallisoirs contenant un support de charbon actif mélangé à du plâtre de Paris (1:4), dans le but d'obtenir des juvéniles d'âge contrôlé. Une quinzaine de jours sont nécessaires à l'éclosion des premiers jeunes. A partir de ce moment, tous les individus récemment éclos ont été isolés dans d'autres cristallisoirs équivalents tous les 3 à 4 jours dans le but d'obtenir des populations d'âge contrôlé.

Des juvéniles ayant entre 7 et 13 jours ont ainsi été obtenus chaque semaine et exposés aux différents sols dopés selon le schéma de la Figure II-11. Pour chacun des 44 pots d'une modalité, exactement 15 juvéniles ont été ajoutés. Les pots ont été aérés 2 fois par semaine pour éviter l'asphyxie des milieux.

VI.3.B - Extraction des juvéniles produits

Après 7,5 semaines d'exposition, les individus de 2 pots témoins (C0) ont été extraits pour estimer la quantité de jeunes produits. Si celle-ci est satisfaisante (environ 25 à 50 jeunes), l'ensemble des pots de la modalité considérée sont extraits par inondation. Un volume important d'eau déminéralisée est ajouté au pot de test et le sol est lentement mélangé dans le but d'en extraire tous les individus. Ceux-ci ayant une cuticule hydrophobe remontent rapidement vers la surface.

Deux photographies numériques de la surface de l'eau sont prises après une nuit de repos (couvercle fermé), ce qui permet la disparition de la mousse formée lors de l'agitation, et sont employées pour le dénombrement et la mesure des individus. Le logiciel ImageTool ® est utilisé à cette fin, la différenciation des juvéniles et des adultes se faisant à l'écran grâce à un outil de mesure calibré.

Les adultes sont ensuite récupérés à l'aide d'un aspirateur à bouche et placés dans un pilulier contenant un papier absorbant humide assurant une bonne humidification du milieu. Les individus y résident 1 jour afin de permettre la purge de leur intestin. Ils seront en effet utilisés pour la détermination des concentrations intracorporelles en métaux, et le contenu intestinal peut fausser cette mesure.

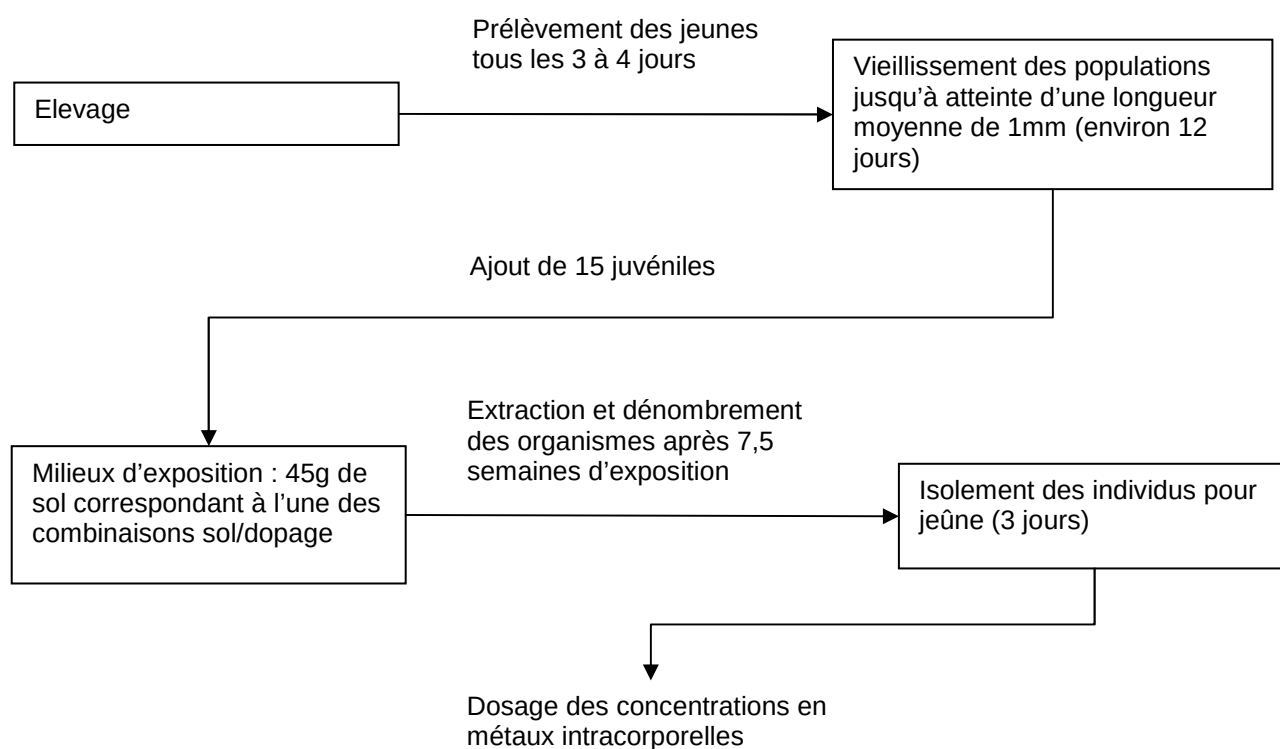


Figure II-11 Schéma descriptif du protocole expérimental utilisé pour les tests de toxicité des métaux sur la reproduction des collemboles

VI.3.C - Mesures supplémentaires réalisées

Concentrations intracorporelles

En sus du dénombrement des juvéniles et adultes obtenus après exposition, le dosage des **concentrations intracorporelles** en métaux est réalisé sur des groupes d'une trentaine d'individus. Ceux-ci sont mis en solution par attaque acide (HNO_3 concentré) à 90°C et oxydation (H_2O_2 concentré), puis analysés par ICP-MS (voir protocole Chapitre III – IV.3.A).

Vieillessement du dopage

Le dosage des métaux dans l'eau interstitielle des sols dopés est également réalisé. Pour cela 300g de chaque sol dopés sont préparés en parallèle de ceux utilisés pour les expositions, puis sont centrifugés après 1 et 7 semaines d'attente. Le surnageant obtenu est dosé par ICP-MS. L'évolution des concentrations en Cd et/ou Pb dans la solution de sol durant la durée d'exposition peut ainsi être déterminée. Cette mesure a pour but de fournir une clef importante pour le calcul des charges critiques en ETM qui s'appuient sur les concentrations critiques en métaux présents dans la solution du sol.

Concentrations échangeable et en solution

Les fractions de métaux échangeables ont été obtenues en saturant les sites d'échange avec une solution de CaCl_2 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un rapport de 10mL pour 1g de sol. La solution de sol est obtenue par centrifugation à 2000g pendant 1/4h. Les solutions sont filtrées à $0.22\mu\text{m}$ avant analyse.

VII - Analyses statistiques

Toutes les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel libre R (R Development Core Team, 2005). Le grand nombre de corrélations et de tests statistiques à réaliser nous a conduit à automatiser au maximum les opérations redondantes. Les boîtes à moustache qui sont présentées dans ce travail représentent la médiane, le premier et troisième quartile des données et les valeurs minimales et maximales.

Chapitre III - Caractéristiques physiques, chimiques, et pédologiques des profils complets étudiés

Identifier et quantifier les pratiques anthropiques pouvant modifier la dynamique des ETM au sein des sols, nécessite d'étudier le comportement naturel de ces éléments. Ceci requiert, entre autres, une connaissance adéquate du contexte pédologique (Baize & Sterckeman, 2001), dont les processus de formation contrôlent en grande partie la distribution des ETM (Kabata-Pendias, 1993).

La zone étudiée dans ce travail présente une forte abondance de sols développés sur substrat carbonaté. Ce type de sols ne représente que 10% environ des terres émergées (Pedro, 1972), mais représentent environ 40% du territoire français (Legros, 2007). Les sols calcaires sont le siège de processus pédologiques particuliers (dissolution/précipitation des carbonates par exemple) et souvent rapides en comparaison des processus observés pour d'autres types de sols (Figure III-1 Legros, 2007).

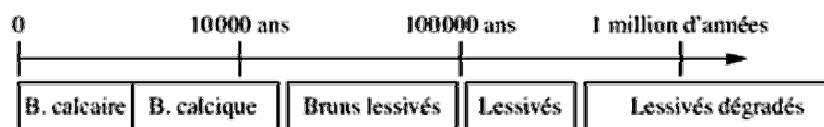


Figure III-1 Essai de synthèse concernant les durées de mise en place des sols brunifiés en climat tempéré (Legros, 2007)

La dynamique des ETM dans les sols calcaires est moins étudiée à l'échelle mondiale que dans les sols acides ou lessivés par exemple. Cependant, ces sols représentent une problématique d'intérêt en Midi-Pyrénées ou plus largement en France, au vu de l'importance des surfaces concernées. La dynamique des ETM dans les sols calcaires est singulière, en particulier car le pH élevé, imposé par la présence de carbonates, réduit considérablement la solubilité des éléments (Sumner, 2000).

Ce chapitre est consacré à la présentation à la fois en termes pédologiques, environnementaux et géochimiques des sols étudiés par la suite afin de caractériser la nature et la variabilité des sols agricoles de la région Midi-Pyrénées. Une attention particulière sera accordée aux sols carbonatés, et les sols du bassin versant d'Auradé seront utilisés pour représenter ce type de sols dans l'étude du comportement des ETM. La variabilité des types et des paramètres du sol observée dans ce bassin versant sera replacée au sein de la variabilité

régionale au travers de l'étude des sites RMQS. En effet les différences d'échelle d'étude, d'intensité de l'échantillonnage et de variabilité des sols ne permettent pas de traiter conjointement les deux ensembles de données. Ainsi, les particularités du bassin versant d'Auradé au sein de la région, puis de Midi-Pyrénées au sein de la France seront abordées.

Une attention particulière sera apportée à un profil de sol situé à Auradé (AU04), et qui a bénéficié d'analyses complémentaires pour améliorer la compréhension de la dynamique des ETM dans les systèmes particuliers que représentent les sols carbonatés.

I - Diversité et variabilité pédologique de la région Midi-Pyrénées

I.1 - Sols du bassin versant d'Auradé

Le bassin versant d'Auradé a fait l'objet, en 2005, de la réalisation d'une carte pédologique (Figure III-2). Douze unités pédologiques ont été définies dans un contexte général de « Terreforts ». Elles varient principalement avec le relief, le type de matériel parental et la proximité du réseau hydrographique. Pour la majorité des unités, un profil de sol représentatif a été constitué, dont la description pédologique est indiquée en annexe VI. Les sols décrits ci-après sont en majorité calcaires et, à l'exception du profil AU08 sous forêt, subissent annuellement une mise en culture, entraînant une perturbation et une homogénéisation de l'horizon supérieur par les labours.

Le type de sol le plus répandu (33% des sols du bassin) est le **Calcosol moyennement profond à profond localement hydromorphe sur molasse**, représenté en vert sur la carte, et caractérisé par le profil AU04. Ce sol est principalement localisé sur les mi-pentes des versants. Le profil type est constitué de 4 horizons et est profond d'un peu plus d'un mètre. Il a la particularité d'être situé à environ 3m en amont d'un talus imposant (2m de haut), servant de séparation entre deux parcelles cultivées. Ce profil a fait l'objet d'un équipement particulier puisque 4 plaques lysimétriques ont été disposées à des profondeurs variables, permettant de recueillir les différents écoulements de sub-surface lors des événements pluvieux. La présence d'une alternance des conditions hydromorphiques a pu être mise en évidence par l'observation de concrétions ferromanganiques (voir Chapitre III - IV.3) dans les 4 horizons du profil. Ces formations particulières ont été échantillonnées et leur contenu en éléments totaux a été déterminé. Les horizons du profil AU04 ont aussi été sélectionnés pour l'étude de la disponibilité des ETM et de leur répartition au sein des composants du sol par extraction séquentielle.

Les **Calcosols peu profonds sur molasse** occupent 24% du bassin. Ils sont représentés par le profil AU02, comportant 6 horizons et d'une profondeur de 1,2m. A la différence du reste de l'unité pédologique, ce profil présente une couche sableuse en profondeur. Elle correspond sûrement à une poche de granulométrie plus grossière, souvent rencontrée en zone molassique et de taille généralement limitée (quelques m³ au plus).

Les **Calcosols colluvio-alluviaux à hydromorphie variable (gley et pseudogley)** représentent 17% des sols du bassin. Ils sont développés sur des matériaux d'origine colluvionnaire et alluvionnaire, et sont généralement très profonds. Ces sols présentent une

répartition fortement liée au réseau hydrographique, puisqu'ils suivent exactement le parcours des ruisseaux prenant leur source dans le bassin, sur une largeur de 25 à 50m de part et d'autre des cours d'eau. Ces sols sont représentés par le profil AU01, composé de 5 horizons et profond de 2m. Ce profil est situé à une dizaine de mètres du cours d'eau et présente des traces d'hydromorphie active en profondeur (horizons 5 et 6). Celles-ci mettent en évidence la zone de battement de la nappe, dont la surface a pu être observée lors du creusement du profil. Des traces de matières organiques sont encore visibles au sein du 2^{ème} horizon, ce qui différencie cette unité pédologique du reste du bassin versant.

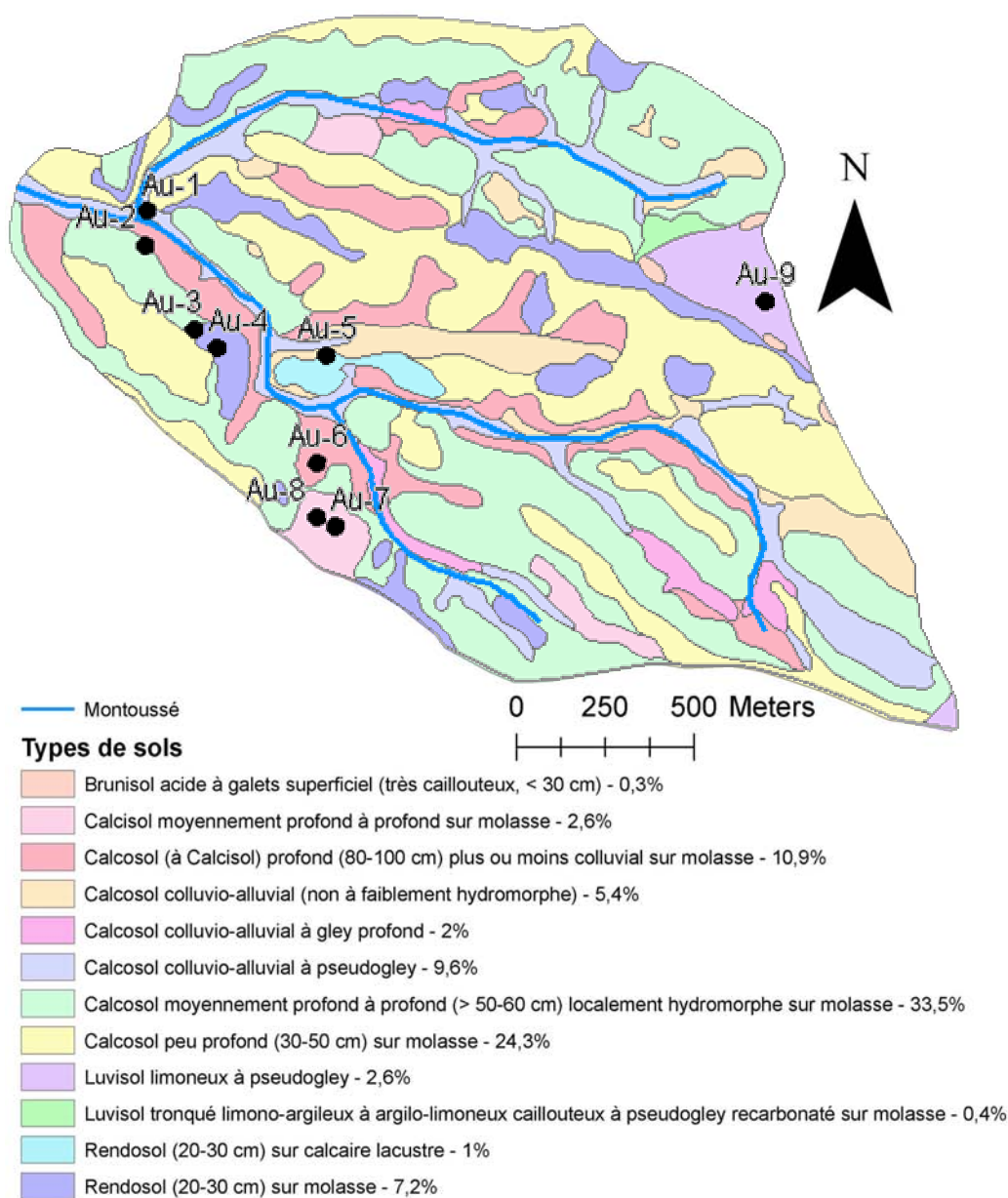


Figure III-2 Répartition des différents types de sols sur le bassin versant d'Auradé (Sol Conseil-EcoLab, 2006). Les points noirs indiquent l'emplacement des profils types échantillonnés et utilisés dans le cadre de ce travail.

Les **Calcosols profonds plus ou moins colluviaux sur molasse** représentent 11% du bassin. Ils sont généralement situés dans le tiers inférieur des versants et subissent donc un certain colluvionnement. Ils sont représentés par le profil AU06 composé de 3 horizons et profond de plus de 1,5m. Ce profil a certainement subi une inversion entraînant une texture à dominance limoneuse en surface (héritée de celle de la molasse) et plus argileuse ensuite. Quelques traces d'hydromorphie (certainement active) sont notées pour l'horizon profond.

Les **Rendosols sur molasse et calcaire lacustre** représentent 8% des sols du bassin. Ces sols sont principalement développés sur les hauts de versants. Les épisodes d'érosion (hydrique et aratoire) y ont réduit l'épaisseur du sol, et laissent parfois apparaître une zone d'affleurement du matériau parental. Ces sols sont représentés par les profils AU03 et AU05, peu profonds. Ces sols n'ont en général pas subi de décalcification en surface et sont souvent peu différenciés. Les rendzines sur molasse sont, malgré la faible couche de terre arable, cultivées en grandes cultures et labourées chaque année. La faible résistance du matériau parental entraîne souvent la remontée de blocs de molasse en surface, après les épisodes de travail du sol (opérations mécaniques pour améliorer la qualité physique de la couche de terre arable).

Les **Calcisols moyennement profonds à profonds sur molasse** représentent 3% des sols du bassin versant. Ils sont représentés par les profils AU07 et AU08. Ces sols ont subi une décalcification en surface (l'effervescence réapparaît vers 80 à 100 cm) et un début de lessivage des argiles. Des traces d'hydromorphie certainement fossiles ont été notées dans les horizons profonds. Le profil AU08 présente la particularité d'être sous forêt, ce qui implique la présence de traces de matière organique plus abondantes que dans les autres sols et jusqu'à près de 50 cm de profondeur. Le profil AU07 a subi une récente déforestation (il y a 20 ans) mais ne présente presque plus aucun signe de son ancienne couverture végétale. Par exemple la concentration en MO a fortement diminué en surface et est comparable à celle des sols cultivés depuis plusieurs décennies.

Les **Luvisols hydromorphes** et les **Brunisols à galets superficiels**, sont peu représentés (3,3% au total) et sont seulement présents dans une zone limitée, à l'est du bassin. Ils sont représentés par le profil AU09. Le matériau parental est plus grossier et plus acide que pour le reste du bassin, conduisant à la formation de sols non calcaires.

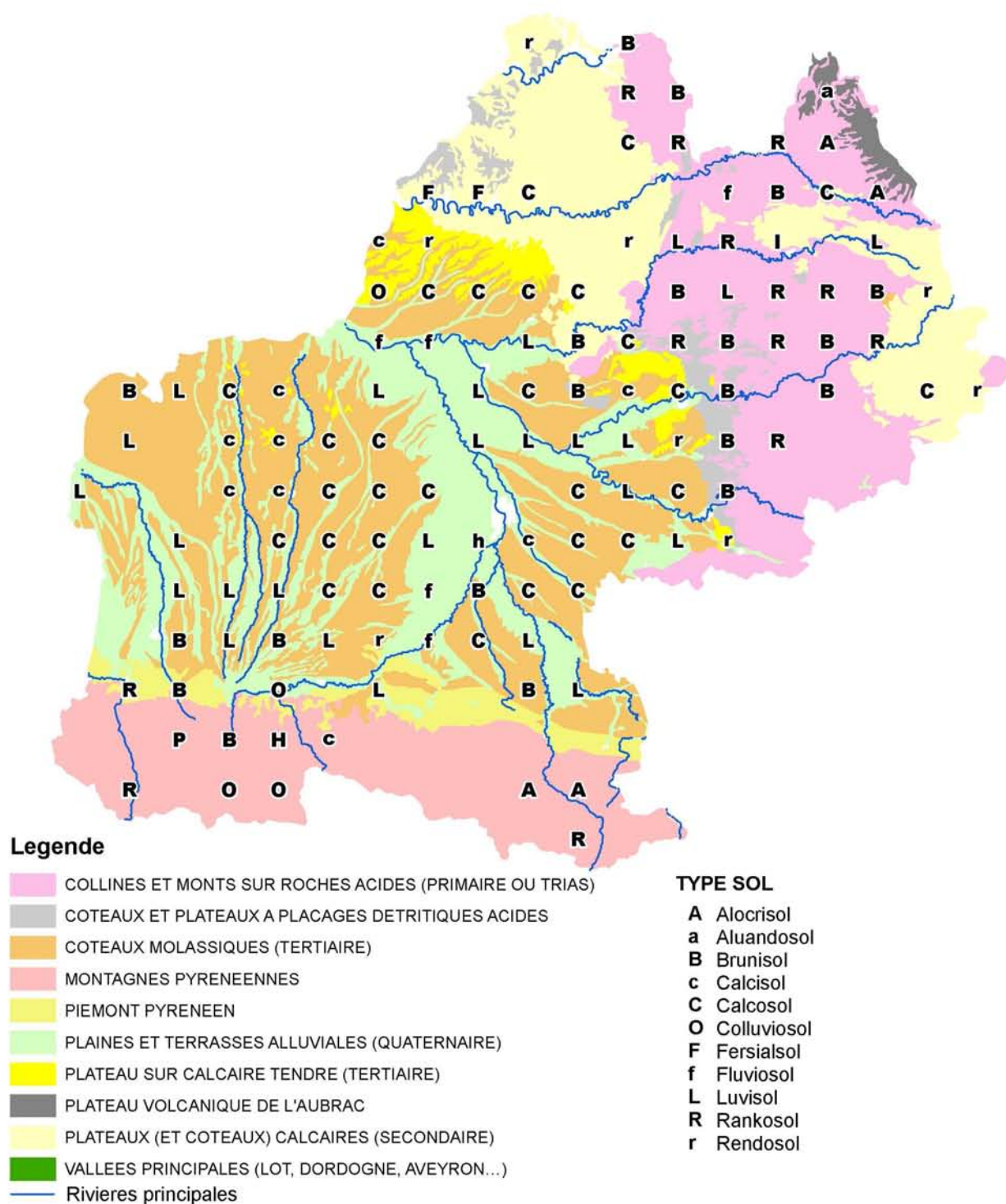


Figure III-3 Types de sols relevés sur le RMQS, superposés aux principaux ensembles morpho-pédologiques de la région Midi-Pyrénées (Chambre Régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées, 1995).

I.2 - Sols du RMQS

Onze types de sols ont été rencontrés dans le cadre du RMQS en Midi-Pyrénées. Comme évoqué précédemment (Chapitre II-1), les sols de la région sont très variés, principalement en raison de la variabilité du matériel parental (Figure III-3). Les données recueillies dans le cadre du RMQS permettent de comparer l'abondance relative des substratums observés sur les sites, avec celle annoncée par la carte morpho-pédologique (Figure III-4).

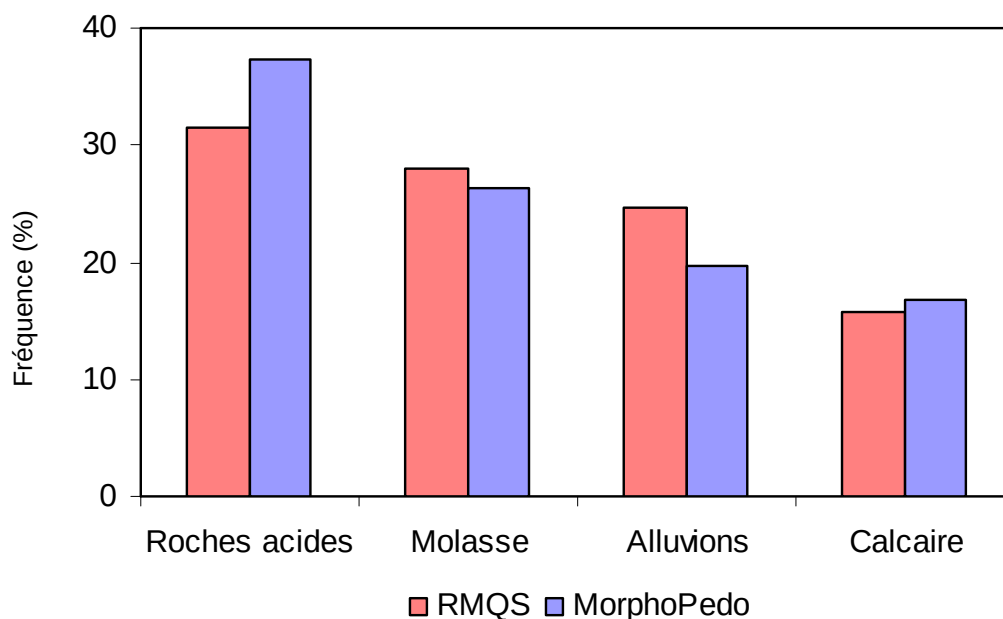


Figure III-4 Comparaison de la fréquence des principales catégories de matériaux parentaux observés sur les sites RMQS, avec celles déduites de la carte morpho-pédologique (Figure III-3). Seuls les 57 sites RMQS concernés par une analyse réalisée par Ecolab (avec échantillon d'horizons) sont considérés ici. Remarque : Des regroupements ont été opérés pour certains matériaux pour faire coïncider les catégories de matériaux parentaux (RMQS : Roches acides = Schistes, Granites, Migmatites, Gneiss et Grès ; Calcaire = Calcaire, Marnes et Colluvions) ; (Morpho-Pedo : Roches acides = Collines sur roches acides, Plateaux à placage acide ; Montagnes et Piémont Pyrénéen et Plateau de l'Aubrac ; Alluvions = Plaines et terrasses alluviales et Vallées principales ; Calcaire = Plateaux sur calcaire et calcaire tendre)

Une bonne correspondance entre les données relevées dans le cadre du RMQS et celles annoncées par la carte morpho-pédologique (Figure III-3) est observée, pour les 4 catégories de matériaux parentaux retenus. Ces comparaisons ne concernent que 57 sites RMQS, mais l'adéquation reste bonne si l'on augmente le nombre de sites prospectés. La pertinence du RMQS pour représenter de manière équilibrée la variabilité morpho-pédologique de la région est mise en évidence. Les conclusions qui seront tirées de l'analyse des échantillons RMQS pourront donc être étendues à l'ensemble de la région.

Le contexte morpho-pédologique est un paramètre nettement corrélé à la nature des formations superficielles (Sumner, 2000 ; Legros, 2007). Ainsi, la répartition des types de sol définis sur les sites RMQS est fortement conditionnée par les unités cartographiques définies par la carte morpho-pédologique (Figure III-3). Parmi les onze catégories définies, les types de sol les plus représentés dans la région sont le Calcosol, suivi par le Luvisol et le Brunisol, présents respectivement sur les coteaux molassiques et les plateaux calcaires du bassin central, le long des plaines et terrasses alluviales et sur les formations acides du nord-est de la région.

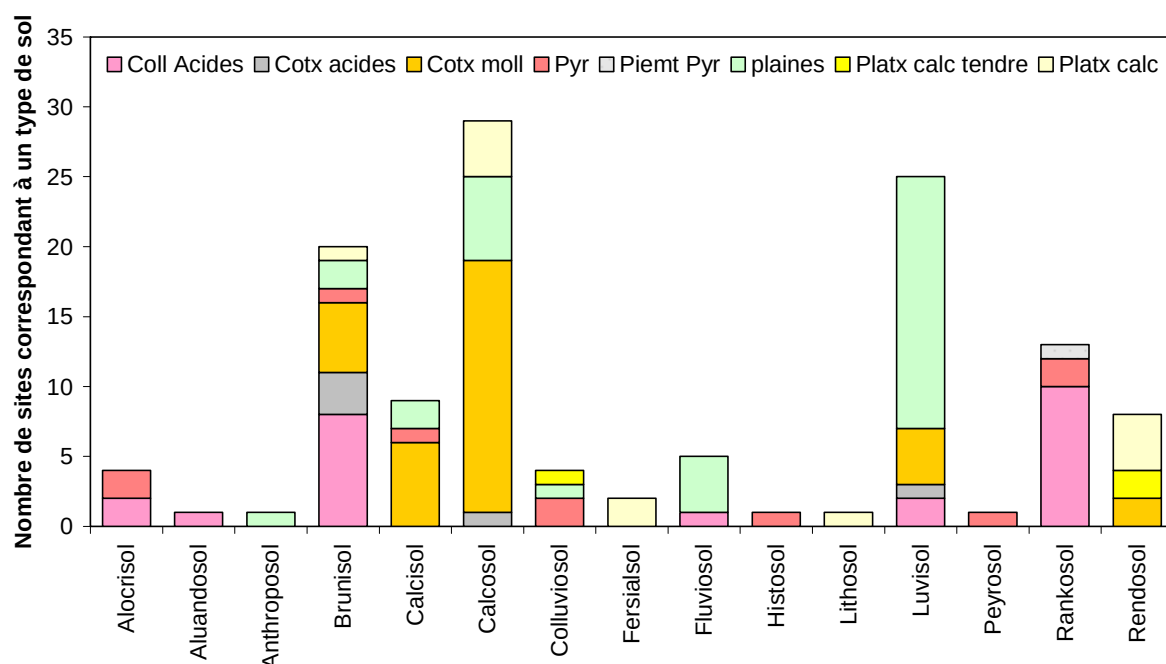


Figure III-5 Abondance des 11 types de sols définis sur les sites RMQS et matériel parental associé (données extraites d'après la carte précédente (Figure III-3)). Ces données concernent l'ensemble des 124 sites prospectés.

Cette répartition est confirmée par la contribution de chaque unité morpho-pédologique aux types de sols (Figure III-5). Six des onze types de sols définis sont peu fréquemment rencontrés, et concernent chacun moins de 3 sites RMQS. Les autres types de sols peuvent être classés en trois principaux groupes en fonction de leur contexte morpho-pédologique :

- En **contexte calcaire** (coteaux molassiques et plateaux calcaires), les Calcosols sont principalement rencontrés, ainsi que leurs formes plus évoluées, après lixiviation progressive des carbonates et brunification : Calcisols et Brunisols (Duchaufour, 1977 ; Lozet & Mathieu, 1997). Des Rendosols (équivalent du

Calcosol peu épais) sont également observés, principalement dans les zones à forte érosion ou en altitude.

- En **contexte acide** (coteaux et collines acides, Pyrénées), les Brunisols sont principalement développés, accompagnés de leur forme moins épaisse, le Rankosol. Des Alocri sols peuvent également être rencontrés lorsque le matériau parental acide est aussi cristallin (principalement granite ; AFES, 1995).
- En **contexte alluvial** (plaines, terrasses et vallées alluviales), les Luvisols sont les sols les plus fréquemment observés dans ce contexte où le lessivage des fractions fines (éluviation des argiles) est favorisé (Duchaufour, 1983). La migration verticale des argiles peut entraîner celles des ETM associés et induire leur appauvrissement dans l'horizon supérieur (éluvial) conjointement à leur enrichissement dans l'horizon d'accumulation. L'appauvrissement en argiles dans l'horizon éluvial doit être amplifié par leur dégradation par déferrification (Legros, 2007). Les Luvisols peuvent être accompagnés de Fluviosols, généralement en bordure des cours d'eau, lorsque le matériau parental a été déposé trop récemment pour subir un lessivage visible. Des Calcosols peuvent aussi être rencontrés dans le cas d'alluvions calcaires.

I.3 - Discussion

Malgré les nombreux efforts développés par la pédologie française actuelle pour affiner la nomenclature des différents types de sols, la qualification des matériaux et des sols peut varier avec un changement d'échelle. Par exemple, les matériaux parentaux « acides » observées dans le bassin versant d'Auradé ne sont pas de la même nature que les roches mères « acides » identifiées au niveau régional.

La variabilité pédologique observée à l'échelle de la région Midi-Pyrénées apparaît plus importante que celle observée à l'échelle du bassin versant d'Auradé. Cependant, il est important de noter que le RMQS se veut représentatif des milliers de bassins versant de la taille de celui d'Auradé qui composent la région Midi-Pyrénées. La variabilité pédologique existant à l'échelle régionale est remplacée à l'échelle locale par une variabilité moins importante et due à la présence d'hétérogénéités du matériau parental, du relief, des pratiques anthropiques, ...

Les sols du bassin versant d'Auradé seront considérés comme représentatifs des sols calcaires de la région. L'identification des processus pédologiques particuliers qui interviennent dans ces sols seront recherchés par la suite et comparés à ceux observés dans d'autres types de sols, à l'échelle régionale.

Conclusions intermédiaires : Diversité et variabilité pédologique

- ⇒ La nature des sols du bassin versant d'Auradé sont influencés par la variabilité de la roche mère locale, le relief local et le réseau hydrographique
- ⇒ La nature des sols de la région est principalement influencée par la nature du matériau parental et par le relief régional
- ⇒ Le bassin versant d'Auradé peut être considéré comme représentatif des sols carbonatés observés dans la région

II - Importance des variables pédologiques

L'observation et l'identification qualitative des sols, en termes pédologiques, peut être complétée par l'analyse de différentes variables souvent qualifiées de « pédologiques », mais qui sont quantitatives.

II.1 - Principaux paramètres pédologiques

La granulométrie, le pH, la CEC, la teneur en matières organiques, en carbonates, en phosphates et en oxydes de Fe et Al sont couramment considérés comme les principaux paramètres pédologiques (Sumner, 2000 ; Sparks, 2003 ; Shtangeeva, 2005). Ils influencent le comportement des ETM, en imposant une capacité maximale de fixation ou en contrôlant leur distribution entre phases particulières et phases dissoutes.

II.1.A - Sols du bassin versant d'Auradé

Les particularités des sols du bassin versant d'Auradé déjà décrites en termes pédologiques (Chapitre III – I.1), sont également décelables par l'analyse des paramètres du sol.

Le pH moyen des 38 échantillons, répartis en 10 profils sur l'ensemble du bassin, est très élevé (8,2 ; Tableau III-1), et proche du pH de saturation de la calcite (CaCO_3 - 8,3). La grande majorité des échantillons ont un pH supérieur à 7, et les horizons présentant les pH les plus bas sont faiblement acides. Le pH est fortement corrélé à la teneur en carbonates, puisque leur présence entraîne une diminution de l'acidité du milieu. Ils sont de ce fait souvent le paramètre prédominant de contrôle du pH des sols. Plus de la moitié des échantillons contiennent une quantité détectable de carbonates et plus du tiers contiennent plus de 5% de carbonates, ce qui permettant de les qualifier de carbonatés au sens du référentiel pédologique français (AFES, 1995).

La teneur moyenne en matières organiques de tous les horizons confondus (Tableau III-1) est très faible (<1%). Son abondance décroît principalement avec la profondeur. Cependant, même si l'on ne considère que les horizons de surface, la concentration en MO reste faible (2,03%), et reflète l'appauvrissement progressif entraîné par l'utilisation des sols pour les grandes cultures, sans fertilisation organique régulière. La teneur en MO la plus élevée (5.3%) est rencontrée pour l'horizon de surface du profil AU08, car il est situé sous forêt et bénéficie donc de conditions propices à un enrichissement en MO. Le profil AU07 était également sous couvert forestier mais a été mis en culture il y a une vingtaine d'années.

La teneur en MO de son horizon de surface (2,3%) est beaucoup plus faible que celle de la surface du profil AU08 et est comparable à la moyenne des teneurs en MO des horizons de surface des autres profils ($2\pm 1,3\%$). Vingt ans de mise en culture ont donc suffi pour effacer les traces de l'ancienne couverture végétale arborée.

Tableau III-1 Paramètres statistiques des différentes variables pédologiques des sols du bassin versant d'Auradé. La signification des codes utilisés pour les variables, ainsi que leurs unités sont indiquées dans la liste des abréviations (page xv)

	A %	LF %	LG %	SF %	SG %	M.O. %	C _{org} g.kg ⁻¹	N _{tot} g.kg ⁻¹	C/N	CaCO ₃ %	P ₂ O ₅ g.kg ⁻¹	pH _{eau}	CEC cmol+.kg ⁻¹
Minimum	8,1	10,1	5,9	6,3	1,6	0,1	0,46	0,16	1,7	0,2	0	5,57	7,4
1er décile	14,9	17,9	10,6	7,2	4,4	0,2	1,03	0,27	3,2	2,52	0	6,4	10,4
1er quartile	27,4	22,3	11,9	8,4	5,4	0,4	2,52	0,52	5,1	3,6	0,01	7,5	14,9
Médiane	35,51	24,58	14,58	12,02	13,31	1,02	5,94	0,79	6,54	13,35	0,08	7,86	19,76
Moyenne	38,95	24,4	13,55	10,8	8,5	0,79	4,67	0,69	6,39	8,44	0,01	8,2	21,7
3ème quartile	44,6	26,6	16,2	14	12,7	1,5	8,61	1,02	8,3	18,3	0,04	8,35	24,2
9ème décile	48,8	31,5	23	18,8	33,5	2,09	12,1	1,38	8,91	38,5	0,2	8,68	25
Maximum	53,2	44,5	26,9	34,6	67,5	5,3	30,9	2,52	12,2	46,7	0,83	8,81	27,9
n	38	38	38	38	38	38	38	38	38	22	38	38	38

La texture des sols d'Auradé reflète le caractère très argileux du bassin versant. Le taux moyen d'argile est proche de 40%, et la majorité des horizons ont une texture à dominance argileuse (Figure III-6). La texture fine de ces sols entraîne une capacité d'échange cationique élevée (moyenne > 20 cmol+), du fait des nombreux sites d'échanges liés aux particules argileuses.

II.1.B - Sols du RMQS

Les analyses des variables pédologiques ne sont pas disponibles pour l'ensemble des échantillons prélevés dans le cadre du RMQS. Seuls les échantillons composites (surface et sub-surface) ont pu être analysés. De manière générale, une plus grande amplitude est constatée pour tous les paramètres, par comparaison avec les sols d'Auradé. Cette observation est expliquée par la plus grande variété des sols échantillonnés à l'échelle de la région.

Le pH moyen des sols du RMQS est relativement élevé (6,7). La gamme de variation du pH s'étend de 4 à 8,7 et est de ce fait plus étendue vers les pH acides que celle observée pour les sols d'Auradé.

La concentration en matières organiques est toujours faible (médiane < 2,5%), ce qui reflète la pauvreté générale des sols agricoles de la région en composés organiques. Cependant des valeurs relativement fortes peuvent être observées pour des sols sous prairie.

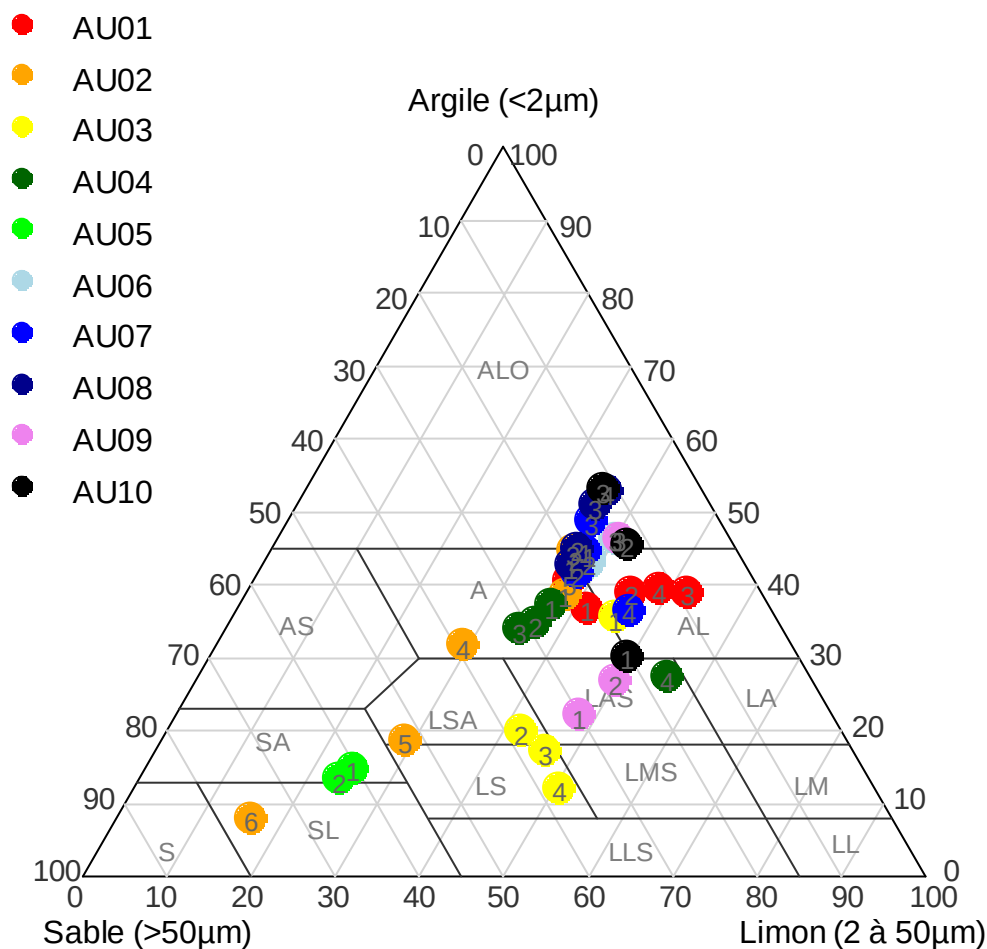


Figure III-6 Triangle de texture des horizons du bassin versant d'Auradé. A : Argileux, L : Limoneux, S : Sableux, ALO : Argile lourde, LL : Limon léger, LM : Limon moyen. Chaque profil est représenté par une couleur différente. Les chiffres indiquent le numéro de l'horizon, de la surface vers la profondeur (de 1 à 6).

Tableau III-2 Paramètres statistiques des différentes variables pédologiques des échantillons composites du RMQS. La signification des codes utilisés pour les variables, ainsi que leurs unités sont indiquées dans la liste des abréviations (page xv)

	A	LF	LG	SF	SG	M.O.	Ntot	C/N	CaCO ₃	P ₂ O ₅	pHeau	CEC
	%	%	%	%	%	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	%		g.kg ⁻¹		cmol+.kg ⁻¹
Minimum	5,8	4,4	2,8	2,6	0,8	0,16	0,2	3,5	0,1	0,00	4,0	1,6
1er décile	15,5	14,2	7,4	7,5	5,1	0,76	0,5	7,3	0,11	0,00	4,9	4,5
1er quartile	18,3	17,9	9,9	9,5	7,5	1,12	0,8	8,4	0,14	0,00	5,6	5,9
Médiane	26,5	23,9	12,5	13,3	14,8	2,18	1,2	9,7	0,38	0,02	6,5	11,4
Moyenne	28,4	24,4	13,9	14,6	18,7	3,55	2,1	10,2	7	0,02	6,7	14,6
3ème quartile	37,6	29,1	16,6	17,3	26,1	4,39	2,3	11,6	8,72	0,03	8,0	21,3
9ème décile	44,6	37,1	20,2	25,4	40,1	8,11	3,9	14,3	22,6	0,06	8,3	28,6
Maximum	57,9	57,7	40,8	58,5	66,8	22,7	2,3	19,9	56,6	0,14	8,7	63,9
Ecart type	11,3	8,7	6,3	7,5	14,2	3,69	4,1	2,8	11,85	0,03	1,3	10,3
n	260	260	260	260	260	260	260	259	142	260	260	260

La concentration moyenne en carbonates dans les échantillons composites apparaît comparable à celle des sols d'Auradé. Cette observation nous a mené à considérer les sols du bassin versant d'Auradé comme représentatifs des sols carbonatés de la région. Ils ont donc été utilisés pour investiguer l'influence des carbonates sur la dynamique des ETM.

La texture de ces échantillons (Figure III-7) est à dominante argilo-limoneuse. Très peu d'échantillons présentent un pourcentage important de sables. La concentration en limons des échantillons composites apparaît plus variable que celle des sols d'Auradé, car une plus grande diversité de sol a été explorée. Les échantillons carbonatés (représentés en rouge sur la Figure III-7) couvrent une gamme de granulométrie comparable à celles observée pour les sols d'Auradé, à l'exception de quelques horizons plus sableux à Auradé. Enfin, on observe une fréquence faible des échantillons limono-sableux (LS) et limono-sablo-argileux (LSA) contenant 35 à 50% de sables. Cela indique que le caractère sableux doit être plus fréquemment hérité de la nature de la roche mère que d'une évolution pédologique à partir d'un sol à texture équilibrée.

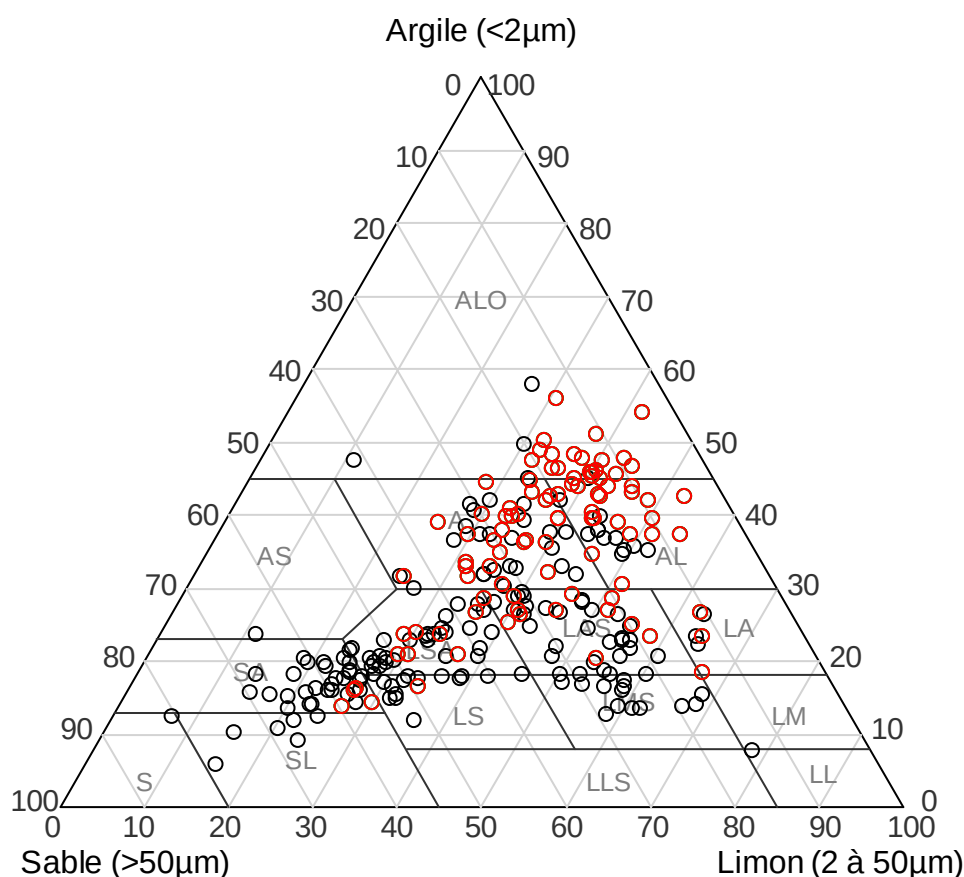


Figure III-7 Triangle de texture des échantillons composites du RMQS. Les horizons carbonatés ($\text{CaCO}_3 > 5\%$) sont indiqués en rouge. A : Argileux, L : Limoneux, S : Sableux, ALO : Argile lourde, LL : Limon léger, LM : Limon moyen

Conclusions intermédiaires : Importance des paramètres pédologiques

- ⇒ La différence de variabilité observée entre les sols d'Auradé et du RMQS en termes pédologiques est aussi présente pour l'analyse des paramètres du sol
- ⇒ Le caractère carbonaté d'Auradé est important, mais présente des variations locales qui influencent le pH des sols. Les sols de ce bassin versant peuvent être considérés comme représentatif des sols carbonatés de la région
- ⇒ Les sols agricoles de la région sont plutôt pauvres en matières organiques

III - Composition chimique de la terre fine : Teneurs totales en ETM

III.1 - Sols du bassin versant d'Auradé (profils)

Les concentrations totales ont été mesurées pour les 12 ETM étudiés (Tableau III-3), dans les horizons des 10 profils réalisés dans le bassin versant d'Auradé. Les valeurs varient faiblement autour de la moyenne, qui est généralement peu élevée (voir §Chapitre III -III.3 - pour une comparaison avec des valeurs nationales). L'ordre d'abondance des éléments est le suivant : V > Zn > Cr > Ni > Pb > Cu > As > Co > Sb > Se > Mo > Cd. Les éléments les plus variables (en pourcentage) sont Cd et Mo (plus de 40%) ; les éléments les moins variables sont Co, Zn et Cr (moins de 25%). Les différents ETM présentent globalement des corrélations élevées ; seuls Cd et Se ne présentent pas de corrélations significatives avec les autres ETM, ni entre eux.

Tableau III-3 Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les sols du bassin versant d'Auradé

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Minimum	4,24	0,07	6,92	36,64	7,77	0,2	20,19	11,62	0,65	0,31	45,04	64,68
1er décile	7,34	0,14	8,77	48,61	13,01	0,54	21,92	12,73	1,09	0,75	65,5	76,85
1er quartile	15,06	0,27	12,5	59,06	17	0,78	32,63	20,71	1,56	1,07	102,39	93,65
Médiane	16,67	0,38	13,97	74,25	22,86	1,03	45,86	23,59	1,89	1,23	124,82	112,35
Moyenne	17,61	0,39	14,1	79,59	23,26	0,89	49,9	24,06	1,87	1,17	124,09	109,5
3ème quartile	19,29	0,46	16,14	88,64	26,75	1,38	56,88	27,99	2,18	1,28	143,46	127,74
9ème décile	22,72	0,53	18,01	93,44	34,3	1,66	62,33	33,13	2,95	1,58	181,75	148,83
Maximum	25,5	0,85	20,73	108,21	37,3	2,46	92,74	35,8	3,18	2,63	204,05	169,04
n	38	38	38	38	38	38	38	38	38	37	38	38

Une variation des concentrations peut être observée entre les différents profils et entre les horizons d'un même profil (Figure III-8 et Figure III-9). La faible abondance de Cd, Mo, Sb et Se et nous a conduit à les représenter sur des graphes séparés. Certains profils présentent une tendance pour des valeurs plus élevées dans les horizons de surface pour la majorité des ETM (profils AU02 et AU07). D'autres profils semblent plutôt enrichis en profondeur (profil AU03, AU08 et AU09). Enfin des horizons d'accumulation à mi-profondeur peuvent être observés (profils AU01 et AU04).

Alors que la majorité des ETM présentent des enrichissements dans les mêmes horizons, Cd et Se ont une distribution particulière (Figure III-9). Alors que les autres ETM sont clairement enrichis ou appauvris, les concentrations de ces deux éléments peuvent rester constantes (AU01 et AU08 pour Cd et AU04 pour Se), ou même présenter une tendance inverse (AU08 et AU10 pour Cd et AU01, AU09 et AU10 pour Se).

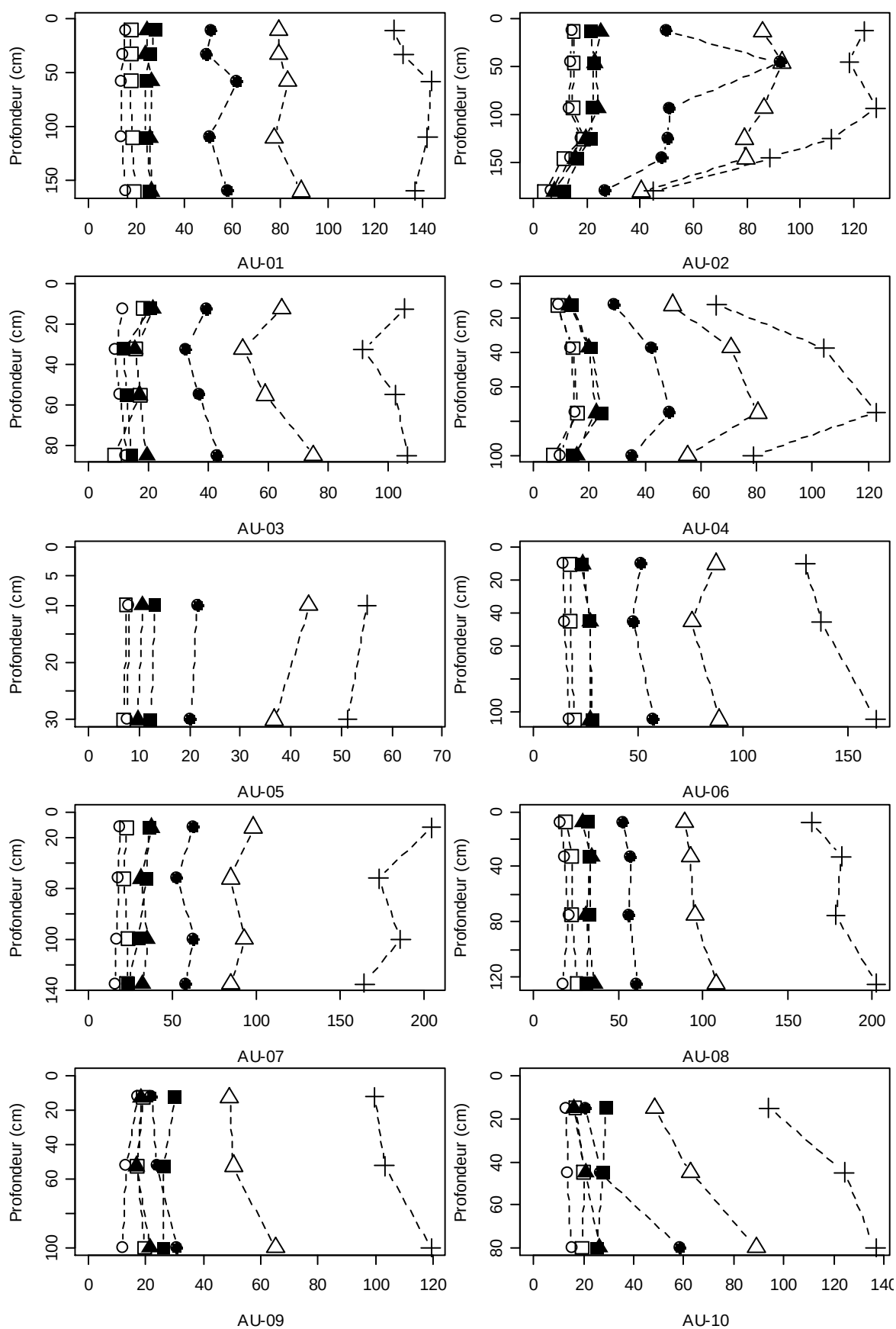


Figure III-8 Variation des concentrations (µg.g⁻¹) en différents ETM avec la profondeur pour les 10 profils d'Auradé. As : □ ; Co : ○ ; Cr : △ ; Cu : ▲ ; Ni : ● ; Pb : ■ ; V : + ; Zn : ×

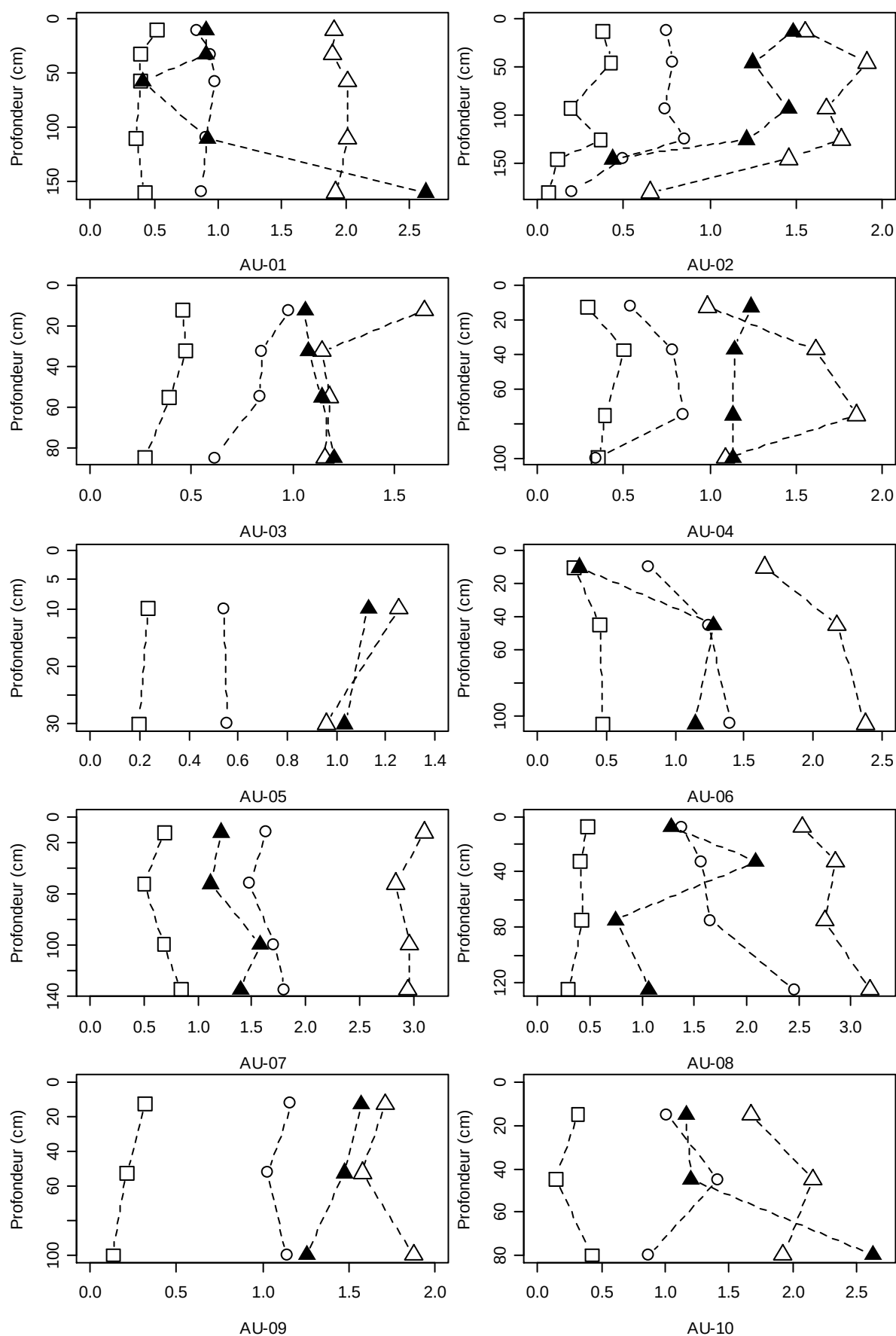


Figure III-9 Variation des concentrations ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en Cd ($\square$), Mo ($\circ$), Sb ($\triangle$) et Se ($\blacktriangle$) avec la profondeur pour les 10 profils d'Auradé

III.2 - Sols du RMQS (Profils)

Les concentrations totales ont été mesurées pour les 12 ETM étudiés (Tableau III-4), dans les horizons des 57 profils réalisés sur les sites du RMQS. L'ordre d'abondance des éléments est le même que pour les sols d'Auradé, à l'exception de Zn qui est plus abondant que V dans le cas des sols du RMQS. Les concentrations des différents ETM sont globalement plus variables que dans le cas d'Auradé, puisque l'écart-type est toujours supérieur à 40%. Les éléments les plus variables sont Cd, Cu et Sb (plus de 100%) ; les éléments les moins variables sont Cr, Se et V (moins de 50%). Les différents ETM présentent des corrélations moins élevées que dans les sols d'Auradé. Deux groupes d'éléments corrélés entre eux semblent se distinguer : As, Cd, Sb, Pb et Zn d'une part et Co, Cr, Ni et V d'autre part. Cu, Mo et Se ne présentent de corrélation significative avec aucun élément.

Tableau III-4 Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les horizons des profils du RMQS

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Minimum	0,27	0,01	0,35	1,22	0,6	0,08	1,55	0,36	0,4	0,1	2,23	14,23
1er décile	7,97	0,06	5,35	32,85	8,35	0,42	13,42	14,78	0,8	0,7	51,07	54,77
1er quartile	12,23	0,11	8,07	44,66	12,14	0,52	18,93	18,06	1,11	1,1	68,05	63,4
Médiane	17,47	0,21	12,07	59,99	22,98	0,75	29,29	29,53	2,17	1,93	93,15	101,16
Moyenne	15,93	0,16	11,47	55,52	18,03	0,64	26,83	23,94	1,55	1,84	85,08	80,39
3ème quartile	18,95	0,25	14,93	73,87	25,83	0,88	36,15	29,84	2,26	2,56	116,58	110,99
9ème décile	25,25	0,38	18,1	86,33	37,84	1,16	47,04	37,85	3,62	3,22	136	127,5
Maximum	142,38	1,79	44,83	196,5	177,5	3,05	123,62	346,34	19,65	6,05	295,71	1369,52
n	130	143	147	133	131	134	138	145	125	105	132	143

De la même manière que pour les profils de sol réalisés sur le bassin versant d'Auradé, des zones d'accumulation peuvent être identifiées au sein des profils réalisés sur les sites RMQS (Figures présentées en annexe VII). Le comportement particulier de Cd et Se par rapport à celui des autres ETM peut de nouveau être mis en évidence. Cu présente aussi parfois une distribution particulière, avec des enrichissements très forts en surface (Profil 1961) ou un appauvrissement dans des zones d'enrichissement des autres ETM (Profils 1666 et 1791). Une comparaison globale des concentrations totales entre les deux sites (Tableau III-3 et Tableau III-4) sera réalisée au travers de la comparaison des deux sources de données avec celles d'un réseau établi à l'échelle nationale.

III.3 - Comparaison avec une référence nationale : base de données du programme ASPITET

Le programme ASPITET (Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces, Denis Baize, INRA, UR SOLS, Orléans) recense plus de 2800 échantillons d'horizons de sols à une échelle nationale. L'échantillonnage concerne des profils complets de sols agricoles et forestiers, et représente la première base de données d'envergure nationale disposant d'analyses en ETM en plus des paramètres pédologiques classiques. Elle est souvent citée comme référence nationale en ce qui concerne les sites agricoles, et des données partielles nous ont gracieusement été communiquées par D. Baize pour comparer de manière appropriée nos résultats à ceux de cette ressource (Annexe VIII).

Cependant, une majorité des prélèvements a été réalisée dans la moitié nord de la France, et principalement dans le Bassin Parisien, au sens large, ne permettant pas une représentation géographique nationale homogène. Par ailleurs, l'échantillonnage n'est pas systématique, et il apparaît que certains types de matériaux parentaux (roches sédimentaires du Jurassique inférieur et moyen) soient surreprésentés.

La Figure III-10 présente la relation entre les quantiles des analyses en ETM des sols du bassin versant d'Auradé (a) et des profils RMQS (b) et ceux des données ASPITET (Baize, 2000). Dans le cas d'Auradé (Figure III-10a), et pour 4 des 6 ETM présentés, les quantiles s'écartent de la droite 1:1, du côté des ordonnées. Il apparaît donc que les sols d'Auradé sont plus enrichis que la référence (ASPITET), à l'exception de Pb et Co. Cependant, la valeur des quantiles les plus élevés (9^{ème} décile) s'écarte souvent du côté des abscisses, ce qui indique qu'ASPITET contient des valeurs extrêmes plus élevées que celle d'Auradé. Cette observation permet de soutenir l'hypothèse que les échantillons d'ASPITET

- ⇒ Présentent des concentrations plus élevées car ce ne sont pas les mêmes types de sols qui sont échantillonnés (développés sur des matériaux parentaux plus riches en ETM par exemple)
- ⇒ Sont plus sujets à des anomalies naturelles que ceux d'Auradé.
- ⇒ Sont plus sujets à des contaminations métalliques que ceux d'Auradé.

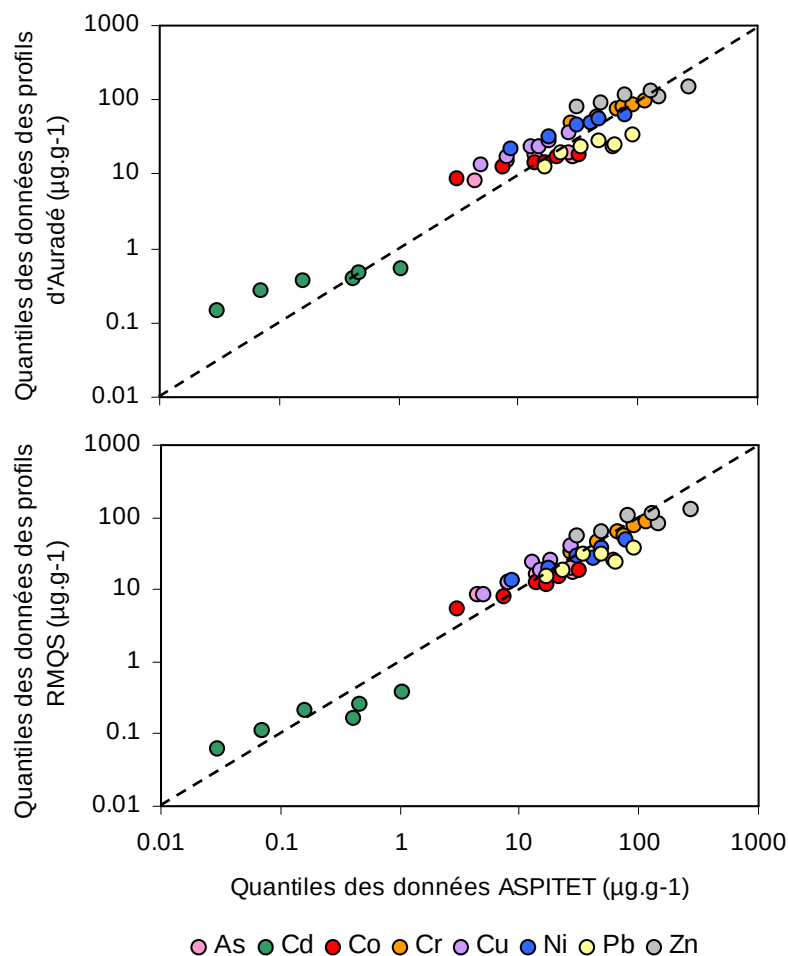


Figure III-10 Relation entre les quantiles des concentrations en ETM des échantillons de sol d'Auradé (a) et du RMQS (b) (cette étude) et ceux des données ASPITET (Baize, 1997). Pour chaque métal, les valeurs du 1^{er} décile, du 1^{er} quartile, de la médiane, de la moyenne, du 3^{ème} quartile et du 9^{ème} décile sont indiquées (par ordre croissant). La droite en pointillés est la droite 1:1.

De la même manière, les échantillons des profils de sols RMQS ne montrent pas d'enrichissement fort par rapport aux valeurs des sols ASPITET. Les quantiles représentés sur la Figure III-10 (b) sont répartis le long de la première bissectrice, à l'exception des valeurs les plus élevées (3^{ème} quartile et 9^{ème} décile), toujours supérieures pour ASPITET. De même que précédemment, Pb apparaît comme le métal le moins enrichi dans les sols du RMQS en comparaison avec ASPITET.

Les comparaisons présentées ci-dessus peuvent être confortées en utilisant des tests statistiques. Les concentrations en ETM comparées ne présentent jamais une distribution normale à la fois pour le site considéré (Auradé ou RMQS) et pour la référence (ASPITET). Par conséquent, des tests non paramétriques (Mann-Whitney) ont été réalisés, afin de mettre en évidence une éventuelle différence entre les concentrations en ETM des sites d'Auradé, du

RMQS et d'ASPITET. Afin de réaliser les tests entre deux séries de données comparables, seuls les horizons de surface ont été utilisés. Les résultats obtenus sont présentés par les Tableau III-5 (a et b) et le Tableau III-6.

Tableau III-5 Comparaison des données RMQS avec les données ASPITET (a) et des données d'Auradé avec les données ASPITET (b). La normalité ainsi que le nombre de données sont indiqués pour chaque ETM. Des tests de Mann-Whitney ont été réalisés, dont la probabilité (P) est indiquée ; une différence est retenue si $P < 0,05$ (*) ; cette différence est considérée forte si $P < 0,01$ ().**

(a)

ETM	RMQS		ASPITET		P	Différence
	Normalité	Nombre	Normalité	Nombre		
As	FAUX	50	FAUX	200	0,09	FAUX
Cd	FAUX	57	FAUX	1747	0,17	FAUX
Co	FAUX	56	FAUX	326	0,03	VRAI *
Cr	VRAI	50	FAUX	1710	0,01	VRAI *
Cu	FAUX	56	FAUX	1718	0	VRAI **
Ni	FAUX	50	FAUX	1711	0,02	VRAI *
Pb	FAUX	57	FAUX	1734	0,04	VRAI *
Se	FAUX	38	FAUX	873	0	VRAI **
Zn	FAUX	54	FAUX	1748	0	VRAI **

(b)

ETM	Auradé		ASPITET		P	Différence
	Normalité	Nombre	Normalité	Nombre		
As	VRAI	10	FAUX	200	0,58	FAUX
Cd	VRAI	10	FAUX	1747	0,06	FAUX
Co	VRAI	10	FAUX	326	0,71	FAUX
Cr	VRAI	10	FAUX	1710	0,02	VRAI *
Cu	VRAI	10	FAUX	1718	0,01	VRAI *
Ni	VRAI	10	FAUX	1711	0	VRAI **
Pb	VRAI	10	FAUX	1734	0,02	VRAI *
Se	VRAI	10	FAUX	873	0	VRAI **
Zn	VRAI	10	FAUX	1748	0	VRAI **

La majorité des concentrations en ETM des sols du bassin versant d'Auradé et du RMQS testées montrent une différence significative avec celles d'ASPITET ($P < 0,01$). Les seuls ETM ne présentant pas de différence avec les données ASPITET sont As et Cd dans le cas du RMQS et As, Cd et Co dans le cas d'Auradé. Ainsi, les sols du RMQS apparaissent enrichis en Cr, Cu, Ni, Se et Zn et appauvris en Cr et Pb par rapport aux sols ASPITET. Les sols d'Auradé, apparaissent quant à eux enrichis en Cr, Cu, Ni, Se et Zn et appauvris en Pb par rapport aux sols ASPITET.

Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences de concentrations en ETM observées entre les différentes séries d'échantillons :

1. Les concentrations en ETM des **matériaux parentaux** présentent des différences significatives, qui sont conservées lors de la pédogénèse,

aboutissant à des concentrations globalement différentes dans les échantillons de surface

2. La **contamination des sols** est plus répandue et plus intense pour l'une des séries d'échantillons. Cela provoque un enrichissement général des horizons de surface et aboutit à des concentrations plus élevées
3. La **couverture végétale** entraîne un enrichissement des sols de surface, soit par apport anthropique sur une culture, soit par concentration des retombées atmosphériques par la forêt (certains sols ASPITET sont sous forêt)

Afin de discuter la pertinence de ces hypothèses, la comparaison des concentrations en ETM des horizons profonds a été réalisée entre les échantillons du RMQS, d'Auradé (horizons 4, 5, et 6 selon les profils), et ceux d'ASPITET (horizons d'altération de la roche mère - C). Les tests indiquent que le RMQS présente des horizons profonds globalement plus enrichis en Cd, Cu, Pb et Zn que ceux d'ASPITET (Mann-Whitney, $P < 0,01$) ; les autres ETM n'ont pas pu être comparés (As et Se) ou ne présentent pas de différences significatives. Les différences observées pour les horizons profonds vont dans le même sens que celles observées sur les horizons de surface, pour Cu et Zn. Il est donc probable que ces ETM soient globalement plus enrichis dans les matériaux parentaux prélevés dans le cadre du RMQS Midi-Pyrénées que dans ceux d'ASPITET. Par contre, dans le cas de Pb, les matériaux parentaux du RMQS Midi-Pyrénées sont plus enrichis que ceux d'ASPITET, alors que les horizons de surface présentent des concentrations plus faibles. On peut donc supposer que les sols ASPITET sont globalement plus contaminés en Pb exogène que ceux du RMQS Midi-Pyrénées. Ceci est conforté par le fait que le Nord-Est de la France est soumis à des retombées atmosphériques en Pb plus importante que la région Midi-Pyrénées (Ilyin *et al.*, 2008). De plus certains sites ASPITET sont sous couvert forestier, qui provoque l'augmentation des flux de Pb atteignant le sol (Kozlov *et al.*, 2000 ; Hernandez *et al.*, 2003) ainsi que la concentration de Pb dans les horizons de surface (Hernandez *et al.*, 2003 ; Watmough *et al.*, 2003 ; Steinnes *et al.*, 2005).

La même démarche a été développée pour les échantillons d'Auradé montrant un enrichissement du matériau parental pour l'ensemble des ETM, y compris pour Pb ($P < 0,05$). On peut donc également supposer que la contamination en Pb des sols de surface d'ASPITET est supérieure à celle d'Auradé.

III.4 - Comparaison des sols de surface d'Auradé et du RMQS

Les concentrations totales en ETM des sols de surface d'Auradé ont été comparées à celles des sols de surface du RMQS (Tableau III-6, Annexe VIII) : un enrichissement en Cd et Ni ($P < 0,05$) a été mis en évidence pour les sols d'Auradé, ainsi qu'un appauvrissement en Se ($P < 0,05$). La comparaison des concentrations dans les horizons profonds a également montré un enrichissement en Cd et Ni d'Auradé par rapport au RMQS. Cette observation semble indiquer que la molasse (roche mère du bassin versant d'Auradé) est plus riche en ces éléments que la moyenne régionale. Ces enrichissements semblent être conservés au cours de la pédogenèse aboutissant à des concentrations plus élevées dans les horizons de surface d'Auradé. Aucune différence n'a pu être mise en évidence concernant Se dans les horizons profonds.

Tableau III-6 Comparaison des teneurs en ETM dans les sols de surface d'Auradé avec celles du RMQS. La normalité ainsi que le nombre de données sont indiqués pour chaque ETM. Des tests de Student ont été réalisés si l'ensemble des données suit une distribution normale (Cr), et des tests de Wilcoxon dans le cas contraire. La probabilité (P) est indiquée, une différence est retenue si $P < 0,05$ (*).

ETM	Auradé		RMQS		P	Différence
	Normalité	Nombre	Normalité	Nombre		
As	VRAI	10	FAUX	50	0,90	FAUX
Cd	VRAI	10	FAUX	57	0,01	VRAI *
Co	VRAI	10	FAUX	56	0,19	FAUX
Cr	VRAI	10	VRAI	50	0,21	FAUX
Cu	VRAI	10	FAUX	56	0,99	FAUX
Ni	VRAI	10	FAUX	50	0,03	VRAI *
Pb	VRAI	10	FAUX	57	0,21	FAUX
Se	VRAI	10	FAUX	38	0,02	VRAI *
Zn	VRAI	10	FAUX	54	0,26	FAUX

III.5 - Discussion

Les résultats présentés ci-dessus doivent cependant être relativisés. En effet, la comparaison directe des concentrations totales n'est pas suffisante pour discriminer une influence anthropique si l'on considère que des processus pédologiques peuvent influencer la distribution des ETM. Ces processus peuvent être classés en fonction de leur nature :

- **Processus chimiques** : La lame d'eau traversant les profils de sol a la capacité de mettre en solution les éléments les plus labiles, et de les entraîner vers l'aval (Sparks, 2003). Cette lixiviation peut conduire à l'appauvrissement en ETM des horizons supérieurs (ou du moins traversés par la lame d'eau en premier

lieu). Le départ des métaux peut être compensé par leur déposition partielle plus en aval dans le profil.

- **Processus physico-chimiques** : La pédogenèse implique des redistributions des composants du sol (carbonates, argiles, oxydes, matières organiques), souvent gouvernées par l'infiltration de l'eau au travers du profil de sol (Legros, 2007). Comme précédemment, ces particules lessivées peuvent être redéposées en aval du profil, aboutissant à des couches de sol aux propriétés modifiées. Ces couches de sol sont respectivement qualifiées en termes pédologiques d'horizons éluvial (ou lessivé) et d'accumulation (AFES, 1995). Les ETM associés aux composés ayant quitté le profil de sol, ou ayant migré au sein du profil subissent donc aussi des enrichissements et des appauvrissements. Les ETM non associés aux matériaux lessivés, et résidant dans l'horizon supérieur se trouvent indirectement enrichis en conséquence du départ de matière depuis cet horizon, et inversement, on peut observer un appauvrissement en éléments immobiles dans les horizons d'accumulation en conséquence d'un apport de matière important.
- **Facteurs physiques** : Les horizons d'un profil peuvent également être perturbés de manière mécanique. L'érosion mécanique (hydrique et aratoire) peut en effet provoquer l'apport massif de sol des parties élevées d'un relief vers une zone d'accumulation (haie, limite entre deux parcelles cultivées, ...) (Revel & Guirresse, 1995). Si l'érosion est importante, une inversion du profil de sol situé en aval peut être constatée : le profil de sol amont est totalement érodé, et les horizons profonds de ce profil sont mis à jour et transportés jusqu'à la surface du profil aval.

Les concentrations en ETM d'un sol subissant de la lixiviation des métaux et du lessivage doivent croître avec la profondeur (Baize, 1997), au moins jusqu'à l'horizon d'accumulation. C'est le cas par exemple des profils AU08, AU09 et AU10 à Auradé. Le profil AU04 est un exemple de perturbation du profil de concentrations en ETM par des facteurs physiques. Il sera abordé en détail dans le chapitre suivant (Chapitre IV – I.C), en utilisant des traceurs naturels des processus pédogénétiques.

Pour prendre en compte l'influence de la pédogenèse sur la distribution des ETM, et pouvoir distinguer seulement l'influence d'une pollution, plusieurs indicateurs sont proposés dans le chapitre suivant (Chapitre IV). Les résultats suivants, indiquent quel est l'effet du type

de sol sur les concentrations en ETM observées en surface. Le cas des sols lessivés (avec un horizon de surface ayant subi un départ de matières) est entre autres détaillé.

Conclusions intermédiaires : Concentrations totales en ETM

- ⇒ L'ordre d'abondance des ETM dans les sols du bassin versant d'Auradé est : V>Zn>Cr>Ni>Pb>Cu>As>Co>Sb>Se>Mo>Cd. Cet ordre reste inchangé dans les sols du RMQS à l'exception de Zn>V
 - ⇒ Les ETM sont globalement bien corrélés entre eux à Auradé à l'exception de Cd et Se, qui présentent des dynamiques particulières.
 - ⇒ Deux groupes d'éléments corrélés apparaissent dans les sols du RMQS : As, Cd, Pb, Sb et Zn d'une part et Co, Cr, Ni et V d'autre part. Cu, Mo et Se ne sont corrélés à aucun ETM. Cd, Cu et Se présentent des distributions verticales particulières dans ces sols.
 - ⇒ Plusieurs éléments (As, Cd, Cr, Cu, Ni et Zn) semblent enrichis dans les sols du bassin versant d'Auradé par rapport à des sols prélevés à échelle quasi-nationale (ASPITET). Cependant les échantillons du réseau ASPITET présente des valeurs extrêmes plus élevées qu'à Auradé
 - ⇒ Les concentrations en ETM des sols du RMQS ne présentent pas de différence forte par rapport aux données de ce réseau
 - ⇒ L'enrichissement et l'appauvrissement en ETM observés en surface peuvent être causés par des processus pédologiques (lixiviation, lessivage, perturbation mécanique,...)
-

IV - Estimation des stocks en ETM dans les sols d'Auradé

L'estimation des stocks de métaux présents dans les sols offre des perspectives d'analyses supplémentaires à celles liées à l'étude des concentrations. Elle permet notamment de quantifier l'importance des concrétions ferromanganiques dans la distribution des ETM dans les sols.

Pour rappel, le stock d'un élément E est ensuite calculé selon l'équation suivante (Equation III-1):

$$S_E = DA \times [E] \times P \times 10 \quad \text{Équation III-1}$$

Avec S_E le stock en $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, DA la densité apparente en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, [E] la concentration dans la terre fine en $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ et P la profondeur de l'horizon en cm.

Les paragraphes suivants présentent l'estimation des stocks en ETM dans le profil AU04 d'Auradé pour lequel des concrétions ferromanganiques ont été identifiées, quantifiées, analysés, et dont la contribution au stock total en ETM a été estimée. Une partie des travaux présentés ci-après ont été réalisés dans le cadre du stage de Master 2 d'Anthony Credo, que j'ai co-encadré avec Anne Probst.

IV.1 - Estimation du stock en ETM dans le profil AU04 d'Auradé

Les calculs de stock en ETM ont été effectués sur les 4 horizons du profil AU04 d'Auradé, pour les 12 ETM étudiés (Figure III-11). Les stocks en éléments sont étroitement liés à la concentration en ETM de chaque horizon, ainsi qu'à l'épaisseur de ces derniers. Dans ce profil, les DA varient peu avec les horizons (1,67 ; 1,69 ; 1,72 et 1,72 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ respectivement pour les horizons 1 à 4, de la surface à la profondeur).

Les stocks varient de 1,2 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ pour Cd, à plus de 1000 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ pour V et Zn. L'ordre des valeurs des stocks en ETM suit exactement celui des concentrations en ETM dans chaque horizon. Cependant, la présence de concrétions ferromanganiques dans l'ensemble des horizons du profil, intervient dans le contrôle des concentrations totales mesurées, du fait des fortes concentrations en ETM qu'ils contiennent.

Les stock par horizon estimés à Auradé sont du même ordre que les valeurs indiquées par Hernandez (2003) pour divers sols forestiers dans le cas de Co, Cr, Cu et Pb. Les stocks en Cd, Ni et Zn apparaissent plus élevés à Auradé, même pour des profondeurs d'horizons similaires à ceux des sols forestiers. Une des raisons probable expliquant ces divergences est que les sols d'Auradé sont plus argileux que ceux étudiés par Hernandez (2003) dont la fraction argileuse est comprise entre 5 et 35%.

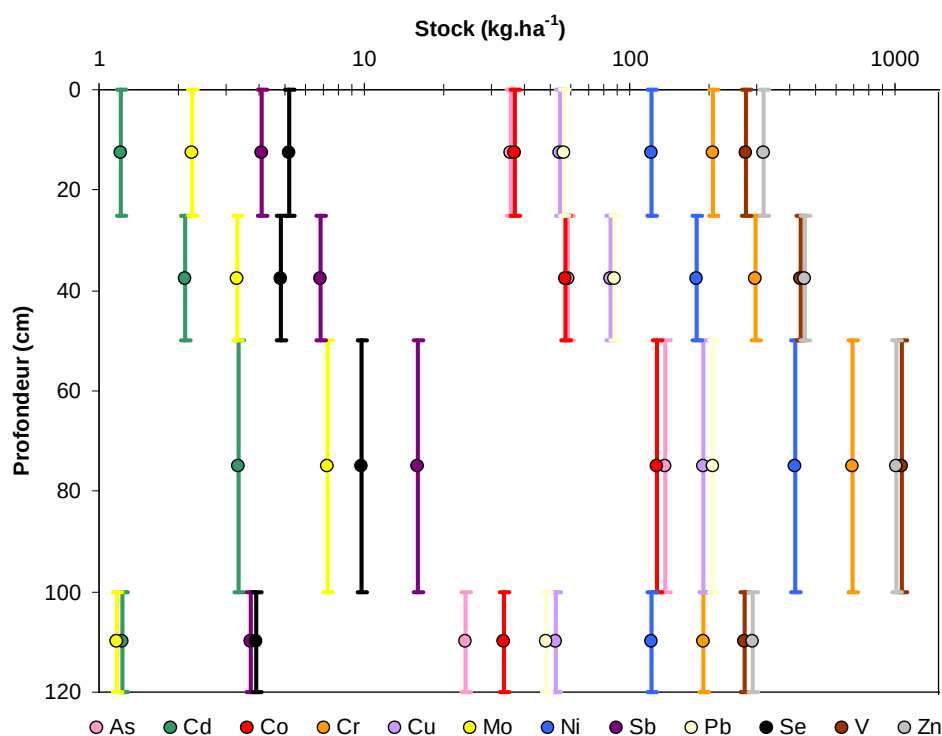


Figure III-11 Stock en ETM (kg.ha^{-1}) dans les 4 horizons du profil 4 d'Auradé. Les barres verticales indiquent l'amplitude des horizons

IV.2 - Répartition des ETM dans les phases du sol

La Figure III-12 présente les concentrations en ETM associées aux différentes phases des sols et séparées par extraction séquentielle. La fraction hydrosoluble, contient de très faibles concentrations en ETM et n'a donc pas été représentée sur cette figure. De plus, les fractions d'oxydes de Fe amorphe et de Fe cristallin ont été regroupées sous la dénomination commune d'oxydes de Fe.

Les 8 ETM analysés ici se répartissent différemment suivant les fractions. On note pourtant des groupes de tendance comme, par exemple, Zn, Cr et Ni qui sont majoritairement présents dans les résidus (> 70%), puis associés aux oxydes de fer (15% en moyenne) et enfin dans la matière organique et les carbonates (15%). Cu et Co suivent une tendance analogue puisqu'ils sont partagés entre les fractions d'oxydes de fer et les résidus (70%), dans la matière organique et les carbonates (25%). Il faut aussi noter l'affinité de Co pour les oxydes de Mn dans les horizons de mi-profondeur (AU04-2 et AU04-3).

Enfin, Pb, Mo et Cd ont des affinités individuelles avec les fractions du sol extraites. On trouve une part constante de Pb d'environ 40% dans les résidus puis le reste est partagé variablement entre les carbonates (surtout dans les horizons AU04-1 et AU04-4), la matière organique et les oxydes de fer. Mo est majoritairement présent dans les oxydes de fer, puis

dans la matière organique et les résidus. Cd est principalement associé à la fraction carbonatée (jusqu'à 75% dans les horizons AU04-1 et AU04-4). Puis, on le retrouve en quantités moindres dans la matière organique, les réseaux cristallins des minéraux et les oxydes de fer. Enfin, il est contenu dans les oxydes de manganèse à mi-profondeur (horizons AU04-2 et AU04-3) comme Co.

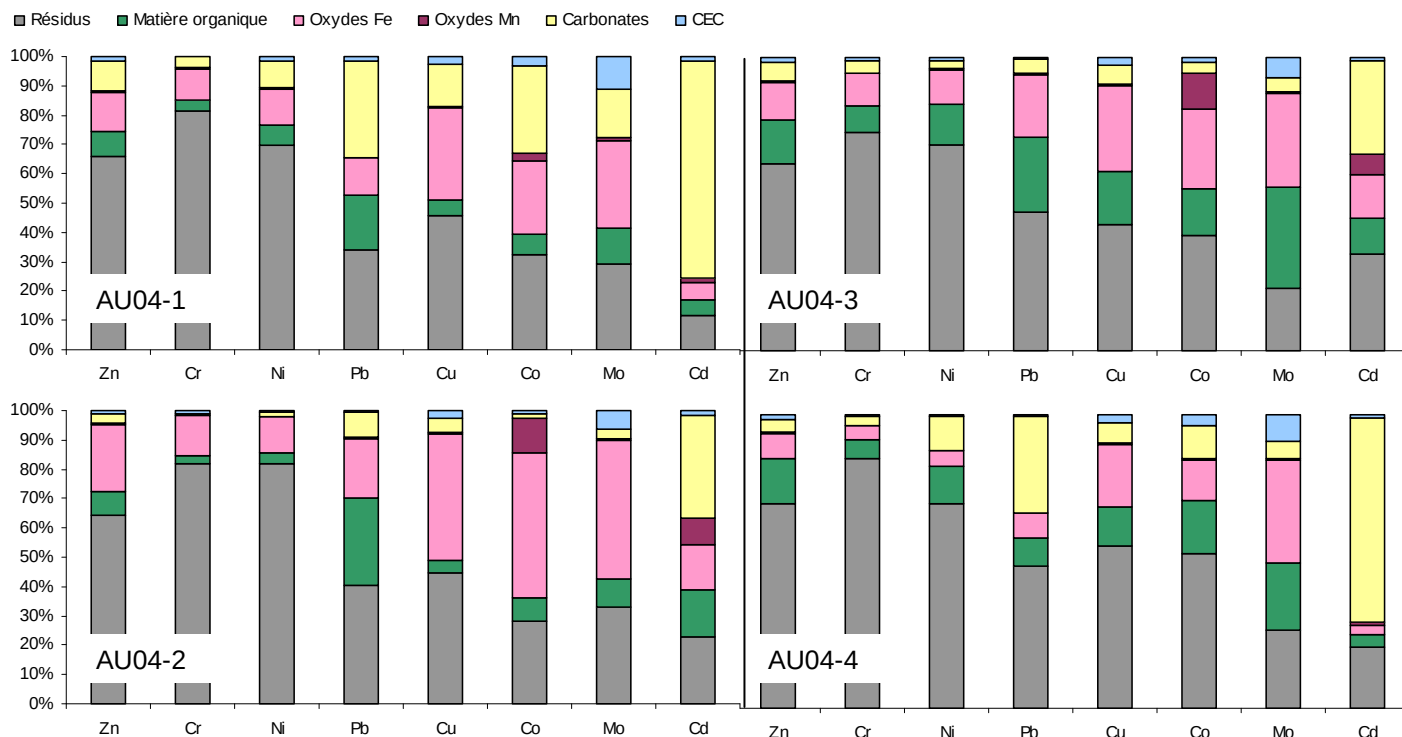


Figure III-12 Répartition relative des quantités d'ETM dans la fraction du profil AU04 issues de l'extraction séquentielle

La mobilité et la disponibilité des ETM dans les 4 horizons de sol sont traduites par leur distribution au sein des fractions non résiduelles. Les éléments les plus disponibles sont majoritairement associés aux oxydes de fer puis aux carbonates et à la fraction organique. Les ETM peuvent être classés comme suit suivant leur disponibilité potentielle :

$$\text{Cd} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$$

IV.3 - Les concrétions ferromanganiques : des agents de séquestration des ETM

Parmi les concrétions prélevés dans les horizons du profil AU04 d'Auradé, deux échantillons (concrétions A et B) ont été utilisés pour des analyses approfondies. L'utilisation du Microscope Electronique à Balayage (MEB) et de la microsonde a permis de mieux appréhender leur composition, et les mécanismes impliqués lors de leur formation.

L'ensemble des concrétions a par ailleurs été utilisé pour l'analyse des concentrations élémentaires totales, afin de quantifier leur capacité d'accumulation des ETM.

IV.3.A - Caractéristiques morphologiques et formation

Les concrétions ferromanganiques sont des amas plus ou moins sphériques, que l'on peut rencontrer dans les horizons de sols parcourus par des volumes d'eau importants (sols hydromorphes). Ils sont principalement composés de silice et d'oxydes de fer et manganèse (Palumbo *et al.*, 2001). De ce fait, de fortes concentrations en ETM sont observées dans ces concrétions car d'après Aide (2005) ces formes d'accumulation comprennent en réalité tous les éléments susceptibles de se réduire (Fe, V, Cr, As et Se d'une part et Mn, Ce, et Co d'autre part). Il apparaît donc important de quantifier les concentrations en ETM et de déterminer leur mobilité et leur biodisponibilité au sein de ces structures.

Les concrétions ferromanganiques se forment par concrétion (Tardy, 1993) : c'est un processus de cimentation et d'induration par accumulation de matériel. Le mécanisme de la concrétion est la dissolution-précipitation pouvant être liée à la déshydratation ou à la variation de solubilité des minéraux en fonction de la taille des pores (Lozet & Mathieu, 1997). Par exemple, le fer ferreux (Fe II) étant beaucoup plus soluble que le fer ferrique (Fe III), il est solubilisé en période humide et est transféré et concentré à des endroits précis du sol, puis ils subit une oxydation et précipite donc en condition sèche (Legros, 2007). Les concrétions se forment dans les zones poreuses du sol (Palumbo *et al.*, 2001) et probablement par précipitation d'oxydes sur les sites interfeuilletés des argiles. Elles présentent une structure pseudo-sphérique caractéristique due à l'alternance de conditions redox lors de battements de nappes. Leur présence permet, en partie, de juger de l'histoire climatique du sol et des épisodes d'hydromorphie et de drainage du milieu (Baize & Chrétien, 1994 ; Gasparatos *et al.*, 2005 ; Tan *et al.*, 2006). Elles peuvent permettre de localiser un niveau de fluctuation intense d'une nappe phréatique temporaire (Lozet & Mathieu, 1997). Bien que le profil d'Auradé dans lequel les concrétions ont été identifiées ne soit pas en zone de battement de nappe, il subit une alternance de conditions de saturation/ désaturation provoquant une hydromorphie marquée : il est situé à mi-pente, dans une zone de dépression présente systématiquement à la jointure de deux versants, créant une zone d'écoulement préférentiel de l'eau (mouillère).

IV.3.B - Composition des concrétions ferromanganiques

Analyses au MEB

Les images en électrons rétrodiffusés donnent une idée générale de la composition chimique de la concrétion car le contraste varie en fonction du numéro atomique de l'élément mais aussi de l'inclinaison des divers composants de l'échantillon (Figure III-13 a et b). Les deux concrétions (A et B) observées présentent toutes deux un noyau hétérogène entouré de cernes concentriques plus ou moins développées. On discerne des cavités parmi les divers minéraux, qui peuvent être originelles ou dues au polissage.

Afin d'obtenir davantage d'informations sur la composition de différents points de la concrétion B, une analyse en Energy Dispersive Spectrometry (EDS) a été réalisée (voir Figure III-14 et Tableau III-7).

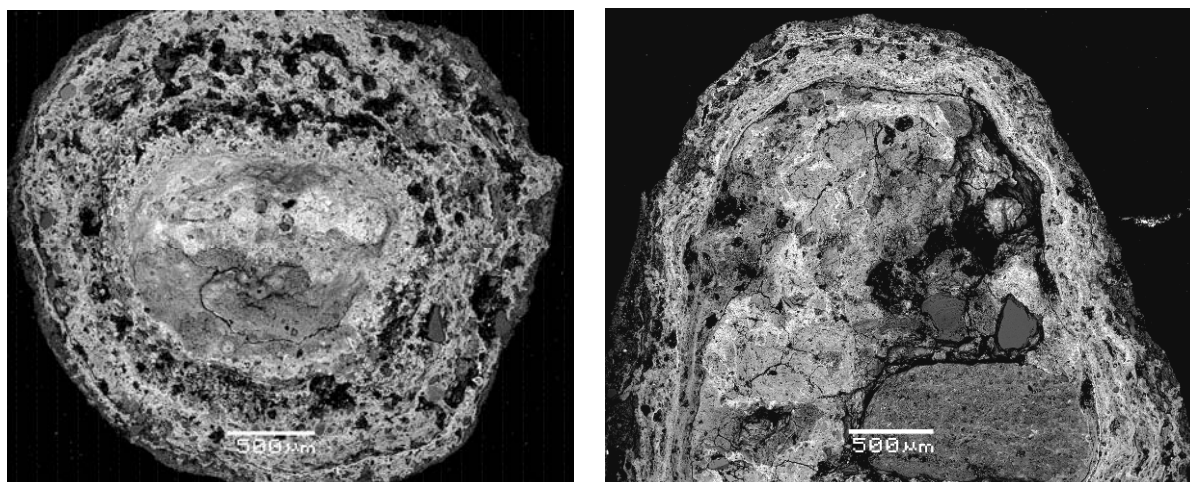


Figure III-13 Images en rétrodiffusé (BEI) des concrétions A (a) et B (b).

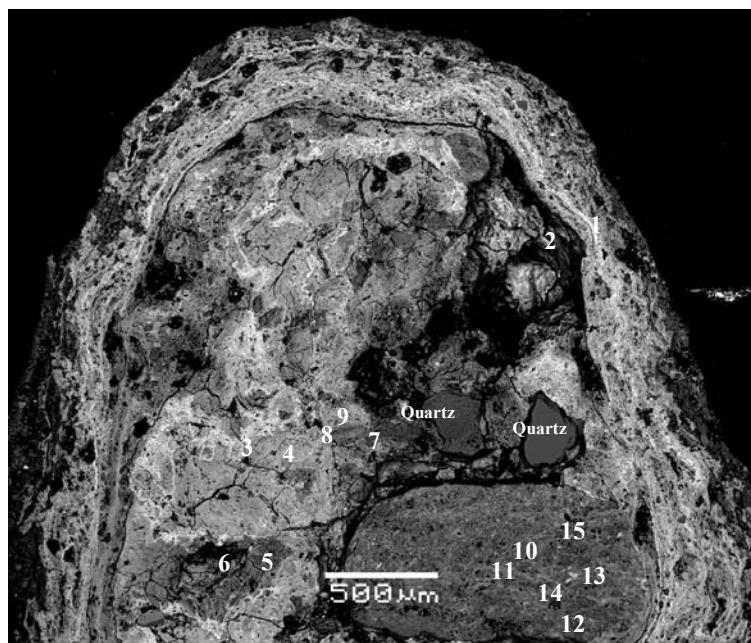


Figure III-14 Image en rétrodiffusé (BEI) de la concrétion B. Les points numérotés sont des minéraux dont la composition majoritaire a été analysée en Energy Dispersive Spectrometry (EDS) et est décrite dans le tableau suivant.

Tableau III-7 Composition majoritaire des minéraux numérotés sur la concrétion B (voir la figure précédente).

Point n°	Composition majoritaire
Point 1 « cerne blanche externe »	Oxydes de fer et de manganèse et présence de baryum, titane et cérium
Point 2 « cerne blanche interne »	Oxydes de fer et de manganèse et présence de baryum et d'argiles (Si, O, Al)
Point 3	Argiles et oxydes de fer et manganèse
Point 4	Oxydes de fer et de manganèse et de nickel
Point 5 « point noir »	Argiles (Si, O, Al, Mg) et présence de titane
Point 6 « point blanc »	Oxyde de manganèse avec du calcium (todorokite)
Point 7 « cervelet »	Silicate de magnésium - Si, Mg, O (possibilité de pyroxène altéré)
Point 8 « cœur du minéral »	Al, Si O, K (cœur de feldspath)
Point 9 « Extrémité du minéral »	Al, Si, Mg, Fe (feldspath altéré en chlorite)
Point 10 et 11 « inclusions grisées »	feldspaths potassiques (Si, O, Al, K) puis inclusions de quartz et d'oxydes de fer et de manganèse
Point 12 « inclusions blanches »	Monazite et phosphates de terres rares (P, La, Ce, Nd)
Point 13	O, Al, Si, Fe, K, Ca, et présence possible de manganèse puis de chrome, de nickel et de cuivre en petites quantités
Point 14 « zone blanche »	Si, Al, Mg (feldspath), des oxydes de manganèse et de fer, du cérium très présent, du baryum, du nickel et des traces de cobalt
Point 15	Présence forte de dioxyde de titane (TiO ₂).

La composition des concrétions indique qu'elles piègent des minéraux du sol comme du quartz (en quantités importantes), du zircon, de la monazite, des feldspaths. On retrouve aussi des argiles notamment dans le cœur de la concrétion qui est assez hétérogène. Contrairement à leur répartition claire et localisée dans les cernes périphériques, les oxydes de manganèse et de fer sont plus dispersés dans le cœur. Enfin, la présence d'ETM comme Ni, Cr, Cu et Co a pu être remarquée. Les signaux émis sont cependant trop faibles pour pouvoir juger de leur localisation et répartition dans la concrétion (la limite de détection d'un élément au MEB est de 0,2% en masse).

Les images en EDS permettent aussi d'établir une cartographie des concrétions, en estimant en un maximum de points les concentrations d'un élément donné. On obtient ainsi un schéma d'organisation qualitative des concrétions. Le résultat peut être représenté sous forme d'image en niveaux de gris, en affectant à une concentration de plus en plus élevée, un gris de plus en plus clair. Ces images peuvent ensuite être colorisées, pour plus d'esthétisme, comme présenté par la Figure III-15 (concrétion A) et l'annexe IX (concrétion B).

Les cartographies illustrent de manière qualitative les variations de concentrations en différents éléments et en différents points de la surface polie des concrétions A et B. L'objectif n'est pas de quantifier de manière précise l'abondance des différents éléments, mais plutôt de représenter leur répartition, voire de leur association au sein des minéraux de la concrétion. C'est dans cette optique que le contraste et la luminosité des images ont été retouchés.

Dans le cas de Fe, Mn, Al, et K, on remarque une répartition suivant les cernes concentriques à la périphérie des concrétions. Un second mode de répartition peut être observé pour Si, K, Na, Al, Mg, Ti, et Ca, qui présentent un contraste élevé et semblent donc plus concentrés dans des zones de superficie plus faible et correspondant à différents minéraux inclus dans la concrétion. La répartition de ces minéraux est hétérogène au sein de

chaque concrétion : ils apparaissent plus nombreux en périphérie dans le cas de la concrétion A et au contraire, plus nombreux dans le cœur pour la concrétion B.

On observe (Figure III-15) que l'accumulation de Fe et Mn dans les cernes concentriques semble se réaliser à des endroits différents. Latrille *et al.* (2001) ont mis en évidence ce phénomène, et ont relevé une corrélation négative entre les deux éléments. Cette répartition distincte de Fe et Mn dans les concrétions est sans doute due à des conditions physico-chimiques fluctuantes (Laveuf, 2005), et au fait que les conditions de précipitation de Fe ne sont que sporadiquement compatibles avec celles de Mn (Latrille *et al.*, 2001).

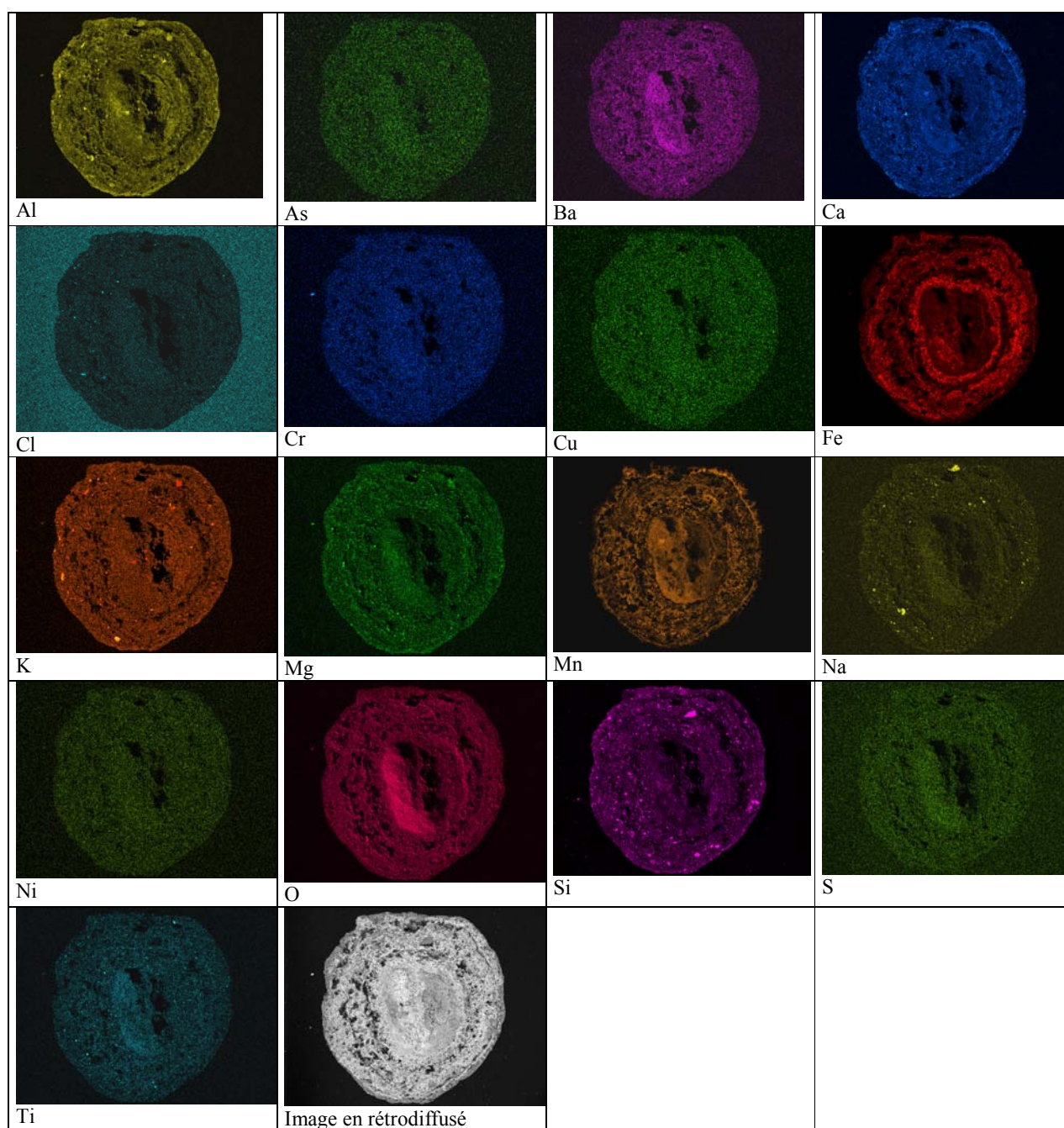


Figure III-15 Cartographie de la concrétion A pour différents éléments analysés en Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Pour chaque élément, plus la luminosité de la couleur est importante (moins il y a de noir) et plus l'élément est concentré au point considéré.

IV.3.C - Importance des concrétions dans les stocks d'ETM

Le rapport de la masse de concrétions extraites sur la masse de sol prospectée a été déterminé (Equation III-2), et sont indiqués dans le Tableau III-8.

$$R_m (\%) = \frac{(\text{masse de concrétions})}{(\text{masse de sol prélevé})} \times 100 \quad \text{Équation III-2}$$

La quantité de concrétions extraite ne dépasse jamais 1% de la masse de sol, elle est plus importante pour les horizons de profondeur que pour ceux de surface. Comme ces formations indiquent des alternances de conditions hydriques (Cornu *et al.*, 2005 ; Legros, 2007), il apparaît que les horizons 3 (surtout) et 4 soient davantage soumis aux fluctuations d'ordre hydrologique que les horizons 1 et 2. Environ la moitié des concrétions ont un diamètre < 2mm dans les horizons 1 et 2, alors que cette proportion diminue fortement pour les horizons plus profonds. L'horizon 3 est celui qui contient à la fois le plus de concrétions et le plus de concrétions de diamètre élevé.

Tableau III-8 : Rapports de masse Rm des concrétions dans les horizons du profil 4 d'Auradé

Horizons	Sol (g)	Concrétions > 2mm (g)	Concrétions < 2mm (g)	Rm (%)
P4-01	53	0,04	0,03	0,14
P4-02	54	0,02	0,02	0,07
P4-03	55	0,31	0,10	0,74
P4-04	53	0,12	0,09	0,41

Concentrations en éléments majeurs dans les concrétions

Pour chaque horizon, les concrétions ont été finement broyées puis mises en solution par attaque totale (HF-HNO₃). Elles présentent des concentrations en éléments majeurs différentes de celles observées dans les sols (Figure III-16). Les teneurs en silicium, carbone et oxygène n'ont pu être déterminées du fait de la méthodologie d'analyse appliquée

Les éléments majeurs étudiés représentent 20 à 30% de la masse totale des échantillons (Figure III-16). Les concentrations en Al, K et Mg, sont à peu près identiques entre le sol et les concrétions. Ca et Na sont en revanche moins concentrés (-25 et -30% respectivement) dans les concrétions que dans le sol. Enfin, Fe et Mn sont plus concentrés dans les concrétions (3 et 60 fois respectivement). Si on rapporte les teneurs en Fe et Mn à la teneur en Al, on obtient la composition suivante : Al:Fe:Mn = 1:0,4:0,01 pour les sols et Al:Fe:Mn = 1:1,4:0,6 pour les concrétions. L'ordre d'abondance des éléments majeurs dans les concrétions est donc, en moyenne : **Fe > Al > Ca > Mn > K > Mg > Na**

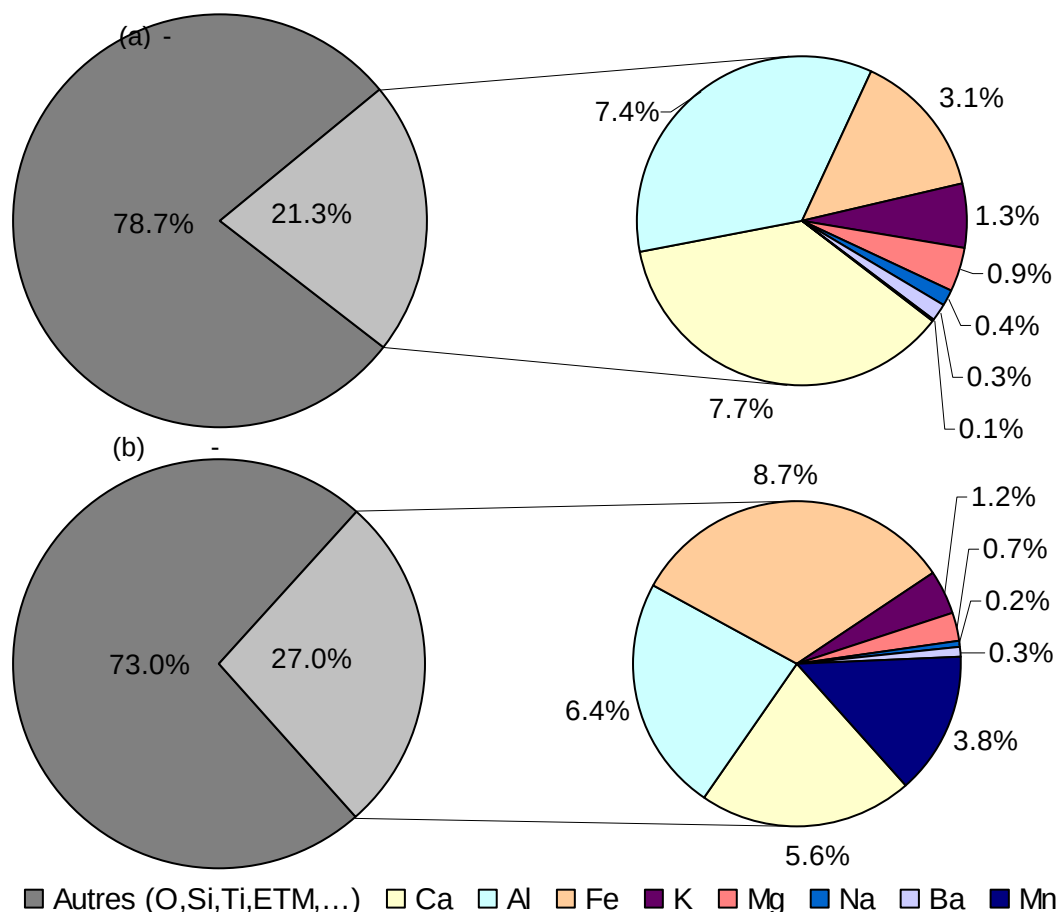


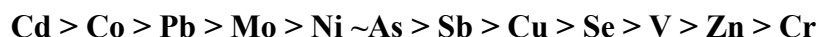
Figure III-16 Concentrations moyennes en éléments majeurs dans le sol (a) et dans les concrétions (b) du profil AU4 d'Auradé. Les camemberts de gauche représentent la proportion des éléments majeurs (gris clair) par rapport à la masse totale, les camemberts de droite représentent la proportion de chaque élément majeur.

La Figure III-16 montre un enrichissement important des concrétions en Fe et Mn par rapport au sol environnant, les autres éléments conservant approximativement la même abondance. Les concentrations en Ca des concrétions varient en fonction de l'horizon (1 à 10%), et évoluent de la même manière que celles dans le sol : elles sont plus importantes dans l'horizon de surface et celui de profondeur.

Les concrétions présentées ici comportent des concentrations en Al et Fe comprises dans la gamme de celles relevées dans la littérature (Palumbo *et al.*, 2001, Liu *et al.*, 2002, Tan *et al.*, 2006) pour des sols chinois et italiens. Les teneurs en Ca des concrétions d'Auradé sont largement supérieures à celles reportées dans la littérature (d'un facteur 10 environ), ce qui s'explique facilement par le caractère non carbonaté des sols chinois et italiens étudiés. Enfin, les concentrations en Mn sont inférieures d'un facteur 1,5 à 2 par rapport à celles de la littérature.

Teneurs en éléments traces métalliques dans les concrétions

Les analyses des concentrations en éléments traces métalliques dans les concrétions des 4 horizons du profil AU04 sont présentées par le Tableau III-9. Elles sont comparées à celles mesurées dans le sol environnant, pour chaque horizon (Figure III-17). Un enrichissement général des ETM dans les concrétions est noté, mais son importance varie avec la nature de l'ETM. L'ordre d'enrichissement des ETM dans les concrétions est le suivant :



Des enrichissements très importants sont notés pour Cd, Co, Pb, Mo et Ni, avec la particularité d'être plus importants dans les horizons de surface que dans ceux de profondeur.

La comparaison des concentrations en ETM mesurées dans les concrétions d'Auradé avec ceux prélevés dans des sols acides (Palumbo *et al.*, 2001 ; Liu *et al.*, 2002 ; Tan *et al.*, 2006) indique des différences nettes concernant Pb, Co et Cu, qui présentent des valeurs plus faibles pour Auradé. Ces différences peuvent être très importantes pour Pb qui est 2 à 20 fois plus concentré (selon les sources) dans les concrétions des sols acides que dans ceux d'Auradé. La différence de pH entre les deux types de sol peut être avancée pour expliquer cette différence. Les processus de formation des concrétions nécessitent des mises en solution et précipitations successives des éléments. Pb étant très peu soluble à des pH basiques (McBride, 1995 ; Sumner, 2000), il est probable qu'il ne puisse pas être transféré pour être absorbé dans les oxydes de Fe et Mn lors de la formation de la concrétion. D'après Baize & Chrétien (1994) des concrétions ferromanganiques provenant de sols développés sur calcaire sinémurien présentent des concentrations en Pb supérieures à celles rencontrées à Auradé (390 à 3200 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Cependant le pH des horizons contenant ces concrétions varie entre 5,5 et 6,5, ce qui est inférieur au pH des horizons du profil AU04.

Cr, Cu et Ni présentent aussi des concentrations plus faibles dans les concrétions des sols d'Auradé par rapport à celles des étudiées par Baize & Chrétien (1994). Un effet du pH peut également être évoqué. On note cependant que Zn est près de 40 fois moins concentré dans les concrétions d'Auradé, ce qui peut être expliqué par les concentrations naturellement importantes en Zn du calcaire Sinémurien (Laveuf, 2005). Enfin on remarque le comportement particulier de Cr qui est environ 2 fois plus concentré dans les concrétions d'Auradé que dans celles développées dans les sols sur calcaire du Sinémurien (Latrille *et al.*, 2001). Cornu *et al.* (2005) ont noté que cet élément n'est pas accumulé dans les concrétion d'un sol développé sur un matériau métamorphique. Les états d'oxydation de cet élément lui

confèrent un comportement particulier ; il est par exemple plus phytodisponible dans des sols basiques que dans des sols acides (Tremel-Schaub & Feix, 2005).

Tableau III-9 : Concentrations en ETM ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans les concrétions ferromanganiques et les sols du profil AU04 d'Auradé.

		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb
Concrétion	C-1	199,08	62,07	447,57	267,89	59,07	184,02	67,94	3,82	5,74	10,28	7,05	447,03
	C-2	208,63	70,14	380,24	341,47	63,78	152,13	72,42	4,89	6,10	26,93	7,15	249,06
	C-3	287,00	112,10	198,27	182,48	55,95	161,25	84,65	3,79	4,08	6,27	8,82	180,34
	C-4	153,84	61,21	214,53	222,99	38,66	98,74	59,85	1,88	3,24	8,29	5,13	106,08
Sol	AU04-1	65,50	49,64	8,80	28,82	13,01	76,85	8,56	1,24	0,54	0,29	0,99	13,60
	AU04-2	104,15	70,89	13,58	42,48	19,94	108,07	13,92	1,14	0,79	0,50	1,62	20,71
	AU04-3	122,72	80,23	14,81	48,83	22,18	117,99	15,75	1,13	0,84	0,39	1,85	24,08
	AU04-4	78,55	55,22	9,72	35,29	15,28	84,86	7,00	1,13	0,34	0,35	1,09	14,07

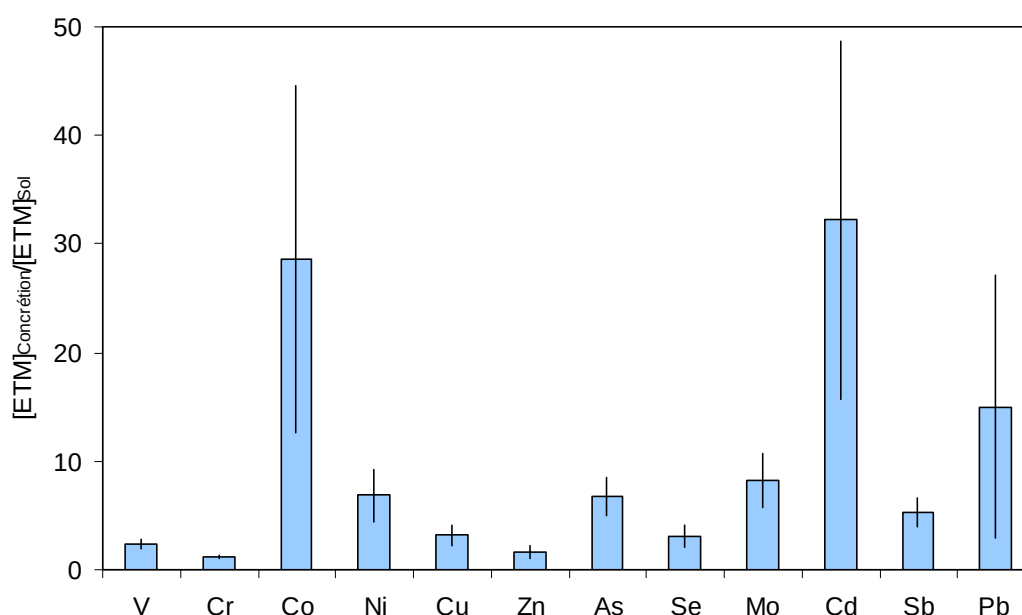


Figure III-17 Rapport des concentrations en ETM dans les concrétions par rapport au sol environnant

Importance des concrétions dans les stocks d'ETM du sol

Les stocks en ETM du sol total et associé aux concrétions d'Auradé ont été déduits des analyses élémentaires, et calculés pour les 4 horizons du profil 4 (Tableau III-10). Pour tous les ETM, seulement une faible part du stock total est associée aux concrétions. On note cependant que Co et Cd peuvent être inclus à près de 10 à 12 % dans les concrétions de l'horizon 3 et 4, alors que ces structures ne représentent que 0,41 à 0,74% de la masse totale de cet horizon. Dans certains sols sur calcaire, la proportion de concrétions peut représenter

jusqu'à 12% de la masse totale du sol (Latrille *et al.*, 2001). Ils contribuent alors de manière plus importante au stock d'ETM des sols.

Tableau III-10 Stocks d'ETM totaux et associés aux concrétions des différents horizons du profil n°4, et pourcentage du stock ETM total à associer aux concrétions.

	Horizon	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb
Sotck Nod (Kg.ha ⁻¹)	AU04-1	1.09	0.34	2.46	1.47	0.32	1.01	0.37	0.02	0.03	0.06	0.04	2.46
	AU04-2	0.66	0.22	1.20	1.08	0.20	0.48	0.23	0.02	0.02	0.08	0.02	0.78
	AU04-3	18.34	7.16	12.67	11.66	3.58	10.30	5.41	0.24	0.26	0.40	0.56	11.52
	AU04-4	2.10	0.84	2.93	3.04	0.53	1.35	0.82	0.03	0.04	0.11	0.07	1.45
	Moy	5.55	2.14	4.81	4.31	1.16	3.29	1.71	0.08	0.09	0.16	0.17	4.05
Stock tot (Kg.ha ⁻¹)	AU04-1	273.45	207.26	36.73	120.33	54.32	320.85	35.74	5.19	2.25	1.21	4.11	56.79
	AU04-2	440.04	299.49	57.39	179.47	84.26	456.61	58.83	4.83	3.33	2.11	6.83	87.48
	AU04-3	1055.37	689.95	127.38	419.94	190.77	1014.75	135.42	9.74	7.25	3.37	15.94	207.13
	AU04-4	270.20	189.95	33.45	121.41	52.58	291.93	24.06	3.90	1.17	1.22	3.76	48.41
Sotck Nod (% du total)	AU04-1	0.40	0.16	6.70	1.22	0.60	0.32	1.04	0.40	1.40	4.67	0.94	4.33
	AU04-2	0.15	0.07	2.09	0.60	0.24	0.10	0.39	0.32	0.58	4.02	0.33	0.90
	AU04-3	1.74	1.04	9.95	2.78	1.87	1.02	3.99	2.49	3.60	11.90	3.54	5.56
	AU04-4	0.78	0.44	8.76	2.51	1.00	0.46	3.40	0.66	3.79	9.30	1.87	2.99
	Moy	0.77	0.43	6.87	1.78	0.93	0.47	2.21	0.97	2.34	7.47	1.67	3.44

Aucune référence traitant de l'étude ETM séquestrés par les concrétions ferromanganiques en sol fortement basique n'a pu être trouvée. Les seuls points de comparaison sont donc des travaux menés en sol acide ou neutre. Il semble que la présence de carbonates, certainement du fait du contrôle du pH qu'ils imposent, entraînent une accumulation plus faibles des ETM (à l'exception de Cr) par les concrétions par rapport à des sols ayant un pH plus bas.

Conclusions intermédiaires : Stocks en ETM dans les sols d'Auradé

- ⇒ Les quantités d'ETM exprimées sous forme de stock sont principalement gouvernées par les concentrations totales (influence faible de la DA)
- ⇒ Les concrétions ferromanganiques sont des agents de concentration et de séquestration des métaux (ETM et majeurs)
- ⇒ Le pH élevé des sols semble entraîner une diminution de la concentration en Mn et en ETM dans les concrétions, mais entraîne une augmentation de la concentration en Ca et Cr
- ⇒ Les concrétions représentent moins d'1% de la masse de sol mais peuvent accumuler près de 10% de la quantité totale de Cd

V - Synthèse

Les couvertures pédologiques du territoire français et, entre autres celles de la région Midi-Pyrénées, sont marquées par l'abondance particulière de sols à caractère carbonaté. Ceux-ci représentent environ 40% du territoire national alors qu'ils ne couvrent qu'environ 10% de la surface des continents (Legros, 2007). Ces sols ont la particularité de présenter un pH élevé qui entraîne une dynamique particulière des éléments et en particulier des ETM au sein des profils de sol. Le bassin versant expérimental d'Auradé a été choisi pour étudier de manière approfondie le comportement des ETM dans les sols agricoles carbonatés, car il apparaît représentatif de ce type de sol au niveau régional.

La diversité des sols considérée à l'échelle d'un petit bassin versant apparaît contrainte par les hétérogénéités locales du matériau parental et du relief (versant, talus, bas de versant). Ces mêmes facteurs pris à une échelle plus large semblent contrôler la diversité des sols observés dans la région. Le matériau parental a depuis longtemps été montré comme le facteur le plus déterminant dans l'acquisition de la composition géochimique initiale du sol (Robert, 1996). La topographie détermine quant à elle les conditions hydriques et climatiques du sol et de son environnement (Wolock & Hornberger, 1989).

Les sols du bassin versant d'Auradé semblent être plus riches en As, Cd, Cr, Cu, Ni et Zn que les sols du réseau ASPITET, alors qu'il n'existe pas de différence nette entre les concentrations en ETM des échantillons de ce réseau et celles des sols du RMQS. Les ETM des sols agricoles de la région sont globalement bien corrélés entre eux, mais Cd, Se et Cu (pour les sols du RMQS) présentent un comportement particulier, en ne suivant pas la répartition verticale des autres ETM dans les profils.

L'étude approfondie du profil AU04 et des concrétions ferromanganiques qu'il contient a permis de mettre en évidence la spécificité des sols carbonatés vis-à-vis de ces formations. La concentration en Fe et Al des concrétions est apparue comparable à celles trouvées dans des sols plus acides, mais Mn et les ETM (à l'exception de Cr) semblent moins concentrés dans les concrétions du profil AU04. Le pH élevé (>8) doit être la principale cause de ces concentrations plus faibles, puisque la formation des concrétions implique la mise en solution temporaire des éléments qui la constituent, laquelle est fortement diminuée en contexte basique. Les concrétions doivent être considérées comme un facteur à prendre en compte dans les processus de rétention des ETM, lorsque l'échelle d'étude est le profil. Les concrétions présentant une abondance faible en surface, elles peuvent être considérées comme un épiphénomène dans la rétention des ETM si l'étude est spatialisée et limitée à la surface.

Chapitre IV - Quantification de l'impact anthropique sur les teneurs en ETM – Recherche des facteurs de contrôle

Les ETM présents dans les sols proviennent généralement de l'altération du matériau parental et éventuellement de nombreuses sources de contamination externes (Fergusson & Kim, 1991). Dans les régions *a priori* considérées comme non polluées, les matériaux parentaux sont la première source d'ETM dans les sols. Mais les activités anthropiques non ponctuelles comme l'agriculture, les retombées issues d'émissions depuis des sources distantes (industries, trafic routier, ...), peuvent affecter la composition chimique du sol.

La gamme de concentrations du fond géochimique (« *geochemical background* ») en ETM est souvent recherchée pour représenter les teneurs observées dans le cas d'une absence de contamination. Elle est généralement définie comme la gamme de concentrations attendues autour d'une valeur moyenne pour un échantillon « normal », incluant 95% de la variabilité des valeurs de concentrations en ETM issus de l'altération naturelle des minéraux du substrat (Kabata-Pendias & Pendias, 1992 ; Mico *et al.*, 2007). Des lignes de base géochimiques ont été définies pour différentes zones d'étude, notamment en Europe de l'Ouest, pour les sols d'Italie et Portugal (Angelone & Bini, 1992), Belgique (Tack *et al.*, 1997), France (Baize, 2000) et Espagne (Tume *et al.*, 2006 ; Mico *et al.*, 2007). Elles sont de première importance pour faciliter l'identification des processus de contamination des sols (Hamon *et al.*, 2004 ; Mico *et al.*, 2007) et ont de ce fait des implications écologiques, légales et financières (Salminen & Tarvainen, 1997).

Cependant la définition des niveaux de base des concentrations en ETM en tant que valeur moyenne (ou gamme de valeurs) pour une zone étendue (pays par exemple) peut conduire à une sous ou surestimation des concentrations naturelles locales. Par conséquent l'importance d'une éventuelle contamination, déterminée par comparaison des concentrations réelles aux concentrations du niveau de base, sera surestimée ou sous estimée au niveau local (Hamon *et al.*, 2004 ; Zhao *et al.*, 2007). Ceci est particulièrement vérifié pour les sols non concernés par une contamination ponctuelle intense comme les sols agricoles (Mico *et al.*, 2007). Ainsi, une seule gamme de valeur ne peut pas être définie pour une zone d'étude large (Tume *et al.*, 2006). Il apparaît donc plus approprié de définir le fond géochimique (teneur naturelle) sur la base de sa relation avec un ou plusieurs éléments dits de référence, et ainsi pouvoir envisager une modélisation des concentrations naturelles cohérente à plus large échelle (Hamon *et al.*, 2004).

Les paragraphes suivants présentent 3 indicateurs développés dans le but de quantifier la valeur du fond géochimique en 12 ETM dans les sols du bassin versant expérimental agricole d'Auradé, et d'observer leur extrapolation potentielle pour une plus grande variété de sols avec les sites RMQS en Midi-Pyrénées. Ces indicateurs sont (i) le Facteur d'Enrichissement (FE), (ii) la régression simple avec un élément majeur et (iii) la régression multiple avec des éléments majeurs et des paramètres du sol. L'intensité des apports anthropiques, déduite de la différence entre les teneurs totales mesurées et les concentrations naturelles estimées par ces différentes approches, sera discutée en fonction de l'utilisation agricole des sols, du type de sol et de la localisation géographique. Pb a fait l'objet d'un approfondissement particulier puisque ses isotopes peuvent être utilisés pour identifier ses différentes sources et quantifier leur contribution respective (Erel *et al.*, 1994 ; Steinmann & Stille, 1997 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Bacon & Hewitt, 2005). L'importance des sources non naturelles de Pb estimée par isotopie et par la méthode des FE sont comparées, et l'influence du couvert végétal et de la composition minérale est discutée.

Cependant, dans un premier temps, un certain nombre de processus naturels pouvant interférer avec l'estimation des teneurs naturelles en ETM seront présentés. Les terres rares (Rare Earth Elements ou REE) seront utilisées comme indicateurs de la dynamique naturelle des éléments dans les sols et comme révélateurs de certaines anomalies géochimiques.

I - Les terres rares (REE), traceurs de l'altération naturelle des sols

Avant de s'intéresser à l'impact anthropique sur les concentrations et les enrichissements en ETM dans les sols agricoles, il apparaît nécessaire d'envisager les processus naturels affectant les niveaux d'ETM rencontrés. La dynamique des REE a été choisie pour représenter le comportement naturel des éléments traces dans les sols. Le paragraphe suivant présente les principales évolutions observées dans les sols agricoles de la région.

I.1 - Introduction

Les lanthanides forment une série d'éléments métalliques de propriétés physiques et chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, de "terres rares" (Rare Earth Elements - REE). Les 14 éléments suivants seront considérés : lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutétium (Lu).

Les REE sont des éléments assez répandus : leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016 % ($160\mu\text{g.g}^{-1}$) c'est-à-dire aussi élevée que celle du zinc, dix fois plus que celle du plomb, mille fois plus que celle de l'argent. L'élément le plus abondant de la famille (environ le tiers), le cérium (Ce), a une abondance située entre celle du cuivre (Cu) et de l'étain (Sn), les deux plus rares, le thulium (Tm) et le lutétium (Lu), entre le mercure (Hg) et le cadmium (Cd).

I.2 - Dynamique des REE lors de l'altération des sols et indicateurs utilisés

Les REE sont couramment employées comme traceurs pour indiquer l'origine des roches (Rapp *et al.*, 1991 ; Harris & Inger, 1992 ; Bea, 1996 ; Jahn *et al.*, 1999 ; Ionov & Harmer, 2002 ; Wu *et al.*, 2002 ; Ionov, 2004 ; Uysal *et al.*, 2007), pour caractériser des échanges de matières entre différents compartiments (Wyttenbach *et al.*, 1998 ; Cao *et al.*, 2000 ; Dia *et al.*, 2000 ; Aubert *et al.*, 2002 ; Haley *et al.*, 2004 ; Nothdurft *et al.*, 2004 ; Haley *et al.*, 2005), pour mettre en évidence des processus géochimiques et pédologiques comme l'altération des roches, des minéraux et des sols, la lixiviation ou la migration de matière au sein des profils et la concentration de matières (Leleyter *et al.*, 1999 ; Aubert *et al.*,

2001 ; Compton *et al.*, 2003 ; Aubert *et al.*, 2004 ; Pourret *et al.*, 2007 ; Davranche *et al.*, 2008 ; Laveuf *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008).

La quantité et le type de matière organique présente sont souvent évoqués comme les principaux facteurs contrôlant la répartition et la dynamique des REE dans les sols (Shtangeeva, 2005). Cependant, les sols agricoles étudiés ici contiennent généralement très peu de matière organique, qui joue alors un rôle moins prépondérant que celui du pH (Tyler & Olsson, 2001 ; Tyler, 2004). De nombreux facteurs intrinsèques aux sols peuvent également influencer la rétention ou la libération des REE, comme de fortes teneurs en minéraux argileux (Minarik *et al.*, 1998), la présence de minéraux secondaires phosphatés ou la quantité et la solubilité des oxy-hydroxydes de Fe et Mn contenant des REE (Cao *et al.*, 2001). Des variations de l'humidité du sol, à la fois une dessiccation forte et une saturation en eau changent également la spéciation et la solubilité des REE (Wang *et al.*, 2001). Prédire quelles sont les zones de départ ou d'accumulation de ces éléments dans les profils de sol apparaît donc difficile (Tyler, 2004).

Un matériau de référence est utilisé pour normaliser les concentrations en REE mesurées dans un horizon, afin de pouvoir comparer différents horizons entre eux au sein d'un même profil, ou entre différents profils. La référence peut être un horizon profond ou la roche mère du profil si l'objectif est de mettre en évidence l'influence de la pédogenèse sur les concentrations observées dans un horizon. Pour comparer différents profils entre eux, l'utilisation d'une référence internationale sera privilégiée. On utilise généralement l'UCC (Upper Continental Crust) ou le PAAS (Post-Archean Australian Shale), ce dernier étant la référence choisie dans la présente étude car c'est un échantillon réel et non une moyenne estimée à l'échelle globale. Les teneurs normalisées sont présentées sous forme de spectre (voir Figure IV-1 par exemple). Un enrichissement en REE par rapport à l'échantillon de référence est évoqué lorsque la concentration normalisée est supérieure à 1 et un appauvrissement est diagnostiqué dans le cas contraire.

Les 14 REE forment une série d'éléments avec une masse molaire croissante (139 g.mol⁻¹ pour La à 175 g.mol⁻¹ pour Lu). On les sépare classiquement en trois groupes sur la base de ce critère :

- LREE : terres rares légères ; de La à Pr
- MREE : terres rares intermédiaires ; de Nd à Dy
- HREE : terres rares lourdes ; de Ho à Lu

Ces trois types de REE présentent des comportements différents dans les sols. On observe en particulier l'enrichissement/appauvrissement d'un groupe relativement à celui observé pour l'ensemble des REE. La migration (verticale) préférentielle d'un groupe de REE peut, par exemple, être observée au sein du profil, la nature du groupe en question dépendant souvent du type de sol (Aubert *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2004; Laveuf *et al.*, 2008).

Des anomalies peuvent également être observées dans le cas d'une REE, lorsque sa teneur normalisée est grandement supérieure ou inférieure à sa valeur théorique, à savoir la moyenne des concentrations normalisées de la REE précédente et de la REE suivante (voir Equation IV-1 pour un exemple de calcul de l'anomalie en Ce). L'anomalie est dite « positive » si elle est supérieure à 1 et « négative » dans le cas contraire. Des anomalies en Ce sont souvent relevées (Dia *et al.*, 2000 ; Aubert *et al.*, 2001 ; Laveuf *et al.*, 2008), car cet élément est la seule REE à pouvoir adopter un état d'oxydation (+IV) présentant alors une solubilité très réduite, les autres REE formant seulement des cations REE³⁺. Des anomalies en d'autres REE peuvent être rencontrées (notamment Eu, La et Gd), en raison de propriétés physico-chimiques particulières, des teneurs naturelles enrichies de certains minéraux du matériel parental ou de propriétés pédologiques affectant souvent leur solubilité.

$$An_{Ce} = Ce_N \left/ \frac{La_N + Pr_N}{2} \right. \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec An_{Ce} la valeur de l'anomalie en Ce et La_N et Pr_N la teneur en REE normalisée.

Les teneurs en Gd ne seront pas utilisées dans la suite de l'étude en raison de difficultés analytiques concernant cet élément (problème d'étalonnage externe sur un tiers des analyses).

I.3 - Distribution et évolution des spectres de REE de sols carbonatés : Cas du bassin versant d'Auradé

Le comportement des REE lors de l'altération a été largement étudié dans le cas de sols acides et souvent riches en matière organique (Aubert *et al.*, 2001 ; Compton *et al.*, 2003 ; Aubert *et al.*, 2004 ; Pourret *et al.*, 2007 ; Davranche *et al.*, 2008 ; Lin *et al.*, 2008) ou, après érosion des sols, dans les sédiments (Leleyter *et al.*, 1999). Seul un nombre restreint de travaux traitent des processus affectant la dynamique des REE en sol carbonaté (Steinmann & Stille, 1997 ; Laveuf *et al.*, 2008). Les minéraux carbonatés (Calcite, Carbonatite, tests calcaires) présentent souvent un appauvrissement général en REE par rapport au PAAS (Nothdurft *et al.*, 2004 ; Haley *et al.*, 2005 ; Uysal *et al.*, 2007), bien qu'un enrichissement puisse parfois être noté pour certains gisements de Carbonatites (Ionov & Harmer, 2002).

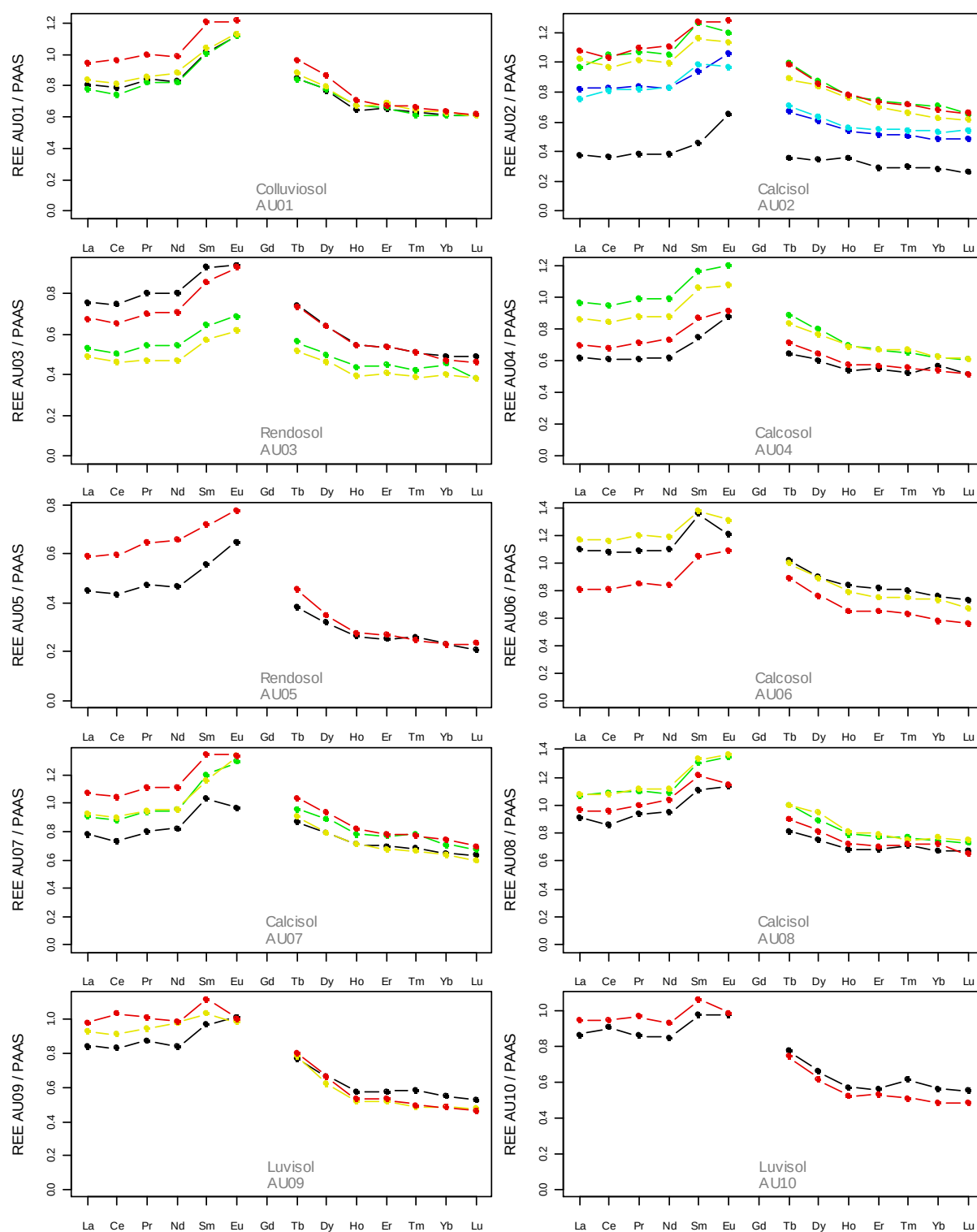


Figure IV-1 Spectres en REE normalisées au PAAS, pour les profils d'Auradé. Les horizons de surface sont indiqués en rouge, puis en dégradé de couleur tendant vers le bleu pour une profondeur croissante (jaune, vert, bleu clair, bleu foncé). Les horizons profonds sont indiqués en noir.

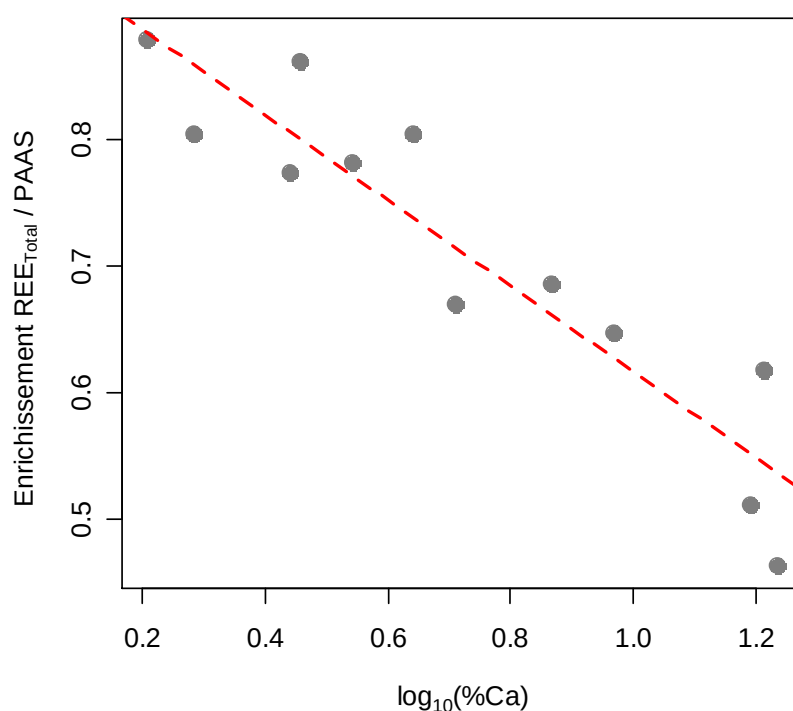


Figure IV-2 Relation entre l'enrichissement global en REE normalisées au PAAS et le logarithme de la teneur en Ca des sols du bassin versant d'Auradé. Seuls les profils les plus carbonatés ont été sélectionnés pour réaliser cette relation (AU01, AU03 et AU04). La droite en pointillés représente la régression linéaire simple ($r^2=0.86$, $P<0.001$, $n=12$).

Dans les profils de sol d'Auradé les plus riches en carbonates, une relation négative est observée entre le logarithme de la concentration totale en Ca (représentative de la concentration en carbonates) et l'enrichissement en REE_{Total} par rapport au PAAS (Figure IV-2). Lorsque la teneur en carbonates d'un horizon de sol augmente, l'appauvrissement en REE devient plus intense, indiquant que les carbonates contiennent de faibles teneurs en REE. En effet, dans les roches et les sols carbonatés, les REE sont préférentiellement associées aux minéraux non carbonatés. Ainsi lors de l'altération des carbonates, les REE du matériau décarbonaté se retrouvent enrichies par rapport au matériau initial (Laveuf *et al.*, 2008).

L'appauvrissement en REE observé dans les sols les plus carbonatés ne se fait pas de manière homogène pour tous les groupes de REE. La Figure IV-1 présente les spectres en REE pour les 10 profils de sol du bassin, normalisées au PAAS. L'allure des spectres est semblable entre les horizons des différents profils. On observe de manière générale une tendance des horizons à l'appauvrissement par rapport à la référence (valeurs normalisées souvent <1), mais celui-ci semble plus intense pour les HREE. Les MREE apparaissent parfois enrichies dans certains horizons. De plus, les horizons intermédiaires peuvent être plus

enrichis (profil AU04) ou au contraire plus appauvris (AU03) que les horizons de surface et de profondeur. Le comportement des REE dans ces horizons est le même que celui des ETM décrit au chapitre précédent (Chapitre III – III.A).

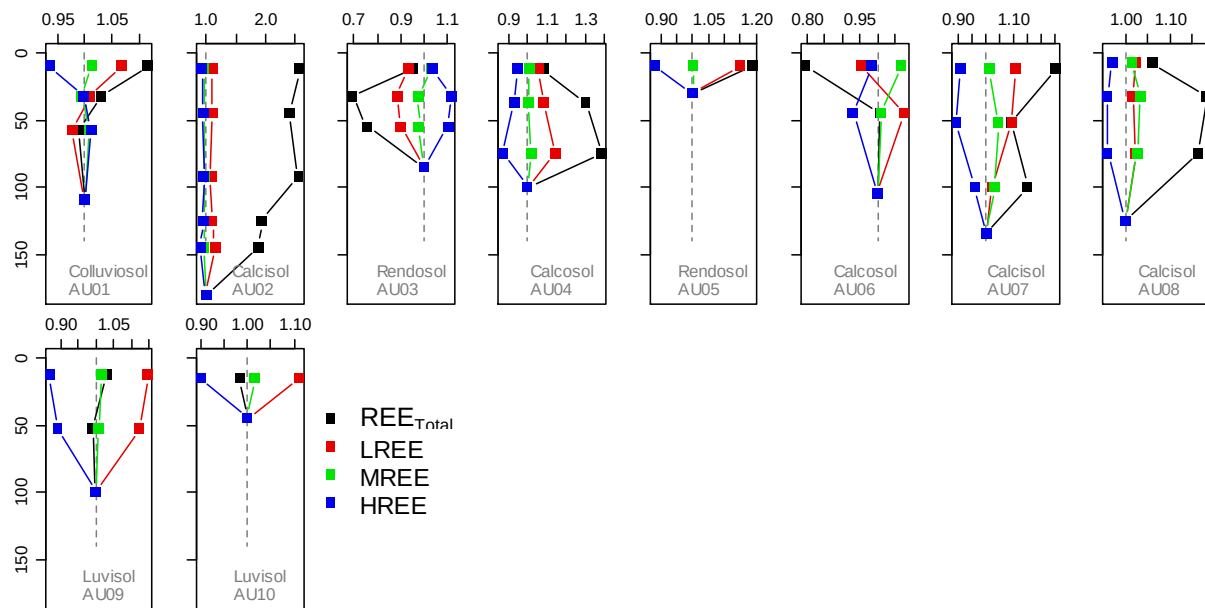


Figure IV-3 Variation de l'enrichissement total en REE et en LREE, MREE et HREE en fonction de la profondeur (cm) pour les profils d'Auradé, normalisés par l'horizon profond de chaque profil. Ces trois derniers paramètres sont exprimés relativement à l'enrichissement total. Ainsi, dans le cas d'un enrichissement important mais homogène pour LREE, MREE et HREE, leurs 3 valeurs seront égales à 1 (représenté par la ligne en pointillés). Le type de sol est indiqué pour chaque profil.

Afin de se rendre compte de l'importance des processus pédogénétiques sur la dynamique des REE, il est plus approprié de normaliser les concentrations dans les horizons de chaque profil par celles de l'horizon le plus profond. Celui-ci est considéré comme référence locale et permet de quantifier les enrichissements des horizons supérieurs par rapport au matériau initial. La majorité des sols présente un enrichissement général pour tous les horizons. Les profils AU03 et AU06 font exception à cette tendance : l'horizon profond de AU03 est peu carbonaté en comparaison des horizons superficiels, ce qui peut expliquer des teneurs en REE plus importantes en profondeur ; l'horizon profond de AU06 est très fortement enrichi en REE en comparaison des horizons profonds des autres profils (voir Figure IV-1), peut-être en raison d'une hétérogénéité locale.

Pour la majorité des profils, l'enrichissement en REE est le plus important pour les horizons de surface, signe d'une décarbonatation graduelle (voir Figure IV-2). On observe cependant dans certains cas une diminution de l'enrichissement en surface, tendant vers la

valeur observée en profondeur (profils AU03, AU04, AU08). Cette tendance peut-être expliquée par des facteurs anthropiques : les profils cités plus haut sont situés en milieu de versant, et soumis au dépôts de sol arraché plus en amont (érosion par les pluies et le travail du sol). Après plusieurs décénies de labour, lorsque les profils en amont sont fortement érodés, du sol qui étaient situé à proximité de la roche mère en amont peut être transféré en surface de profil à mi-versant (Revel & Guiresse, 1995). L'horizon de surface présente alors des concentrations en REE proches de celles de l'horizon profond. Cette observation a déjà été faite pour les concentrations en ETM du profil AU04 (Chapitre III – III.A), et peut être aussi remarquée pour la valeur des anomalies en REE (Ce, Eu, Ho, Tm, voir ANNEXE X)

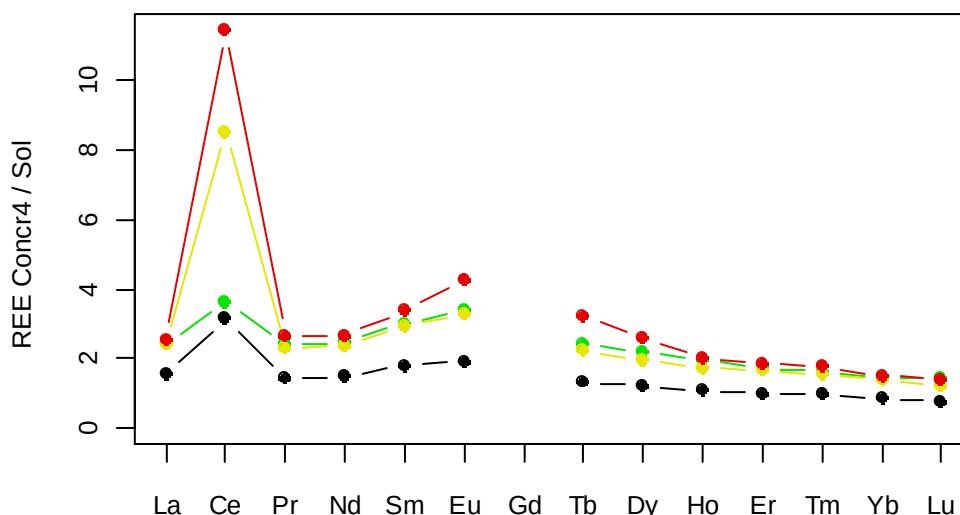


Figure IV-4 Profil des REE des concrétions ferromanganiques des horizons du profil AU04 normalisées à l'horizon correspondant. Les horizons 1, 2, 3 et 4 (de la surface vers la profondeur) sont indiqués en rouge, jaune, vert et noir, respectivement.

Certaines anomalies en REE peuvent être liées à des constituants particuliers du sol. Parmi celles-ci, la plus nette est certainement l'anomalie en Ce. Cet élément possède une très forte affinité pour les oxy-hydroxydes de Fe et Mn, et est donc fortement concentré dans les concrétions ferromanganiques (Cao *et al.*, 2001). La Figure IV-4 présente l'évolution des teneurs en REE dans les concrétions ferromanganiques (NOD4) des 4 horizons du profil AU04, normalisées par les concentrations totales de l'horizon respectif. Un enrichissement général en REE est noté dans chaque cas (REE concentrées 2,3 à 4,7 fois plus dans les concrétions que dans l'horizon total), ainsi qu'une forte anomalie en Ce (1,6 à 4,6). Les MREE et LREE sont plus enrichies dans les concrétions que les HREE. L'enrichissement en REE et l'anomalie en Ce sont plus intenses pour les concrétions de l'horizon de surface, alors

que l'enrichissement en REE du sol de surface pris dans son ensemble est inférieur à celui des horizons 2 et 3 (Figure IV-1). Cette observation semble indiquer que les REE piégées dans les concrétions sont plus difficile à lessiver que celles de la matrice de l'horizon de surface. Ceci est vérifié si l'on normalise les REE des concrétions des 4 horizons par une même référence (PAAS) : un enrichissement général très similaire est noté pour les 3 horizons supérieurs. Par contre, l'intensité de l'anomalie en Ce reste la plus élevée pour l'horizon de surface (figure non présentée).

I.4 - Influence du type de sol sur la dynamique des REE : Cas des profils RMQS

Les teneurs en REE mesurées dans les horizons des profils RMQS complets ont permis d'établir les spectres en REE pour différents types de sol (voir Annexe X). L'horizon profond de chaque profil a été utilisé pour la normalisation car normaliser au PAAS n'apporte pas d'information pertinente si l'on s'intéresse seulement à l'effet de la pédogenèse sur la distribution des REE. De la même manière que ce qui a été présenté précédemment, les enrichissements de chaque horizon en REE totales et en LREE, MREE et HREE ont été déterminés (Figure IV-5), ainsi que la valeur des anomalies en Ce, Eu, Ho et Tm (Figure IV-6).

De manière générale, des tendances particulières d'évolution de ces indicateurs sont observées en fonction du type de sol considéré (Figure IV-5 et Figure IV-6) :

- Brunisols : Appauvrissement général et en REE, ayant tendance à être plus intense vers la surface, anomalie positive en Ce dont l'intensité croît aussi vers la surface pour une majorité de profils et anomalie positive en Eu.
- Calcosols : Appauvrissement en MREE, anomalie positive en Ce
- Luvisols : Appauvrissement général et en HREE, enrichissement en LREE, anomalies positives en Eu (pour une majorité d'horizons) et Ce (semble croître vers la surface) et négative en Tm
- Les sols peu épais (Rankosols et Rendosols) : Enrichissement général important

Les sols acides ou lessivés (Brunisols et Luvisols) présentent une tendance à l'appauvrissement en REE par rapport à l'horizon profond, et qui s'intensifie vers la surface (jusqu'à 0,45 pour les Brunisols et 0,65 pour les Luvisols). Ce processus a déjà été mis en évidence, pour l'ensemble des REE mais plus particulièrement pour les MREE et HREE (qui

sont généralement plus rapidement lessivées), dans le cas de sols acides développés sur granite (Aubert *et al.*, 2001 ; Tyler, 2004). L'anomalie positive en Ce constatée dans ces types de sol peut être expliquée par la forte concentration en cet élément dans les concrétions ferromanganiques (Laveuf *et al.*, 2008). Cependant, le fait que l'anomalie devienne plus importante en allant vers la surface indique qu'un autre processus contrôle son intensité, car de manière générale les concrétions ferromanganiques sont moins abondantes en surface (observé sur les profils des sites RMQS). Le rôle des minéraux secondaires phosphatés peut être envisagés car ils contiennent de fortes concentrations en REE, mais ont souvent été dissous en surface, provoquant le départ de la plupart des REE à l'exception de Ce(IV) qui est plus stable (Taunton *et al.*, 2000a ; Taunton *et al.*, 2000b). Sous cet état d'oxydation, Ce résiste fortement au lessivage car il reste associé aux oxy hydroxydes de Fe et Mn. Les anomalies positives en Eu dans ces sols peuvent révéler la présence d'orthose qui est résistant à l'altération (Aubert *et al.*, 2004).

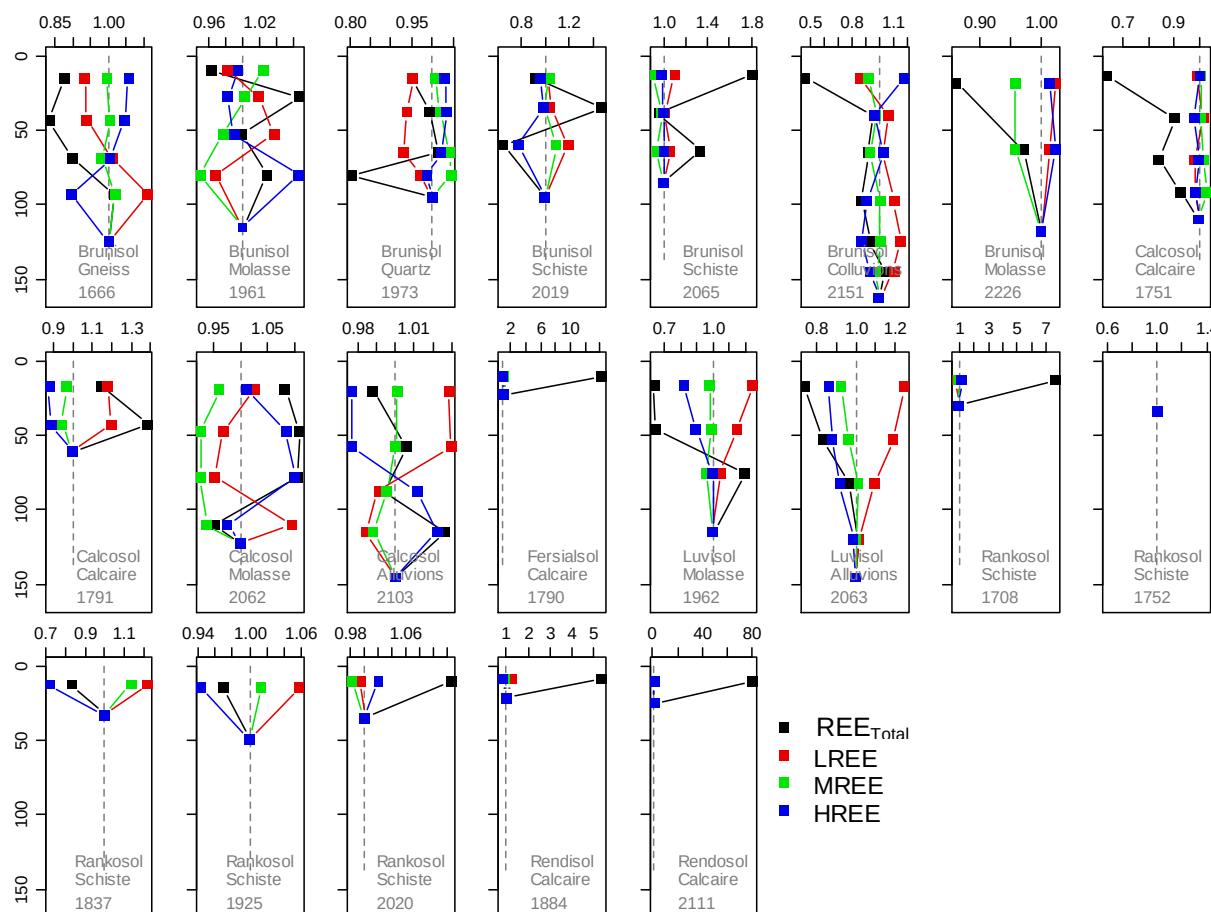


Figure IV-5 Variation de l'enrichissement en REE_{Total} et en LREE, MREE et HREE en fonction de la profondeur pour les profils RMQS, normalisés par l'horizon profond de chaque profil. Ces trois derniers paramètres sont exprimés relativement à l'enrichissement général. Ainsi dans le cas d'un enrichissement important mais homogène pour LREE, MREE et HREE, leurs 3 valeurs seront égales à 1. Le type de sol et le matériau parental sont indiqués pour chaque profil.

Les sols calcaires présentent un appauvrissement en MREE qui a tendance à être plus intense en profondeur (jusqu'à 0,96) qu'en surface (jusqu'à 1,2), comme déjà observé en contexte carbonaté (Laveuf *et al.*, 2008). Les anomalies positives en Ce des sols calcaires semblent diminuer avec la profondeur, comme déjà observé pour les sols d'Auradé. La présence d'anomalies en Ce a également déjà été constatée pour d'autres sols carbonatés : la présence de carbonates provoque une diminution forte de la solubilité de Ce (Tyler & Olsson, 2001), ce qui permet d'expliquer qu'il est moins lessivé que d'autres REE en condition calcaire. L'anomalie positive en Ce peut également être associée à la forte concentration en cet élément dans les concrétions ferromanganiques (voir sols d'Auradé et Laveuf *et al.*, 2008).

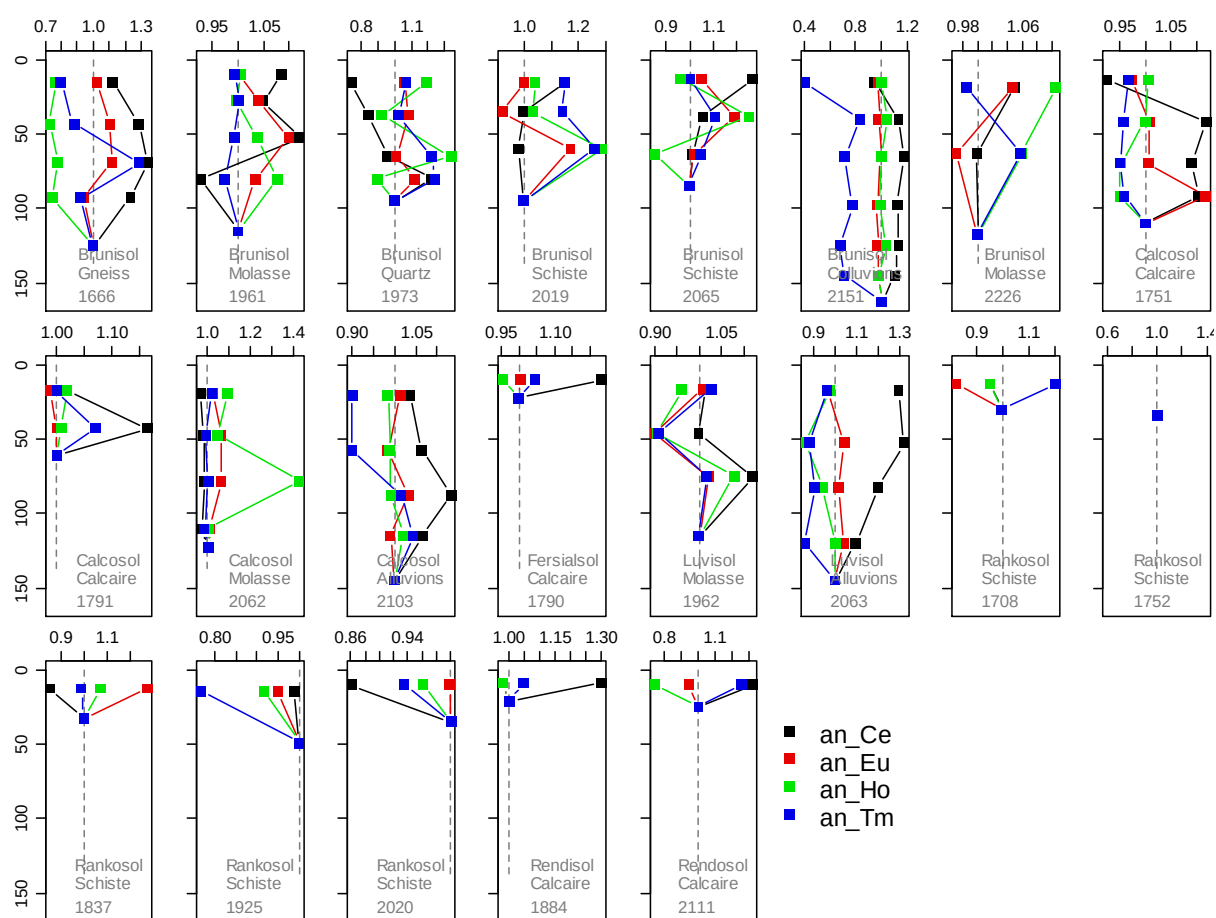


Figure IV-6 Variation des anomalies en Ce, Eu, Ho et Tm en fonction de la profondeur pour les profils de sol du RMQS, normalisés par l'horizon profond de chaque profil. Les anomalies sont dites positives lorsque leur valeur est supérieure à 1 et négatives dans le cas contraire. Le type de sol et le matériau parental sont indiqués pour chaque profil.

L'enrichissement général en REE noté pour les sols superficiels est à mettre en relation avec la nature de l'horizon profond utilisé comme référence. En effet il s'agit souvent de fragments de roche dure ou altérée qui ont été prélevés et analysés à la manière d'horizons

de sol. Il a déjà été montré que les matériaux altérés peuvent enrichir fortement les REE (2 à 3 fois) en comparaison de la roche sous-jacente non altérée (Nesbitt & Markovics, 1997). Dans le cas des profils RMQS, l'enrichissement relatif des sols superficiels en comparaison avec la roche mère est beaucoup plus important (6 à 80 fois) pour les sols développés sur calcaire (Rendosols et Rendisols). En effet, les roches calcaires contiennent généralement peu de REE (voir Chapitre IV - I.C), Nothdurft *et al.*, 2004 ; Haley *et al.*, 2005 ; Uysal *et al.*, 2007) en comparaison des roches acides, et leur altération conduit à un départ de matière important (sous forme de carbonates) ne laissant dans le sol que des minéraux non carbonatés moins sensibles à l'altération et contenant de plus fortes concentrations en REE (Aubert *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2004).

I.5 - Apports de REE exogènes aux sols agricoles

Les REE sont massivement utilisés en Chine (Cao *et al.*, 2000) pour amender les sols agricoles. Certaines cultures présentent une augmentation de la concentration en chlorophylle, de la rapidité de développement et de croissance racinaire lorsqu'elles sont cultivées sur des sols amendés en REE (Tyler, 2004). Une telle utilisation n'est pas commune en France, mais les engrais de synthèse, et plus particulièrement ceux contenant du phosphore sont riches en REE (Figure IV-7).

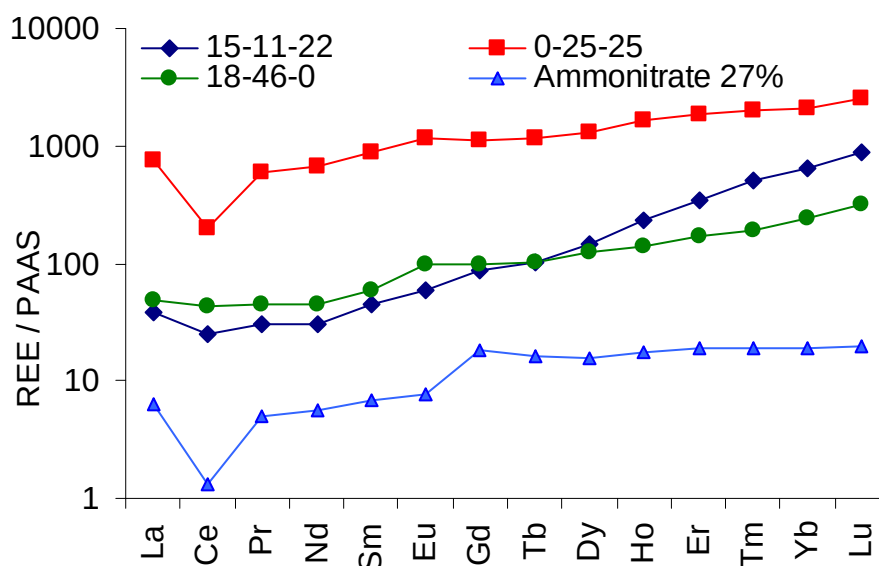


Figure IV-7 Spectres en REE de 4 engrais de synthèse utilisés à Auradé.

Le spectre de REE de différents engrais utilisés à Auradé (Figure IV-7) présente une évolution analogue : on observe une anomalie négative en cérium surtout pour l'ammonitrate et le 0-25-25, puis un enrichissement progressif en MREE et HREE. Ces spectres sont

totallement différents de ceux observés pour les sols du bassin versant d'Auradé, pour lesquels on observe une anomalie positive en Ce et un appauvrissement en HREE. Les fertilisants ne semblent donc pas avoir d'impact notable sur la distribution des REE des sols du bassin versant d'Auradé. Cependant, ils pourraient avoir des impacts indirects en modifiant les paramètres physico-chimiques du milieu (Shtangeeva, 2005).

Conclusions intermédiaires : Dynamique naturelle des REE dans les sols

- ⇒ La variation des enrichissement et appauvrissement en LREE, MREE et HREE ainsi que les anomalies en certaines REE sont des indicateurs de processus pédogénétiques. Ils seront utilisés pour caractériser la dynamique naturelle des ETM dans les sols
- ⇒ Les sols présentent généralement un enrichissement en REE par rapport à la roche sous-jacente (particulièrement vérifié pour les sols superficiels)
- ⇒ Les minéraux carbonatés sont peu enrichis en REE, ce qui provoque un enrichissement des REE dans les horizons des sols calcaires lors de l'altération des carbonates. L'enrichissement semble plus intense pour les MREE et moins intense pour les HREE
- ⇒ Les REE des horizons acides ont un comportement différent lors de l'altération puisqu'ils sont appauvris dans les horizons superficiels
- ⇒ Les anomalies en certaines REE traduisent les processus d'enrichissement en élément dans les différents horizons. L'anomalie positive en Ce est particulièrement indicatrice d'un départ des autres REE, et donc d'un processus de lixiviation ou de lessivage
- ⇒ Les concrétions ferromanganiques accumulent fortement les REE et en particulier Ce, dont l'anomalie positive est plus forte en surface

II - Estimation de la part d'ETM d'origine anthropique dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées

II.1 - Intérêt et précisions concernant les méthodes utilisées

L'aperçu du comportement des éléments traces dans les sols en absence d'impact anthropique a été étudié au travers de la dynamique des REE. Il doit être complété par l'estimation du fond géochimique en ETM pour pouvoir diagnostiquer l'influence anthropique sur les concentrations en ETM mesurées dans les sols. Bien que différentes méthodes aient été proposées pour estimer ou modéliser la valeur du fond géochimique en ETM, il n'existe pas de moyen simple, sûr et universel pour y parvenir (Reimann *et al.*, 2005 ; Reimann & Garrett, 2005 ; Zhao *et al.*, 2007).

Les méthodes reposant sur une analyse des seules concentrations en ETM en vue d'identifier une gamme de concentrations naturelles n'ont pas été appliquées ici. Nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'éléments de référence pour prédire les concentrations naturelles en ETM dans les sols. Les différentes méthodes proposées dans ce chapitre ont pour objectif d'établir une estimation de la quantité d'ETM anormale mesurée dans certains échantillons, en comparaison à la teneur totale naturelle théorique (fond géochimique). Cette anomalie peut être causée par une hétérogénéité naturelle locale non modélisée, ou plus généralement par un apport d'ETM non naturel. Afin de faciliter la discussion, la proportion d'ETM anormale sera appelée pourcentage d'ETM anthropique (%ETM_{Anthr.}) dans la suite du travail.

Tableau IV-1 Récapitulatif des méthodes employées pour quantifier la contribution en ETM anthropiques. Détail de la méthode employée, des échantillons utilisés et des échantillons de référence

Méthode	Echantillons utilisés	Echantillons de référence	Eléments de référence
Facteur d'Enrichissement	Horizons (sauf profonds) d'Auradé et des profils RMQS	Horizon profond correspondant	Un élément normalisant (Sc, Cs, Zr ou un majeur)
Régression linéaire simple	Tous horizons des profils d'Auradé et du RMQS	Horizon profond correspondant	Un élément majeur
Régression linéaire multiple	Tous horizons des profils d'Auradé Tous horizons des profils du RMQS Tous les composites du RMQS	Horizon profond correspondant Horizon profond correspondant Echantillons les mieux corrélés	Un ou des éléments majeurs et paramètres pédo Un ou des éléments majeurs Un ou des éléments majeurs et paramètres pédo
Isotopie	Sédiments de petits bassins versants (produits d'altération des sols)	Roche mère locale (Molasse)	Isotopes stables de Pb

Le Tableau IV-1 présente une synthèse des principales caractéristiques des méthodes employées pour déterminer le %ETM_{Anthr}. Ces méthodes diffèrent par la nature des échantillons et des données associées et peuvent donc être adaptées à des contextes variés. Ainsi, des estimations de l'importance de la contamination en ETM ont été réalisées avec ou sans matériau de profondeur comme référence, avec ou sans utilisation de l'analyse des paramètres pédologiques et à grande échelle (région) ou à échelle restreinte (petit bassin versant).

Quelle que soit la méthode utilisée, la détermination du fond géochimique local apparaît nécessaire afin de quantifier la nature et l'intensité de la pollution métallique pouvant affecter un échantillon, particulièrement si l'intensité de la contamination est faible (Hamon *et al.*, 2004 ; Mico *et al.*, 2007). L'estimation du fond géochimique nécessite toujours l'utilisation d'un matériau de référence non contaminé représenté par un sol semblable au sol étudié, mais non impacté, ou par l'horizon profond d'un profil supposé non impacté. Pour chaque méthode, à l'exception de l'isotopie de Pb, la détermination du type de sol et les analyses des concentrations totales en ETM et en éléments majeurs sont nécessaires. Pour les méthodes basées sur des régressions linéaires, la présence prépondérante d'échantillons peu contaminés parmi l'ensemble des prélèvements traités est une hypothèse nécessaire afin de modéliser correctement les concentrations naturelles en ETM. Dans les cas où l'horizon profond est utilisé comme matériau de référence non contaminé, il est important de rappeler qu'il peut s'agir de roche peu désagrégée dans le cas de sol peu épais (Rankosols et Rendosols). Les mêmes échantillons ayant été employés pour les différentes méthodes de quantification de la contribution anthropique, des comparaisons entre les résultats fournis pour chaque méthode seront présentées au Chapitre IV-III.

La contribution anthropique aux concentrations en Pb observées dans le Sud-Ouest de la France (coteaux de Gascogne) a été estimée en utilisant les isotopes du Pb. Les échantillons utilisés dans cet objectif ne sont pas des sols du RMQS ou d'Auradé : les sédiments de fond de petits cours d'eau (<10km) ont été utilisés car ils sont issus de l'érosion des bassins versants associés et sont donc représentatifs de leurs sols de surface. L'estimation de la contribution anthropique par isotopie sera donc seulement comparée à celle effectuée par les FE car ce sont les seules méthodes pouvant être employées dans ce contexte. Ce travail a fait l'objet d'une publication qui sera présentée plus loin (Chapitre IV-E).

II.2 - Détermination de l'impact anthropique par les facteurs d'enrichissement

II.2.A - Estimation des Facteurs d'Enrichissement

Principe général et méthode de calcul

Le facteur d'enrichissement (FE) est un indicateur de l'importance avec laquelle un échantillon est enrichi en un élément par rapport à un matériel de référence. Bien que cet outil puisse être utilisé dans des situations variées, l'objectif est ici de mettre en évidence et de quantifier l'augmentation anormale des concentrations en un ETM au sein d'un horizon de sol défini. Le FE sera estimé de manière à pouvoir exclure toute influence naturelle sur l'enrichissement diagnostiqué, afin de ne révéler que les perturbations d'origine anthropique.

La définition des FE est basée sur les hypothèses suivantes : (1) la teneur totale en un métal (M) au sein du sol peut être décomposée en une part d'origine naturelle et une part d'origine anthropique (Équation I-2) ; (2) l'élément normalisant (N) présente la même dynamique que l'élément étudié dans les sols, et ne connaît pas de sources anthropiques ; (3) le matériau de référence n'est pas contaminé en M (ni en N). Ainsi, le rapport entre la concentration **d'origine naturelle du métal étudié** et celle de **l'élément normalisant** reste **constant** dans l'ensemble du profil de sol (Équation I-3).

$$M_{Tot} = M_{Nat} + M_{Anthr} \quad \text{Équation IV-2}$$

$$\frac{M_{Nat}}{N} = \text{Constante} \quad \text{Équation IV-3}$$

Dans le cas général, le FE d'un métal M dans un échantillon E et par rapport à un matériau de référence $E-REF$ et un élément normalisant N peut être défini comme indiqué par l'Équation I-4. Cette dernière expression peut être combinée avec l'Équation I-2, pour exprimer l'intensité de l'enrichissement en part de métal d'origine anthropique par rapport à la concentration en métal total (Équation I-5).

$$FE_M = \frac{\left(\frac{M}{N}\right)_E}{\left(\frac{M}{N}\right)_{E-REF}} \quad \text{Équation IV-4}$$

$$\%M_{Anthr} = \left(1 - \frac{1}{FE_M}\right) \times 100 \quad \text{Équation IV-5}$$

Sélection de l'élément normalisant

L'utilisation d'un élément normalisant n'est pas toujours adoptée, et un simple ratio entre la teneur en M d'un horizon et celle d'un matériau de référence peut être calculé (Loska *et al.*, 2004 ; Schulin *et al.*, 2007). Cependant, dans ce type de calcul, les processus naturels entraînant une accumulation ou un appauvrissement en métal (migration du métal vers un horizon inférieur ou au contraire enrichissement indirect en métal suite à un départ significatif de la matrice du sol) s'ajoutant aux effets anthropiques, ne sont pas corrigés (Schulin *et al.*, 2007). L'utilisation d'un élément normalisant (Equation I-4) permet de corriger l'effet des processus naturels et de seulement rendre compte des perturbations anthropiques (anomales). Plusieurs éléments sont classiquement utilisés pour la normalisation, et il apparaît que leur sélection doit être adaptée non seulement au métal étudié, mais aussi au type d'échantillon à traiter. Les éléments majeurs (Al, Fe) sont souvent utilisés comme normalisants du fait de leur forte affinité pour les ETM (Sutherland, 2000 ; Remy *et al.*, 2003 ; Lu *et al.*, 2005 ; Sterckeman *et al.*, 2006 ; Panichayapichet *et al.*, 2007 ; Yay *et al.*, 2008). Cependant, certains éléments traces ne subissant pas de contamination (Cs, Sc, U, Zr) peuvent être employés (Shotyk *et al.*, 2000 ; Shotyk *et al.*, 2002 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Roussiez *et al.*, 2005 ; Hissler & Probst, 2006 ; Schulin *et al.*, 2007 ; N'Guessan *et al.*, 2009).

Une méthode permettant de déterminer l'élément le plus approprié pour normaliser les FE (Roussiez *et al.*, 2005 ; N'Guessan *et al.*, 2009) a été appliquée aux échantillons traités dans ce travail. Une régression linéaire simple est établie entre les concentrations en l'élément normalisant à tester (abscisse) et celles des différents ETM à étudier (ordonnée). Les points étant situés au dessus de l'intervalle de confiance (95%) de la régression sont comptabilisés, et sont considérés comme étant potentiellement enrichis. L'élément normalisant présentant le maximum de valeurs écartées est alors sélectionné pour le calcul des FE. Cette méthode nécessite une présélection des éléments normalisants à tester car ils doivent présenter une affinité certaine pour l'ETM à étudier en contexte non pollué, car dans le cas contraire une proportion importante de points non affectés par un apport de métal anthropique serait écartée.

Détermination du matériau de référence

Le choix du matériau de référence doit être réalisé en tenant compte de l'utilisation finale du FE. De manière générale, deux catégories de matériaux de référence sont utilisés, caractérisés par leur localisation géographique :

- un prélèvement éloigné est employé comme référence pour comparer des échantillons provenant de sources éloignées. C'est le cas des matériaux de référence internationaux (UCC, PAAS), permettant de comparer sur une même base l'état de contamination d'échantillons provenant, par exemple, de deux continents différents (Shotyk *et al.*, 2002 ; Jara-Marini *et al.*, 2008).
- un prélèvement réalisé à proximité de l'échantillon étudié est utilisé pour quantifier l'état de contamination de l'échantillon en référence aux teneurs naturelles locales. Dans ce cas, l'horizon le plus profond d'un profil de sol, ou un échantillon du matériau parental local peuvent être utilisés comme référence (Hernandez *et al.*, 2003 ; Orescanin *et al.*, 2004 ; Sterckeman *et al.*, 2006 ; Tijani *et al.*, 2006 ; Panichayapichet *et al.*, 2007). Toutefois, ce matériel n'est pas toujours disponible.

La sélection du matériau de référence influence très fortement la valeur du FE (Covelli & Fontolan, 1997 ; Hernandez *et al.*, 2003). L'utilisation des horizons profonds comme matériaux de référence sera donc privilégiée dans ce travail, afin de rendre compte du niveau réel de contamination des sites étudiés.

II.2.B - Estimation des FE en ETM dans les sols d'un petit bassin versant agricole carbonaté : cas du bassin versant d'Auradé

Cinq élément potentiellement normalisant (Al, Cs, Fe, Sc et Zr) ont été testés par la méthode développée par Roussiez *et al.* (2005), car ils sont les plus fréquemment utilisés pour le calcul des FE (Shotyk *et al.*, 2000 ; Sutherland, 2000 ; Shotyk *et al.*, 2002 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Lu *et al.*, 2005 ; Roussiez *et al.*, 2005 ; Tijani *et al.*, 2006 ; Panichayapichet *et al.*, 2007 ; Schulin *et al.*, 2007 ; Yay *et al.*, 2008). Les qualités des régressions linéaires simples entre chaque ETM et les 5 éléments normalisants potentiels sont présentées par le Tableau IV-2 pour les échantillons d'Auradé. Avant de sélectionner un élément normalisant à associer à un ETM, la relation a été visualisée pour s'assurer de l'absence de groupes de points distants influençant fortement la relation (Annexe XI).

Les éléments normalisants qui ont été privilégiés sont ceux pour lesquels le coefficient de signification (r^2), après suppression des points au-delà de l'intervalle de confiance, est élevé. La plupart des ETM présente une bonne corrélation avec Fe ou Al ($r^2 > 0,8$). Seuls Se et dans une moindre mesure Cd ne présentent d'affinité nette avec aucun des éléments potentiellement normalisants. Faute de meilleure relation avec un élément de référence, nous

procéderons tout de même au calcul des FE. Les valeurs des FE sont présentées par la Figure IV-8, pour tous les ETM. La limite permettant de considérer un échantillon sensiblement affecté par une source de pollution a été fixée à $FE=2$ (soit 50% d'ETM non naturel). En deçà, compte tenu des incertitudes de mesure des concentrations, on considère habituellement que la variation naturelle du fond géochimique peut expliquer la valeur du FE (Vertacnik *et al.*, 1995 ; Hernandez *et al.*, 2003). Cinq échantillons présentent un FE significativement élevé : AU02-2 ($FE_{Ni}=2,6$), AU03-2 ($FE_{As}=2,0$), AU08-2 ($FE_{Se}=2,3$), AU09-1 ($FE_{Cd}=4,3$ et $FE_{Co}=2,2$) et AU09-2 ($FE_{Cd}=2,5$).

Les valeurs des FE dans les sols d'Auradé sont plutôt faibles, et d'après cet indicateur, il n'y a pas de présence d'une contamination forte en ETM sur le bassin versant. Il faut tout de même mettre l'accent sur Cd qui présente deux FE supérieurs à 2. Ces résultats sont à relativiser car cet élément ne présentait pas de corrélation très forte avec les éléments normalisants. Le comportement de ce métal dans les sols du bassin sera considéré avec une plus grande attention dans les chapitres suivants. Le pourcentage de la concentration en ETM d'origine anthropique associé à chaque FE a été calculé, comme indiqué par l'équation I-5. Les résultats sont présentés en Annexe XII.

II.2.C - Estimation des FE en ETM pour les différents types de sols du réseau RMQS

De même que précédemment, les différents éléments normalisants ont été testés (régressions linéaires simples représentées en annexe XI) avec les ETM étudiés. La sélection effectuée est présentée par le Tableau IV-3. Les éléments normalisants sélectionnés pour le RMQS sont différents de ceux choisis pour traiter les échantillons d'Auradé. La qualité des relations est toujours inférieure à ce qui a été rencontré pour Auradé, même après suppression des valeurs au-delà de l'intervalle de confiance. Le plus grand nombre d'échantillons utilisés ici ne peut qu'en partie expliquer la plus faible qualité des corrélations observée.

Pour la plupart des ETM, Fe a été choisi comme normalisant. Ce type d'association a déjà été montré pour divers éléments et pour divers types de sols (Baize, 1997 ; Baize & Sterckeman, 2001 ; Hamon *et al.*, 2004 ; Tume *et al.*, 2006 ; Zhang *et al.*, 2007 ; Zhao *et al.*, 2007). Les r^2 les moins élevés sont notés pour Cd, Pb et Sb. Par contre, à la différence des échantillons d'Auradé, Se est corrélé significativement à Cs.

Tableau IV-2 Coefficients de corrélation entre les ETM et les éléments normalisants potentiels pour les 38 échantillons des profils d'Auradé. La première valeur représente le r^2 sur l'ensemble des valeurs et la deuxième le r^2 après suppression des valeur au dessus de l'intervalle de prédiction à 95%. Le nombre de valeurs écartées est indiqué entre parenthèses. Pour chaque ETM les cases en gras renseignent l'élément normalisant finalement choisi ; pour ces combinaisons, le seuil de signification après suppression des valeurs au dessus de l'intervalle de confiance est toujours inférieur à 0,001 excepté pour Se.

	Sc	Al	Cs	Zr	Fe
As	0.51 / 0.77 (11)	0.44 / 0.84 (14)	0.51 / 0.82 (15)	0.55 / 0.77 (11)	0.79 / 0.93 (10)
Cd	0.29 / 0.43 (12)	0.14 / 0.18 (10)	0.23 / 0.29 (10)	0.06 / 0.2 (9)	0.21 / 0.21 (12)
Co	0.43 / 0.71 (9)	0.56 / 0.84 (8)	0.55 / 0.85 (10)	0.66 / 0.82 (10)	0.66 / 0.87 (14)
Cr	0.66 / 0.8 (10)	0.79 / 0.92 (12)	0.82 / 0.93 (14)	0.48 / 0.54 (16)	0.75 / 0.9 (13)
Cu	0.75 / 0.78 (11)	0.78 / 0.85 (14)	0.79 / 0.9 (12)	0.51 / 0.72 (10)	0.85 / 0.91 (14)
Mo	0.48 / 0.71 (11)	0.51 / 0.72 (11)	0.5 / 0.62 (12)	0.4 / 0.57 (7)	0.65 / 0.74 (13)
Ni	0.42 / 0.71 (9)	0.52 / 0.83 (11)	0.57 / 0.82 (11)	0.26 / 0.35 (12)	0.45 / 0.69 (8)
Pb	0.39 / 0.69 (11)	0.51 / 0.87 (11)	0.44 / 0.84 (10)	0.67 / 0.8 (13)	0.63 / 0.85 (9)
Sb	0.59 / 0.69 (13)	0.72 / 0.81 (13)	0.66 / 0.84 (11)	0.48 / 0.77 (11)	0.79 / 0.85 (10)
Se	0.02 / 0 (8)	0 / 0 (8)	0.01 / 0 (8)	0.07 / 0.01 (8)	0.03 / 0 (7)
V	0.75 / 0.76 (14)	0.78 / 0.89 (15)	0.78 / 0.89 (13)	0.56 / 0.77 (11)	0.87 / 0.9 (13)
Zn	0.72 / 0.79 (15)	0.86 / 0.94 (12)	0.85 / 0.92 (7)	0.55 / 0.61 (10)	0.78 / 0.87 (13)

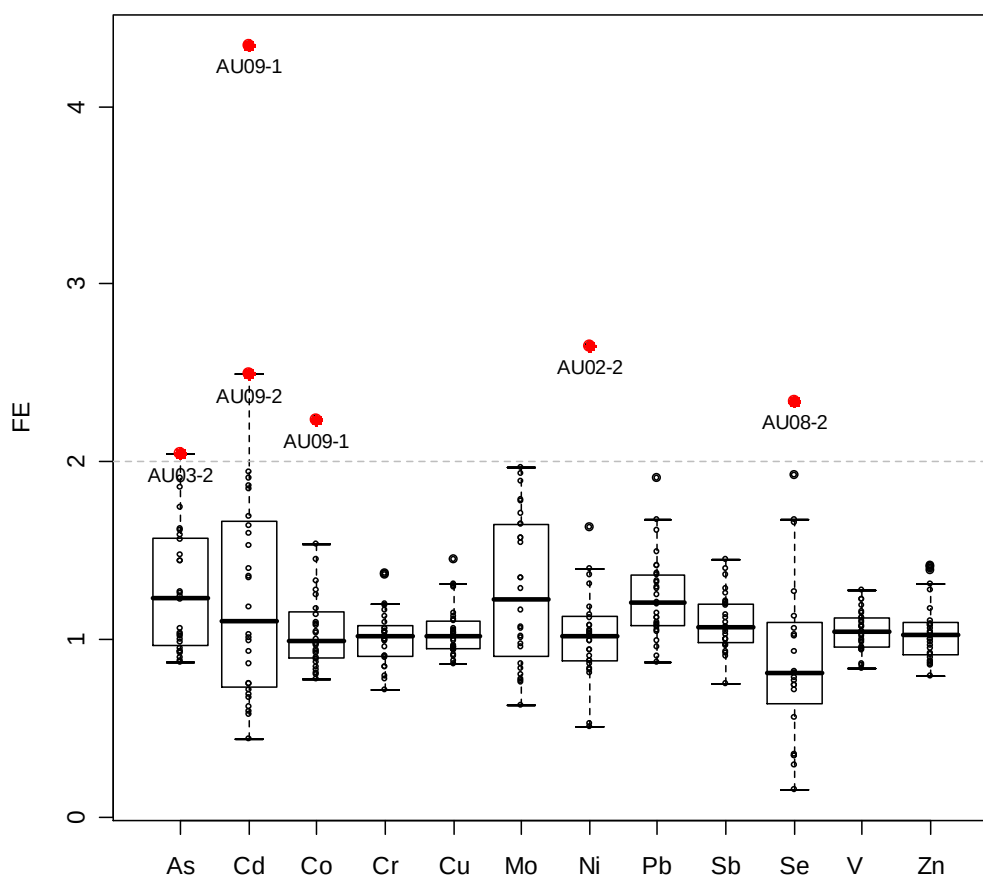


Figure IV-8 FE en ETM pour les échantillons des profils de sol d'Auradé. Les valeurs supérieures à 2 sont indiquées au dessus de la ligne en pointillés.

Les FE calculés sont présentés par la Figure IV-9, pour laquelle une représentation avec ordonnée linéaire (a) et une avec ordonnée logarithmique (b) sont exposées. En effet, plusieurs échantillons ont des FE supérieurs à 10, le maximum étant noté pour $FE_{Cd}=37,3$. Cd, Cu et Se sont les 3 ETM présentant un à plusieurs FE supérieurs à 10.

Tableau IV-3 Relations entre les ETM et les éléments normalisants potentiels pour les 114 échantillons des profils du RMQS (horizons supérieurs et inférieurs uniquement) : R^2 / R^2 après suppression des valeur au dessus de l'intervalle de prédiction à 95% (nombre de valeurs écartées). Pour chaque ETM les cases en gras renseignent l'élément normalisant finalement choisi, le seuil de signification après suppression des valeurs au dessus de l'intervalle de confiance est toujours inférieur à 0,001.

	Sc	Al	Cs	Zr	Fe
As	0,05 / 0,17 (23)	0,15 / 0,27 (26)	0,04 / 0,3 (13)	0,08 / 0,52 (20)	0,12 / 0,36 (21)
Cd	0,02 / 0,08 (37)	0 / 0,04 (38)	0,03 / 0,17 (23)	0,01 / 0,05 (30)	0,02 / 0,08 (35)
Co	0,33 / 0,51 (44)	0,14 / 0,4 (45)	0,09 / 0,04 (37)	0,2 / 0,35 (44)	0,5 / 0,61 (50)
Cr	0,43 / 0,36 (52)	0,5 / 0,68 (48)	0,35 / 0,52 (36)	0,35 / 0,73 (42)	0,75 / 0,84 (43)
Cu	0,01 / 0,23 (24)	0,02 / 0,23 (23)	0,02 / 0,49 (17)	0,01 / 0,09 (20)	0,05 / 0,53 (20)
Mo	0,04 / 0,17 (35)	0,05 / 0,04 (39)	0,18 / 0,26 (33)	0,2 / 0,54 (25)	0,12 / 0,41 (32)
Ni	0,34 / 0,36 (50)	0,34 / 0,57 (45)	0,27 / 0,13 (38)	0,28 / 0,39 (41)	0,64 / 0,64 (51)
Pb	0 / 0,08 (13)	0,04 / 0,13 (19)	0,43 / 0,3 (23)	0,05 / 0,24 (11)	0 / 0,11 (15)
Sb	0 / 0 (22)	0,03 / 0,05 (20)	0,06 / 0,4 (10)	0,03 / 0,16 (16)	0,07 / 0,43 (17)
Se	0,13 / 0,12 (46)	0,08 / 0,02 (42)	0,14 / 0,54 (27)	0,28 / 0,43 (35)	0,17 / 0,22 (40)
V	0,36 / 0,58 (51)	0,43 / 0,68 (46)	0,36 / 0,64 (37)	0,26 / 0,63 (35)	0,74 / 0,87 (53)
Zn	0,01 / 0,35 (11)	0,07 / 0,5 (13)	0,38 / 0,51 (14)	0,06 / 0,27 (17)	0 / 0,48 (12)

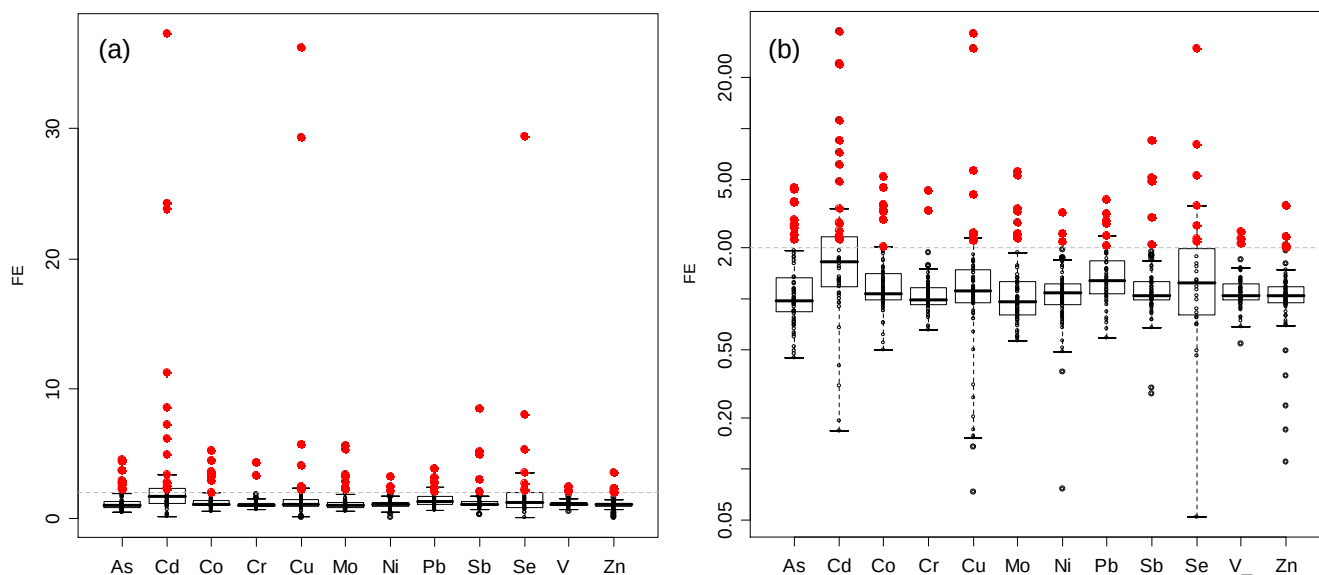


Figure IV-9 Facteur d'Enrichissement en ETM pour les échantillons des profils de sol du RMQS.

Les valeurs supérieures à 2 sont indiquées au dessus de la droite en pointillés, avec ordonnée linéaire (a) et logarithmique (b).

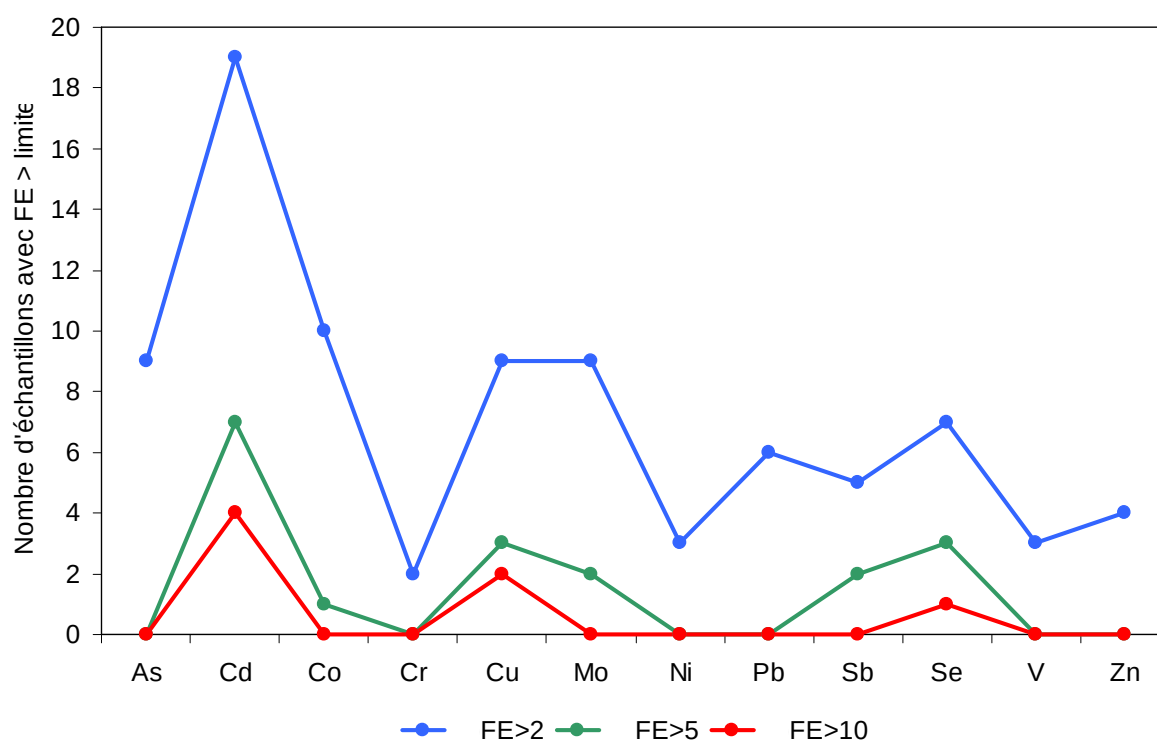


Figure IV-10 Nombre d'échantillons pour lesquels le FE dépasse 2 (bleu), 5 (vert) et 10 (rouge)

Le nombre de FE élevés associé aux différents ETM, est présenté par la Figure IV-10. La majorité des FE supérieurs à 2 sont inférieurs à 5, dénotant une pollution modérée pour ces échantillons (Sutherland, 2000). Seuls Cd, Co, Cu, Mo, Sb et Se présentent au moins un FE supérieur à 5, et comme vu précédemment, seuls Cd, Cu et Se présentent au moins un FE > 10. Parmi les 57 sites étudiés 4 présentent au moins un FE supérieur à 10 dans l'horizon de surface (soit 7% des sites). Les facteurs d'enrichissement les plus élevés sont de 37, 36 et 29, pour Cd, Cu et Se respectivement. Il apparaît cependant pour Cd que la relation avec son élément normalisant est peu significative (Cs, $r^2=0,17$; $p<0,001$; $n=91$), on peut donc supposer que l'estimation de l'enrichissement n'est pas fiable pour cet élément. Il faudra donc plutôt utiliser une autre méthode d'estimation de la concentration anormale pour cet élément (voir paragraphes suivants). Le pourcentage d'ETM anthropique associé à chaque échantillon est présentée en annexe XIV.

La comparaison de la détermination des FE entre les sols d'Auradé et ceux du RMQS présente deux divergences principales :

- La corrélation entre les ETM et leur élément normalisant est généralement meilleure dans le cas d'Auradé qui présente des r^2 souvent supérieurs à 0,8.

Le nombre d'échantillons utilisés (38 pour Auradé et 114 pour le RMQS) peut en partie expliquer la plus faible significativité observée pour le RMQS. De plus, les sols investigués dans le cas du RMQS sont beaucoup plus variés que ceux d'Auradé, ce qui peut causer une distribution différente des ETM entre les horizons (Palumbo *et al.*, 2000 ; Baize & Sterckeman, 2001 ; Hamon *et al.*, 2004) car les facteurs de contrôle diffèrent dans chaque type de sol. Cela entraîne l'existence de relations différentes entre ETM et éléments normalisants.

- Les valeurs calculées pour les FE sont plus variables et peuvent être plus importantes dans le cas du RMQS. Cela peut être expliqué par un choix moins adéquat de l'élément normalisant, et par une plus grande variété de situations observées dans ce cas, incluant de possibles contaminations ponctuelles.

Ainsi, l'application des FE semble plus appropriée à un ensemble d'échantillons présentant une disparité limitée (cas d'Auradé). Le traitement simultané d'échantillons provenant de situations très diverses (RMQS) entraîne une corrélation plus faible entre éléments normalisants et ETM. L'utilisation des FE doit donc être relativisée dans ce dernier cas, car une mauvaise estimation du fond géochimique est effectuée. Cette observation nous a conduit, dans la suite de ce travail, à considérer séparément les différents types de sols.

Conclusions intermédiaires : estimation de la contribution anthropique par calcul des Facteurs d'Enrichissement

- ⇒ L'élément normalisant le plus souvent retenu est Fe
 - ⇒ Des corrélations très significatives sont observées pour Auradé, en partie en raison de la plus faible variété de sols investigués en comparaison avec le RMQS
 - ⇒ Les ETM les moins bien corrélés aux normalisants sont Cd et Se pour Auradé et Cd et Pb pour le RMQS
 - ⇒ Les FE calculés sont faibles pour les sols d'Auradé (<5), mais peuvent être plus élevés pour les sols du RMQS (7% des sites ont au moins un FE >10) dénotant à la fois un choix moins adéquat de l'élément normalisant et une plus grande diversité de situations observées
-

II.3 - Modélisation du fond géochimique basée sur les concentrations en éléments majeurs : régressions linéaires simples

II.3.A - Généralités

Alors que les FE ne prennent en compte qu'un seul horizon profond comme matériel de référence non contaminé, un regroupement des horizons profonds de profils de sol présentant des similitudes (même provenance ou même typologie pour le profil) peut être envisagé (Schug *et al.*, 1999). La modélisation des teneurs en ETM présents dans ces horizons peut alors être réalisée (Figure IV-11), en se référant à un élément majeur, considéré comme semi-invariant (Hamon *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2007 ; Zhao *et al.*, 2007), pour constituer un modèle du fond géochimique pour de chaque type de sol.

Cette méthode présente l'avantage, par rapport aux FE, de ne pas avoir à écarter d'échantillon potentiellement impacté lors de la recherche de corrélation entre les concentrations en ETM et un élément de référence (voir par exemple Tableau IV-2). Ici, les horizons sont tous des horizons profonds supposés non affectés par des apports d'ETM anthropiques. Les concentrations mesurées en surface sont ensuite comparées au fond géochimique, et la différence entre les teneurs réelles et les teneurs naturelles théoriques permettent d'estimer le pourcentage d'ETM anthropique (Figure IV-11).

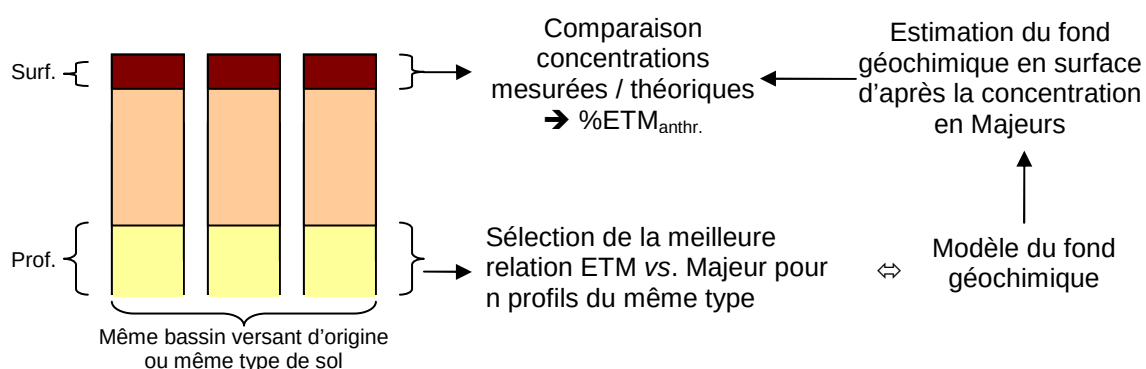


Figure IV-11 Schéma du principe de l'estimation du pourcentage d'ETM anthropique ($\%ETM_{anthr}$) en utilisant des régressions linéaires simples avec un élément majeur

Ce type de modèle a déjà été utilisé pour décrire la variation de la concentration en un élément dans des conditions de faible contamination, en relation avec les caractéristiques du matériau parental et les processus lithologiques sous-jacents (Vijver *et al.*, 2008). Fe est souvent utilisé dans ce cas comme élément semi-invariant de référence. La pertinence de ce

choix pour prédire la concentrations naturelle en As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn a déjà été montrée (Hamon *et al.*, 2004). Une gamme de valeurs pour le fond géochimique en ETM peut ainsi être établie en fonction de la teneur en Fe du sol. Hamon *et al.* (2004) a également révélé l'erreur provoquée par l'utilisation d'un seuil fixe pour prédire le fond géochimique (Australian Ecological Investigation Levels), qui a tendance à surestimer le fond géochimique en ETM quand la concentration en Fe est faible, et inversement.

Afin de ne pas imposer l'utilisation de Fe dans le cas des échantillons étudiés, sept éléments majeurs ont été sélectionnés comme candidats pour être employés dans la modélisation des concentrations en ETM des horizons profonds : Al, Ca, Fe, Mn, Mg, Na et P. Leur abondance forte dans les sols implique qu'aucune source de pollution ne peut modifier de manière notable leur concentration. De plus, ils sont souvent liés à des composants principaux du sol (Al, Mg, Na et P peuvent être liés aux minéraux primaires, secondaires et argileux, Ca et Mg aux carbonates, Fe et Mn aux oxy et hydroxydes plus ou moins cristallisés, ...), et sont donc souvent corrélés aux concentrations ETM présentant une affinité forte pour ces composants. Par exemple, des corrélations fortes sont souvent notées entre Cu, Pb, Zn et Fe (Reimann *et al.*, 2002 ; Wong *et al.*, 2002 ; Cecchi *et al.*, 2008) Cu, Pb, Zn et Al (Hernandez *et al.*, 2003 ; Vijver *et al.*, 2008), Ni, Cu, Zn et Ca et Mg (Reimann *et al.*, 2002 ; Wong *et al.*, 2002 ; Hernandez *et al.*, 2003), Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn et Mn (Wong *et al.*, 2002), ...

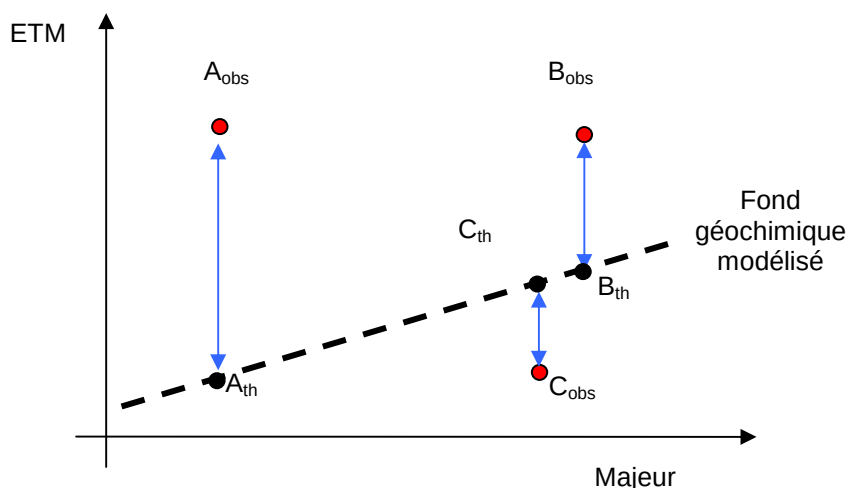


Figure IV-12 Schéma présentant la méthode de calcul de la part d'ETM anthropique (A_{obs} : concentration observée, A_{th} concentration théorique). A : part d'ETM anthropique élevée; B : teneur observée proche de A mais part d'ETM anthropique faible (B_{obs} > B_{th}). C : C_{obs} < C_{th} → part d'ETM anthropique nulle.

La modélisation des concentrations en ETM du fond géochimique est utilisée pour prédire la concentration naturelle théorique en ETM si aucun apport extérieur n'avait été réalisé. La part d'ETM anthropique, %ETM_{anthr}, est alors estimée (Figure IV-12), en exprimant la différence entre la concentration en ETM observée et la concentration théorique (modélisée par le fond géochimique), par rapport à la concentration observée (Equation I-6).

$$\%ETM_{anthr} = \frac{ETM_{obs} - ETM_{th}}{ETM_{obs}} \times 100 \quad \text{Équation IV-6}$$

La part d'ETM anthropique peut être très différente, même pour 2 échantillons présentant des teneurs observées proches (Figure IV-12 A et B). Si un échantillon présente une teneur observée inférieure à la valeur du fond géochimique modélisé (Figure IV-12 C), on choisit de considérer nulle la part d'ETM anthropique le composant (et non négative).

II.3.B - Estimation de la part d'ETM anthropique par régression linéaire simple avec un élément majeur : cas des sols d'Auradé

L'estimation du fond géochimique a d'abord été réalisée dans le cas d'Auradé, pour lequel les échantillons présentent une relative similitude. Les horizons profonds des 10 profils de sol d'Auradé ont été utilisés afin de rechercher la meilleure corrélation (coefficients de Pearson) entre chaque ETM et les différents éléments majeurs. Le couple ETM / élément majeur présentant la corrélation maximale sera ensuite utilisé pour modéliser le fond géochimique en cet ETM dans les sols du bassin versant.

La plupart des ETM des horizons profonds est très bien corrélée avec Fe ou Al (Tableau IV-4), qui permettent d'expliquer plus de 60% de la variabilité des concentrations de 10 des 12 ETM étudiés. Cd et Se sont moins bien modélisés, et seulement 49 et 26% (respectivement) de la variabilité de leur concentration dans le fond géochimique sont expliqués. Ce sont les seuls éléments qui ne présentent pas de bonne corrélation avec Fe ou Al, et dont la concentration décroît avec l'augmentation de la concentration en l'élément majeur le plus corrélé (Na et P).

Certains auteurs ont pu observer de bonnes corrélations entre Cd et Fe en conditions de laboratoire (Randall *et al.*, 1999), pour des sols naturellement très riches en Cd (Baize & Sterckeman, 2001) ou pour différents types de sols à Hong-Kong (relation log-log, Zhang *et al.*, 2007). Toutefois, il apparaît que la concentration en Cd dans les roches est très variable : les roches sédimentaires présentent généralement des concentrations en Cd plus élevées que les roches métamorphiques, mais il semble que même les roches calcaires présentent des

concentrations très variables (Baize, 1997). Ceci peut en partie expliquer que Cd ne présente pas de corrélation forte avec un élément majeur, même dans le cas d'une zone d'étude de taille limitée comme le bassin d'Auradé, car la roche mère y est très hétérogène du point de vue minéral (Crouzel, 1957) et de la concentration en Cd ($0,52\mu\text{g.g}^{-1}\pm 64\%$ sur 12 échantillons, résultats non présentés). Le comportement de Se est quant à lui moins largement étudié, et peu de références le concernant ont pu être trouvées (Zhang *et al.*, 2007).

Tableau IV-4 Coefficients de corrélation (r^2) entre les concentrations en ETM et en éléments majeurs, pour les horizons profonds d'Auradé (n=10). Les corrélations ont été réalisées sans distinction entre les profils (pas de regroupement en classes). Les valeurs représentées en gras sont les r^2 les plus élevés pour chaque ETM. L'élément majeur correspondant sera celui choisi pour réaliser une régression linéaire simple et modéliser ainsi le fond géochimique. Les seuils de significations des couples ETM/Majeur choisis sont tous inférieurs à 0,001 excepté pour Se ; les relations choisies sont positives, sauf pour Cd.

	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P
As	0,77	0,19	0,9	0,12	0,25	0,21	0,15
Cd	0,13	0,1	0,21	0,19	0,22	0,49	0,16
Co	0,74	0,12	0,83	0,31	0,44	0,26	0,21
Cr	0,73	0,13	0,83	0,22	0,42	0,26	0,16
Cu	0,78	0,07	0,88	0,23	0,45	0,34	0,24
Mo	0,8	0,08	0,69	0,19	0,5	0,13	0,46
Ni	0,59	0,07	0,66	0,2	0,33	0,31	0,17
Pb	0,84	0,32	0,9	0,16	0,22	0,14	0,16
Sb	0,81	0,07	0,8	0,22	0,45	0,26	0,39
Se	0	0,13	0,08	0,17	0,2	0,04	0,26
V	0,86	0,11	0,88	0,28	0,52	0,26	0,31
Zn	0,85	0,14	0,85	0,28	0,55	0,2	0,28

Les corrélations établies entre ETM et éléments majeurs en vue de modéliser le fond géochimique d'Auradé sont présentées sur la Figure IV-13. La droite en pointillés représente le fond géochimique modélisé à partir des horizons profonds (indiqués en gris), auxquels ont été superposés les échantillons de surface et de profondeur intermédiaire (en rouge). On peut observer une répartition des différents horizons le long de la droite de régression, ou écartés au dessus de celle-ci. Les échantillons de surface sont pour partie superposés à la droite de régression, et peuvent donc être considérés comme non contaminés (concentration observée proche de la concentration naturelle théorique), alors que d'autres s'écartent significativement au dessus de la droite, preuve qu'ils contiennent une part importante d'ETM d'origine non naturelle. Pour la plupart des ETM étudiés, les horizons de profondeur forment un nuage resserré, le long de la droite de régression. Cependant, les modélisations pour Cd et Se ont un

aspect plus aléatoire, étant donnée la faiblesse de la relation avec l'élément majeur de référence et donc la qualité plus faible de la modélisation du fond géochimique.

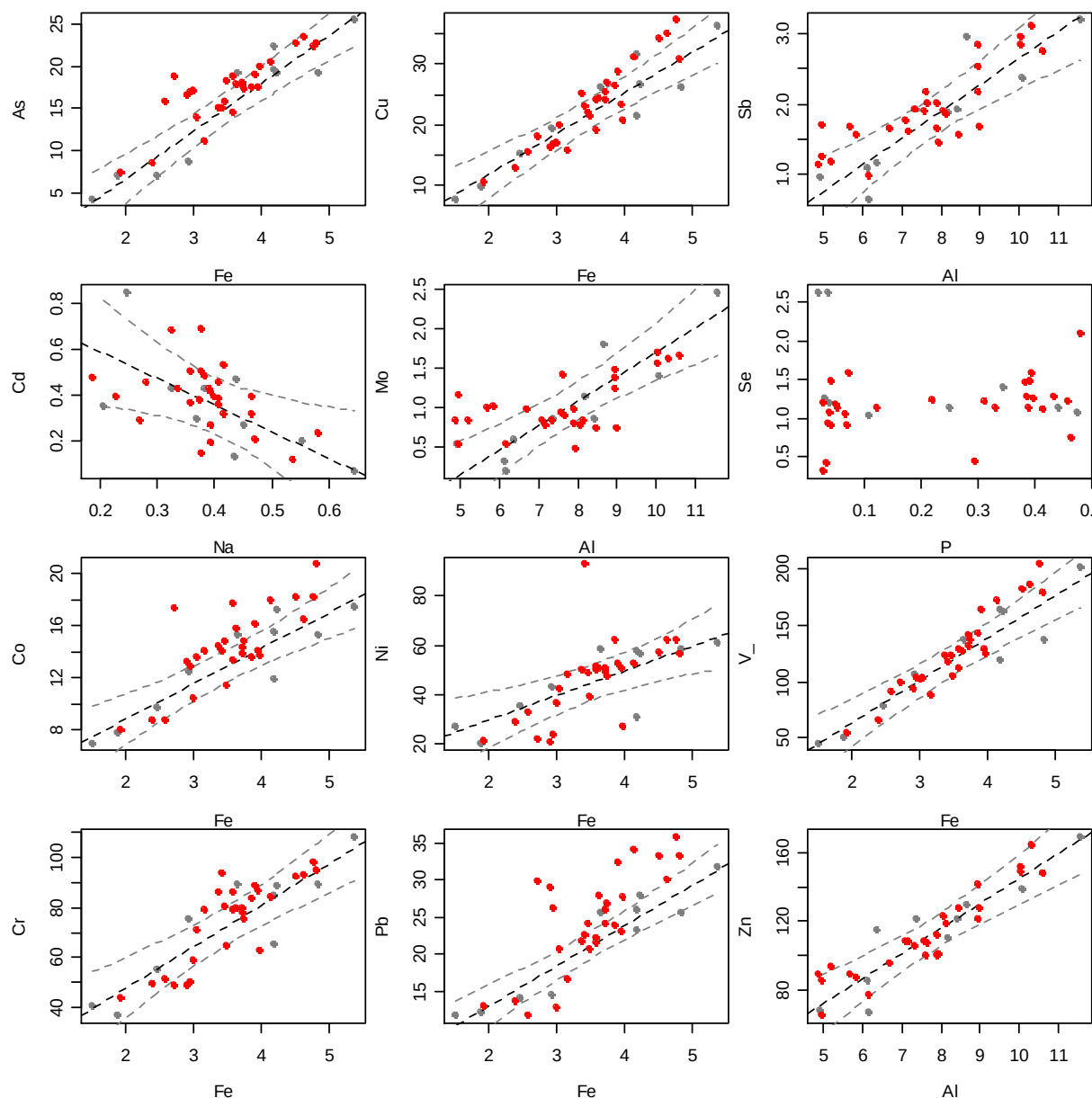


Figure IV-13 Régression linéaires simples entre les concentrations en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et en élément majeur (%) présentant la plus forte corrélation, pour les 10 échantillons profonds d'Auradé. La droite noire représente la droite de régression, les courbes grises représentent l'intervalle de confiance à 95% et les points gris représentent les échantillons de profondeur utilisés pour réaliser les régressions. Les autres points (surface et horizons intermédiaires) sont indiqués en rouge.

Les pourcentages d'ETM provenant d'une origine anthropique ($\%\text{ETM}_{\text{anthr}}$), ont été calculés (Figure IV-12, Equation I-6), et sont présentés par la Figure IV-14. L'enrichissement moyen, tous ETM confondus est de 15%, ce qui est compris dans l'incertitude de la mesure

des concentrations (jusqu'à 50%). Les éléments les plus enrichis sont Mo (42% en moyenne), Cd (21%), Sb (20%), Se (18%), les autres ETM étant enrichis à moins de 15% en moyenne. La grande majorité des échantillons présente un enrichissement faible (<40%), indiquant un niveau de contamination très modéré sur le bassin versant.

Un nombre important d'horizons semble présenter des concentrations en Mo provenant en grande partie d'origine non naturelle. Cependant, un horizon de profondeur est aussi inclus dans ce groupe d'échantillons, indiquant une variabilité importante du fond géochimique. La position de cet échantillon sur le graphe Mo vs. Al (Figure IV-13), indique que les concentrations totales en Mo sont faibles dans cet échantillon (environ $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ Mo et 4 % Al), mais sont tout de même largement supérieures au fond géochimique modélisé. Ce constat peut indiquer qu'il faut à la fois considérer la part d'ETM anthropique en termes de pourcentage du total ($\%ETM_{anthr}$) et en termes de concentrations. Cela permettrait de pouvoir différencier deux échantillons ayant reçu la même quantité d'ETM de provenance anthropique, mais l'un étant naturellement riche ($\%ETM_{anthr}$ faible) en cet ETM et l'autre pas ($\%ETM_{anthr}$ élevé).

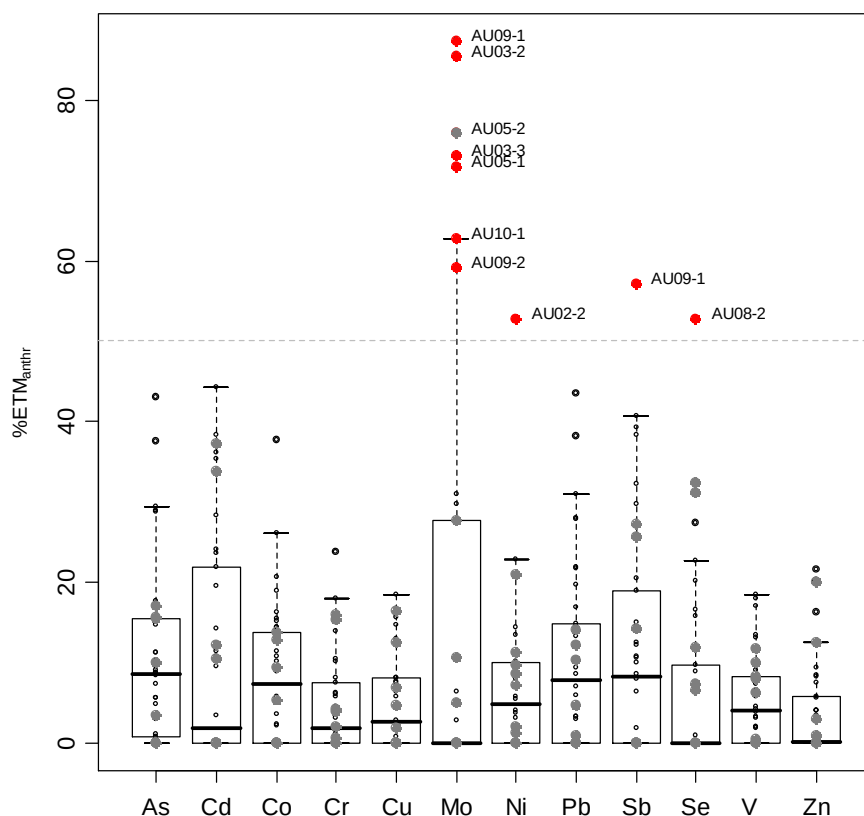


Figure IV-14 Part d'ETM provenant d'une origine anthropique, pour les échantillons de sols d'Auradé. Les échantillons de profondeur, utilisés pour la modélisation du fond géochimique sont indiqués en gris. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.

II.3.C - Estimation de la part d'ETM anthropique par régression linéaire simple avec un élément majeur : cas des profils du RMQS

La démarche présentée précédemment a également été appliquée aux horizons des profils de sols du RMQS. Cependant, afin de remédier à la faiblesse des relations entre certains ETM et les éléments majeurs mise en évidence lors du calcul des FE (Chapitre IV – II.B), la séparation du jeu de données par typologie de sols a été envisagée. Les relations entre les ETM et les éléments majeurs sont en effet soumises à l'influence de facteurs lithologiques et climatiques (Baize & Chrétien, 1994 ; Palumbo *et al.*, 2000 ; Baize & Sterckeman, 2001 ; Rawlins *et al.*, 2003 ; Zhao *et al.*, 2007). La pédogénèse intégrant ces deux paramètres (Sumner, 2000) et le nombre d'échantillons disponibles étant suffisant, l'influence du type de sol et du matériau parental sur la modélisation du fond géochimique a été prise en considération (Schug *et al.*, 1999). Afin de mettre en évidence l'efficacité de ce fractionnement du jeu de données, les échantillons ont été traités dans leur globalité, mais aussi en les classant en fonction du type de sol et du type de matériau parental.

Les horizons profonds de chaque profil ont été utilisés pour réaliser des tableaux de corrélation (coefficients de Pearson) entre les 7 éléments majeurs et les ETM étudiés. Ces corrélations ont été réalisées en prenant en compte l'ensemble des horizons profonds des profils étudiés d'une part (57 échantillons, classe « Total »), et en séparant ces différents échantillons en fonction du type de sol et du type de matériau parental d'autre part (Tableau IV-5). Le seuil de signification pour tous les types de sol confondus est inférieur à 0,05 sauf pour Zn. Le découpage par type de sol diminue la signification des relations, en raison de la diminution du nombre d'échantillons pour chacune d'entre elles : La classe des Calcisols (n=10) présente des relations avec une signification supérieure à 0,1 pour Cu et Se ; la classe des Rankosols (n=14) pour Cd, Pb et Se ; la classe « Autres » (n=20) pour Cd, Sb et Zn ; les autres classes présentent des relations avec une signification supérieure inférieure à 0,05 sauf pour As (Calcosols) , Sb (Luvisols) et Se (Calcosols et Luvisols). La signification des relations sera améliorée avec l'utilisation de régression linéaire multiple (Chapitre IV-II.D).

Dans le cas des échantillons pris dans leur ensemble (sans distinction du type de sol ou du matériau parental), une régression linéaire simple a été réalisée entre la concentration en ETM et la concentration en l'élément majeur présentant la plus forte corrélation (marquée en gras sur le Tableau IV-5). Cette droite (en pointillés noirs sur la Figure IV-15) représente le fond géochimique modélisé pour chaque ETM. Les régressions obtenues (Figure IV-15) décrivent avec une qualité variable les concentrations en ETM des échantillons de profondeur.

Tableau IV-5 Coefficients de corrélation (r^2) entre ETM et éléments majeurs, seulement pour les horizons profonds du RMQS. Les corrélations ont été réalisées sans distinction entre les profils (classe « Total ») et par types de sol (6 autres classes). Les types de sol minoritaires ont été regroupés dans la série « Autres ». Les valeurs en gras représentent les r^2 les plus élevés pour un ETM et un type de sol. L'élément majeur correspondant sera celui choisi pour réaliser une régression linéaire simple et modéliser ainsi le fond géochimique.

	Total n= 57							Autre n= 10							Brunisol n= 13							Calcisol n= 5						
	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P
As	0.41	0.13	0.28	0.03	0	0.01	0.02	0.64	0.71	0.53	0.33	0.11	0.06	0.58	0.64	0.01	0.5	0.08	0.15	0.25	0.14	0.79	0.69	0.91	0.66	0.31	0.01	0.12
Cd	0.01	0.08	0	0.11	0.04	0.02	0.25	0	0	0.05	0.08	0.05	0.01	0.04	0.39	0.25	0.03	0.44	0.29	0.15	0.44	0.56	0.18	0.17	0.01	0.76	0.04	0.58
Co	0.22	0.12	0.6	0.58	0.35	0	0.19	0.37	0.35	0.98	0.88	0.44	0.01	0.89	0.37	0.75	0.53	0.86	0.74	0.01	0.06	0	0.21	0.34	0.7	0.22	0.21	0.36
Cr	0.51	0.15	0.72	0.26	0.54	0.04	0.32	0.89	0.64	0.97	0.72	0.65	0.23	0.88	0.49	0.63	0.79	0.56	0.84	0.01	0.01	0.74	0.09	0.69	0.37	0.23	0.21	0.31
Cu	0.51	0.13	0.52	0.08	0.25	0.01	0.07	0.81	0.4	0.26	0.18	0.22	0.04	0.34	0.54	0.28	0.91	0.25	0.71	0	0.04	0.67	0.3	0.37	0.11	0.24	0.16	0.61
Mo	0.05	0.07	0.15	0.15	0	0	0.25	0.79	0.45	0.98	0.8	0.56	0.12	0.86	0.18	0.22	0.15	0.1	0.02	0.37	0	0	0.39	0.3	0.66	0.04	0.15	0.48
Ni	0.34	0.07	0.66	0.5	0.5	0.02	0.28	0.4	0.28	0.95	0.89	0.61	0.02	0.85	0.54	0.71	0.68	0.73	0.83	0	0.04	0.8	0.13	0.56	0.23	0.44	0.15	0.45
Pb	0.07	0.03	0.01	0	0.01	0	0.01	0.37	0.13	0	0.01	0	0	0.01	0.04	0.03	0.01	0.42	0.07	0.04	0.59	0.01	0.14	0.43	0.71	0.18	0.18	0.22
Sb	0.2	0.01	0.13	0.01	0.06	0	0	0.14	0	0.18	0.42	0	0.42	0.26	0.28	0.38	0.47	0.13	0.12	0.04	0.04	0.28	0.24	0.41	0.28	0	0.51	0.25
Se	0.08	0.09	0.11	0.15	0.07	0.03	0.11	0.71	0.59	0.51	0.34	0.22	0.25	0.71	0.78	0.53	0.3	0.6	0.36	0	0.14	-	-	-	-	-	-	-
V	0.54	0.21	0.77	0.23	0.36	0.01	0.37	0.94	0.78	0.85	0.5	0.6	0.39	0.72	0.64	0.39	0.86	0.36	0.46	0.02	0.06	0.67	0.14	0.62	0.33	0.2	0.28	0.36
Zn	0.06	0.01	0	0	0	0	0.01	0.3	0.08	0.01	0.01	0.01	0	0	0.49	0.17	0.7	0.18	0.34	0.02	0.19	0.62	0.26	0.34	0.09	0.14	0.09	0.53

	Calcisol n= 12							Luvisol n= 10							Rankosol n= 7						
	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P	Al	Ca	Fe	Mn	Mg	Na	P
As	0.09	0.22	0.16	0.24	0.01	0.15	0	0.18	0.07	0.56	0.66	0.2	0.17	0.17	0.56	0.07	0.27	0	0.19	0.03	0
Cd	0.05	0.03	0.09	0.02	0.01	0.01	0.57	0.31	0.09	0.47	0.66	0.25	0.01	0.39	0.06	0.21	0.15	0.16	0.27	0.3	0.3
Co	0.67	0.54	0.81	0.13	0.11	0.01	0.03	0.13	0.08	0.54	0.84	0.12	0.02	0.16	0.01	0.11	0.04	0.52	0.65	0.05	0.26
Cr	0.81	0.23	0.72	0.01	0.23	0.04	0.36	0.83	0.51	0.59	0.02	0.67	0.11	0.84	0.56	0.29	0.37	0	0.09	0.22	0.28
Cu	0.17	0.19	0.36	0.22	0	0.06	0.15	0.72	0.57	0.86	0.27	0.71	0.28	0.68	0.37	0.03	0.36	0.16	0.06	0.01	0.12
Mo	0.09	0.06	0.11	0.46	0.15	0	0.25	0.1	0.29	0	0.17	0.19	0.07	0	0.05	0.91	0	0	0.01	0.92	0.01
Ni	0.67	0.46	0.74	0.12	0.11	0	0.14	0.85	0.62	0.94	0.23	0.85	0.4	0.68	0.3	0.37	0.24	0.01	0.25	0.35	0.29
Pb	0.2	0.29	0.44	0.69	0.22	0.17	0.04	0.21	0.02	0.47	0.66	0.15	0.04	0.42	0.32	0	0.08	0.07	0.17	0	0.08
Sb	0.03	0.14	0.24	0.56	0.27	0.41	0.05	0.01	0.18	0.04	0.19	0.05	0.2	0.13	0.54	0.11	0.26	0.05	0.69	0.06	0.22
Se	0.05	0.08	0.13	0	0.01	0.15	0.23	0	0.04	0.01	0.02	0.02	0.05	0.12	0.65	0.32	0.2	0	0.42	0.88	0.42
V	0.54	0.24	0.79	0.24	0.01	0.02	0.39	0.8	0.45	0.7	0.05	0.64	0.18	0.9	0.48	0.24	0.62	0.01	0.38	0.3	0.37
Zn	0.43	0.22	0.41	0.03	0.37	0.04	0.01	0.87	0.65	0.8	0.11	0.81	0.18	0.83	0.02	0	0.02	0.46	0.07	0.02	0.05

Les modélisations du fond géochimique les plus significatives à partir des horizons profonds et sans découpage en classe (Figure IV-15) sont observées pour As, Cr, Ni et V ($r^2 > 0,65$). Une meilleure modélisation du fond géochimique peut être obtenue en regroupant les différents profils selon leurs caractéristiques. Deux critères de regroupement ont été envisagés (type de sol et nature du matériau parental), car ils représentent les conditions naturelles de développement des sols, qui sont les seuls paramètres pouvant influencer les concentrations en ETM du fond géochimique. Le Tableau IV-5 présente les corrélations entre éléments majeurs et ETM, obtenues pour les échantillons de profondeur classés en fonction de leur type de sol (6 classes). Les corrélations obtenues pour les échantillons classés par matériau parental ont également été réalisées mais les figures ne sont pas présentées ici (seulement la significativité des régressions).

Dans chaque cas, une régression linéaire simple a été calculée entre chaque ETM et l'élément majeur y étant le plus fortement corrélé, et pour chaque classe (type de sol ou de matériau parental). Al, Fe et Mn sont les éléments majeurs les plus souvent les mieux corrélés avec les concentrations naturelles en ETM. Cela indique une association privilégiée des ETM avec les argiles (Baize, 1997 ; Salminen & Tarvainen, 1997 ; Zhao *et al.*, 2007), et les oxydes et hydroxydes du sol.

Afin de comparer la qualité de modélisation des concentrations des horizons profonds en fonction du type de regroupement réalisé (aucun, par type de sol ou par matériau parental), les coefficients de corrélation des droites modélisées ont été utilisés. Pour chaque groupe, le r^2 cumulé (r^2_{cumul}) a été déterminé, selon l'Equation IV-7 ci-dessous, pour représenter la part de variabilité expliquée par le modèle linéaire.

$$r^2_{\text{cumul}} = \frac{\sum_i (r^2_i \times n_i)}{\sum_i (n_i)} \quad \text{Équation IV-7}$$

Avec i variant entre 1 et le nombre total de classes du groupe (6 pour les types de sol et 5 pour les matériaux parentaux), r^2_i le coefficient de corrélation entre un ETM et l'élément majeur le plus corrélé pour les échantillons de profondeur des profils de la classe i , et n_i le nombre d'échantillons de profondeur de la classe i .

Les r^2_{cumul} calculés pour les types de sol et les matériaux parentaux sont comparés entre eux et au r^2 déterminé sans séparer les échantillons en différentes classes (groupe « Tous », voir Tableau IV-6). La sélection de la régression linéaire représentant le mieux les données, revient ainsi à sélectionner le r^2_{cumul} le plus élevé pour chaque ETM (indiqué en gras sur le Tableau IV-6). Les r^2_{cumul} sont systématiquement plus élevés que les r^2 « Tous »,

indiquant que les régressions réalisées en séparant les échantillons en classes représentent mieux les données que la modélisation globale des échantillons. De plus, la séparation des échantillons en fonction du type de sol est plus efficace que celle basée sur la différence de matériaux parentaux (r^2_{cumul} Type sol supérieur à r^2_{cumul} Mat. par. Dans la plupart des cas). Nous retiendrons donc, pour la suite des estimations, la modélisation du fond géochimique basée sur la séparation des échantillons en fonction du type de sol.

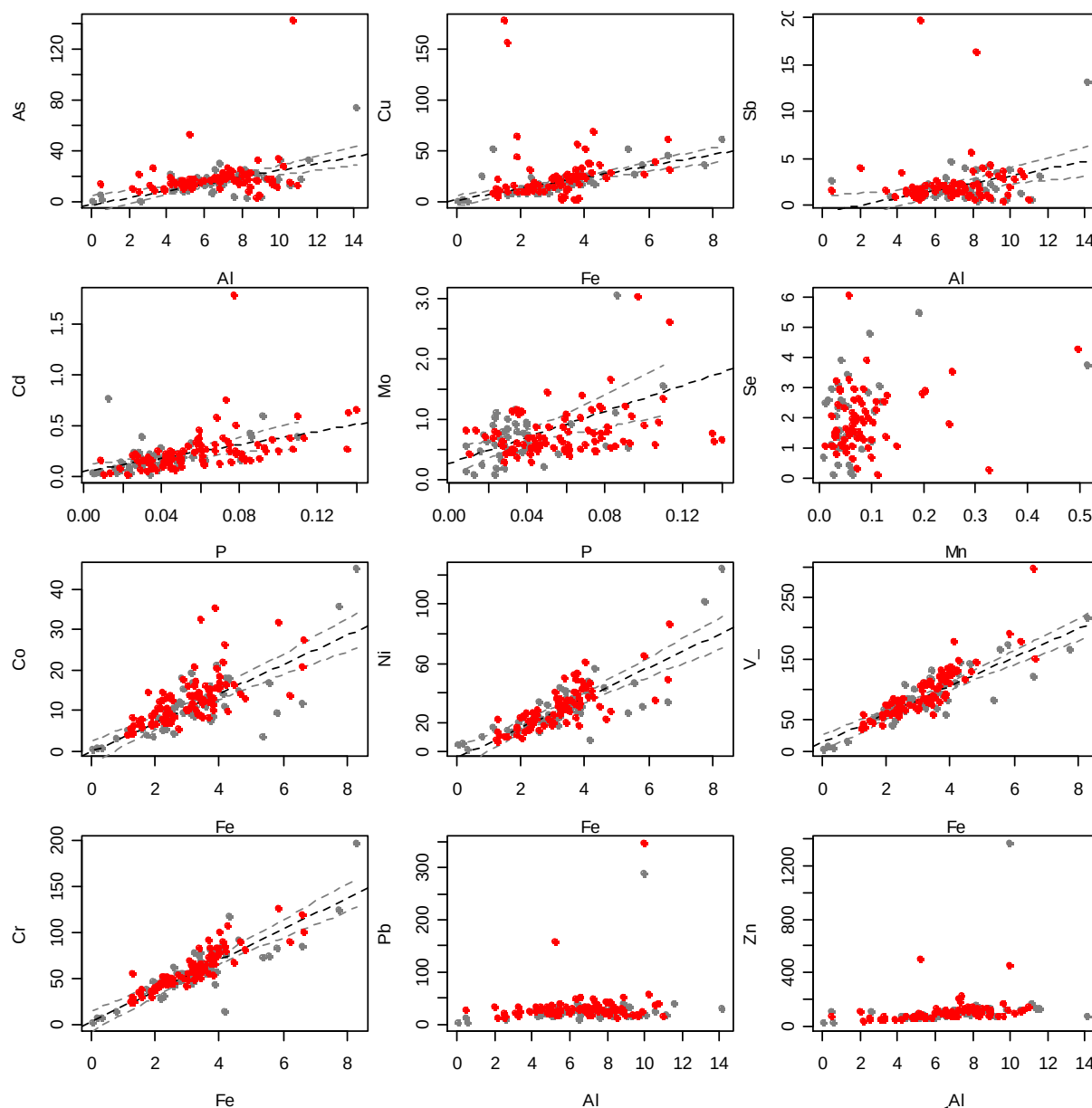


Figure IV-15 Régressions linéaires simples entre les concentrations en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et en élément majeur (%) présentant la plus forte corrélation, pour les 57 échantillons profonds des profils RMQS (sans classement par type de sol ou de matériau parental). La droite en pointillés noirs représente la droite de régression, les courbes en pointillés gris représentent l'intervalle de confiance à 95% et les points gris représentent les échantillons de profondeur utilisés pour réaliser les régressions. Les autres points (surface et horizons intermédiaires) sont indiqués en rouge.

Tableau IV-6 Coefficients de corrélation cumulés (r^2_{cumul}) pour les différentes classes de type de sol et de matériaux parentaux, comparés aux r^2 totaux (voir texte pour explications). Pour chaque ETM, le r^2 le plus élevé est indiqué en gras.

	r^2_{cumul} Mat. par.	r^2_{cumul} Type sol	r^2 Tous
As	0.56	0.59	0.41
Cd	0.51	0.45	0.25
Co	0.82	0.83	0.6
Cr	0.72	0.81	0.72
Cu	0.69	0.68	0.52
Mo	0.37	0.57	0.25
Ni	0.83	0.79	0.66
Pb	0.46	0.56	0.07
Sb	0.49	0.46	0.2
Se	0.33	0.48	0.15
V	0.76	0.82	0.77
Zn	0.53	0.57	0.06

Plus de 40% de la variabilité des données sont toujours expliqués par la modélisation du fond géochimique. Les meilleures représentations sont observées pour Co, Cr et V, pour lesquels plus de 80% de la variabilité sont expliqués par le modèle. Au contraire, Cd, Sb et Se sont les éléments les moins bien modélisés, avec moins de 50% de la variabilité expliquée.

Les statistiques des différentes valeurs des $\%ETM_{\text{anthr}}$ calculées en utilisant des régressions linéaires simples sont présentées par le Tableau IV-7 pour les échantillons regroupés par type de sol. Ces statistiques représentent les valeurs de $\%ETM_{\text{anthr}}$ déterminées pour 148 échantillons (toutes profondeurs comprises) et les 12 ETM étudiés. L'estimation de cette grandeur n'a pas été possible dans 170 cas, souvent en raison de concentrations en ETM inférieures à la limite de détection. Les $\%ETM_{\text{anthr}}$ ont été considérés comme nuls dans 791 cas, dont 1/3 seulement concernent des horizons de surface.

Tableau IV-7 Statistiques des pourcentages d'ETM anthropiques calculés par régression simple avec un élément majeur (choisi d'après le Tableau IV-5). Les $\%ETM_{\text{anthr}}$ déterminés en classant les échantillons par type de sol sont présentés. Le nombre total de valeurs égales à zéro, supérieures à zéro ou non déterminées est le suivant : $\%ETM_{\text{anthr}}=0$: 791 ; >0 : 815 ; NA : 170

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 ^{er} Quartile	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Médiane	0	10,4	0	0	6,8	0	3,3	1,5	0	8,1	2	1,8
Moyenne	11	18,5	9,5	7,4	17	11,9	10,8	11,4	10,4	26,9	8,3	12,1
3 ^{ème} Quartile	13,7	30,9	11,9	10,1	23,4	20	16,9	13,8	15,8	44,6	12,3	14,8
Max	100	79,9	100	51,6	100	82,7	100	100	100	100	100	100
Non Renseigné	18	5	1	15	17	14	10	3	23	43	16	5

Le nombre de %ETM_{anthr} élevés associé aux différents ETM, est présenté par la Figure IV-16. La plupart des ETM présentent au moins un échantillon avec un %ETM_{anthr} supérieur à 50%, et tous à l'exception de Cd, Cr et Mo présentent au moins un %ETM_{anthr} supérieur à 80%. La majorité des %ETM_{anthr} supérieurs à 50 sont inférieurs à 80, dénotant une pollution modérée pour ces échantillons. Un nombre important d'échantillons présentent néanmoins un enrichissement en Se, mais ce constat doit être relativisé par la significativité faible de la modélisation des concentrations naturelles pour cet élément. Cela entraîne des incertitudes importantes sur l'estimation finale de la contribution anthropique en Se.

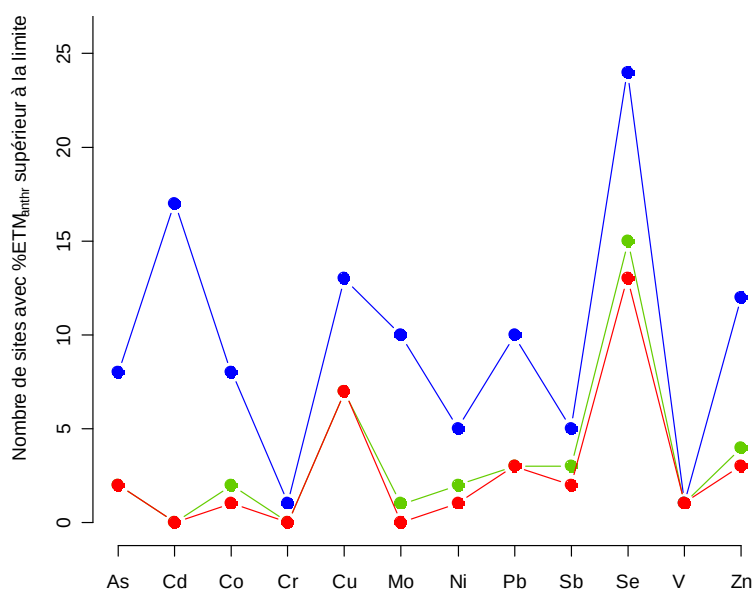


Figure IV-16 Nombre d'échantillons pour lesquels le %ETM_{anthr} dépasse 50% (bleu), 80% (vert) et 90% (rouge). Les estimation des %ETM_{anthr} sont basées sur la modélisation du fond géochimique grâce à des régressions linéaires simples avec des éléments majeurs

Cu, Pb et Zn présentent également un nombre important d'échantillons avec un %ETM_{anthr} supérieur à 90%. Une analyse détaillée devrait permettre de comprendre la raison de ces niveaux de contamination apparemment très élevés (Chapitre IV - IV). La part d'ETM anthropique associée à chaque échantillon est présentée en annexe XIII.

L'utilisation des régressions linéaires simples avec un élément majeur permet de modéliser le fond géochimique de Co, Cr, Ni, V et Zn avec une fiabilité équivalente entre Auradé et le RMQS. Cela montre que l'hétérogénéité des échantillons est en partie corrigée par leur classement en fonction du type de sol.

Conclusions intermédiaires : estimation de la contribution anthropique par régression linéaire simple avec un élément majeur

- ⇒ Le nombre et la variété d'échantillons étant suffisants, une modélisation du fond géochimique a pu être réalisée pour chaque type de sol RMQS, afin de prendre en compte l'effet des facteurs géologiques et climatiques sur les concentrations naturelles
 - ⇒ Le fond géochimique en ETM est généralement bien modélisé sauf dans le cas de Cd et Se pour Auradé et de Cd, Sb et Se pour le RMQS
 - ⇒ Les éléments majeurs les plus corrélés avec les concentrations naturelles en ETM sont Fe et Al pour Auradé et Al, Fe et Mn pour le RMQS
 - ⇒ La grande majorité des échantillons présente un enrichissement très faible en ETM, à l'exception peut-être de certaines contaminations en Mo à Auradé (38% des échantillons sont enrichis à plus de 50%) et en Cd (11% des échantillons), Cu (9% des échantillons), Zn (8% des échantillons) et Pb (7% des échantillons) pour les sols du RMQS
-

II.4 - Modélisation des teneurs naturelles en ETM par régression linéaire multiple

II.4.A - Principe général

L'estimation des concentrations naturelles en ETM peut être améliorée par l'utilisation simultanée de plusieurs variables explicatives (Roach, 2005 ; Zhao *et al.*, 2007). Le fond géochimique est estimé avec une précision accrue, par l'utilisation des concentrations en plusieurs éléments majeurs et des paramètres pédologiques par rapport à l'emploi d'une seule variable (cas des FE et des régressions linéaires simples).

Cette méthode est souvent employée pour diagnostiquer des concentrations en ETM anormales dans les sédiments lacustres (Donoghue *et al.*, 1998 ; Doherty *et al.*, 2000 ; Roach, 2005), et dans une moindre mesure dans le cas des sols (Schug *et al.*, 1999). Elle peut être adaptée aux sols, en basant la modélisation des concentrations naturelles en ETM sur les échantillons d'horizons profonds, considérés comme non contaminés. Les concentrations en ETM théoriques sont déterminées grâce à ce modèle pour les autres échantillons (surface et mi-profondeur) et sont comparées aux concentrations réelles afin de déterminer l'importance d'une éventuelle contamination.

La détermination d'un modèle optimal des concentrations naturelles en ETM passe par la sélection des variables les plus pertinentes. La méthode envisagée pour sélectionner les variables à intégrer dans les régressions linéaires multiples emploie un indicateur de la qualité du modèle. Le Cp de Mallow a été sélectionné parmi différents indicateurs car il est facile à estimer (Equation I-8) et fortement lié à d'autres indicateurs (Faraway, 2002) couramment utilisés (R^2 ajusté, par exemple). Il permet d'estimer le nombre optimal de variables à inclure dans la régression linéaire multiple afin de ne pas surcharger le modèle tout en représentant la variabilité des données de manière pertinente. Un modèle adapté présente un Cp proche du nombre de variables utilisées pour construire le modèle (p).

$$C_p = \frac{RSS_p}{\hat{\sigma}^2} + 2p - n$$

Équation IV-8

Avec p = nombre de variables utilisées dans la régression linéaire multiple, n = nombre d'échantillons, RSS = Somme des carrés des écarts, et $\hat{\sigma}$ l'écart type du modèle complet (comprenant le maximum de variables explicatives).

De manière générale, la sélection des variables explicatives réalisée en utilisant le C_p de Mallows permet la construction de modèles plus efficaces. Les modèles les mieux adaptés sont ceux présentant les meilleurs r^2 . Des modèles plus complexes (*i.e.* avec un plus grand nombre de paramètres, p) n'ont été choisis que si la valeur de C_p/p pour le modèle à p variables est supérieure à celle d'un modèle à $p+1$ variables ($C_{p+1} / p+1$).

Cette méthode a donc été privilégiée, mais dans certains cas elle n'a pas pu être appliquée en raison d'un nombre insuffisant de données en regard du nombre maximal de variables à disposition. Les variables présentant la plus forte corrélation avec les concentrations en ETM ont alors été sélectionnées.

Les paragraphes suivants détaillent l'application de la modélisation des concentrations naturelles en ETM par régression linéaire multiple, dans le cas des 3 jeux de données à disposition (Tableau IV-8).

Tableau IV-8 Caractéristiques des 3 jeux de données utilisés pour estimer la contribution anthropique par régression linéaire multiple.

Type	Nature des échantillons	Prise en compte du type de sol	Référence naturelle	Variables explicatives
Bassin versant d'Auradé	Profils complets (n=38)	Non	Horizons profonds (n=10)	Majeurs et paramètres pédo
Profils RMQS	Profils complets et couples d'échantillons profondeur/surface (n=148)	Oui	Horizons profonds (n=57)	Majeurs
Echantillons composites RMQS	Echantillons composites de surface (jusqu'à 50cm) (n=128)	Oui	Echantillons non contaminés (n variable)	Majeurs et paramètres pédo

Ces 3 sources de données permettent d'estimer les concentrations naturelles en ETM, et par conséquent les éventuels apports anthropiques, dans des situations contrastées, avec des données de base et un échantillonnage variables. L'utilisation comme référence naturelle des horizons profonds ou des échantillons de surface non contaminés, l'influence du nombre de variables disponibles et l'importance du type de sol peuvent ainsi être éprouvées.

II.4.B - Sols du bassin versant d'Auradé

Sélection des variables pour la régression

Les concentrations naturelles en ETM ont été expliquées par celles en éléments majeurs totaux et échangeables et par les valeurs des variables pédologiques, dans les horizons profonds des 10 profils réalisés sur le bassin versant d'Auradé. Une à 4 variables ont

été retenues, en privilégiant une valeur faible pour le Cp (Tableau IV-9). Ces variables ont ensuite été utilisées pour réaliser des régressions linéaires multiples, dont la qualité est indiquée par le coefficient de détermination (toujours supérieur à 0,9 dans ce cas) et la statistique P (toujours inférieure à 0,001).

Tableau IV-9 Variables retenues pour expliquer la répartition des ETM dans les horizons profonds des profils d'Auradé. Indication de la qualité des régressions entre valeurs prédites et observées (r^2 et P), du nombre d'échantillons utilisés (n), du nombre de paramètres inclus dans la régression (p, y compris l'ordonnée à l'origine) et de la valeur du Cp de Mallow pour ce groupe de variables. La signification des sigles pour les variables est disponible dans la liste des abréviations, mais rappelons ici les principales : A=Argiles, LF=Limons fins, ETM_{ech}=ETM échangeable.

ETM	r^2	P	n	p	Cp	Variables			
As	0,991	<0,001	10	5	2,2	CEC	Al	Al _{ech}	Na _{ech}
Cd	0,903	<0,001	10	5	4,22	Na	Ca _{ech}	LF	Mn
Co	0,974	<0,001	10	5	3,92	Al	Al _{ech}	A	Mg
Cr	0,988	<0,001	10	5	5,77	Fe	CEC	A	Mg
Cu	0,973	<0,001	10	5	16,23	Fe	CEC	Al _{ech}	Mg
Mo	0,912	<0,001	10	4	1,88	Fe	CEC	P	
Ni	0,933	<0,001	10	5	20,7	CEC	Al _{ech}	Al	C/N
Pb	0,950	<0,001	10	3	0,09	A	Al		
Sb	0,959	<0,001	10	5	233,96	Al	CEC	Al _{ech}	Na _{ech}
Se	0,984	<0,001	9	5	29,8	Al _{ech}	P	CEC	Mn
V	0,988	<0,001	10	5	5,4	Fe	Al	Al _{ech}	Mg
Zn	0,990	<0,001	10	5	618,55	Fe	CEC	A	Mg

De manière générale, les régressions linéaires multiples réalisées sur la base des variables sélectionnées sont très bien corrélées aux valeurs observées. La qualité des modélisations est donc bien supérieure à ce qui est obtenu par régression linéaire simple. Bien que tous les r^2 soient supérieurs à 0,9, on remarque (Tableau IV-9) une adéquation moins bonne pour Cd ($r^2=0,903$) et Mo ($r^2=0,912$). Les valeurs de Cp sont peu élevées (proches ou inférieures à p) pour la majorité des modèles. On note cependant un Cp très élevé pour Sb et Zn, indiquant que le modèle pourrait être amélioré par l'ajout de variables explicatives supplémentaires (la part de variabilité non expliquée par le modèle à 4 variables est supérieure à celle d'un modèle plus complexe). Cependant, la valeur élevée du coefficient de détermination (r^2) indique que la qualité de la prédiction est très élevée, même avec seulement 4 variables.

Les variables ayant été le plus souvent retenues sont CEC, Al, Al_{ech}, Fe, Mg et teneur en argile. Ces paramètres apparaissent les plus appropriés pour expliquer la concentration des différents ETM étudiés dans les horizons profonds des profils de sols à caractère argileux et

carbonaté. Ils ont souvent été utilisés, un à un, pour expliquer la répartition des ETM, mais aucune référence les utilisant de manière combinée n'a été rencontrée. Seul Zhao *et al.* (2007) utilisent une combinaison de Fe et Al pour modéliser les teneurs naturelles en Co, Cr et Ni.

Discrimination des échantillons potentiellement impactés

La modélisation des teneurs naturelles en ETM dans les horizons profonds des profils d'Auradé permet de déterminer les concentrations théoriques qui devraient être observées dans les horizons supérieurs. Une estimation de la proportion d'ETM d'origine non naturelle peut ainsi être réalisée (Figure IV-17). La plupart des échantillons contenant plus de 50% d'un ETM d'origine non naturelle sont des horizons de surface. Cette observation est en adéquation avec les processus de contamination des sols agricoles, qui concernent principalement les couches de sols supérieures. Plusieurs échantillons présentent des anomalies importantes pour As (13% des échantillons), Cd (16%), Mo (5%), Ni (19%) et Sb (8%). La méthode de modélisation du fond géochimique employée ici, désigne donc ces éléments comme les plus sensibles à une contamination anthropique.

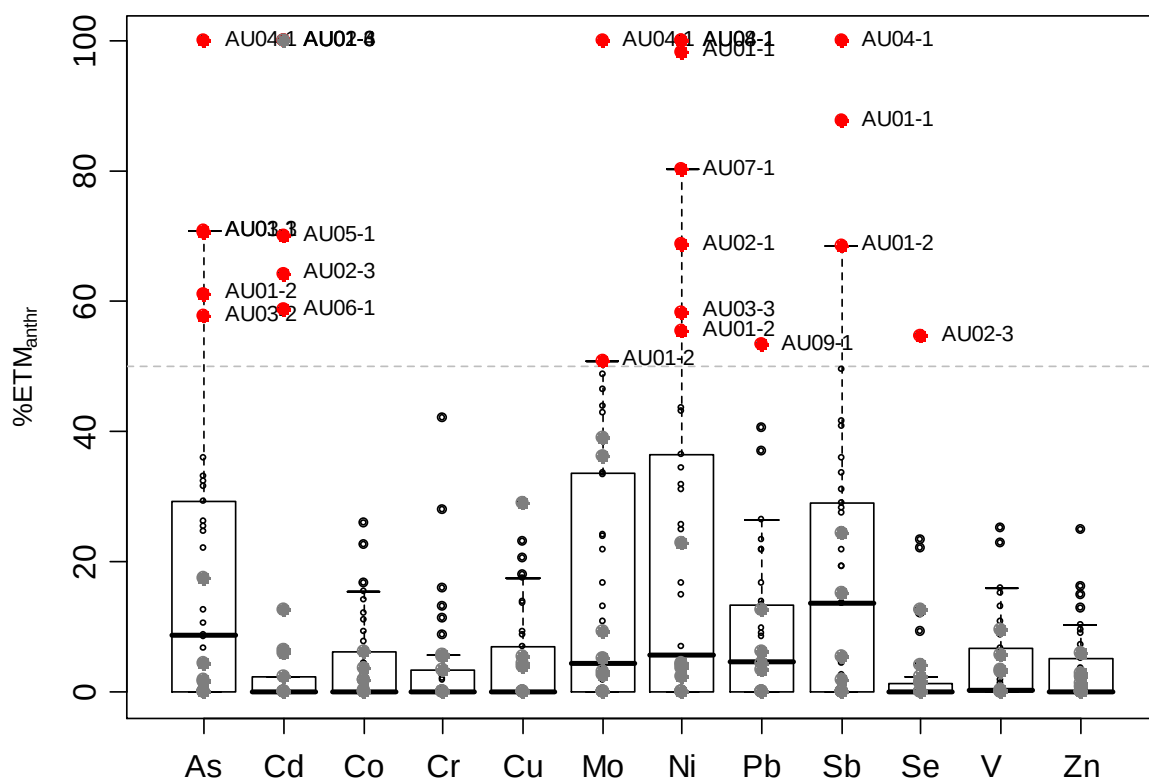


Figure IV-17 Proportions d'ETM anormales, pour les échantillons d'Auradé, estimées par régression linéaire multiple. Les échantillons de profondeur, utilisés pour la modélisation du fond géochimique sont indiqués en gris. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.

II.4.C - Modélisation du fond géochimique par régression linéaire multiple pour différents types de sol : profils de sols du RMQS

La modélisation des concentrations en ETM du fond géochimique par régression linéaire multiple a pu également être appliquée aux profils de sol provenant du RMQS. Les concentrations naturelles en ETM observées dans les horizons profonds ont été modélisées par les concentrations en éléments majeurs (analyse des paramètres pédologiques en cours). La diversité des sols représentés a conduit, comme montré précédemment, à une scission des données disponibles en fonction du type de sol.

Sélection des variables explicatives

A l'instar de la modélisation du fond géochimique basée sur une régression linéaire simple avec un élément majeur (voir § Chapitre IV – II.3.B), les échantillons de profondeur ont été séparés en plusieurs groupes en fonction de leur type de sol. La sélection du meilleur modèle de régression linéaire multiple a été réalisée pour chaque couple ETM / type de sol, en utilisant le Cp de Mallow, ou le meilleur coefficient de corrélation si la détermination du Cp n'est pas possible (2 cas).

Le Tableau IV-10 présente les variables sélectionnées pour chaque ETM et chaque type de sol. Une à 4 variables ont été sélectionnées dans chaque cas. Le nombre limité d'échantillons dans chaque groupe représente la principale contrainte pour la sélection des variables. Dans certains cas, l'ensemble des variables n'a pas pu être utilisé pour la détermination du Cp et seulement les $p_{\max}$ variables (voir Tableau IV-10) les plus corrélées ont été employées.

La grande majorité des modèles déterminés présentent un coefficient de détermination supérieur ou égal à 0,7. Seuls Cd pour la classe de sols « Autres », As et Cu pour les Calcosols, et Mo pour les Brunisols et Luvisols ont des r^2 plus faibles. Ces modèles à r^2 faible présentent généralement la particularité d'être des régressions linéaires simples car les modèles plus complexes (avec plus de variables) ne permettent pas d'augmenter sensiblement la part de variabilité expliquée. La probabilité P (non présentée dans le tableau), associée à chaque modèle est inférieure à 0,001 pour la grande majorité des cas (70%), et supérieure à 0.05 pour 3 cas seulement (As/Calcosol ; Cd/Autre et Pb/Calcisol).

Tableau IV-10 Variables sélectionnées et méthode de sélection (Cp ou r²), pour chaque ETM et groupe de type de sol pour les échantillons de profondeur des profils RMQS. p_{max} = nombre de variable soumises pour la méthode Cp, r² = coefficient de détermination, n= nombre d'échantillons utilisés, p = nombre de variables retenues (y compris ordonnée à l'origine),

ETM	Groupe	Meth	p _{max}	r ²	n	p	Cp	Variables
As	Autre	Cp	5	0.806	10	3	0.9	Ca Mn
As	Brunisol	Cp	5	0.824	10	4	2.95	Fe Na Mg
As	Calcosol	Cp	2	0.989	4	3	3	Fe Al
As	Calcosol	Cp	5	0.243	9	2	-0.59	Mn
As	Luvisol	Cp	5	0.846	10	3	2.29	Mn Na
As	Rankosol	Cp	5	0.895	7	3	1.17	Al Mg
Cd	Autre	Cp	5	0.511	9	5	5.02	Mn Mg Na P
Cd	Brunisol	Cp	5	0.778	12	4	2.31	P Mg Ca
Cd	Calcosol	Cp	3	0.906	5	3	2.01	Mg P
Cd	Calcosol	Cp	5	0.788	12	3	0.29	P Al
Cd	Luvisol	Cp	5	0.966	8	5	4.48	Mn Fe P Al
Cd	Rankosol	Cp	4	0.879	6	4	3.21	P Na Ca
Co	Autre	Cp	5	0.988	10	3	0.79	Fe Mg
Co	Brunisol	Cp	5	0.95	13	4	3.22	Mn Mg Fe
Co	Calcosol	Cp	3	0.93	5	3	2.06	Mn Fe
Co	Calcosol	Cp	5	0.806	12	2	1.07	Fe
Co	Luvisol	Cp	5	0.941	10	5	6.05	Mn Fe P Mg
Co	Rankosol	Cp	5	0.973	7	5	4.2	Mg P Ca Na
Cr	Autre	Cp	5	1	8	5	4.38	Fe P Mn Mg
Cr	Brunisol	Cp	5	0.941	12	4	2.26	Mg Fe Ca
Cr	Calcosol	Cp	3	1	5	4	4	Al Fe Mn
Cr	Calcosol	Cp	5	0.912	9	4	2.01	Fe P Mg
Cr	Luvisol	Cp	5	0.986	8	5	5.35	Al Mg Fe Ca
Cr	Rankosol	Cp	5	0.95	7	4	2.35	Al Ca P
Cu	Autre	Cp	5	0.985	10	5	4.11	Al Ca P Mg
Cu	Brunisol	Cp	5	0.974	12	4	2.87	Fe Mg Mn
Cu	Calcosol	Cp	3	0.97	5	3	2.38	P Fe
Cu	Calcosol	Cp	5	0.664	12	4	3.14	Fe Al P
Cu	Luvisol	Cp	5	0.863	10	2	-0.71	Fe
Cu	Rankosol	Cp	5	0.935	7	5	4.15	Fe Mn P Mg
Mo	Autre	Cp	5	0.999	7	5	5.42	Fe P Al Mg
Mo	Brunisol	Cp	5	0.678	11	4	2.19	Na Al Mn
Mo	Calcosol	Cp	3	0.882	5	3	2.37	Mn P
Mo	Calcosol	Cp	5	0.859	10	5	4.66	Mn Mg Fe Al
Mo	Luvisol	Cp	5	0.67	9	4	2.65	Mg Mn Al
Mo	Rankosol	Cp	4	0.916	6	2	0.81	Na
Ni	Autre	Cp	5	0.988	10	4	2.77	Fe Mn Mg

Ni	Brunisol	Cp	5	0.936	12	4	2.28	Mg Mn Fe
Ni	Calcosol	Cp	3	0.989	5	3	2.03	Fe P
Ni	Calcosol	Cp	5	0.743	12	2	-0.48	Fe
Ni	Luvisol	Cp	5	0.968	8	3	1.09	Fe Mg
Ni	Rankosol	Cp	5	0.974	7	4	2.89	Ca Al Mg
Pb	Autre	Cp	5	0.841	9	5	12.22	Al Mn Na P
Pb	Brunisol	Cp	5	0.768	12	4	2.46	P Mn Mg
Pb	Calcosol	Cp	3	0.711	5	2	0.57	Mn
Pb	Calcosol	Cp	5	0.92	10	4	3.03	Mn Mg Al
Pb	Luvisol	Cp	5	0.839	10	3	1.76	Mn P
Pb	Rankosol	Cp	5	0.992	7	5	4.05	Mg P Fe Mn
Sb	Autre	Cp	4	0.986	6	5	5	Mn Na P Fe
Sb	Brunisol	Cp	5	0.804	10	3	1.54	Fe Ca
Sb	Calcosol	Cp	3	0.814	5	3	2	Na Al
Sb	Calcosol	Cp	5	0.707	11	3	1.23	Mg Fe
Sb	Luvisol	Cp	5	0.907	9	4	2.03	Mn Ca P
Sb	Rankosol	Cp	4	0.92	6	3	1.01	Mg Fe
Se	Autre	Cp	5	0.95	8	3	1.46	P Fe
Se	Brunisol	Cp	5	0.886	8	3	0.63	Al Mn
Se	Calcosol	r ²	-	-	5	4	r ₁₂ ^{1/2}	Al Ca Fe Mn
Se	Calcosol	Cp	5	0.793	9	4	2.51	P Fe Ca
Se	Luvisol	Cp	4	0.79	6	4	3	P Na Mg
Se	Rankosol	r ²	-	-	7	4	r ₁₂ ^{1/2}	Al Mg Na P
V	Autre	Cp	5	0.975	8	5	7.71	Fe Ca P Mg
V	Brunisol	Cp	5	0.941	12	5	4.37	Fe Al Mg Ca
V	Calcosol	Cp	3	0.995	5	4	4	Al Fe P
V	Calcosol	Cp	5	0.873	9	3	1.14	Fe P
V	Luvisol	Cp	5	0.981	8	4	3.21	Al Mg Ca
V	Rankosol	Cp	5	0.934	7	4	2.66	Fe P Na
Zn	Autre	Cp	5	0.954	10	5	5.55	Al Ca Fe Mg
Zn	Brunisol	Cp	5	0.696	12	2	-0.79	Fe
Zn	Calcosol	Cp	3	0.857	5	3	2.01	P Fe
Zn	Calcosol	Cp	5	0.8	11	4	2.54	Al Fe Mg
Zn	Luvisol	Cp	5	0.967	10	3	0.46	P Ca
Zn	Rankosol	Cp	5	0.747	7	3	1.7	Mn Mg

Les variables les plus souvent employées, sont Fe, Mg et P. Fe est employé dans plus de 80% des cas (en adéquation avec la bibliographie, par exemple Hamon *et al.*, 2004) pour modéliser les concentrations naturelles en Co, Cr, Cu, Ni, Sb et V, et 2 fois sur 3 pour Zn. Mg est utilisé 2 fois sur 3 pour modéliser Co, Cr et Ni. P est systématiquement utilisé pour modéliser Cd, et 2 fois sur 3 pour Cu, Pb, Se et V. Al est moins souvent employé (au maximum 2 fois sur 3 pour Mo), contrairement à ce qui peut être rencontré dans la bibliographie, dans le cas de sédiments de plaine d'inondation (Vijver *et al.*, 2008).

La significativité des modélisations réalisées par type de sol est conservée après regroupement des échantillons (Tableau IV-11). La plupart des concentrations naturelles en ETM dans les horizons de profondeur sont modélisées avec une fiabilité proche de 90%, à l'exception de Cd et As. La significativité de la modélisation des concentrations en Cd augmente cependant très nettement lorsqu'on ne tient pas compte des échantillons appartenant à la classe de sol « Autres », pour atteindre $r^2 = 0.889$, avec $P < 0,001$, pour 43 échantillons. Cette observation est à relier avec la mauvaise qualité de la modélisation des concentrations en Cd dans les horizons profonds des sols « Autre » évoqué précédemment (Tableau IV-10).

Tableau IV-11 Significativité des modélisations des teneurs naturelles en ETM, après regroupement des différents types de sol.

ETM	r^2	P	n
As	0.867	<0,001	50
Cd	0.769	<0,001	53
Co	0.956	<0,001	57
Cr	0.965	<0,001	49
Cu	0.962	<0,001	56
Mo	0.892	<0,001	48
Ni	0.946	<0,001	54
Pb	0.858	<0,001	54
Sb	0.924	<0,001	47
Se	0.900	<0,001	36
V	0.958	<0,001	49
Zn	0.954	<0,001	55

La qualité de la modélisation des concentrations naturelles en ETM dans les horizons profonds est très supérieure à ce qui était obtenu par régression linéaire simple, puisque 90% de la variabilité des concentrations naturelles observées sont représentés.

Discrimination des échantillons potentiellement impactés

La modélisation des concentrations naturelles en ETM dans les horizons profonds des profils d'Auradé permet de déterminer les concentrations théoriques qui devraient être

observées dans les horizons supérieurs. Une estimation de la proportion d'ETM d'origine non naturelle peut ainsi être réalisée (Figure IV-18). La plupart des échantillons contenant plus de 50% d'au moins un ETM d'origine non naturelle sont des horizons de surface (plus de 70% d'horizons 1 et près de 10% d'horizons 2).

Environ 36% des échantillons de Calcosol présentent au moins un enrichissement supérieur à 50% pour au moins un ETM, alors que les autres types de sols présentent davantage d'échantillons avec ces caractéristiques (47, 62 et 100% respectivement pour les Luvisols, Brunisols et Calcisols (5 échantillons seulement)).

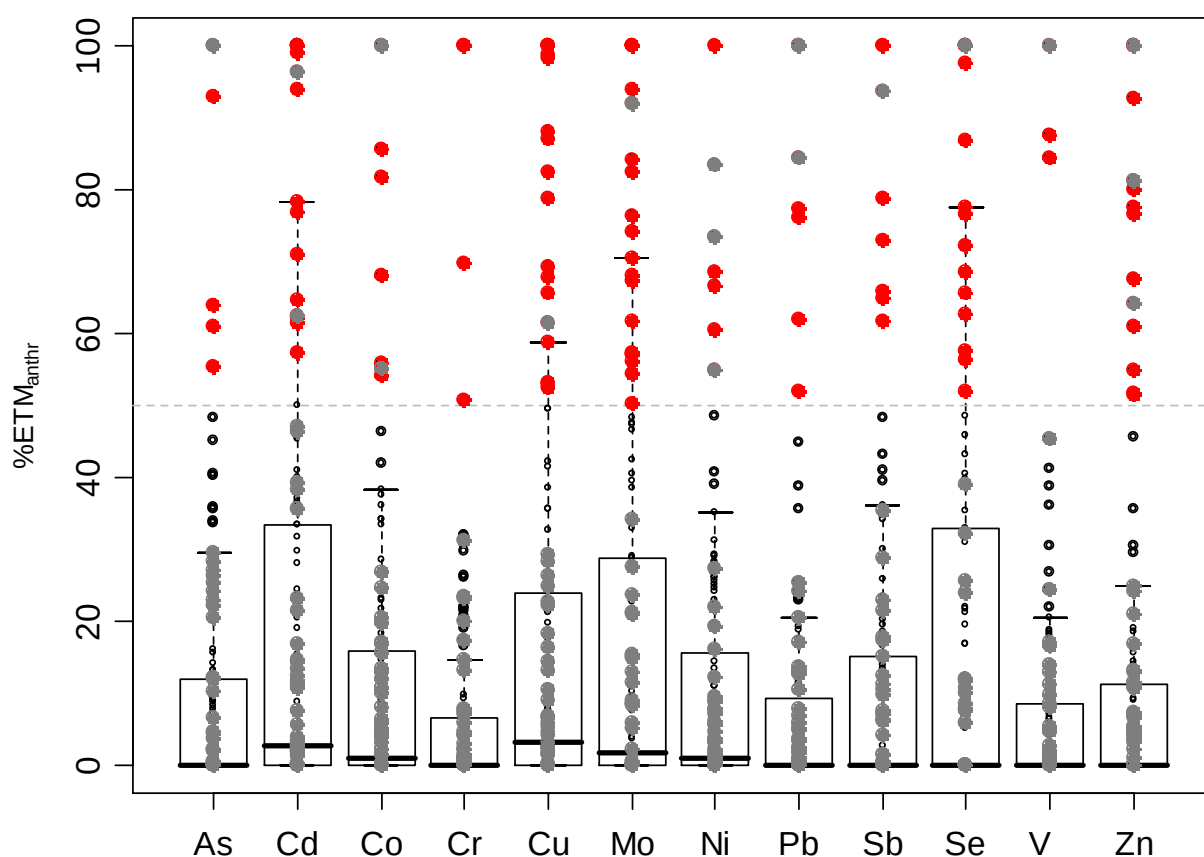


Figure IV-18 Proportion d'ETM provenant d'une origine anthropique, pour les échantillons des profils RMQS, estimées par régression linéaire multiple. Les échantillons de profondeur, utilisés pour la modélisation du fond géochimique sont indiqués en gris. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.

Plusieurs échantillons de profondeur (13), utilisés pour modéliser les concentrations naturelles en ETM se retrouvent au dessus de la limite des 50% d'élément d'origine anthropique sur la Figure IV-18. La plupart d'entre eux appartiennent à la classe « Autre » (7), ce qui peut expliquer la faible significativité de la modélisation des ETM qu'ils contiennent. De plus, 2 autres échantillons utilisés comme horizon profond sont en réalité de

la roche peu altérée provenant d'un Rankosol. Les associations entre les ETM et les éléments majeurs doivent donc être différentes en fonction du milieu considéré (sol, roche altérée ou roche dure). Enfin, les 4 échantillons restants contiennent de très faibles concentrations en ETM, et un écart minime avec la modélisation du fond géochimique entraîne une variation forte de la contribution anthropique si elle est estimée en pourcent de la concentration totale.

Comme avec les méthodes présentées précédemment, le nombre d'échantillons présentant un enrichissement notable varie fortement avec l'ETM considéré (Figure IV-19). Les plus grands nombres d'enrichissements importants sont notés pour Mo (14% des échantillons avec enrichissement supérieur à 50%), Cu (14%), Cd (13%) et Se (13%). Il faut rappeler que la qualité de la modélisation du fond géochimique est la plus faible pour Cd et Mo. Le nombre d'échantillons pour lesquels la concentration en Se est disponible est plus faible que pour les autres éléments (Tableau IV-10), ce qui affecte la fiabilité de la modélisation du fond géochimique. Le nombre important d'échantillons présentant un enrichissement doit donc être relativisé pour ces métaux.

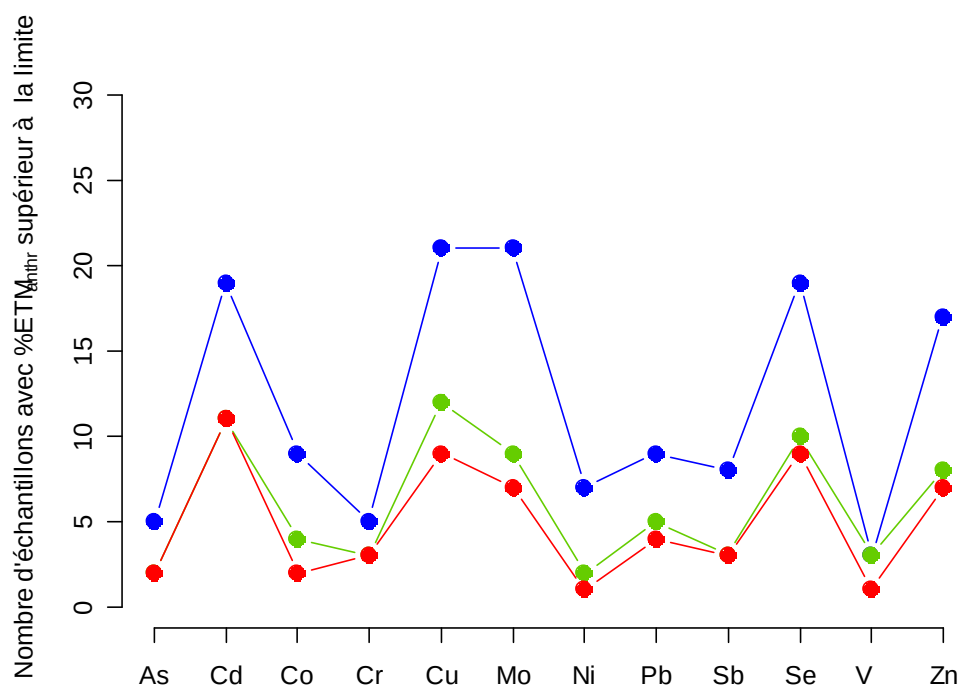


Figure IV-19 Nombre d'échantillons pour lesquels le %ETM_{anthr} dépasse 50% (bleu), 80% (vert) et 90% (rouge). Les estimation des %ETM_{anthr} sont basées sur la modélisation du fond géochimique grâce à des régressions linéaires multiples.

II.4.D - Détermination des teneurs naturelles en ETM en l'absence d'échantillon d'horizon profond : Echantillons composites du RMQS

A la différence des jeux de données utilisés jusqu'à présent, aucun échantillon de profondeur, pour lequel on peut présumer de l'absence de contamination, n'est disponible pour les échantillons composites (surface : 0-30cm et sub-surface : 30-50cm) des sites RMQS. Une méthode a donc été développée pour représenter les concentrations naturelles en ETM de ces échantillons, en n'utilisant que des échantillons de surface potentiellement impactés. L'identification des échantillons présentant des concentrations anormales a d'abord été nécessaire afin d'utiliser les échantillons restant (majoritaires) pour modéliser le fond géochimique par régression linéaire multiple. La démarche envisagée pour mettre en évidence les sites susceptibles de présenter une pollution est la suivante :

- Réalisation d'un modèle de régression linéaire multiple pour l'ensemble des échantillons composites ;
- Identification et élimination des points s'écartant fortement au dessus de la droite théorique (élimination des points avec résidu studentisé supérieur à 2) ;
- Répétition des étapes 1 et 2 jusqu'à ce qu'aucun nouveau point ne soit écarté, ou à défaut 10 fois ;
- Estimation de la contribution anthropique sur les sites sélectionnés, à l'aide de la distance séparant chaque point de la droite théorique.

La sélection des points s'écartant au-dessus de la droite théorique (étape 2) peut être faite en utilisant plusieurs méthodes (cf Tableau IV-12). La difficulté est de choisir une limite fixe entre les points qui seront considérés comme contaminés et ceux qui ne le seront pas. Cette limite doit être statistiquement justifiée.

Tableau IV-12 Méthodes envisagées pour la détermination des points anormalement élevés (i.e. l'échantillon associé est considéré contaminé)

Méthode envisagée	Intérêts	Défauts
Sélection manuelle	Subjectivité → manque potentiel de cohérence des points écartés	Manque de fiabilité / répétabilité Pas d'automatisation possible
Intervalle de confiance à 95%	Justification statistique	Trop de points sont éliminés
Distances de Mahalanobis	Justification statistique	Définition d'un seuil cohérent
Analyse des résidus studentisés et élimination si non compris dans l'intervalle [-2,2]	Justification statistique Nombre de points éliminés semblant cohérent	

Selon l'argumentation du Tableau IV-12, la méthode retenue est celle des résidus studentisés. Le calcul de ces résidus est réalisé sur la base de la différence existant entre un

point mesuré et ce même point estimé par le modèle (écart vertical entre l'ordonnée de chaque point et la droite de régression linéaire). De plus, l'influence de chaque point sur le calcul de la régression globale est prise en compte lors du calcul de ces résidus. Enfin, l'écart à la droite théorique est normalisé, ce qui a permis aux statisticiens de définir un intervalle (-2 à +2) à l'intérieur duquel l'échantillon associé au résidu est considéré comme bien représenté par la droite de régression linéaire (Faraway, 2002). Cette propriété permet de comparer différentes variables entre elles, c'est à dire par exemple différents ETM, en conservant les mêmes valeurs seuil.

Sélection des variables explicatives

A l'instar de la modélisation du fond géochimique à l'aide des échantillons de profondeur, les échantillons composites ont été séparés en plusieurs groupes en fonction de leur type de sol. La sélection du modèle de régression linéaire multiple le mieux adapté a été réalisée pour chaque couple ETM / type de sol, en utilisant le Cp de Mallow.

Un nombre plus important de variables étant disponibles en comparaison du cas précédent (profils du RMQS), 22 paramètres ont été considérés pour être utilisés par les modèles linéaires multiples (éléments majeurs totaux et échangeables, granulométrie, pH, concentrations en matière organique et azote, et CEC). Les ETM analysés ne sont pas exactement les même que pour les cas précédent puisque les concentrations en As et V n'ont pas été mesurées dans les échantillons composites ; seulement 8 ETM seront donc considérés dans cette partie.

Le Tableau IV-13 présente les variables sélectionnées pour chaque ETM et chaque type de sol. Une à 4 variables ont été sélectionnées dans chaque cas en choisissant la combinaison de variable présentant le Cp le plus faible. Le nombre limité d'échantillons pour certains types de sols a conduit à la création d'une classe « Autre » qui comprend les Aluandosols, les Fersialsols, les Lithosols, les Peyrosols, les Rendisols, les Rendosols, les Alocrisols et les Colluviosols. La création de cette classe a permis de disposer d'un nombre suffisant de données dans chaque groupe pour pouvoir appliquer la méthode du Cp. Cependant, dans certains cas, l'ensemble des variables n'a pas pu être utilisé pour la détermination du Cp et seulement les $p_{\max}$ variables (voir Tableau IV-13) les plus corrélées ont été employées.

Tableau IV-13 Variables sélectionnées (méthode de sélection = Cp), pour chaque ETM et groupe de type de sol pour les échantillons composites du RMQS. $p_{\max}$ = nombre de variable soumise pour la méthode Cp, r^2 = coefficient de détermination, n= nombre d'échantillons utilisés, p = nombre de variables retenues (y compris ordonnée à l'origine). La signification des sigles pour les variables est disponible dans la liste des abréviations, mais rappelons ici les principales : A=Argiles, LF=Limons fins, ETM_{ech} =ETM échangeable.

ETM	Groupe	$p_{\max}$	r^2	n	p	Cp	Variables
Cd	Autre	19	0.22	26	5	5.4	Ca_{ech} LG SF Fe
	Brunisol	19	0.78	28	5	27.1	Na A Mg P_2O_5
	Calcisol	14	0.72	16	5	-1.94	Mn Ca Mg_{ech} Fe
	Calcisol	19	0.54	38	5	25.7	Mg P_2O_5 Ca_{ech} CEC
	Fluviosol	6	0.89	9	5	5.24	A Mg_{ech} LF CEC
	Luvisol	19	0.70	26	5	99.4	Na N_{tot} SF Ca
	Rankosol	7	0.52	9	5	1838	M.O. N_{tot} A Na_{ech}
Co	Autre	19	0.84	27	5	24.3	Fe Na Al_{ech} CEC
	Brunisol	19	0.88	28	5	4.91	Fe Mn Al C/N
	Calcisol	14	0.98	16	5	19.2	Fe Al CEC SF
	Calcisol	19	0.45	38	5	53.1	Fe Al CEC Ca
	Fluviosol	6	0.99	8	4	2.05	Mn Na Fe
	Luvisol	19	0.93	25	5	19.9	Fe Al Mn Na_{ech}
	Rankosol	8	0.96	10	5	3.39	Mn Mg Na Al
Cr	Autre	19	0.86	26	5	10.8	Al A Ca Na
	Brunisol	19	0.98	28	5	14.2	Fe Ca Mg SF
	Calcisol	14	0.96	16	5	78.5	Fe Ca SF Al_{ech}
	Calcisol	19	0.91	37	5	37.4	Fe K_{ech} Ca_{ech} CEC
	Fluviosol	5	0.98	7	3	0.56	Fe Mn
	Luvisol	19	0.99	28	5	24.8	Fe C/N SF N_{tot}
	Rankosol	7	0.98	9	5	6.35	Al Mn LF Na
Cu	Autre	19	0.84	26	5	23.6	Mn K_{ech} Al Na
	Brunisol	19	0.27	27	5	18.0	Fe LG Ca_{ech} Mn
	Calcisol	15	0.81	17	3	-3.9	Ca Mn
	Calcisol	19	0.01	40	5	-0.2	Fe Ca_{ech} CEC P_2O_5
	Fluviosol	5	0.86	9	4	3.29	M.O. Mg C/N
	Luvisol	19	0.81	26	2	-6.1	Fe
	Rankosol	7	0.93	9	2	-1.3	Fe
Mo	Autre	19	0.84	25	5	12.3	Mg_{ech} Ca LG K_{ech}
	Brunisol	19	0.80	28	5	7.03	Na Fe Mn Mg
	Calcisol	14	0.91	16	4	-2.3	A LF Na_{ech}
	Calcisol	19	0.59	37	5	5.42	Al_{ech} LF P_2O_5 pH_{eau}
	Fluviosol	6	0.90	8	3	-0.09	Al_{ech} A
	Luvisol	19	0.79	26	5	34.9	Fe SF Al Mg
	Rankosol	8	0.92	10	5	1.53	N_{tot} A LF SF

Ni	Autre	19	0.95	26	5	15.8	Fe	Al	Na	P_2O_5
	Brunisol	19	0.94	28	5	47.7	Fe	Mn	SF	A
	Calcisol	14	0.98	16	5	31.7	Fe	Mg_{ech}	Na	Ca_{ech}
	Calcisol	19	0.86	37	5	38.8	Fe	A	N_{tot}	P_2O_5
	Fluviosol	6	0.95	8	3	0.94	Fe	Mn		
	Luvisol	19	0.98	28	5	36.4	Fe	Mg	C/N	SF
	Rankosol	7	0.95	9	4	0.89	Fe	CEC	Na	
Pb	Autre	19	0.62	25	5	19.8	LF	Al_{ech}	A	M.O.
	Brunisol	19	0.53	27	5	-0.75	SF	LF	Mg	Na
	Calcisol	14	0.88	16	3	-2.6	Fe	N_{tot}		
	Calcisol	19	0.70	38	5	35.9	M.O.	Mn	Fe	C/N
	Fluviosol	6	1.00	9	4	2.29	A	SF	LG	
	Luvisol	19	0.87	26	5	3.1	Mg	Mn	CEC	C/N
	Rankosol	8	0.58	10	5	3.28	Al	Na	A	SF
Zn	Autre	19	0.77	26	5	1.12	Mg	M.O.	Ca	Al_{ech}
	Brunisol	19	0.86	28	5	18.1	Fe	N_{tot}	LF	C/N
	Calcisol	15	0.98	17	5	39.6	N_{tot}	M.O.	Al	Mg_{ech}
	Calcisol	19	0.70	40	5	4.05	Fe	Mg	Mg_{ech}	LG
	Fluviosol	6	1.00	10	3	0.42	Fe	LF		
	Luvisol	19	0.97	26	5	253	Fe	Mg	Mn	P_2O_5
	Rankosol	7	0.90	9	5	116	Fe	Al	SF	Mn

La grande majorité des modèles déterminés présente un coefficient de détermination supérieur à 0,7. Seuls Cd, Co, Cu et Mo pour les Calcosols, Cu et Pb pour les Brunisols, Cd et Pb pour les Rankosols et Cd pour les sols de la classe « Autres » présentent des r^2 plus faibles (La plupart étant tout de même supérieurs à 0,5). La statistique P, associée à chaque modèle est inférieure à 0,001 pour la grande majorité des cas (93%), et supérieure à 0.05 pour 1 cas seulement (Cu/Calcosol).

Tableau IV-14 Nombre d'emploi des différentes variables pour modéliser les teneurs naturelles en ETM en fonction du type d'ETM (a) et du type de sol (b). La signification des sigles pour les variables est disponible dans la liste des abbréviations, mais rappelons ici les principales : A=Argiles, LF=Limons fins, ETM_{ech}=ETM échangeable.

(a)

ETM	Fe	Mn	Mg	LF	A	Al	Ca	Na	CEC	SF	LG	M.O.	Al _{ech}	C/N	Mg _{ech}	N _{tot}	P ₂ O ₅	Ca _{ech}	Na _{ech}	K _{ech}	pH _{eau}	-
Cd	2	1	2	4			2	2	1	1	1	1			2	1	2	2	1			3
Co	6	4	1		1	5	1	3	3				1	1					1			1
Cr	5	2	1	3	1	1	3	2	1	1	1		1	1		1		1		1		2
Cu	3	2	1	1	3		2		1	1	3	2		1	1		1	2				4
Mo	2	2	1		5	1	2		1	3	1	1	2		1		1		1		1	3
Ni	7	2	1	2		1	1	3	1				1	1	1	1	2	1				3
Pb	2	2	4	2	1	1		1	2	2	1	2	1	2		2				1		2
Zn	5	2	4	1	1	3	1			1	1	2	1	1	2	2	1					
Total	32	17	15	13	12	12	12	11	10	9	8	8	7	7	7	7	7	6	3	2	1	18

(b)

Sol	Fe	Mn	Mg	LF	A	Al	Ca	Na	CEC	SF	LG	M.O.	Al _{ech}	C/N	Mg _{ech}	N _{tot}	P ₂ O ₅	Ca _{ech}	Na _{ech}	K _{ech}	pH _{eau}	-
Autre	3	2	1	2	2		4	3	2	1	4	1	3		1		1	1		1		
Brunisol	6	3	3	4	2	1	2	2		2	1		1	2		1	1		1			
Calcisol	5	2		1	2	2	4	1	1	1		1	1		3	2		1	1			4
Calcosol	6	1	2			2	1		4	1	1	1	1	1	1	1	4	3		1	1	
Fluviosol	4	3	4	2	3	1		1		1		1	1	1	1	1						8
Luvisol	6	3	3	3	2	2	1	1	2			1		3	1	2	1		1			
Rankosol	2	3	2	1	1	4		3	1	3	2	3						1				6
Total	32	17	15	13	12	12	12	11	10	9	8	8	7	7	7	7	7	6	3	2	1	18

Les variables les plus souvent employées pour modéliser les concentrations naturelles en ETM sont Fe et Mn (Tableau IV-14). Fe est employé dans plus de 80% des cas pour modéliser les concentrations naturelles en Co et Ni et 2 fois sur 3 pour Cr et Zn. Mn est utilisé plus d'une fois sur 2 pour modéliser les concentrations naturelles en Co. Fe et/ou Mn sont employés dans 70% des cas. L'emploi de Fe et Mn est en accord avec les données de la littérature. Hamon *et al.* 2004 a même envisagé de prédire les concentrations naturelles en ETM sur la base de leurs corrélations avec Fe et Mn, tous types de sols confondus. Dans notre étude, ces 2 éléments majeurs sont peu utilisées pour prédire les concentrations naturelles

dans les Rankosols ou les sols de la classe « Autre ». Il faut rappeler que la classe « Autre » est composée de sols de types hétérogènes pouvant expliquer l'absence de tendance nette pour l'utilisation de Fe.

Les variables liées à la granulométrie sont souvent concernées, et même plus souvent que Fe si on les considère toutes ensemble. L'importance que possède la texture dans la prédiction des concentrations naturelles en ETM suggère que l'on aurait pu utiliser ce facteur pour classer les différents échantillons (à la place du type de sol) comme observé dans d'autres études (Avery, 1980 ; Zhao *et al.*, 2007).

Tableau IV-15 Significativité des modélisations des teneurs naturelles en ETM, après regroupement des différents types de sol par ETM. La significativité des modélisations est indiquée en conservant la classe de sols « Autre » (a), et en supprimant cette classe (b).

(a)	ETM	r ²	P	n	(b)	ETM	R ²	P	n
	Cd	0,561	<0,001	158		Cd	0,724	<0,001	132
	Co	0,811	<0,001	160		Co	0,803	<0,001	132
	Cr	0,948	<0,001	159		Cr	0,972	<0,001	132
	Cu	0,333	<0,001	159		Cu	0,291	<0,001	132
	Mo	0,781	<0,001	159		Mo	0,734	<0,001	133
	Ni	0,953	<0,001	159		Ni	0,952	<0,001	133
	Pb	0,712	<0,001	158		Pb	0,824	<0,001	131
	Zn	0,899	<0,001	161		Zn	0,931	<0,001	133

La significativité des modélisations réalisées par type de sol est conservée après regroupement des échantillons (Tableau IV-15 (a)). Les concentrations naturelles en Cr, Ni et Zn sont modélisées avec une fiabilité supérieure ou égale à 90%. La variabilité des teneurs en Cd et Cu n'est pas modélisée de manière satisfaisante, particulièrement en raison des mauvaises relations mises en évidence pour les Calcosols et Rankosols (pour Cd) et les Calcosols et Brunisols (pour Cu).

La significativité de la modélisation des concentrations en ETM varie peu lorsqu'on ne tient pas compte des échantillons appartenant à la classe de sol « Autres » (Tableau IV-15 (b)). Seule la modélisation des concentrations en Cd augmente nettement pour atteindre $r^2 = 0.72$, avec $P < 0,001$, pour 132 échantillons.

Discrimination des échantillons potentiellement impactés

La modélisation des concentrations naturelles en ETM dans les échantillons composites du RMQS permet de déterminer les concentrations théoriques qui devraient être observées en l'absence de sources non naturelles. Les concentrations théoriques ont été réalisées après regroupement des échantillons par type de sol, en incluant la classe « Autre ».

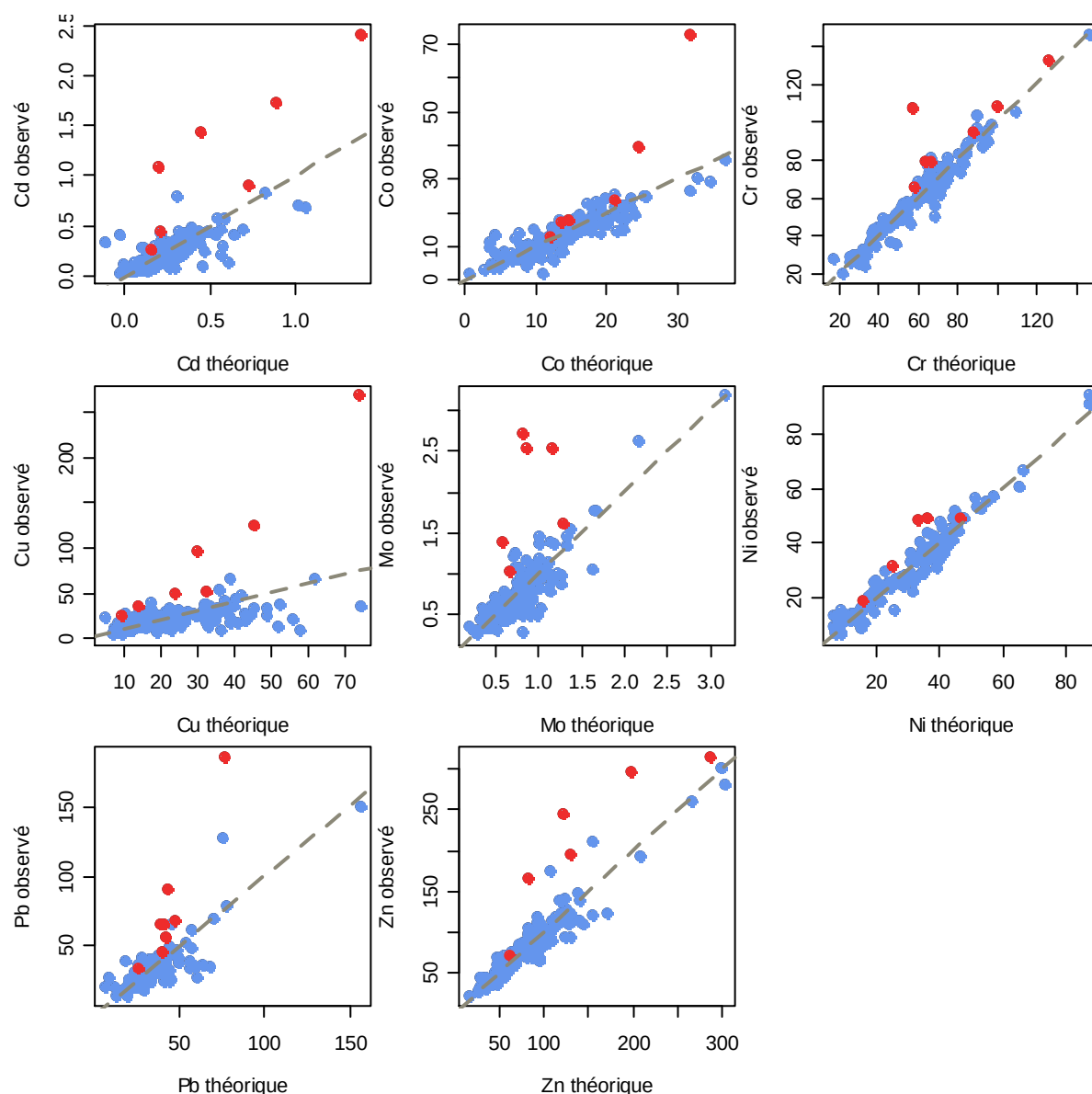


Figure IV-20 Comparaison des concentrations en ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) modélisées par régression linéaire multiple dans les échantillons composites du RMQS avec les concentrations réelles observées ($\mu\text{g.g}^{-1}$). Les échantillons ont été classés par type de sol pour réaliser les régressions. La droite en pointillés représente la première bissectrice du graphe et donc l'adéquation parfaite entre données simulées et observées. Seuls les points en bleu ont été utilisés pour réaliser la modélisation, les points en rouge ayant été écartés (résidus studentisés > 2). La qualité des régressions et le nombre de points utilisés sont présentés par le Tableau IV-15 (a).

Les relations entre les concentrations modélisées et les concentrations réelles sont présentées dans le Tableau IV-15 et dans la Figure IV-20. Les points sont globalement alignés sur la bissectrice de chaque graphe, indiquant une bonne adéquation des valeurs prédites valeurs observées. Cette tendance est confirmée par des r^2 élevés et des statistiques (P) faibles (Tableau IV-15). Les échantillons présentant des concentrations prédites supérieures aux concentrations réelles n'ont pas été employés pour réaliser les régressions linéaires multiples (indiqués en rouge sur la Figure IV-20). Ils correspondent généralement à des échantillons contaminés. Cependant certains d'entre eux sont situés à proximité de la droite 1:1, ne présentant donc qu'un très faible enrichissement par rapport aux concentrations théoriques. Cette observation peut être reliée aux groupes d'échantillons appartenant à un type de sol avec un effectif faible, pour lesquels les résidus studentisés sont élevés bien que les concentrations modélisées soient proches des concentrations mesurées.

Une estimation de la proportion d'ETM d'origine non naturelle peut être réalisée (Figure IV-21). Un nombre équivalent d'échantillons composites 1 (surface, généralement 0 à 30 cm) et de composites 2 (30 à 50 cm) contiennent plus de 50% d'au moins un ETM d'origine non naturelle. L'ensemble de ces échantillons représente plus de 20% du nombre total d'échantillons. La majorité de ces échantillons (10%) présente un enrichissement fort en Cd.

La Figure IV-21 montre que tous les ETM étudiés ne sont pas enrichis fortement (*i.e.* $\%ETM_{anthr} > 50$) dans les échantillons composites. Cd, Co, Cu, Mo et Pb présentent ainsi les nombres les plus important d'échantillons enrichis, alors qu'aucun échantillons ne présente un enrichissement fort en Cr et Zn. Il faut noter que ces derniers éléments sont ceux pour lesquels la significativité des régressions linéaires multiples est la meilleure ($r^2 > 0,9$). Il apparaît ainsi que l'intensité de la contamination observée est liée à la qualité des modélisations produites. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce fait :

- 1- Les modélisations ne simulent pas correctement les concentrations naturelles théoriques, aboutissant à une variabilité importante. Celle-ci entraîne alors un nombre élevé d'échantillons avec une concentration modélisée inférieure à la concentration observée
- 2- Il existe un enrichissement généralisé en certains ETM qui explique à la fois la présence d'un grand nombre de points avec un $\%ETM_{anthr}$ élevé et une modélisation des concentrations naturelles peu précise car elles sont mêlées aux échantillons contaminés.

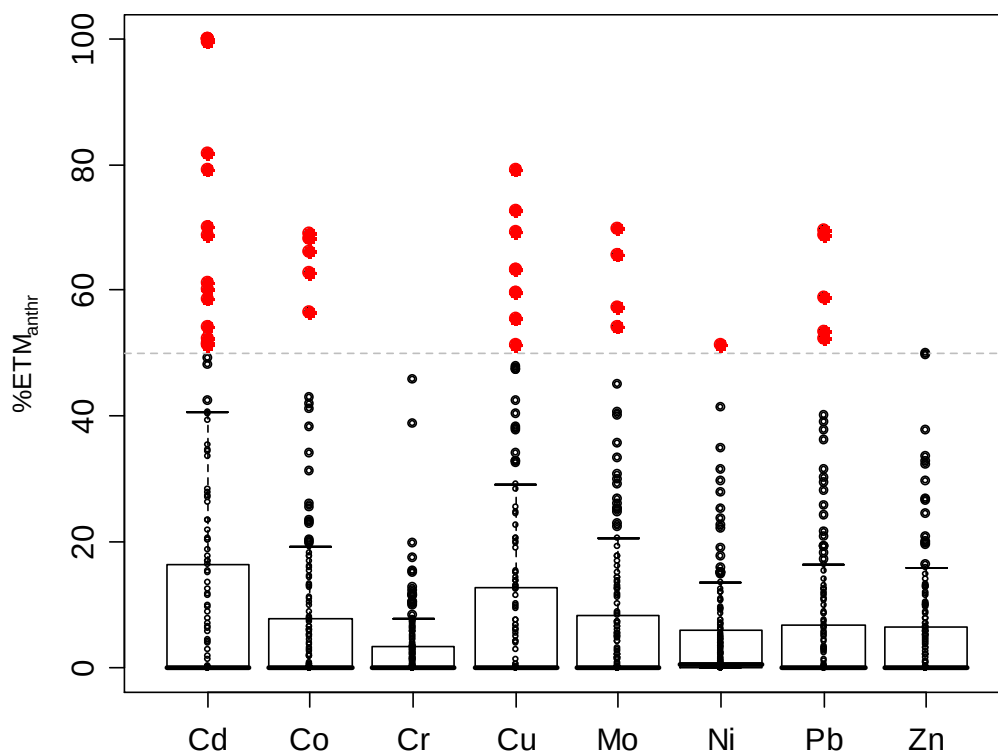


Figure IV-21 Proportions d'ETM anormales, pour les échantillons des profils RMQS, estimées par régression linéaire multiple. Les échantillons dont les ETM proviennent pour plus de la moitié d'une origine non naturelle sont indiqués en rouge.

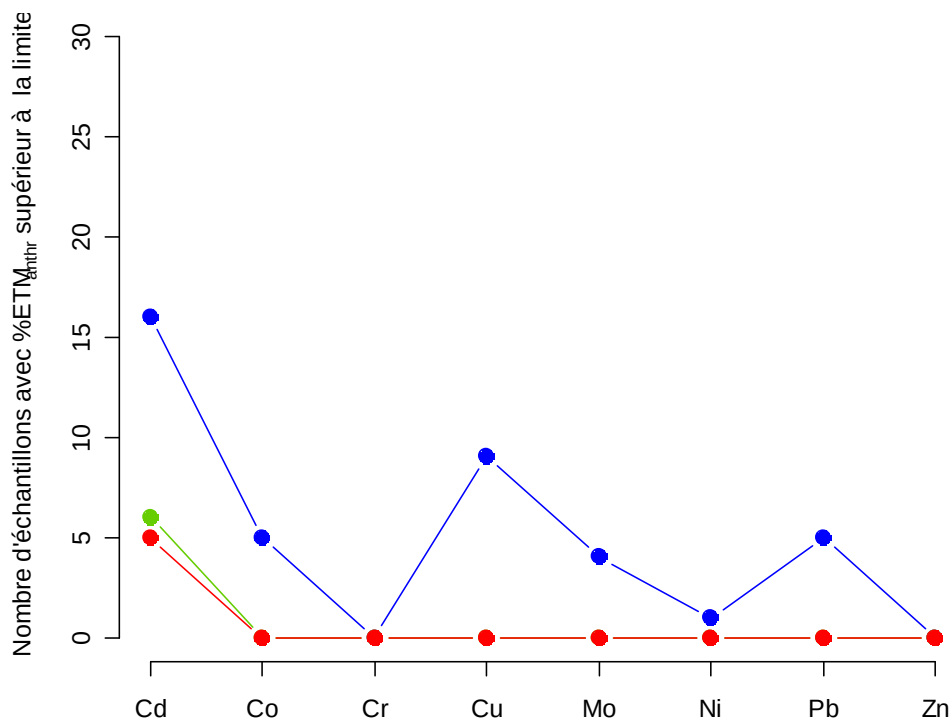


Figure IV-22 Nombre d'échantillons composites du RMQS pour lesquels le $\%ETM_{anthr}$ dépasse 50% (bleu), 80% (vert) et 90% (rouge). Les estimation des $\%ETM_{anthr}$ sont basées sur la modélisation du fond géochimique à partir des échantillons composites de surface et sub-surface non impactés et grâce à des régressions linéaires multiples.

Les échantillons pour lesquels le $\%ETM_{anthr}$ est supérieur à 50% correspondent principalement à des échantillons avec un $\%ETM_{anthr}$ inférieur à 80%. L'enrichissement en ETM de ces échantillons n'est donc pas extrême. Seul Cd est associé à quelques enrichissements supérieurs à 90%.

Conclusions intermédiaires : estimation de la contribution anthropique par régression linéaire multiple

- ⇒ L'utilisation de la régression linéaire multiple permet de réaliser une modélisation du fond géochimique en ETM avec une fiabilité plus élevée que dans le cas d'une régression linéaire simple
- ⇒ Le fond géochimique en ETM est généralement bien modélisé sauf dans le cas de Cd et Mo pour Auradé, de Cd, As et Pb pour les profils RMQS et de Cu, Cd, Pb et Mo pour les échantillons composites du RMQS
- ⇒ La grande majorité des échantillons présente un enrichissement faible en ETM. Les ETM les moins bien modélisés présentent le maximum d'enrichissements
- ⇒ La grande majorité des échantillons enrichis sont des horizons de surface ou de sub-surface
- ⇒ En raison d'une implication forte des paramètres de texture dans la modélisation, un classement des échantillons en fonction de leur granulométrie pourrait améliorer la modélisation du fond géochimique par rapport à un classement basé sur le type de sol

II.5 - Détermination et quantification des sources de Pb pour de faibles niveaux de contamination : utilisation de l'isotopie

Dans les chapitres précédents, les concentrations totales mesurées et des teneurs naturelles théoriques ont été utilisées pour déterminer l'importance de la contribution exogène aux concentrations en ETM, mais sans apporter d'élément permettant de contraindre son origine. L'utilisation de l'isotopie apporte des éléments complémentaires de ceux développés jusqu'à présent, puisque la signature isotopique d'un échantillon est le reflet de la signature isotopique des différentes sources (naturelles ou anthropiques) ayant contribué à sa formation et de leurs contributions respectives (Bacon *et al.*, 1992). Pb possède quatre isotopes : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . Les rapports entre ces isotopes permettent de discriminer l'origine lithologique de cet élément, de celles associées aux dépôts atmosphériques (Ferrand *et al.*, 1999 ; Boutron *et al.*, 2004), aux essences plombées (Monna *et al.*, 1995), aux charbons (Farmer *et al.*, 1999) ou aux émissions urbaines (Monna *et al.*, 1997).

Afin d'être représentatif de surfaces étendues, nous avons choisi d'étudier des sédiments issus de l'érosion des sols de surface de petits bassins versants (<10 km²). Les bassins sélectionnés sont situés dans les coteaux de Gascogne (SO de la France) et sont principalement cultivés. Dans ce contexte, l'érosion des sols est particulièrement importante (Govers *et al.*, 1994 ; Guirresse & Revel, 1995 ; Pimentel *et al.*, 1995 ; Revel & Guirresse, 1995) et les sédiments de fond de cours d'eau, déposés après chaque épisode de crue sont représentatifs de leur matériau d'origine (sols de surface). L'étude de ces sédiments, et particulièrement de leur fraction fine (<63 µm) est un moyen adapté pour représenter la composition chimique de la matière en suspension transportée par les cours d'eau (Gaiero *et al.*, 2003) et par conséquent celle des sols dont elle est issue. Une majorité des sédiments prélevés sont issus de sols carbonatés, ce qui nous a permis d'investiguer la dynamique de Pb en contexte carbonaté, encore peu étudiée aujourd'hui en comparaison des milieux acides.

Ces travaux ont donné lieu à une publication présentée en annexe XIV et un résumé des principaux résultats est rapporté ci-après :

Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A. (soumise à Applied Geochemistry) Distribution and origin of Pb in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW, France).

Les isotopes et les concentrations totales en Pb ont été mesurés dans la roche mère et les sédiments de fond de cours d'eau drainant 29 petits bassins versants sous culture ou sous forêt dans les coteaux de Gascogne. La contribution des différentes sources de Pb (naturelles et anthropiques) a été estimée pour cette région rurale très peu soumise aux émissions industrielles et urbaines. L'influence de facteurs environnementaux tels que le pourcentage de couverture forestière du bassin, ou la concentration en MO, carbonates et oxydes dans les sédiments a été prise en compte. Une combinaison d'approches géochimiques (FE, extraction séquentielle) et isotopiques a été mise en œuvre pour contraindre au mieux l'origine de Pb et la distribution du Pb anthropique dans les sédiments. Une attention particulière a été accordée au choix du matériau de référence et à la sélection du normalisant pour déterminer les FE.

Les sédiments ont été prélevés à raison de 1 à 9 échantillons répartis dans 8 secteurs géographiques des coteaux de Gascogne. Dans chaque secteur 1 à 4 échantillons de roche mère (molasse) ont également été prélevés dans les zones d'affleurement (partie supérieure des pentes, talus de petites routes et de chemins, ...). Deux fertilisants de synthèse couramment utilisés dans le secteur (Ammonitrate 33,5% et NPK 0-25-25) ont aussi été recueillis. De plus, les phases chimiques de trois sédiments, sélectionnés pour leur contenu en Pb variable, ont été séparées par extraction séquentielle (méthode Leleyter & Probst, 1999). Les fractions fines des sédiments et les fertilisants et molasses broyés ont été mis en solution par attaque totale (HF-HNO₃) pour analyse des concentrations totales en éléments majeurs, Pb, Sc et pour mesure des rapports isotopiques en Pb. Les mêmes analyses ont été opérées sur les phases séparées par extraction séquentielle La concentration en carbone organique des sédiments (après décarbonatation) a également été déterminée.

Les Facteurs d'Enrichissement en Pb ont été calculés pour chaque sédiment selon la méthode déjà présentée (Chapitre IV - II.B). Sc a été déterminé comme élément normalisant en utilisant la méthode de sélection présentée par Roussiez *et al.* (2005). Les sédiments et molasses ont été classés en deux catégories en fonction de leur caractère carbonaté (limite déterminée à 5% CaCO₃). Pour chaque sédiment, un échantillon de molasse prélevé dans le même secteur géographique et présentant le même caractère vis-à-vis du contenu en carbonates, a été utilisé comme matériau de référence dans le calcul des FE. La signature isotopique de ces mêmes échantillons a été utilisée comme pôle naturel dans un modèle isotopique de mélange à 2 pôles (un pôle naturel et un pôle anthropique, voir publication pour plus de détails). Le pôle anthropique utilisé a été déterminé pour le rapport $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, d'après la relation linéaire observée pour $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v.s $1/\text{Pb}$.

Les concentrations en Pb de la molasse varient fortement ($21 \pm 8 \mu\text{g.g}^{-1}$) et diminuent pour un contenu en carbonates élevé (différence significative entre molasses carbonatées et non carbonatées). La concentration en Pb des sédiments varie de 20,5 à 52, 3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, ce qui est dans la gamme des valeurs observées pour des sédiments non contaminés provenant de la Garonne (Audry *et al.*, 2004a). Ces valeurs sont inférieures à la gamme de concentrations rapportées par Grosbois *et al.* (2006) pour les sédiments de la partie agricole du bassin de la Seine, la différence pouvant être attribuée au niveau d'industrialisation élevé de ce dernier. Les sédiments étudiés contiennent très peu de MO ($1,4 \pm 0,5\%$ C organique).

Les FE calculés varient entre 1 et 10, ce qui correspond à un enrichissement en Pb de 7 à 90% (moyenne : $64 \pm 20\%$). Les FE moyens sont supérieurs pour les sédiments de bassins totalement couverts par de la forêt, par rapport aux bassins avec moins de 10% de couverture forestière. Ceci peut être expliqué par le flux de retombées atmosphériques sur les sols augmenté par la plus grande canopée développée par les forêts en comparaison des cultures et par le fait que Pb reste fixé en surface des sols forestiers alors qu'il est homogénéisé dans l'ensemble de la couche labourée des sols agricoles. En contexte agricole, les FE semblent influencés par la concentration en Fe et plus particulièrement en Fe sous forme d'oxydes.

L'approche isotopique indique que les sédiments contiennent du Pb anthropique provenant principalement de retombées atmosphériques dont la signature isotopique est proche de celle des essences plombées anciennes. Les estimations de l'enrichissement en Pb par isotopie ($37 \pm 18\%$) sont inférieures à celles obtenues par les FE pour les faibles contaminations, certainement en raison des incertitudes de mesure du ratio Pb/Sc (servant au calcul des FE) pour de faibles concentrations ou de la contribution de sources secondaires n'ayant pas été prises en considération dans l'approche isotopique. La signature isotopique du Pb des fertilisants a été utilisée pour estimer leur contribution à un potentiel enrichissement en Pb des sédiments issus de l'érosion des sols agricoles. La contribution moyenne estimée ($\sim 1\%$) est incluse dans l'incertitude du modèle de mélange utilisé, et l'enrichissement en Pb par les fertilisants a pu être écarté (excepté pour un échantillon).

La combinaison de l'extraction séquentielle avec les analyses isotopiques a permis de mettre en évidence que le Pb anthropique est principalement associé aux carbonates (sûrement de précipitation secondaire) et aux oxydes de Fe dans les sédiments. Ainsi, dans un environnement avec de très faibles concentrations en MO (habituellement la phase majoritaire de complexation de Pb), les oxydes de Fe (particulièrement les oxydes amorphes) et les carbonates deviennent les composants essentiels du piégeage du Pb anthropique

III - Synthèse et comparaison des différents indicateurs

Différentes méthodes ont été employées pour identifier et quantifier l'importance de la contribution anthropique aux concentrations totales en ETM observées dans les sols agricoles de la région. Ces différentes approches permettent toutes d'estimer l'importance des anomalies, supposées être dues aux contributions anthropiques, aux concentrations totales en ETM observées dans les sols ($\%ETM_{anthr}$). Elles sont en partie indépendantes, mais plusieurs méthodes ont été appliquées aux mêmes échantillons, ce qui permet de comparer les résultats qu'elles fournissent afin d'en discuter la cohérence. Les différentes méthodes employées (à l'exception de l'isotopie qui a déjà été comparée aux FE) seront comparées sur la base de l'estimation du $\%ETM_{anthr}$ et de la concentration anthropique correspondante.

III.1 - Estimations de la contribution anthropique aux teneurs en ETM des sols agricoles : comparaison des différentes méthodes utilisées

III.1.A - Comparaison des estimations de la contribution anthro-pique aux teneurs en ETM

Les comparaisons suivantes, réalisées pour les différentes méthodes prises 2 par 2, ne tiennent pas compte des échantillons pour lesquels au moins l'une des méthodes indique une contribution anthropique nulle. Les particularités associées à ces échantillons seront présentées dans la partie traitant des limites des méthodes envisagées (Chapitre IV – III.C). Les comparaisons sont réalisées sur la base des concentrations en ETM anormales.

Contributions anthropiques pour les sols d'Auradé

Les contributions anthropiques en ETM dans les sols des profils d'Auradé ont été déterminées en utilisant les FE, des régressions linéaires simples et multiples. Deux méthodes sont considérées comme bien corrélées si le nuage de point s'étale le long de la première bissectrice. De manière générale, la cohérence de la régression linéaire multiple *v.s* régression linéaire simple avec un élément majeur est modérée (Figure IV-23), en raison d'un nombre limité d'échantillons disponibles, et d'un impact anthropique peu prononcé (très peu d'échantillons présentent un impact anthropique fort). Une corrélation significative entre les deux estimations est cependant notée pour Cr, Ni et Se. De plus, si l'on ne prend pas en considération certains points fortement surestimés par la méthode de la régression linéaire multiple, une corrélation significative entre les méthodes apparaît pour Co, Cu, Pb, V et Zn.

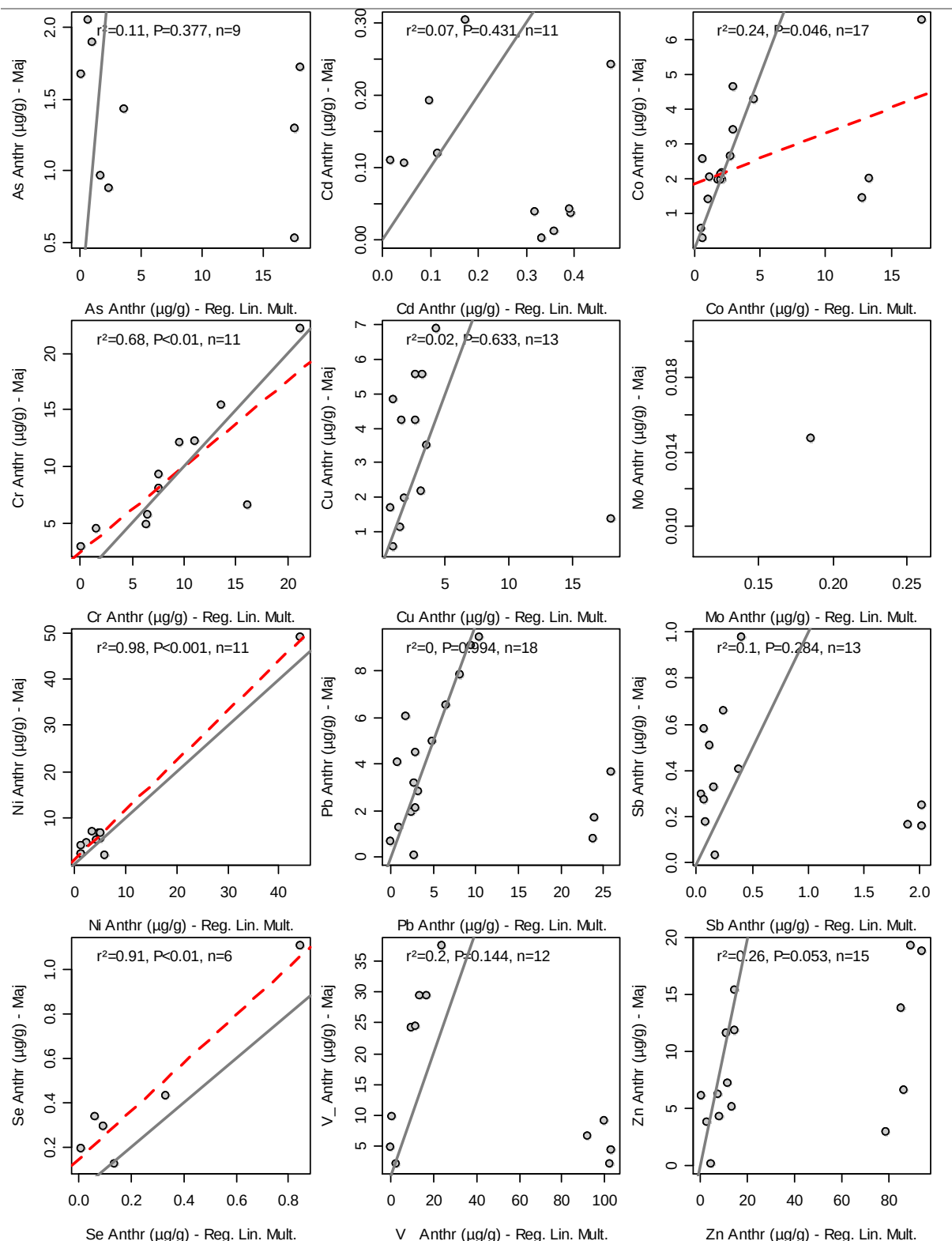


Figure IV-23 Comparaison des concentrations anormales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) estimées pour les échantillons des profils d'Auradé par régression linéaire simple avec un élément majeur et par régression linéaire multiple. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés représente la corrélation entre les deux estimations. La significativité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.

La comparaison des estimations des contributions anthropiques en utilisant les régressions linéaires multiple et les FE fait apparaître une tendance similaire pour As, Co, Ni et Pb (Figure IV-24).

L'expression des contributions anthropiques sous forme de concentration améliore la qualité des relations entre les différents estimateurs par rapport à leur expression en % (Annexe XV). En effet cette transformation permet de réduire l'écart des deux estimateurs dans le cas de faibles teneurs totales en ETM. A l'opposé, des écarts importants apparaissent pour les échantillons présentant des teneurs totales élevées, car une faible variation du $\%ETM_{Anthr}$ entraîne des écarts importants de la teneur anthropique associée.

L'impact anthropique sur les teneurs en ETM des sols du bassin versant d'Auradé reste faible. En effet, si l'on ne prend pas en considération quelques échantillons pour les quels seule la méthode utilisant des régression linéaires multiples indique des contributions anthropiques élevées, la contribution anthropique dépasse rarement 50%, ce qui représente des concentrations faibles au vu des teneurs naturelles des différents éléments.

Contributions anthropiques pour les sols du RMQS

De la même manière que précédemment, les différentes estimations de la contribution anthropique en ETM sont comparées pour le cas des profils de sol du RMQS. La Figure IV-25 présente la comparaison des estimations faites par régression linéaire simple et multiple pour les différents ETM étudiés.

Les méthodes utilisées fournissent des estimations comparables pour la majorité des métaux étudiés. De manière générale, l'adéquation entre les deux méthodes est meilleure que pour le cas d'Auradé. On note cependant que les teneurs en ETM anthropique estimées par les deux méthodes ne sont pas cohérentes pour Mo, Ni et Se. Pour les autres éléments, une bonne adéquation est observée, principalement pour les cas où la contribution anthropique est importante. Ainsi, dans le cas d'une contribution anthropique faible, les deux méthodes estiment celle-ci avec une certaine variabilité, mais dans le cas de contribution plus importantes, les deux estimations convergent vers une valeur semblable. On observe également une tendance à des estimations de l'impact anthropique plus élevées par la méthode utilisant des régressions linéaires multiples par rapport à celle utilisant des régressions linéaires simples.

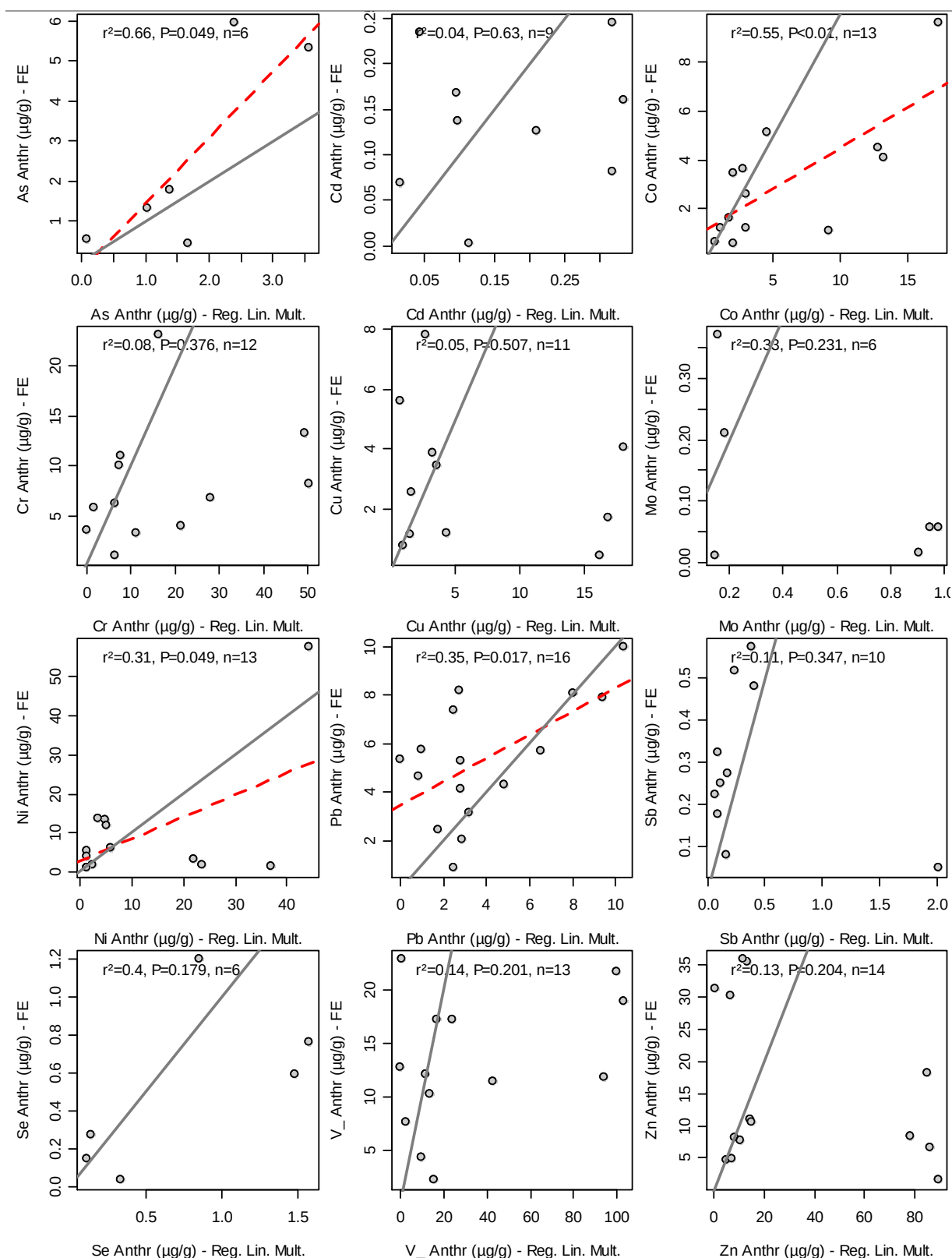


Figure IV-24 Comparaison des concentrations anormales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) estimées pour les échantillons des profils d'Auradé par régression linéaire multiple et par FE. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.

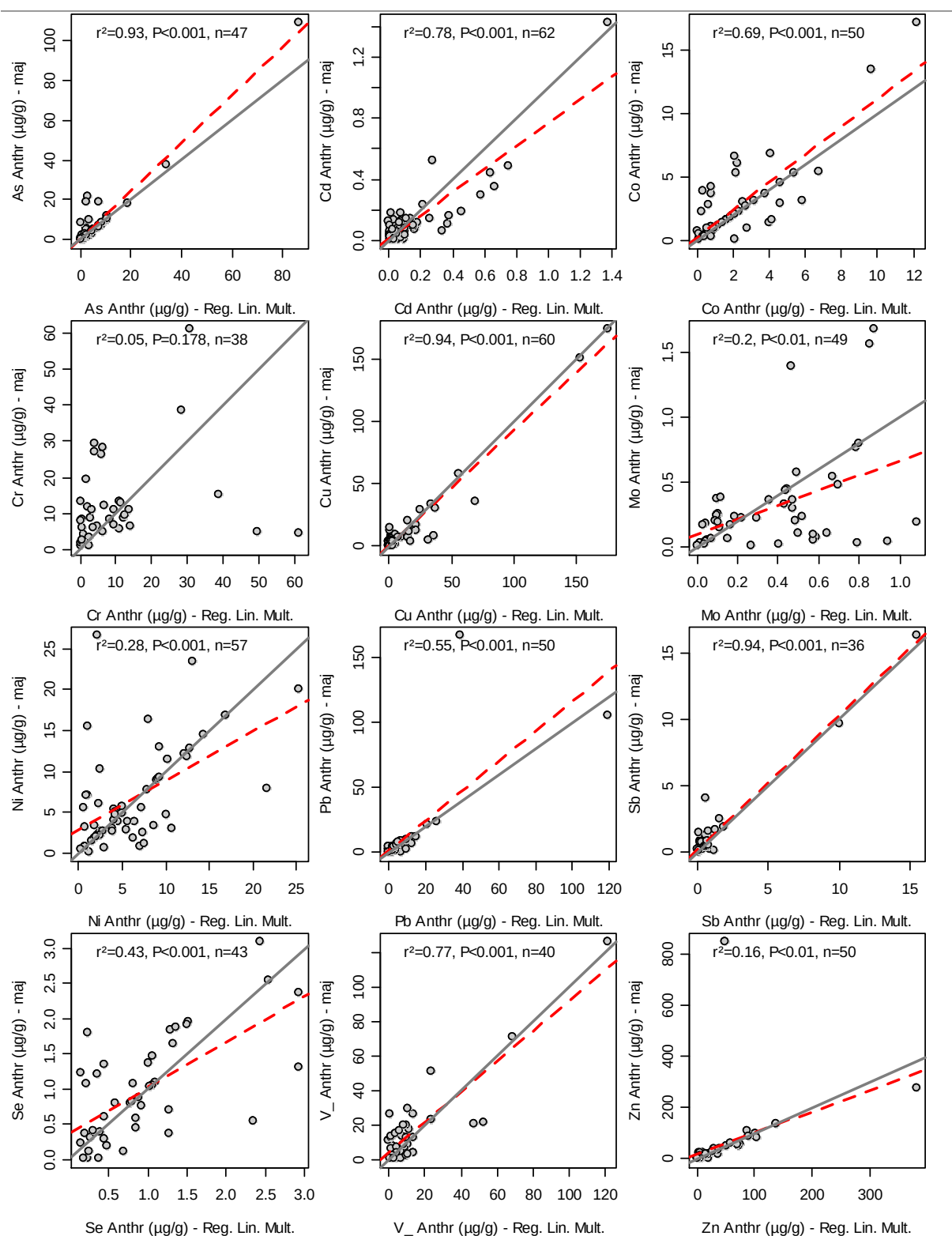


Figure IV-25 Comparaison des concentrations anormales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) estimées pour les échantillons des profils RMQS par régression linéaire simple avec un élément majeur et par régression linéaire multiple. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.

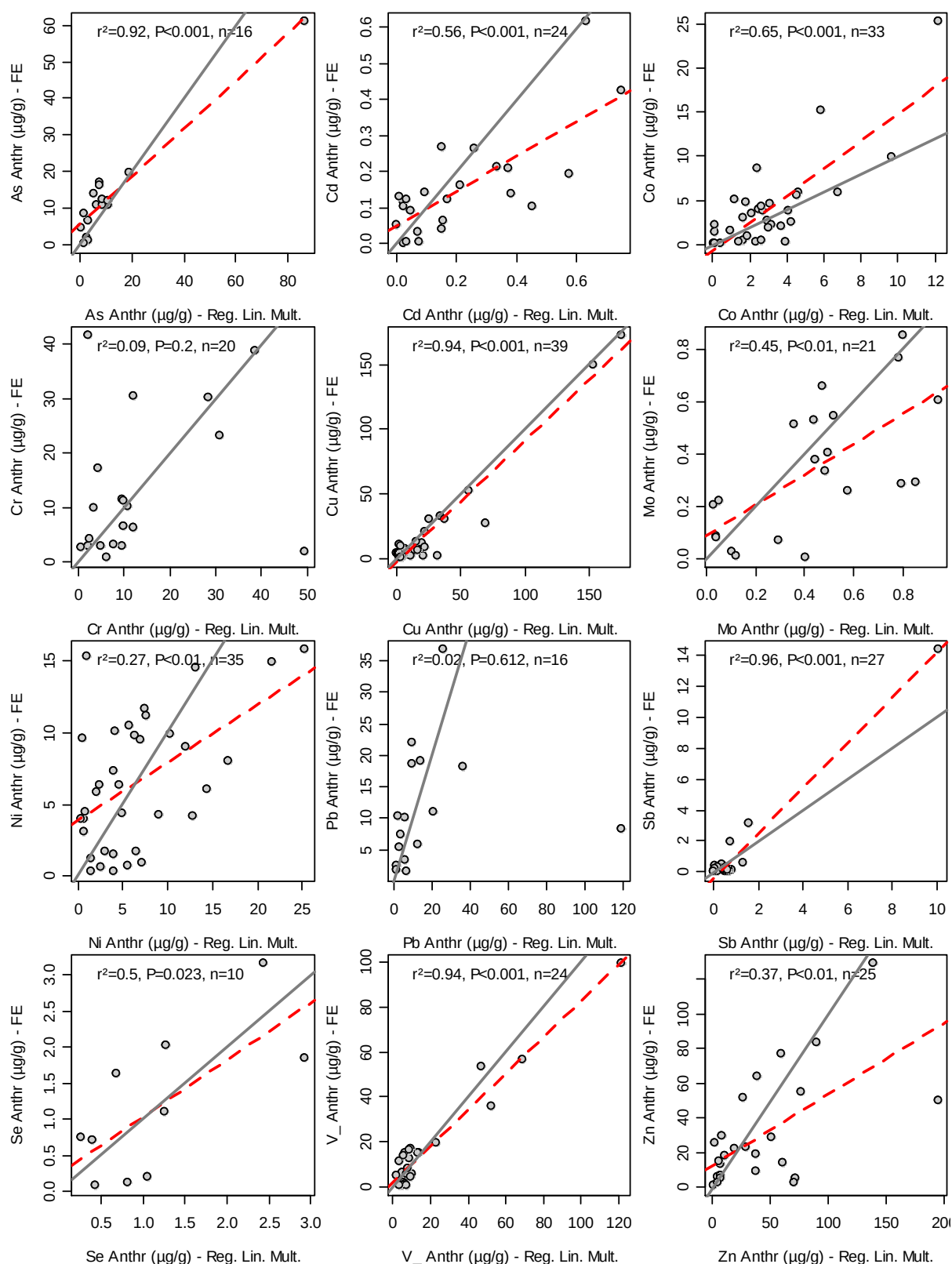


Figure IV-26 Comparaison des concentrations anormales ($\mu\text{g.g}^{-1}$) estimées pour les échantillons des profils RMQS par régression linéaire multiple et par FE. La droite en trait plein représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.

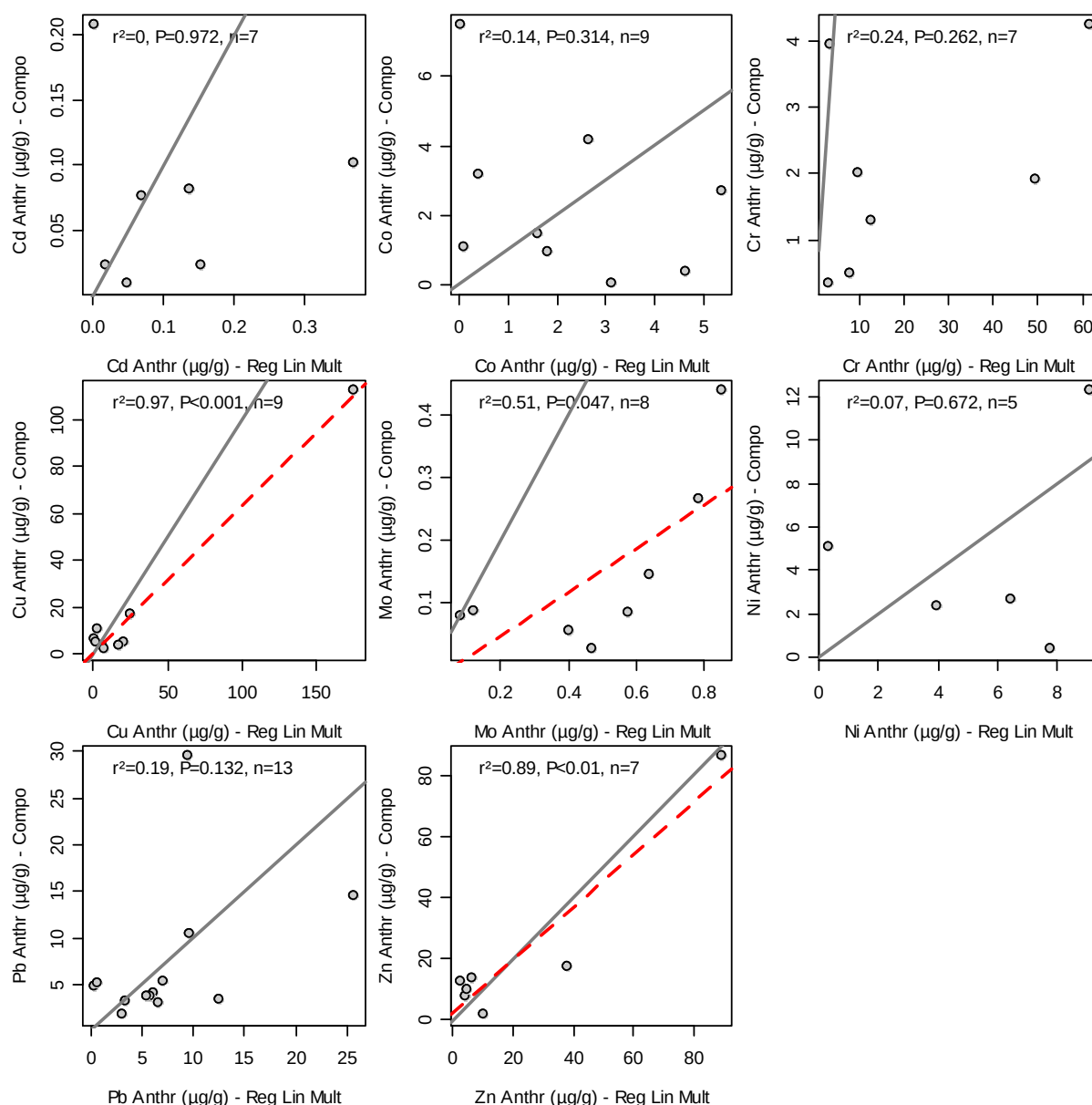


Figure IV-27 Comparaison des teneurs en ETM anthropique estimées par régression linéaire multiple pour les échantillons de surface des profils RMQS et pour les échantillons composites. La droite grise représente la première bissectrice et la droite en pointillés rouge représente la corrélation entre les deux estimations. La qualité des relations est indiquée sur chaque graphe. Les points pour lesquels au moins l'une des estimations du %ETM anthropique est nulle n'ont pas été considérés.

Les relations entre ces deux méthodes sont améliorées si l'on considère la contribution anthropique en tant que concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$) plutôt qu'en pourcentage de la concentration totale (Annexe XV).

Les estimations de la contribution anthropique en utilisant les FE et les régressions linéaires multiples présentent également des corrélations particulièrement significatives pour As, Co, Cu, Sb et V (Figure IV-26). On note une tendance des FE à surestimer les

contributions anthropiques par rapport à l'utilisation des régressions linéaires multiples (valeurs au dessus de la droite 1:1) pour les faibles contributions anthropiques et à les sous-estimer dans le cas contraire (valeurs au dessous de la droite 1:1).

Enfin, il est important de préciser qu'un faible nombre d'échantillons présente une contribution anthropique importante. Cette observation indique que peu de sols agricoles sont affectés par des apports anthropiques importants.

La Figure IV-27 présente la comparaison entre les concentrations en ETM anthropique estimées par régression linéaire multiple pour les échantillons de surface des profils RMQS et les échantillons composites de surface pour les mêmes sites. Seul un nombre restreint d'échantillons traités dans les deux cas est disponible, causant une faible significativité des relations. Une corrélation significative est cependant observée pour Cu et Zn, pour lesquels certains échantillons présentent des enrichissements forts. De manière générale, les estimations de la contribution anthropique réalisées sur les profils du RMQS sont supérieures à celles réalisées sur les échantillons composites.

III.2 - Convergence des estimations de la contribution anthropique

Les différentes méthodes développées aboutissent à des estimations cohérentes de la contribution anthropique pour la majorité des ETM envisagés. La concordance des valeurs de contribution estimées est bonne pour les cas les plus impactés, mais plus réduite dans le cas de contamination faibles. De manière générale, la concordance entre les méthodes est meilleure si l'impact anthropique est estimé en concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$) plutôt qu'en pourcentage, car les incertitudes les plus importantes sont notées pour le cas de faibles concentrations en ETM. Les estimations des concentrations attribuées à un impact anthropique pourraient être validées par comparaison avec les concentrations labiles (hydrosolubles ou extractibles) des ETM. En effet, les ETM d'origine anthropique sont plus facilement mobiles que les ETM d'origine naturelle, ce qui accroît notamment leur phytodisponibilité (Kabata-Pendias, 1993).

Un certain nombre de points n'ont pas été représentés pour les comparaisons des résultats des différentes méthodes, dans le cas où un impact nul était noté pour au moins l'une des méthodes. Ces échantillons présentent des concentrations d'ETM anthropique qui ne sont pas décelées par toutes les méthodes utilisées. Ces contributions sont faibles puisque environ 90% des valeurs de $\%ETM_{anthr}$ (non nulles) sont inférieures à 50%. Cependant des corrélations fortes sont souvent relevées entre la valeur de ces contributions et des indicateurs de processus pédologiques naturels (REE). Le Tableau IV-16 présente la nature de ces relations pour un couple de méthodes. Des résultats comparables sont obtenus pour

l'ensemble des couples de méthodes. On note cependant qu'un nombre plus important de points sont mal expliqués par la méthode des FE par rapport aux autres méthodes.

Tableau IV-16 Significativité des relations entre les contributions anthropiques (en %) mises en évidence par régression avec un élément majeur, et non mises en évidence par régression linéaire multiple (%ETM_{anthr} nul pour cette méthode). Pour chaque ETM la nature de l'indicateur (enrichissement en LREE, MREE, HREE ou anomalie en une REE) et le nombre de points concernés (n) sont indiqués.

ETM	REE	r ²	P	n
As	MREE	0.86	<0.01	7
Cd	Yb	0.55	0.092	6
Co	Eu	0.68	0.022	7
Cr	Dy	0.73	0.03	6
Cu	Yb	0.97	0.013	4
Mo	Eu	1	0.023	3
Ni	-	-	-	9
Pb	-	-	-	15
Sb	Yb	0.63	0.018	8
Se	LREE	0.58	0.046	7
V	HREE	0.48	<0.01	16
Zn	Ce	0.64	<0.01	13

Les échantillons pour lesquels l'estimation du %ETM_{anthr} par régression linéaire multiple est nulle, ne correspond pas systématiquement à une estimation nulle par régression linéaire simple avec un élément majeur. Ces %ETM_{anthr} non nuls estimés par régression linéaire simple présentent des corrélations significatives avec des enrichissements, appauvrissements ou anomalies en REE (Tableau IV-16). Ces relations indiquent que dans certains cas, des processus naturels conduisant à des enrichissements en ETM sont interprétés par la méthode des régressions linéaires simples comme des concentrations en ETM d'origine non naturelle.

Ces observations montrent qu'un certain nombre de paramètres régissant la distribution dans les sols des ETM d'origine naturelle sont mal expliqués par les modèles. Les échantillons pour lesquels une influence anthropique est notée pour les deux méthodes ne présentent pas (ou avec une qualité médiocre) de relations avec les anomalies en enrichissements en REE, ce qui confirme dans ces cas l'influence prépondérante de sources non naturelles aux concentrations anthropiques modélisées.

Tableau IV-17 Pourcentage des échantillons de surface présentant une contribution anormale de plus de 50%, pour chaque méthode étudiée : Facteurs d'Enrichissement (FE), Régression linéaire simple avec un élément majeur (RLS), Régression linéaire multiple (RLM) ou Isotopie.

		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Auradé	FE	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	RLS	0	0	0	0	0	30	0	0	10	0	0	0
	RLM	0	20	30	40	20	0	30	0	0	20	30	40
RMQS Profil	FE	12	28	9	2	12	12	2	9	7	7	4	4
	RLS	11	21	5	0	14	9	4	7	5	18	0	11
	RLM	7	26	9	7	28	28	4	7	11	11	2	19
RMQS compo	RLM	-	8	2	0	5	1	1	3	-	-	-	0
Sédiments Gascogne	FE	-	-	-	-	-	-	-	79	-	-	-	-
	Isotopie	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-

Le Tableau IV-17 présente, pour chaque type d'échantillon et chaque méthode utilisée le pourcentage d'échantillons de surface présentant une contribution anthropique supérieure à 50%. On note de nouveau que la RLM entraîne une surestimation des contributions anthropiques par rapport aux deux autres méthodes à Auradé et une surestimation par rapport à la RLS seulement pour les sols du RMQS. Pour les ETM étudiés, les estimations de la contribution anthropique faites par RLM dans les échantillons composites sont plus faibles que celles faites par toutes les méthodes pour les profils RMQS.

Pour Pb, les estimations de la contribution anthropique réalisée par isotopie sur les sédiments de petits bassins versants Gascons (Pb_{anthr} moyen = 37%) reste supérieure à celle faite sur les échantillons de surface de profils RMQS de la même zone par FE (10 sites, Pb_{anthr} moyen = 19%) ou par RLM (10 sites, Pb_{anthr} moyen = 8%) et sur les échantillons composite de la même zone (18 sites, Pb_{anthr} moyen = 8%). Cette divergence est sûrement due à l'écart entre la campagne d'échantillonnage des sédiments (2002) et celle des sols du RMQS (2006-2007), sachant que les retombées atmosphériques en Pb diminuent depuis l'interdiction à la vente des essences plombées (Ferrand *et al.*, 1999). Un autre facteur expliquant cette divergence est que les sédiments sont issus de bassin versants en partie couverts par de la forêt, qui accroît la quantité de particules atmosphériques retombant sur les sols (voir publication en annexe XIV).

III.3 - Limites et critiques

Les méthodes proposées dans ce chapitre peuvent être utilisées pour quantifier un éventuel impact anthropique sur les concentrations en ETM dans les sols. Cependant un certain nombre de limites doivent être établies afin de relativiser leur utilisation et des critiques peuvent être soulevées pour discuter leur pertinence.

III.3.A - Domaine de validité des FE

Les FE sont largement utilisés pour quantifier les concentrations excessives en un élément dans les sols ou les sédiments, car leur détermination est aisée et peut être adaptée à des situations très diverses. Cependant l'emploi des FE ne fait pas l'unanimité parmi la communauté scientifique, en particulier dans le cas d'échantillons peu contaminés. Certains auteurs justifient l'emploi d'un élément normalisant et d'un matériau de référence adaptés pour pouvoir quantifier de manière fiable l'impact anthropique sur les concentrations observées (Shotyk *et al.*, 1996 ; Shotyk *et al.*, 2000 ; Shotyk *et al.*, 2001 ; Shotyk *et al.*, 2002 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Roussiez *et al.*, 2005 ; Hissler & Probst, 2006). D'autres auteurs reprochent au FE de traduire non seulement l'enrichissement relatif aux apports exogènes, liés aux activités anthropiques, mais aussi l'enrichissement associé à des processus naturels (Reimann & de Caritat, 2005). Ce phénomène a pu être observé dans notre étude car d'une part les FE semblent surestimer l'impact anthropique par rapport aux autres méthodes, et d'autre part, des corrélations ont été relevées entre les anomalies en REE (qui traduisent des processus naturels) et les %ETM_{anthr} estimés nuls par les autres méthodes (régression linéaire simple et multiple).

L'utilisation des facteurs d'enrichissement pour quantifier la contribution anthropique doit être relativisée en fonction du choix de l'élément de référence, qui doit varier en fonction du type de matériel et de l'altération de celui-ci, et du matériau de référence (roche, horizon profond, local ou international). Le FE traduit de manière fiable l'impact anthropique, dans le cas d'une contribution forte. Cependant, dans les cas moins contaminés, l'enrichissement anthropique peut être confondu avec celui provoqué par des processus naturels si l'élément normalisant et le matériau de référence choisis ne sont pas adaptés.

III.3.B - Domaine de validité des régressions linéaires

L'utilisation des régressions linéaires dans le but de modéliser les concentrations naturelles en ETM ne peut être faite que si le jeu de données à disposition dispose de

suffisamment d'entrées correspondant à des sites non contaminés. Dans le cas contraire, les concentrations en ETM d'origine anthropique pourraient être interprétées comme des concentrations naturelles lors de la modélisation du fond géochimique. Cela conduirait à une estimation erronée des concentrations naturelles.

La taille du jeu de données est également un paramètre clef pour une représentation correcte des concentrations naturelles, particulièrement lorsqu'il est subdivisé en jeux de données plus petit, comme ici pour le cas des échantillons RMQS classés en fonction du type de sol.

L'influence de la nature du matériau de référence sur la modélisation des concentrations naturelles en ETM apparaît complexe. L'utilisation des horizons profonds comme référence non contaminée apparaît peu discutable dans le sens où il est probable qu'une contamination faible à l'échelle du siècle, de source atmosphérique ou agricole ne doit pas pouvoir atteindre les couches profondes des profils (~1 m). Les éléments très mobiles (Cd par exemple, Naidu *et al.*, 1997) peuvent faire exception, et on observe d'ailleurs une qualité médiocre de la modélisation du fond naturel en cet élément dans tous les jeux de données utilisés. Cependant, les processus d'altération qui ont différencié les horizons de profondeurs de ceux de surface, et la présence de concentrations en MO plus importantes en surface, doivent influencer le contrôle des ETM naturels. Ainsi, on peut supposer que les paramètres permettant d'expliquer la répartition des concentrations naturelles en ETM en profondeur ne sont pas exactement identiques pour les sols de surface, ce qui conduirait à des imprécisions dans la modélisation des concentrations naturelles en surface. A l'opposé, l'utilisation des horizons de surface comme référence, même dans le cas où une majorité d'entre eux ne sont pas considérés comme contaminés, n'exclue pas totalement la présence d'une contamination en ETM faible, et généralisée (typiquement des dépôts atmosphériques à l'échelle départementale ou régionale), qui sera alors confondue avec les ETM d'origine naturelle. Encore une fois, la modélisation des concentration naturelles sera imprécise, et surestimée par rapport à la réalité (donc impact anthropique sous estimé).

En profondeur, les ETM d'origine naturelle sont principalement liés aux phases minérales non altérées (résidus), aux oxy-hydroxydes d'Al, Fe et Mn (Sumner, 2000 ; Massoura *et al.*, 2006) et aux carbonates. L'abondance de ces fractions peut être décrite par les éléments majeurs, dont les concentrations peuvent être utilisées pour décrire les concentrations naturelles en ETM. D'autres variables sont pertinentes pour décrire la distribution des ETM en surface seulement (MO, Eh par exemple). Celles-ci ne doivent pas être utilisées pour modéliser le fond géochimique dans le cas où des échantillons de

profondeur sont utilisés comme référence non contaminée. En effet, des erreurs importantes peuvent être engendrées lors de l'estimation du fond géochimique en surface si sa modélisation a été ajustée en profondeur avec ce type de variable.

L'utilisation de roche peu altérée comme échantillon de référence (horizon inférieur des sols peu profonds) doit être évitée. En effet, des processus importants d'enrichissement en ETM se développent lors de l'altération de la roche en sol. Ceux-ci conduisent à une sous-estimation importante des concentrations naturelles en surface si leur modélisation a été ajustée avec des échantillons de roche.

III.3.C - Amélioration des méthodes

Bien que les différentes estimations des contributions anthropiques aient fourni des résultats comparables, la validité des méthodes employées dans ce travail pourrait être vérifiée de manière plus pertinente par l'emploi d'un jeu de données de validation (Hamon *et al.*, 2004). Le principe est d'établir les équations des concentrations naturelles en ETM sur un jeu de données partiel (extrait aléatoirement du jeu de données total), et de vérifier qu'elles représentent avec une qualité suffisante les données restantes. La pertinence de la généralisation des modélisations des concentrations pourrait ainsi être démontrée, mais cela nécessite l'utilisation d'un jeu de données de taille plus importante que celui à disposition dans ce travail.

Le jeu de données pourrait être fractionné selon la granulométrie des échantillons plutôt que par type de sol. Ce classement est en effet apparu plus optimal dans d'autres études (Zhao *et al.*, 2007).

Certains caractères relevés durant la réalisation des prélèvements gagneraient à être utilisés comme variables explicatives dans les modèles de régression linéaire. Seules les concentrations totales en éléments majeurs ou les valeurs de paramètres pédologiques ont été utilisés, mais des informations supplémentaires importantes pourraient être tirées des quantités d'ETM échangeables, de l'importance de l'état d'oxydo-réduction des horizons (qui peut facilement être traduit par l'abondance des tâches observées), ou de la quantité des concrétions ferromanganiques présentes dans l'échantillon (en raison de leur forte capacité d'accumulation des ETM, voir Chapitre III - IV.2.B).

La caractérisation des sites qualifiés de « contaminés » pourrait être justifiée par des variables liées à l'environnement des sites, comme la distance aux axes routiers, aux agglomérations, aux usines, ou tout autre source de contamination ponctuelle.

III.4 - Vers une méthode à privilégier ?

Cette étude ne permet pas de conclure sur la qualité d'une méthode particulière pour modéliser les concentrations naturelles en ETM. Cependant plusieurs méthodes ont été proposées en fonction de la nature et de la quantité de données disponibles, ce qui permet de pouvoir réaliser une estimation de la concentration naturelle en ETM à différentes échelles (profil, bassin versant, région). Il faut employer la méthode la plus appropriée pour répondre à l'objectif défini, en considérant l'échelle d'étude et la nature des données disponibles.

Conclusions intermédiaires : Synthèse et comparaison des différents indicateurs de l'enrichissement anthropique

- ⇒ Les différents indicateurs de l'enrichissement anthropique sont globalement cohérents, surtout dans le cas de contaminations prononcées. Les sols du bassin versant d'Auradé sont faiblement impactés (souvent moins de 50% d'ETM anthropique). La cohérence est plus visible pour les sols du RMQS pour lesquels les échantillons présentent une contamination significative.
 - ⇒ Dans le cas de l'impact anthropique sur les sols d'Auradé, on note une bonne adéquation des estimateurs pour Cr, Ni, Pb et Se, et une corrélation faible pour As, Cd, Cu, Mo et Sb. Dans le cas des sols du RMQS, une bonne adéquation est observée pour As, Cd, Co, Cu, Pb, V et Zn, mais des relations peu significatives sont obtenues pour Cr, Mo, Ni et Se
 - ⇒ Globalement, l'estimation de la contribution anthropique est surestimée par les FE par rapport aux régressions linéaires simples avec un élément majeur qui surestiment elles même la contribution par rapport aux régression linéaires multiples pour les faibles contributions anthropiques. Les écarts entre les méthodes sont fortement réduits pour des contributions anthropiques plus marquées.
 - ⇒ La contribution anthropique en Pb estimée dans les sédiments semble plus importante que dans les sols, sûrement en lien avec la couverture forestière des bassins versants qui augmente la quantité de retombées atmosphériques.
 - ⇒ Une partie des divergences entre les méthodes pour les faibles contributions anthropiques peut être expliquée par l'influence de processus naturels, mis en évidence par les enrichissements/ appauvrissements en REE
 - ⇒ La taille du jeu de données (variables et objets) est un facteur important de la qualité de la modélisation du fond géochimique
-

IV - Facteurs contrôlant l'importance des contributions en ETM anthropiques

L'influence des pratiques agricoles, du type de sol et de la localisation géographique sur les estimations de la contribution anthropique aux concentrations en ETM mesurées est discutée dans les paragraphes suivants. Par la suite, l'importance de ces facteurs ne sera recherchée que pour le cas des sites RMQS (profils et échantillons composites), car ils présentent une variabilité de situations supérieure à celle associée à Auradé.

IV.1 - Importance des contributions en ETM anthropiques sur le bassin versant d'Auradé

Le bassin versant d'Auradé ne présente pas de pratiques agricoles suffisamment variables pour pouvoir identifier leur effet sur l'enrichissement en ETM des sols. On note cependant que l'utilisation des sols du bassin pour la culture du blé / tournesol ne provoque pas d'enrichissement important des concentrations en ETM dans les horizons de surface. Ce bassin pilote est menée depuis une vingtaine d'années selon les préceptes de l'agriculture raisonnée, expliquant en partie les faibles contaminations observées. On note cependant que Cd présente un enrichissement de plus de 50% dans les horizons de surface des profils AU09 et AU10 (mis en évidence par 3 et deux méthodes, respectivement). L'utilisation de fertilisants phosphatés est la source anthropique la plus probable probable pour cet ETM (Shtangeeva, 2005).

IV.2 - Influence des pratiques agricoles

En contexte agricole, les principaux facteurs d'anthropisation peuvent être représentés par la nature des pratiques agricoles. Celles-ci ont été classées et représentées par des grands types de rotation pour les sites RMQS de la région (se reporter à la liste des abréviations pour la signification des codes). L'influence du type de rotation sur la valeur de la contribution anthropique aux concentrations en ETM des horizons de surface des profils RMQS est présentée par le Tableau IV-18. Les deux types de rotation présentant le plus fort enrichissement en ETM sont l'arboriculture (A) et la vigne (V), avec notamment un enrichissement significatif en Cu par rapport aux céréales et cultures d'été (CCE), aux CCE associées à des légumineuses (CCEL) et aux prairies permanentes (PP). Cette observation doit être reliée à l'application courante de fongicides contenant du cuivre dans le cadre de ces deux types d'utilisation du sol (Delas, 1963 ; Shtangeeva, 2005 ; SOGREAH, 2007).

Tableau IV-18 Influence du type de rotation sur l'importance de la contribution anthropique en ETM des horizons de surface des profils RMQS. Les ETM indiqués présentent des différences significatives (test de Fischer si distribution normale, test de Wilcoxon sinon ; $P < 0.05$ et 0.01 si indiqué en gras), en rouge dans le cas d'un enrichissement et en vert dans le cas d'un appauvrissement (par exemple A présente un enrichissement significatif en Cu par rapport à CCE). Les éléments soulignés indiquent que la différence est observée pour 2 méthodes d'estimation du %ETM_{anthr}. Se reporter à la liste des abréviations pour la signification des codes de types de rotation culturale.

	A	C.C.E	C.C.E.L	C.P.T	J	M	P.P	P.T	V
A		Cu	Cu				Cu,Sb		
C.C.E				Cu, Zn,		Zn	Ni ,Zn	Cd, Cr, Mo, <u>Ni</u>, Pb, V, <u>Zn</u>	Cu, Ni
C.C.E.L				Cu					Cu
C.P.T								Cd	
J									
M							Co		
P.P								Cr, Mo, <u>Ni</u>, V	Cu, Co
P.T									

Les types de rotation concernant des céréales (CCE, CCEL et céréales associées à de la prairie temporaire – CPT) ne provoquent pas d'enrichissement significatif en ETM, et sont même appauvris en plusieurs ETM par rapport aux autres types de rotation culturale (excepté pour la jachère). On note notamment un appauvrissement en Cu et Zn par rapport aux parcelles au moins partiellement sous prairie (permanente ou temporaire). Cette observation peut être reliée aux apports importants de fertilisants organiques réalisés pour ce type de rotation, souvent fortement enrichis en Cu et Zn (Tremel-Schaub & Feix, 2005).

La Figure IV-28 présente l'influence du type cultural sur la proportion de sites affectés par un enrichissement en ETM de plus de 50%. La majorité des cultures présentent moins d'un tiers des horizons de surface avec un enrichissement de plus de 50%, et ce pour une majorité de métaux. Les enrichissements élevés les plus fréquents concernent Cu, Zn et Cd. Des sources agricoles pour ces ETM sont clairement identifiées : Cu peut provenir des fongicides cupriques (Delas, 1963 ; Shtangeeva, 2005 ; SOGREAH, 2007), Cu et Zn sont fortement enrichis dans les fertilisants organiques et particulièrement dans les lisiers porcins (Jondreville *et al.*, 2002 ; Levasseur, 2002 ; Marcato, 2007), Cd est fortement concentré dans les fertilisants phosphatés (Nicholson *et al.*, 2003 ; Shtangeeva, 2005 ; SOGREAH, 2007).

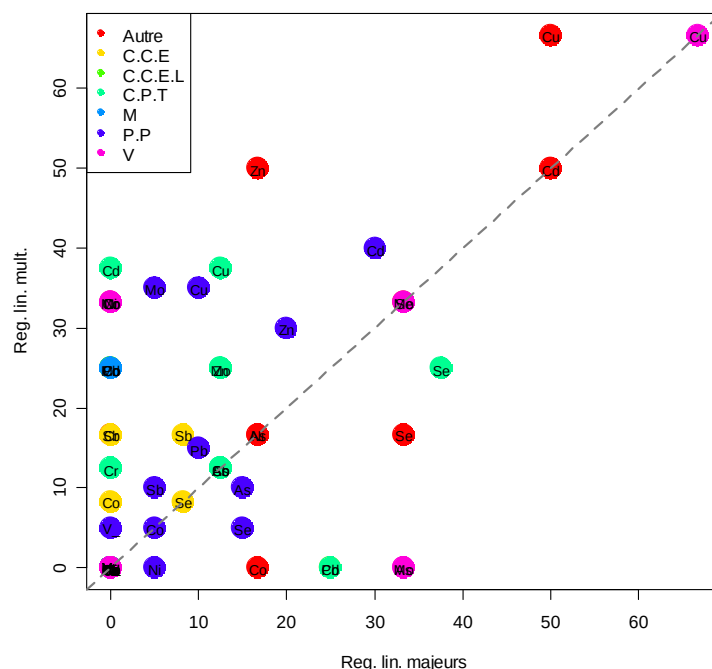


Figure IV-28 Influence du type de culture sur le pourcentage de sites (horizons supérieurs seulement) présentant une contamination en ETM supérieure à 50% : comparaison de la méthode par régression linéaire simple (abscisse) et de la méthode par régression linéaire multiple (ordonnée) pour les horizons de surface des profils du RMQS. Les couleurs indiquent le type de rotation considérée.

Certaines observations déjà formulées pour le Tableau IV-18 sont de nouveau mises en évidence. Les terres « en vigne » apparaissent nettement plus souvent enrichies en Cu que les autres types de culture, en raison de l'application massive de composés cuivrés en tant que fongicide. Les cultures « Autres » apparaissent également enrichies en Cu, en raison des parcelles en Arboriculture, soumises aux mêmes types de traitements que les vignes. Des enrichissements fréquents en Cu et Zn sont aussi notés pour les prairies permanentes et les céréales associées aux prairies temporaires. L'ajout de ces éléments aux rations alimentaires apportées aux animaux peut expliquer l'enrichissement du sol qui en résulte.

Les études menées sur Pb dans les sédiments des bassins versants Gascons ont également montré le rôle important du couvert forestier. La canopée importante développée par les couverts forestiers par rapport aux surfaces cultivées augmente en effet l'importance des retombées métalliques sur les sols (Kozlov *et al.*, 2000 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Johnson & Hale, 2004 ; Klaminder *et al.*, 2006).

IV.3 - Influence du type de sol

L'influence du type de sol sur les valeurs élevées de contribution anthropique a été recherchée (Tableau IV-19). Des différences significatives en lien avec le type de sol peuvent

indiquer une influence du classement des échantillons sur les estimations du %ETM_{anthr}. Les Rankosols présentent des valeurs d'enrichissement anthropique en ETM souvent plus importantes que celles des Brunisols, Calcisols, Calcosols, Fluviosols et Luvisols.

Tableau IV-19 Influence du type de sol sur l'importance de la contribution anthropique en ETM des horizons de surface des profils RMQS. Les ETM indiqués présentent des différences significatives (test de Fischer si distribution normale, test de Wilcoxon sinon ; P<0.05 et 0.01 si indiqué en gras), en rouge dans le cas d'une contribution plus importante et en vert sinon. Les éléments soulignés indiquent que la différence est observée pour 2 méthodes d'estimation du %ETM_{anthr}.

	Alocrisol	Brunisol	Calcisol	Calcosol	Colluviosol	Fersialsol	Fluviosol	Luvisol	Rankosol	Rendisol	Rendosol
Alocrisol		Cd		<u>Cd</u>				As, Cd			
Brunisol			Se	<u>Cd</u> , Co, Cu, Pb, Zn			Cd	Co	<u>Cd</u> , Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, <u>Zn</u>		
Calcisol				Cd			Cd	Co, Mo	Se, V, Zn		
Calcosol						V	<u>Cd</u>	Co, Cr, Pb	<u>Cd</u> , Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V, <u>Zn</u>		
Colluviosol											
Fersialsol								As, Co			
Fluviosol								Cd , Co, Mo			
Luvisol									Cr, Cu, Se		
Rankosol									<u>Cd</u> , Co, Cu, <u>Mo</u> , Ni, Pb, Se, Zn		
Rendisol											

Une limite de la méthode employée peut être évoquée pour expliquer ces différences : le matériau utilisé comme référence dans le cas des sols superficiels (Rankosols, Rendisols et Rendosols) est l'horizon le plus profond, composé de roche plus ou moins altérée. De fortes disparités de concentration en REE ont été observées entre la roche et le sol développé à partir de celle-ci (Chapitre IV-I.D), et il apparaît que le comportement des ETM d'origine naturelle est identique à celui des REE (fort enrichissement en éléments dans le sol par rapport à la roche). L'utilisation de la roche peu altérée comme matériau de référence n'était donc pas le plus approprié, et a provoqué une surestimation de la contribution anthropique en ETM dans les sols superficiels. Cependant, aucune alternative n'a pu être envisagée pour remplacer les échantillons de roche utilisés comme référence. Dans le cas des sols superficiels, il vaut donc mieux appliquer la méthode d'estimation de la contribution anthropique présentée pour les échantillons composites, car elle ne nécessite pas d'échantillon de profondeur comme référence.

IV.4 - Localisation géographique des sites soumis à une contribution anthropique en ETM élevée

Les paragraphes précédents ont permis de considérer l'influence du type de sol et d'occupation des sols sur l'importance des estimations de la contribution anthropique aux concentrations en ETM des sols agricoles de la région. Le paragraphe suivant permet de relativiser ces estimations par rapport à la localisation géographique des sites.

La répartition géographique des sites RMQS pour lesquels l'horizon supérieur des profils présente une contribution anthropique en ETM supérieure à 50% est indiquée sur la Figure IV-29. Le tableau de données ayant servi à réaliser cette figure est fourni en annexe XVI, et indique le type de sol et le numéro des sites pour lesquels le $\%ETM_{anthr}$ dépasse 50%, pour au moins un ETM et une méthode d'estimation.

Une plus grande densité des sites présentant un impact anthropique marqué est observée au Nord-Est de la région. Ceci est à mettre en relation avec la surestimation de l'impact anthropique pour les sols superficiels qui sont plus abondants dans cette partie de Midi-Pyrénées (cercles rouges sur la Figure IV-29). Si l'on fait abstraction de ces sites, aucune hétérogénéité géographique n'est relevée.

On peut émettre l'hypothèse que la probabilité d'existence d'une contamination anthropique importante (supérieure à 50%), est plus élevée dans les cas où elle a été mise en évidence par les 3 méthodes d'estimation. Dans ce cadre, parmi les 57 sites présentés ici, 7 sites (sans compter les sols superficiels : Rankosols, Rendosols et Rendisols) présentent une telle contamination. 9% des sites présentent une contamination associée à Cu et mise en évidence par les 3 méthodes ; 2% des sites présentent une contamination associée à As, Cd ou Se. Les sites pour lesquels une contamination est mise en évidence par 2 méthodes sont plus nombreux (17, sans compter les sols superficiels), mais peuvent être considérées comme moins significatives. Si l'on se réfère à ce critère en plus du précédent (contamination identifiée par 2 ou 3 méthodes), 12% des sites présentent une contamination en Cu, 11% en Cd et 7% en Se. Enfin, si l'on comptabilise une contamination lorsqu'elle est mise en évidence par au moins une méthode, 38 sites présentent une contamination en au moins un ETM. 33% des sites présentent une contamination importante en Cd, 23% en Mo, 19% en Cu, 14% en Co, 12% en Se et Zn et 11% en Pb.

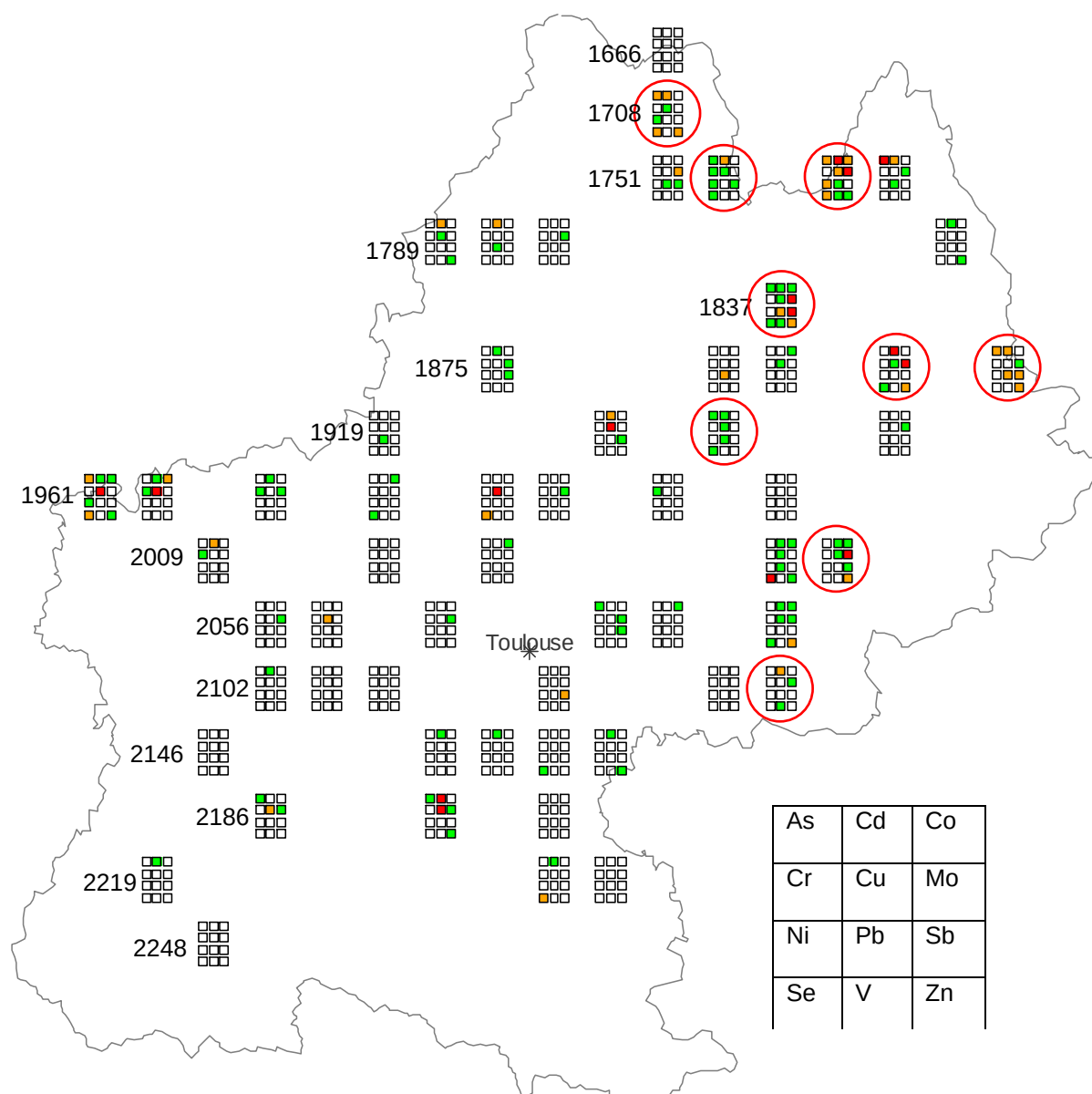


Figure IV-29 Localisation des profils RMQS pour lesquels l'horizon supérieur présente une contribution en ETM d'origine anthropique supérieure à 50%. Pour chaque site, 12 cases sont indiquées, représentant chacune un ETM. Le nombre de méthodes estimant un impact anthropique supérieur à 50% est indiqué pour chaque site : coloration verte pour 1 seule méthode, orange pour 2 méthodes et rouge pour les 3 méthodes. Le numéro de certains sites RMQS est indiqué, les autres pouvant être déduits (incrémentation en allant vers l'est). Les sites cerclés de rouge sont ceux ayant un sol superficiel.

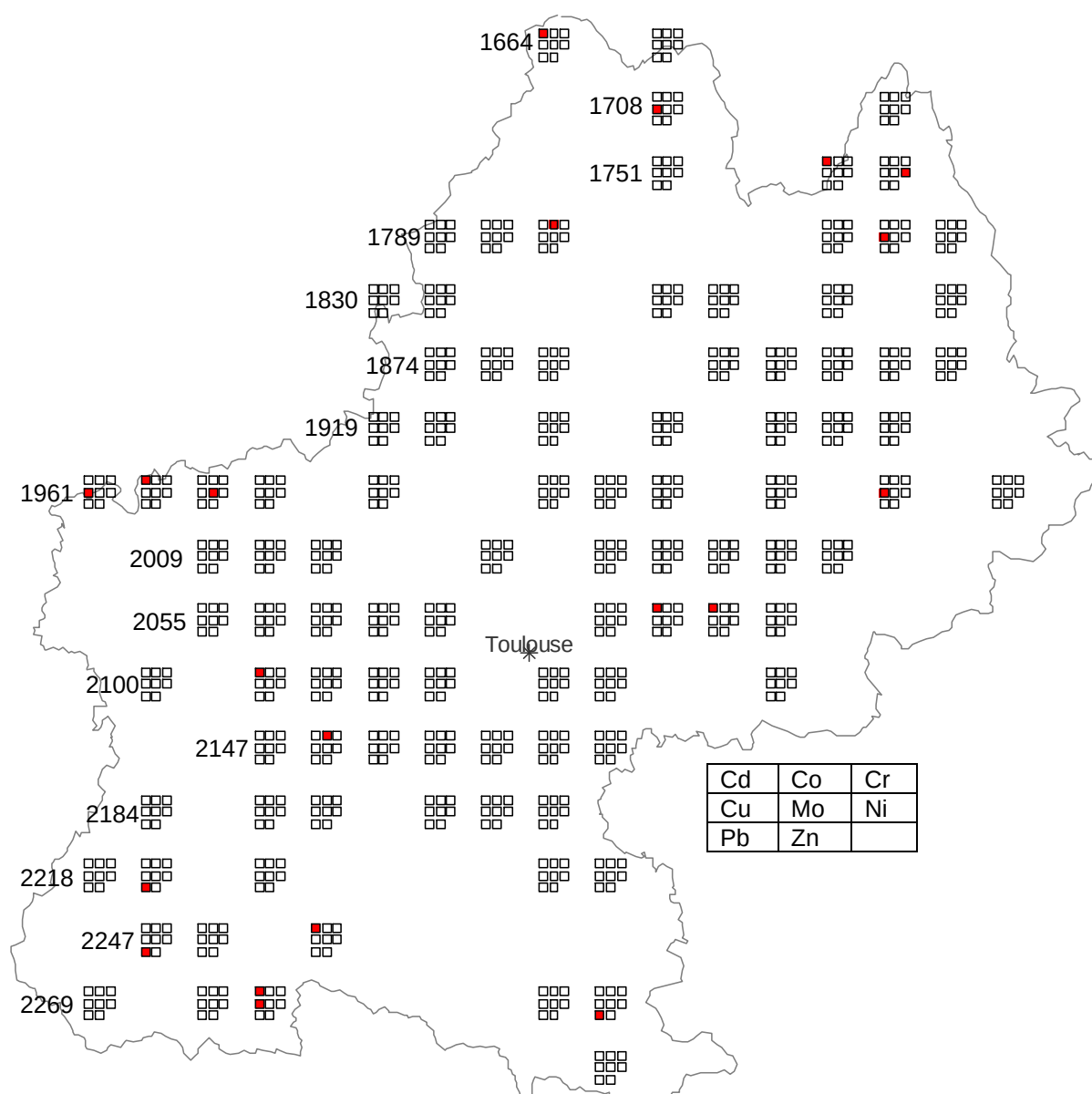


Figure IV-30 Localisation des échantillons composites de surface du RMQS présentant une contribution en ETM d'origine anthropique supérieur à 50%. Pour chaque site, 8 cases sont indiquées, représentant chacune un ETM. La coloration rouge indique que la régression linéaire multiple a estimé un apport anthropique supérieur à 50%. Le numéro de certains sites RMQS est indiqué, les autres pouvant être déduits (incrémentation en allant vers l'est).

Le même type de représentation de la contamination des sols de surface est adopté par la Figure IV-30, pour les échantillons composites des sites RMQS. Aucune influence de la localisation géographique n'a pu être mise en évidence, bien que la zone centrale de la région présente une densité plus faible de sites avec contamination. Dans le cas des échantillons composites, une seule méthode (régression linéaire multiple) d'estimation de la contribution anthropique aux concentrations en ETM des sols a été utilisée. Celle-ci montre que 19 sites

sur les 98 utilisés présentent une contamination ($\%ETM_{anthr}>50\%$) en au moins un ETM. Ainsi, 8% des sites échantillonnés seraient notablement contaminés en Cd, 5% en Cu et 3% en Pb.

La comparaison de l'estimation des contributions anthropiques en ETM pour les échantillons de surface des profils et pour les échantillons composites pourrait être réalisée pour certains sites, échantillonnés dans les deux cas. Toutefois, les deux séries d'estimation sont totalement dissociées, puisque les échantillons sont différents, tout comme les laboratoires d'analyses, et les méthodes d'estimation de la contribution anthropique (pas de variables pédologiques disponibles pour les échantillons de profil et pas d'échantillon de référence en profondeur pour le cas des échantillons composites).

Une contamination prédominante en Cd et Cu peut cependant être notée à la fois pour les échantillons de surface des profils et les échantillons composites. De plus, 41 sites ont été traités à la fois pour les profils et les échantillons composites. Parmi ceux-ci, 9 sites ne présentent aucune contamination dans les 2 séries d'échantillons, et 5 sites présentent une contamination en Cu ou Cd, révélée dans les deux séries. Les prédictions faites pour ces sites peuvent donc être considérées avec assurance.

Conclusions intermédiaires : Facteurs contrôlant l'importance des contributions en ETM anthropiques

⇒ Les pratiques agricoles semblent avoir une influence forte sur l'importance des contributions anthropiques aux concentrations en ETM des horizons de surface. Elles ont été particulièrement mises en évidence pour Cu (fongicides sur vigne et arboriculture), Cu et Zn (fertilisation organique sur prairies temporaires) et Cd (fertilisants phosphatés)

⇒ La présence d'une contamination d'origine anthropique a pu être assurée pour certains sites, lorsque les résultats des différentes méthodes d'estimation convergent. La caractérisation de la contamination des sites est encore plus sûre si un même résultat est fourni par les 2 séries d'échantillons traités indépendamment (surface des profils et échantillons composites)

⇒ Les sols agricoles de la région sont le plus particulièrement soumis à des contaminations en Cu et Cd. L'étendue de cette contamination est toutefois réduite puisque entre 2 et 5% des sites sont affectés par Cd (avec une forte probabilité), et 5 à 8% par Cu.

⇒ La couverture forestière augmente l'importance des retombées en Pb

V - Synthèse et intérêts des estimations de l'impact anthropique sur les teneurs en ETM des sols agricoles

Les différentes méthodes d'estimation développées dans ce chapitre permettent d'estimer la valeur des concentrations naturelles en ETM dans les sols agricoles ainsi que l'importance des éventuelles contaminations anthropiques associées. Il apparaît nécessaire de déterminer les processus naturels contrôlant la dynamique naturelle des ETM dans les sols ; un certain nombre d'entre eux ont pu être mis en évidence par l'utilisation des enrichissements et appauvrissements en REE.

Les facteurs d'enrichissement fournissent une estimation de l'importance de l'enrichissement en ETM des sols de surface en référence à un matériau non contaminé (ici un horizon profond) et à un élément normalisant. Pour un grand nombre d'ETM, Fe est apparu comme l'élément de référence le plus approprié. Cependant, il apparaît que les FE puissent être faussés par des enrichissements d'origine naturelle et aient tendance à surestimer l'importance de l'enrichissement associé à des apports anthropiques.

L'utilisation des régressions linéaires simples permet de modéliser les concentrations naturelles en ETM dans le cas d'échantillons non contaminés (horizons profonds). La modélisation est plus significative si l'on classe les échantillons en fonction de leur type de sol. La relation établie peut ensuite être utilisée pour fournir une valeur théorique des concentrations naturelles d'un échantillon potentiellement contaminé, si l'on connaît la concentration de l'élément majeur adéquat dans celui-ci. Fe, Al et Mn sont apparus comme les éléments de références les plus appropriés.

Les régressions linéaires multiples permettent d'apporter un degré de précision supérieur par rapport à la méthode précédente. Les relations exposées dans ce travail devraient cependant être confirmées en utilisant par exemple un jeu de données de validation. L'utilisation d'échantillons de profondeur n'apparaît pas nécessaire à l'établissement des relations entre paramètres explicatifs et concentrations naturelles, si la majorité des échantillons de surface à disposition ne sont pas soumis à une contamination.

La fiabilité des différentes méthodes développées devrait être accrue par l'utilisation d'un jeu de données plus important. La qualité de la modélisation de certains éléments est en effet encore faible. Cependant, une contamination faible des sols agricoles de la région a pu être montrée. Seuls Cd et Cu présentent un enrichissement anthropique important, qui peut être relié à l'utilisation d'intrants agricoles riches en ces éléments. Cet enrichissement affecte 2 à 5% des sites pour Cd et 5 à 8% pour Cu.

Les estimateurs présentés dans ce travail apportent un degré de précision supplémentaire par rapport aux données reportées par d'autres auteurs et par rapport aux seuils définis actuellement dans les normes françaises (Tableau IV-20). Le tableau ci-dessous détaille les valeurs de Cu théoriques obtenues pour les sols d'Auradé et les Brunisols du RMQS en utilisant la régression linéaire simple avec un élément majeur, pour différentes valeurs de ce dernier (Fe dans les deux cas).

Tableau IV-20 Concentration naturelle en Cu estimée pour les sols d'Auradé et les Brunisols du RMQS pour différentes concentrations en Fe total déterminées dans cette étude. Comparaison avec les valeurs citées par d'autres références

[Fe] sol (%)	[Cu] sols d'Auradé (µg.g ⁻¹)	[Cu] Brunisols du RMQS (µg.g ⁻¹)
1,5	6,4	3
5	34,4	30,8
10	74,3	70,5
15	114,3	110,3
20	154,2	150
Sols de surface Europe de l'Ouest ^a	13	13
Gamme de valeurs des sols "ordinaires" ^b	2-20	2-20
Gamme de valeurs des anomalies naturelles modérées ^b	20-62	20-62
Gamme de valeurs des anomalies naturelles fortes ^b	65-102	65-102
Épandage des boues sur les sols agricoles ^c	100	100

^a Moyenne arithmétique reportée par Angelone & Bini, 1992 (cité par Tume *et al.*, 2006) ; ^b Baize, 2000 ; ^c Arrêté du 8 janvier 1998

L'utilisation d'une valeur fixe pour estimer les concentrations naturelles (Sols de surface de l'Europe de l'Ouest, Tableau IV-20) peut conduire à surestimer ou sous-estimer fortement la concentration réelle. L'estimation de l'enrichissement anthropique en est également affectée dans ce cas. L'utilisation d'une gamme de valeurs (Tableau IV-20) est plus adéquate mais ne permet pas de déterminer si un site est concerné par des apports anthropiques, ni de les quantifier. Enfin, le seuil déterminé pour l'épandage des boues d'épuration sur les sols agricoles peut entraîner l'autorisation d'épandage sur des sols déjà contaminés, mais dont la teneur totale en Cu (par exemple) ne dépasse pas le seuil préconisé, ou interdire l'épandage sur des sols naturellement riches en Cu (Collin & Doelsch, 2008).

La modélisation des concentrations naturelles en ETM dans les sols agricoles pourrait également être employée comme référence dans le diagnostic des sols pollués. En effet, la dernière réglementation (Circulaire du 8 février 2007) prévoit la détermination des concentrations du fond géochimique en remplacement des valeurs guide de l'ancienne réglementation. Le prélèvement d'échantillons représentatifs des teneurs naturelles locales apparaît cependant problématique dans certains cas (zone urbaine, sol contaminé en profondeur). L'utilisation des analyses réalisées dans le cadre du RMQS pourrait permettre d'estimer les concentrations en ETM naturelles lorsque la mesure directe n'est pas possible.

Chapitre V - Concentrations critiques et impacts des ETM sur la faune du sol : exemple des collemboles

La quantification de l'impact anthropique sur les concentrations en ETM doit être complétée par l'observation de l'effet de ces composés sur le sol et plus particulièrement sur les écosystèmes qu'ils abritent. Il apparaît essentiel de pouvoir définir une limite aux concentrations observées dans les sols et aux apports anthropiques en polluants afin de protéger durablement le fonctionnement des sols.

A notre connaissance, à ce jour, aucune limite de ce type n'a été déterminée pour les sols agricoles français. Les modèles actuels sont basés sur les caractéristiques chimiques des sols européens, et intègrent donc peu les spécificités des sols carbonatés. L'objectif est donc de caractériser la sensibilité des sols et de proposer une démarche pour déterminer un seuil de protection des sols vis-à-vis de la contamination, ainsi qu'une première estimation de cette valeur. Celle-ci sera utilisée par la suite afin d'estimer un dépôt maximal de polluants acceptable pour les sols (charges critiques en ETM, voir chapitre VI).

Dans ce but, les collemboles seront utilisés comme organisme modèle (van Straalen, 1998). Dans une première partie, le diagnostic de la répartition des collemboles dans les sols agricoles de la région sera établi, et l'effet des ETM sur ces organismes en milieu naturel sera investigué. Dans une seconde partie, l'impact de Pb et Cd sera envisagé de manière plus approfondie, au travers d'un test de toxicité, réalisé en laboratoire, portant sur la reproduction d'une espèce modèle : *Folsomia candida* (ISO, 1998 ; van Gestel & Koolhaas, 2004 ; Vijver *et al.*, 2004).

Contrairement aux parties précédentes, les sols testés ne proviennent pas exclusivement de sites agricoles, des sols forestiers ayant aussi été utilisés comme référence. En effet, l'impact des ETM sur les collemboles a fait l'objet d'un travail mené en collaboration avec la thèse de Laure Gandois (Gandois, 2009 en cours), traitant des charges critiques en ETM pour les sols forestiers. Ainsi, l'inventaire des familles de collemboles (1^{ère} partie) inclut un sol forestier du bassin versant d'Auradé, et les tests de toxicité (2^{ème} partie) utilisent un sol acide provenant du réseau RENECOFOR (Réseau National de suivi à long terme des Ecosystèmes Forestiers) étudié dans la thèse de Laure Gandois.

I - Effet des ETM sur les collemboles en milieu naturel

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Master 2 de Annabelle Austruy, que j'ai co-encadré avec Charles Gers et Anne Probst.

I.1 - Répartition des collemboles dans les sols de Midi-Pyrénées : Lien avec les facteurs du milieu

I.1.A - Abondance de la pédofaune dans les sols de la région

Lors de la campagne d'échantillonnage, 10 prélèvements d'environ 500 cm³ de sol ont été effectués sur chacun des 13 sites, soit un total de 130 échantillons. L'identification et le dénombrement de la pédofaune dans chaque échantillon, après extraction sur berlèse, ont été réalisés en distinguant les collemboles du reste de la pédofaune. Pour certains échantillons, les collemboles ont été identifiés jusqu'à la famille. Le Tableau V-1 présente les différentes espèces rencontrées ainsi que l'abondance des collemboles et leur importance parmi la pédofaune totale.

Tableau V-1 Diversité des collemboles recueillis dans les sols de différents sites RMQS et Auradé en Midi-Pyrénées. Indication de la richesse spécifique dans le sol, et dans les résidus de cultures pour les grandes cultures.

Site	Culture	<i>Brachystonella</i>	<i>Ceratophysella armata</i> (Nicolet)	<i>Desoria propinqua</i>	<i>Entomobrya sp.</i>	<i>Isotoma desoria</i>	<i>Isotomiella</i>	<i>Lepidocertus</i>	<i>Neanura muscorum</i>	<i>Onychiurus</i>	<i>Orchesella</i>	<i>Parisotoma notabilis</i>	<i>Protaphorura</i>	<i>Symphyleone</i>	Abondance toutes espèces	
															%	Individus /kg sol sec
Auradé	Blé		*							*			*	*	38	2.0
Auradé	Forêt												*		26	7.0
Beaumont	Blé			*							*	*	*	*	28	6.3
Cahus	Arbo (Inter-Rang)	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	28	20.2
Cahus	Arbo (Rang)	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	30	26.4
Cours	Vigne (Inter-Rang)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	47	10.6
Cours	Vigne (Rang)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	39	26.9
Issept	Prairie	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	43	28.0
Lavaur	Tournesol			*									*		15	1.8
Masnau	Prairie								*				*		44	75.4
Semezies	Maïs			*									*		27	2.1
Sérénac	Prairie	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	54	9.7
Viterbe	Maïs			*	*								*		13	0.4

nd : Non déterminé ; * : Présence

Le nombre de collemboles (ramené à la masse de sol sec) varie fortement entre les sites mais également au sein d'un même site : la variabilité intra-site maximale est observée pour les grandes cultures. En effet, bien que le protocole de prélèvement ait été optimisé pour prélever un maximum de collemboles en sol cultivé (les échantillons ont été prélevés à 7cm de profondeur pour échantillonner de manière préférentielle les résidus de culture enfouis lors du dernier labour), l'hétérogénéité de l'abondance des résidus de culture dans les sols entraîne une variabilité du nombre de collemboles prélevés. On note une variabilité intra-site plus faible pour les sols sous prairie, car ils présentent des concentrations en Matières Organiques (MO) plus homogènes.

I.1.B - Influence des paramètres du sol et de son utilisation sur l'abondance des collemboles

Les collemboles vivent essentiellement dans les premiers centimètres du sol et sont fortement sensibles aux perturbations physiques et chimiques ayant lieu en surface (Giller *et al.*, 1997 ; Loranger *et al.*, 1998 ; Ponge *et al.*, 2003 ; van Straalen *et al.*, 2005 ; Sousa *et al.*, 2006 ; Ponge *et al.*, 2008). Il apparaît donc essentiel de rechercher si les paramètres physiques et chimiques du sol peuvent avoir une influence notable sur la distribution des collemboles.

Des corrélations ont été recherchées entre la valeur de différents paramètres physico-chimiques des sols et le nombre de collemboles recueillis sur chaque site. Aucune influence du pH ni de la densité du sol sur l'importance des populations de collemboles n'a été notée. De même, les concentrations totales en ETM des horizons de surface des sols ne présentent pas de relations significatives avec l'abondance des collemboles. Les concentrations mesurées dans les sols prospectés sont certainement trop faibles pour observer une réduction des effectifs. Par exemple, d'après Van Straalen *et al.* (1987), dans le cas de sites affectés par une contamination polymétallique d'origine industrielle, une modification des populations n'a été notée que pour des concentrations en Cd dans le sol supérieures à $4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les sols agricoles prospectés en Midi-Pyrénées sont beaucoup moins contaminés, puisque la concentration maximale en Cd observée est de $0,7 \mu\text{g.g}^{-1}$.

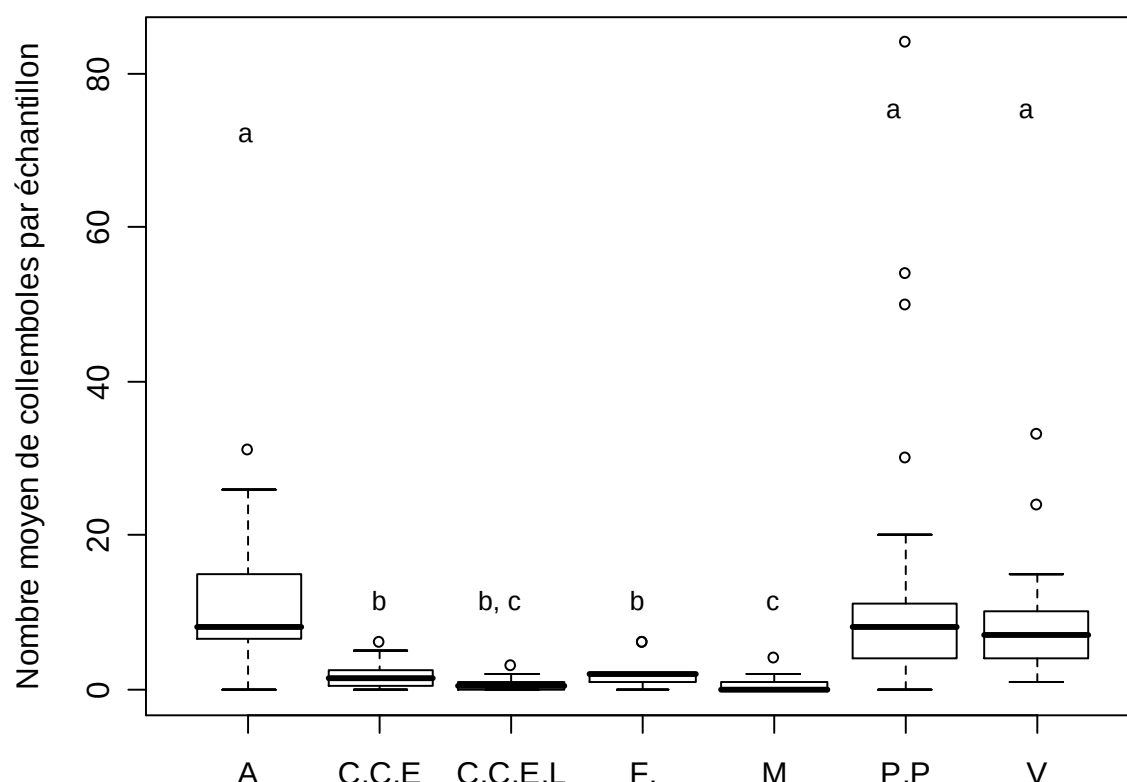


Figure V-1 Influence de l'utilisation du sol sur l'abondance des collemboles prélevés. Le nombre de collemboles est exprimé pour 500cm³ de sol. Pour la signification des types de rotation, se reporter à la liste des abréviations. Les différentes lettres indiquent les groupes significativement différents.

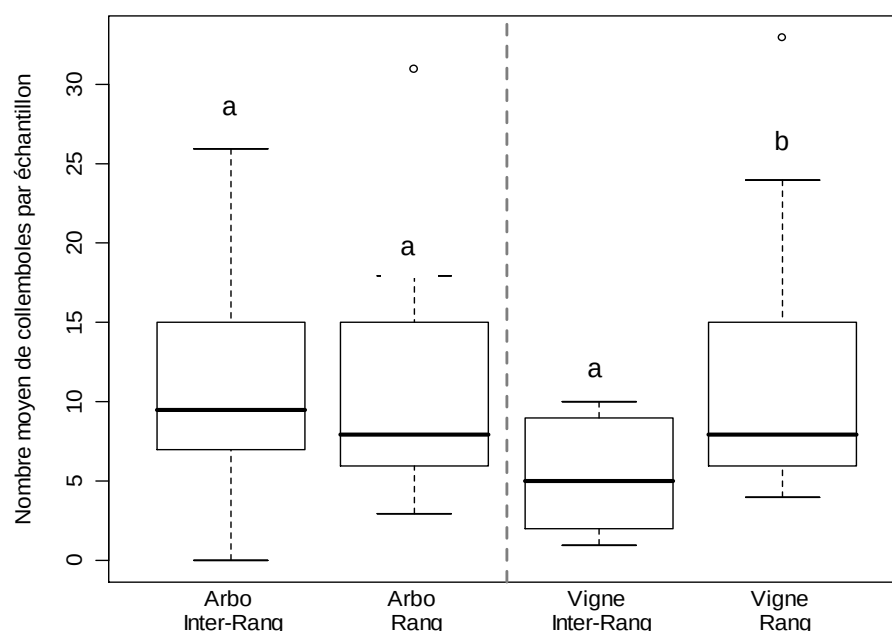


Figure V-2 Influence de la présence des rangs pour les cultures pérennes (Arboriculture : inter-rang enherbé et vigne : rang enherbé) sur l'abondance en collemboles. Les différentes lettres indiquent les groupes significativement différents.

L'utilisation du sol présente en revanche une influence importante sur l'abondance en collemboles prélevés (Figure V-1). L'abondance maximale est notée pour les sols sous prairie (PP), vigne (V) et arboriculture (A) mais chute très fortement dans le cas des sols cultivés (Blé et Maïs : CCE, CCEL et M), ce qui démontre l'influence prédominante des pratiques agricoles et en l'occurrence du labour sur l'abondance en collemboles (*idem* pour la pédofaune totale). Le nombre moyen d'individus relevés sous forêt (F) représente à peine plus de 2 individus par échantillon, soit environ 440 indiv./m², et apparaît 20 à 200 fois inférieur aux références de la littérature (Van Straalen *et al.*, 1987 ; Dajoz, 1998 ; Gobat *et al.*, 2003 ; Syrek *et al.*, 2006). Le protocole de prélèvement appliqué influe certainement à nouveau dans ce résultat puisque la pédofaune forestière colonise préférentiellement la litière et les premiers centimètres du sol. Néanmoins, afin de pouvoir comparer entre eux les sites étudiés, il était important que la même profondeur de prélèvement (7cm) soit privilégiée quel que soit le couvert végétal. Cela explique sûrement la faible abondance rencontrée sous forêt.

Deux des sites étudiés ont fait l'objet d'un protocole particulier (Figure V-2). Une parcelle sous vigne et une autre sous noyers, ont subi 2 échantillonnages de la pédofaune, l'un dans le rang et l'autre dans l'inter-rang, afin de mettre en évidence l'éventuelle influence de cette formation particulière liée aux cultures pérennes.

Dans le cas de la parcelle en arboriculture, aucune différence significative n'est observée. Cependant, le nombre moyen de collemboles par 500 cm³ est légèrement plus élevé dans l'inter-rang (enherbé) que dans le rang (travaillé). Pour cette parcelle, la surface du sol du rang est perturbée par un travail du sol occasionnel, pouvant expliquer cette légère différence. Dans le cas de la parcelle en vigne, une différence statistique est observée entre l'inter-rang (travaillé) et le rang (non travaillé). De même que précédemment, un travail du sol est pratiqué, mais de manière plus régulière, et explique la nette différence de répartition entre les deux situations.

1.2 - Influence de la spéciation des ETM sur la capacité de bioaccumulation

Bien, qu'aucune relation entre concentration totale en ETM dans le sol et l'abondance en collembole n'ait été observée, il est établi que c'est la disponibilité de l'élément dans le milieu qui conditionne son absorption par les organismes et sa toxicité (Crommentuijn *et al.*, 1997 ; van Gestel & Hensbergen, 1997 ; van Gestel & Mol,

2003 ; van Straalen *et al.*, 2005). Aussi, après dénombrement et identification de la pédofaune, les concentrations intracorporelles en ETM des collemboles ont été dosées. Afin de disposer d'une quantité de matériel suffisante pour les analyses, des regroupements ont été opérés parmi les collemboles extraits des différents échantillons d'un même site. 2 à 5 lots ont ainsi été obtenus pour chaque site, soit un total de 34 échantillons. Les sites sous grandes cultures n'offrant pas assez d'individus, un échantillonnage supplémentaire a été opéré dans les résidus de récolte présents en surface du sol, pour accroître la quantité de matériel disponible.

Tableau V-2 Moyenne et écart type des teneurs en ETM dans les sols et les collemboles des sites étudiés. Moyenne et écart type des Facteurs de Bioaccumulation (FB, Equation I-1).

		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Sol µg.g ⁻¹	Moyenne	59.05	11.05	27.50	20.63	86.42	0.30	27.74
	Ecart type	21.13	3.54	15.84	8.18	34.01	0.15	5.83
Collembole µg.g ⁻¹	Moyenne	19.79	3.37	47.27	172.17	539.74	0.74	4.14
	Ecart type	8.99	2.79	40.91	84.96	189.92	0.37	1.93
FB	Moyenne	0.37	0.37	2.64	10.65	6.91	2.95	0.17
	Ecart type	0.22	0.38	2.92	9.44	3.17	1.77	0.11

Les concentrations en ETM dosées dans les collemboles sont présentées par le Tableau V-2. Etant données les incertitudes obtenues sur les masses de collemboles utilisées pour les dosages d'ETM intracorporels, il est peu adéquat d'effectuer des comparaisons concernant les concentrations totales avec d'autres études. Par exemple, les valeurs mesurées sont dans la gamme des valeurs relevées dans des sites contaminés pour Cd et Pb, mais sont largement supérieures pour Cu et Zn (Van Straalen *et al.*, 1987 ; Vijver *et al.*, 2001). Les différences de comportement observées entre les différents ETM peuvent cependant faire l'objet d'une discussion.

Afin de relier les concentrations en ETM dosées dans les collemboles à celle du sol environnant, un facteur de bioaccumulation (FB) a été déterminé dans chaque cas (Equation I-1), comme le rapport entre la concentration en métal dans le collembole et la concentration dans le sol correspondant.

$$FB = \frac{[M]_{Collembole}}{[M]_{Sol}} \quad \text{Équation V-1}$$

La valeur de FB varie fortement en fonction du métal considéré (Figure V-3). Les ETM les plus fortement accumulés sont Cu, Zn et Cd (FB moyens de 11±9, 7±3 et

3±2, respectivement). Au contraire, Pb, Co et Cr sont appauvris dans les collemboles par rapport au sol environnant (FB moyens de 0,2±0,1, 0,4±0,4 et 0,4±0,2, respectivement). Ni présente une gamme d'accumulation très variable (FB_{Ni} = 2,6 ± 2,9).

Pour les échantillons considérés, l'ordre d'accumulation des ETM par les collemboles est donc le suivant : Cu > Zn > Cd > Ni > Cr ~ Co > Pb.

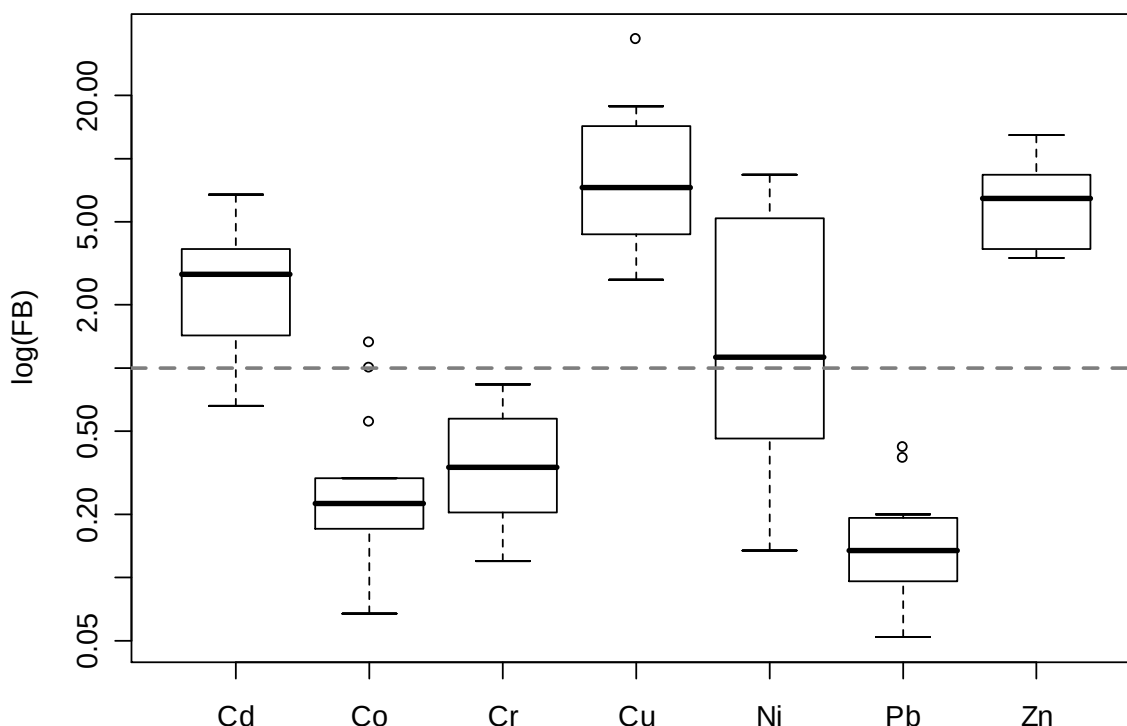


Figure V-3 Gamme de variation du Facteur de Bioaccumulation (FB) observée pour chaque ETM étudié. Pour plus de lisibilité, le logarithme de la valeur des FB a été indiqué. La droite en pointillés est située à l'ordonnée 1, et symbolise une teneur équivalente dans les collemboles et dans le sol dont ils proviennent.

Les deux ETM les plus fortement accumulés (Cu et Zn) sont deux oligo-éléments, nécessaires au bon fonctionnement des processus biochimiques. Il est possible que l'absorption de ces ETM soit favorisée afin qu'aucune carence ne se développe chez les organismes (Vijver *et al.*, 2004), ou au moins que les processus d'excrétion de ces ETM ne se déclenchent pas aux mêmes seuils que pour les autres métaux.

Aucune relation entre FB et le type de couvert végétal et le type de sol n'a été identifiée ; une des explications peut être le nombre limité d'échantillons prélevés pour représenter certains types de sol ou de couvert. Cependant, on note une importance forte du caractère carbonaté des sols sur la bioaccumulation de Cd (test de Student P=0.009).

Ce métal apparaît beaucoup plus disponible (FB=4,3) dans les sols acides (pH<6) par rapport aux sols peu carbonatés et carbonatés (FB=1,8).

La voie préférentielle d'entrée des ETM dans les collemboles (sol, eau, nourriture) dépend de l'ETM considéré, des paramètres physico-chimiques du milieu mais aussi de l'espèce considérée (Crommentuijn *et al.*, 1995). L'importance de l'accumulation des ETM par les collemboles est généralement décrite comme fortement influencée par la biodisponibilité des ETM du milieu (Crommentuijn *et al.*, 1995). Cette notion est fondamentale pour estimer la toxicité d'un sol. Différentes approches ont été développées pour mesurer les concentrations en ETM biodisponibles dans les sols (exemple des capteurs passifs, Zhang *et al.*, 2001 ; Cornu *et al.*, 2005 ; Rezacova-Smetkova *et al.*, 2005), mais les méthodes de séparation chimique sont les plus couramment utilisées (Ducaroir *et al.*, 1990 ; Leleyter & Probst, 1999 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Bacon *et al.*, 2004). Parmi les différentes fractions du sol contenant des ETM, celle associée à l'eau des pores présente généralement la plus grande corrélation avec les concentrations accumulées par les collemboles (van Gestel & Koolhaas, 2004).

Afin d'identifier la nature des fractions d'ETM du sol susceptibles d'être accumulées par les collemboles, les concentrations en ETM issues de l'extraction séquentielle (selon la méthode de Leleyter & Probst, 1999) réalisée sur les sols d'Auradé ont été comparées aux FB pour le même site (Figure V-4). Il semble que, pour la majorité des ETM étudiés, la valeur des FB augmente avec la fraction la plus labile (hydrosoluble). La capacité d'un ETM à être présent en solution, influence donc la valeur de sa concentration dans les organismes. Un lien statistique important a déjà été montré pour Cd dont la concentration dans les collemboles est principalement liée à la combinaison entre la concentration en Cd dans la solution du sol et le pH (van Gestel & Koolhaas, 2004).

La bioaccumulation de tous les ETM à l'exception de Cu apparaît plus faible pour le sol cultivé (AU07) en comparaison avec le sol forestier (AU08, voir Figure V-4). Dans le cas du sol forestier (en vert), le pH plus acide contribue à augmenter la proportion d'ETM en solution (Sparks, 1995 ; Sumner, 2000). La matière organique peut jouer le rôle de vecteur vers les organismes, en chélatant les ETM (Liao *et al.*, 2005), ce qui peut accroître leur absorption.

Dans le cas de Cd, ceci peut aussi être dû à l'influence d'une fraction de cet ETM sur sa bioaccumulation par les collemboles, autre que celle associée à l'eau du sol, comme la fraction carbonatée qui contient la majorité de Cd à Auradé (74%). Cu présente une évolution opposée, avec une absorption accrue en sol cultivé. Il est possible que l'absorption de cet élément soit diminué en présence de matière organique, comme déjà observé en sol artificiellement dopé (Balasoiu *et al.*, 2001).

De plus, les collemboles, comme la majorité des arthropodes du sol, ont la capacité de réguler la concentration intracorporelle en Cu, car c'est un ETM essentiel (Van Straalen *et al.*, 1987 ; Martin & Coughtrey, 1982 ; Vijver *et al.*, 2001). Cette dernière remarque est aussi vraie pour Zn dont les concentrations intracorporelles sont peu variables en comparaison avec les autres ETM étudiés (écart type ~ 30%).

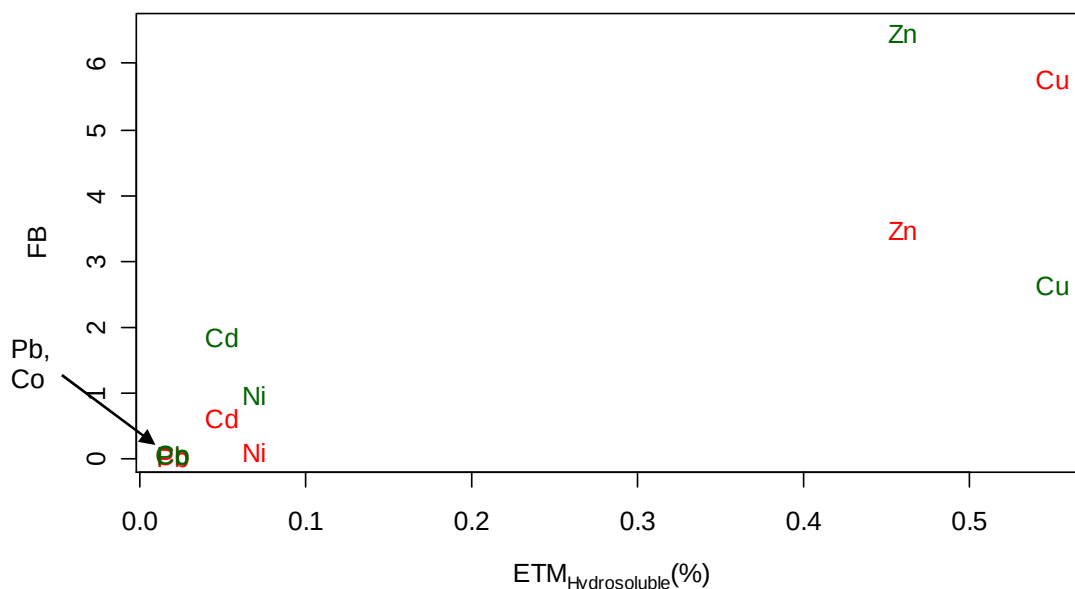


Figure V-4 Relation entre l'importance du facteur de bioaccumulation et le pourcentage d'ETM associé à la fraction hydrosoluble pour les échantillons du bassin versant d'Auradé. Les valeurs relatives au profil 7 (sous blé) sont indiquées en rouge, celles du profil 8 (sous forêt) sont indiquées en vert. Les teneurs en ETM hydrosolubles sont issus de l'extraction (méthode Leleyter & Probst, 1999) séquentielle réalisée sur l'horizon de surface du profil 4.

Dans le cas des sols du RMQS, les proportions en ETM dans les différentes fractions du sol (notamment la fraction hydrosoluble) ne sont pas disponibles, car aucune extraction séquentielle n'a été réalisée. Néanmoins, les concentrations en ETM échangeables ont pu être mises en relation avec la valeur des FB (Figure V-5). Les sols ont été distingués en fonction de la présence (bleu) ou de l'absence (rouge) de

carbonates. Une relation significative est observée pour Co, Cr, Cu, Ni et Zn dans les sols non carbonatés. Cette observation reflète de nouveau la tendance des collemboles à accumuler les métaux les plus labiles, et particulièrement ceux à fonction biogénique.

Ces relations n'incluent cependant pas Cd et Pb qui présentent un comportement particulier. Ces deux ETM sont très peu bio-accumulés alors que leur fraction échangeable est relativement importante. A la différence de Cu et Zn, ces deux ETM n'ont pas de caractère essentiel, et sont seulement toxiques pour les organismes vivants. Il est probable que leur accumulation par les collemboles soit régulée par des processus physiologiques afin d'éviter la présence de concentrations trop élevées dans les organismes, qui entraînerait une toxicité.

Enfin, on peut également noter que la bioaccumulation de Pb est inférieure à celle de Cd (Figure V-5). Ceci est cohérent avec la valeur du rendement d'excrétion de ces ETM par les collemboles vaut 30 et 48% pour Cd et Pb, respectivement (Van Straalen *et al.*, 1987).

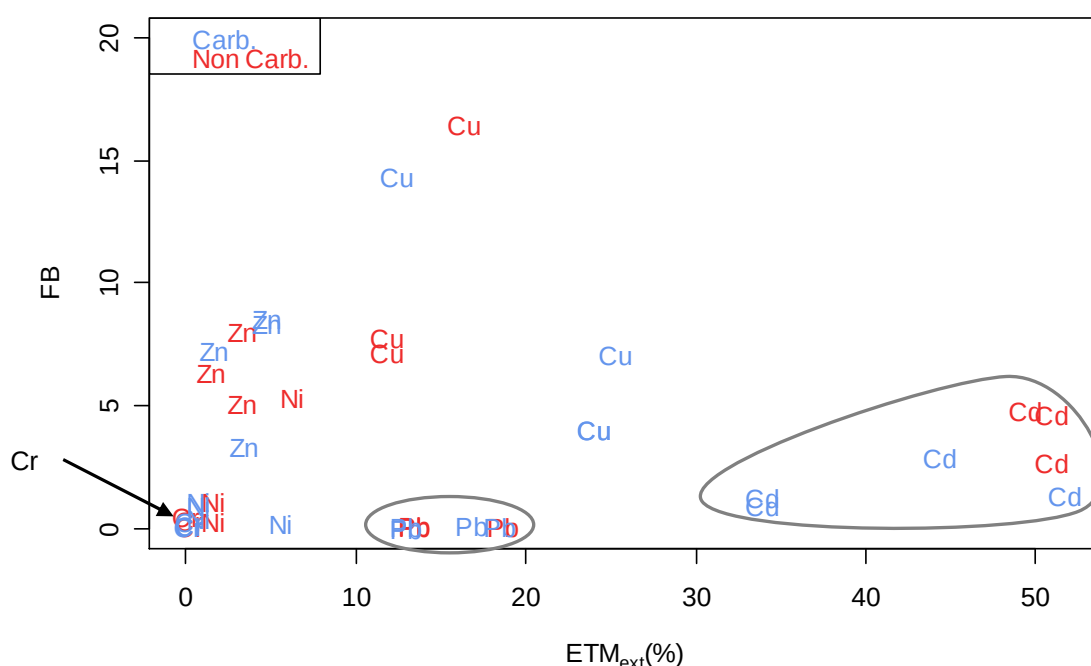


Figure V-5 Relation entre l'importance du facteur de bioaccumulation et la part des ETM extractibles à l'EDTA pour certains échantillons de surface des sols RMQS considérés (Beaumont, Cahus, Cours, Issepts, Sémézies). Les sols carbonatés (bleu) ont été différenciés des sols non carbonatés (rouge). Une relation linéaire pour les d'échantillons non carbonatés peut être réalisée sans prendre en compte Cd et Pb qui ont un comportement spécifique. Les statistiques de cette relation (non tracée) est : $Y=1,4+0,8X$; $r^2=0,7$; $P<0,001$.

La relation observée pour les sols acides est différente dans le cas de sols carbonatés à pH élevé. En effet, le taux d'absorption est favorisé dans les sols non carbonatés, surtout pour Cd, Cu, Ni et Pb. Le pH, est bien entendu le paramètre déterminant majoritairement la solubilité des métaux, mais en contexte carbonaté, l'effet du pH élevé est renforcé par les concentrations importantes en Ca^{2+} dans la solution du sol (qui est souvent saturée par rapport à la calcite). Les ions calciques peuvent entrer en compétition avec les ETM pour la fixation et l'absorption par les collemboles (van Gestel & Koolhaas, 2004), diminuant ainsi d'autant plus la valeur des FB. De même que précédemment, l'accumulation de Cu et Zn (éléments biogènes) est peu affectée par l'effet du pH.

A l'heure actuelle, les approches par extractions chimiques peuvent représenter des outils utiles et fiables pour évaluer la mobilité et la biodisponibilité potentielle des contaminants inorganiques (Balasoiu *et al.*, 2001). Cependant, ces méthodes fournissent une information limitée en présence d'une contamination complexe et elles intègrent peu ou pas le comportement à long terme. A l'instar des observations faites dans cette étude, il a été démontré en conditions de laboratoire que *Folsomia candida* peut être utilisé dans une approche BLM (Biotic Ligand Model) en présence de Cd. En effet, les concentrations mesurées dans les organismes sont contrôlées essentiellement par les concentrations en Cd et la physicochimie de l'eau du sol (van Gestel & Koolhaas, 2004 ; Vijver *et al.*, 2004). Les méthodes ou outils basés sur l'utilisation d'organismes biologiques doivent nécessairement être utilisées comme une approche complémentaire aux approches chimiques pour quantifier le potentiel toxique d'un sol.

Conclusions intermédiaires : Effet des ETM sur les collemboles en milieu naturel

- ⇒ Les collemboles sont présents dans tous les sols étudiés de la région, mais ne sont pas répartis uniformément
 - ⇒ Le travail du sol semble être le principal facteur régulant leur abondance, ainsi on en retrouve moins dans les sols cultivés que dans les sols sous prairie ou culture pérennes
-

- ⇒ Les différents paramètres physico-chimiques mesurés ne semblent pas influencer l'abondance des collemboles. Cependant, un pH élevé et la présence de carbonates diminuent l'absorption des ETM non biogènes extractibles à l'EDTA. L'accumulation des éléments biogènes est moins affectée par le pH
 - ⇒ Les collemboles accumulent les différents ETM avec une importance variable (Cu>Zn>Cd>Ni> Cr~Co>Pb)
 - ⇒ Ce sont les ETM les plus labiles, et particulièrement les ETM présents dans la fraction hydrosoluble qui semblent être les plus accumulés par les collemboles
-

II - Influence de Cd et Pb sur Folsomia Candida : tests de toxicité sur la reproduction

Le travail présenté ci-après a en partie été réalisé dans le cadre du stage de Master d'Audrey Bianco, que j'ai co-encadré avec Laure Gandois, Anne Probst et Yves Crouau. Il a bénéficié de la contribution d'Aurore Canut, ingénieur d'étude à EcoLab.

L'étude de la répartition des collemboles dans les sols agricoles de la région n'a pas mis en évidence d'influence forte des concentrations en ETM des sols sur l'abondance des collemboles, mais des relations ont été notées entre la bioaccumulation de ces éléments et les paramètres du sol. Il apparaît nécessaire de mieux comprendre l'incidence des concentrations en ETM sur la dynamique des populations de collemboles dans ces sols. La reproduction, la croissance et la mortalité de *Folsomia candida* ont donc été utilisées, en conditions expérimentales, comme indicateurs de la sensibilité des populations de collemboles en sol naturel. L'objectif est de déterminer des concentrations critiques, basées sur la sensibilité de la faune du sol. Les effets de Cd et Pb considérés séparément et de leur combinaison ont été investigués.

De nombreuses études ont déjà été menées pour quantifier la réduction du taux de reproduction de ce modèle biologique en sol artificiel dopé ou en sol contaminé dilué par du sol artificiel (Hopkin, 1990 ; Crommentuijn *et al.*, 1994 ; Crommentuijn *et al.*, 1995 ; Sandifer & Hopkin, 1996 ; Crommentuijn *et al.*, 1997 ; Sandifer & Hopkin, 1997 ; van Gestel & Hensbergen, 1997 ; van Gestel & van Diepen, 1997 ; Crouau *et al.*, 1999 ; Crommentuijn *et al.*, 2000 ; Cole *et al.*, 2001 ; Crouau & Cazes, 2003 ; Greenslade & Vaughan, 2003 ; Crouau & Moia, 2006). Cependant, très peu de travaux ont été réalisés en utilisant des sols naturels dopés (Vijver *et al.*, 2001 ; van Gestel & Koolhaas, 2004). Il apparaît de plus que la disponibilité des ETM dans les sols naturels n'évolue pas de la même manière que dans les sols artificiels (Vijver *et al.*, 2001). Toutes ces études ont été réalisées avec addition de nourriture (grains de levure séchée) durant l'exposition des collemboles pour accroître leur taux de reproduction. Nous avons choisi de ne pas réaliser d'ajout de nourriture supplémentaire à celle présente naturellement dans les sols, afin de conserver des conditions d'exposition les plus proches possible des conditions naturelles. Enfin, aucune étude n'a été trouvée concernant la toxicité de Cd et Pb en sol naturel carbonaté présentant un pH élevé (>8).

Les trois sols sélectionnés pour mener cette étude présentent des pH, concentrations en matière organique et argile différentes, afin d'estimer l'importance de ces paramètres sur la reproduction de *F. candida*. Ils ont été dopés avec Cd, Pb ou un mélange de ces deux ETM. Les concentrations en Cd et Pb dans la solution du sol et la fraction échangeable ont été mesurées afin d'estimer leur disponibilité pour les organismes. Celle-ci est fortement influencée par les caractéristiques pédologiques des sols testés. Les concentrations provoquant une diminution de 50 et 5% de la reproduction (EC_{50} et EC_5) ont été déterminées dans chaque cas sur la base des teneurs totales ajoutées aux sols dopés, mais aussi sur celle des concentrations mesurées dans la solution du sol et la fraction échangeable.

Une méthode permettant d'estimer les concentrations critiques (concentration limite ayant un effet irréversible sur les écosystèmes du sol) à partir des EC est ensuite proposée. Ces concentrations critiques seront utilisées pour calculer les charges critiques pour chaque grand type de sol dans le chapitre VI.

Les expériences relatives à l'effet de Cd (sans combinaison avec Pb) ont fait l'objet d'une publication en cours de soumission, présentée en annexe XVII. Les effets de Pb et de la combinaison Cd/Pb sont présentés en second lieu.

II.1 - Disponibilité de Cd et Pb dans les sols dopés

L'ajout des solutions de dopage (sous forme de nitrate de Cd et de Pb) aux trois sols naturels (AU : pH=8,2, MO=2% ; EPC : pH=4,5, MO=16,5% ; SV : pH=6,1, MO=1,6%) a provoqué l'augmentation des teneurs totales en ces ETM ainsi que de leurs concentrations dans la solution du sol et la fraction échangeable au $CaCl_2$ (Tableau V-3). Ces modifications ont entraîné une modification du pH des solutions de sol et de la concentration en COD. Les trois sols présentent des comportements différents lors de l'ajout d'ETM en quantités équivalentes. Plus particulièrement, la part d'ETM restant en solution après équilibrage des sols, et généralement considérée comme la plus disponible pour les organismes, varie fortement (Tableau V-3).

Pour les trois séries de dopage (Cd, Pb et Cd/Pb), la solution du sol AU contient des concentrations d'ETM nettement plus faibles que celles des sols EPC et SV. Pour un dopage équivalent et non nul, EPC et SV présentent des concentrations en Cd dans la solution de sol 3,5 à 180 fois supérieures à celles d'AU après 8 semaines, et des

concentrations en Pb, 45 à 5000 fois supérieures. Les écarts de concentration les plus importants sont observés pour les concentrations de dopage parmi les plus faibles. Les différences de concentration entre les sols EPC et SV sont beaucoup plus faibles et n'excèdent pas un facteur 2 pour Cd après 8 semaines. Les concentrations en Pb ont tendance à être plus importantes dans la solution du sol SV (1.4 à 22 fois) que dans celle du sol EPC. Cette différence est plus marquée pour le dopage au Pb seul que pour celui combiné avec Cd.

L'influence du vieillissement sur les concentrations en ETM dans la solution de sol peut être observée en comparant les concentrations à t1 et t8 (Tableau V-3). Les concentrations mesurées à t1 sont plutôt plus élevées que celles mesurées à t8, d'un facteur $1,2 \pm 0,7$ pour Cd et d'un facteur $2,3 \pm 2$ pour Pb. Cette différence a déjà été observée ; elle est liée à l'importance de l'affinité des éléments pour la phase particulaire, qui est beaucoup plus importante pour Pb que pour Cd (McBride, 1995 ; Sumner, 2000). Durant la période séparant t1 et t8, les cations ont été adsorbés par des mécanismes se développant sur un temps long, comme par exemple la diffusion au sein des particules solides (Morioka, 1980), ou la formation de complexes nécessitant une énergie d'activation importante (Sumner, 2000).

Pour la majorité des tests de toxicité réalisés sur des invertébrés terrestres, le temps d'équilibration des métaux ajoutés aux substrats est compris entre 0 et 3 jours (Lock & Janssen, 2001). Ce délai est souvent insuffisant pour obtenir une équilibration totale du métal dans le sol puisque des différences d'adsorption importante ont pu être observées pour Cd jusqu'à 180 jours après le dopage (Mustafa *et al.*, 2006). La durée de la période d'équilibrage utilisée dans la présente étude (1 semaine) est apparue comme un bon compromis entre une relative stabilité des teneurs en Cd et Pb en solution et des contraintes pratiques de mise en place des expérimentations.

Les concentrations en COD apparaissent très variables, et aucune tendance nette n'est observée entre t1 et t8. Les mesures de COD ayant été réalisées sur du sol séché puis réhumidifié, des différences importantes dans la reprise de l'activité biologique pourraient être à l'origine de l'importante variabilité des teneurs observées. Cependant, le sol EPC présente des teneurs en COD plutôt supérieures à celles des deux autres sols, ce qui est à mettre en relation avec la très grande différence des concentrations en MO entre EPC d'une part (16,5%) et AU et SV d'autre part (2,0 et 1,6% respectivement).

Tableau V-3 Concentrations en Cd, Pb COD et pH des solutions de sol (eau des pores) et des fractions échangeables au CaCl_2 pour les sols et concentrations de dopage testés. Toutes les mesures concernant la solution de sol ont été réalisées à t1 (une semaine) et t8 (8 semaines).

		Cd sol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb sol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	COD ($\mu\text{g/mL}^{-1}$)		Cd solution ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		Pb solution ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		Cd CaCl_2 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Pb CaCl_2 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	pH solution		pH CaCl_2
				t1	t8	t1	t8	t1	t8			t1	t8	
Dopage Cd seul	AU	0	-	26.00	23.00	<LD	<LD	-	-	0.05	-	7.11	7.72	6.9
		50	-	25.60	20.17	0.003	<LD	-	-	0.24	-	7.25	7.65	7.04
		100	-	27.13	20.34	0.009	<LD	-	-	0.58	-	7.56	7.57	6.98
		200	-	31.43	30.11	0.47	0.43	-	-	2.07	-	7.45	7.45	7.03
		400	-	31.70	32.97	1.69	2.93	-	-	9.95	-	7.09	7.4	6.94
	EPC	0	-	14.28	21.25	0.02	0.01	-	-	0.11	-	4.09	3.73	2.98
		50	-	24.54	24.90	10.60	5.21	-	-	29.85	-	3.85	3.58	2.96
		100	-	25.85	43.69	30.02	19.80	-	-	67.11	-	3.89	3.73	3.01
		200	-	26.32	66.24	90.54	45.28	-	-	112.65	-	3.4	3.1	3.05
		400	-	40.05	94.21	280.29	195.06	-	-	284.59	-	3.4	3.49	2.98
	SV	0	-	30.16	28.83	<LD	0.04	-	-	0.67	-	4.16	2.57	4.44
		50	-	32.27	49.26	6.68	12.91	-	-	27.28	-	4.2	3.53	4.44
		100	-	43.23	26.09	18.45	35.04	-	-	47.33	-	4.05	3.3	4.47
		200	-	66.44	48.61	51.89	82.33	-	-	112.97	-	3.99	3.36	4.57
		400	-	72.76	59.04	143.13	185.23	-	-	264.47	-	3.91	3.19	4.64

Tableau V-3 (Suite)

		Cd sol	Pb sol	COD ($\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$)		Cd solution ($\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$)		Pb solution ($\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$)		Cd CaCl_2	Pb CaCl_2	pH solution		pH CaCl_2
		($\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$)	($\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$)	t1	t8	t1	t8	t1	t8	($\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$)	($\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$)	t1	t8	
Dopage Pb seul	AU	-	0	57.01	19.38	-	-	0.02	0.01	-	0.03	7.34	7.61	7.24
		-	300	16.39	19.85	-	-	0.09	<LD	-	<LD	7.48	7.06	7.2
		-	600	19.48	17.63	-	-	0.14	<LD	-	<LD	7.27	7.18	7.11
		-	1200	19.32	18.15	-	-	0.31	<LD	-	<LD	7.13	6.89	6.93
		-	2400	60.09	35.72	-	-	2.28	0.10	-	0.30	6.4	6.96	6.94
		-	4800	22.15	57.11	-	-	29.89	3.87	-	3.22	5.98	6.45	6.93
	EPC	-	0	121.55	135.40	-	-	<LD	<LD	-	<LD	3.68	3.58	3.02
		-	300	160.33	190.52	-	-	1.50	0.81	-	9.31	3.55	3.36	3.08
		-	600	202.63	468.72	-	-	7.91	3.97	-	23.55	3.4	3.35	2.99
		-	1200	254.28	608.01	-	-	27.97	25.50	-	60.40	3.29	2.67	3
		-	2400	255.83	586.29	-	-	122.57	94.66	-	164.90	3.05	3.03	2.99
		-	4800	372.48	357.75	-	-	678.20	171.80	-	773.00	2.95		3.05
	SV	-	0	78.20	22.42	-	-	<LD	<LD	-	<LD	4.35	3.43	4.32
		-	300	43.71	37.82	-	-	1.51	1.78	-	3.21	4.39	3.32	4.26
		-	600	63.82	35.22	-	-	9.45	9.46	-	29.01	4.23	4.12	4.29
		-	1200	66.57	96.28	-	-	60.49	60.49	-	108.99	4.03	3.72	4.26
		-	2400	53.06	65.58	-	-	599.97	498.15	-	478.15	3.72	3.63	4.14
		-	4800	66.91	80.78	-	-	4073.01	3794.91	-	2273.37	3.48	3.44	3.96
Dopage combinaison Cd / Pb	AU	0	0	24.65	17.61	0.06	4.92	0.05	<LD	0.41	0.46	7.26	7.35	7.14
		50	600	19.55	18.33	0.16	0.18	0.09	0.003	0.23	<LD	7.34	7.21	7.26
		100	1200	19.59	18.39	0.82	0.42	0.16	0.02	0.82	<LD	7.2	6.92	7.31
		200	2400	28.44	38.84	5.59	3.09	1.80	0.75	2.94	0.20	6.75	5.57	6.89
		400	4800	35.79	50.62	55.39	26.91	30.01	5.46	23.78	2.84	6.04	5.45	6.86
	EPC	0	0	17.32	23.85	<LD	0.11	<LD	<LD	0.09	0.43	3.62	3.56	3.97
		50	600	38.87	28.11	41.74	20.17	36.01	10.45	35.93	62.98	3.47	3.48	3.92
		100	1200	62.19	118.71	123.63	76.14	152.79	51.50	67.27	131.24	3.45	3.43	3.9
		200	2400	77.06	108.56	283.69	227.39	473.35	286.51	155.26	374.31	3.46	3.35	3.84
		400	4800	299.59	177.86	623.25	672.02	2126.23	1233.94	337.41	1346.18	3.41	3.36	3.79
	SV	0	0	25.35	18.06	<LD	0.07	<LD	0.02	0.03	<LD	3.22	3.93	4.42
		50	600	37.48	24.54	18.24	24.15	10.44	14.79	33.65	23.22	3.57	2.97	4.27
		100	1200	49.57	53.51	87.26	80.80	108.92	72.78	78.03	122.47	3.27	3.43	4.29
		200	2400	53.60	63.36	286.78	305.10	753.11	547.07	157.28	494.84	3.35	3.29	4.12
		400	4800	68.95	93.60	988.28	956.93	4649.36	3642.54	374.60	2175.17	3.09	3.27	3.99

L'ajout des différentes solutions de dopage (Cd et/ou Pb) provoque une diminution quasi systématique du pH des solutions de sol. Cette diminution est plus importante pour le sol AU (-0.02 à -1.9 unités pH) que pour les deux autres sols (0 à -0.87 unité pH). Le pH de la solution extraite au CaCl_2 peut être dans une certaine mesure comparé au pH KCl, et reste constant pour l'ensemble des traitements dans chacun des sols. Ceci reflète la stabilité du nombre total de protons disponibles dans chaque sol, lequel est beaucoup plus important pour les sols EPC et SV dont le pH_{sol} est acide (respectivement 4.5 et 6.1) que pour AU qui est caractérisé par un pH_{sol} élevé (8.2).

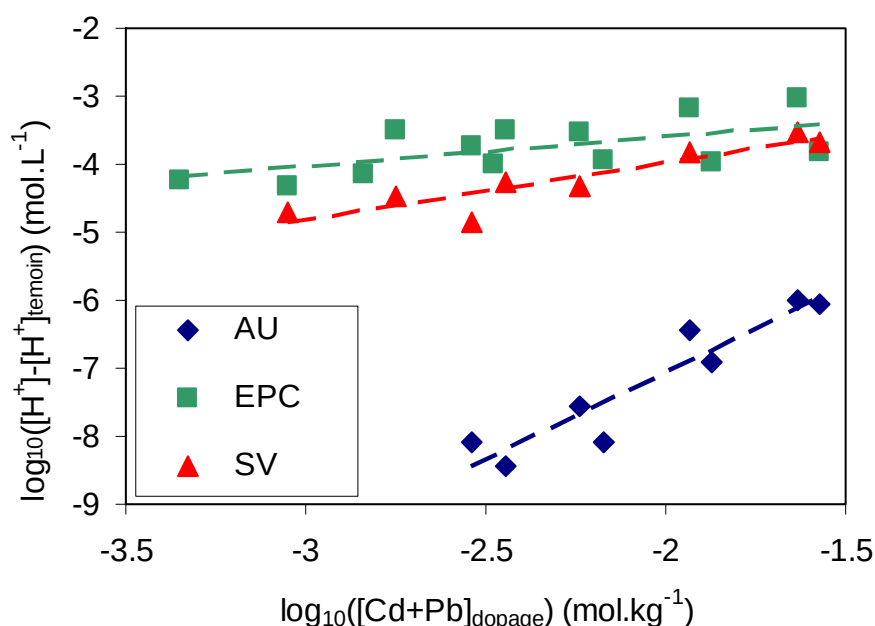


Figure V-6 Evolution de la différence entre les concentrations en protons dans la solution des sols et celle des témoins correspondants, en fonction de la concentration totale (en mol.kg⁻¹) de Cd et Pb ajoutée lors du dopage.

La diminution du pH causée par les concentrations croissantes de dopage peut être traduite en quantité de protons libérés en solution ($[\text{H}^+] \text{ (mol.L}^{-1}) = 10^{-\text{pH}}$) en référence au témoin non dopé. Le gain de protons dans la solution est corrélé à la quantité totale (en moles) de Cd et/ou Pb ajoutée au sol lors du dopage (Figure V-6). Les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} apportés par le dopage vont en partie être adsorbés sur les sites d'échanges cationiques pouvant, avant dopage, être occupés par des protons (Stumm, 1992 ; Sparks, 2003 ; van Gestel & Mol, 2003). Alors que les sols EPC et SV présentent une évolution similaire, le gain de protons dans la solution du sol AU apparaît très inférieur. En effet, le nombre de protons disponibles dans ce sol est faible (pH élevé).

Les différences importantes de pH entre EPC et SV d'une part et AU d'autre part entraînent des dynamiques d'adsorption de Cd et Pb distinctes. En effet le pH est un des paramètres majoritaires régulant la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (Schindler *et al.*, 1976 ; Ainsworth *et al.*, 1994 ; van Gestel & Koolhaas, 2004 ; Mustafa *et al.*, 2006). Les pH acides accroissent les teneurs en Cd et Pb dans la solution du sol, les rendant ainsi davantage disponibles pour les organismes (van Gestel & Mol, 2003 ; van Gestel & Koolhaas, 2004).

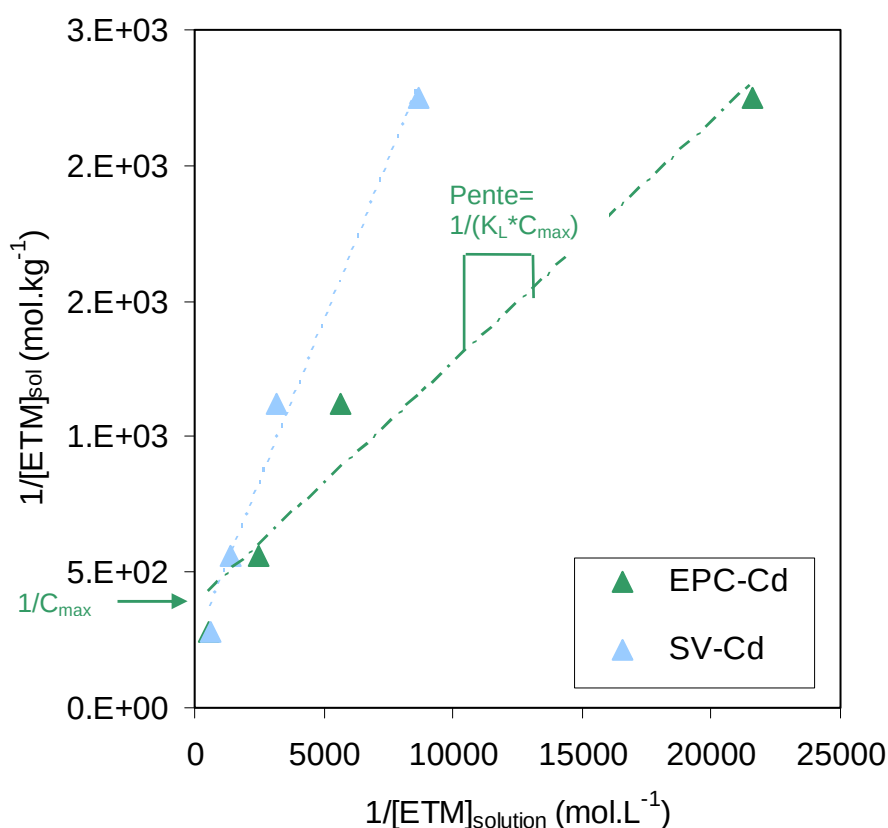


Figure V-7 Relation entre l'inverse de la teneur en Cd dans le sol ($mol.kg^{-1}$) et dans la solution ($mol.L^{-1}$) pour les sols EPC et SV, et pour les dopages élémentaires. Exemple de détermination des constantes de Langmuir pour EPC-Cd. K_L peut être interprété comme l'inverse de la concentration dans la solution pour laquelle 50% des sites de sorption sont occupés, et C_{max} représente la capacité maximale de sorption.

Les différentes concentrations de Cd et Pb utilisées pour doper les trois sols permettent de tracer un diagramme partiel d'adsorption (Figure V-7), qui peut être modélisé en utilisant par exemple l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Sposito, 1989 ; Sumner, 2000 ; van Gestel & Mol, 2003 ; Sparks, 2003 ; van Gestel & Koolhaas, 2004), dont la formule est la suivante :

$$C_{sol} = \frac{C_{max} K_L C_{solution}}{1 + K_L C_{solution}} \quad \text{Équation V-2}$$

Avec C_{sol} la concentration en ETM dans le sol (en mol.kg^{-1}), C_{solution} la concentration en ETM dans la solution (mol.L^{-1}), K_L (L.mol^{-1}) la constante de Langmuir qui représente l'inverse de la concentration dans la solution pour laquelle 50% des sites de sorption sont occupés (Sposito, 1989 ; van Gestel & Koolhaas, 2004) et C_{max} la capacité maximale de sorption du sol (mol.kg^{-1}). Ces deux derniers paramètres ont été calculés pour les 3 sols et pour chaque type de dopage, en se référant à la concentration en métal dans l'eau du sol ainsi qu'à la concentration échangeable au CaCl_2 (Tableau V-4).

Tableau V-4 Constantes de Langmuir pour la sorption de Cd et Pb des différents sols pour les dopages avec Cd seul, Pb seul et la combinaison Cd/Pb. Les valeurs de $\text{Log}_{10} 1/K_L$ ($\text{mol}^{-1}.\text{L}$) et $\text{Log}_{10} C_{\text{max}}$ (mol.kg^{-1}) ont été calculés à partir des diagrammes $1/[\text{ETM}]$ dans le sol (mol.kg^{-1}) v.s. $[\text{ETM}]$ dans la solution de sol (à t8) et dans la phase échangeable au CaCl_2 .

Cd solution				
Sol	Dopage	$\text{Log}_{10} 1/K_L$	$\text{Log}_{10} C_{\text{max}}$	r^2
AU	Cd	-5.65	-2.46	0.888
EPC	Cd	-3.63	-2.58	0.981
SV	Cd	-2.99	-2.37	0.994
AU	Cd/Pb	-5.07	-2.54	0.996
EPC	Cd/Pb	-3.06	-2.59	0.982
SV	Cd/Pb	-2.97	-2.58	0.988
Pb solution				
		$\text{Log}_{10} 1/K_L$	$\text{Log}_{10} C_{\text{max}}$	r^2
AU	Pb	-6.29	-1.62	- ^a
EPC	Pb	-4.72	-2.08	0.962
SV	Pb	-4.39	-2.09	0.960
AU	Cd/Pb	-7.32	-1.92	0.965
EPC	Cd/Pb	-3.73	-1.88	0.972
SV	Cd/Pb	-3.59	-1.88	0.973

K_L = Constante de Langmuir ; C_{max} = Capacité maximale de sorption

^a : Seulement deux mesures disponibles, les autres étant inférieures à la limite de détection

Les 3 sols présentent des valeurs de C_{max} proches pour Cd (dopage seul et combiné), indiquant que leur capacité totale de sorption est équivalente pour ce métal. La capacité maximale de sorption de Pb en solution et échangeable est équivalente pour les sols EPC et SV, mais le sol AU présente une tendance pour des C_{max} plus élevées. Ceci peut être expliqué par un taux d'argile important pour AU entraînant une CEC plus forte pour ce sol (20 cmol+.kg^{-1} pour AU contre 9 et 9 cmol+.kg^{-1} pour EPC et SV). La C_{max} du sol AU pour Pb semble diminuée lors d'un dopage combiné, indiquant une compétition entre Cd et Pb pour les sites de fixation de ce sol ; cette observation n'est pas vérifiée pour les sols EPC et SV.

Que le dopage soit combiné ou effectué séparément, la concentration de Cd et Pb en solution pour laquelle 50 % des sites de sorption sont occupés ($1/K_L$) est proche pour les sols

EPC et SV, mais nettement inférieure pour le sol AU (Tableau V-4). Cette tendance a déjà été observée et attribuée à l'effet du pH élevé (Gerritse *et al.*, 1982 ; Anderson & Christensen, 1988 ; Lee *et al.*, 1996 ; van Gestel & Koolhaas, 2004). Ainsi, pour une même concentration de dopage, les ETM sont plus massivement adsorbés sur la phase particulaire pour le sol AU que pour les deux autres sols. A l'opposé, la quantité de métal en solution ou échangeable est donc beaucoup plus faible dans le cas du sol AU que pour EPC et SV (voir Tableau V-3). Un dopage mixte entraîne une augmentation de $1/K_L$ pour Cd dans les sols EPC et AU, indiquant une compétition avec Pb pour la fixation sur les phases particulaires. La même tendance est observée pour SV et EPC pour Pb et un dopage mixte.

II.2 - Effet de Cd sur la reproduction et la croissance de *F. candida* en sol naturel dopé et estimation des concentrations critiques

Les travaux concernant l'effet de Cd sur la reproduction et la croissance de *F. candida* ont fait l'objet d'une publication (disponible en annexe XVII). Les principaux résultats la concernant sont résumés ci-après :

Bur, T., Bianco, A., Gandois, L., Probst, A., Crouau, Y. (soumis à Ecotox. and Environ. Safety) Using Collembola mortality, reproduction and growth to assess cadmium critical concentrations in soils.

La toxicité de Cd sur *F. candida* a été abondamment étudiée sur des sols artificiels dopés, en respectant le protocole normalisé (ISO (1998)). L'exposition de *F. candida* a été réalisée en utilisant des sols naturels dopés, et sans ajout de nourriture afin de reproduire au mieux les conditions de développement naturelles. Nous avons étudié les effets de Cd sur la reproduction, la croissance et la mortalité de ce modèle biologique. Une estimation de la sensibilité relative de *F. candida* parmi la faune du sol est proposée, et utilisée afin de calculer les concentrations en Cd et Pb dans l'eau du sol provoquant la diminution à hauteur de 5% de la reproduction de seulement 5% des espèces de la pédofaune (concentration critique).

Trois sols naturels, de pH et concentrations en matière organique (MO) variables (AU : sol agricole, pH=8,2, MO=2% ; EPC : sol forestier, pH=4,5, MO=16,5% ; SN : sol agricole, pH=6,1, MO=1,6%), ont été dopés avec 0, 50, 100, 200 et 400 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cd (sous forme de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$). Des juvéniles d'âge contrôlé (10 jours) ont été introduits après 1 semaine d'équilibration des sols. Après 7,5 semaines d'exposition, l'ensemble des individus (introduits

initialement et juvéniles produits) a été extrait par inondation et photographiés pour dénombrement et mesure de la longueur. Les collemboles ont ensuite été mis à jeuner durant 3 jours avant d'être mis en solution (HNO_3 concentré) pour analyse des concentrations en Cd intracorporelles. Les concentrations de Cd échangeable au CaCl_2 ont été déterminées 1 semaine après le dopage et le pH, la concentration en Carbone Organique Dissous (COD) et en Cd dans l'eau des pores ont été mesurés à 1 et 8 semaines après le dopage. Les solutions ont été filtrées à $0,22\mu\text{m}$ avant analyses.

Les trois sols n'offrent pas le même potentiel pour la reproduction de *F. candida* puisque dans les pots témoins, le sol SV ne présente que 16 ± 8 juvéniles en fin d'essai contre 59 ± 40 et 62 ± 32 pour AU et EPC respectivement. Les juvéniles ont été distingués des individus introduits initialement grâce à leur longueur : la limite entre les deux populations a été déterminée pour la classe de longueur proche du 3^{ème} quartile et pour laquelle la plus faible abondance d'individus est observée. L'ajout de Cd provoque une diminution des juvéniles produits pour tous les sols, mais aucun effet net sur leur croissance n'a été identifié. Les concentrations provoquant une diminution de 50% de la reproduction ($\text{EC}_{50\text{Repro}}$) basées sur les concentrations en Cd dans la solution de sol sont 0,17 ; 35,4 et 20,5 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ respectivement pour AU, EPC et SV.

Contrairement à ce qui est généralement admis, la toxicité de Cd n'est pas directement proportionnelle à sa concentration dans la solution de sol : une EC_{50} très faible est observée pour le sol ayant le pH le plus élevé (AU). Cette observation est vérifiée par les mesures de bioaccumulation puisque le rapport entre la concentration en Cd mesurée dans les collemboles et celle mesurée dans la solution de sol est beaucoup plus élevé pour le sol AU. Une hypothèse est que Cd est très fortement adsorbé à la phase particulaire et notamment à des particules de faibles diamètres qui n'ont pas été dosés dans les solutions analysées (filtration à $0,22\mu\text{m}$), mais qui ont pu être absorbés par les collemboles. Une fois dans le système digestif, le pH plus bas de ce dernier entraînerait une désorption du Cd et son absorption par l'organisme.

La sensibilité relative de *F. candida* par rapport aux autres espèces de la pédofaune a été déterminée par modélisation de la distribution des $\text{EC}_{50\text{-Repro}}$ relevées dans la littérature. Un facteur a été déterminé pour corriger les valeurs toxicologiques obtenues pour *F. candida* afin de les faire correspondre à celles de 95% des espèces. Une concentration critique en Cd pour protéger la reproduction de la pédofaune a ainsi été déterminée.

II.3 - Effet de Pb sur la croissance et la reproduction de *F. candida*

Bien que l'étude de ces deux éléments soit d'un intérêt écologique évident, la toxicité de Cd et Pb sur *F. candida* présente plusieurs dissimilitudes. Les seuils de toxicité de ces éléments étant différents, les concentrations en Pb employées pour le dopage sont supérieures d'un facteur 10 environ à celles de Cd.

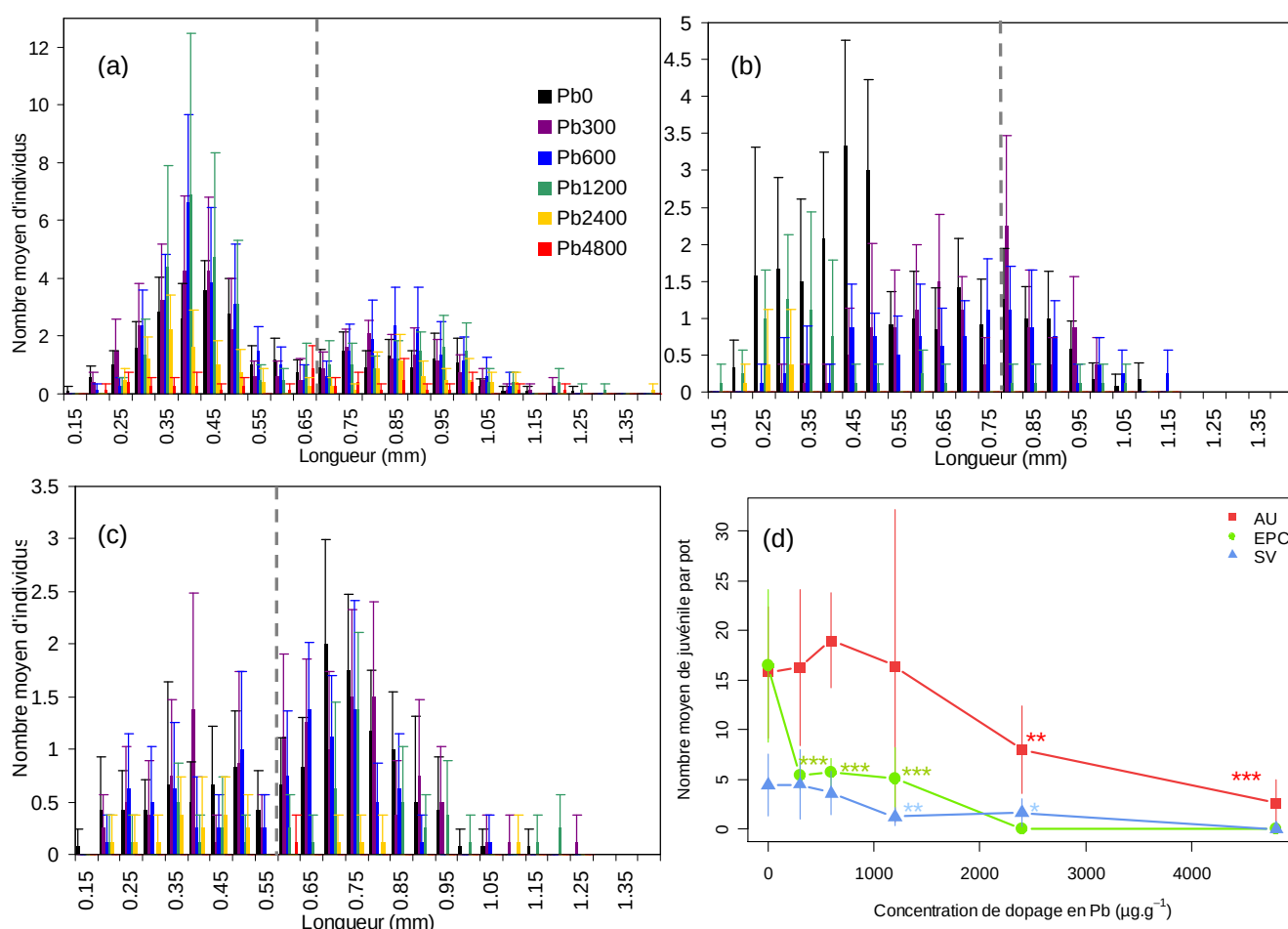


Figure V-8 Répartition moyenne des collemboles en fonction de leur longueur pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c) pour les 6 modalités de dopage au Pb. Influence de la concentration de dopage sur le nombre de juvéniles produits (d), les barres d'erreur représentent l'écart type. Les droites en tirets verticales représentent la longueur limite établie entre les populations de juvéniles et d'adultes, soit 0,65 ; 0,75 et 0,55mm respectivement pour AU, EPC et SV. Les annotations indiquent la signification des différences par rapport au témoin (* : P<0,05 ; ** : P<0,01 ; * : P<0,001).**

Les effectifs totaux en collemboles présents dans les pots témoins de l'essai Pb sont inférieurs à ceux observés dans les témoins de l'essai Cd. Les expositions à Cd et Pb ayant été réalisées à quelques semaines d'intervalle, et bien qu'un maximum de précautions ait été pris pour stabiliser l'environnement (contrôle de la luminosité, température, hygrométrie) un effet

de la variation des conditions extérieures a pu causer une diminution systématique des taux de reproduction pour cette expérience. En effet, le climat ou simplement la période peuvent avoir une influence sur la fréquence et l'abondance des pontes chez certaines espèces de collemboles (Petersen, 1980 ; Van Straalen & Van Diepen, 1995).

II.3.A - Effet de Pb sur la croissance de *F.candida*

L'ajout de Pb dans les trois sols testés entraîne cependant une diminution des effectifs, toutes tailles confondues pour les concentrations les plus élevées (Figure V-8a, b, c). Comme établi précédemment dans le cas de Cd, les trois sols provoquent des répartitions différentes des effectifs en fonction des classes de taille. Dans le cas du sol AU, deux populations avec des tailles moyennes bien distinctes sont observées, correspondant aux juvéniles produits durant l'exposition (population constituée des animaux les plus courts) et aux individus adultes introduits au début du test et ayant survécu (population constituée des animaux les plus longs). Une limite a été introduite (0,65mm) entre les deux populations afin de pouvoir considérer l'effet de Pb sur l'importance et la taille de la population de juvéniles. La distinction entre les populations de juvéniles et d'adultes est moins nette pour les deux autres sols. Comme déjà relevé précédemment pour le sol EPC, les juvéniles les plus longs atteignent une taille comparable à celle des adultes les plus courts (Figure V-8b), ce qui peut être expliqué par une vitesse de croissance augmentée par la présence abondante de matière organique dans ce sol (van Gestel & Mol, 2003). Les collemboles juvéniles du sol SV (Figure V-8c) n'apparaissent pas spécialement longs mais plutôt peu abondants (moins de juvéniles que d'adultes). Une limite entre les populations juvéniles et adultes a néanmoins été fixée à 0,75 et 0,55mm respectivement pour EPC et SV, en considérant la classe de taille proche du 3^{ème} quartile et pour laquelle on observe une diminution de l'abondance moyenne des individus toutes concentrations de dopage confondues.

La Figure V-9 représente l'évolution de la taille des juvéniles en fonction de la concentration de dopage appliquée. Aucun effet graduel général de la concentration en Pb sur la taille médiane n'est observé. Pour les sols AU et SV, la taille médiane varie peu, autour de 0,4 et 0,35mm respectivement. Une réduction significative de la longueur des collemboles est observée pour le sol AU avec 300 et 2400 $\mu\text{g Pb.g}^{-1}$ de sol. Les juvéniles du sol EPC présentent une longueur médiane supérieure à 0,4mm pour les pots témoins et les deux premières concentrations de dopage. Leur taille chute ensuite de manière significative pour les concentrations de dopage plus élevées. On observe une augmentation de la longueur médiane pour ce sol à 300 et 600 $\mu\text{g Pb / g sol}$. Une augmentation de la longueur des juvéniles soumis

à un dopage en Pb a déjà été observée, même pour des concentrations en Pb supérieures à celles relevées ici (Nursita *et al.*, 2005).

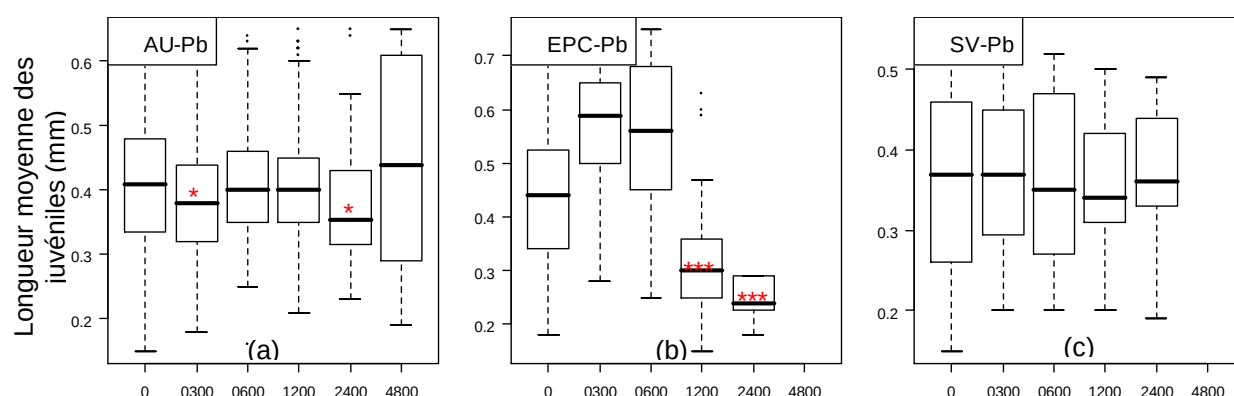


Figure V-9 Influence de la concentration de dopage en Pb sur la taille des collemboles juvéniles pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c). Les boîtes à moustaches annotées présentent une longueur médiane significativement inférieure à celle du témoin (* : $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; * : $P < 0,001$)**

II.3.B - Effet de Pb sur la reproduction de *F. candida*

Une diminution du nombre de juvéniles et donc de la reproduction avec l'augmentation des concentrations en Pb est observée pour les 3 sols étudiés (Figure V-8d). Dans les pots témoins, les juvéniles du sol SV sont significativement moins nombreux que ceux des sols AU et EPC (4,4 ; 15,8 et 16,5 respectivement pour SV, AU et EPC, $P < 0,001$). Cependant, comme pour le test de toxicité avec Cd, le nombre de juvéniles du sol EPC décroît plus rapidement que celui du sol AU, dès la première concentration de dopage. Les LOEC pour le nombre de juvéniles sont respectivement 2400, 300 et 1200 $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour AU, EPC et SV.

Les EC_{05} et EC_{50} calculées à partir de la concentration en Pb totale, en solution et échangeable sont présentées par le Tableau V-5. Les EC_{50} déterminées dans cette étude sur la base des concentrations nominales sont dans la gamme de celles rencontrées dans la littérature (Sandifer & Hopkin, 1996 ; Sandifer & Hopkin, 1997) pour AU et SV, mais nettement inférieure pour EPC. Les trois sols peuvent être classés par ordre d'EC décroissant, c'est-à-dire par sensibilité croissante des collemboles au Pb : $AU < SV < EPC$ sur la base des EC calculées à partir des concentrations totales dans le sol. L'ordre devient $SV < AU < EPC$ si l'on se réfère aux concentrations en solution, et $SV < EPC$ si l'on se réfère aux concentrations échangeables, les EC pour AU n'ayant pas pu être déterminées dans ce dernier cas.

Tableau V-5 Concentrations en Pb provoquant une diminution de 5 (EC₀₅) et 50% (EC₅₀) de la reproduction de *F. candida*, basées sur la concentration totale dans le sol, dans la solution de sol (à t1 pour AU et t8 pour EPC et SV) et échangeable. L'intervalle de confiance à 95% est indiqué entre crochets.

Pb	Sol (µg.g ⁻¹)			
	EC ₀₅		EC ₅₀	
AU	1077.7	[545.3-1441.5]	2573.8	[2177.8-3038.9]
EPC	5.5	[0-48.7]	181.0	[0.9-387.6]
SV	259.8	-	1110.4	-
	Solution (µg.mL ⁻¹)			
	EC ₀₅		EC ₅₀	
AU	0.2	[0-0.4]	3.1	[1.9-5.7]
EPC	1.E-04	[0-0.01]	0.2	[0-1.4]
SV	0.9	-	53.5	-
	Echangeable (µg.mL ⁻¹)			
	EC ₀₅		EC ₅₀	
AU	-	-	-	-
EPC	0.03	[0-0.7]	4.4	[0-13.1]
SV	3.9	-	95.0	-

La reproduction des collemboles du sol EPC apparaît ainsi beaucoup plus sensible au Pb que dans les autres sols. La principale particularité du sol EPC étant sa très forte concentration en MO, on peut avancer l'hypothèse que bien que Pb ne soit pas présent sous forme libre en solution, il puisse affecter les collemboles en étant associé à de petites molécules organiques pour lesquelles il présente une forte affinité (Weng *et al.*, 2002). La préparation des solutions de sol avant dosage comprend une phase de filtration à 0,22µm qui est susceptible d'éliminer les particules sur lesquels Pb est adsorbé alors qu'elles peuvent être ingérées pas les collemboles (Hopkin, 1997). Pb serait alors désorbé dans le milieu acide du tube digestif puis absorbé à travers la paroi de ce dernier.

II.4 - Effet de la combinaison de Cd et Pb sur la croissance et la reproduction de *F. candida*

Dans les écosystèmes, les sources de contamination sont le plus souvent un mélange de divers ETM (voire contaminants organiques), il apparaît fondamental d'identifier les effets d'additivité ou d'antagonisme entre les différents ETM, susceptibles de modifier leur toxicité individuelle, car cela peut affecter fortement la détermination des concentrations critiques. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été menée à ce jour sur l'influence d'une contamination mixte Cd/Pb sur la reproduction de *F. candida*, bien que des effets additifs, synergiques ou antagonistes puissent tous être attendus dans les sols (Khalil *et al.*, 1996ab ; VanGestel & Hensbergen, 1997 ; Sharma *et al.*, 1999 ; Chaperon & Sauvé, 2008).

L'ajout d'une combinaison de Cd et Pb aux 3 sols testés a influencé la croissance et la reproduction de *F. candida*. Les effectifs dans les pots témoins sont plus proches de ceux obtenus pour le test de toxicité de Cd seul, mis à part pour le sol SV qui présente toujours un nombre d'individus très faible, même dans les témoins (taux de MO faible pour ce sol).

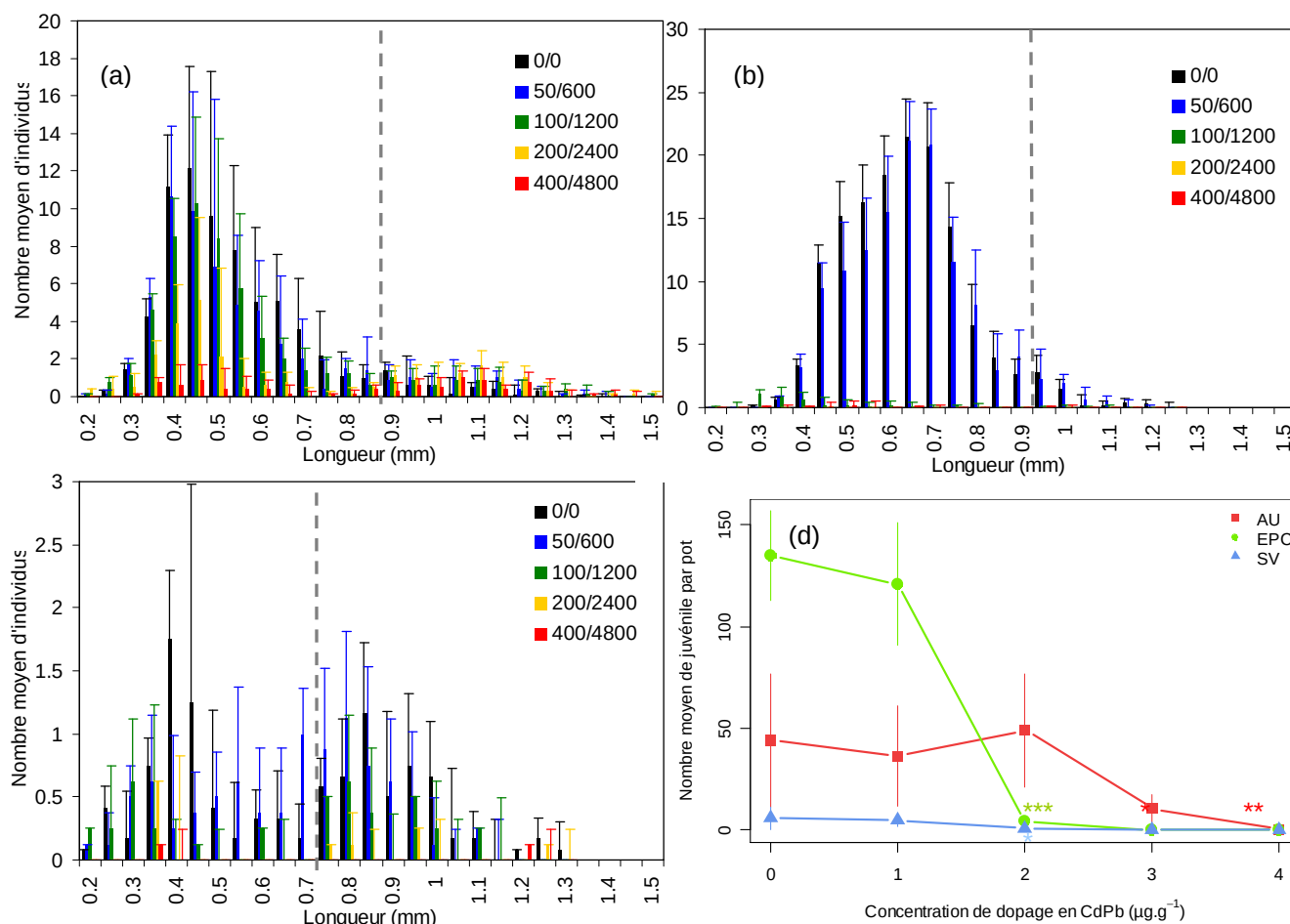


Figure V-10 Répartition moyenne des collemboles en fonction de leur longueur pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c) pour les 5 modalités de dopage mixte Cd / Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$). Influence de la concentration de dopage sur le nombre de juvéniles produits (d).

II.4.A - Effet de la combinaison de Cd et Pb sur la croissance de *F. candida*

L'ajout combiné de Cd et Pb dans les trois sols testés entraîne une diminution des effectifs, toutes tailles confondues pour les concentrations les plus élevées (Figure V-10a, b, c). Comme établi précédemment pour le cas de Cd et Pb ajoutés séparément, les trois sols provoquent des répartitions différentes des effectifs en fonction des classes de taille. Dans le cas du sol AU, deux populations avec des tailles distinctes sont toujours observées (Figure

V-10a). Les juvéniles du sol EPC sont toujours en partie confondus aux adultes les plus courts (Figure V-10b, d), et ceux du sol SV présentent des effectifs très faibles (Figure V-10c, d).

Comme précédemment les limites entre les populations de juvéniles et d'adultes ont été recherchées. Elles se situent à 0,85, 0,9 et 0,7 mm respectivement pour AU, EPC et SV. La longueur des populations de juvéniles est diminuée de manière significative pour les modalités de dopage 1, 2 et 3 pour le sol AU (Figure V-11a), pour les trois concentrations de dopage les plus élevées pour le sol EPC (Figure V-11b) et pour la modalité de dopage 3 pour le sol SV (Figure V-11c). La longueur des juvéniles exposés à une mixture de Cd et Pb semble donc être davantage réduite que pour le cas des dopages séparés, bien que cet effet ne puisse pas être quantifié.

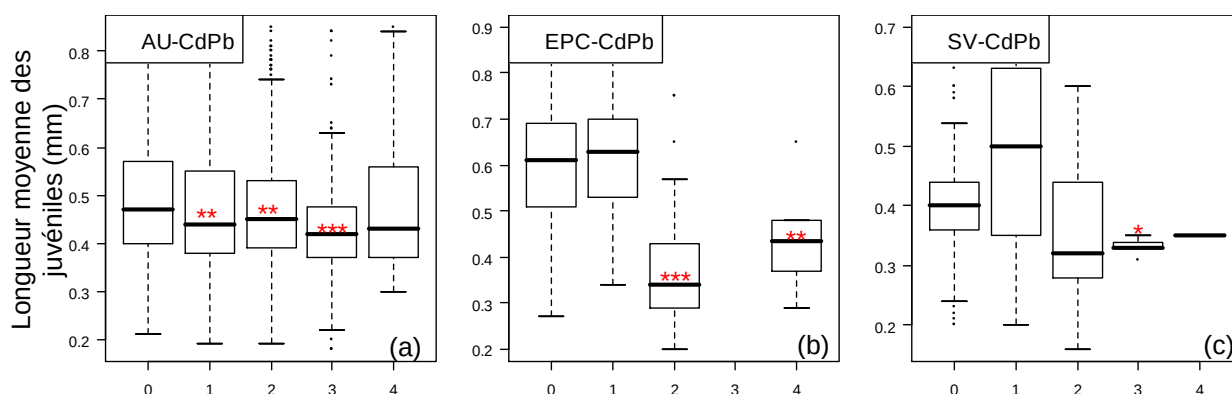


Figure V-11 Influence de la concentration de dopage combiné en Cd et Pb sur la taille des collemboles juvéniles pour les sols AU (a), EPC (b) et SV (c). Les modalités de dopage 0, 1, 2, 3, 4 correspondent respectivement à un ajout de 0/0, 50/600, 100/1200, 200/2400 et 400/ 4800 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cd/Pb. Les boîtes à moustaches annotées présentent une longueur médiane significativement inférieure à celle du témoin (* : $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; *** : $P < 0,001$)

II.4.B - Effet de la combinaison de Cd et Pb sur la reproduction de *F. candida*

Une diminution du nombre de juvéniles et donc de la reproduction avec l'augmentation des concentrations en Cd/Pb est observée pour les 3 sols étudiés (Figure V-10d). Dans les pots témoins, les juvéniles du sol SV sont beaucoup moins nombreux que ceux des sols AU qui sont eux même moins abondants que ceux du sol EPC (5,8 ; 44,2 et 134,8 respectivement pour SV, AU et EPC). Cependant, comme pour le test de toxicité au Cd et Pb séparés, le nombre de juvéniles du sol EPC décroît très rapidement, dès la seconde concentration de dopage. Les LOEC pour le nombre de juvéniles sont respectivement 200/2400, 100/1200 et 100/1200 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cd/Pb pour AU, EPC et SV.

Les EC₀₅ et EC₅₀ calculées à partir des concentrations en Cd et Pb totales, en solution et échangeables sont présentées par le Tableau V-6 pour les dopages mixtes Cd/Pb. Les EC pour un dopage combiné sont généralement du même ordre de grandeur que pour un dopage effectué séparément, et sont donc toujours inclus dans la gamme de valeurs de la littérature (Sandifer & Hopkin, 1996 ; Sandifer & Hopkin, 1997). L'ordre de sensibilité des sols vis-à-vis de Cd apporté par dopage mixte est AU<EPC~SV vis-à-vis des concentrations totales dans le sol, l'ordre devient SV<EPC<<AU si l'on se base sur les concentrations dans la solution et SV~EPC si l'on se réfère aux concentrations échangeables (les EC pour AU n'ont pas pu être déterminées dans ce dernier cas). L'ordre de sensibilité des sols par rapport à Pb apporté par dopage mixte devient AU<SV~EPC pour les concentrations totales dans le sol, SV<EPC<<AU par rapport aux concentrations dans la solution et EPC<SV si l'on se réfère aux concentrations échangeables.

Tableau V-6 Concentrations en Cd et Pb issues d'un dopage mixte, provoquant une diminution de 5 (EC₀₅) et 50% (EC₅₀) de la reproduction de *F. candida*, basées sur la concentration totale dans le sol, dans la solution de sol (à t1 pour AU et t8 pour EPC et SV) et échangeable.

Cd de Cd/Pb	Sol (µg.g ⁻¹)				Pb de Cd/Pb	Sol (µg.g ⁻¹)			
	EC ₀₅		EC ₅₀			EC ₀₅		EC ₅₀	
AU	146.1	-	182.0	-	AU	1753.6	-	2183.5	-
EPC	46.1	[41.4-49.6]	66.2	[61.3-74]	EPC	552.7	[496.9-595.2]	794.2	[736.2-887.5]
SV	40.3	-	68.6	-	SV	483.3	-	823.4	-
	Solution (µg.mL ⁻¹)					Solution (µg.mL ⁻¹)			
	EC ₀₅		EC ₅₀			EC ₀₅		EC ₅₀	
AU	1.4	-	2.5	-	AU	0.1	-	0.4	-
EPC	17.2	[14.1-19.9]	34.5	[29.9-42.7]	EPC	8.6	[6.8-10.3]	19.9	[16.7-25.7]
SV	16.6	-	41.9	-	SV	9.0	-	30.6	-
	Echangeable (µg.mL ⁻¹)					Echangeable (µg.mL ⁻¹)			
	EC ₀₅		EC ₅₀			EC ₀₅		EC ₅₀	
AU	-	-	-	-	AU	-	-	-	-
EPC	33.4	[30.3-35.7]	46.3	[43.2-51.2]	EPC	57.7	[51.6-62.4]	84.8	[78.2-95.3]
SV	25.9	-	49.4	-	SV	13.8	-	49.6	-

II.4.C - Interactions entre Cd et Pb et toxicité du mélange par rapport à la toxicité élémentaire

Les modifications de toxicité de Cd et Pb entre un dopage élémentaire et un dopage mixte peuvent être étudiées en observant la variation des EC₀₅ et EC₅₀ entre les deux modes de dopage. La Figure V-12 présente la valeur des rapports entre les EC pour un dopage mixte et celles pour un dopage élémentaire. La variabilité de ces rapports est très importante et ils peuvent traduire des différences de plusieurs ordres de grandeur entre dopage mixte et

élémentaire. De plus, une tendance générale pour des valeurs de ces rapports supérieures à 1 est observée (échelle logarithmique), indiquant paradoxalement une toxicité généralement décrie du mélange par rapport au dopage élémentaire. Des résultats similaires ont été obtenus sur la reproduction de *F. candida* pour la combinaison de Cd et Zn (van Gestel & Hensbergen, 1997), ainsi que pour d'autres arthropodes (Weltje, 1998) ; la même tendance a été observée pour le ver *Aporrectodea caliginosa* (Khalil *et al.*, 1996a).

Pour Cd, le rapport $EC_{\text{mélange}}/EC_{\text{élément}}$ pour le sol n'est pas très différent de 1 (Figure V-12), indiquant que du point de vue de la concentration totale ajoutée au sol, le dopage mixte ne modifie pas significativement la toxicité de Cd. Cependant, nous avons observé précédemment qu'il existe un phénomène de compétition entre Cd et Pb pour la fixation sur la phase particulaire des sols AU et EPC (Tableau V-4), qui provoque l'augmentation de la concentration en Cd dans la solution dans le cas d'un dopage mixte. Si aucun autre processus n'intervenait, nous devrions observer pour AU et EPC un rapport $EC_{\text{mélange}}/EC_{\text{élément}}$ basé sur la concentration totale dans le sol inférieur à 1, traduisant l'augmentation de la toxicité de Cd dans le cas d'un dopage mixte, pour une même concentration nominale de Cd que pour le dopage élémentaire. Comme ce n'est pas ce qui est observée, un phénomène de compétition entre Cd et Pb présents en solution pour la toxicité sur *F. candida* peut être suggéré. Ceci est confirmé par l'observation, pour les 3 sols, du rapport $EC_{\text{mélange}}/EC_{\text{élément}}$ basé sur la concentration en Cd dans la solution du sol (Figure V-12), puisque la toxicité de Cd en solution semble décrie lors d'un dopage mixte (rapport élevé).

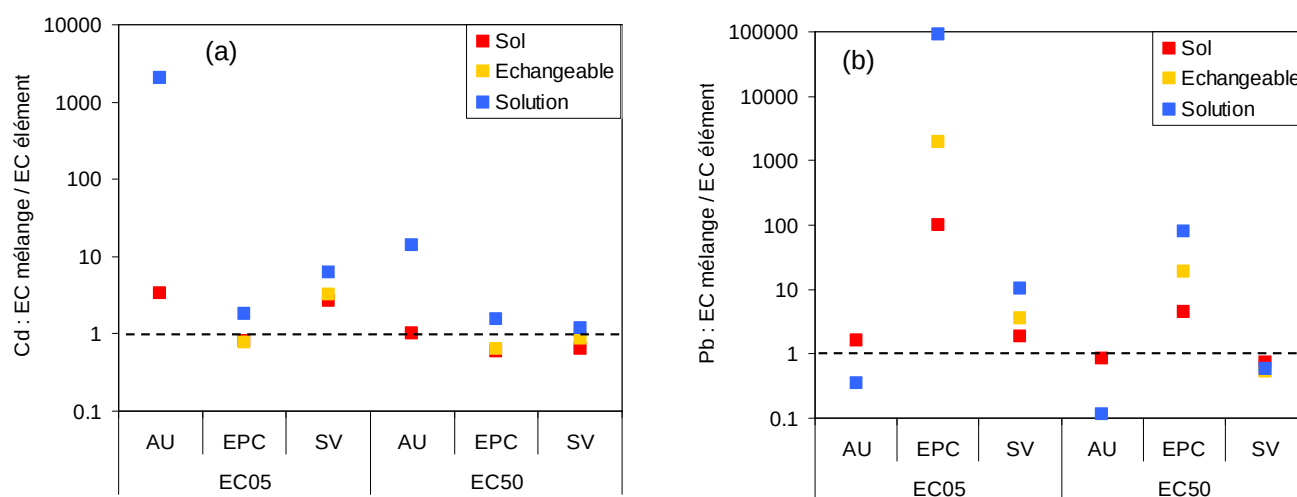


Figure V-12 Influence d'un dopage mixte de Cd/Pb sur les EC_{05} et EC_{50} par rapport à un dopage élémentaire de Cd (a) et Pb (b), pour les trois sols étudiés. La droite horizontale indique un rapport (EC dopage mixte / EC dopage élémentaire) unitaire. Les valeurs présentes au-dessus de cette droite indiquent une toxicité décrie dans le cas d'un dopage mixte, et inversement.

Ces observations sont en accord avec le fait que *F. candida* peut être considéré comme un Modèle de Ligand Biotique (BLM, Biotic Ligand Model), initialement développé en toxicologie aquatique, mais dont la pertinence a été montrée pour cette espèce de collembole (Vijver *et al.*, 2001 ; van Gestel & Koolhaas, 2004). Ainsi, on peut considérer que *F. candida* est principalement exposé aux ETM de la solution de sol, mais que les différents ions libres de la solution sont en compétition pour les sites de fixation sur l'organisme et qu'il existe une relation étroite entre la quantité d'ions fixés sur l'organisme et la part de ceux-ci pouvant provoquer un effet toxique (Di Toro *et al.*, 2001).

De même, la toxicité de Pb en solution semble décruée lors d'un dopage mixte pour EPC et SV ($EC_{\text{mélange}}/EC_{\text{élément}}$ basé sur la concentration en Pb dans la solution élevé), alors qu'elle est légèrement accrue pour AU. Un phénomène de compétition entre Cd et Pb en solution pour la toxicité sur *F. candida* peut donc de nouveau être supposé. L'importance de la compétition des deux ETM semble influencée par le pH ambiant puisqu'elle est beaucoup plus faible dans le cas d'un pH élevé (AU).

II.5 - Effet de Cd, Pb et de leur combinaison sur l'accumulation par *F. candida* (concentration internes)

Une accumulation de Cd et Pb dans les animaux est observée lors de l'exposition de *F. candida* à ces ETM. Les concentrations internes en ces éléments sont souvent utilisées pour le calcul des concentrations ayant un effet sur la reproduction afin de compléter les résultats obtenus par l'estimation des EC basées sur la concentration totale dans le sols ou dans la solution (Crommentuijn *et al.*, 1994 ; Smit & van Gestel, 1998 ; van Gestel & Mol, 2003 ; van Gestel & Koolhaas, 2004 ; Vijver *et al.*, 2004). Cependant, nous n'avons pas pu procéder à ce type de calculs car les concentrations internes mesurées ne présentent pas d'augmentation continue avec les concentrations de dopages, ne permettant donc pas d'appliquer le modèle d'estimation des EC.

Le Tableau V-7 présente les concentrations en Cd et Pb mesurées dans les collemboles pour chaque modalité de dopage. Les concentrations en Cd sont très variables et comprises entre quelques $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les pots témoins (souvent moins de $10\mu\text{g.g}^{-1}$) et plus de $1000\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les dopages les plus concentrés. Aucune différence significative entre les 3 sols n'a pu être mise en évidence. La concentration moyenne (sans les pots témoins) est de $440\pm 330\mu\text{g.g}^{-1}$, ce qui est du même ordre que la concentration interne maximale de *F. candida* rencontrée dans une autre étude (van Gestel & Koolhaas, 2004 : [Cd] interne max $\sim 350 \mu\text{g.g}^{-1}$). Les concentrations internes en Pb varient entre 7 et $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les pots témoins et peuvent

atteindre $150 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour EPC, près de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour AU et près de $2000 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour le sol SV. Cependant, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence entre les sols. La forte variabilité observée pour les concentrations internes peut en partie provenir de l'hétérogénéité des populations dosées, qui comportent des proportions différentes de juvéniles et d'adultes.

Tableau V-7 Concentration en Cd et Pb internes des collemboles pour chaque sol et dopage en Cd et Pb seuls et combinés. Les cellules vides concernent les dopages pour lesquels le nombre de collemboles en fin d'exposition n'était pas suffisant pour effectuer les dosages en ETM dans les collemboles.

Sol	Cd sol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb sol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cd collembole ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb collembole ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Dopage Cd seul	AU	0	-	16,30
		50	-	131,65
		100	-	163,20
		200	-	463,43
		400	-	1334,91
	EPC	0	-	0,43
		50	-	318,17
		100	-	428,33
		200	-	224,56
		400	-	-
	SV	0	-	4,54
		50	-	609,32
		100	-	1105,81
		200	-	336,27
		400	-	-
Dopage Pb seul	AU	-	0	<LD
		-	300	4,73
		-	600	1,65
		-	1200	11,37
		-	2400	1,11
		-	4800	0,20
	EPC	-	0	2,27
		-	300	1,12
		-	600	6,67
		-	1200	-
		-	2400	-
		-	4800	-
	SV	-	0	<LD
		-	300	1,89
		-	600	0,46
		-	1200	-
		-	2400	-
		-	4800	-
Dopage combiné Cd/Pb	AU	0	0	3,87
		50	600	79,86
		100	1200	195,86
		200	2400	428,14
		400	4800	270,18
	EPC	0	0	0,48
		50	600	472,31
		100	1200	-
		200	2400	-
		400	4800	-
	SV	0	0	5,82
		50	600	367,14
		100	1200	556,41
		200	2400	-
		400	4800	-

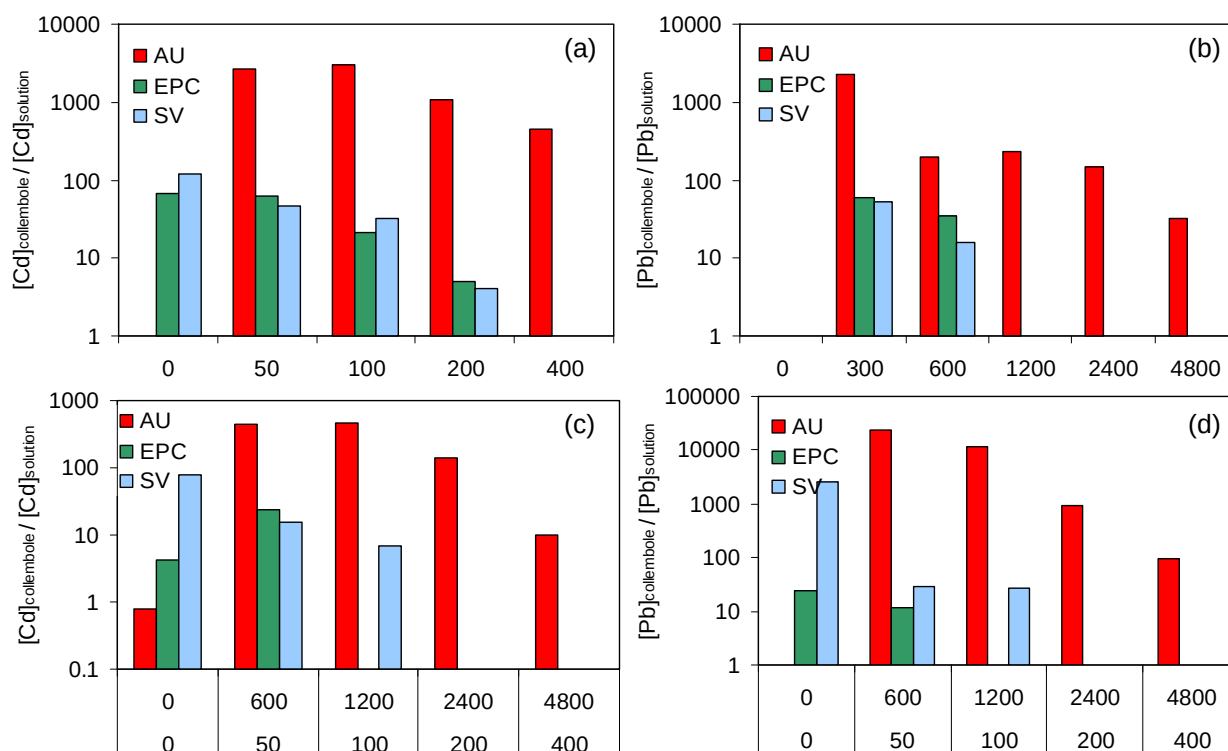


Figure V-13 Facteurs de bioaccumulation de Cd et Pb par les collemboles par rapport à leur concentration dans la solution de sol (FB_{solution}), pour un dopage avec Cd seul (a), Pb seul (b) ou combinés (c et d). Les concentrations de dopage sont indiquées en abscisse (ligne supérieure pour Pb dans le cas des dopages combinés).

La bioaccumulation de Cd et Pb par les collemboles a été estimée par le calcul d'un Facteur de Bioaccumulation par rapport à la concentration en solution (Equation V-3):

$$FB_{solution} = [Cd]_{Collembole} / [Cd]_{Solution} \quad \text{Équation V-3}$$

Les FB_{solution} observent une décroissance avec l'augmentation des concentrations de dopage, pour les 3 sols et pour tous les types de dopage (Figure V-13). Cela indique que les collemboles ont atteint leur capacité maximale d'accumulation des métaux. Celle-ci se situe entre 500 et 1000 μg.g⁻¹ pour Cd et entre 200 et 2000 μg.g⁻¹ pour Pb (concentrations internes des collemboles), et doit correspondre à la concentration à laquelle des effets létaux significatifs apparaissent (Crommentuijn *et al.*, 1994). Les FB_{solution} présentent des valeurs proches pour EPC et SV, qui sont fortement inférieures à celles du sol AU. La principale différence entre EPC et SV d'une part et AU d'autre part étant le pH (fortement supérieur pour AU), la présence d'une compétition entre les ETM et les protons de la solution de sol pour la fixation par les collemboles peut être suggérée (Weltje, 1998). Le pH élevé du sol AU entraîne une pression faible des protons de la solution pour les sites d'absorption associés aux collemboles, permettant ainsi à Cd et Pb d'être absorbés massivement par les organismes.

De plus, une compétition entre Cd et Pb pour l'absorption par les collemboles peut être observée en comparant les FB_{solution} de Cd pour les dopages seuls et combinés (Figure V-13a v.s. 13c). Une diminution de la valeur des FB_{solution} apparaît pour Cd en dopage combiné par rapport à Cd apporté seul, indiquant que l'ajout massif de Pb entraîne une diminution de la quantité de Cd adsorbée par les collemboles. Cette tendance n'est pas observée pour Pb (Figure V-13b v.s. 13d), dont l'absorption par les collemboles semble peu influencée par l'ajout supplémentaire de Cd. Il faut rappeler ici que Cd et Pb n'ont pas été ajoutés dans les mêmes quantités (environ 10 fois plus de Pb que de Cd), ce qui peut expliquer la pression chimique supérieure exercée par Pb en comparaison à Cd.

II.6 - Relations entre toxicité et biodisponibilité

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents font appel à la notion de compétition des différents cations métalliques et protons de la solution pour la fixation sur les sites d'adsorption, qu'ils soient situés sur le sol ou sur les organismes. Ces interactions peuvent être résumées en deux points :

- **Compétition pour l'adsorption sur la phase particulaire des sols** : L'ajout d'une quantité donnée d'un seul métal dans la solution de sol (dopage élémentaire) provoque l'adsorption d'une partie des cations sur la phase solide du sol. Le pH est le paramètre majoritaire contrôlant la proportion de métal adsorbé à l'équilibre, celle-ci augmentant avec le pH (concentrations en solution et $1/K_L$ faibles pour AU, Tableau V-3 et Tableau V-4). L'ajout en quantité importante d'un autre cation métallique provoque une compétition entre les deux types de métaux pour les sites d'adsorption ($1/K_L$ souvent plus élevés dans le cas d'un dopage mixte, Tableau V-4).
- **Compétition pour l'adsorption et la toxicité sur *F. candida*** : De la même manière que pour l'adsorption des métaux sur la phase particulaire, un pH élevé favorise l'absorption des cations par *F. candida* (FB_{solution} plus élevés pour AU, Figure V-13) et accroît ainsi leur toxicité (EC_{50} en solution plus faibles pour AU), comme déjà montré pour d'autres sols (van Gestel & Koolhaas, 2004). La présence en concentrations importantes de deux types de cations en solution provoque une compétition pour leur toxicité sur les organismes ($EC_{\text{mélange}}/EC_{\text{élément}}$ basés sur la concentration dans la solution élevée).

Ainsi, un pH élevé aura tendance à réduire la concentration de cations métalliques en solution, mais à augmenter leur toxicité vis-à-vis de *F. candida*, cet effet étant modulé par la

compétition survenant entre les différents éléments. Dans nos expériences, les concentrations en solution n'apparaissent pas directement reliées à leur disponibilité. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par van Gestel & Koolhaas (2004) pour des sols artificiels, mais en accord avec les conclusions apportées par plusieurs auteurs dans le cas de sols naturels (Crommentuijn *et al.*, 1997 ; Vijver *et al.*, 2001). Pour estimer la biodisponibilité des ETM à partir des concentrations mesurées en solution, il apparaît nécessaire de corriger celles-ci par la valeur du pH, et peut être de la concentration d'autres cations (notamment Ca^{2+}).

La majorité des conclusions apportées ici reposent sur le fait que *F. candida* peut être considéré comme un BLM. Cependant, il apparaît nécessaire d'approfondir l'étude des mécanismes de pénétration de Cd et Pb dans ce collembole. En effet, en plus d'une exposition directe aux cations métalliques en solution, le collembole consomme des microorganismes et notamment des champignons se développant dans les sols. Ceux-ci sont connus pour accumuler fortement certains composés métalliques labiles mais aussi plus fortement liés aux particules solides car ils ont la faculté de pouvoir acidifier leur environnement proche (Bago *et al.*, 1996 ; Casarin *et al.*, 2003 ; Gadd, 2007 ; Finlay, 2008 ; van Scholl *et al.*, 2008). Ils pourraient donc être le lieu d'une première bioaccumulation et constituer ainsi une voie de contamination primordiale pour les collemboles. De plus, les collemboles sont susceptibles d'ingérer de petites particules sur lesquelles sont adsorbées une importante quantité d'ETM, surtout si le pH extérieur est basique. Lors du passage de ces particules dans le système digestif de l'animal, les ETM peuvent se désorber en raison du pH acide présent dans l'intestin (Hopkin, 1997).

II.7 - Estimation des concentrations critiques

La compréhension des mécanismes de toxicité de Cd et Pb sur la faune du sol a été effectuée par l'étude approfondie des effets de ces contaminants sur une seule espèce. Les valeurs de EC_{50} et EC_{05} déterminées pour la reproduction de *F. candida* peuvent être utilisées pour protéger la pérennité des populations de cette espèce. Cependant, l'objectif doit être de préserver les communautés animales vivant dans les sols et non une seule espèce. Pour parvenir à estimer une concentration pour laquelle une large fraction de la pédofaune est préservée, il apparaît nécessaire de corriger les valeurs de EC calculées ici en considérant la sensibilité relative de *F. candida* par rapport aux autres espèces.

Le paragraphe suivant propose une méthode permettant de quantifier la sensibilité relative de *F. candida* par rapport à d'autres espèces de la pédofaune. Un facteur de correction

est recherché pour corriger les EC₀₅ présentées précédemment, afin de déterminer les concentrations de Cd et Pb préservant à hauteur de 95% la reproduction de 95% des espèces composant la pédofaune. Ces concentrations seront considérées comme les concentrations critiques, définies au Chapitre II-V. Nous sommes conscients que l'application de cette méthode n'est pas parfaite mais c'est son principe qui doit être retenu.

II.7.A - Sensibilité relative de *F. candida* relativement à d'autres espèces de la pédofaune

Plusieurs auteurs ont signalé que *F. candida* apparaît moins sensible à la toxicité des ETM que d'autres espèces de la pédofaune, soit après démonstration en laboratoire (Greenslade & Vaughan, 2003 ; Son *et al.*, 2007), soit après observation des communautés sur le terrain (Lubben, 1989 ; Cole *et al.*, 2001). En laboratoire, la sensibilité relative d'une espèce par rapport à une autre est souvent faite en comparant leurs doses létales (Crommentuijn *et al.*, 1994), ou les doses ayant un même effet sur un paramètre sub-létal (croissance, reproduction). Le choix d'un paramètre sub-létal comme la reproduction est plus pertinent, si l'objectif est de comparer la sensibilité de deux espèces pour assurer une stabilité à long terme de leur population respective (Crommentuijn *et al.*, 1995). En effet, les espèces ont adopté des stratégies différentes quant à l'allocation de l'énergie pour la croissance, la reproduction et la survie des individus (Crommentuijn *et al.*, 1995). Ceci entraîne une variabilité importante, parmi les différentes espèces, des Index de Sensibilité Sub-létale (SSI, Crommentuijn *et al.*, 1995), définis comme le ratio entre la concentration létales et la EC associée à la reproduction : les espèces favorisant la survie des individus possèdent un SSI élevé, et celles favorisant la reproduction au détriment de la survie ont un SSI plus faible. *F. candida* possède un SSI élevé en comparaison de celui d'autres espèces (*Platynothrus peltifer* (Oribate), *Orchesella cincta* (collemboule) et *Porcellio scaber* (Isopode), Crommentuijn *et al.*, 1995).

Le Tableau V-8 présente différentes valeurs moyennes de EC₅₀ basées sur la reproduction et de LC₅₀ pour plusieurs organismes du sol (la source des données est indiquée en annexe XVIII). Ces données proviennent d'études différentes, et d'expérimentations réalisées dans des conditions variables de paramètre cible pour les EC_{50-Repro}, de nature du substrat utilisé (sol naturel ou artificiel), de pH et de concentration en MO du substrat ainsi que du temps d'exposition aux contaminants. Bien que ces valeurs ne soient pas comparables directement, c'est l'importance de leur variabilité qui doit être retenue. Pour tous les organismes, les valeurs toxicologiques associées à Cd sont inférieures à celles associées à Pb.

Sur la base des EC₅₀ et des LC₅₀, *F. candida* fait partie des espèces les plus résistantes à Cd et Pb.

Tableau V-8 Moyennes des EC₅₀ basées sur la reproduction et LC₅₀ pour Cd et Pb pour différents organismes du sol. Les données n'étant pas des moyennes de plusieurs valeurs sont indiquées en gras. L'ensemble de ces données est issu de la bibliographie (bibliographie complète en annexe XVIII).

Espèce	Cd		Pb		
	EC _{50-Repro} (sol)	LC ₅₀ (sol)	LC ₅₀ (interne)*	EC _{50-Repro} (sol)	LC ₅₀ (sol)
<i>A. caliginosa</i>	34,8	540			
<i>C. elegans</i>		626,8			
<i>C. britannicus</i>			153		
<i>E. albidus</i>	115,2	364			
<i>E. andrei</i>	33	417,4			
<i>E. fetida</i>	115,6	1094,8			
<i>F. candida</i>	180	1213,5	387	2011,3	
<i>L. terrestris</i>		256			
<i>O. cincta</i>			37		
<i>O. asellus</i>			4582		
<i>P. acuminatus</i>	321				
<i>P. kimi</i>	60	90,1		428	1299
<i>P. minuta</i>	125				
<i>P. peltifer</i>			234		
<i>P. scaber</i>			2117		
<i>S. coeca</i>	27,6	11,8		490	
<i>S. communis</i>	50,1	374			
<i>T. minor</i>			75		

*Tiré de Crommentuijn *et al.*, 1994 et Crommentuijn *et al.*, 1995 cités par van Straalen, 1998

Tableau V-9 Moyennes des EC₅₀ basées sur la reproduction et LC₅₀ en Cd et Pb pour *F. candida*, indication de la qualité de modélisation des données toxicologiques issues de la bibliographie par une loi log-normale, de la valeur théorique pour protéger 95% des espèces et du facteur de correction à appliquer aux valeurs associées à *F. candida*.

	Cd			Pb
	EC _{50-Repro} (sol)	LC ₅₀ (sol)	LC ₅₀ (interne)	EC _{50-Repro} (sol)
<i>F. candida</i>	180	1213,5	387	2011
P loi log-normale	0,56	0,03	0,73	0,15
5% sensibilité espèces	20,6	37,3	18,6	183,2
Facteur de correction	8,7	32,6	20,8	11

Afin de quantifier la sensibilité relative de *F. candida* par rapport aux autres espèces de la pédofaune, une modélisation de la répartition de valeurs présentées par le Tableau V-8 a été réalisée pour chaque paramètre toxicologique. Il apparaît que la majorité d'entre eux sont en adéquation avec une répartition log-normale (Tableau V-9, Figure V-14). Ce mode de répartition est souvent observé dans le milieu environnemental, et a notamment été utilisé pour représenter la répartition des espèces de collemboles en milieu naturel (Syrek *et al.*, 2006) et la distribution des doses sans effet observable sur des organismes (NOEC ;

Aldenberg & Slob, 1993 ; Aldenberg & Jaworska, 2000). Bien que certains auteurs estiment que le nombre de données écotoxicologiques disponibles pour la pédofaune soit encore insuffisant (Lock & Janssen, 2001), la modélisation des valeurs de différents paramètres toxicologiques a permis de déterminer leur valeur théorique pour les 5% d'espèces les plus sensibles à Pb et Cd (Figure V-14).

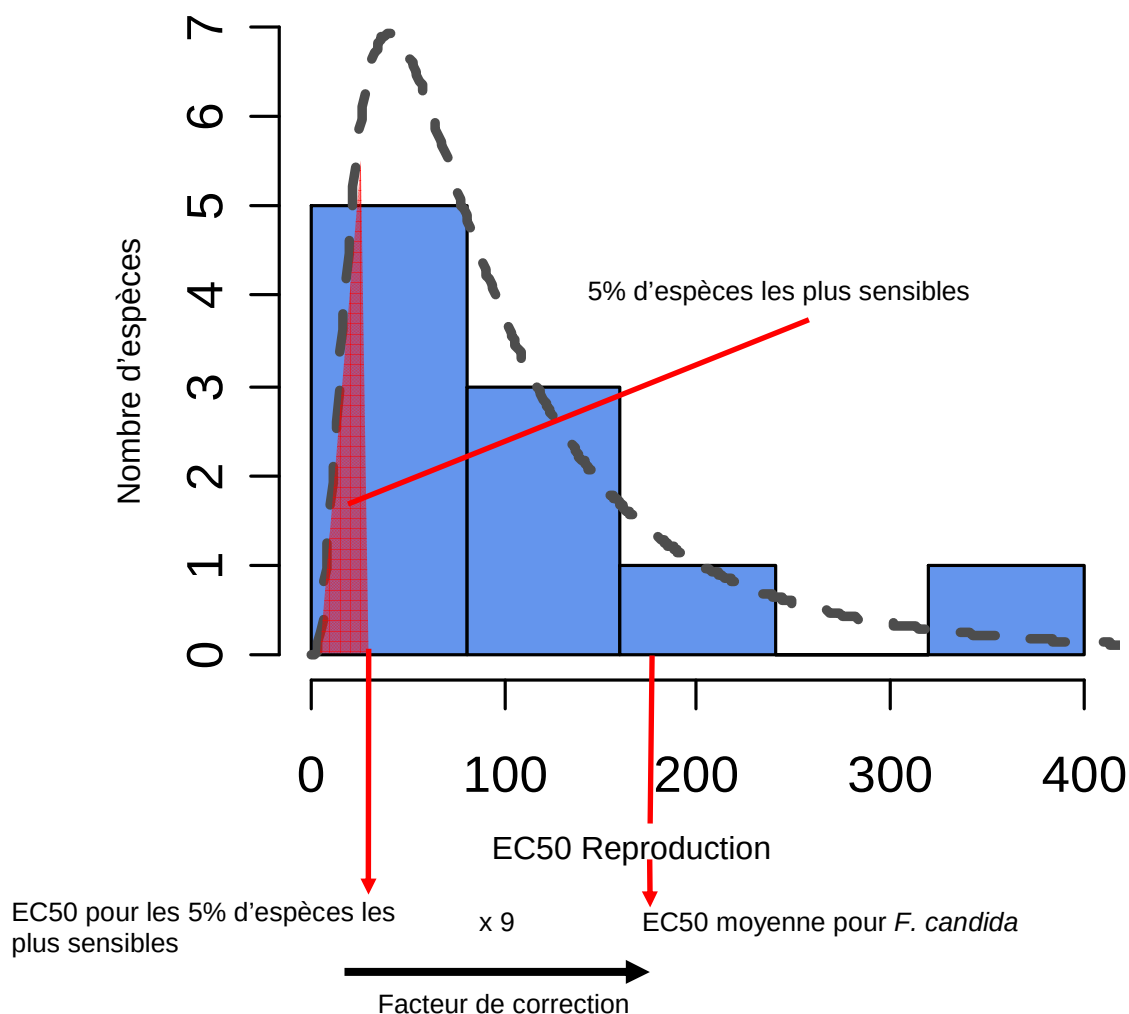


Figure V-14 Modélisation des EC50-Repro de la faune du sol et détermination du facteur de correction pour les valeurs toxicologiques obtenues avec *F. candida*.

Dans le cas de Cd, on observe que la reproduction de *F. candida* apparaît 8,7 fois plus résistante que la valeur théorique représentant les 5% d'espèces les plus sensibles ($20,6 \mu\text{g.g}^{-1}$). *F. candida* apparaît encore plus résistante en termes de létalité que les 5% d'espèces les plus sensibles (facteurs de correction = 32,6 et 20,8). Cette observation est vérifiée à la fois pour un grand nombre de données provenant de sources différentes (pour LC_{50} sol, Tableau V-9), et pour des données obtenues par un unique auteur (Crommentuijn *et al.*, 1994 et Crommentuijn *et al.*, 1995) et offrant donc sûrement une base de comparaison plus fiable

(LC₅₀ interne, Tableau V-9). La supériorité du facteur de correction associé à la létalité par rapport à celui associé à la reproduction est en accord avec le fait que *F. candida* favorise la survie des individus plutôt que leur reproduction lors de l'exposition à une contamination (Crommentuijn *et al.*, 1995). Un facteur de correction est également calculé pour l'effet de Pb sur la reproduction et est du même ordre que celui de Cd (11).

II.7.B - Estimation des concentrations critiques en Cd et Pb pour les sols agricoles

Les facteurs de correction déterminés précédemment (Tableau V-9) ont été appliqués aux valeurs de EC₀₅ obtenues pour la reproduction de *F. candida* (dopages élémentaires), afin de produire une estimation des concentrations critiques en Cd et Pb pour différents types de sols. Celles-ci sont présentées dans le Tableau V-10 et sont comparées aux concentrations critiques estimées selon deux méthodes utilisant le pH et la concentration en MO des sols comme paramètres de prédiction (LRTAP, 2004 ; de Vries *et al.*, 2007). Ces méthodes ont été développées sur la base des valeurs de NOEC (No Observed Effect Concentration) et LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) recueillies de diverses études. La protection de 95% des espèces composant les écosystèmes terrestres a été l'objectif utilisé pour déterminer les valeurs des concentrations critiques. Une modélisation de ces dernières a ensuite été effectuée pour prendre en compte leur variation pour des pH et des concentrations en MO différentes.

Les valeurs obtenues dans cette étude sont 500 à 640 fois supérieures à celles des modèles pour Cd et 800 à 18000 fois supérieures à celles des modèles pour Pb. Les deux modèles utilisent des NOEC et LOEC associées à des invertébrés, des végétaux, et des activités des microorganismes, ce qui peut expliquer en partie les différences observées entre les concentrations critiques déterminées dans cette étude et celles des modèles.

Tableau V-10 Concentrations critiques en Cd et Pb dans l'eau du sol estimées dans cette étude, selon la méthode du Mapping Manual (LRTAP, 2004) et celles de de Vries *et al.*, 2007.

	pHeau	MO (%)	[Cd] _{solution} critique (mg.m ⁻³)			[Pb] _{solution} critique (mg.m ⁻³)		
			Cette étude	Mapping manual	de Vries	Cette étude	Mapping manual	de Vries
AU	8.2	2	0,08	0,1	0,1	18	0,001	0,001
EPC	4.5	16.5	1092	1,9	1,7	0,009	2,6	2,8
SV	6.1	1.64	299	0,6	0,5	82	0,09	0,1

On note cependant deux exceptions : les concentrations critiques déterminées dans cette étude pour Cd et Pb dans le cas des sols AU et EPC respectivement sont plus faible que

celles déterminées par modélisation. Il apparaît donc que la toxicité de Cd pour pH très élevé (AU) ne soit pas bien estimée par le modèle. Ceci est certainement dû au fait que la gamme des pH utilisés pour établir les modèles ne s'étend pas au-delà de 8 (LRTAP, 2004), entraînant une mauvaise estimation de la toxicité en milieu très carbonaté. Dans le cas d'EPC, l'exacerbation de la toxicité de Pb dans ce sol très riche en MO devrait être confirmée avant de remettre en cause la qualité des modèles. Les trois sources d'information seront utilisées pour les calculs des charges critiques dans les sols du RMQS Midi-Pyrénées, dans le chapitre VI.

Conclusions intermédiaires : Toxicité de Cd et Pb sur *F. candida* et estimation des concentrations critiques

- ⇒ Le dopage des 3 sols testés a provoqué une diminution du pH en solution. La capacité maximale de sorption des sols EPC et SV est du même ordre de grandeur et moins importante que celle du sol AU. Le pH élevé du sol AU entraîne une adsorption plus élevée que celle des autres sols
 - ⇒ L'ajout de Cd et Pb provoque une diminution systématique du nombre de juvéniles produits, mais l'effet sur leur longueur n'a pas pu être quantifié
 - ⇒ La toxicité de Cd et Pb pour *F. candida* est influencée par le type de sol, et plus particulièrement par son pH
 - ⇒ Un pH élevé implique une plus faible concentration de Cd et Pb dans la solution de sol mais accroît leur toxicité et leur absorption par *F. candida*
 - ⇒ Cd et Pb en solution peuvent présenter une compétition pour leur absorption et leur toxicité respectives sur *F. candida*
 - ⇒ La toxicité de Cd et Pb n'apparaît pas proportionnelle à leur concentration en solution ; elle est augmentée pour un pH élevé. Ceci n'a pas été observé dans les études menées sur sol artificiel pour des gammes de pH moins élevés.
 - ⇒ L'étude bibliographique confirme que *F. candida* ne fait pas partie des espèces de la pédofaune les plus sensibles et un facteur est proposé pour corriger les données écotoxicologiques concernant la reproduction de ce modèle biologique afin de les faire correspondre aux caractéristiques des 5% d'espèces les plus sensibles. Ce facteur est de 9 et 11 respectivement pour Cd et Pb
 - ⇒ Ce chapitre propose une méthode complète pour estimer les concentrations en ETM permettant de protéger, à hauteur de 95%, la reproduction de 95% des espèces de la pédofaune
-

III - Synthèse

La pertinence de l'utilisation des collemboles comme indicateur de la toxicité des ETM est confirmée par cette étude. Ces organismes sont largement répandus dans les sols de la région et leur échantillonnage a été possible même dans les sols cultivés. Leur abondance est fortement diminuée dans les sols travaillés, mais aucun effet du pH ou des concentrations en ETM présents dans les sols échantillonnés n'a pu être noté.

La bioaccumulation des ETM par les collemboles apparaît quant à elle fortement soumise à l'effet du pH, mais la fraction du métal considéré (hydrosoluble ou échangeable) comme source d'accumulation doit être soigneusement définie. En effet, les collemboles prélevés dans les sols agricoles accumulent davantage les ETM en contexte acide, si l'on se réfère à la fraction échangeable des éléments. Les expériences en laboratoire ont permis de montrer que cette accumulation est en fait plus importante en contexte basique, si l'on se réfère à la concentration des éléments en solution.

Les concentrations en ETM dans la solution du sol sont souvent utilisées comme indicateur de la toxicité des éléments pour les collemboles. La pertinence de cette utilisation a déjà été montrée (van Gestel & Koolhaas, 2004 ; Vijver *et al.*, 2001), mais aucune d'entre elle n'a été menée dans un contexte fortement basique ($\text{pH}_{\text{solution}} > 8$). Le travail présenté ici indique que la toxicité de Cd et Pb, présents en solution, pour *F. candida* est fortement accrue pour un pH de 8,2. Les sols fortement carbonatés présentent couramment des pH de cet ordre, et la définition des concentrations critiques en ETM pour ces milieux devrait être approfondie.

L'utilisation de *F. candida* comme organisme de référence pour la définition des concentrations critique en ETM dans les sols est proposée dans cette étude. Un facteur de correction des valeurs toxicologiques obtenues pour cette espèce est présenté. Les concentrations critiques calculées dans cette étude ont été établies dans l'objectif de protéger la fonction de reproduction de invertébrés du sol. Les concentrations critiques déterminées par les modèles actuels sont basées sur la sensibilité d'autres organismes (animaux mais aussi végétaux et microorganismes) qui semblent être plus sensibles à la toxicité de Cd et Pb que ne l'est la reproduction de la pédofaune. De plus, la méthode présentée ici entraîne la surestimation des valeurs de concentrations critiques par rapport aux modèles existants, en partie car elle est basée sur des valeurs de EC_{05} et non sur des NOEC. Notre méthode présente l'avantage de tendre à représenter un effet réel (et non une absence d'effet observé), mais dans un objectif de gestion environnementale, et pour correspondre au principe de précaution, il apparaît plus judicieux d'utiliser les concentrations critiques les moins élevées.

Chapitre VI - Détermination des flux d'ETM et des charges critiques en Cd et Pb: Quantification des dépassements

Les chapitres précédents ont traité de la contribution anthropique aux concentrations en ETM des sols de Midi-Pyrénées, de la toxicité de ces éléments vis à vis des collemboles, et plus généralement vis à vis de la pédofaune. Des concentrations limites en Cd et Pb dans les sols ont été estimées afin de représenter un seuil de toxicité ayant un fondement écologique. Cependant, pour parvenir à une gestion durable des apports en ETM aux sols agricoles, l'utilisation de bilans des flux métalliques apparaît essentielle car ils permettent d'anticiper un enrichissement du sol en ETM (Keller *et al.*, 2001). Les charges critiques sont déterminées sur la base de bilans de flux à l'état stationnaire. Cette approche présente cependant certaines limites puisque, dans les sols, les ETM exogènes présentent un comportement dynamique avec une tendance pour l'accumulation sur la phase solide de l'horizon de surface.

Les enquêtes concernant les pratiques agricoles de chaque site RMQS ont été utilisées afin de déterminer l'importance des flux d'ETM apportés aux sols *via* les intrants agricoles. A ces derniers ont été ajoutés les flux d'ETM associés aux retombées atmosphériques afin d'estimer les flux totaux d'ETM d'origine anthropique apportés annuellement aux parcelles étudiées. Les flux d'ETM quittant les parcelles par exportation des cultures ont été estimés seulement pour Cd et Pb. Ils ont été complétés par les flux sortants par lessivage des sols, calculés pour un état critique (la concentration critique en ETM dans la solution de sol). La somme des ces flux sortants représente la charge critique (CL : Critical Load), qui a pu être comparée aux flux réels entrants. Un dépassement de la CL par les flux entrants signifie que la concentration critique sera (ou est déjà) atteinte dans la solution du sol, dans la mesure où la gestion du sol reste inchangée, et après un temps dépendant principalement de l'importance du dépassement de la CL et de la capacité de fixation des ETM par le sol.

Ce chapitre présente dans un premier temps l'importance des flux d'ETM entrant sur les sols agricoles de la région, puis celle des flux sortants de Cd et Pb seulement. Les charges critiques seront estimées pour ces deux éléments et comparées aux apports afin de déterminer l'importance des pratiques agricoles et des dépôts atmosphériques sur les éventuels dépassements des CL. Enfin, les sites présentant des dépassements de la CL seront investigués afin de déterminer si une élévation des teneurs totales en ETM des sols est déjà identifiable.

I - Détermination des flux d'ETM entrant sur les sols agricoles de la région

Le travail présenté ci-après a en partie été réalisé dans le cadre du stage de DESUPS de Emilie Landa, que j'ai co-encadré avec Maritxu Guiresse.

Deux flux ont été distingués parmi les ETM entrants sur les sols agricoles en fonction de leur association aux intrants agricoles ou aux retombées atmosphériques. Cette distinction est classique et a été pratiquée par divers auteurs (Bengtsson *et al.*, 2001 ; Keller *et al.*, 2001 ; Azimi *et al.*, 2004 ; Dach & Starmans, 2005). Les paragraphes suivants présentent l'importance totale des flux d'ETM entrants, ainsi que la contribution relative de chacune des sources.

I.1 - Origine et nature des données utilisées

Les enquêtes effectuées auprès des exploitants agricoles lors de la mise en place des sites du RMQS ont été informatisées, puis utilisées dans le but de définir les flux métalliques moyens atteignant les sols agricoles de la région. Des 124 sites RMQS de la région, seuls 113 enquêtes ont été obtenues, car certains sites étaient situés en zone communale (sites de montagne), ou n'ont pas pu être établis (zone urbaine ou inaccessible).

Les intrants agricoles ont été classés en fertilisants minéraux, organiques, apports calciques et produits phytosanitaires. Les concentrations en ETM contenues dans les intrants agricoles ont été recueillies dans la bibliographie nationale (Fekete, 1997 ; Gavalda, 2001 ; SOGREAH, 2007). Pour chaque intrant, les concentrations minimales, moyennes et maximales ont été reportées, mais pour plus de lisibilité, seules les teneurs moyennes seront représentées. Nous avons choisi de travailler sur 9 métaux pour lesquels un nombre maximal de données était disponible : As, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se et Zn.

En ce qui concerne les apports d'ETM par les produits phytosanitaires, aucune information sur leurs teneurs en éléments métalliques n'a pu être obtenue. Etant donné les faibles quantités apportées, les flux d'ETM associés aux produits phytosanitaires ont été négligés, mis à part dans le cas des substances actives contenant Zn ou Cu. Ainsi, seuls les produits à base de mancozèbe (contient Zn) et d'hydroxydes ou sulfates de Cu ont été retenus. Une dose moyenne a été établie pour chaque type de couvert végétal d'après les données recueillies dans le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, <http://e-phy.agriculture.gouv.fr>).

La valeur des flux d'ETM associés aux retombées atmosphériques en Midi-Pyrénées a été tirée des données du réseau mousse-métaux (ADEME/Université Paris 6/Muséum National d'Histoire Naturelle) pour tous les ETM à l'exception de Cd et Pb et du réseau européen EMEP pour Cd et Pb.

I.2 - Flux d'intrants agricoles en Midi-Pyrénées

Des types contrastés d'utilisation des sols agricoles sont présents en Midi-Pyrénées, et les pratiques agricoles associées nécessitent des types et des quantités d'intrants variables. Afin de pouvoir interpréter au mieux les différences qui seront observées dans les flux d'ETM associés aux intrants, il apparaît nécessaire de caractériser la valeur des flux d'intrants pour chaque type de rotation.

I.2.A - Flux de fertilisants en Midi-Pyrénées

La Figure VI-1 présente, pour chaque rotation culturale les quantités moyennes annuelles d'éléments fertilisants apportés par voie minérale et organique. On observe de fortes disparités entre les différents couverts végétaux. Le maïs (M) est la culture qui reçoit les quantités d'azote les plus importantes ($160 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en moyenne). Les rotations en grandes cultures avec céréales (céréales et culture d'été : CCE, CCE et légumineuse : CCEL, céréale et prairie temporaire : CPT) subissent aussi une fertilisation azotée importante (80 à $120 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$), principalement par voie minérale. Ces apports sont inférieurs à ceux décrits par Azimi *et al.* (2004), pour des parcelles expérimentales en rotations blé / colza, menées en agriculture conventionnelle ($213 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) ou en agriculture intégrée ($192 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). Les apports azotés relevés en Midi-Pyrénées sont voisins des pratiques rapportées par Bengtsson *et al.* (2001) pour une rotation céréale / prairie temporaire en Suède ($116 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). En Midi-Pyrénées, les apports azotés sur les parcelles en rotation comprenant une céréale sont donc peu élevés, sûrement en raison des surfaces importantes pratiquant la rotation blé / tournesol, cette dernière culture estivale ayant un besoin très limité en azote (environ $60 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). La fertilisation en P et K reste élevée pour le maïs (environ $70 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) mais est proche des valeurs rapportées pour des parcelles expérimentales (Azimi *et al.*, 2004) pour les rotations avec céréales (30 à $50 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$).

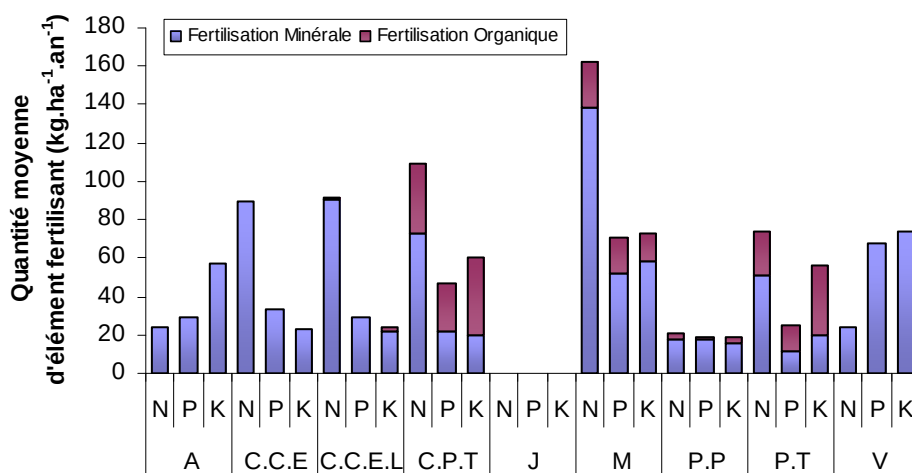


Figure VI-1 : Quantités moyennes d'éléments fertilisants (N, P, K) apportées par fertilisation minérale et organique. La signification des codes des rotations culturales est indiquée dans la liste des abréviations (p xv)

Les prairies temporaires et cultures pérennes (A et V) présentent une fertilisation azotée moyenne, comprise entre 20 et 80 kg.ha⁻¹.an⁻¹. La part de fertilisation organique est importante pour les rotations avec prairies temporaires (PT et CPT). Cette observation est à mettre en relation avec le type d'exploitation, puisque les prairies temporaires sont souvent associées à de l'élevage, et sont le lieu d'épandage des fumiers et lisiers accumulés pendant l'hiver, dans les zones d'élevage fermées (stabulations). Les prairies permanentes et jachères ne sont que peu fertilisées (0 à 20 kg.ha⁻¹.an⁻¹). Ce résultat correspond bien aux modes d'exploitation, car les prairies permanentes sont souvent des lieux éloignés du siège de l'exploitation (Marie *et al.*, 2008) voire difficilement accessibles, et aucun apport n'est autorisé sur jachère.

I.2.B - Fertilisation minérale et organique

Les fertilisants minéraux ont été classés en 6 catégories en fonction du nombre d'éléments fertilisants qu'ils contiennent (N, P, K et leurs combinaisons). Les quantités moyennes annuelles de fertilisants minéraux apportés pour chaque type de rotation culturale sont présentées sur la Figure VI-2a. Les engrais les plus utilisés, pour la fertilisation minérale des sols, sont ceux contenant de l'azote. Parmi eux ce sont les engrais azotés simples qui sont le plus massivement apportés aux sols (généralement ammonitrate à 33,5 %N ou urée à 40 %N). La fertilisation en P et K est majoritairement combinée à N par l'emploi d'engrais composés, et l'apport de P et K seuls, est négligeable à nul. Les grandes cultures (CCE, CCEL, CPT et M) présentent les apports de fertilisants minéraux les plus importants, pour moitié dus aux apports en engrais azotés simples.

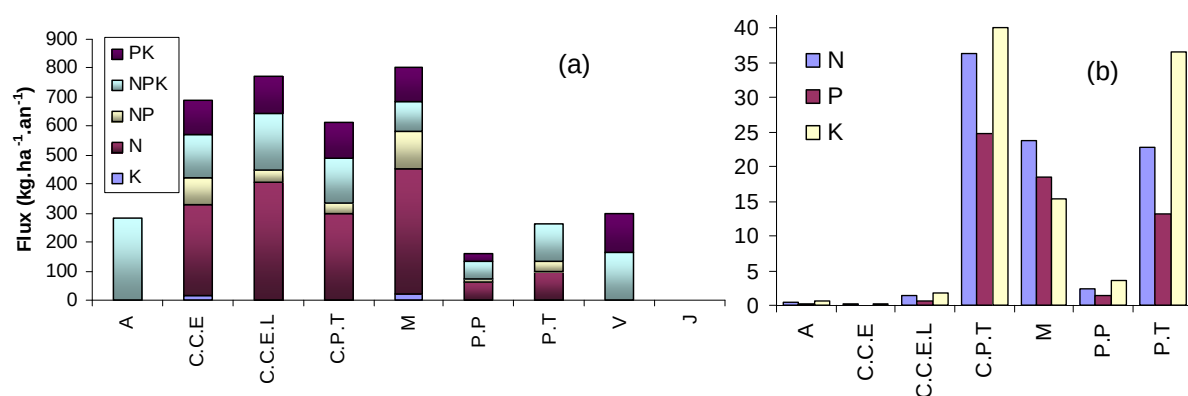


Figure VI-2 Flux moyen des différents types d'engrais minéraux apportés (a), et d'unités fertilisantes apportées par fertilisation organique (b) pour chaque type de rotation culturale. La signification des codes des rotations culturales est indiquée dans la liste des abréviations (p xv)

La fertilisation organique ne concerne que certains types d'utilisation du sol (Figure VI-1 et Figure VI-2b). Les prairies temporaires et rotations céréales / prairies temporaires (PT et CPT) sont le lieu des fertilisations organiques les plus importantes. Ce type de rotation est souvent présent dans les exploitations en élevage ou polyculture-élevage, pour lesquelles fourrage et céréales sont nécessaires à la nutrition animale. Les déjections du troupeau sont donc ensuite épandues sur les parcelles. La fertilisation organique peut parfois être majoritaire par rapport à la fertilisation minérale (Figure VI-2) pour CPT. Les parcelles en Maïs (M), peuvent aussi être associées à des exploitations orientées vers l'élevage. Cependant, ce n'est pas la tendance générale, et l'apport d'éléments fertilisants est plutôt réalisé par voie minérale (Figure VI-2).

I.2.C - Utilisation des produits phytosanitaires

En ce qui concerne l'apport de produits phytosanitaires, la composition des différents produits employés pour traiter les cultures est difficile à déterminer. En effet, les données recueillies lors des enquêtes font référence à la fois à des noms commerciaux et des noms de molécules actives de produits anciens, dont l'usage est parfois interdit aujourd'hui. Afin de simplifier l'interprétation, les produits phytosanitaires ont été classés en fonction de leur catégorie (Anti-Limace, Fongicide, Herbicide et Insecticide). De plus, étant donné le manque de précision concernant les doses apportées aux cultures, nous avons préféré ne retenir que le nombre moyen annuel d'applications effectuées.

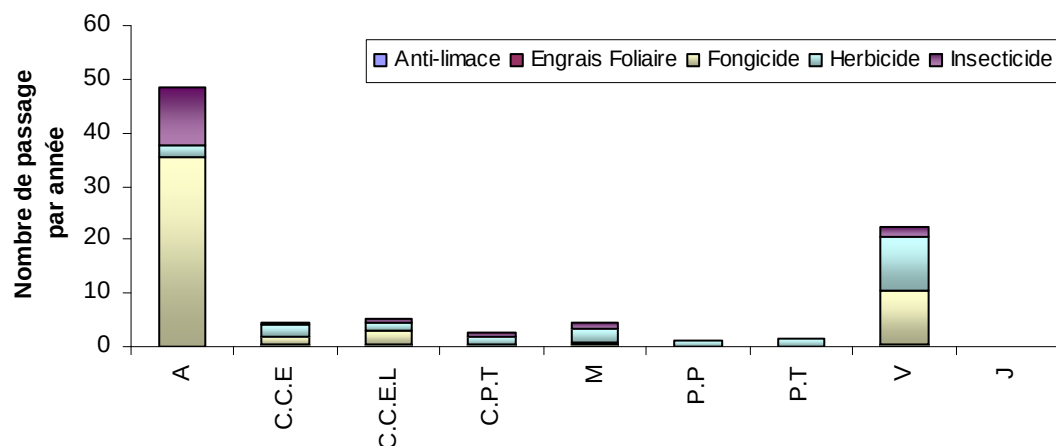


Figure VI-3 : Nombre moyen annuel d'applications de produits phytosanitaires en fonction du type de rotation culturale. La signification des codes des rotations culturales est indiquée dans la liste des abréviations (p xv)

Les couverts végétaux qui subissent le plus grand nombre de traitements phytosanitaires sont les cultures arboricoles et les vignobles (Figure VI-3). Parmi les différents traitements phytosanitaires employés, les traitements antifongiques sont les plus couramment employés et notamment dans le cas des cultures fruitières (A) et des vignobles (V) qui sont des cultures sensibles aux attaques de champignons. Les autres cultures sont essentiellement traitées avec des herbicides pour lutter contre la présence d'espèces adventices. Comme précisé précédemment, seuls les produits phytosanitaires contenant Cu et Zn dans la molécule active seront pris en considération car les autres produits ne peuvent contenir des ETM qu'à l'état de trace et sont appliqués à de très faibles doses.

Les bilans de flux d'ETM pour les sols agricoles ne considèrent généralement pas les produits phytosanitaires comme source potentielle de métaux (Bengtsson *et al.*, 2001 ; Azimi *et al.*, 2004 ; Thevenot *et al.*, 2007), car ils sont principalement employés sur des cultures pérennes (A et V) qui ne sont pas présentes dans toutes les régions agricoles. Ces flux sont souvent pris en compte dans des bilans généraux (exemple Nicholson *et al.*, 2003 pour l'Angleterre), qui ne tiennent pas compte du fait que ces produits sont appliqués sur des surface très limitées, provoquant des flux locaux importants.

1.3 - Les retombées atmosphériques en ETM

Les données de flux d'ETM (sauf Cd et Pb) associés aux retombées atmosphériques (Tableau VI-1) ont été tirées de la base de données BD_ADEME (SOGREAH, 2007), elle même issue d'un traitement par krigeage des données du dispositif mousse-métaux ADEME/Université Paris6/ Muséum National d'Histoire Naturelle (Campagnes 2000 et

1996). Ces données sont agrégées par département. Le Tableau VI-1 présente les valeurs de retombées atmosphériques utilisées pour chaque département. Les flux départementaux varient généralement entre 0,5 et 1,5 fois la moyenne nationale. Seul As affiche des valeurs plus élevées pour les départements 12, 46, 81, 82. La variabilité interdépartementale est assez forte, et est comprise entre 15 et 40% selon les éléments. Le département subissant les dépôts atmosphériques les moins importants est le Lot (46), et celui connaissant les dépôts globalement les plus élevés est le Tarn (81).

Les flux de Cd et Pb associés aux retombées atmosphériques ont été tirés du réseau EMEP (<http://www.msceast.org/>), car il fournit les données les plus récentes (datant de 2006). L'obtention de données les plus récentes possibles est apparue nécessaire pour les flux de Pb car les retombées de cet ETM ont fortement diminué depuis l'interdiction de commercialisation de l'essence plombée en 2000 (Ferrand *et al.*, 1999). Les cartes du réseau EMEP pour les flux de Cd et Pb retombant en France sont présentées en annexe XIX. Les flux moyens de retombées atmosphériques sur les sites RMQS pour Cd et Pb sont $0,26 \pm 0,08 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ et $10,23 \pm 3,47 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs sont proches mais inférieures aux moyennes nationales, également tirées des données EMEP : $0,32 \pm 0,13 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ et $12,96 \pm 5,21 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, respectivement pour Cd et Pb et des valeurs relevées dans le bassin de la Seine ($0,5$ et $18 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, respectivement pour Cd et Pb) par Thevenot *et al.* (2007).

Tableau VI-1 Retombées atmosphériques moyennes dans les départements de la région Midi-Pyrénées, et moyenne nationale ($\text{g} \cdot \text{ha}^{-1}$). Estimations par krigeage des données du dispositif mousses-métaux ADEME/Université Paris6/ Muséum National d'Histoire Naturelle (Campagnes 2000 et 1996). Les données d'Auradé ont été calculées à partir de mesures régulières réalisées dans le cadre de cette étude dans les pluies recueillies sur le bassin versant, en 2005 et 2006. Le détail des données EMEP est fourni en annexe XIX.

Département*	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
09	0,59		4,15	6,53	0,50	2,73		0,30	59,34
12	1,52		1,43	6,80	0,62	2,57		0,33	44,88
31	0,68		1,89	7,21	0,53	2,88		0,28	46,38
32	0,62		2,14	9,25	0,77	3,95		0,42	33,71
46	1,04		1,51	5,86	0,34	1,84		0,42	40,18
65	0,61		3,12	8,21	0,42	3,94		0,35	35,72
81	1,32		2,21	7,98	0,77	3,29		0,48	43,64
82	0,83		2,65	7,45	0,80	2,38		0,32	31,85
Auradé**	1,67	0,55		6,61		2,76	0,42		41,26
Moy. région EMEP***		0,26					10,23		
Moy Nat*	0,53	2,39	2,39	8,02	0,60	2,98	7,72	0,39	55,68

* Tiré du réseau mousses métaux rapportées par SOGREAH (2007)

** Cette étude

*** Réseau EMEP (voir Annexe XIX)

Les valeurs de dépôts atmosphériques calculés pour Auradé (Tableau VI-1) ont été obtenues à partir des analyses périodiques effectuées dans les échantillons de pluie relevés en 2005 et 2006. Le dispositif de recueil des précipitations est un entonnoir toujours ouvert, aussi il permet de mesurer les dépôts secs déposés sur l'entonnoir entre deux épisodes de dépôts humides (précipitations). Il ne représente peut-être pas un dispositif parfait pour estimer la contribution des dépôts secs vis-à-vis de la captation d'une surface naturelle, mais les valeurs obtenues pour les dépôts annuels sont du même ordre que les valeurs fournies par le les estimations via le réseau mousse-métaux. Les dépôts atmosphériques sont en revanche plus importants que les valeurs modélisées par le réseau EMEP (concernant seulement les dépôts humides) pour Cd et moins importantes de plusieurs ordres pour Pb ($0,42$ et $13 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, respectivement pour Auradé et EMEP). Les concentrations en Pb dans les pluies d'Auradé ont atteint un maximum de $0,3 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ en 2005, mais chute à un maximum de $0,15 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ en 2006 et 2007, ce qui peut indiquer que les retombées atmosphériques en Pb ont fortement diminué entre 2005 et 2007. Cette observation doit cependant être relativisée car l'intégralité de l'année 2005 n'a pas été échantillonnée, et la valeur moyenne du dépôt annuel en Pb pour cette année est donc approximative. Les valeurs du réseau EMEP sont indiquées pour 2005 ; une diminution des retombées en Pb après cette date peut être envisagée, mais n'explique que partiellement l'écart obtenu avec les mesures effectuées à Auradé. Aucune mesure récente des retombées en Pb en Midi-Pyrénées n'a pu être trouvée pour confirmer les mesures effectuées à Auradé.

I.4 - Quantification des flux d'ETM totaux entrant sur les sols agricoles

Afin d'évaluer les flux de métaux entrant au niveau des parcelles agricoles en région Midi-Pyrénées, les flux d'intrants répertoriés par les enquêtes ont été multipliés par les concentrations moyennes en ETM recueillies dans la littérature (Fekete, 1997 ; Gavalda, 2001 ; SOGREAH, 2007) et présentées dans le Tableau VI-2. A ces flux, ont été additionnées les valeurs des dépôts atmosphériques issues du réseau mousse-métaux ou du réseau EMEP (pour Cd et Pb).

La Figure VI-4 représente les flux moyens d'ETM associés aux intrants agricoles et retombées atmosphériques, pour chaque type de rotation culturale, ainsi que la part associée à chaque type d'intrant. Les flux d'ETM varient fortement en fonction de l'élément considéré, et semblent ordonnés en fonction de l'abondance naturelle de chaque élément. Ainsi, les flux les plus importants sont observés pour Zn et Cu (jusqu'à 850 et $600 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$,

respectivement), les flux de Cr et Ni sont de l'ordre de la dizaine de $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, et enfin As, Cd, Mo, Pb et Se ont des flux de l'ordre du $\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$.

Tableau VI-2 Concentrations en ETM dans les fertilisants minéraux et organiques apportés aux sols des ites RMQs en Midi-Pyrénées. (Tiré de Fekete, 1997 ; Gavalda, 2001 ; SOGREAH, 2007)

Type de fertilisation		As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
Fert. Minérale ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	N	0.1	0.7	6.5	5.8	0.6	1.0	0.6	11.7	1.7
	P	8.6	14.7	149.4	21.9	14.5	18.7	137.3	19.5	208.4
	K	0.5	0.1	1.7	3.9	2.4	1.6	1.5	2.8	14.6
	PK	6.1	6.9	85.8	22.6	5.0	20.5	2.0	0.4	181.9
	NP	15.8	14.2	199.3	26.9		27.6	1.6		230.7
	NK,NPK	5.7	6.2	84.4	16.9	5.3	14.4	2.5	0.7	124.8
Fert. Organique ($\mu\text{g.g}^{-1}$ MS)	Fumier bovin	1.8	0.3	8.0	42.8	1.7	7.8	4.8	0.8	219.5
	Fumier ovin	1.0	0.3	6.3	41.4	1.9	6.8	3.6	0.4	187.1
	Lisier porcin	1.2	0.5	13.4	368.0	6.7	14.0	4.7	1.0	979.0
	Fumier caprin	2.7	0.3	7.6	34.1	2.3	7.7	3.4	0.5	203.6
	Purin bovin	1.8	0.3	8.0	42.8	1.7	7.8	4.8	0.8	219.5
	Tourteaux	1.8	0.3	8.0	42.8	1.7	7.8	4.8	0.8	219.5

La fertilisation minérale est la première source d'ETM pour As, Cd, Cr et Se. Parmi les fertilisants minéraux, ceux contenant des phosphates sont la principale source d'ETM. En effet, les phosphates utilisés en agriculture proviennent de gisements naturels qui contiennent des concentrations fortes en ETM (Shtangeeva, 2005). Les flux entrant pour ces ETM sont généralement cohérents avec les références bibliographiques. On note cependant que les flux de Cr estimés en Midi-Pyrénées sont 2 à 7 fois supérieurs à ceux estimés pour le bassin de la Seine (Thevenot *et al.*, 2007), mais du même ordre de grandeur que les valeurs rapportées pour la Grande Bretagne (Nicholson *et al.*, 2003).

La fertilisation organique est le flux majoritaire pour Cu (sauf vigne et arboriculture), Mo, Ni et Zn. Ces éléments sont des oligo-éléments, et sont souvent fortement enrichis dans les fèces animaux (particulièrement pour Cu et Zn), car ils sont très difficilement assimilables par les organismes, et sont rajoutés aux rations animales, notamment à celles des porcins et des bovins afin de prévenir des carences. Les quantités importantes de fertilisants organiques qui sont épandues sur les parcelles conduisent donc à des flux élevés en ces éléments (jusqu' à plus de $300 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour Cu et plus de $1000 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour Zn. Ces valeurs sont supérieures à celles rapportées pour l'agriculture extensive en Pologne (Dach & Starmans, 2005), mais du même ordre de grandeur que les flux rapportés pour les sols agricoles des Pays-Bas (Dach & Starmans, 2005) et de la Suisse (Keller *et al.*, 2002). Les flux entrant de Zn *via* la fertilisation organique varient fortement avec les types de rotation considérés. Des valeurs comparables à celles déterminées en Midi-Pyrénées sont rapportées par Keller &

Schulin (2003) pour le maïs ($1097 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$) et les céréales ($263 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$). D'après ces auteurs les zones de pâturage intensif subissent des apports par fertilisation organique proche de $1000 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, ce qui est supérieur aux valeurs moyennes pour les prairies temporaires en Midi-Pyrénées mais proche des valeurs associées aux rotations CPT. Enfin, les apports moyens de Zn par les amendements organiques, recensés en Midi-Pyrénées, correspondent davantage à des valeurs d'amendement par du fumier de bovin que de porc ou de volailles (Keller *et al.*, 2001), ce qui correspond (naturellement) aux pratiques recensées.

Les retombées atmosphériques sont globalement peu abondantes au regard des flux totaux, mais représentent près de la moitié des flux de Pb. Bien que la variabilité interdépartementale des flux atmosphériques soit importante (Tableau VI-1), on observe (Figure VI-4), pour chaque ETM, une certaine homogénéité des sources atmosphériques, quel que soit le type de rotation considéré.

Les produits phytosanitaires sont largement majoritaires en ce qui concerne les apports en Cu sur vigne et arboriculture. Cet élément est abondamment utilisé pour ses effets antifongiques sur ces deux cultures. Plusieurs applications par an sont en général réalisées, conduisant à des apports de Cu très élevés.

Enfin, on peut noter une contribution importante de la fertilisation calcaire pour les flux de Cr, pour certains types de culture (A, CCEL et PP). Bien que les concentrations en ETM soient généralement faibles dans ce type d'amendement, il semble que certains d'entre eux contiennent de fortes concentrations en Cr (gypse, par exemple). La contribution forte des amendements calcaires aux flux de Cr a déjà été rapportée (Nicholson *et al.*, 2003).

De manière générale, les fertilisants minéraux sont la première source d'ETM pour les grandes cultures non associées à de la prairie (CCE, CCEL et M). En revanche, les parcelles en prairie (CPT, PP et PT) subissent un apport majoritaire d'ETM via la fertilisation organique. Ces deux observations sont à relier directement aux pratiques culturales, qui privilégient un apport massif d'engrais minéraux dans le premier cas, et de fertilisants organiques dans le second.

Les flux moyens totaux calculés pour chaque ETM à l'échelle nationale (SOGREAH, 2007) sont représentés par la droite en pointillés (Figure VI-4). Certains types de rotation (CPT, M et PT) dépassent presque inévitablement ce seuil (mis à part dans le cas de Pb pour M). Ces cultures apportent donc des quantités importantes d'ETM, à l'opposé de jachère, prairie permanente et vigne qui ne dépassent jamais le seuil (à l'exception de Cu pour V).

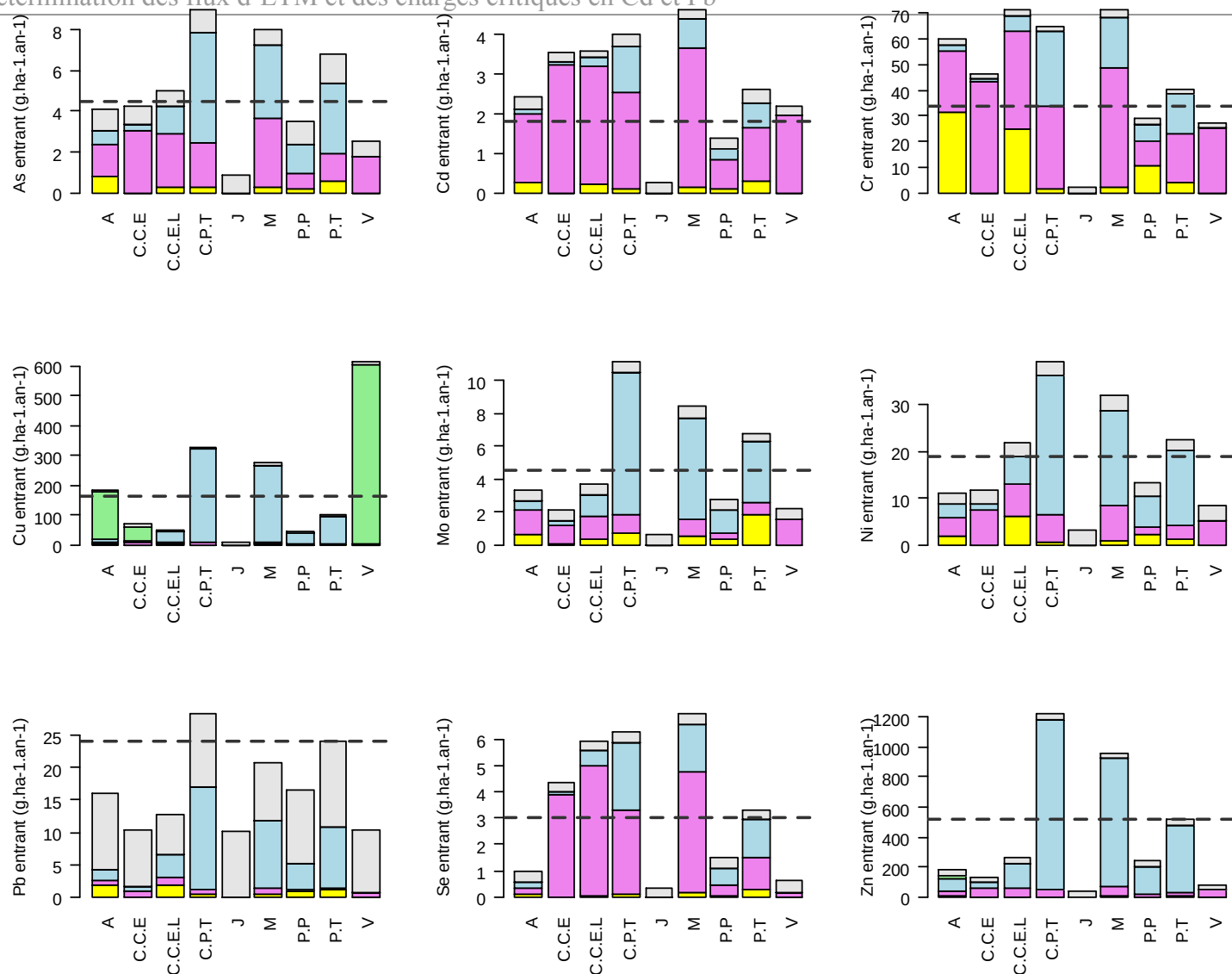


Figure VI-4 Flux moyens annuels en élément métalliques apportés aux sols agricoles de la région Midi-Pyrénées par les intrants agricoles et les dépôts atmosphériques. Les amendements calcaires (jaune), les fertilisants minéraux (rose), organiques (bleu), les produits phytosanitaires (vert) et les retombées atmosphériques (gris) ont été pris en compte. Les droites en pointillés représentent les flux moyens totaux calculés pour la France entière (SOGREAH, 2007)

Ainsi, on peut regrouper les différents ETM étudiés en fonction de leur voie préférentielle d'entrée sur les sols agricoles : As, Cd et Se sont plutôt associés à la fertilisation minérale, Mo, Ni et Zn sont plutôt associés à la fertilisation organique, Cr est à la fois apporté via fertilisation minérale et amendements calcaires, Cu par fertilisation organique et produits phytosanitaires et Pb par dépôts atmosphériques et fertilisation organique.

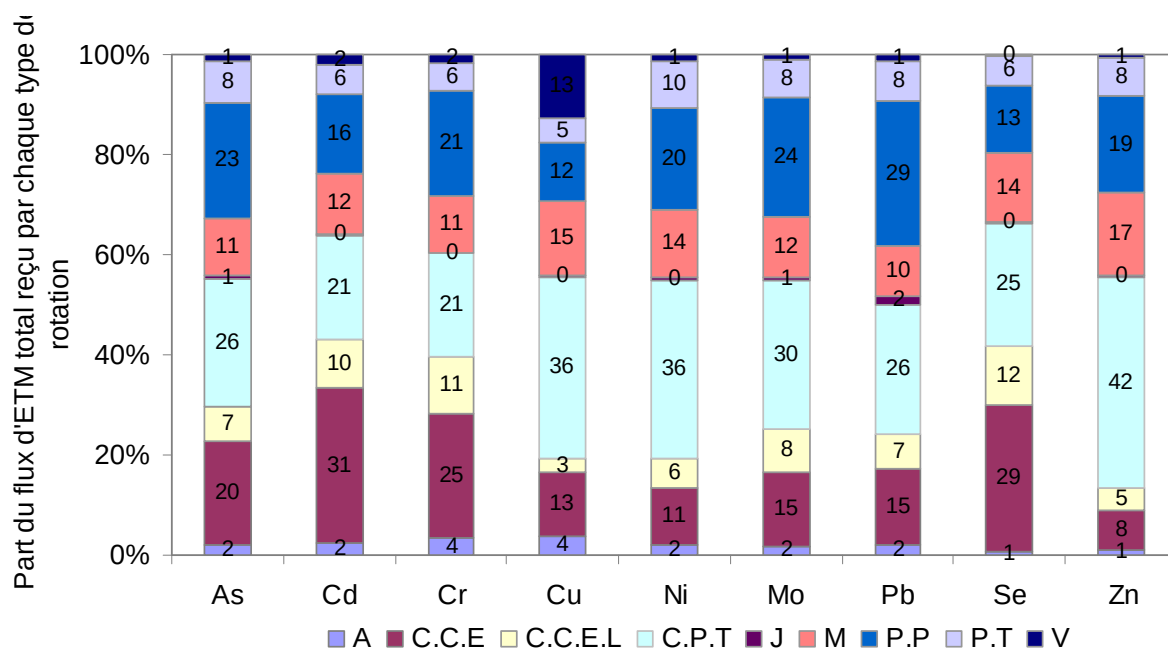


Figure VI-5 Pourcentage du flux d'ETM total entrant sur les sols agricoles de la région associé à chaque type de rotation. Les valeurs tiennent compte de la surface occupée par chaque couvert végétal, selon la distribution observée sur les 113 sites RMQS enquêtés.

La sensibilité des types de rotation culturale peut être indiquée par le pourcentage du flux total régional d'ETM qu'ils reçoivent (Figure VI-5). Les données utilisées pour réaliser cette figure prennent en compte la surface relative occupée par chaque type cultural, en utilisant l'occupation du sol révélée par le RMQS.

Ainsi, en moyenne, 50% des flux d'ETM sont captés par deux types de cultures : CPT (près de 30% en moyenne) et PP (20%). Les prairies permanentes captent 20% des flux totaux, car bien que les flux par hectare soient faibles, les surfaces en PP sont très importantes dans la région (32%). La seconde moitié des flux d'ETM concerne CCE (19%), M (13%), CCEL (8%), PT (7%), V (2%), A (2%) et J (0.5%).

Conclusions intermédiaires : Détermination des flux d'ETM entrant sur les sols agricoles de la région

- ⇒ Les flux entrant les plus importants sont observés pour Zn et Cu (jusqu'à 850 et 600 g.ha⁻¹.an⁻¹, respectivement), les flux de Cr et Ni sont de l'ordre de la dizaine de g.ha⁻¹.an⁻¹, et enfin As, Cd, Mo, Pb et Se ont des flux de l'ordre du g.ha⁻¹.an⁻¹
- ⇒ Les flux atmosphériques sont plutôt inférieurs à la moyenne nationale bien que la variabilité interdépartementale soit élevée. Les retombées atmosphériques sont la voie majoritaire d'apport de Pb
- ⇒ Les flux liés aux intrants agricoles sont très dépendants des pratiques culturales : As, Cd, Cr et Se sont plutôt apportés par fertilisation minérale, Cu, Mo, Ni, Pb et Zn sont apportés par les fertilisants organiques, Cu est aussi apporté par les fongicides sur cultures pérennes, alors que Cr est massivement apporté par fertilisation calcique
- ⇒ Les rotations CPT, M et PT apportent les plus fortes quantités d'ETM. Aucun apport n'étant fait sur jachère, ces surfaces ne subissent que les apports atmosphériques

II - Estimation des charges critiques en Cd et Pb et comparaison aux flux entrants

Les flux d'ETM entrants sont classiquement comparés aux flux d'ETM sortants (Bengtsson *et al.*, 2001 ; Nicholson *et al.*, 2003 ; Azimi *et al.*, 2004 ; Dach & Starmans, 2005 ; Thevenot *et al.*, 2007) afin d'établir un flux net annuel, qui est positif dans le cas d'une tendance à l'enrichissement des sols et négatif dans le cas contraire. L'estimation des charges critiques est obtenue en additionnant le flux d'ETM prélevé par les cultures (uptake) à celui exporté par lessivage à l'état critique. Les références utilisées pour les concentrations dans les végétaux exportés sont disponibles en annexe XX. Les quantités d'ETM contenues dans les résidus de cultures enfouis ont été exclues du flux d'ETM sortant. L'importance de la lame d'eau traversant le sol a été extraite pour chaque ETM à partir de la carte des pluies efficaces éditée par le BRGM.

II.1 - Estimation des exports par les cultures et par lessivage

Les flux annuels de Cd et Pb quittant les sols étudiés sont présentés par la Figure VI-6. Il existe une différence importante dans l'ordre de grandeur des flux totaux entre Cd et Pb (2 à 13 g.ha⁻¹.an⁻¹ et 1 à 222 g.ha⁻¹.an⁻¹ respectivement). Ceci est principalement dû à la concentration plus importante de Pb dans les parties végétales exportées (Truphème-Maisonave, 2000 ; LRTAP, 2004 ; Tremel-Schaub & Feix, 2005). Les flux de Cd et Pb lessivés sont du même ordre de grandeur en valeur absolue mais ne représentent pas les mêmes proportions des flux totaux.

Les flux de Cd prélevés par les cultures varient de 0 à 12 g.ha⁻¹.an⁻¹, respectivement pour la jachère et le maïs. Les flux de Pb par export des cultures suivent une tendance identique (0 à 222 g.ha⁻¹.an⁻¹, respectivement pour J et M). Aucune valorisation des surfaces en jachère n'est autorisée, cela entraîne qu'aucun export d'ETM n'est réalisé depuis ce type de couvert. L'export important des ETM dans le cas des parcelles de maïs est expliqué par les forts rendements associés à cette culture (Agreste Midi-Pyrénées, 2008).

Les flux de Cd lessivés sont supérieurs à ceux de Pb pour toutes les cultures, d'un facteur 1,3 à 8,5. L'influence des rotations culturales est cependant à peu près la même pour les deux métaux. Les flux lessivés sont très voisins pour les parcelles en jachère et sous prairie, mais sont systématiquement plus faibles pour les grandes cultures (CCE, CCEL et M). L'arboriculture présente un flux lessivé très important, certainement dû à un manque de représentativité car un faible nombre de sites est concerné par cette classe (2).

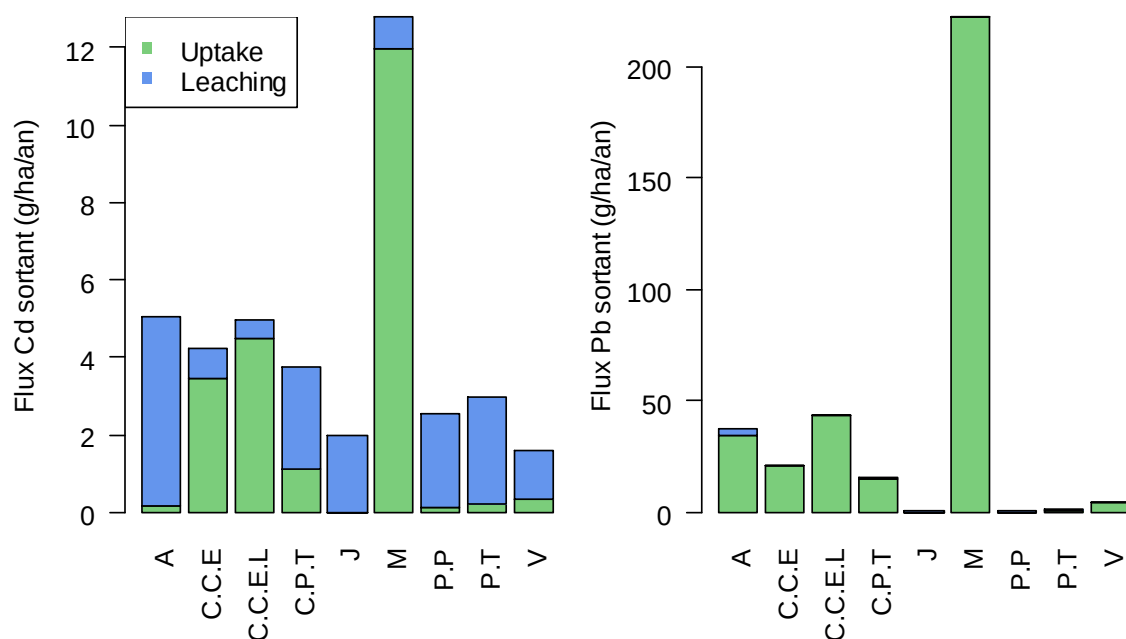


Figure VI-6 Flux sortants de Cd et Pb par prélèvement par les cultures (uptake, vert) et par lessivage (leaching, bleu) calculés à l'état critique sur la base de la concentration critique estimée d'après la méthode du Mapping Manual (LRTAP, 2004). La somme des deux flux représente la charge critique.

II.2 - Flux entrants réels et critiques en Midi-Pyrénées

La distribution des valeurs de flux réels et critiques est présentée par la Figure VI-7 pour Cd et par la Figure VI-8 pour Pb, pour les 3 types d'estimation des concentrations critiques. Les flux entrants réels de Cd varient de 0,1 à 11 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ (moyenne de $2,8 \pm 2,3 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, Figure VI-7a). Ils sont du même ordre de grandeur que les charges critiques basées sur les concentrations critiques estimées par les méthodes du Mapping Manual (CL_{MM} : $5,3 \pm 16,4 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) et de Vries (CL_{dev} : $5 \pm 16,4 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, Figure VI-7b), mais naturellement ils sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur aux CL basées sur les concentrations critiques estimées dans cette étude ($\text{CL}_{\text{cette\_étude}}$: $1077 \pm 1769 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, Figure VI-7c).

Les flux réels de Pb entrants présentent des valeurs moins variables ($17,7 \pm 12,5 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) que celles des CL_{MM} ($20,3 \pm 51,4 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) et CL_{dev} ($20,4 \pm 51,4 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). Cependant, un nombre important de sites possède des flux entrants supérieurs à $10 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, qui représente la charge critique de plus de 70% des sites (Figure VI-8 b et c). Les $\text{CL}_{\text{cette\_étude}}$ pour Pb sont toujours supérieures aux deux autres estimations des CL ($190 \pm 155 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$).

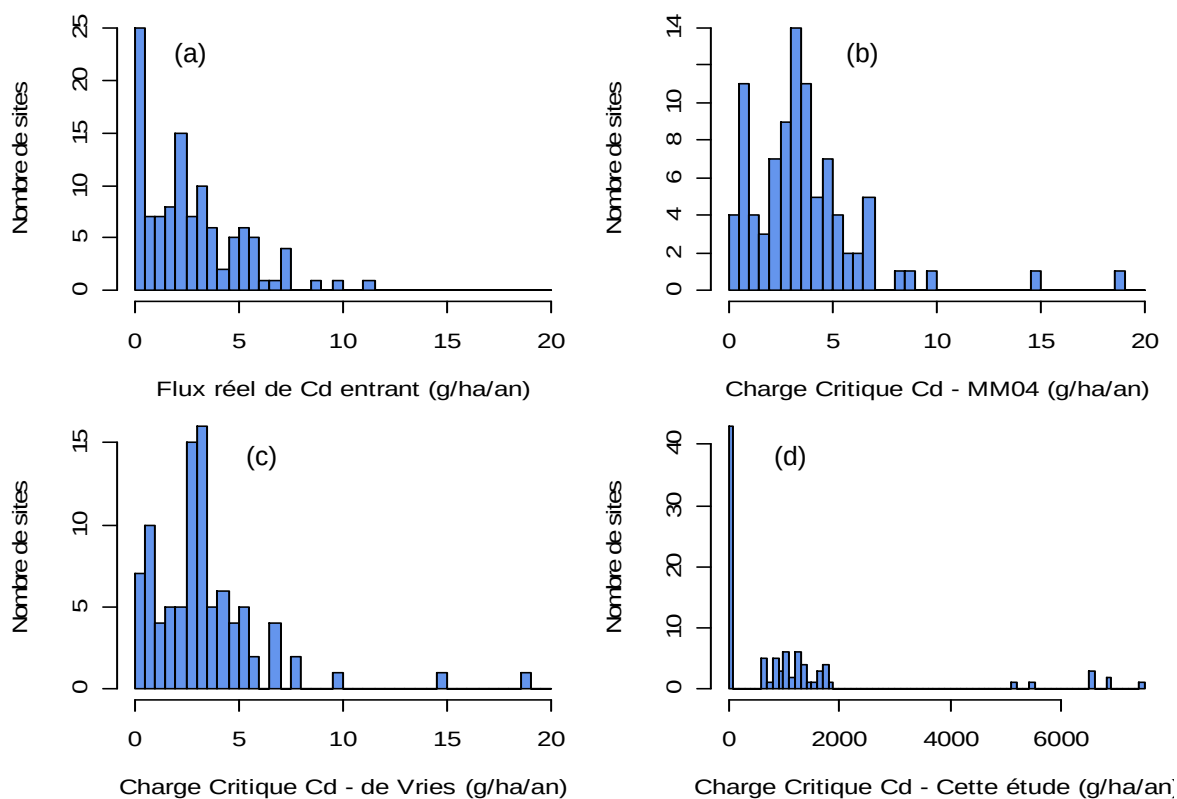


Figure VI-7 Distribution des différentes valeurs de flux réel de Cd entrant (a) et des charges critiques calculées, d'après la méthode du Mapping Manual (b, LRTAP, 2004), de de Vries (c, de Vries *et al.*, 2007) et développée dans cette étude (d).

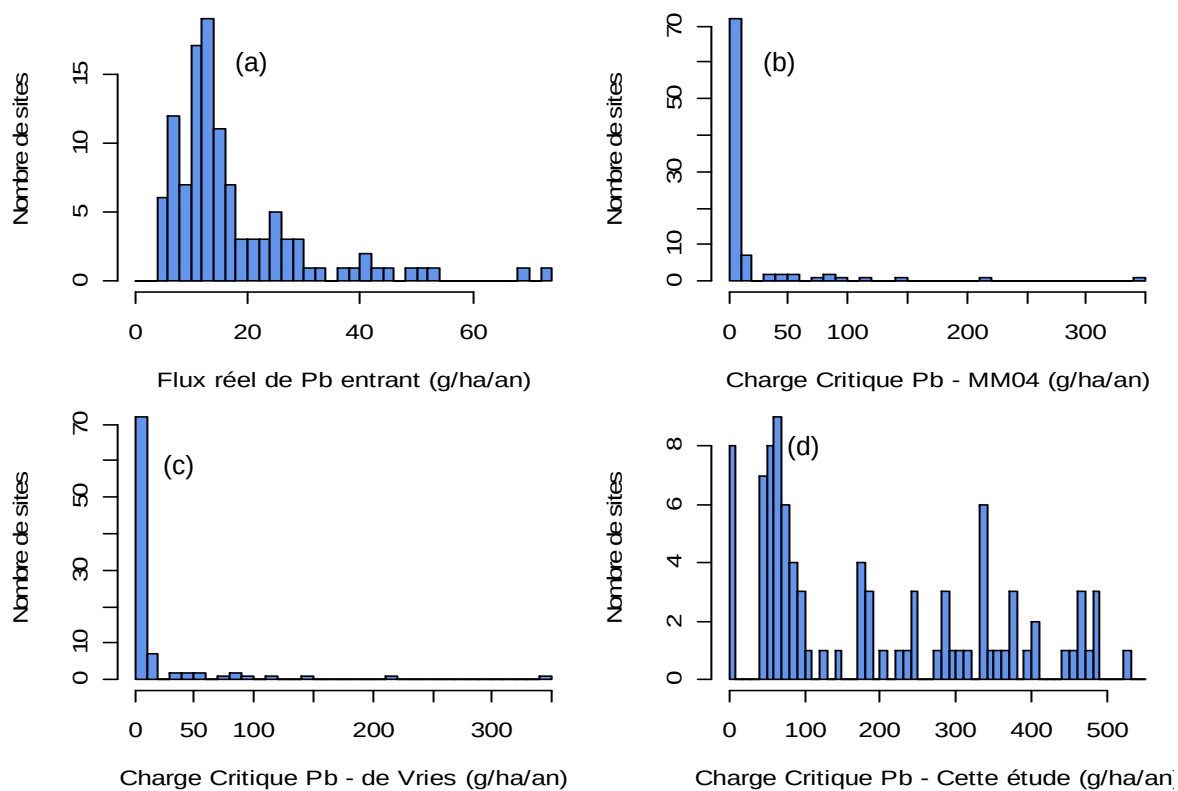


Figure VI-8 Distribution des différentes valeurs de flux réel de Pb entrant (a) et des charges critiques calculées, d'après la méthode du Mapping Manual (b, LRTAP, 2004), de de Vries (c, de Vries *et al.*, 2007) et développée dans cette étude (d).

Les valeurs de charges critiques (méthode MM et deV) moyennes calculées pour Cd en Midi-Pyrénées sont inférieures d'un facteur 10 à celles calculées par Posch & de Vries (2009) pour les prairies des Pays bas (38 à 68 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$), mais sont du même ordre de grandeur pour Pb (21 à 47 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$). Les valeurs de CL calculées pour la région sont aussi incluses dans la gamme de valeurs déterminées pour les sols forestiers ou agricoles dans le cadre du groupe de travail sur les effets de la LRTAP (Slootweg *et al.*, 2005) pour l'Allemagne (majorité des valeurs entre 2,5 et 15 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour Cd et 10 et 40 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour Pb) et pour l'Italie (majorité des valeurs entre 1 et 100 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour Cd et 14 et 1000 $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour Pb).

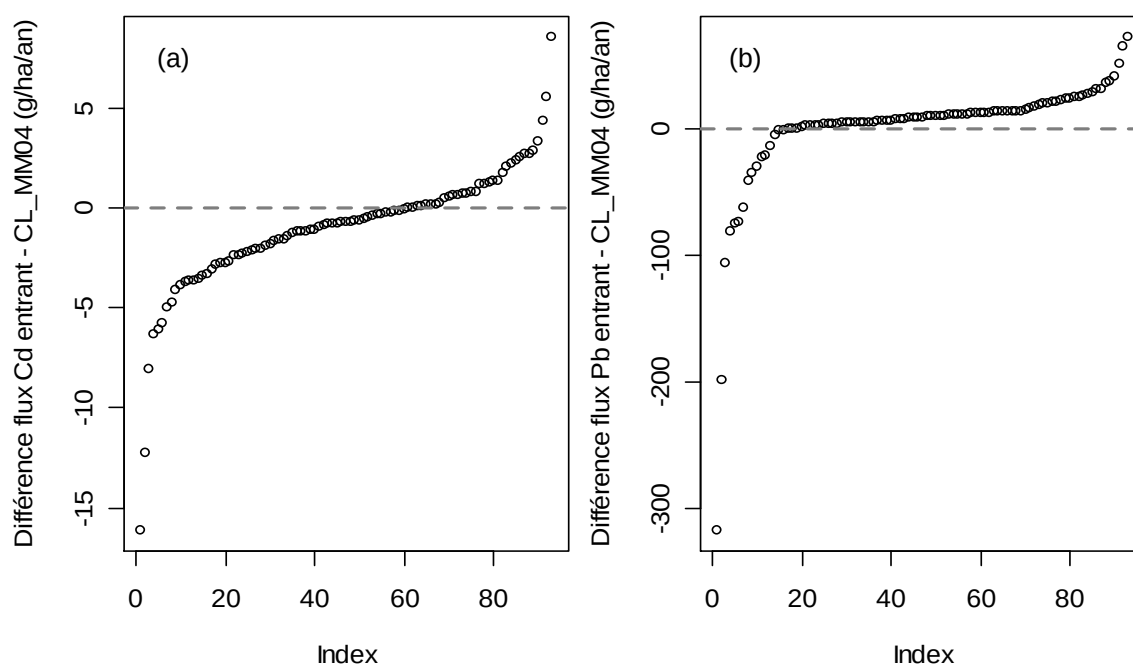


Figure VI-9 Distribution des différences (ordonnées) entre les flux réels entrants et les charges critiques pour Cd (a) et Pb (b). La droite en pointillés indique un équilibre entre la charge critique et le flux entrant.

La Figure VI-9 présente, pour Cd et Pb, la distribution des différences entre les flux réels entrant et les CL_{MM}. Comme attendu, un nombre important de sites présente un dépassement de la CL, et ce davantage pour Pb (81% des sites) que pour Cd (34% des sites). La pente avec laquelle progresse la différence entre les flux entrants et les flux critiques apparaît plus importante pour Cd (Figure VI-9a) que pour Pb (Figure VI-9b). Cette observation indique que l'intensité des sources de Cd est plus variable que celle des sources de Pb : Les apports de Cd sont principalement réalisés *via* les engrais minéraux (Figure VI-4) qui sont apportés à des niveaux variables selon les parcelles, alors que l'apport de Pb est principalement lié aux retombées atmosphériques, qui sont plus homogènes entre les sites.

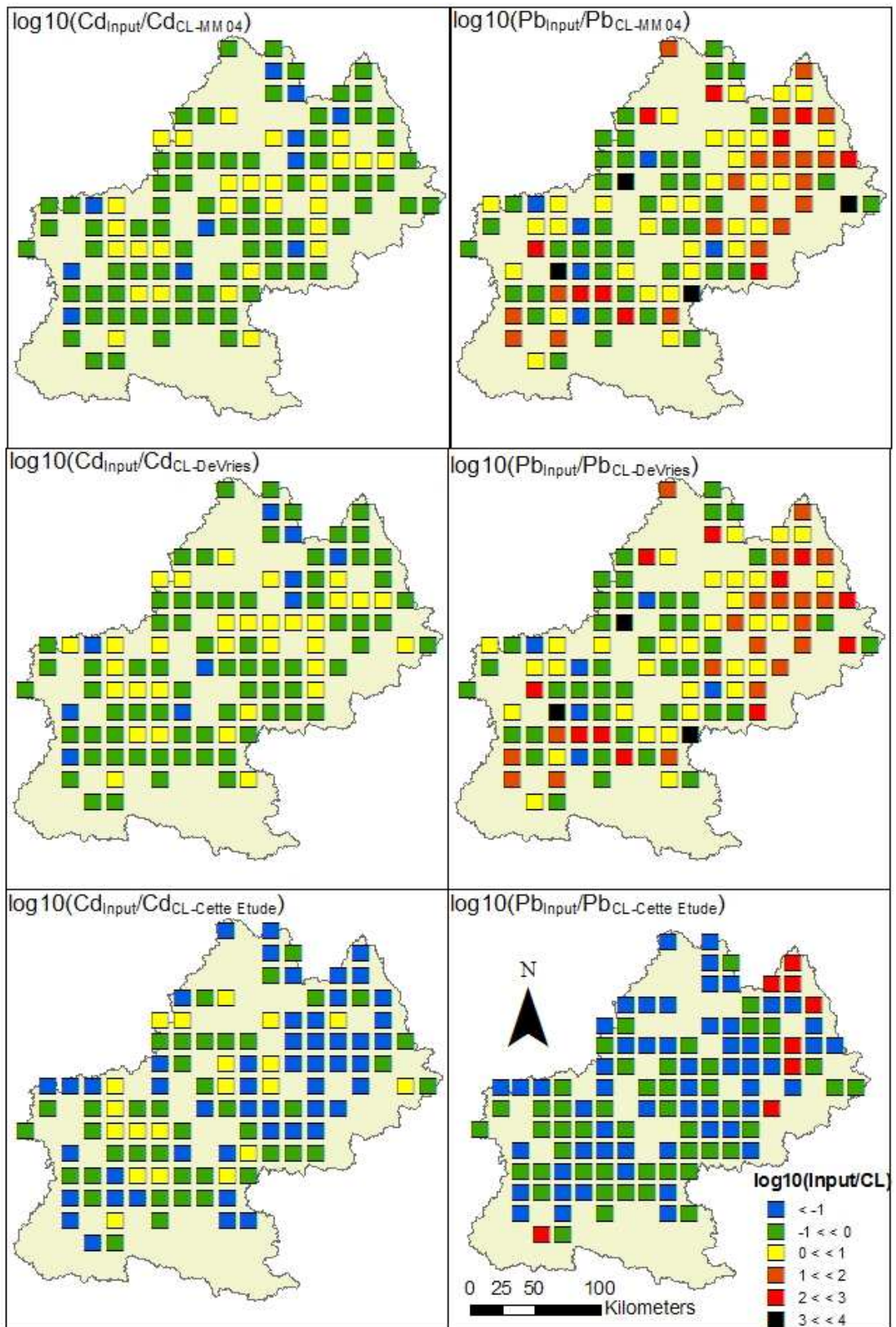


Figure VI-10 Dépassement des charges critiques en Cd et Pb pour les sites RMQS Midi-Pyrénées. Les logarithmes des rapports entre les flux entrants (Input) et les charges critiques (CL) sont présentés pour des concentrations critiques définies selon le Mapping Manual, deVries ou cette étude. Un dépassement de la charge critique est diagnostiqué lorsque le logarithme du rapport dépasse 0.

Pour chaque site RMQS, le rapport entre les flux entrants et les flux critiques a été réalisé. Représenter les rapports entre ces deux valeurs permet de quantifier qualitativement la rapidité avec laquelle la concentration critique sera atteinte dans les solutions de sol. La Figure VI-10 présente le logarithme des ces rapports pour les 3 méthodes d'estimation des CL. Un dépassement de la charge critique est diagnostiqué dès les valeurs supérieures à 0 ; le flux entrant est plus de 1000 fois plus élevé que la charge critique pour des valeurs supérieures à 3. Comme attendu, il existe peu de différences entre les CL_{MM} et les CL_{deV} , mais le nombre de sites avec un dépassement de la CL est beaucoup moins important pour les $CL_{cette\_étude}$.

Pour les CL_{MM} et CL_{deV} , le nombre de sites présentant un dépassement de la CL est beaucoup plus élevé pour Pb que pour Cd. Les apports anthropiques dépassent aussi plus massivement les apports critiques pour Pb que pour Cd, puisque certains sites subissent des apports plus de 1000 fois supérieurs aux CL pour Pb alors que les flux en Cd entrants ne dépassent jamais les CL de plus d'un facteur 10. Aucune structure spatiale n'apparaît pour les dépassements de CL de Cd, alors qu'une majorité de sites avec dépassement de la CL en Pb sont présents au Nord-Est de la région.

II.3 - Influence de l'agriculture sur le dépassement des flux critiques

La majorité des sites présentant un dépassement des CL pour Cd sont cultivés en rotation faisant intervenir des céréales (CCE, CPT), ou sont sous prairie permanente (Figure VI-11a). Les parcelles en grande culture reçoivent de grandes quantités de fertilisants minéraux, riches en Cd, ce qui explique l'importance des flux entrants en cet ETM. La culture de maïs reçoit aussi des quantités importantes de Cd *via* la fertilisation minérale mais ce flux entrant est compensé par une exportation élevée (fort rendement et concentration élevée dans les parties exportées). Plusieurs sites sous prairie permanente présentent un dépassement de la charge critique, car ils sont largement présentés dans la région, et bien qu'ils ne subissent pas d'apports massifs par le biais des intrants agricoles, la très faible exportation des parties végétales ne permet pas de compenser les flux entrants.

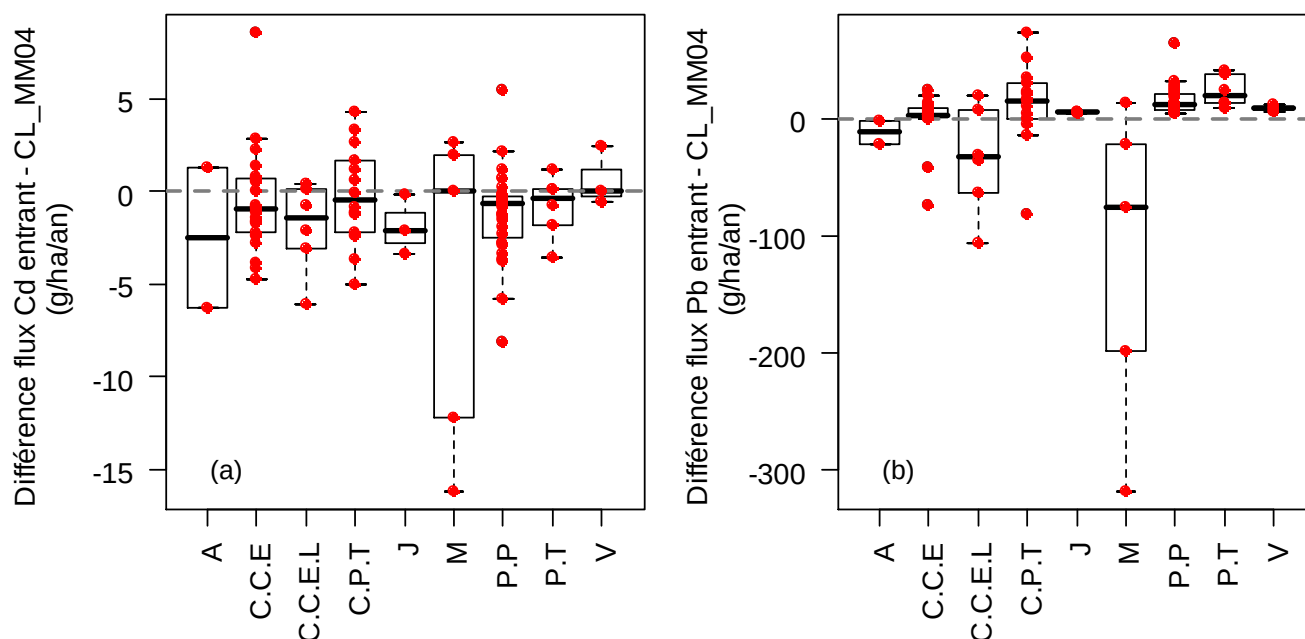


Figure VI-11 Influence du type de rotation culturale sur la différence entre les flux réels entrant et les charges critiques (CL_{MM}) pour Cd (a) et Pb (b).

La plupart des parcelles sous CCE et CPT présentent un dépassement des charges critiques en Pb. De même que pour Cd, les exports de Pb par les végétaux exportés ne permettent pas de compenser les apports de Pb qui sont principalement liés aux retombées atmosphériques et à la fertilisation organique. Seules les parcelles en maïs permettent une exportation suffisante de Pb. A la différence de ce qui a été observé pour Cd, tous les types de couverture végétale faisant intervenir de la prairie présentent un dépassement de la charge critique en Pb, y compris les jachères. Ces parcelles ne sont pas le lieu d'un apport important d'intrants agricoles, mais les seules retombées atmosphériques provoquent un dépassement de la charge critique, car de très faibles quantités de végétaux sont exportées. Le cas des jachères est particulièrement révélateur, puisque ces parcelles présentent toutes un dépassement de la charge critique. Elles ne subissent aucune exportation, ni aucun apport d'intrants, et seul le Pb atmosphérique enrichit les sols de ces parcelles. Il apparaît que l'exportation d'une partie de la biomasse produite sur ces sols permettrait de limiter leur enrichissement en Pb et de résoudre le dépassement de la CL.

II.4 - Vers une diminution du dépassement des CL

Les deux ETM considérés (Cd et Pb) présentent des bilans de flux différents vis-à-vis des sols agricoles. Alors que les sources de Cd sont principalement les intrants agricoles, Pb

est majoritairement apporté aux sols par les dépôts atmosphériques. Une régulation des flux apportés aux sols agricoles devrait être réalisée pour ces deux ETM, mais en agissant

- sur les quantités et la qualité (concentration en Cd) des intrants minéraux utilisés en grande culture pour limiter le flux de Cd
- sur l'importance de la concentration en Pb dans l'atmosphère en régulant les émissions vers ce compartiment, pour limiter les retombées sur l'ensemble des sols

Il faut cependant noter que l'estimation des flux atmosphériques de Pb par le réseau EMEP semble élevée. L'utilisation de données récentes issues d'un réseau de mesure et moins d'une modélisation devrait être privilégiée. L'utilisation des données du réseau mousse-métaux datant de 2000, implique encore que 70% des sites RMQS dépassent la charge critique en Pb. Ceci peut être dû à la récente interdiction des essences plombées lors de la collecte des données (interdiction à la vente en Europe en 2000), qui ne révèlent pas encore la forte diminution de la concentration en Pb dans l'atmosphère.

II.5 - Flux d'ETM durable et atteinte de la concentration critique

Les travaux présentés dans ce document visent à estimer les charges critiques en métaux pour éviter les risques à long terme pour les écosystèmes du sol. Cependant, des modèles dynamiques sont indispensables pour estimer le temps nécessaire à l'atteinte d'un certain état chimique en réponse aux apports d'ETM anthropiques (Posch & de Vries, 2009). Des modèles dynamiques ont déjà été développés en continuité des estimations de charges critiques pour l'acidité (Moncoulon *et al.*, 2004 ; Hettelingh *et al.*, 2007), l'eutrophisation (Langusch & Matzner, 2002), et récemment pour les ETM (Posch & de Vries, 2009).

Ces modèles n'ont pas pu être développés dans le présent travail. Selon Nicholson *et al.* (2003), l'échelle de temps nécessaire à l'atteinte de l'état critique pour les sols en Angleterre semble être de l'ordre de la centaine d'années pour Cd (350 à 3900 ans) et du millier d'années pour Pb (645 à > 10000 ans). Bien, que ces estimations n'aient pas pu être réalisées ici, une comparaison entre les sites pour lesquels un enrichissement a été diagnostiqué et ceux présentant un dépassement de la CL en Cd ou Pb a été menée. Aucune tendance préférentielle à l'enrichissement des concentrations totales en Cd et Pb n'a pu être observée pour les sites présentant un dépassement de la CL. Cela semble indiquer que l'état critique n'est pas encore atteint pour ces sites. De même, aucune tendance distincte n'a pu être notée en fonction de l'occupation du sol.

Conclusions intermédiaires : Estimation des charges critiques en Cd et Pb et comparaison aux flux entrants

- ⇒ Les charges critiques (CL) basées sur les concentrations critiques estimées dans ce travail (chapitre V) sont plus importantes que celles estimées d'après les équations du Mapping manual (CL_{MM} ; LRTAP, 2004) et de de Vries (CL_{dev} ; de Vries *et al.*, 2007) pour Cd et Pb.
- ⇒ Les CL_{MM} et CL_{dev} estimées pour cette étude sont dans la gamme des valeurs calculées pour les sols agricoles d'Allemagne et d'Italie
- ⇒ Les flux sortant moyens à l'état critique (CL) de Cd (jusqu'à $13 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$) sont beaucoup plus faibles que ceux de Pb (jusqu'à $222 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$). La quantité de Cd et Pb sortant par lessivage sont du même ordre, mais représentent donc une part beaucoup plus importante du flux total sortant pour Cd
- ⇒ Les cultures à fort rendement et dont les concentrations dans les parties exportées sont les plus élevées entraînent les flux sortants les plus importants (grandes cultures et surtout maïs)
- ⇒ 34% des sites RMQS présentent un dépassement de la CL_{MM} pour Cd et 81 % pour Pb
- ⇒ Les rotations avec céréales (CCE, CPT) et les prairies permanentes dépassent le plus souvent les CL pour Cd et Pb. De plus, les prairies temporaires, jachères et vignes dépassent systématiquement les CL pour Pb

Conclusions et Perspectives

Le sol est une entité continue couvrant la surface des continents et à l'interface entre lithosphère, atmosphère, hydrosphère et biosphère. Il est le résultat de la conjugaison de 5 facteurs de pédogenèse : la roche, le climat, les agents biologiques (végétation, hommes, animaux), la topographie et le temps (Dokoutchaev 1846-1903). Cette définition du sol établit des relations d'interdépendance entre le règne minéral (le sol, la roche) et la nature vivante (agents biologiques) (Demolon, 1949 ; Boulaine, 1984 ; Legros, 2007).

Le sol est une ressource fragile et non renouvelable, et, bien que la nécessité de le protéger soit apparue tardivement, la Commission Européenne a défini les huit principales menaces qui pèsent sur ce milieu. La contamination diffuse et locale fait partie de ces menaces et concerne, entre autres, les contaminants métalliques (ETM). Les ETM sont présents à l'état naturel dans les minéraux primaires constituant les roches. Lors de la pédogenèse, l'altération conduit à une réassociation des différents éléments au sein des minéraux secondaires, des oxy-hydroxydes, des carbonates, des matières organiques, ... Mais les ETM peuvent aussi avoir une origine anthropique, ponctuelle ou diffuse. Les sols agricoles sont particulièrement soumis à des apports diffus en ETM par le biais des retombées atmosphériques et des intrants apportés aux cultures. Si la dynamique des ETM a largement été décrite pour le cas des sols acides (Shallari *et al.*, 1998 ; Aubert *et al.*, 2001 ; During *et al.*, 2002 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Rawlins *et al.*, 2003 ; Zhao *et al.*, 2007 ; Collin & Doelsch, 2008) un plus faible nombre d'études a été mené en contexte carbonaté, certainement du fait de leur faible abondance à l'échelle mondiale (environ 10%, Pedro, 1972).

Dans ce travail, nous nous sommes attachés : (1) à caractériser la dynamique des ETM dans les sols agricoles de la région Midi-Pyrénées, et notamment dans le cas des sols carbonatés (Bassin versant expérimental du Montoussé à Auradé), (2) à proposer une estimation du fond géochimique en ETM pour définir les concentrations anormales, attribuées à des sources anthropiques, (3) à estimer la pertinence de l'utilisation des collemboles en tant qu'indicateurs des contaminations en ETM en contexte agricole ainsi que la toxicité de Cd et Pb sur une espèce modèle (*Folsomia candida*), enfin, (4) à quantifier les apports en ETM actuels sur les différents systèmes agricoles de la région ainsi que les apports maxima acceptables pour éviter l'apparition d'effets néfastes et irréversibles au sein des sols.

Dynamique verticale des ETM dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées

La diversité des sols de la région Midi-Pyrénées a été étudiée au travers du Réseau National de Mesure de la Qualité des Sols. Les 124 sites échantillonnés dans la région ont permis de montrer que la nature des sols est principalement contrôlée par celle du matériau parental et du relief régional. Le bassin versant expérimental d'Auradé, représentatif des sols carbonatés de la région, développés sur un matériau parental molassique, est cultivé (grandes cultures) depuis une vingtaine d'années selon les préceptes de l'agriculture raisonnée.

Les concentrations en ETM mesurées dans les sols de la région montrent que l'ordre d'abondance des ETM étudiés est le suivant $Zn > V > Cr > Ni > Pb > Cu > As > Co > Sb > Se > Mo > Cd$. Cet ordre est le même pour les sols d'Auradé à l'exception de $V > Zn$. La comparaison de ces concentrations avec celles déterminées dans le cadre du réseau ASPITET, d'envergure quasi-nationale, ne montre pas de différence nette avec les sols du RMQS alors que les sols d'Auradé présentent une tendance à être plus enrichis en As, Cd, Cr, Cu, Ni et Zn que les échantillons d'ASPITET.

Une analyse statistique réalisée sur la corrélation des concentrations entre les différents ETM dans les sols du RMQS fait apparaître deux groupes aux comportements divergents (As, Cd, Pb, Sb et Zn d'une part, et Co, Cr, Ni et V d'autre part) ; Cu, Mo et Se ne sont pas significativement corrélés à d'autres ETM. Les ETM des sols d'Auradé présentent quant à eux, une corrélation significative pour tous les éléments à l'exception de Cd et Se. Il est à noter que, pour les profils du RMQS ou d'Auradé, ces deux éléments ont toujours un comportement différent de celui des autres ETM, car ils ne sont pas concentrés dans les mêmes horizons d'accumulation.

L'analyse approfondie d'un profil de sol du bassin versant d'Auradé a montré que, en plus des processus de lessivage, de lixiviation et de l'action mécanique, la distribution verticale des ETM est influencée par l'abondance des concrétions ferromanganiques. Ces formations sont des agents de séquestration qui concentrent fortement les ETM. Les concrétions peuvent représenter une part importante du stock en ETM (jusqu'à 10% pour Cd) bien qu'elles ne constituent qu'une part faible du sol (moins de 1%). Leur formation en milieu carbonaté entraîne des concentrations plus faibles en ETM (à l'exception de Cr) au sein de la concrétion, en comparaison avec celles formées en sol acide. La mise en solution des éléments est nécessaire à leur concentration dans les concrétions, mais elle est décriée en milieu calcaire (effet du pH élevé), sauf pour Cr qui est plus disponible (phytodisponible) en contexte basique.

Les résultats obtenus dans ce travail devraient être confortés par d'autres études menées en contexte carbonaté. En effet, le pH très élevé de ces sols entraîne des comportements particuliers des ETM qui sont adsorbés aux phases particulières et donc stockés en surface des sols. Ils sont cependant rapidement mobilisés lors d'un changement de pH (même localisé) et pourraient donc se transformer en source d'ETM pour les systèmes dépendants (nappe, réseau hydrographique) si un changement important intervenait, ce qui a été mis en évidence dans les sédiments (issus de l'érosion des sols) des cours d'eau de la région (N'Guessan, 2009).

Enfin, les données recueillies et traitées dans le cadre du RMQS Midi-Pyrénées devraient être comparées avec celles obtenues pour d'autres régions du territoire. Cela permettrait d'estimer l'importance de la variabilité inter-régionale en France.

Facteurs de contrôle de l'enrichissement anthropique en ETM

Les processus pédogénétiques contrôlant la distribution naturelle des ETM dans les sols ont été identifiés et quantifiés en utilisant les enrichissements et anomalies en terres rares (REE). Les REE sont enrichies dans les horizons superficiels des sols carbonatés alors qu'elles sont plutôt appauvries (particulièrement les HREE) dans ceux des sols acides. La dynamique des REE peut être comparée à celle des ETM d'origine naturelle.

Les concentrations naturelles en ETM ont été estimées dans les sols du RMQS et d'Auradé en utilisant les facteurs d'enrichissement (FE) et des modélisations basées sur des régressions linéaires simples (RLS) et multiples (RLM). Ce fond géochimique théorique a été soustrait aux concentrations totales mesurées afin de déduire la valeur des concentrations anormales, attribuées à des contributions anthropiques. Le fond géochimique est estimé avec une qualité élevée pour Co, Cr, Ni, V et Zn dans tous les cas, mais avec une qualité plus faible pour Cd et parfois pour As, Cu, Mo, Pb, Sb et Se. Les différentes méthodes d'estimation des contributions anthropiques sont toujours convergentes pour les échantillons avec un impact anthropique prononcé. Dans les cas où l'impact anthropique est faible, les FE entraînent une surestimation des contributions anthropiques par rapport aux RLS qui les surestiment elles même par rapport aux RLM. La convergence entre les méthodes est significative pour l'ensemble des ETM, à l'exception de Cd, Cu, Mo et Sb dans le cas des sols d'Auradé et de Cr, Mo, Ni et Se dans le cas des sols du RMQS.

Les pratiques agricoles semblent avoir une forte influence sur les enrichissements en ETM déterminés pour les sols du RMQS. Elles ont été particulièrement mises en évidence pour Cu (fongicides sur vigne et arboriculture), Cu et Zn (fertilisation organique sur prairies

temporaires) et Cd (fertilisants phosphatés). Ainsi, il apparaît que les sols agricoles de la région sont soumis à des contaminations en Cu et Cd. L'étendue de cette contamination est toutefois réduite puisque entre 2 et 5% des sites sont affectés par Cd, et 5 à 8% par Cu. Se est principalement apporté par les fertilisants, mais aucun enrichissement en cet élément dans les sols de surface n'a pu être mis en évidence, certainement en raison de la faible qualité de modélisation du fond géochimique dans ce cas.

Le plomb a fait l'objet d'une investigation approfondie puisque ses isotopes peuvent être utilisés pour identifier et quantifier les différentes sources en cet élément. On montre ainsi que la couverture forestière augmente l'importance des retombées atmosphériques de ce métal sur les sols et enrichit donc les sédiments formés par érosion. Le plomb d'origine anthropique est fixé préférentiellement par les oxydes de Fe (surtout amorphes) et les carbonates lorsque les concentrations en MO sont faibles.

Les méthodes présentées dans ce travail devraient permettre de modéliser le fond géochimique en ETM des différentes régions de France. Une telle réalisation pourrait, par exemple, constituer une référence pour aider au diagnostic de sites fortement contaminés mais pour lesquels les concentrations naturelles locales ne peuvent pas être déterminées. Néanmoins, ces méthodes doivent être validées par l'utilisation d'un jeu de données de validation, et pourraient certainement être améliorées par un classement des échantillons en fonction de leur granulométrie.

Bioaccumulation et toxicité des ETM sur les collemboles

L'abondance des collemboles a été déterminée dans différents sols agricoles et forestiers de Midi-Pyrénées. Le travail du sol est apparu comme le principal facteur de limitation du nombre de collemboles, et aucune influence du pH, de la concentration en matières organiques ou des concentrations en ETM n'a pu être identifiée. Les concentrations mesurées au sein des organismes montrent que les collemboles accumulent les différents ETM avec une importance variable ($\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cr} \sim \text{Co} > \text{Pb}$). Un pH élevé et la présence de carbonates semblent diminuer l'absorption des ETM hydrosolubles et extractibles à l'EDTA. Seul Cu et Zn présentent des concentrations peu variables dans les collemboles en raison de leur caractère biogène.

Cd et Pb ont été utilisés pour déterminer, en laboratoire, le potentiel toxique de chaque élément et de leur combinaison sur la reproduction, la croissance et la mortalité d'une espèce modèle (*Folsomia candida*). Ces tests ont été réalisés sur des sols naturels dopés, et sans ajout

de nourriture durant l'exposition afin de reproduire au mieux les conditions naturelles. L'ajout de Cd et Pb provoque une diminution systématique du nombre de juvéniles produits, mais l'effet sur leur longueur n'a pas pu être quantifié. Un pH élevé implique une plus faible proportion de Cd et Pb dans la solution des sols dopés, mais accroît leur toxicité et leur absorption par *F. candida*. Ainsi, la toxicité de Cd et Pb n'apparaît pas proportionnelle à leur concentration en solution ; par contre, elle est augmentée pour un pH élevé. Ceci n'a pas été observé dans les études menées par d'autres auteurs sur sol artificiel pour des gammes de pH moins élevés.

La sensibilité de *F. candida* par rapport aux autres espèces de la pédofaune a été recherchée. Une étude bibliographique confirme que *F. candida* ne fait pas partie des espèces de la pédofaune les plus sensibles et un facteur est proposé pour corriger les données écotoxicologiques obtenues concernant la reproduction de ce modèle biologique afin de les faire correspondre aux caractéristiques des 5% d'espèces les plus sensibles. Après correction, les concentrations provoquant une diminution de 5% de la reproduction de *F. candida* ont été utilisées comme concentration critique pour la pédofaune des sols agricoles. Celles-ci sont généralement supérieures aux concentrations critiques établies pour la protection des microorganismes.

Une étude approfondie de la sensibilité de F. candida par rapport aux autres espèces de la pédofaune devrait être réalisée. Elle permettrait d'affiner les estimations des concentrations critiques en ETM en vue de la protection des écosystèmes des sols.

De plus, le rôle central des levures et des champignons des sols devrait être investigués. Ces organismes sont consommés par la plupart des collembolles et peuvent représenter une première étape d'accumulation des ETM.

Comparaison entre les apports en ETM actuels et critiques pour les sols agricoles de la région et détermination des agrosystèmes les plus sensibles

Les enquêtes effectuées auprès des exploitants agricoles rencontrés sur les sites RMQS ont été utilisées pour estimer les apports moyens annuels en ETM aux sols agricoles via les intrants apportés aux cultures et les retombées atmosphériques. Les flux entrants les plus importants sont observés pour Zn et Cu. Les flux liés aux intrants agricoles sont très dépendants des pratiques culturales : As, Cd, Cr et Se sont plutôt apportés par le biais de la fertilisation minérale, Cu, Mo, Ni, Pb et Zn sont apportés par les fertilisants organiques, Cu est aussi apporté par les fongicides sur cultures pérennes, Cr est massivement apporté *via* les

amendements calciques. Les différents types de rotation observés en Midi-Pyrénées sont soumis à des flux en ETM d'importance variable, et les rotations en céréales et prairies temporaires, monoculture de maïs et prairie temporaire subissent les apports en ETM les plus importants.

Pour Cd et Pb, les flux d'ETM exportés hors des parcelles par le biais des cultures ont également été estimés sur la base des enquêtes réalisées sur chaque site RMQS. Ils ont été additionnés aux flux d'ETM sortants par lessivage, estimés à un état critique (pour lequel la concentration dans la solution lessivée est égale à la concentration critique). La somme de ces deux flux représente la charge critique, qui ne doit pas être excédée pour éviter l'apparition d'un effet néfaste irréversible pour l'écosystème du sol. La charge critique est plus importante pour les cultures à fort rendement. Les flux entrants en Cd et Pb actuels ont été comparés aux charges critiques, révélant que 34% des sites RMQS présentent un dépassement de la charge critique pour Cd et 81 % pour Pb. La nature de l'utilisation du sol est le paramètre déterminant le dépassement de la charge critique. Les rotations avec céréale et les prairies permanentes dépassent le plus souvent les charges critiques pour Cd et Pb. De plus, les prairies temporaires, jachères et vignes dépassent systématiquement les charges critiques pour Pb.

Les charges critiques en contexte agricole devraient rapidement être déterminées pour d'autres ETM. Parmi eux, Cu et Zn semblent de première importance car ils connaissent des apports importants aux parcelles agricoles et leur caractère essentiel pourrait devenir toxique dans les cas les plus extrêmes. De plus afin de ne traiter que de la fraction biodisponible des ETM, il serait approprié d'utiliser une estimation du coefficient de dissociation permettant d'approcher la valeur de la concentration en ETM en solution (soluble et particulaire) à partir de la concentration totale. Des charges critiques en ETM disponibles seraient ainsi déterminées.

Références bibliographiques

- A**bdel-Haleem, A., Sroor, A., El-Bahi, S. & Zohny, E. (2001): Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 55, 573p.
- AFES (1995). *Référentiel Pédologique 1995*. Baize D. et Girard M.C. (Coord.) - INRA Éditions, Paris. 332p.
- Agreste Midi-Pyrénées (2008). *L'agriculture, l'agro-alimentaire et la forêt. Mémento édition 2008*.
- Aide, M. (2005): Elemental Composition of Soil Nodules from two Alfisols in an alluvial Terrace in Missouri. *Soil Science*, 170, pp 1023-1033.
- Ainsworth, C., Pilon, J., Gassman, P. & Vandersluys, W. (1994): Cobalt, Cadmium, and Lead sorption to hydrous iron-oxide - residence time effect. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1615-1623p.
- Aldaya, M., Lors, C., Salmon, S. & Ponge, J. (2006): Avoidance bio-assays may help of soil to test the ecological significance pollution. *Environmental Pollution*, 140, 173-180.
- Aldenberg, T. & Jaworska, J. (2000): Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46, 1-18.
- Aldenberg, T. & Slob, W. (1993): Confidence-limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotoxicol Environ Safety*, 25, 48-63.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G. & Revel, J. (2005): Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, 59, 801-810.
- anderson, P. & Christensen, T. (1988): Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. Soil Sci.*, 39, 15-22.
- Angelone, M. & Bini, C. (1992). Trace elements concentrations in soils and plants of Western Europe. In: Adriano, D.C. (Ed.), *Biogeochemistry of Trace Metals*. Lewis Publishers, 19-60.
- Aries, S., Motelica-Heino, M., Freydier, R., Grezes, T. & Polve, M. (2001): Direct determination of lead isotope ratios by laser ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry in lake sediment samples. *Geostandards Newsletter-The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 387-398.
- Aubert, D., Probst, A. & Stille, P. (2004): Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 19, 899-916.
- Aubert, D., Stille, P. & Probst, A. (2001): REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 387-406.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier-Lafaye, F., Pourcelot, L. & del Nero, M. (2002): Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3339-3350.
- Aubouin, J., Brousse, R. & Lehman, J. (1975). *Précis de géologie*. Paris. 717p.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C. & Lavaux, G. (2004a): Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 19, 786p.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G. & Jouanneau, J. (2004b): Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132, 426p.
- Avery, B. (1980): Classification for England and Wales (higher categories). *Soil Survey Technical Monograph No. 14*. Rothamsted Experimental Station, Harpenden, UK, 1-7.
- Azimi, S., Cambier, P., Lecuyer, I. & Thevenot, D. (2004): Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems. *Water Air and Soil Pollution*, 157, 295-313.
- B**acon, J. & Hewitt, I. (2005): Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 33.
- Bacon, J., Berrow, M. & Shand, C. (1992): Isotopic composition as an indicator of origin of lead accumulations in surface soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46, 76.
- Bacon, J., Hewitt, I. & Cooper, P. (2004): Origin of lead associated with different reactive phases in Scottish upland soils: an assessment made using sequential extraction and isotope analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 773p.
- Bago, B., Vierheilig, H., Piche, Y. & AzconAguilar, C. (1996): Nitrate depletion and pH changes induced by the extraradical mycelium of the arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus intraradices* grown in monoxenic culture. *New Phytologist*, 133, 273-280.
- Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols français. Références et Stratégies d'interprétation*. INRA Editions, Paris, 410p.
- Baize, D. (2000): Teneurs totales en " métaux lourds " dans les sols français, résultats généraux du programme ASPITET. *Le Courrier de l'environnement*, 39, 14p.

- Baize, D. & Chrétien, J. (1994): Les couvertures pédologiques de la plaque sinémurienne en Bourgogne. Particularités morphologiques et pédo-géochimiques.. étude et Gestion des Sols, 2, 7-27.
- Baize, D. & Sterckeman, T. (2001): of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. Science of The Total Environment, 264, 127-139.
- Balasoïu, C., Zagury, G. & deschenes, L. (2001): Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. Science of The Total Environment, 280, 255p.
- Bardgett, R. (2002): Causes and consequences of biological diversity in soil. Zoology, 105, 367-374.
- Barra, J. (1976): Le développement post-embryonnaire de *Pseudosinella decipiens* et *P. impediens* sous certaines conditions expérimentales. Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol, 13, 385-397.
- Bea, F. (1996): Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; Implications for the chemistry of crustal melts. Journal of Petrology, 37, 521-552.
- Bengtsson, H., Oborn, I., Jonsson, S., Nilsson, I. & andersson, A. (2001): Field balances of some mineral nutrients and trace elements in organic and conventional dairy farming - a case study at Ojebyn, Sweden. European Journal of Agronomy, 20, 101-116.
- Borio, R., Chiocchini, S., Cicioni, R., Esposti, P., Rongoni, A., Sabatini, P., Scampoli, P., Antonini, A. & Salvadori, P. (1991): Uptake of radiocesium by mushrooms. Science of the Total Environment, 106, 183-190.
- Boulaine, J. (1984): L'héritage de Vassili Vassilievitch Dokoutchaev. Science du sol, 2, 93-104.
- Boutron, C., Rosman, K., Barbante, C., Bolshov, M., Adams, F., Hong, S. & Ferrari, C. (2004): L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires : le cas du plomb. , 336, 847-67.
- Bruckmann, A. & Wolters, V. (1994): Microbial immobilization and recycling of cs-137 in the organic layers of forest ecosystems - relationship to environmental-conditions, humification and invertebrate activity. Science of the Total Environment, 157, 249-256.
- Burn, A. (1984): Life cycle strategies in two Antarctic Collembola. Oecologia, 64, 223-229p.
- Bus, J. & Gibson, J. (1979): Lipid peroxydation and its role in toxicology. Reviews in Biochemistry and toxicology, 1, 125-149.
- C**ambier, P., Prudent, P., Probst, A. & Février, C. (1999). II. Prise en compte de la spéciation en environnement : dynamique physique et chimique des éléments traces métalliques dans les sols. In : Spéciation des métaux dans le sol, Chap. III, Spéciation et Dynamique. Les cahiers des clubs CRIN.
- Camelo, L., deMiguez, S. & Marban, L. (1997): Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. Science of The Total Environment, 204, 250p.
- Cao, X., Chen, Y., Wang, X. & deng, X. (2001): Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. Chemosphere, 44, 655-661.
- Cao, X., Wang, X. & Zhao, G. (2000): Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. Chemosphere, 40, 23-28.
- Casarin, V., Plassard, C., Souche, G. & Arvieu, J. (2003): Quantification of oxalate ions and protons released by ectomycorrhizal fungi in rhizosphere soil. Agronomie , 23, 461-469.
- Cassagne, N., Gers, C. & Gauquelin, T. (2003): Relationships between Collembola, soil chemistry and humus types in forest stands (France). Biology and Fertility of Soils, 37, 355-361.
- Cecchi, M., Dumat, C., Alric, A., Felix-Faure, B., Pradere, P. & Guiesse, M. (2008): Multi-metal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant. Geoderma, 144, 287-298.
- Chambre Régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées (1995). Les grands ensembles morpho-pédologiques de Midi-Pyrénées.
- Chaperon, S. & Sauvé, S. (2008): Toxicity interactions of cadmium, copper, and lead on soil urease and dehydrogenase activity in relation to chemical speciation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 70, 1-9.
- Chester, R. & Stoner, J. (1973): Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. Nature, 245, 27-8.
- Coineau, Y., Cleva, R. & Du Chatenet, G. (1997). Ces animaux minuscules qui nous entourent. Delachaux et Niestlé, 77p.
- Cole, L. J., McCracken, D. I., Foster, G. N. & Aitken, M.N. (2001): Using Collembola to assess the risks of applying metal-rich sewage sludge to agricultural land in western Scotland. Agriculture, Ecosystems & Environment, 83, 177-189.
- Collin, B. & Doelsch, E. (2008): Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques des sols. étude réalisée sur les sols de la Communauté Intercommunale Réunion Est (CIREST), en perspective d'une demande de dérogation à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration. CIRAD. 62p.

- Compton, J. S., White, R. A. & Smith, M. (2003): Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, 201, 239-255.
- Cornu, J., denaïx, L., Sappin-Didier, V., Bussi re, S. & Fontaine, C. (2005): DGT as a method to predict metals availability for lettuces in soils contaminated by industrial dust fallout, in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements*, Adelaide (Poster).
- Cornu, S., deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S. & Le Forestier, L. (2005): Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma*, 125, 11-24.
- Cortet, J. (1999): Les microarthropodes du sol et la décomposition de la matière organique, bioindicateurs de la gestion des sols agricoles an zones de grandes cultures. (Thèse de doctorat) Université de Provence. 200p.
- Covelli, S. & Fontolan, G. (1997): Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30, 34-45.
- Crommentuijn, T., Doodeman, C., Doornekamp, A., van der Pol, J., Bedaux, J. & van Gestel, C. (1994): Lethal body concentrations and accumulation patterns determine time-dependant toxicity of cadmium in soil arthropods. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 1781-1789.
- Crommentuijn, T., Doodeman, C., Vanderpol, J., Doornekamp, A., Rademaker, M. & Van Gestel, C. (1995): Sublethall sensitivity index as an ecotoxicity parameter measuring energy allocation under toxicant stress - application to cadmium in soil arthropods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 31, 200p.
- Crommentuijn, T., Doornekamp, A. & VanGestel, C. (1997): Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (Willem) in an artificial soil substrate as influenced by pH and organic matter. *Applied Soil Ecology*, 5, 271p.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., van den Hoop, M., van Leeuwen, K. & van de Plassche, E. (2000): Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *Journal of Environmental Management*, 60, 121-143.
- Crouau, Y. & Cazes, L. (2003): What causes variability in the *Folsomia candida* reproduction test?. *Applied Soil Ecology*, 22, 175-180.
- Crouau, Y. & Moia, C. (2006): The relative sensitivity of growth and reproduction in the springtail, *Folsomia candida*, exposed to xenobiotics in the laboratory: An indicator of soil toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 64, 115-121.
- Crouau, Y. & Tchiam, S.T. (2006): Importance of the nature of the dilution soils for the evaluation of toxicity of a polluted soil by a collembolan reproduction assay. *Applied Soil Ecology*, 34, 280-283.
- Crouau, Y., Chenon, P. & Gisclard, C. (1999): The use of *Folsomia candida* (Collembola, Isotomidae) for the bioassay of xenobiotic substances and soil pollutants. *Appl. Soil Ecol*, 12, 103-111.
- Crouzel, C. (1957): Le Miocene du Bassin d'Aquitaine. (Thèse de doctorat). Université de Toulouse. 256p.
- D**ach, J. & Starmans, D. (2005): Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: Actual state and previsions for the future. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 107, 309-316.
- Dajoz, R. (1998). Les insectes et la foret: role et diversite des insectes dans le milieu forestier. Lavoisier Tec et Doc, Paris, 594.
- Dallinger, R. & Rainbow, P. (1993). *Ecotoxicology of metal in invertebrates*, CRC Press, 461p.
- Dambrine, E., Party, J., Pollier, B., Nicolai, M., Probst, A., Rozin, C. & Duc, M. (1998): Acidification des eaux de source et saturnisme dans le massif vosgien. *Revue Forestière Française*, 2, 173-183.
- Dambrine, E., Probst, A. & Party, J. (1993): Détermination des "charges critiques" de polluants atmosphériques pour les écosystèmes naturels, en particulier forestiers. Bases théoriques - Projet d'application au cas des Vosges. *Pollution Atmosphérique*, N  spécial Pollution de l'Air et Charges Critiques, 21-28.
- Davies, J. & Leckie, J. (1978): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 90-107.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D. & Gaertner, D. (2008): Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical Geology*, 247, 154-170.
- de Vries, W. & Bakker, D. (1998). Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. Guidelines for critical limits, calculation methods and input data. Wageningen, the Netherlands, DLO Winand Staring Centre, Report 166, 144p.
- de Vries, W., Romkens, P. & Schutze, G. (2007): Critical soil concentrations of cadmium, lead, and mercury in view of health effects on humans and animals. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 191, 91-130.
- Delas, J. (1963): La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. *Agrochimica*, 7, 257-288.
- Demolon, A. (1949). La génétique des Sols. Que sais-je. PUF. 133p.

- Deprince, A. (2003): La faune du sol, diversité, méthode d'étude, fonctions et perspectives. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, 49, 123-138.
- Di Toro, D., Allen, H., Bergman, H., Meyer, J., Paquin, P. & Santore, R. (2001): Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2383-2396.
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J. & Curmi, P. (2000): The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4131-4151.
- Diyab, C., Juillot, F., Dumat, C., Morin, G., Benedetti, M. & Mariotti, A. (2003): Speciation of lead in contaminated soil under the influence of plants and phosphate amendment type. *Journal de Physique IV*, 107, 381-384.
- Doherty, G., Coomans, D. & Brunskill, G. (2000): Modelling natural and enhanced trace metal concentrations in sediments of Cleveland Bay, Australia. *Mar Freshwater Res*, 51, 739-747.
- Dong, D., Nelson, Y., Lion, L., Shuler, M. & Ghiorse, W. (2000): Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, 34, 436p.
- Donoghue, J., Ragland, P., Chen, Z. & Trimble, C. (1998): Standardization of metal concentrations in sediments using regression residuals: an example regression from a large lake in Florida, USA. *Environmental Geology*, 36, 65-76.
- Doran, J., Jones, A., Arshad, M. & Gilley, J. (1999): Determinants of soil Quality and Health. In *Soil quality and soil erosion* par R. Lal, Soil and Water Conservation Society, 329p.
- Ducaroir, J., Cambier, P., Leydecker, J. & Prost, R. (1990): Application of soil fractionation methods to the study of the distribution of pollutant metals. *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 153, 349-358.
- Duchaufour, P. (1977). *Pédologie. 1 : Pédogénèse et classification*. Masson et Cie, Paris. 477p.
- Dumat, C., Chiquet, A., Goody, D., Aubry, E., Morin, G., Juillot, F. & Benedetti, M. (2001): Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de La Societe Geologique de France*, 172, 539-548.
- Dumat, C., Quenea, K., Bermond, A., Toinen, S. & Benedetti, M. (2006): Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils. *Environmental Pollution*, 142, 521-529.
- During, R., Hoss, T. & Gath, S. (2002): depth distribution and bioavailability of pollutants in long-term differently tilled soils. *SOIL & Tillage Research*, 66, 183-195.
- E**PA (2006): Chemicals in the environment: OPPT Chemical Fact Sheets. Washington DC: U.S. Environment Protection Agency, office of Pollution Prevention and Toxics.
- Echab, A., Nejmeddine, A., Hafidi, M., Kaemmerer, M., Guiesse, M. & Revel, J. (1998): Evolution of the exchangeable fraction of trace metals during composting of anaerobic lagoon sludge. *Agrochimica*, 42, 313-320.
- Emmanuel, S. & Erel, Y. (2002): Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2517-2527.
- Erel, Y., Blum, J., Roueff, E. & Ganor, J. (2004): Lead and strontium isotopes as monitors of experimental granitoid mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 46-63.
- Erel, Y., Harlavan, Y. & Blum, J. (1994): Lead-isotope systematics of granitoid weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5299-5306.
- Erel, Y., Veron, A. & Halicz, L. (1997): Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4505p.
- Etchanchu, D. & Probst, J. (1986): Erosion and suspended sediment transport in an agricultural basin - method of measurement of the surface runoff, of its suspended-load and of the 2 components of the particulate transport in river. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II*, 302, 1063p.
- F**araway, J. (2002). *Practical Regression and Anova using R*. 213p.
- Farmer, J., Eades, L. & Graham, M. (1999): The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment. *Environmental Geochemistry and Health*, 21, 257-272.
- Fekete, I. (1997): Teneur en éléments métalliques traces des intrants agricoles. Rapport de Master 2. INP Toulouse. 33p.
- Fergusson, J. & Kim, N. (1991): Trace-elements in street and house dust - Sources and speciation. *Science of The Total Environment*, 100, 125-150.
- Ferrand, E., Dumat, C., Leclerc-Cessac, E. & Benedetti, M. (2006): Phytoavailability of zirconium in relation to its initial added form and soil characteristics. *Plant and Soil*, 287, 313-325.

- Ferrand, J., Hamelin, B. & Monaco, A. (1999): Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Cont. Shelf Res.*, 19, 23-47.
- Finlay, R. (2008): Ecological aspects of mycorrhizal symbiosis: with special emphasis on the functional diversity of interactions involving the extraradical mycelium. *Journal of Experimental Botany*, 59, 1115-1126.

- G**ADD, G. (2007): Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research*, 111, 3-49.
- Gaiero, D., Probst, J., Depetris, P., Bidart, S. & Leleyter, L. (2003): Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3603-3623.
- Garban, B., Ollivon, D., Carru, A. & Chesterikoff, A. (1996): Origin, retention and release of trace metals from sediments of the River Seine. *WATER AIR AND SOIL POLLUTION*, 87, 363-381.
- Gasparatos, D., Tarenidis, D., Haidouti, C. & Oikonomou, G. (2005): Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules: environmental implication. *Environ. Chem. Lett.*, 2, 175-178.
- Gavalda, D. (2001): devenir des éléments traces métalliques dans les boubènes (Luvi-Redoxysol) après épandage de boues granulées. (Thèse de doctorat) INPT-ENSAT. 258p.
- Gavalda, D., Scheiner, J., Revel, J., Merlina, G., Kaemmerer, M., Pinelli, E. & Guiresse, M. (2005): Agronomic and environmental impacts of a single application of heat-dried sludge on an Alfisol. *Science of the Total Environment*, 343, 109p.
- Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T. & Aubert, D. (2008): Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. *APPLIED GEOCHEMISTRY*, 23, 1703-1714.
- Gebel, T., Claussen, K. & Dunkelberg, H. (1998): Human biomonitoring of antimony. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 71, 221-224.
- Gerritse, R., Vriesema, R., Dalenberg, J. & de Roos, H. (1982): Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils. *J. Environ. Qual.*, 11, 359-364.
- Gers, C. (1982): incidence of simplified cultivating processes on winter soil microfauna populations. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol*, 19, 593-604.
- Gibson, M. J. & Farmer, J.G. (1986): Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 11, 117-135.
- Giller, K., Beare, M., Lavelle, P., Izac, A. & Swift, M. (1997): Agricultural intensification, soil biodiversity and agroecosystem function. *Applied Soil Ecology*, 6, 3-16.
- GimenoGarcia, E., andreu, V. & Boluda, R. (1996): Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92, 25p.
- Gobat, J., Aragno, M. & Matthey, W. (1998). *Le sol vivant, bases de pédologie, biologie des sols*.
- Gobat, J., Aragno, M. & Matthey, W. (2003): *Le sol vivant, deuxième édition revue et augmentée*. Presse polytechniques et universitaires romandes, 568p.
- Goldschmidt, V. (1954). *Geochemistry*. 730p.
- Gombert, S., Galsomies, L., Rausch de Traubenberg, C., Leblond, S., Losno, R., Colin, J. & Charré, B. (2005): Pollution atmosphérique par les métaux, Biosurveillance des retombées. EDP Sciences / ADEME. 53p.
- Govers, G., Vandaele, K., desmet, P., Poesen, J. & Bunte, K. (1994): The role of tillage in soil redistribution on hillslopes. *European Journal of Soil Science*, 45, 469-478.
- Greenslade, P. & Vaughan, G.T. (2003): A comparison of Collembola species for toxicity testing of Australian soils. *Pedobiologia*, 47, 171-179.
- Grosbois, C., Meybeck, A., Horowitz, A. & Ficht, A. (2006): The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000). *Science of the Total Environment*, 356, 22-37.
- Grousset, F. E., Jouanneau, J. M., Castaing, P., Lavaux, G. & Latouche, C. (1999): A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 401-414.
- Guiresse, M. & Revel, J. (1995): Erosion due to cultivation of calcareous clay soils on hillsides in south-west France .2. Effect of ploughing down the steepest slope. *Soil & Tillage Research*, 35, 157-166.

- H**aack, U., Kienholz, B., Reimann, C., Schneider, J. & Stumpfl, E. (2004): Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2613-2622.
- Hachette (1994). *Dictionnaire encyclopédique*. Hachette, Paris.
- Hale, W. (1966): A population study of moorland Collembola. *Pedobiologia*, 6, 65-99.
- Haley, B., Klinkhammer, G. & McManus, J. (2004): Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1265-1279.
- Haley, B., Klinkhammer, G. & Mix, A. (2005): Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests. *Earth and Planetary Science Letters*, 239, 79-97.

- Halicz, L., Erel, Y. & Veron, A. (1996): Lead isotope ratio measurements by ICP-MS: Accuracy, precision, and long-term drift. *Atomic Spectroscopy*, 17, 186-189.
- Hamon, R., McLaughlin, M., Gilkes, R., Rate, A., Zarcinas, B., Robertson, A., Cozens, G., Radford, N. & Bettenay, L. (2004): Geochemical indices allow estimation of heavy metal background concentrations in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 1-6.
- Hansmann, W. & Koppel, V. (2000): Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*, 171, 144p.
- Harlavan, Y., Erel, Y. & Blum, J. (1998): Systematic changes in lead isotopic composition with soil age in glacial granitic terrains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 33-46.
- Harris, N. & Inger, S. (1992): Trace-element modelling of pelite-derived granites. *Contributions to mineralogy and petrology*, 110, 46-56.
- He, M. (2007): Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 209-219.
- Herbert, I., Svendsen, C., Hankard, P. & Spurgeon, D. (2004): Comparison of instantaneous rate of population increase and critical-effect estimates in *Folsomia candida* exposed to four toxicants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 183p.
- Hernandez, L. (2003): Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers Français : Origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle. (Thèse de doctorat) Université Toulouse III. 296p.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L. & Ulrich, E. (2003): Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination.. *Science of the Total Environment*, 312, 195-219.
- Hettelingh, J., Posch, M., Slootweg, J., Reinds, G. J., Spranger, T. & Tarrason, L. (2007): Critical loads and dynamic modelling to assess European areas at risk of acidification and eutrophication.. *Water Air Soil Pollution, Focus* 7, 379-384.
- Hissler, C. & Probst, J. (2005): Mercury dynamic in a mountainous catchment polluted by chlor-alkali activity (Alsace, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 70-77.
- Hissler, C. & Probst, J. (2006): Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter.. *Sci Total Environ*, 361, 163-178.
- Hopkin, S. (1989). *Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertebrates*. Elsevier Applied Science, 366p.
- Hopkin, S. (1990): Critical concentrations, pathways of detoxification and cellular ecotoxicology of metals in terrestrial arthropods. *Functional Ecology*, 4, 321-327.
- Hopkin, S. (1997). *Biology of the Springtails (Insecta: Collembola)*, Oxford University Press. 330pp.
- Hopkin, S., Hames, C. & Dray, A. (1989): X-ray microanalytical mapping of the intracellular distribution of pollutant metals.. *Microscopy and analysis*, 14, 23-27.
- Hove, K., Pedersen, O., Garma, T., Hansen, H. & Staaland, H. (1990): Fungi - a major source of radiocesium contamination of grazing ruminants in Norway. *Health Physics*, 59, 189-192.
- Ilyin, I., Rozovskaya, O., Travnikov, O., Aas, W., Hettelingh, J. & Reinds, G. (2008): Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment. EMEP Status Report 2/2008. 94p.
- Ionov, D. (2004): Chemical variations in peridotite xenoliths from Vitim, Siberia: Inferences for REE and Hf behaviour in the garnet-facies upper mantle. *Journal of Petrology*, 45, 343-367.
- Ionov, D. & Harmer, R. (2002): Trace element distribution in calcite-dolomite carbonatites from Spitskop: inferences for differentiation of carbonatite magmas and the origin of carbonates in mantle xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 198, 495-510.
- ISO (1998): Soil quality - Inhibition of reproduction of *Collembola* (*Folsomia candida*) by soil pollutants - ISO 11267, Inter. Stand. Org. Ed. Genève. 16.
- Jahn, B., Wu, F., Lo, C. & Tsai, C. (1999): Crust-mantle interaction induced by deep subduction of the continental crust: Geochemical and Sr-Nd isotopic evidence from post-collisional mafic-ultramafic intrusions of the northern Dabie complex, central China. *Chemical Geology*, 157, 119-146.
- Jara-Marini, M., Soto-Jimenez, M. & Paez-Osuna, F. (2008): Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlan Harbor, southeast Gulf of California. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 43, 995-1005.
- Johnson, D. & Hale, B. (2004): White birch (*Betula papyrifera* Marshall) foliar litter decomposition in relation to trace metal atmospheric inputs at metal-contaminated and uncontaminated sites near Sudbury, Ontario and Rouyn-Noranda, Quebec, Canada. *Environmental Pollution*, 127, 72p.
- Jondreville, C., Revy, P., Jaffrezic, A. & Dourmad, J. (2002): Le cuivre dans l'alimentation des porcs : oligo-élément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'homme et l'environnement. *INRA Productions Animales*, 15, 247-265.

- K**abata-Pendias, A. (1993): Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No. 2, 3-9.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd edition. CRC Press. 413p.
- Keller, A. & Schulin, R. (2003): Modelling heavy metal and phosphorus balances for farming systems. *Nutrient Cycling In Agroecosystems*, 66, 271-284.
- Keller, A., Abbaspour, K. & Schulin, R. (2002): Assessment of uncertainty and risk in modeling regional heavy-metal accumulation in agricultural soils. *Journal of Environmental Quality*, 31, 175-187.
- Keller, A., von Steiger, B., van der Zee, S. & Schulin, R. (2001): A stochastic empirical model for regional heavy-metal balances in agroecosystems. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1976-1989.
- Khalil, M., AbdelLateif, H., Bayoumi, B. & vanStraalen, N. (1996a): Analysis of separate and combined effects of heavy metals on the growth of *Aporrectodea caliginosa* (Oligochaeta; Annelida), using the toxic unit approach. *Applied Soil Ecology*, 4, 213-219.
- Klaminder, J., Bindler, R., Emteryd, O. & Renberg, I. (2005): Uptake and recycling of lead by boreal forest plants: Quantitative estimates from a site in northern Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 2485-2496.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emteryd, O. & Renberg, I. (2006): Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4639-4645.
- Klaminder, J., Renberg, I., Bindler, R. & Emteryd, O. (2003): Isotopic trends and background fluxes of atmospheric lead in northern Europe: Analyses of three ombrotrophic bogs from south Sweden. *Global Biogeochemical Cycles*, 17, 10-19.
- Komarek, M., Ettler, V., Chrástny, V. & Mihaljevic, M. (2008): Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34, 562-577.
- Koplik, R., Pavelková, H., Cincibuchová, J., Mestek, O., Frantisek, K. & Suchánek, M. (2002): Fractionation of phosphorus and trace elements species in soybean flour and common white bean seeds by size exclusion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 770, 261-273.
- Kozlov, M., Haukioja, E., Bakhtiarov, A., Stroganov, D. & Zimina, S. (2000): Root versus canopy uptake of heavy metals by birch in an industrially polluted area: contrasting behaviour of nickel and copper. *Environmental Pollution*, 107, 420p.
- Kubiena, W. (1953). *The soils of Europe*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Spain), 317p.
- L**agerlöf, J. & Andrén, O. (1991): Abundance and activity of Collembola, Protura and Diplura (Insecta, Apterygota) in four cropping systems. *Pedobiologia*, 35, 337-350.
- Langusch, J. & Matzner, E. (2002): Long-term modelling of nitrogen turnover and critical loads in a forested catchment using the INCA model. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6, 395-402.
- Latrille, C., Elsass, F., van Oort, F. & denaix, L. (2001): Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). *Geoderma*, 100, 127-146.
- Laveuf, C. (2005): Redistribution du zinc au cours de la pédogenèse d'un Luvisol forestier développé sur anomalie géochimique naturelle. *Rapport de DEA*. 28p.
- Laveuf, C., Cornu, S. & Juillot, F. (2008): Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *Comptes Rendus Geosciences*, 340, 523-532.
- Lee, P., Baillif, P. & Touray, J. (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, 152p.
- Lee, S., Allen, H., Huang, C., Sparks, D., Sanders, P. & Peijnenburg, W. (1996): Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3418-3424.
- Legros, J. (2007). *Les grands sols du monde*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 574p.
- Leleyter, L. & Probst, J. (1999): A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73, 128p.
- Leleyter, L., Probst, J., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R. & Samuel, J. (1999): REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences série II fascicule A - Sciences de la Terre et des Planètes*, 329, 52p.
- Levasseur, P. (2002): Composition chimique détaillée des aliments et des lisiers de porcs. *Techni Porc*, 25, 19-25.
- Li, X. & Thornton, I. (2001): Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16, 1706p.

- Liao, B., Guo, Z., Probst, A. & Probst, J. (2005): Soil heavy metal contamination and acid deposition: experimental approach on two forest soils in Hunan, Southern China. *Geoderma*, 127, 91-103.
- Lin, C., He, M., Li, Y., Yang, L., Liu, R. & Yang, Z. (2008): Rare earth element content in the SPM of Daliao river system and its comparison with that in the sediments, loess and soils in China. *Journal of Rare Earths*, 26, 414-420.
- Liu, C. & Huang, P. (2003): Kinetics of lead adsorption by iron oxides formed under the influence of citrate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1054p.
- Liu, F., Colombo, C., Adamo, P., He, J. & Violante, A. (2002): Trace Elements in Manganese-Iron Nodules from a Chinese Alfisol. *Soil Science Society of America*, 66, 661-670.
- Liu, H., Probst, A. & Liao, B. (2005): Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*, 339, 153-166.
- Lock, K. & Janssen, C. (2001): Cadmium toxicity for terrestrial invertebrates: Taking soil parameters affecting bioavailability into account. *Ecotoxicology*, 10, 315-322.
- Loranger, G., Ponge, J., Blanchart, E. & Lavelle, P. (1998): Influence of agricultural practices on arthropod communities in a vertisol (Martinique). *European Journal of Soil Biology*, 34, 157-165.
- Loska, K., Wiechula, D. & Korus, I. (2004): Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, 30, 159-165.
- Lozet, J. & Mathieu, C. (1997). *Dictionnaire de Science du Sol*. Lavoisier, 269p.
- LRTAP (2004): Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE, 251p.
- Lu, X., Werner, I. & Young, T. (2005): Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay. *Environment International*, 31, 593-602.
- Lubben, B. (1989): Influence of sewage sludge and heavy metals on the abundance of collembola on two agricultural soils. 3rd International Seminar on Apterygota.

- M**adejon, P., Murillo, J., Maranon, T., Cabrera, F. & Soriano, M. (2003): Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznalcollar mine spill. *Science of the Total Environment*, 307, 239-257.
- Marcato, C. (2007): Origine, devenir et impact du cuivre et du zinc des lisiers porcins. Rôle de la digestion anaérobie. (Thèse de doctorat) INP Toulouse. 199p.
- Marie, M., Le Gouée, P. & Bermond, M. (2008): de la terre au sol : des logiques de représentations individuelles aux pratiques agricoles. études de cas en Pays d'Auge (Basse-Normandie). *étude et Gestion des Sols*, 15, 19-34.
- Martin, M. & Coughtrey, P. (1982). *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution*. Applied Science, London, 11, 271-290.
- Mason, A., Jenkins, K., Tessier, A. & Turner, D. (1995): Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. *Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, 479-583.
- Massabuau, J., Probst, A. & Guerold, F. (1995). Critical loads of acidity to streamwaters in the Vosges mountains (France): Biological criteria. In : Landmann G., Bonneau M., (eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.. 461p.
- Masson, M., Blanc, G. & Schafer, J. (2006): Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of The Total Environment*, 370, 133-146.
- Massoura, S., Echevarria, G., Becquer, T., Ghanbaja, J., Leclerc-Cessac, E. & Morel, J. (2006): Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, 136, 28-37.
- McBride, M. (1991): Adsorption of heavy metals by silicon and aluminium-oxide surfaces on clay minerals - comment. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 1508-1509.
- McBride, M. (1995): Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective?. *J. Environ. Qual.*, 24, 5-18.
- McNeal, J. & Balistrieri, L. (1989). Geochemistry and occurrence of selenium: an overview in Selenium in Agriculture and the Environment. *Soil Science Society of America Special Publication*. 1-13.
- MEEDA (2008): Portail "Sites Pollués". Site Internet. <http://www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr/ReglementationDirective.asp>.
- Mico, C., Peris, M., Recatala, L. & Sanchez, J. (2007): Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of The Total Environment*, 378, 13-17.
- Migliorini, M., Pigino, G., Caruso, T., Fanciulli, P. P., Leonzio, C. & Bernini, F. (2005): Soil communities (Acari Oribatida; Hexapoda Collembola) in a clay pigeon shooting range. *Pedobiologia*, 49, 1-13.

- Millot, R., Allegre, C., Gaillardet, J. & Roy, S. (2004): Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chemical Geology*, 203, 75-90.
 - Minarik, L., Zigova, A., Bendl, J., Skriván, P. & St'astny, M. (1998): The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Science of The Total Environment*, 215, 101-111.
 - Miquel, G. (2001): Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Sénat - office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 352p.
 - Moncoulon, D., Probst, A. & Party, J. (2004): Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load. *Comptes Rendus Geoscience*, 336, 1417-1426.
 - Monna, F., Benothman, D. & Luck, J. (1995): Pb isotopes and pb, zn and cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France) - Constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Science of the Total Environment*, 166, 34p.
 - Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I., Cundy, A. & Lewis, J. (1997): Ph isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology*, 31, 2286.
 - Morioka, M. (1980): Cation diffusion in olivine. I. Cobalt and magnesium.. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 759-762.
 - Mosser, C. & Gense, C. (1979): Elements traces dans les kaolinites d'alterations a Madagascar. *Chemical Geology*, 26, 295-309.
 - Murillo, J., Maranon, T., Cabrera, F. & Lopez, R. (1999): Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadamar spill. *Science of the Total Environment*, 242, 281-292.
 - Mustafa, G., Kookana, R. & Singh, B. (2006): desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging. *Chemosphere*, 64, 856-865.
- N**'Guessan, YM., Probst, JL., Bur, T., Probst, A. : Enrichment and origin of trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France). *Sci. Total Environ.* in press. doi: 10.1016/JSCITOTENV.2008.12.047
- Naidu, R., Kookana, R., Sumner, M., Harter, R. & Tiller, K. (1997): Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, 26, 602-617.
 - Nakamura, Y., Matsuzaki, I. & Itakura, J. (1992): Effect of grazing by *Sinella curviseta* (Collembola) on *Fusarium oxysporum* f.sp. *cucumerinum* causing cucumber disease. *Pedobiologia*, 36, 168-171.
 - Nesbitt, H. & Markovics, G. (1997): Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1653-1670.
 - Newell, K. (1984): Interaction between two decomposer bacidiomycetes and Collembola under Sitka spruce: grazing and its potential effects on fungal distribution, abundance and selective grazing. *Soil Biology and Biochemistry*, 16, 227-234.
 - Nicholson, F., Smith, S., Alloway, B., Carlton-Smith, C. & Chambers, B. (2003): An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311, 219p.
 - Nilsson, J. & Grennfelt, P. (1988): Critical Loads for Sulphur and Nitrogen. *Miljoreport*, 15, 418p.
 - Nothdurft, L., Webb, G. & Kamber, B. (2004): Rare earth element geochemistry of Late devonian reefal carbonates, canning basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 263-283.
 - Nriagu, J. (1990): The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Total Environ.*, 92, 13-28.
 - Nursita, A. I., Singh, B. & Lees, E. (2005): The effects of cadmium, copper, lead, and zinc on the growth and reproduction of *Proisotoma minuta* Tullberg (Collembola). *Ecotoxicol Environ Saf*, 60, 306-314p.
- O**rescanin, V., Lulic, S., Pavlovic, G. & Mikelic, L. (2004): Granulometric and chemical composition of the Sava River sediments upstream and downstream of the Krsko nuclear power plant. *Environmental Geology*, 46, 605-613.
- P**alumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R. & Wilson, J. (2000): Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma*, 95, 247-266.
- Palumbo, B., Bellanca, A., Neri, A. & Roe, M. (2001): Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chemical Geology*, 173, 257-269.

- Panichayapichet, P., Nitisoravut, S. & Simachaya, W. (2007): Spatial distribution and transport of heavy metals in soil, ponded-surface water and grass in a pb-contaminated watershed as related to land-use practices. *Environmental Monitoring and Assessment*, 135, 181-193.
- Party, J. P., Probst, A., Dambrine, E. & Thomas, A.L. (1995): Critical loads of acidity to France : sensitivity areas in the north-eastern France. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2407-2412.
- Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B. & Sharma, A. (2004): Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52, 199-223.
- Patrick, G. J. & Farmer, J.G. (2006): A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of The Total Environment*, 362, 278-291.
- Patrick, G. J. & Farmer, J.G. (2007): A lead isotopic assessment of tree bark as a biomonitor of contemporary atmospheric lead. *Science of The Total Environment*, 388, 343-356.
- Pedro, G. (1972): Les sols développés sur roche calcaire. *Nature, originalité et cadre général de leur évolution à la surface du globe. Science du Sol*, 1, 5-18.
- Pedro, G. & delmas, A. (1970): Les principes géochimiques de la distribution des elements traces dans les sols.. *Annales agronomiques - Numéro special: Les oligo-éléments en France*, 21, 483-518.
- Pelletier, E., Campbell, P. & denizeau, F. (2004). *Ecotoxicologie moléculaire: principes fondamentaux et perspectives de développement*. P. G. C. Campbell, Francine Denizeau, 462p.
- Perrin, A., Probst, A. & Probst, J. (2008): Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3123p.
- Perrono (1999): *Les micropolluants métalliques des boues de station d'épuration urbaine et l'épandage agricole*. Univ. Picardie, Amiens. 209p.
- Petersen, H. (1980). Population dynamics and metabolic characterization of Collembola species in a beech forest ecosystem. In D.L. Dindal (Ed.), *Soil Biology as related to land use practices* (pp. 806-833). Environmental Protection Agency.
- Petersen, H. & Luxton, M. (1982): A comparative analysis of soil fauna populations and their role in decomposition processes. *Oikos*, 39, 287-388.
- Peterson, A. (1971): Population studies on the Antarctic Collembolan *Gomphiocephalus hodgsoni* (Carpenter). *Pacific Insects Monographs*, 25, 75-98.
- Peterson, H. (1994): A review of collembolan ecology in ecosystem context. *Acta Zoologica Fennica*, 195, 111-118.
- Piatak, N., Seal, R. & Hammarstrom, J. (2004): Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*, 19, 1039-1064.
- Pimentel, D., Harvey, C., Resosudarmo, P., Sinclair, K., Kurz, D., McNair, M., Crist, S., Shpritz, L., Fitton, L., Saffouri, R. et al. (1995): Environmental and Economic costs of soil erosion and conservation benefits. *Science*, 267, 1117-1123.
- Pinamonti, F., Stringari, G., Gasperi, F. & G (1997): The effect of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resour Conserve Recy*, 21, 129-143.
- Ponge, J., Gillet, S., Dubs, F., Fedoroff, E., Haese, L., Sousa, J. & Lavelle, P. (2003): Collembolan communities as bioindicators of land use intensification. *Soil Biology & Biochemistry*, 35, 813-826.
- Ponge, J., Tully, T. & Gins, A. (2008): Short-term responses of two Collembolan communities after abrupt environmental perturbation: A field experimental approach. *Pedobiologia*, 52, 19-28.
- Posch, M. & de Vries, W. (2009): Dynamic modelling of metals - Time scales and target loads. *Environmental Modelling & Software*, 24, 86-95.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. & Dia, A. (2007): Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, 25-31.
- Pourrut, B., Perchet, G., Silvestre, J., Cecchi, M., Guiresse, M. & Pinelli, E. (2008): Potential role of NADPH-oxidase in early steps of lead-induced oxidative burst in *Vicia faba* roots. *Journal of Plant Physiology*, 165, 571-579.
- Probst, A., Hernandez, L. & Probst, J. (2003): Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *Journal de Physique IV*, 107, 1103-1106.
- Probst, A., Hernandez, L., Probst, J. & Ulrich, E. (2003): Heavy metals in some French forest soils: Distribution, origin and controlling factors. *Journal de Physique IV*, 107, 1107-1110.
- Probst, A., Moncoulon, D., Goddérès, Y., Hernandez, L. & Party, J.P. (1993c): Critical loads for lead in France: first results on forest soils. *J. Phys. IV France*, 107, 1111-1114.
- Probst, J. (1986): Dissolved and suspended matter transported by the Girou river (France) : mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol. Sci. Journ.*, 31, 61-79.

- Probst, J. & Tardy, Y. (1985): The hydroclimatic fluctuations of the aquitaine basin during the last 70 years. *Revue de Geologie Dynamique et de Geographie Physique*, 26, 59-75.
- Probst, J., Messaitfa, A., Krempp, G. & Behra, P. (1999). Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (North-eastern France) : partitioning into aqueous phases, suspended matters and bottom sediments. In : *Mercury contaminated sites : characterization, risk assessment and remediation*. Environmental Science Series, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 501-520.
- R** development Core Team (2005): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing.
- Rabitsch, W. B. (1995): Metal accumulation in arthropods near a lead/zinc smelter in Arnoldstein, Austria. I. *Environmental Pollution*, 90, 221-237.
- Ramade, F. (1979). *Ecotoxicologie* (2eme édition). Masson, 228p.
- Randall, S., Sherman, D., Ragnarsdottir, K. & Collins, C. (1999): The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2971-2987.
- Rapp, R., Watson, E. & Miller, C. (1991): Partial melting of amphibolite eclogite and the origin of archaean trondhjemites and tonalites. *Precambrian Research*, 51, 1-25.
- Rawlins, B., Webster, R. & Lister, T. (2003): The influence of parent material on topsoil geochemistry in eastern England. *Earth Surface Processes and Landforms*, 28, 1389-1409.
- Reimann, C. & Garrett, R. (2005): Geochemical background - concept and reality. *Science of The Total Environment*, 350, 12-27.
- Reimann, C. & de Caritat, P. (2005): Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of The Total Environment*, 337, 91-107.
- Reimann, C., Filzmoser, P. & Garrett, R. (2002): Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, 17, 185-206.
- Reimann, C., Filzmoser, P. & Garrett, R. (2005): Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*, 346, 1-16p.
- Remy, S., Prudent, P., Hissler, C. & Probst, J. (2003): Mercury speciation in soils and river sediments of the industrialised Thur river catchment (Alsace, France). *Journal de Physique IV*, 107, 1131-1134.
- Revel, J. (1982): Formation des sols sur marnes. etude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexes dans le terrefort toulousain. (Thèse de doctorat) INP-Toulouse. 250p.
- Revel, J. & Guirresse, M. (1995): Erosion due to cultivation of calcareous clay soils on the hillsides of south west France .1. Effect of former farming practices. *Soil & Tillage Research*, 35, 147-155.
- Rezacova-Smetkova, V., Docekal, B. & Docekalova, H. (2005): Application of diffusive gradients in thin film technique to soil characterization. *Chemicke Listy*, 99, 594-599.
- Roach, A. (2005): Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalisation models and sediment quality guidelines. *Marine Environmental Research*, 59, 453-472.
- Robert, M. (1996). *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Masson. 244p.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J. & Monaco, A. (2005): Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on Cs-133 normalization and lead isotope measurements. *Environmental Pollution*, 138, 167-177.
- S**alminen, R. & Tarvainen, T. (1997): The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 91-98.
- Salvarredy-Aranguren, M., Probst, A., Roulet, M. & Isaure, M. (2008): Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry*, 23, 1299-1324.
- Sandifer, R. & Hopkin, S. (1996): Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. *Chemosphere*, 33, 2475-2486.
- Sandifer, R. & Hopkin, S. (1997): Effects of temperature on the relative toxicities of Cd, Cu, Pb, and Zn to *Folsomia candida* (Collembola). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37, 125-130.
- Schindler, P., Fürst, B., Dick, B. & Wolf, P. (1976): Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *J. Colloid Interf. Sci.*, 55, 469-475.
- Schug, B., Hoss, T., During, R. & Gath, S. (1999): Regionalization of sorption capacities for arsenic and cadmium. *Plant and Soil*, 213, 181-187.
- Schulin, R., Curchod, F., Mondeshka, M., Daskalova, A. & Keller, A. (2007): Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). *Geoderma*, 140, 52-61.
- Semhi, K., Clauer, N. & Probst, J. (2000): Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: the Garonne river and its tributaries (SW France). *Chemical Geology*, 168, 173-193.

- Semlali, R., dessogne, J., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Navarro, N., denaix, L., Loubet, M., Chateau, C. & Van Oort, F. (2004): Modeling lead input and output in soils using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 38, 1513-1521p.
- Seregin, I. & Ivanov, V. (2001): Physiological Aspects of Cadmium and Lead Toxic Effects on Higher Plants. *Russian Journal of Plant Physiology*, 48, 523-544.
- Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A. & Morel, J. (1998): Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Science of The Total Environment*, 209, 133-142.
- Sharma, P. & Dubey, R. (2005): Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17, 35-52.
- Sharma, S., Schat, H., Vooijs, R. & Van Heerwaarden, L. (1999): Combination toxicology of copper, zinc, and cadmium in binary mixtures: Concentration-dependent antagonistic, nonadditive, and synergistic effects on root growth in *Silene vulgaris*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 348-355.
- Shotyk, W., Blaser, P., Grunig, A. & Cheburkin, A. (2000): A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Science of the Total Environment*, 249, 281-295p.
- Shotyk, W., Cheburkin, A., Appleby, P., Fankhauser, A. & Kramers, J. (1996): Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 145, 1-7.
- Shotyk, W., Krachler, M., Martinez-Cortizas, A., Cheburkin, A. & Emons, H. (2002): A peat bog record of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12 370 C-14 yr BP, and their variation with Holocene climate change. *Earth and Planetary Science Letters*, 199, 21-37.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P., Cheburkin, A., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J., Reese, S. & Van der Knaap, W. (1998): History of atmospheric lead deposition since 12,370 C-14 yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281, 1635-1640.
- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J., Frei, R., Cheburkin, A., Gloor, M. & Reese, S. (2001): Geochemistry of the peat bog at etang de la Gruere, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 C-14 yr BP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2337-2360.
- Shtangeeva (2005). Trace and Ultratrace Elements in Plants and Soil. WIT Press. 348p.
- Shuman, L. M. (1985): Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140, 11-22.
- Singh, R., Tripathi, R., Sinha, S., Maheshwari, R. & Srivastava, H. (1997): Response of higher plants to lead contaminated environment. *Chemosphere*, 34, 2467-2493.
- Slootweg, J., Hettelingh, J., Posch, M., Dutchak, S. & Ilyn, I. (2005): Critical Loads of Cadmium, Lead and Mercury in Europe. Working Group on Effects of the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. 145p.
- Smit, C. & van Gestel, C. (1998): Effects of soil type, prepercolation, and ageing on bioaccumulation and toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 1132-1141.
- SOGREAH, C. S. (2007): Bilan des flux de contaminants entrant dans les sols agricoles de France métropolitaine. Bilan quantitatif de la contamination par les éléments trace métalliques et les composés traces organiques et application quantitative pour les éléments trace métalliques. ADEME. 283p.
- Son, J., Ryoo, M., Jung, J. & Cho, K. (2007): Effects of cadmium, mercury and lead on the survival and instantaneous rate of increase of *Paronychiurus kimi* (Lee) (Collembola). *Applied Soil Ecology*, 35, 404-411.
- Soto-Jimenez, M., Paez-Osuna, F. & Ruiz-Fernandez, A. (2003): Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environmental Pollution*, 125, 423-432.
- Sousa, J., Bolger, T., da Gama, M., Lukkari, T., Ponge, J., Simon, C., Traser, G., Vanbergen, A., Brennan, A., Dubs, F. et al. (2006): Changes in Collembola richness and diversity along a gradient of land-use intensity: A pan European study. *Pedobiologia*, 50, 147-156.
- Sparks, D. (1995). *Environmental soil chemistry*. San Diego. 267p.
- Sparks, D. (2003). *Environmental soil chemistry Second Edition*. San Diego. 352p.
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. New York. 277p.
- Steinmann, M. & Stille, P. (1997): Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, 12, 607-623.
- Steinnes, E. & Friedland, J. (2006): Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environ. Rev.*, 14, 169-186.
- Steinnes, E., Sjobakk, T., Donisa, C. & Brannvall, M. (2005): Quantification of pollutant lead in forest soils'. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 1399-1404.
- Sterckeman, T., Douay, F., Balze, D., Fourrier, H., Proix, N. & Schwartz, C. (2006): Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136, 912-929.

- Strumm, W. & Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, 583p.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, New York. 428p.
- Sumner, M. (2000). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, 2148p.
- Sutherland, R. (2000): Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39, 611-627.
- Swift, R. & McLaren, R. (1991). Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In Bolt, G.H.; Boodt, M.F.; Hayes, M.H.B.; McBride, M.B. (Ed.) *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht: Kluwer Academic Publications. 257-292.
- Syrek, D., Weiner, W., Wojtylak, M., Olszowska, G. & Kwapis, Z. (2006): Species abundance distribution of collembolan communities in forest soils polluted with heavy metal. *Applied of Ecology*, 31, 239-250.

- T**ack, F., Verloo, M., Vanmechelen, L. & VanRanst, E. (1997): Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *Science of The Total Environment*, 201, 113-123.
- Tan, W., Liu, F., Li, Y., Hu, H. & Huang, Q. (2006): Elemental Composition and Geochemical Characteristics of Iron-Manganese Nodules in Main Soils of China. *Pedosphere*, 16, 72-81.
- Tardy, Y. (1993). *Pétrologie des latérites et des sols tropicaux*. 459p.
- Taunton, A., Welch, S. & Banfield, J. (2000a): Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation. *Chemical Geology*, 169, 371-382.
- Taunton, A., Welch, S. & Banfield, J. (2000b): Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *Journal of Alloys and Compounds*, 303, 30-36.
- Tessier, A., Campbell, P. & Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L. & Banin, A. (2001): Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2853-2864.
- Thevenot, D., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M., Rocher, V., Cambier, P., Bonte, P., Colin, J., de Ponteves, C. & Meybeck, M. (2007): Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment*, 375, 180-203.
- Tijani, M., Okunlola, O. & Abimbola, A. (2006): Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprolites over crystalline basement rocks: A case study from SW Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 46, 427-438.
- Tree of Life Web Project (2002): Collembola. <http://tolweb.org/Symphyleona/10328/2002.01.01> in The Tree of Life Web Project. Version 01 January 2002 (temporary).
- Tremel-Schaub, A. & Feix, I. (2005). *Contamination des sols, Transferts des sols vers les plantes*.
- Truphème-Maisonave, V. (2000): *Caractérisation des éléments traces métalliques dans les amendements et dans les complexes amendements-sols et étude des transferts*. (Thèse de doctorat) INP Toulouse. 244p.
- Tume, P., Bech, J., Longan, L., Tume, L., Reverter, F. & Sepulveda, B. (2006): Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). *Ecological Engineering*, 27, 145-152.
- Tyler, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267, 191-206p.
- Tyler, G. & Olsson, T. (2001): Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52, 151-165.

- U**NIFA (2007): *Les livraisons de fertilisants minéraux en France métropolitaine. Campagne 2006-2007*. Union des Industries de la Fertilisation, 4p.
- Uysal, I., Zhao, J., Golding, S., Lawrence, M., Glikson, M. & Collerson, K. (2007): Sm-Nd dating and rare-earth element tracing of calcite: Implications for fluid-flow events in the Bowen Basin, Australia. *Chemical Geology*, 238, 63-71.

- V**an den Hout, K., Bakker, D., Berdowski, J., van Jaarsveld, J., Reinds, G., Bril, J., Breeuwsma, A., Groenenberg, J., de Vries, W., van Pagee, J. et al. (1999): The impact of atmospheric deposition of non-acidifying substances on the quality of European forest soils and the North Sea. *Water Air Soil Pollut.*, 109, 357-396.
- van der Perk, M. (2006). *Soil and Water Contamination, from molecular to catchment scale*.
- van Gestel, C. & Hensbergen, P. (1997): Interaction of Cd and Zn toxicity for *Folsomia candida* Willem (Collembola: Isotomidae) in relation to bioavailability in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 1177-1186.

- van Gestel, C. & Koolhaas, J. (2004): Water-extractability, free ion activity, and pH explain cadmium sorption and toxicity to *Folsomia candida* (Collembola) in seven soil-pH combinations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1822-1833.
 - van Gestel, C. A. & Mol, S. (2003): The influence of soil characteristics on cadmium toxicity for *Folsomia candida* (Collembola: Isotomidae). *Pedobiologia*, 47, 387-395.
 - van Gestel, C. A. & van Diepen, A.M. (1997): The influence of soil moisture content on the bioavailability and toxicity of cadmium for *Folsomia candida* Willem (Collembola: Isotomidae). *Ecotoxicol Environ Saf*, 36, 123-132.
 - van Scholl, L., Kuyper, T., Smits, M., Landeweert, R., Hoffland, E. & van Breemen, N. (2008): Rock-eating mycorrhizas: their role in plant nutrition and biogeochemical cycles. *Plant and Soil*, 303, 35-47.
 - van Straalen, N. & Van Diepen, A. (1995): Evaluation of the Arrhenius activation energy in soil arthropods. *Proceedings of Experimental and Applied Entomology* (Netherlands Entomological Society), 6, 113-118.
 - van Straalen, N., Burghouts, T., Doornhof, M., Groot, G., Janssen, M., Joosse, E., Van Meerendonk, J., Theeuwes, J., Verhoef, H. & Zoomer, H. (1987): Efficiency of lead and cadmium excretion in populations of *Orchesella-Cinta* (Collembola) from various contaminated forest soils. *Journal of Applied Ecology*, 24, 953-968.
 - van Straalen, N. M. (1998): Evaluation of bioindicator systems derived from soil arthropod communities. *Applied Soil Ecology*, 9, 429-437.
 - van Straalen, N. M., Donker, M. H., Vijver, M. G. & van Gestel, C.A.M. (2005): Bioavailability of contaminants estimated from uptake rates into soil invertebrates. *Environ Pollut*, 136, 409-417.
 - von Storch, H., Costa-Cabral, M., Hagner, C., Feser, F., Pacyna, J., Pacyna, E. & Kolb, S. (2003): Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *Sci. Total Environ.*, 311, 151-176.
 - Verner, J., Ramsey, M., HeliosRybacka, E. & Jedrzejczyk, B. (1996): Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland. *Applied Geochemistry*, 11, 11-16.
 - Veron, A., Flament, P., Bertho, M., Alleman, L., Flegel, R. & Hamelin, B. (1999): Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33, 3377-3388.
 - Vertacnik, A., Prohic, E., Kozar, S. & Juracic, M. (1995): Behavior of some trace-elements in alluvial sediments, Zagreb water-well field area, Croatia. *Water Research*, 29, 237-246.
 - Vijver, M., Jager, T., Posthuma, L. & Peijnenburg, W. (2001): Impact of metal pools and soil properties on metal accumulation in *Folsomia candida* (Collembola). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 712-720.
 - Vijver, M., Spijker, J. & Vink, JPM, Posthuma, L (2008): determining metal origins and availability in fluvial deposits by analysis of geochemical baselines and solid-solution partitioning measurements and modelling. *Environmental Pollution*, in press, 8p.
 - Vijver, M., Van Gestel, C., Lanno, R., Van Straalen, N. & Peijnenburg, W. (2004): Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: A review. *Environmental Science & Technology*, 38, 4705-4712p.
 - Vreca, P., Pirc, S. & Sajn, R. (2001): Natural and anthropogenic influences on geochemistry of soils in terrains of barren and mineralized carbonate rocks in the Pb-Zn mining district of Mezica, Slovenia. *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 99-108.
- W**alker, C., Hopkin, S., Sibly, R. & Peakall, D. (1996). *Principles of ecotoxicology*. Taylor & Francis.
- Wang, Z., Shan, X. & Zhang, S. (2001): Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil. *Analytica Chimica Acta*, 441, 147-156.
 - Watmough, S., Aherne, J. & Dillon, P. (2003): Potential impact of forest harvesting on lake chemistry in south-central Ontario at current levels of acid deposition. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 60, 1095-1103.
 - Wedepohl, K. (1995): The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
 - Weltje, L. (1998): Mixture toxicity and tissue interactions of Cd, Cu, Pb and Zn in earthworms (oligochaeta) in laboratory and field soils: a critical evaluation of data. *Chemosphere*, 36, 2643-2660.
 - Weng, L., Temminghoff, E., Loftis, S., Tipping, E. & van Riemsdijk, W. (2002): Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4804-4810.
 - Wolock, D. & Hornberger, G. (1989). Relationship of catchment topographic and soil hydraulic characteristics with surface water acidification. In : *Regional Characterization of Water Quality* . Wallingford, UK, International Association of Hydrological Sciences Publication. 293-304.
 - Wong, S., Li, X., Zhang, G., Qi, S. & Min, Y. (2002): Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River delta, South China. *Environmental Pollution*, 119, 33-44.

- Wu, F., Sun, D., Li, H., Jahn, B. & Wilde, S. (2002): A-type granites in northeastern China: age and geochemical constraints on their petrogenesis. *Chemical Geology*, 187, 143-173.
- Wytenbach, A., Furrer, V., Schleppi, P. & Tobler, L. (1998): Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil*, 199, 267-273.

Yaman, M., et al & et al (2000): Speciation of lead and relation with its concentration in fruits. *Analitica Chimica Acta*, 410, 119-125.

Yay, O., Alagha, O. & Tuncel, G. (2008): Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management*, 86, 581-594.

Yukselen, M. & Alpaslan, B. (2001): Leaching of metals from soil contaminated by mining activities. *Journal of Hazardous Materials*, 87, 289-300.

Zhang, H., Luo, Y., Wong, M., Zhao, Q. & Zhang, G. (2007): defining the geochemical baseline: a case of Hong Kong soils. *Environmental Geology*, 52, 843-851.

Zhang, H., Zhao, F., Sun, B., Davison, W. & McGrath, S. (2001): A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science & Technology*, 35, 2602-2607.

Zhao, F., McGrath, S. & Merrington, G. (2007): Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. *Environmental Pollution*, 148, 221-229.

Zhou, H., Peng, X. & Pan, J. (2004): Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China. *Continental Shelf Research*, 24, 1857-1875.

Annexes

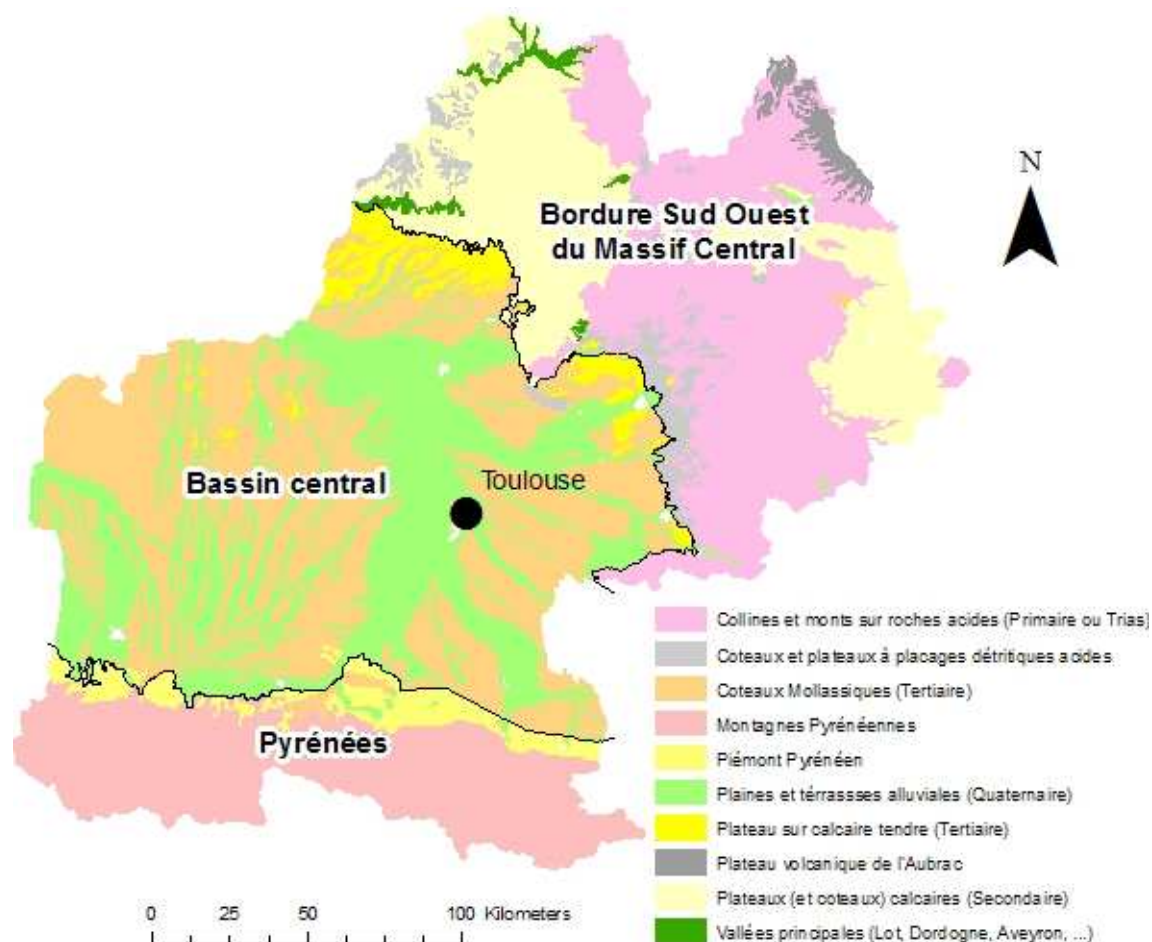
ANNEXE I.	TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS ET ETM ETUDIES.....	284
ANNEXE II.	I IMPACT DES METAUX SUR LA SANTE HUMAINE (D'APRES INRS; GOMBERT ET AL., 2005)	285
ANNEXE III.	CARTE MORPHO-PEDOLOGIQUE DE MIDI-PYRENEES.....	286
ANNEXE IV.	FICHES STIPA	287
ANNEXE V.	Liste des échantillons et paramètres analyses	290
ANNEXE VI.	DESCRIPTION PEDOLOGIQUE DES PROFILS DE SOL DU BASSIN VERSANT D'AURADE	293
ANNEXE VII.	VARIATION DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ETM ETUDIES DANS LES PROFILS COMPLETS DES SITES RMQS.....	304
ANNEXE VIII.	COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN ETM DES SOLS DU BASSIN VERSANT D'AURADE, DU RMQS ET DE LA BASE DE DONNEES ASPITET	310
ANNEXE IX.	CARTOGRAPHIE DE LA CONCRETION B POUR DIFFERENTS ELEMENTS.....	312
ANNEXE X.	SPECTRES EN REE ET EVOLUTION DES ENRICHISSEMENTS, APPAUVRISSEMENTS ET ANOMALIES AVEC LA PROFONDEUR	313
ANNEXE XI.	RELATIONS ENTRE ETM ET ELEMENTS NORMALISANTS	316
ANNEXE XII.	POURCENTAGES D'ETM D'ORIGINE ANTHROPIQUE CALCULES D'APRES LES FE	322
ANNEXE XIII.	POURCENTAGES D'ETM D'ORIGINE ANTHROPIQUE CALCULES D'APRES LES REGRESSIONS LINEAIRES SIMPLES AVEC UN MAJEUR.....	325
ANNEXE XIV.	PUBLICATION : DISTRIBUTION ET ORIGINE DU PLOMB	329
ANNEXE XV.	COMPARAISON DES ESTIMATIONS DE TENEURS EN ETM ANTHROPIQUES.	352
ANNEXE XVI.	ESTIMATIONS DES TENEURS EN ETM ANTHROPIQUES POUR LES PROFILS RMQS	356
ANNEXE XVII.	PUBLICATION : EFFET DE CD SUR F. CANDIDA.....	357
ANNEXE XVIII.	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : DETAIL DES VALEURS EMPLOYEES POUR CARACTERISER L'EFFET DE CD ET PB SUR LA PEDOFAUNE	370
ANNEXE XIX.	RETOMBEES EN CD ET PB EN FRANCE METROPOLITAINE (RESEAU EMEP)	371
ANNEXE XX.	TENEURS EN CD ET PB DES VEGETAUX CULTIVES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	372

P E R I O D E	GROUPE I A																GAZ RARES																			
	110079 1 252.8 259.14 0,07 g/L H Hydrogène																210026 2 268.6 272 0,18 g/L He Hélium																			
	110022 3 1347 180.5 0.53 Li Lithium 110122 4 2970 1278 1.85 Be Béryllium																																			
	112289 11 882.5 97.8 0.97 Na Sodium 112432 12 1090 638.8 1.74 Mg Magnésium																																			
	112289 11 882.5 97.8 0.97 Na Sodium 112432 12 1090 638.8 1.74 Mg Magnésium																																			
	112289 11 882.5 97.8 0.97 Na Sodium 112432 12 1090 638.8 1.74 Mg Magnésium																																			
	112289 11 882.5 97.8 0.97 Na Sodium 112432 12 1090 638.8 1.74 Mg Magnésium																																			
110022 3 1347 180.5 0.53 Li Lithium 110122 4 2970 1278 1.85 Be Béryllium																																				
110022 3 1347 180.5 0.53 Li Lithium 110122 4 2970 1278 1.85 Be Béryllium																																				
110022 3 1347 180.5 0.53 Li Lithium 110122 4 2970 1278 1.85 Be Béryllium																																				
110022 3 1347 180.5 0.53 Li Lithium 110122 4 2970 1278 1.85 Be Béryllium																																				
110022 3 1347 180.5 0.53 Li Lithium 110122 4 2970 1278 1.85 Be Béryllium																																				

ANNEXE II. I IMPACT DES METAUX SUR LA SANTE HUMAINE (D'APRES INRS; GOMBERT ET AL., 2005)

Eléments	Toxicité / Forme la plus toxique	Effets	
		Chroniques / Exposition peu intense de longue durée	Aigus / Exposition intense de courte durée
Antimoine	Formes inorganiques (Trioxys de diantimoine)	Cancérogène, troubles de la reproduction, irritation des muqueuses respiratoire, irritation et éruptions cutanées	Troubles cardiaques, hépatiques et musculaires, irritation des voies aériennes et des muqueuses oculaires.
Arsenic	Formes inorganiques	Cancérogène, lésions (moelle osseuse, sang foie, système nerveux)	Irritation des muqueuses, troubles digestifs et circulatoires, lésions de la peau
Cadmium	Formes inorganiques (Chlorure et oxyde de Cd)	Potentiellement cancérogène, ostéoporose, lésions du rein	Troubles digestifs, pulmonaires et rénaux
Chrome	Formes inorganiques (Cr VI, trioxys de Cr)	Effets cancérogènes (poumon), lésions du rein, troubles respiratoires et gastro-intestinaux	Irritations des muqueuses respiratoires
Cuivre	Toxicité rare sauf si exceptionnelle		Lésions des muqueuses respiratoires
Nickel	Toxicité assez rare Formes organiques (Ni tétracarbonyle)	Cancérogène, asthme, rhinites chroniques	Troubles respiratoires, digestifs et cutanés
Plomb	Formes organiques	Potentiellement cancérogène, plombémie, convulsions, troubles neurologiques et du comportement	Troubles neurologiques (enfants plus sensibles), digestifs et rénaux
Vanadium	Toxicité rare sauf si exceptionnelle (pentoxys de V)	Bronchites chroniques, pneumonie, anémie, lésions du foie et des reins	Irritations (appareil respiratoire, peau, muqueuses)
Zinc	Toxicité rare sauf si exceptionnelle (sels solubles, chlorure, phosphore et sulfate de Zn)		Irritations des muqueuses respiratoires, gastro-intestinales et cutanées, fatigue, frissons

ANNEXE III. CARTE MORPHO-PEDOLOGIQUE DE MIDI-PYRENEES



ANNEXE IV. FICHES STIPA

Saisie de l'environnement du profil (compatible **DONESOL 2**) RMQS F 04 0305

Etude **RMQS** N° RMQS **1463** Auteur **L. BOULONNE** Date **03/11/2004**

Commune et département **PERPEZAT (63)** Chargé d'étude (sigle) **INFOSOL**

N° Carte IGN 1/25 000 **24 32 0** Coordonnées profil Lambert IIE Est (X): **631** Nord (Y): **2076**

Antécédents climatiques

Durée ☒ 1. les jours précédents
2. les semaines précédentes

Nature ☒ 1. pluie
2. neige
3. tonnerre
4. temps crocheteur
5. temps sec
6. bécasse
7. gel
8. vent
9. temps variable

Intensité ☒ 1. intensité faible
2. intensité moyenne
3. intensité forte

Conditions du jour (code Nature): ☒ 1

Végétation et travail du sol

Formation végétale ou culture **prairie permanente**

Stade de la végétation **pluie - stade herbacées**

Travail du sol ☒ 0 Non
1 Oui

Etape de l'itinéraire cultural

10 profondeurs de labour observées sur le profil (cm)

Erosion et battance

☒ 0 Non érosion battance
1 Battance
2 Erosion en rigole
3 Erosion en ravin
4 Erosion en ravin (profondeur < 25 cm)
5 Erosion en ravin (profondeur > 25 cm)
6 Débris de matériaux (sables, graviers, cailloux...)
7 Débris de matériaux (fragments, cailloux...)

Matériaux parentaux

Organisation du profil ☒ 1 Profil monolithique
2 Profil hétérogène
3 Profil polytypique

Noms roches dominantes:
Altérite du micaxiste

Etages géologiques:

Profondeurs d'apparition (cm): **170**

Classe de matériaux ☒ 5
1 Roches ou matériaux non identifiés
2 Roches cristallines granitiques
3 Roches volcaniques basaltiques
4 Roches volcaniques andésitiques
5 Roches sédimentaires carbonées
6 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
7 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
8 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
9 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
10 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
11 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
12 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
13 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
14 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
15 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
16 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
17 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
18 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
19 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates
20 Roches sédimentaires carbonées riches en carbonates

Résistance ☒ 1 Peu résistante
2 Résistante
3 Très résistante

Désagrégation ☒ 0 Non désagrégée
1 Peu désagrégée
2 Désagrégée
3 Très désagrégée

Altération ☒ 3 Non altérée
1 Peu altérée
2 Altérée
3 Très altérée

Hydrologie

Régime hydrique ☒ 5
1 Saturé en permanence
2 Saturé chaque jour
3 Saturé de manière saisonnière
4 Humide en permanence
5 Sec de manière saisonnière
6 Contraintement sec

Régime de submersion ☒ 0
1 Appareillement par les submerses
2 Submersion de manière saisonnière
3 Submersion chaque jour
4 Submersion en permanence

Forme d'excès d'eau ☒ 0
1 Sans excès d'eau
2 Nappes pondées temporaires
3 Inhibition capillaire
4 Nappes (sédimentaires) libres
5 Nappes (sédimentaires) captives
6 Submersion (débordements, marées)
7 Rémanences sources et sources
8 Stagnation de surface

Origine de l'excès d'eau ☒ 1 Non identifiée
2 Plate
3 Fonte des neiges
4 Addition d'eau d'origine externe
5 Eau essentiellement d'origine externe

Drainage naturel ☒ 2
1 Drainage excessif
2 Drainage insuffisant
3 Drainage modéré
4 Drainage important
5 Drainage faible
6 Drainage sous-jacent
7 Drainage par le sol
8 Drainage par le sol
9 Drainage par le sol

Niveau de la nappe (cm)
Profondeur actuelle (sommet constant):
Niveau max. suppose:

Géomorphologie

Code forme **343** (voir glossaire)
versant convexe - concave

Pente (en %): **3**

Exposition **NW**

Situation dans le versant ☒ 3
1 Au bas du versant
2 Au tiers inférieur du versant
3 Au milieu du versant
4 Au tiers supérieur du versant
5 Au sommet du versant

Morphologie locale ☒ 4
1 Sur une bosse
2 Dans un creux
3 Sur une pente régulière
4 Sur un replat

Situation dans la parcelle ☒ 1
1 Près de la limite de la parcelle
2 Au centre de la parcelle
3 En haut de la parcelle
4 Au bas de la parcelle

Situation par rapport à la plantation ☒ 3
1 Entre deux rangées d'arbres
2 Sur une rangée d'arbres
3 Près d'un arbre

Etude **RMQS** N° RMQS **1463**

Profondeurs

	sommet	en cm	base
1	0	0	6
2	6	8	17
3	17	30	65
4	65	70	80
5			
6			

Min Max Min Max

Texture

Texture

Taille du sable

1 fin (0.05 à 0.10 mm)
2 moyen (0.1 à 0.2 mm)
3 grossier (0.2 à 2 mm)

Tests de terrain

Salinité

0 Non salé (0 à 4 mS/cm)
1 Légèrement salé (4 à 8 mS/cm)
2 Moyennement salé (8 à 16 mS/cm)
3 Salé (16 à 32 mS/cm)
4 Très salé (> 32 mS/cm)

Structure

Type

0 Continue ou massive
1 Particulaire
2 Laminatoire
3 Squelettique
4 Prismatique
5 En colonnes
6 Polyédrique anguleuse
7 Polyédrique subanguleuse
8 Cubique
9 En plans obliques
10 En faisceaux
11 Grêle
12 Fluffy ou microgranuleuse
13 Granuleuse
14 Fibreuse
15 Feuilleuse
16 Coproque
17 Lithique ou lithologique

Taille (en mm)

1 10
2 15
3 20
4
5
6

Limites

Transition
ou épaisseur de la limite en cm

Régularité

1 régulière
2 ondulée
3 irrégulière ou glossique
4 interrompue

Humidité

1 2
2 2
3 2
4 3
5 3
6 3

1 Sec
2 Frais
3 Humide
4 Très humide
5 Saturé
6 Nive

Effervescence

Intensité
(HCl 1/5)

0 Nulle
1 Faible
2 Modérée
3 Forte
4 Extrêmement forte

Localisation

1 Généralisée
2 Localisée à la matrice
3 Localisée au squelette
4 Localisée aux éléments secondaires

Propriétés mécaniques

(décrire ces propriétés aux différents états d'humidité du sol)

Plasticité
si très humide

0 Non plastique
1 Peu plastique
2 Plastique
3 Très plastique

Adhésivité
si humide

0 Non collant
1 Peu collant
2 Collant
3 Très collant

Fermeté
si humide

0 Pas de fermeté
1 Très peu ferme
2 Peu ferme
3 Ferme
4 Très ferme
5 Extrêmement ferme

Continuité
de l'horizon

1 continu
2 discontinu

Abondance
des mottes %

Compacité

1 Meuble
2 Peu compact
3 Compact
4 Très compact

Netteté

1 Faible
2 Modérée
3 Forte

Relation entre structures A et B

1 et sur structure
2 et sous structure
3 juxtaposée à une structure
4 mélangée à une structure

Saisie des horizons du profil

(compatible DONESOL 2)

RMQS F 04 0305

3

Etude RMQS N° RMQS 1463

Couleur

de l'horizon
sur sol humide

1 75YR3/2
2 75YR3/3
3 25Y4/4
4 lavé
5
6

A	B	C	Abondance en surface
1	0	0	0 Pas de taches
2	0	0	1 Très peu nombreuses (< 2%)
3	0	0	2 Peu nombreuses (2 à 5%)
4	0	0	3 Assez nombreuses (5 à 15%)
5	0	0	4 Nombreuses (15 à 40%)
6	0	0	5 Très nombreuses (40 à 80%)
			6 Dominantes (plus de 80%)

A = Oxydation

Taches

B = Réduction

C = Dégénération ou autres *

A	B	C	Dimension
1			1 Extrêmement fines (< 1 mm)
2			2 Très fines (1 à 2 mm)
3			3 Fines (2 à 6 mm)
4			4 Moyennes (6 à 20 mm)
5			5 Grosses (20 à 60 mm)
6			6 Très grosses (> 60 mm)

A	B	C	Netteté des limites
1			1 Peu nettes (> 2 mm)
2			2 Nettes (2 à 0,5 mm)
3			3 Très nettes (< 0,5 mm)
4			
5			
6			

A	B	C	Contraste
1			1 Peu contrastées
2			2 Contrastées
3			3 Très contrastées
4			
5			
6			

A	B	C	Distribution
1			1 Dans la matrice
2			2 Sur les faces des agrégats
3			3 Autour des pores
4			4 Autour des racines
5			5 Autour des éléments grossiers
6			6 En remplissage de fissures
			7 Sans relation avec les autres caractères

A	B	C	Forme
1			1 Irrégulières
2			2 Arrondies
3			3 En traînes ou bandes horizontales
4			4 En traînes ou bandes verticales
5			5 En traînes ou bandes obliques
6			6 En traînes ou bandes orthogonales
			7 En traînes quelconques

A	B	C	Couleur
1			
2			
3			
4			
5			
6			

* Autre type de tache

☐ Décoloration

☐ Matière organique

☐ Liée à un autre horizon

Matières organiques

A	B	C	Abondance
1			0 Absente
2			1 Indéterminée
3			2 Faible (< 1%)
4			3 Moyenne (1 à 4%)
5			4 Assez forte (4 à 10%)
6			5 Forte (10 à 20%)
			6 Très forte (20 à 30%)
			7 Extrêmement forte (> 30%)

A	B	C	Altération
1			0 Non altérées
2			1 Faiblement altérées
3			2 Altérées
4			3 Très altérées
5			
6			

A	B	C	Fragmentation
1			0 Non fragmentées
2			1 Peu fragmentées
3			2 Fragmentées
4			3 Très fragmentées
5			4 Restes invisibles
6			

Revêtements et faces

A	B	Nature
1		0 Pas de revêtements
2		1 Non identifiés
3		2 Argileux
4		3 Argileux avec sesquioxides
5		4 Organique
6		5 Sesquioxides
		6 Sels solubles
		7 Calcaire
		10 Limons et sables

A	B	Localisation
1		1 Associés aux vides
2		2 Associés aux agrégats
3		3 Sur les faces horizontales
4		4 Sur les faces verticales
5		5 Sur le squelette
6		

A	B	Aspect des faces
1		0 Pas de particularité
2		1 Faces de glissement
3		2 Revêtements bien individualisés
4		3 Faces luisantes non identifiées
5		
6		

A	B	Recouvrement
1		1 Très peu nombreux (< 5% de recouvrement)
2		2 Peu nombreux (5 à 25% de recouvrement)
3		3 Nombreux (25 à 50% de recouvrement)
4		4 Très nombreux (50 à 75% de recouvrement)
5		5 Généralisé (> 75% de recouvrement)
6		

A	B	Épaisseur
1		1 Fins (< 0,05 mm)
2		2 Moyens (0,05 à 0,5 mm)
3		3 Épais (> 0,5 mm)
4		
5		
6		

A	B	Couleur
1		
2		
3		
4		
5		
6		

Traces d'activité

A	B	C	Abondance
1			0 Absentes
2			1 Peu nombreuses
3			2 Nombreuses
4			3 Très nombreuses
5			
6			

A	B	C	Nature
1			1 Coquilles
2			2 Terrestres
3			3 Coprolites
4			4 Racines décomposées
5			5 Galeries (de rongeurs)
6			6 Krotovines
			7 Mycélium et amas
			8 Poteries
			9 Charbon de bois
			10 Sols-solage
			11 Fumier
			12 Engrais vert enfouis
			13 Résidus de récolte enfouis
			14 Traces de drainage
			15 Autres traces d'activité

Saisie des horizons du profil

(compatible DONESOL 2)

RMQS F 04 0305

4

Etude RMQS N° RMQS 1463

Cristaux

A	B	C	Abondance en surface
1			0 Pas de cristaux
2			1 Très peu nombreux (< 2%)
3			2 Peu nombreux (2 à 5%)
4			3 Assez nombreux (5 à 15%)
5			4 Nombreux (15 à 40%)
6			5 Très nombreux (40 à 60%)
			6 Dominants (plus de 80%)

A	B	C	Dimensions
1			1 Extrêmement fins
2			2 Très fins (1 à 2 mm)
3			3 Fins (2 à 5 mm)
4			4 Moyens (5 à 15 mm)
5			5 Gros (15 à 60 mm)
6			6 Très gros (> 60 mm)

A	B	C	Nature
1			1 Non identifiée
2			2 Carbonate de calcium
3			3 Gypse
4			4 NaCl
5			5 Jarosite
6			

Nodules et concrétions

A	B	C	Abondance
1			0 Pas de nodules
2			1 Très peu nombreux (< 2%)
3			2 Peu nombreux (2 à 5%)
4			3 Assez nombreux (5 à 15%)
5			4 Nombreux (15 à 40%)
6			5 Très nombreux (40 à 80%)
			6 Dominants (plus de 80%)

A	B	C	Nature
1			1 Non identifiée
2			2 Carbonatée
3			3 Siliceuse
4			4 Carbonatée et siliceuse
5			5 Ferreuse
6			6 Sesquioxides
			7 Ferromanganeuse
			8 Alumineuse
			9 Autre

A	B	C	Dureté
1			1 Tendres
2			2 Durs
3			
4			
5			
6			

A	B	C	Dimensions
1			1 Extrêmement fins (< 1 mm)
2			2 Très fins (1 à 2 mm)
3			3 Fins (2 à 6 mm)
4			4 Moyens (6 à 20 mm)
5			5 Gros (20 à 60 mm)
6			6 Très gros (> 60 mm)

A	B	C	Forme
1			1 Arrondis
2			2 Allongés
3			3 Aplatés
4			4 Irréguliers
5			
6			

A	B	C	Type
1			1 Nodule peu indurés
2			2 Nodules
3			3 Concrétions peu indurées
4			4 Concrétions
5			
6			

Ciments

A	B	C	Nature
1			0 Pas de ciments
2			1 Non identifiée
3			2 Carbonatée
4			3 Siliceuse
5			4 Carbonatée et siliceuse
6			5 Ferreuse
			6 Sesquioxides
			7 Humifère
			8 Humus
			9 Autre

A	B	C	Épaisseur
1			1 Fins (< 10 mm)
2			2 Moyennement épais
3			3 Épais (> 50 mm)
4			
5			
6			

A	B	C	Dureté
1			1 Très tendres
2			2 Tendres
3			3 Durs
4			4 Très durs
5			
6			

A	B	C	Structure
1			0 Aucune
2			1 Lamellaire
3			2 Vésiculaire
4			3 Pisolitique
5			4 Nodulaire
6			

A	B	C	Régularité
1			1 Irréguliers
2			2 Réguliers
3			
4			
5			
6			

A	B	C	Contact
1			0 Pas de modification de la matrice
2			1 Concentration non identifiée
3			2 Décoloration et/ou défermentation
4			3 Concentration carbonatée
5			4 Concentration ferreuse
6			5 Concentration argileuse
			6 Concentration organique
			7 Concentration saline

Racines

A	B	C	Abondance
1			0 Pas de racine
2			1 Très peu nombreuses (< 3/dm ²)
3			2 Peu nombreuses (3-10 /dm ²)
4			3 Nombreuses (10-32/dm ²)
5			4 Très nombreuses (> 32/dm ²)
6			

A	B	C	Localisation
1			1 dans la masse
2			2 dans les agrégats
3			3 entre les agrégats
4			4 dans les fissures
5			5 dans les chenaux
6			6 évitant les zones compactes

A	B	C	Orientation
1			1 verticale
2			2 horizontale
3			3 oblique
4			4 quelconque
5			
6			

A	B	C	État sanitaire
1			1 Saines
2			2 Nécrosées
3			3 Pourries
4			4 Gainées de rouille
5			
6			

A	B	C	Dimensions
1			1 très fines (< 0,5 mm)
2			2 fines (0,5 à 2 mm)
3			3 moyennes (2 à 5 mm)
4			4 grosses (5 à 20 mm)
5			5 très grosses (> 20 mm)
6			

Pores de l'agrégat

A	B	C	Abondance
1			0 pas de pores visibles
2			1 peu nombreux (1-50/dm ²)
3			2 assez nombreux (50-200)
4			3 nombreux (> 200/dm ²)
5			
6			

A	B	C	Dimensions
1			1 très fins (d < 0,5 mm)
2			2 fins (0,5-2 mm)
3			3 moyens (2-5 mm)
4			4 larges (d > 5 mm)
5			
6			

Fentes

A	B	C	Disposition
1			0 pas de fentes
2			1 débutant dans l'horizon
3			2 traversant l'horizon
4			3 se terminant dans l'horizon
5			
6			

A	B	C	Largeur (en mm)
1			1 très fines (d < 0,5 mm)
2			2 fines (0,5-2 mm)
3			3 moyens (2-5 mm)
4			4 larges (d > 5 mm)
5			
6			

Conduits de vers

A	B	C	Densité
1			0 pas de conduits
2			1 peu nombreux (1-3/dm ²)
3			2 nombreux (3-5/dm ²)
4			3 très nombreux (> 5/dm

Etude RMQS N° RMQS 1463

Schéma du profil 5

Eléments grossiers

Abondance (% volumique)	
1	3
2	3
3	5
4	
5	
6	

Abondance EG A et B (% volumique)	
A	B
1	3
2	3
3	5
4	
5	
6	

Abondance
EG A et B
(% volumique)
%A+%B = % total

Nature	
A	B
1	quartz
2	u
3	u
4	
5	
6	

Forme	
A	B
1	7
2	7
3	7
4	
5	
6	

Taille	
A	B
1	2
2	2
3	2
4	
5	
6	

Acidité (r. magmatique)	
A	B
1	1
2	1
3	1
4	
5	
6	

Réaction	
A	B
1	
2	
3	
4	
5	
6	

Transformation	
A	B
1	0
2	0
3	0
4	
5	
6	

Orientation globale	
A	B
1	4
2	4
3	4
4	
5	
6	

Types d'horizons

Type d'horizon H	
1	
2	
3	
4	
5	
6	

Type d'horizon O	
1	
2	
3	
4	
5	
6	

Code de l'horizon	
1	A1
2	A2 (p)
3	S
4	
5	
6	

Commentaires sur les horizons :

- 1 A1 : très organique à forte densité racinaire, peu épais et très brun. Enracinement inégal dû à un couvert végétal inégal.
 2 A2p : organo-minéral à limite irrégulière, brun rouge, à très nombreux débris de brisque altérée. Zone à perturbation anthropique.
 3 S : horizon structural, présentant localement des zones plus noires d'origine charbonneuse, diffuses. Zone localement caillouteuse à 50 cm (cailloux de quartz).
 4 C : horizon d'altération du micaschiste, bariolé (25454 dominant et 754R68), peu fénifiable, morceaux de micaschiste encore identifiables nombreux, lités.
 6 On retrouve sur l'ensemble du profil quelques pierres et blocs quartziteux, sans d'origine filonienne et quelques fragments de

Saisie de l'environnement du profil

(compatible DONESOL 2)

RMQS F 04 0305

Etude RMQS N° RMQS 1463

Profil synthétique 6

Classification

- 1 classification française (CPCS 1967)
 2 classification allemande
 3 classification britannique
 4 classification canadienne
 5 classification mondiale (WRB 1998)
 6 classification USDA
 7 référentiel pédologique 1995

WRB

Séquence d'horizons A1/A2(p)/S/C

Nom du sol

BRUNISOL typique, limoneux, épais, issu d'une altération de micaschiste de type quartziteux, sous prairie permanente pâturée, au versant de d'un versant de pente moyenne.

Différenciations

Texture	
1	Sableuse
2	Limoneuse
3	Argileuse
4	Equilibrée

Charge E.G.	
0	Sans charge (moins de 5 % d'él. Gros.)
1	Peu structuré
2	Cailloux
3	Pierres
4	Blocs

Structure	
0	Non structuré
1	Peu structuré
2	Structure
3	Fortement structuré

Compacité	
0	Meuble
1	Peu compact
2	Compact
3	Très compact

Effervescence	
0	Null
1	Faible
2	Moderée
3	Forte
4	Extrêmement forte

Différenciations (4 types possibles)

- 1 6 0 Non différencié
 2 1 Peu différencié
 3 2 Différencié par la texture
 4 3 Différencié par la charge en éléments grossiers
 5 4 Différencié par l'effervescence
 6 5 Différencié par la salure
 7 6 Différencié par la couleur
 8 7 Différencié par la structure
 9 8 Différencié par la compacité
 10 9 Différencié par la perméabilité
 11 10 Différencié par la nature du matériau
 12 11 Différencié par le drainage
 13 12 Différencié par les accumulations
 14 13 Différencié par le pH
 15 14 Différencié par les racines
 16 15 Différencié par les façons culturales

Couleur	
1	Rouge
2	Rouge-brun
3	Brun-rouge
4	Brun
5	Brun-jaune
6	Jaune
7	Jaune-vert
8	Vert
9	Bleu
10	Gris
11	Noir
12	Blanc

Salinité	
0	Non salé (0 à 4 mS/cm)
1	Légèrement salé (4 à 8 mS/cm)
2	Moyennement salé (8 à 16 mS/cm)
3	Salé (16 à 32 mS/cm)
4	Très salé (>32 mS/cm)

Origine de la salinité	
1	Nappe salée
2	Irrigation
3	Submersion
4	Roches gypsifères ou salifères
5	Embruns salés
6	Autres

Perméabilité	
1	Imperméable (< 0,036 cm/h)
2	Peu perméable (0,036 à 0,36 cm/h)
3	Moyennement perméable (0,36 à 3,6 cm/h)
4	Perméable (3,6 à 36 cm/h)
5	Très perméable (>36 cm/h)

Cette case est à renseigner dans le cas d'une différenciation observée dans le profil (pour la variable en question)

Discontinuité majeure aucune

Profondeur (en cm) —

Conséquence de la discontinuité

- 1 Obstacle important à la pénétration de l'eau
 2 Obstacle important à la pénétration des racines
 3 Obstacle important au travail du sol
 4 Obstacle important à la remontée capillaire

Profondeur d'apparition de la couche M, R ou D (en cm) —

Forme d'humus

- 1 Mull
 2 Hydromull
 3 Moder
 4 Hydromoder
 5 Mor
 6 Hydromor
 7 Anmoor
 8 Tourbe

Racines

- 0 pas de racines
 1 peu de racines
 2 nombreuses racines
 3 très nombreuses racines

Arrêt de la description

- 1 Horizon C atteint
 2 Couche M, R ou D atteinte
 3 Nappe atteinte
 4 Profondeur suffisante atteinte
 5 Autre contrainte

Artificialisation

- 1 Profil artificiellement tressé
 2 Profil recouvert d'une couche allochtone
 3 Profil artificiellement reconstitué de manière à reproduire le sol naturel
 4 Profil reconstitué de manière différente du sol naturel

Intérêt de la description

- 1 Profil très intéressant
 2 Profil moyennement intéressant
 3 Profil peu intéressant

Type de profil

- 1 Profil fictif
 2 Profil vrai
 3 Sondage
 4 Analyse agronomique

Commentaires sur le profil :

Brunisol épais, brun structuré, limoneux, issu d'une altération de micaschiste de type quartziteux, sous prairie permanente pâturée, au versant de d'un versant de pente moyenne. Nombreuses traces d'activité anthropique (débris de brisque, charbon, traces d'anciennes grosses racines, à l'origine de l'irrégularité de la limite inférieure du A2).

ANNEXE V. LISTE DES ECHANTILLONS ET PARAMETRES ANALYSES

Liste des profils RMQS dont tous les horizons ont été analysés, et détail des analyses réalisées

N°	Nb Horiz	Prof	Code anal	Ville	Type Sol	Type Couv ert	ETM Totaux	ETM Ech	Majeurs	Param Pedo	Coll Terrain	Coll Labo
1666	5	105-145	H	CAHUS	Brunisol	Arboriculture	✓	✓	✓	✓	✓	
1708	2	25-35	AA	BANNES	Rankosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
1751	5	100-120	I	ISSEPTS	Calcosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓	✓	
1752	2	30-38	BP	LINAC	Rankosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
1790	2	20-25	AC	CRAYSSAC	Fersialsol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓	✓	
1791	3	50-72	G	COURS	Calcosol	Vigne	✓	✓	✓	✓		
1837	2	25-40	AD	BELCASTEL	Rankosol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
1884	2	17-25	BS	SEVERAC-LE-CHATEAU	Rendosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
1925	2	28-70	BU	TREVIEN	Rankosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
1961	5	90-140	AE	CAZAUBON	Brunisol	Vigne	✓	✓	✓	✓		
1962	4	100-130	AF	CASTELNAU-D'AUZAN	Luvisol	Vigne	✓	✓	✓	✓		
1973	5	85-105	C	SERENAC	Brunisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓	✓	
2019	4	80-110	AI	LE TRAVET	Brunisol	Ray Gras	✓	✓	✓	✓		
2020	2	20-50	E	LE MASNAU-MASSUGUIES	Rankosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓	✓	
2062	5	120-125	F	LAVAU	Calcosol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓	
2063	5	135-155	D	VITERBE	Luvisol	Maïs	✓	✓	✓	✓		
2065	4	75-95	AL	LACROUZETTE	Brunisol	Ray Gras	✓	✓	✓	✓		
2103	5	130-160	AN	SEMEZIES-CACHAN	Calcosol	Maïs	✓	✓	✓	✓	✓	
2111	2	20-30	AP	CAUCALIERES	Rendosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2151	7	155-170	B	BEAUMONT-SUR-LEZE	Brunisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓	
2226	3	90-145	AT	SAINT-VICTOR-ROUZAUD	Brunisol	Maïs	✓	✓	✓	✓		✓

N°: Numéro RMQS

Nb Horiz : Nombre d'horizons du profil

Prof : Profondeur de l'horizon de plus profond

Code Anal : Code utilisé durant les analyses à EcoLab

Ville : Ville correspondant au site RMQS

Type Sol : Type de sol (Référentiel Pédologique 1995)

Type de Couvert : Nature du couvert végétal

ETM Totaux : Analyse réalisée à EcoLab : Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, U

ETM Ech : Analyse réalisée par le LAS : ???

Majeurs : Analyse réalisée à EcoLab : Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe

Param Pedo : Principaux paramètres pédologiques, analyse réalisée par le LAS : Granulométrie, pH, matière organique, calcaire

Coll Terrain : sites concernés par le prélèvement de collembolles sur le terrain

Coll Labo : Site concerné par les tests de toxicité sur la reproduction, réalisés en laboratoire

Liste des profils RMQS dont seuls les horizons de surface et de profondeur ont été analysés, et détail des analyses réalisées

N°	Nb Horiz	Prof	Code anal	Ville	Type Sol	Type Couv ert	ETM Totaux	ETM Ech	Majeurs	Param Pedo	Coll Terrain	Coll Labo
1754	3	50-60	BQ	LE FEL	Rankosol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
1755	4	85-100	AU	SAINT-AMANS-DES-COTS	Alocrisol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
1789	2	100-150	AB	PUY-L'EVEQUE	Fersialsol	Ray Gras	✓	✓	✓	✓		
1798	3	51-70	AW	PRADES-D'AUBRAC	Alocrisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
1875	4	95-130	AX	CASTELNAU-MONTRATIER	Calcisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
1879	4	100-120	AY	LUNAC	Brunisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
1880	4	100-120	AZ	SAUVETERRE-DE-ROUERQUE	Luvisol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
1882	3	40-46	BR	CANET-DE-SALARS	Rankosol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
1919	4	100-140	AV	POMMEVIC	Fluviosol	Blé/Soja	✓	✓	✓	✓		
1923	4	100-130	BT	PENNE	Brunisol	Arboriculture	✓	✓	✓	✓		
1928	4	100-130	BA	VILLEFRANCHE-DE-PANAT	Brunisol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
1964	6	120-150	AG	MARSOLAN	Calcisol	Divers	✓	✓	✓	✓		
1966	5	105-125	BB	LAVIT	Luvisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
1968	3	43-80	BV	BRESSOLS	Luvisol	Arboriculture	✓	✓	✓	✓		
1969	4	66-80	BC	VERLHAC-TESCOU	Calcisol	Blé/Tournesol/Colza	✓	✓	✓	✓		
1971	4	100-120	BW	CAHUZAC-SUR-VERE	Calcisol	Prairie semée	✓	✓	✓	✓		
2009	4	95-135	AH	ROZES	Calcisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
2012	4	100-120	BD	MAUBEC	Calcisol	Blé/Sorgho/Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
2014	5	105-135	BE	POMPIGNAN	Luvisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2056	4	90-115	AJ	AUCH	Calcisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
2057	6	150-170	AK	MARSAN	Calcisol	Ray Gras	✓	✓	✓	✓		
2059	5	90-105	BF	LE CASTERA	Calcisol	Ray Gras	✓	✓	✓	✓		
2102	4	90-115	AM	SEISSAN	Calcisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2104	4	105-150	AO	NOILHAN	Calcisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
2107	4	115-135	BG	ESCALQUENS	Calcisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
2110	5	120-140	BO	LESCOUT	Luvisol	Jachère	✓	✓	✓	✓		
2146	3	61-90	BH	SARRAGUZAN	Luvisol	Maïs	✓	✓	✓	✓		
2150	4	100-120	BI	BERAT	Fluviosol	Blé/Soja	✓	✓	✓	✓		
2152	3	62-100	BJ	AURAGNE	Calcisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓		
2153	4	105-155	AQ	RENNEVILLE	Calcisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2186	4	95-130	BK	BAZORDAN	Brunisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2189	5	140-180	AR	GENSAC-SUR-GARONNE	Fluviosol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2191	4	100-140	AS	SAVERDUN	Luvisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2219	4	100-130	BL	BAGNERES-DE-BIGORRE	Brunisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		
2227	5	90-130	BM	LES PUJOLS	Luvisol	Maïs	✓	✓	✓	✓		
2248	4	90-110	BN	ARREAU	Brunisol	Prairie naturelle	✓	✓	✓	✓		

	Nb Horiz	Code analyse	Type Sol	Type Couvert	ETM Totaux	ETM Ech	Majeurs Majeurs	Majeurs Ech	Param Pedo	Coll Terrain	Coll Labo	DA
Mol1	-	-	-	-	✓		✓	☐				
Mol2	-	-	-	-	✓		✓					
Mol3	-	-	-	-	✓		✓					
Mol4	-	-	-	-	✓		✓					
Mol5	-	-	-	-	✓		✓					
Mol6	-	-	-	-	✓		✓					
Mol7	-	-	-	-	✓		✓					
Mol8	-	-	-	-	✓		✓					
Mol9	-	-	-	-	✓		✓					
Mol10	-	-	-	-	✓		✓					
Mol11	-	-	-	-	✓		✓	☐				
AU01	5	BX	Calcosol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓			✓
AU02	6	-	Calcisol	Blé/Tournesol	✓		✓	✓	✓			✓
AU03	4	BY	Calcosol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓			✓
AU04	4	-	Calcosol	Blé/Tournesol	✓		✓	✓	✓		✓	✓
AU05	2	BZ	Rendosol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓			
AU06	3	-	Calcosol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓			✓
AU07	4	-	Calcisol	Blé/Tournesol	✓		✓	✓	✓	✓		✓
AU08	4	-	Calcisol	Blé/Tournesol	✓		✓	✓	✓	✓		
AU09	3	CA	Luvisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓			
AU10	3	CB	Luvisol	Blé/Tournesol	✓	✓	✓	✓	✓			

Liste des molasses et des profils du bassin versant d'Auradé dont tous les horizons ont été analysés, et détail des analyses réalisées

DA : Mesure de densités apparentes. Seuls quelques horizons des profils ont subi cette mesure.

ANNEXE VI. DESCRIPTION PEDOLOGIQUE DES PROFILS DE SOL DU BASSIN VERSANT D'AURADE

Les pages suivantes présentent la description pédologique et l'analyse des principaux paramètres pédologiques des 10 profils de sol effectués sur le bassin versant d'Auradé. Les descriptions ont été réalisées par JP. PARTY, Sol conseil, en 2005.

Auradé – Profil de sol n° 1 (UC n° 11)**Dénomination sommaire**

Sol brun calcaire colluvio-alluvial hydromorphe à pseudogley-gley de vallon.

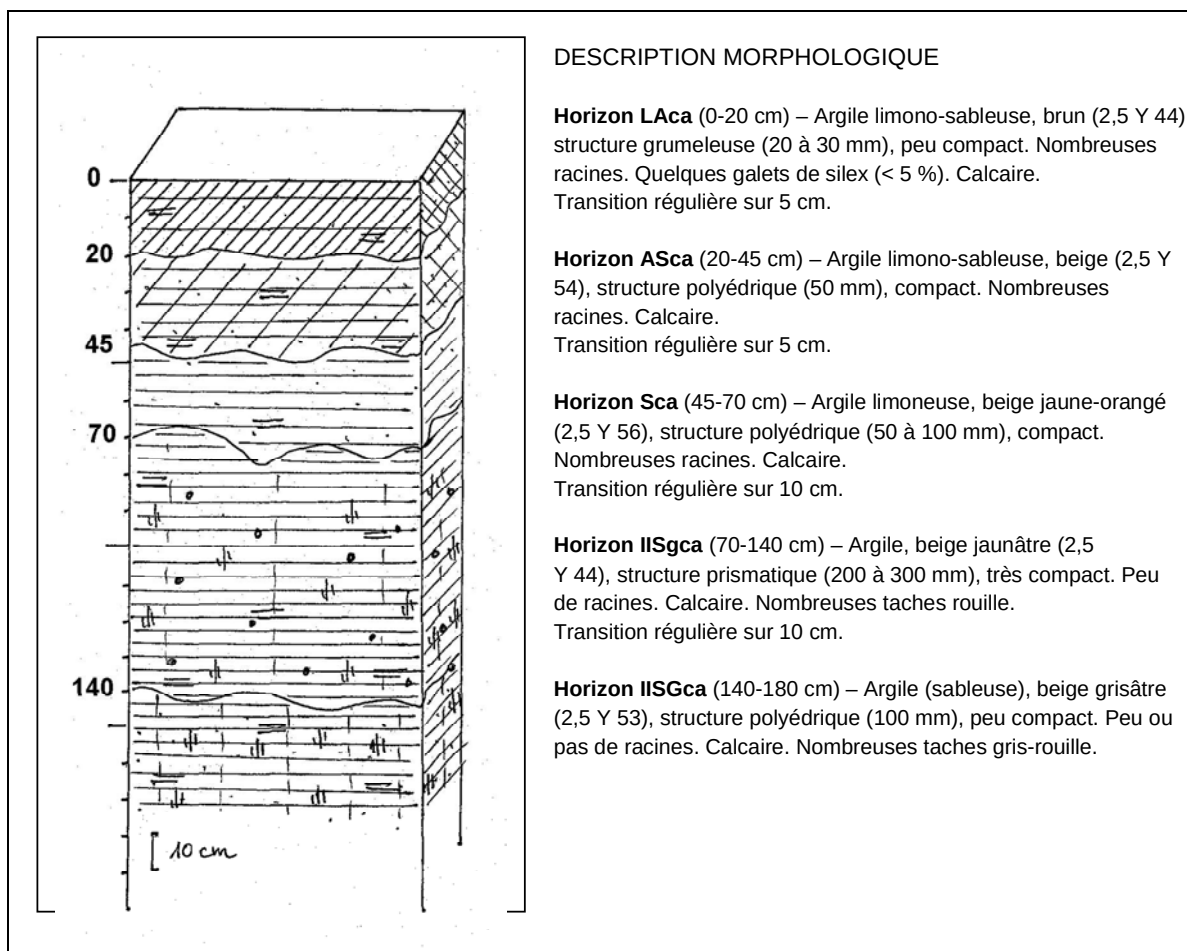
Les UC 10 (moins hydromorphe) et 12 (plus hydromorphe) n'ont pas fait l'objet d'un profil de sol.

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,500 - Y = 1840,425

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**PROFIL GRANULOMETRIQUE**

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-20	LAcA	8,9	12,8	16,2	25,2	36,9	2,1	
20-45	ASca	5,0	10,4	17,7	27,8	39,1	1,2	
45-70	Sca	1,6	7,2	18,2	33,9	39,1	0,9	
70-140	IISgca	2,0	9,9	17,1	31,5	39,5	0,9	
140-180	IISGca	7,9	14,1	14,6	22,9	40,5	0,7	
		6,9	11,0	13,5	24,4	44,2	0,4	

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO ₃ %	P ₂ O ₅	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
8,2	2,5	-	200	8,1	7,2	24,5	1,36	0,27	0,08	24,5	Sat
7,0	3,6	-	28	8,3	7,3	24,7	0,83	0,18	0,03	24,7	Sat
6,5	5,8	2,9	11	8,3	7,4	24,3	0,70	0,19	0,10	24,2	Sat.
6,2	8,0	3,4	13	8,3	7,5	24,3	1,46	0,17	0,10	24,2	Sat
5,8	3,5	-	10	8,3	7,4	20,7	3,24	0,20	0,15	22,8	Sat
5,2	1,0	-	12	8,3	7,4	21,5	2,11	0,30	0,15	22,8	Sat

P205 Joret Hébert

Auradé – Profil de sol n° 2 (UC n°6)**Dénomination sommaire**

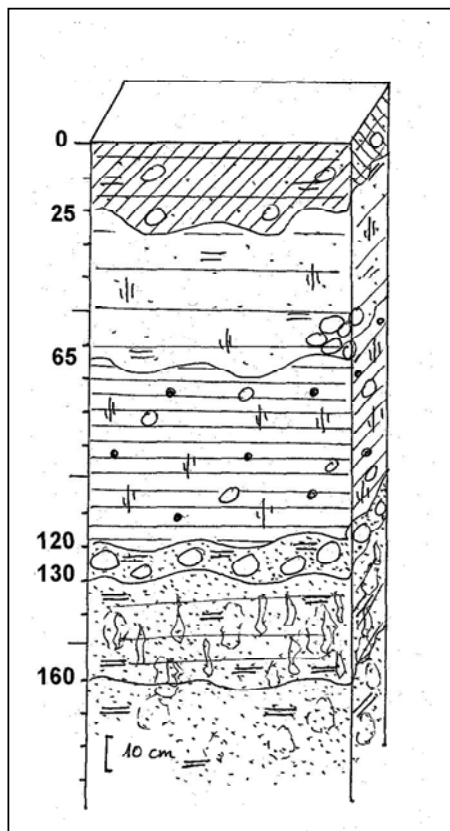
Sol brun calcique à calcaire moyennement profond sur molasse à galets résiduels

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,525 - Y = 1840,300

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LAcA (0-25 cm) – Argile limono-sableuse, brun (2,5 Y 44), structure grumeleuse (5 à 20 mm), meuble. Nombreuses racines. Nombreux cailloux (5 à 15 %). Calcaire. Transition régulière sur 10 cm.

Horizon S(g)ca (25-65 cm) – Argile limoneuse, beige (2,5 Y 44), structure polyédrique (20 à 30 mm), peu compact. Peu de racines. Peu de cailloux. Faiblement calcaire. Quelques taches rouille. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon Sgcik (65-120 cm) – Argile, beige jaune orangé (2,5 Y 44), structure polyédrique (30 à 50 mm), compact. Peu ou pas de racines. Pas de cailloux. Non calcaire. Quelques taches gris-rouille. Transition régulière sur 2 cm.

Horizon IICcax (120-130 cm) – Argile sableuse, gris jaunâtre (2,5 Y 53) structure continue, compact. Pas de racines. Calcaire. Nombreux cailloux (30 à 40 %).

Horizon IIC1ca (130-160 cm) – Sable argilo-limoneux, jaune-orangé (10 YR 5/6), structure continue, compact. Pas de racines. Calcaire. Pas de cailloux.

Horizon IIC2ca (160-200 cm) – Sable, grisâtre (5 BG 5), structure particulière, peu compact. Pas de racines. Calcaire. Pas de cailloux.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-25	LAcA	9,3	14,0	15,4	22,5	38,8	1,7	
25-65	S(g)ca	8,2	11,5	14,9	21,6	43,8	0,4	
65-120	Sgcik	8,2	11,2	14,7	21,3	44,6	0,2	
120-130	IICcax	25,8	13,3	11,3	17,9	31,7	0,1	
130-160	IIC1ca	33,5	18,8	10,9	18,0	18,8	0,1	
160-200	IIC2ca	67,5	8,4	5,9	10,1	8,1	0,2	

P2O5 Joret Hébert

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO3 %	P2O5	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
7,9	3,7	-	197	8,2	7,4	24,3	1,28	0,32	0,08	24,6	Sat
4,5	0,1	-	8	8,1	7,0	22,4	1,73	0,20	0,09	23,4	Sat
3,1	0,2	-	4	8,3	7,2	20,7	4,46	0,21	0,15	24,6	Sat
2,6	11,8	1,7	7	8,4	7,6	16,6	3,61	0,17	0,10	19,4	Sat
1,7	3,2	-	15	8,5	7,8	12,4	2,70	0,16	0,07	13,6	Sat
5,8	3,9	-	21	8,8	8,2	6,9	1,59	0,12	0,05	7,4	Sat

Auradé – Profil de sol n° 3 (UC n°5)**Dénomination sommaire**

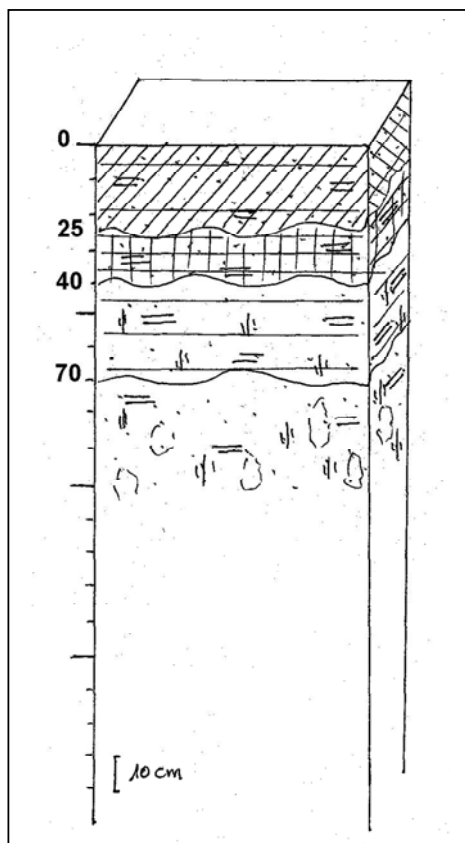
Rendzine à sol brun calcaire peu profond (érodé) sur molasse

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,600 - Y = 1840,075

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LAca (0-25 cm) – Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 54), calcaire, structure grumeleuse (30 à 50 mm), meuble. Pas de racines. Quelques graviers et cailloux (10 %). Transition régulière sur 2 cm.

Horizon SCkca (25-40 cm) – Sable argileux, induré, grisâtre (2,5 Y 72) orangé (7,5 YR 56), calcaire, structure cubique (10 à 20 mm), très compact. Pas de racines. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon Cca (40-70 cm) – Sable argileux, calcaire, grisâtre (2,5 Y 72) orangé (7,5 YR 56), calcaire, structure polyédrique (10 à 20 mm), compact. Pas de racines. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon CMca (> 70 cm) – Sable argilo-limoneux, grisâtre (2,5 Y 72) jaunâtre (2,5 Y 68), calcaire, structure polyédrique (10 à 20 mm), compact. Pas de racines.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-25	LAca	9,3	9,7	12,9	32,5	35,6	1,5	
25-40	SCkca	31,0	6,9	12,3	29,8	20,0	0,3	
40-70	Cca	28,2	8,3	16,0	30,3	17,2	0,4	
> 70	CMca	2,8	34,6	26,9	23,6	12,1	0,2	

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO ₃ %	P ₂ O ₅	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
8,9	22,7	8,2	122	8,3	7,6	19,1	0,78	0,37	0,05	19,2	Sat
5,7	46,7	9,7	28	8,8	8,1	12,5	0,53	0,15	0,05	11,7	Sat
8,4	40,0	7,9	25	8,8	8,1	12,3	0,52	0,12	0,05	11,3	Sat
3,7	18,3	3,4	10	8,7	8,0	13,1	0,65	0,15	0,06	12,5	Sat

P205 Joret-Hébert

Auradé – Profil de sol n° 4 (UC n°7)**Dénomination sommaire**

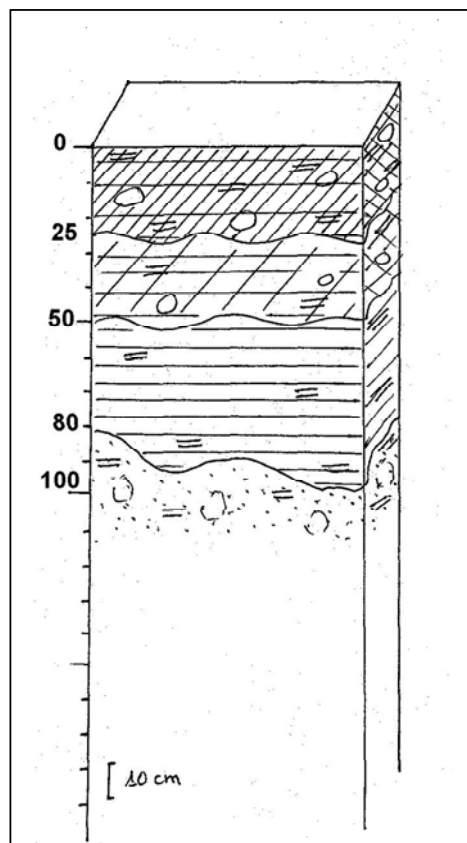
Sol brun calcique à calcaire profond sur molasse.

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,675 - Y = 1840,050

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LAcA (0-25 cm) – Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 44), calcaire, structure grumeleuse (20 à 50 mm), peu compact. Peu de racines. Quelques graviers et cailloux (5 %). Transition régulière sur 5 cm.

Horizon ASca (25-50 cm) – Argile limoneuse, beige (2,5 Y 54) calcaire, structure polyédrique (50 mm), compact. Pas de racines. Quelques graviers et cailloux (5 %). Transition régulière sur 10 cm.

Horizon Sca (50-80/100 cm) – Argile limoneuse, calcaire, beige orangé (7,5 Y 56), calcaire, structure polyédrique (50 à 100 mm), compact. Pas de racines. Quelques graviers et cailloux (5 %). Transition ondulée sur 2 cm.

Horizon CMca (> 100 cm) – Limon argilo-sableux, gris jaunâtre (2,5 Y 74), calcaire, structure continue. Très compact. Pas de racines. Quelques graviers et cailloux (5 %).

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-25	LAcA	11,7	14,2	12,6	24,3	37,2	2,0	
25-50	ASca	14,3	14,7	13,0	23,2	34,8	1,5	
50-100	Sca	16,2	15,0	12,8	22,0	34,0	0,9	
> 100	CMca	8,5	8,5	11,1	44,5	27,4	0,4	

P205 Joret-Hébert

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO ₃ %	P2O ₅	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
8,3	11,5	3,8	242	8,2	7,5	21,0	0,91	0,70	0,04	21,6	Sat
7,4	8,8	2,8	106	8,3	7,5	21,2	0,82	0,33	0,05	21,8	Sat
6,8	5,0	1,9	10	8,3	7,5	21,5	0,71	0,15	0,07	21,5	Sat
6,3	38,5	11,9	16	8,5	7,9	15,1	0,77	0,13	0,09	14,9	Sat

Auradé – Profil de sol n° 5 (UC n°4)**Dénomination sommaire**

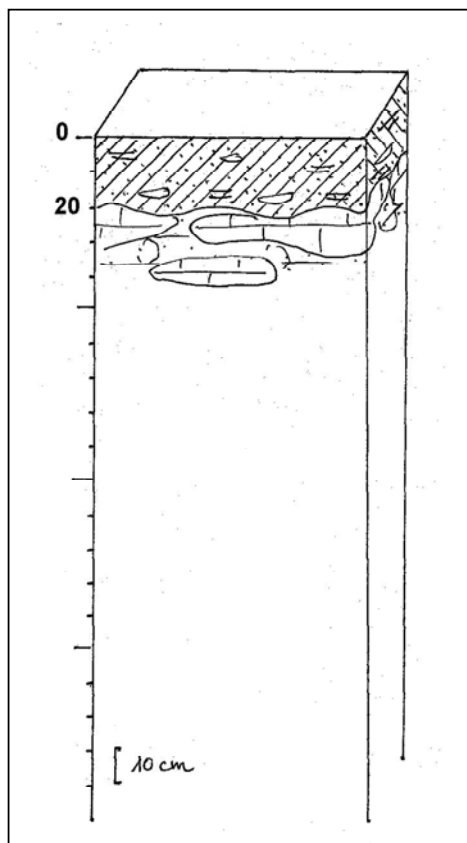
Rendzine sur calcaire lacustre.

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,950 - Y = 1840,000

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon Ahca (0-20 cm) – Sable argilo-limoneux, brun (2,5 Y 44), calcaire, structure polyédrique (10 à 20 mm) à particulaire, meuble. Nombreuses racines fines. Quelques cailloux et pierres calcaires affleurantes (5 à 10 %). Transition interrompue.

Horizon CRca (> 20 cm) – Dalle de calcaire lacustre.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-20	Ahca	39,3	31,1	9,0	15,7	14,9	2,1	
> 20	CRca	40,8	22,2	8,5	15,1	13,4	1,0	

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO ₃ %	P2O ₅	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
10,1	15,6	4,7	832	8,2	7,8	10,8	0,26	0,56	0,02	10,4	Sat
8,9	17,3	5,2	727	8,5	8,0	9,5	0,17	0,47	0,02	8,7	Sat

P2O₅ Joret-Hébert

Auradé – Profil de sol n° 6 (UC n°9)**Dénomination sommaire**

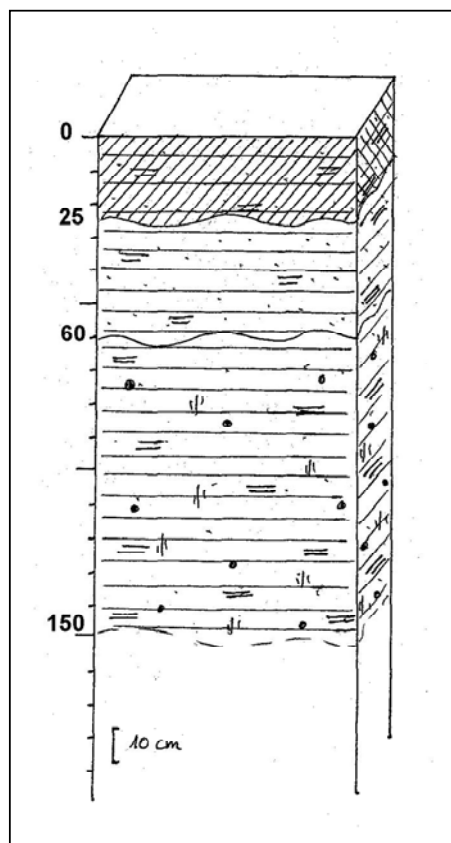
Sol brun calcique profond plus ou moins colluvial sur molasse

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,925 - Y = 1839,700

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LAcA (0-25 cm) – Limon argilo-sableux, beige (2,5 Y 44), non à peu calcaire, structure polyédrique (20-30 mm), peu compact. Quelques racines. Pas de cailloux. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon Sca (25-60 cm) – Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 54), non à peu calcaire, structure polyédrique (30-50 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon S(g)ca (60-150 cm) – Argile limoneuse, beige jaune (2,5 Y 56), non à peu calcaire, structure polyédrique (50-100 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Quelques taches rouille.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-25	LAcA							
25-60	Sca	7,2	11,1	13,6	25,0	43,1	1,5	
60-150	S(g)ca	4,9	8,7	13,7	26,2	46,5	0,4	

P2O5 Joret-Hébert

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO3 %	P2O5	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
7,4	0,1	-	41	7,4	6,3	20,6	2,83	0,27	0,10	23,6	Sat
4,0	0,1	-	7	7,9	6,6	20,0	3,22	0,23	0,11	23,3	Sat

Auradé – Profil de sol n° 7 (UC n°8 - champ labou ré)**Dénomination sommaire**

Sol brun calcique profond sur molasse (calcaire en profondeur)

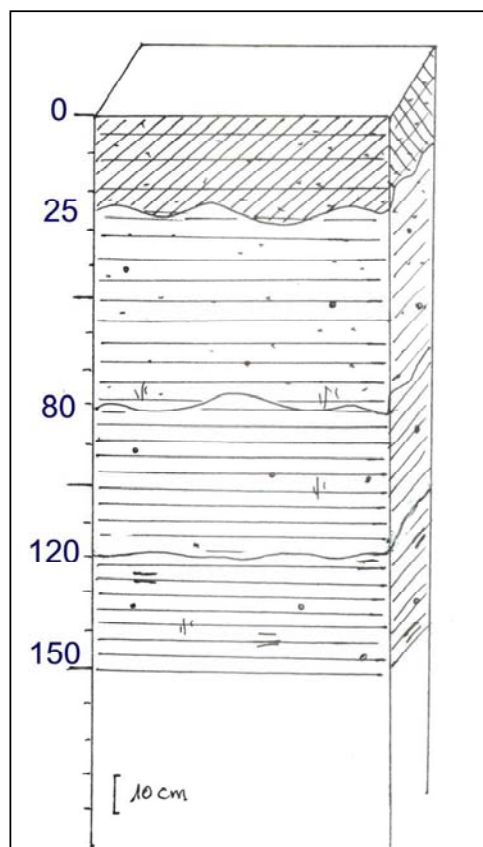
Parcelle agricole cultivée depuis environ 20 ans (bois auparavant)

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,975 - Y = 1839,525

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LAc (0-25 cm) – Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 44), non calcaire, structure polyédrique (20-30 mm), peu compact. Quelques racines. Pas de cailloux. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon S(g)ci (25-80 cm) – Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 54), non calcaire, structure polyédrique (30-50 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Rares taches rouille. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon Sgci (80-120 cm) – Argile, beige jaune (2,5 Y 56), faiblement calcaire, structure polyédrique (50-100 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Quelques taches rouille.

Horizon SCca (120-150 cm) – Argile limoneuse, calcaire, beige orangé (7,5 Y 56), calcaire, structure polyédrique (50 à 100 mm), compact. Pas de racines.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-25	LAc	8,6	9,4	12,4	24,8	44,8	2,3	
25-80	S(g)ci	10,0	10,6	12,7	25,1	41,6	1,2	
80-120	Sgci	7,5	7,7	11,4	24,6	48,8	0,6	
120-150	SCca	7,7	9,2	16,2	30,3	36,6	0,5	

P205 Joret-Hébert

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO ₃ %	P2O ₅	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
9,0	0,1	-	26	7,7	6,7	23,7	1,26	0,35	0,07	24,4	Sat
7,9	0,1	-	7	7,5	6,2	19,8	1,60	0,21	0,10	21,7	Sat
5,1	0,1	-	2	7,7	6,3	23,7	1,92	0,23	0,17	25,3	Sat
5,9	22,1	5,4	5	8,5	7,7	18,5	1,16	0,22	0,15	19,1	Sat

Auradé – Profil de sol n° 8 (UC n°8 - Bois)**Dénomination sommaire**

Sol brun à brun calcique profond sur molasse (en voie de lessivage – ILL = 1,2).

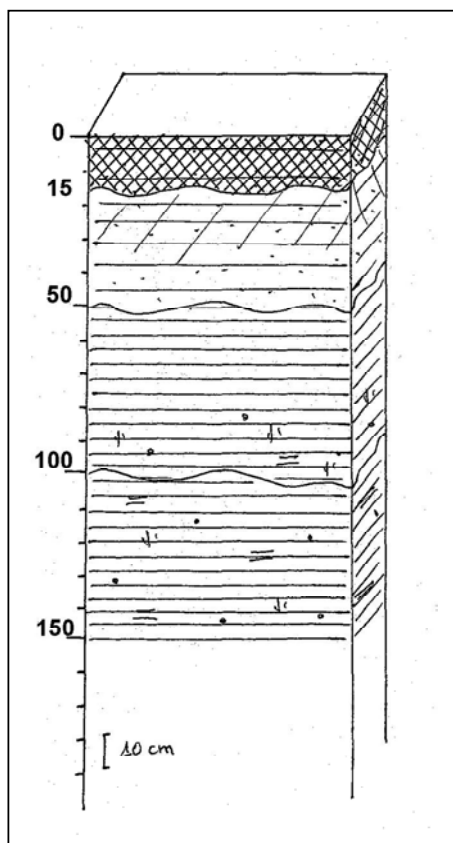
Bois

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 497,925 - Y = 1839,550

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon AH (0-15 cm) – Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 44), non calcaire, structure polyédrique (20-30 mm), peu compact. Quelques racines. Pas de cailloux. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon AS (15-50 cm) - Argile limono-sableuse, beige (2,5 Y 54), non calcaire, structure polyédrique (30-50 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Transition régulière sur 5 cm.

Horizon S(g) (50-100 cm) – Argile, beige jaune (2,5 Y 56), non calcaire, structure polyédrique (50-100 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Rares taches rouille.

Horizon SC(g) (100-150 cm) – Argile, beige jaune (2,5 Y 56), peu calcaire, structure polyédrique (50-100 mm), compact. Peu de racines. Pas de cailloux. Quelques taches rouille.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-15	AH	9,4	11,2	11,9	24,8	42,7	5,3	
15-50	AS	8,5	10,2	11,9	24,3	45,1	1,5	
50-100	S(g)	5,4	8,3	10,6	24,7	51,0	0,7	
100-150	SC(g)	4,4	7,0	11,3	24,4	52,9	0,3	

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO ₃ %	P ₂ O ₅	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
12,2	0,1	-	8	6,1	5,3	20,9	3,18	0,42	0,13	25,0	98
8,4	0,1	-	2	6,0	4,6	18,1	2,27	0,21	0,16	21,7	95
5,6	0,1	-	2	6,4	4,9	19,8	2,30	0,21	0,18	23,1	97
3,2	0,1	-	2	6,8	5,3	25,0	2,71	0,18	0,19	27,9	Sat

P2O₅ Joret-Hébert

Auradé – Profil de sol n° 9 (UC n°1)**Dénomination sommaire**

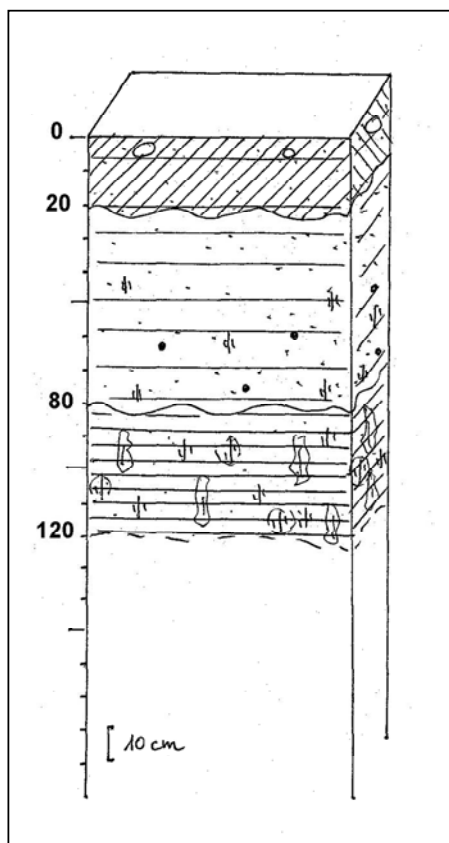
Sol lessivé à pseudogley sur limons dégradés (IL > 2 ; vraisemblablement resaturé par chaulage).

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 499,175 - Y = 1840,150

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LA (0-25 cm) – Limon sablo-argileux, beige (2,5 Y 43), structure polyédrique (2 à 5 mm), peu compact. Peu de racines. Pas de cailloux.
Transition régulière sur 5 cm.

Horizon Eg (25-80 cm) – Limon argilo-sableux, gris rouille (2,5 Y 62), structure polyédrique (5 à 10 mm), peu compact. Peu de racines. Pas de cailloux.
Transition ondulée sur 10 cm.

Horizon BTg (80-120 cm) – Argile limono-sableuse, gris rouille (2,5 Y 56), structure polyédrique (30 à 50 mm), compact. Pas de racines. Pas de cailloux.

PROFIL GRANULOMETRIQUE

Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-25	LA	12,7	17,4	24,6	23,2	22,1	1,3	
25-80	Eg	9,9	13,5	23,0	26,8	26,8	0,9	
80-120	BTg	4,6	8,4	18,2	22,3	46,5	0,5	

P205 Joret-Hébert

PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO3 %	P2O5	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
8,4	0,1	-	81	5,6	4,5	7,5	1,47	0,36	0,05	9,5	99
7,8	0,1	-	7	6,7	5,2	9,8	1,91	0,15	0,08	11,8	Sat
4,9	0,1	-	3	7,2	5,6	14,9	5,20	0,19	0,25	21,1	97

Auradé – Profil de sol n° 10 (UC n°3)**Dénomination sommaire**

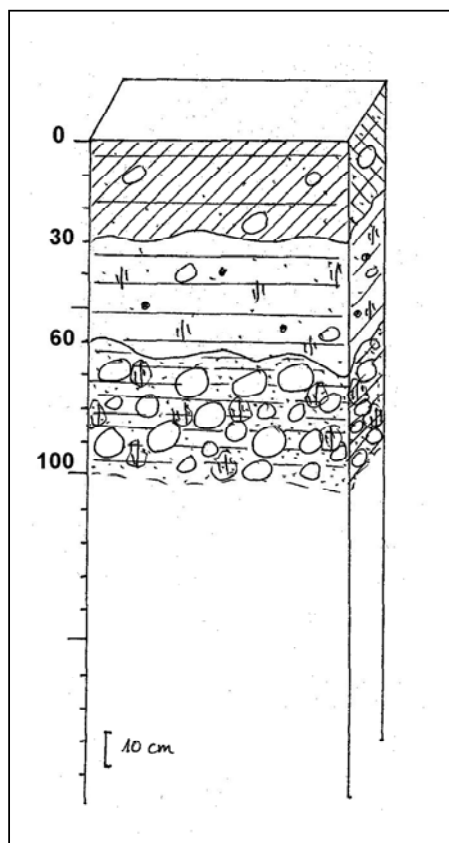
Sol brun lessivé sur alluvions anciennes à galets (IL compris entre 1,4 et 2).

LOCALISATION DU PROFIL

Bassin versant d'Auradé : X = 500,375 - Y = 1839,450

Octobre 2005

Auteur : JP.PARTY

**DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE**

Horizon LA (0-30 cm) – Limon argilo-sableux, beige (2,5 Y 43), structure polyédrique (2 à 5 mm), peu compact. Peu de racines. Cailloux assez nombreux (10-15 %). Transition régulière sur 5 cm.

Horizon Eg (30-60 cm) – Argile limono-sableuse, gris rouille (2,5 Y 62), structure polyédrique (5 à 10 mm), peu compact. Peu de racines. Quelques cailloux (5 à 10 %). Transition ondulée sur 10 cm.

Horizon BTgcx (60-100 cm) – Argile (sableuse), gris rouille (2,5 Y 56), structure polyédrique (30 à 50 mm), compact. Pas de racines. Nombreux cailloux (40 à 60 %).

PROFIL GRANULOMETRIQUE

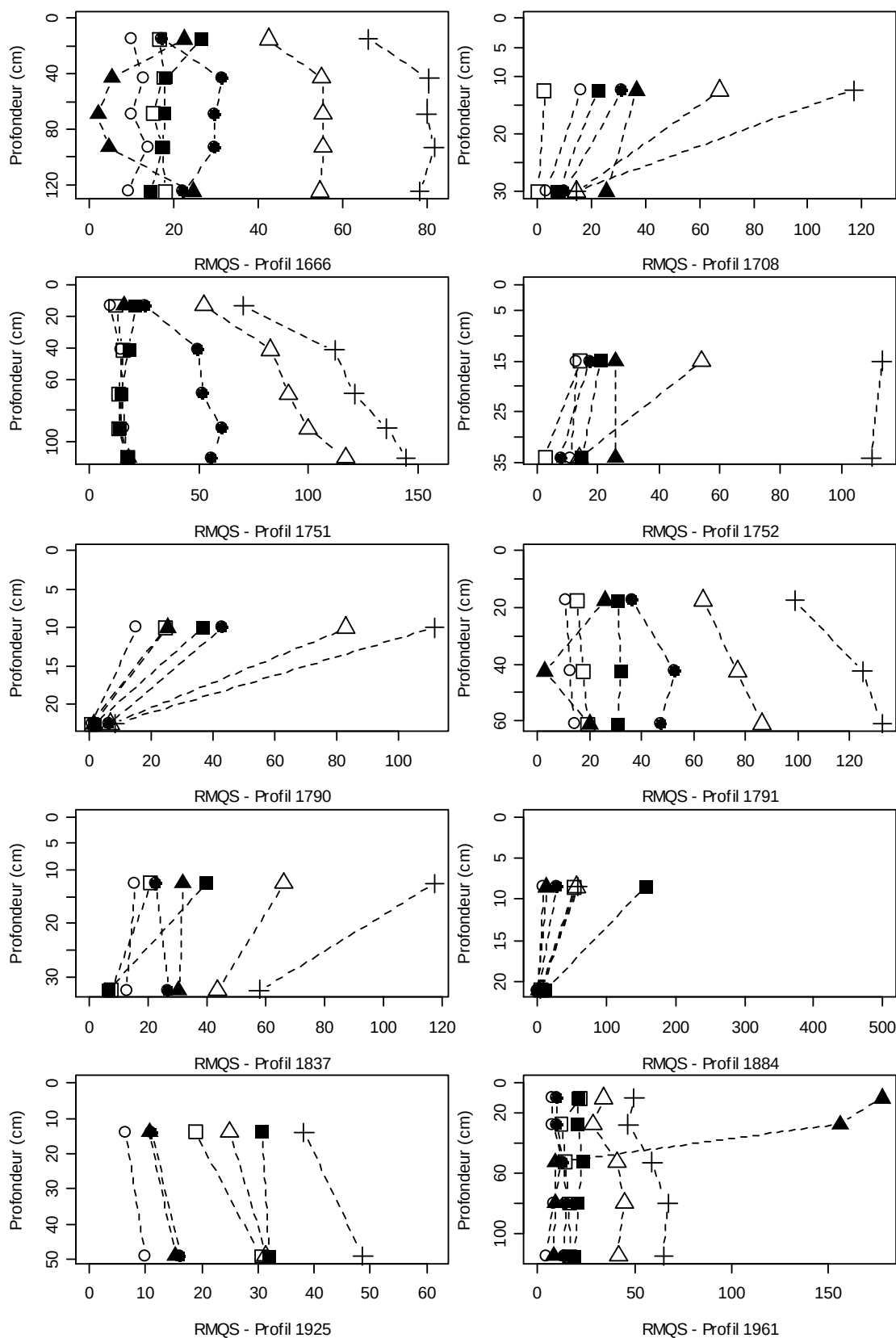
Prof.	Hor.	GRANULOMÉTRIE (%)						MO
en cm		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.	%	
0-30	LA	8,2	12,0	23,0	26,6	30,2	1,5	
30-60	Eg	4,6	8,1	18,8	22,9	45,6	0,5	
60-100	BTgcx	5,3	6,3	15,4	19,8	53,2	0,5	

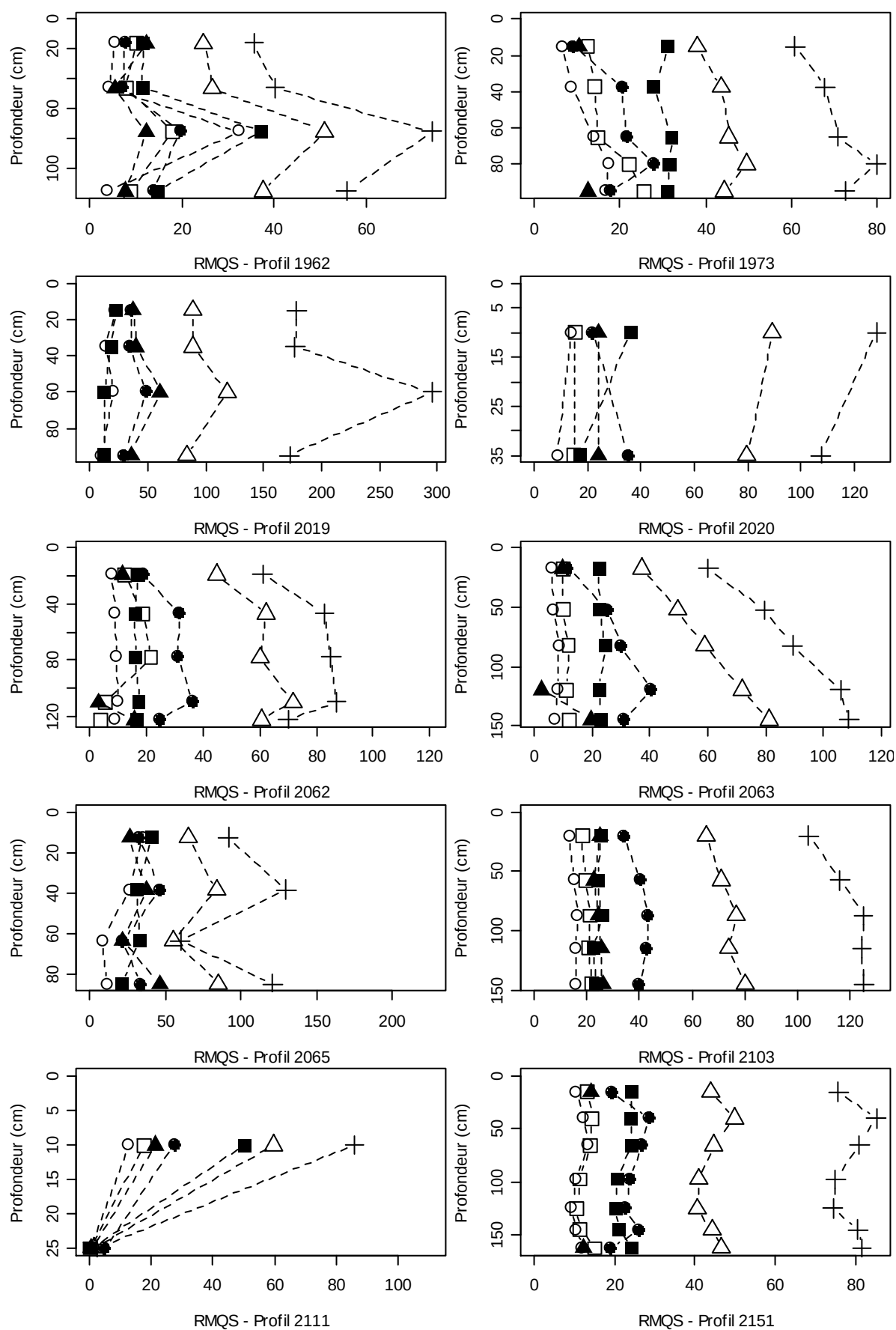
P205 Joret Hébert

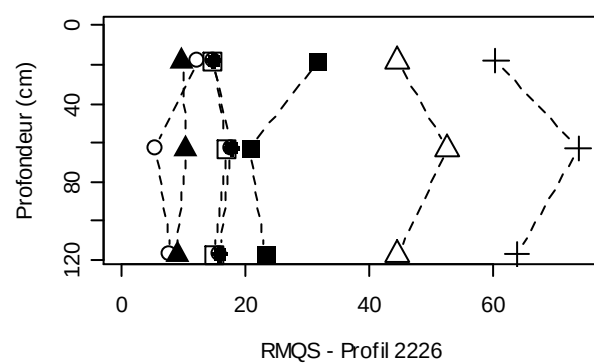
PROFIL CHIMIQUE

C/N	CaCO3 %	P2O5	pH	pH	Bases échangeables (meq/100g)						S/T
	total	actif	ppm	eau	KCl	Ca	Mg	K	Na	CEC	%
8,9	0,1	-	43	7,1	5,9	13,3	1,21	0,23	0,05	15,1	98
5,8	0,1	-	2	7,8	6,5	18,3	2,17	0,17	0,10	21,1	98
5,4	0,1	-	2	7,9	6,6	23,9	3,18	0,21	0,12	27,3	Sat

ANNEXE VII. VARIATION DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ETM ETUDIES DANS LES PROFILS COMPLETS DES SITES RMQS

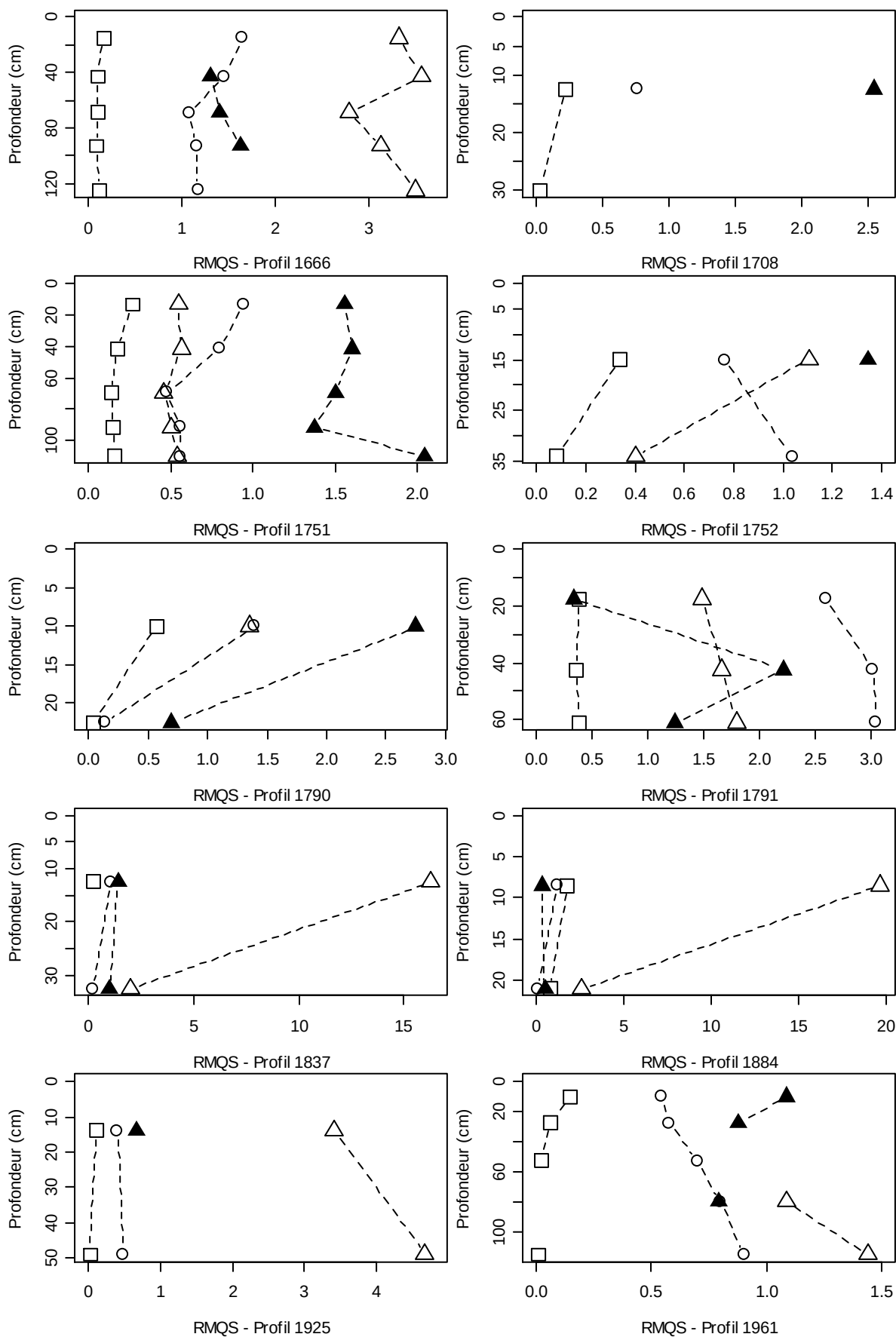


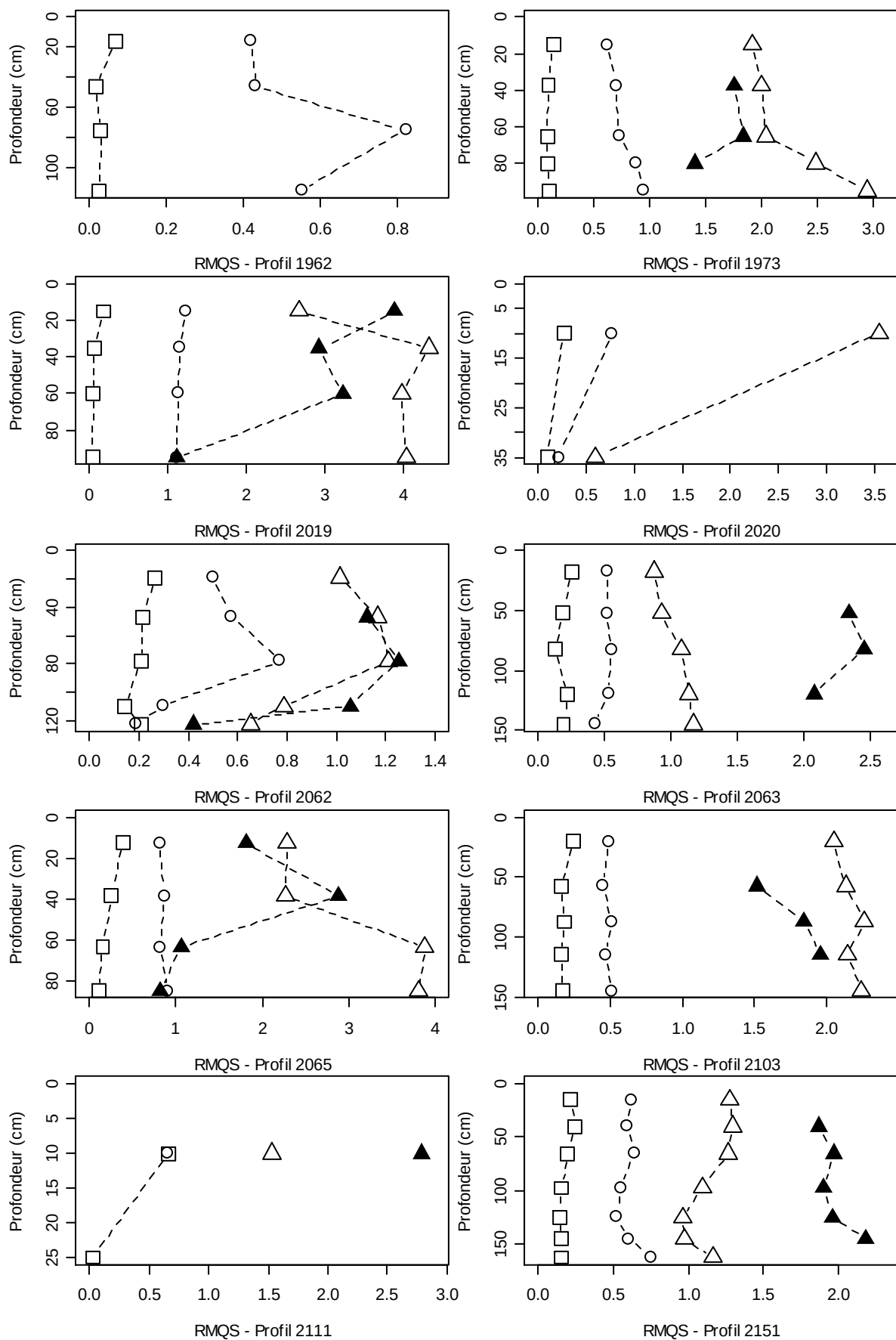


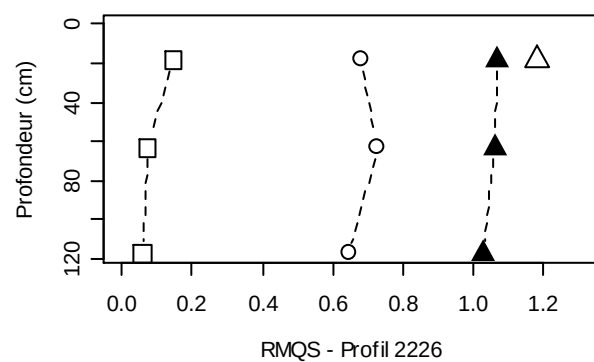


Legende : en $\mu\text{g.g}^{-1}$

- As
- Co
- △ Cr
- ▲ Cu
- Ni
- Pb
- + V
- × Zn



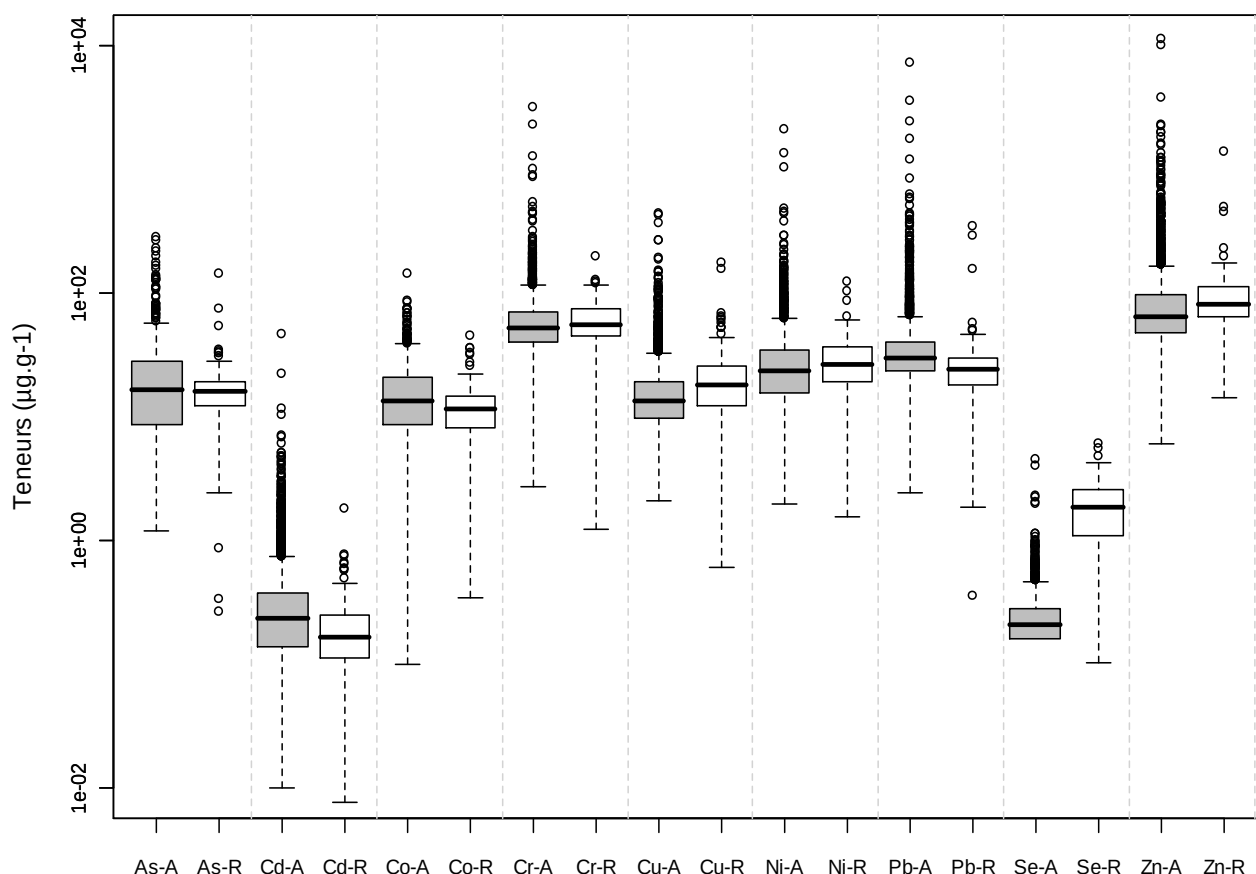




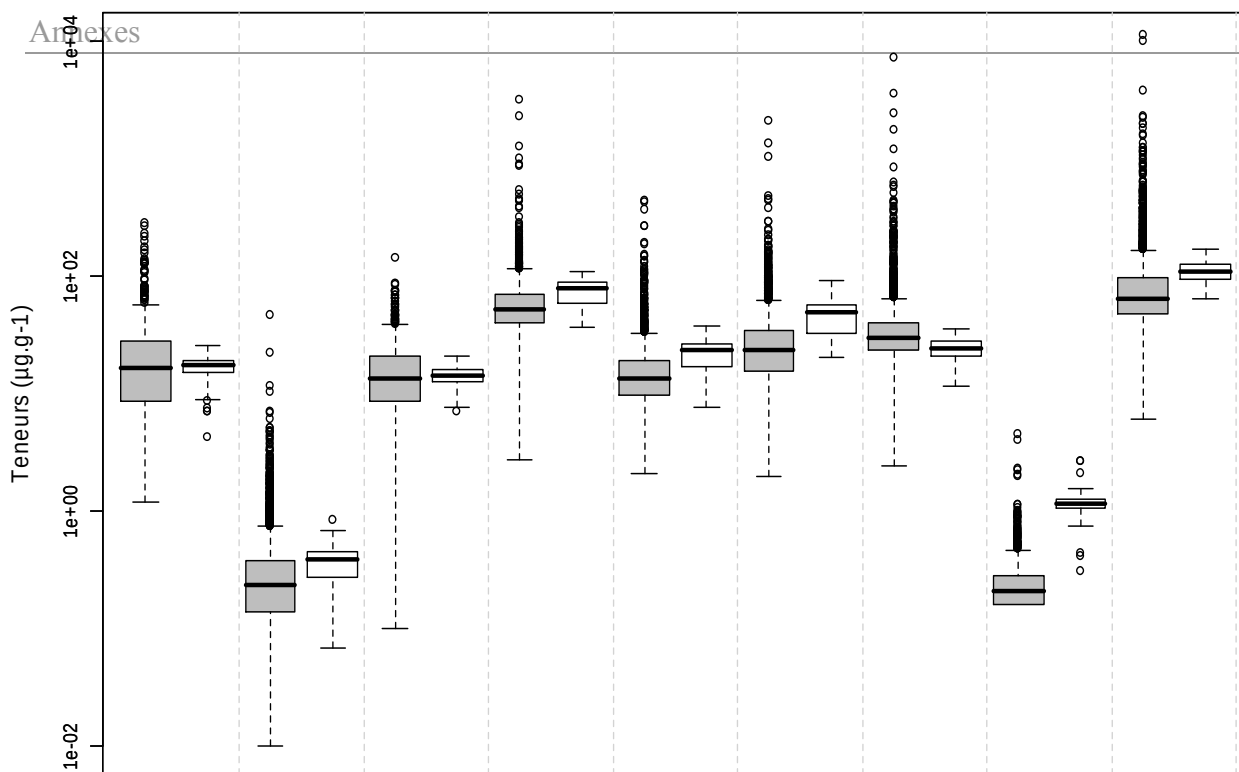
Legende : en µg.g⁻¹

- Cd
- Mo
- △ Sb
- ▲ Se

ANNEXE VIII. COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN ETM DES SOLS DU BASSIN VERSANT D'AURADE, DU RMQS ET DE LA BASE DE DONNEES ASPITET

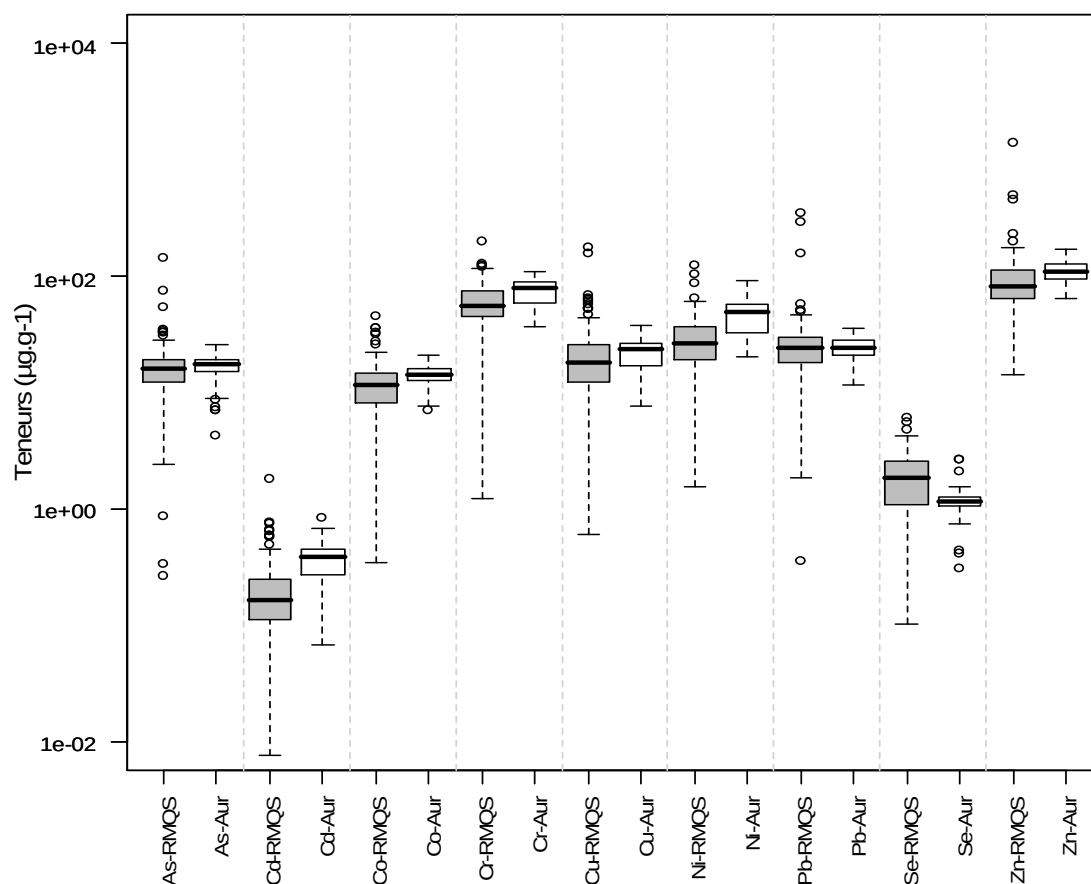


Comparaison des données RMQS (R) avec les données ASPITET (A). Des différences entre les deux populations sont notées pour tous les ETM à l'exception d'As et Cr.



As-Asp As-Aur Cd-Asp Cd-Aur Co-Asp Co-Aur Cr-Asp Cr-Aur Cu-Asp Cu-Aur Ni-Asp Ni-Aur Pb-Asp Pb-Aur Se-Asp Se-Aur Zn-Asp Zn-Aur

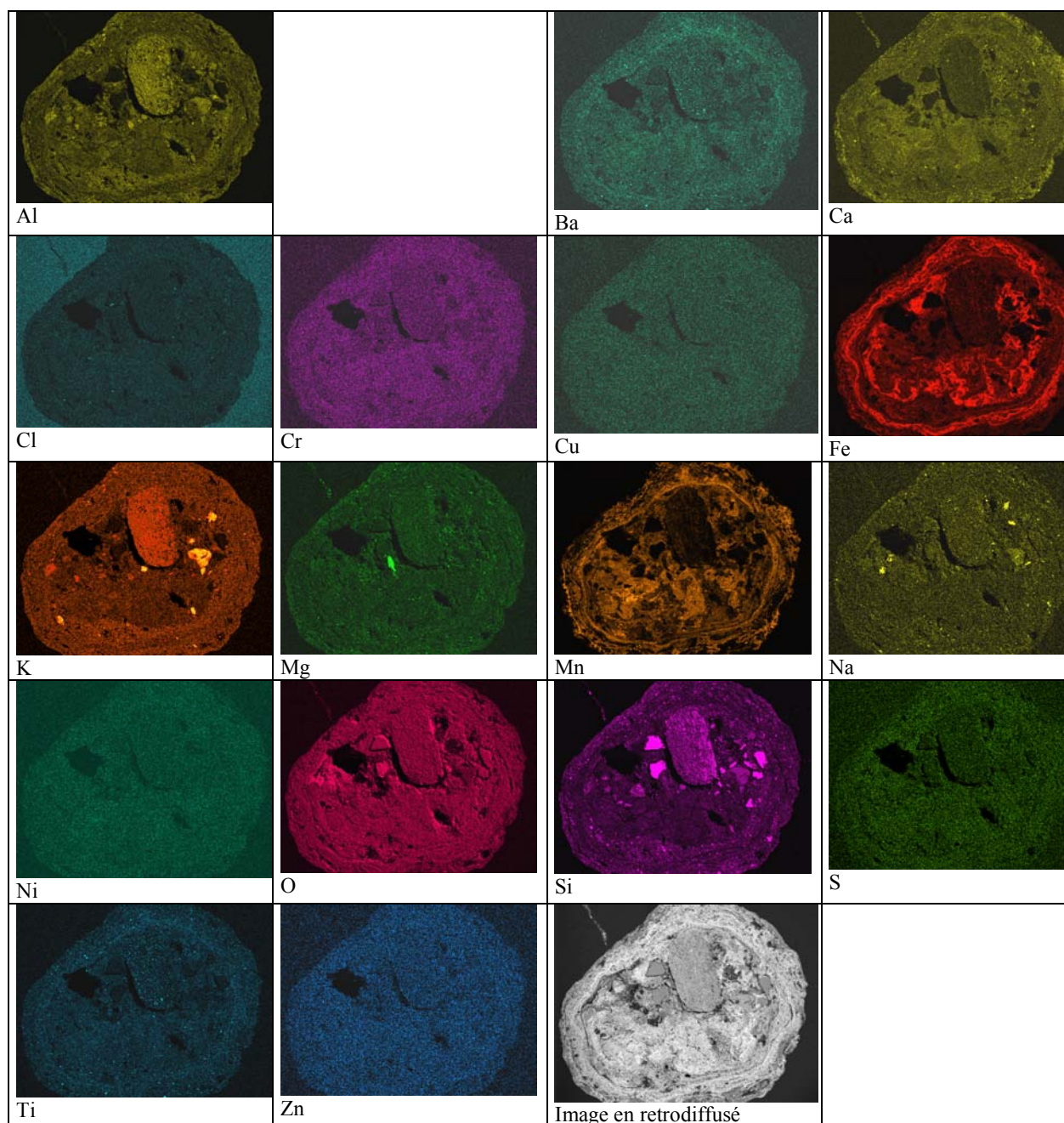
Comparaison des données Auradé (Aur) avec les données ASPITET (Asp). Des différences entre les deux populations sont notées pour tous les ETM à l'exception d'As et Co.



Comparaison des données Auradé (Aur) avec les données RMQS. Des différences entre les deux populations sont notées pour tous les ETM à l'exception d'As et Pb.

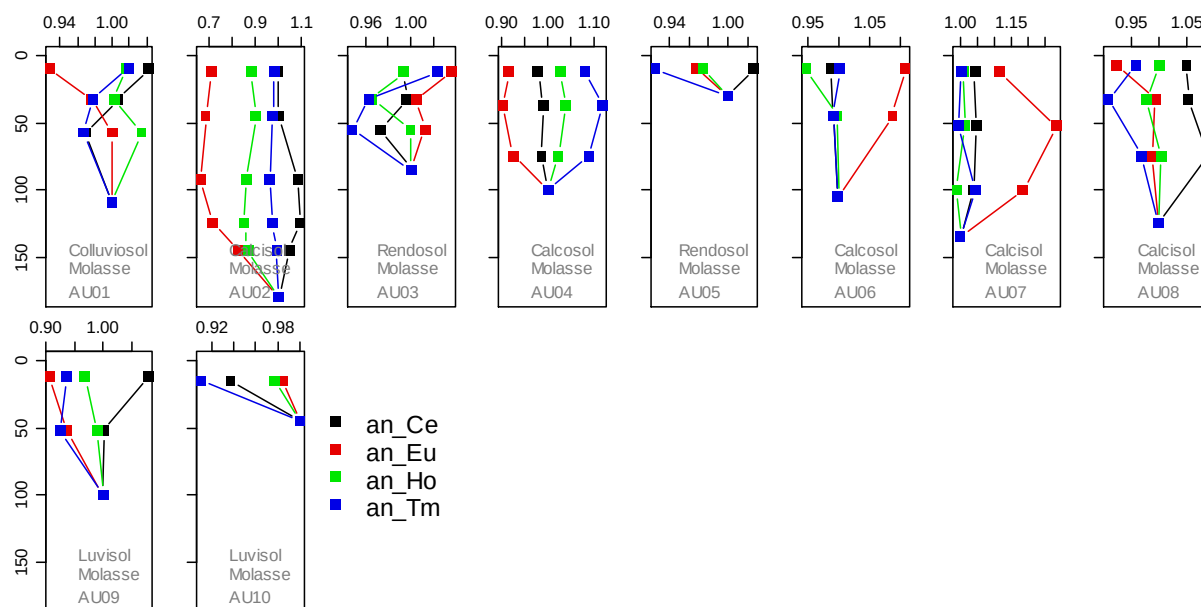
ANNEXE IX. CARTOGRAPHIE DE LA CONCRETION B POUR DIFFERENTS ELEMENTS

Cartographie de la concrétion B pour différents éléments analysés en Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Pour chaque élément, plus la luminosité de la couleur est importante (moins il y a de noir) et plus l'élément est concentré au point considéré.

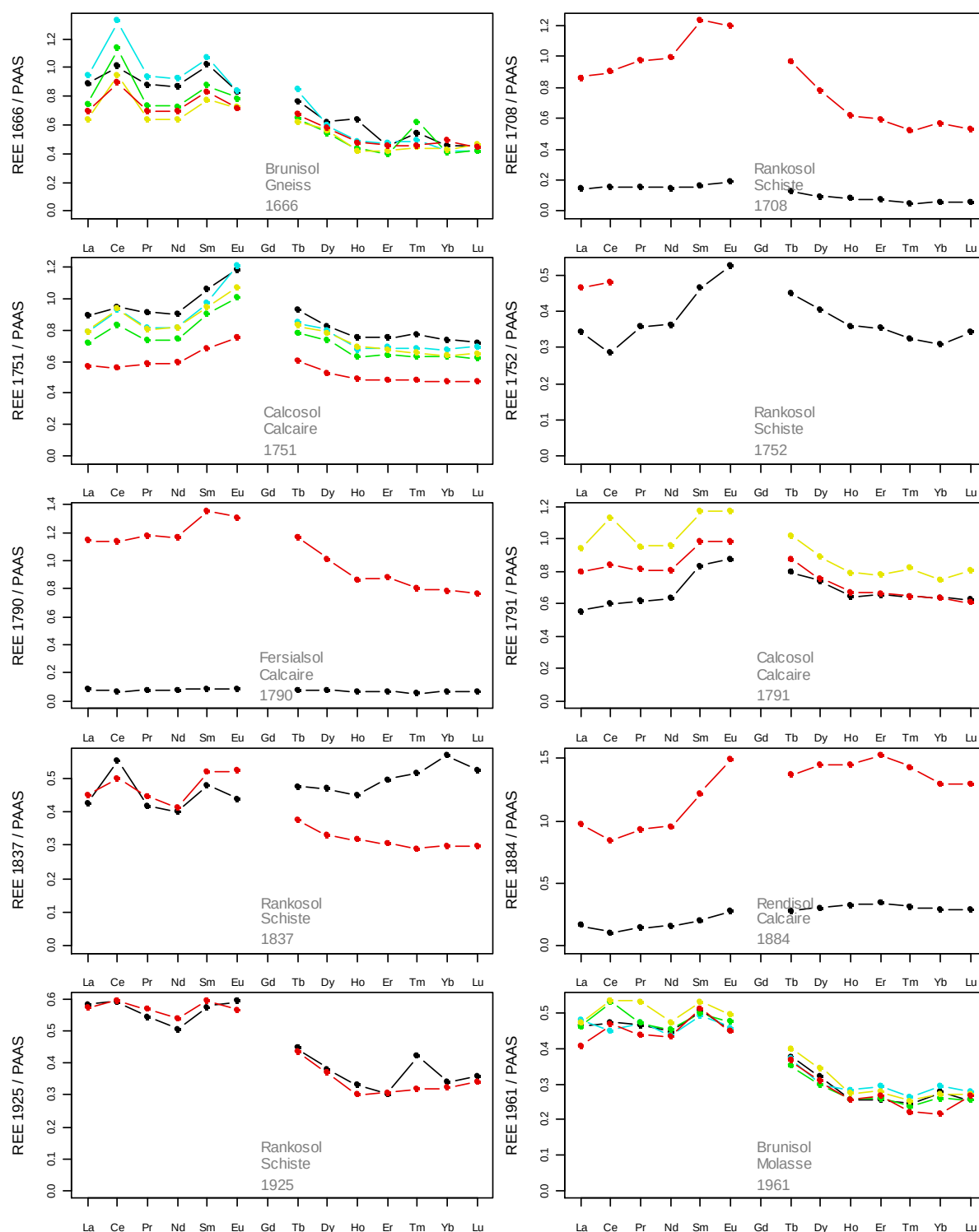


ANNEXE X. SPECTRES EN REE ET EVOLUTION DES ENRICHISSEMENTS, APPAUVRISSEMENTS ET ANOMALIES AVEC LA PROFONDEUR

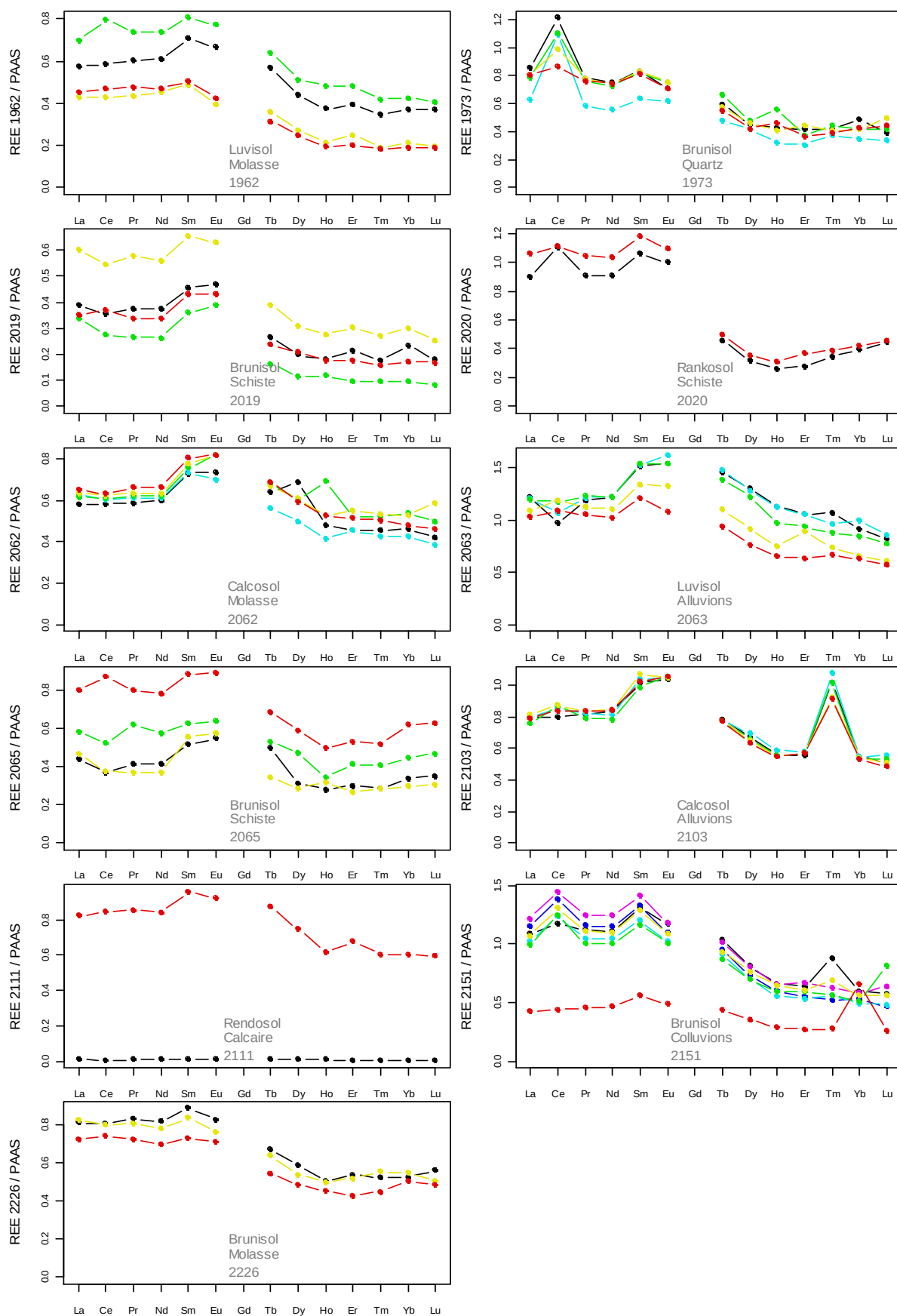
Evolution des anomalies en Ce, Eu, Ho et Tm avec la profondeur, dans les profils d'Auradé. Normalisation par l'horizon profond de chaque profil.



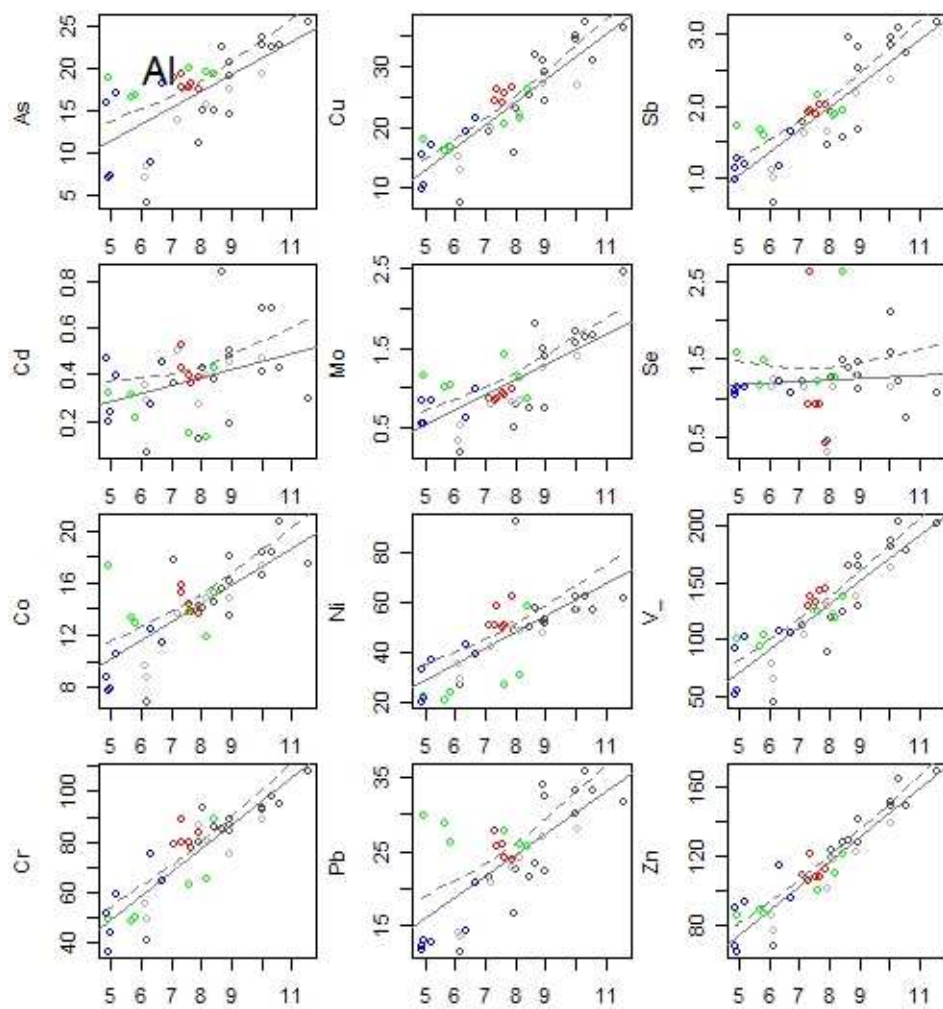
Spectres en REE pour les profils complets RMQS. Normalisation par le PAAS.



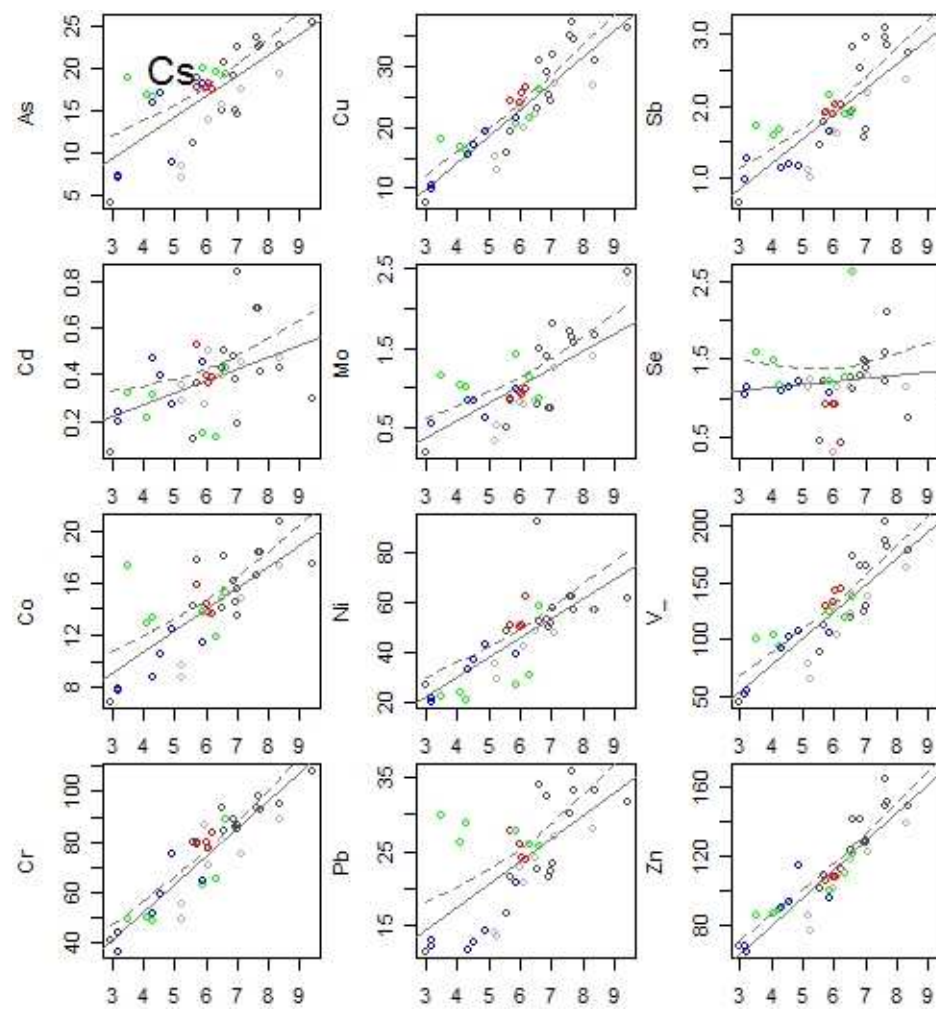
Spectres en REE pour les profils complets RMQS. Normalisation par le PAAS. (Suite)



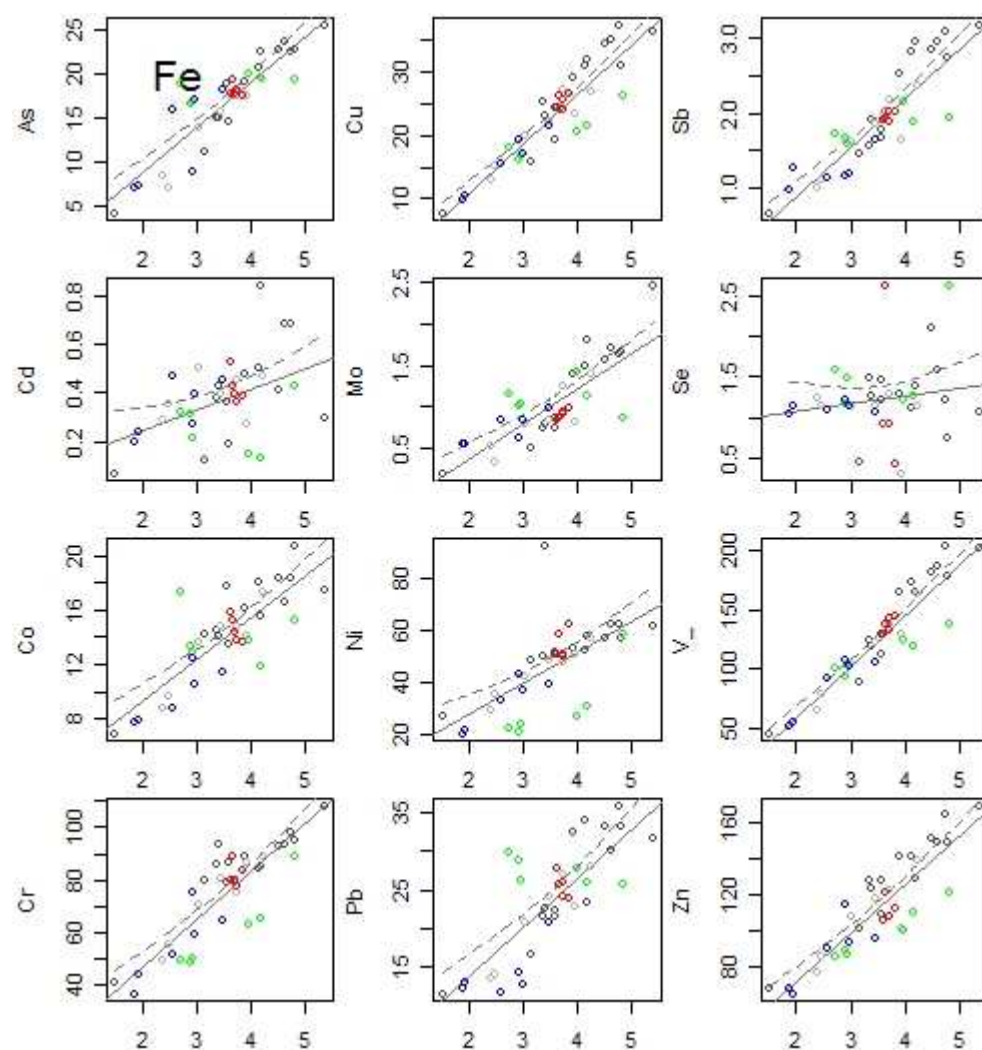
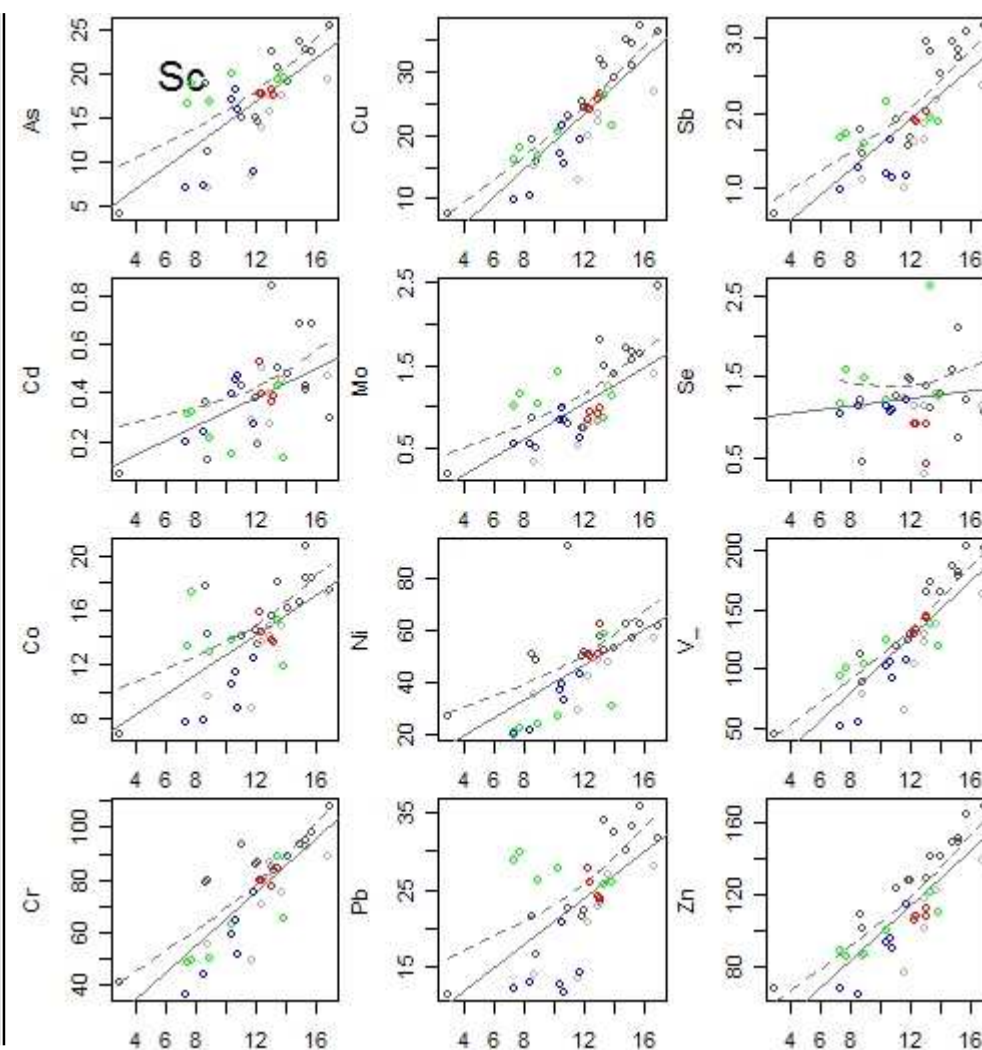
ANNEXE XI. RELATIONS ENTRE ETM ET ELEMENTS NORMALISANTS

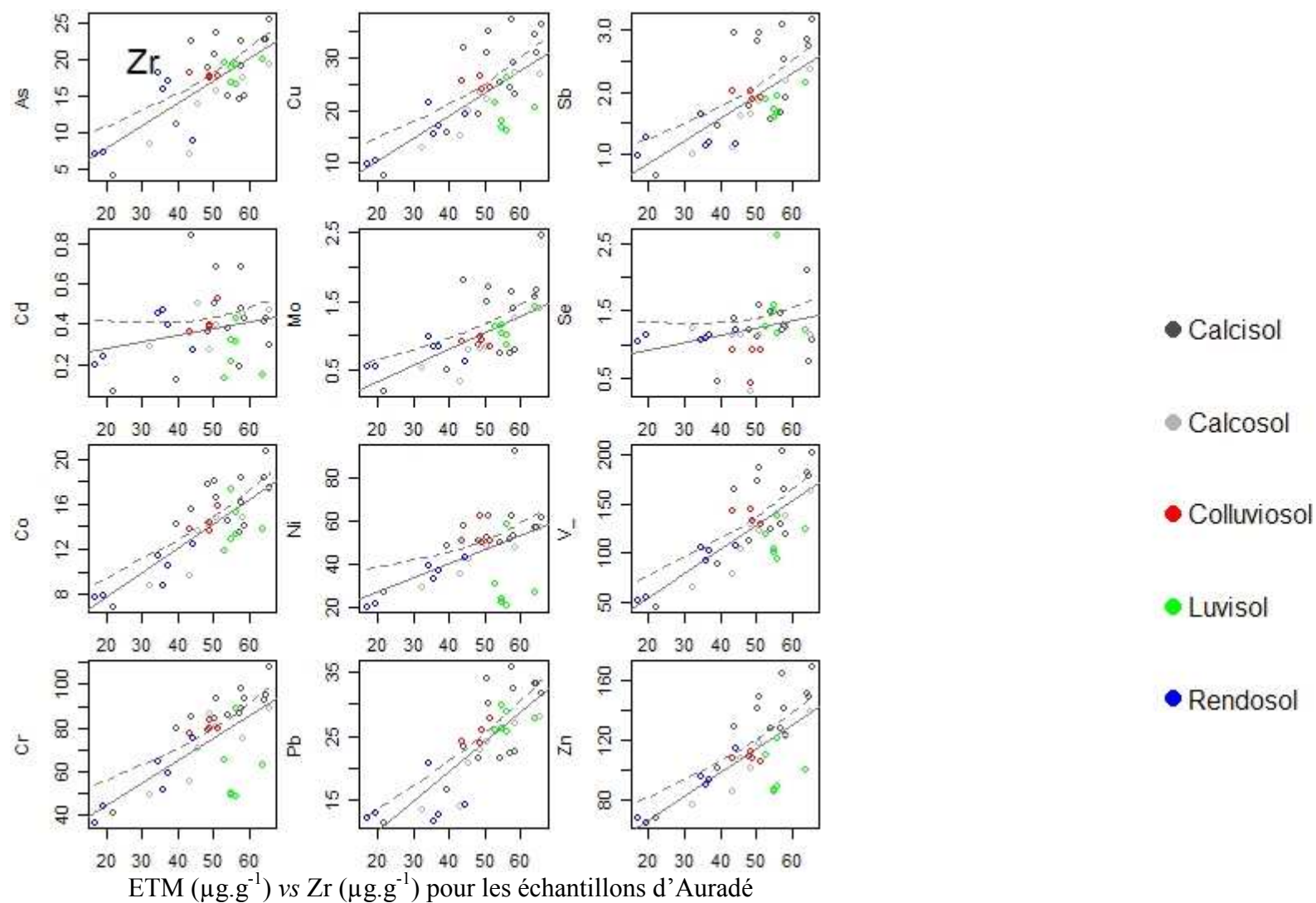


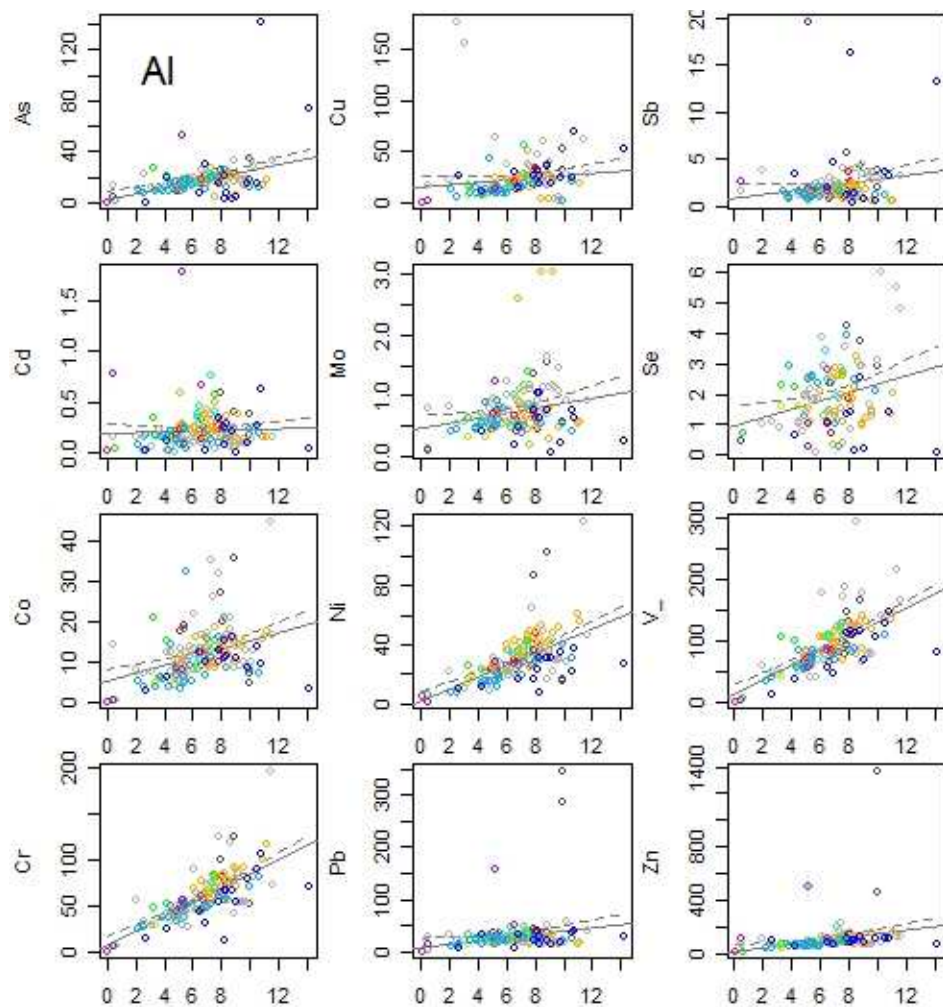
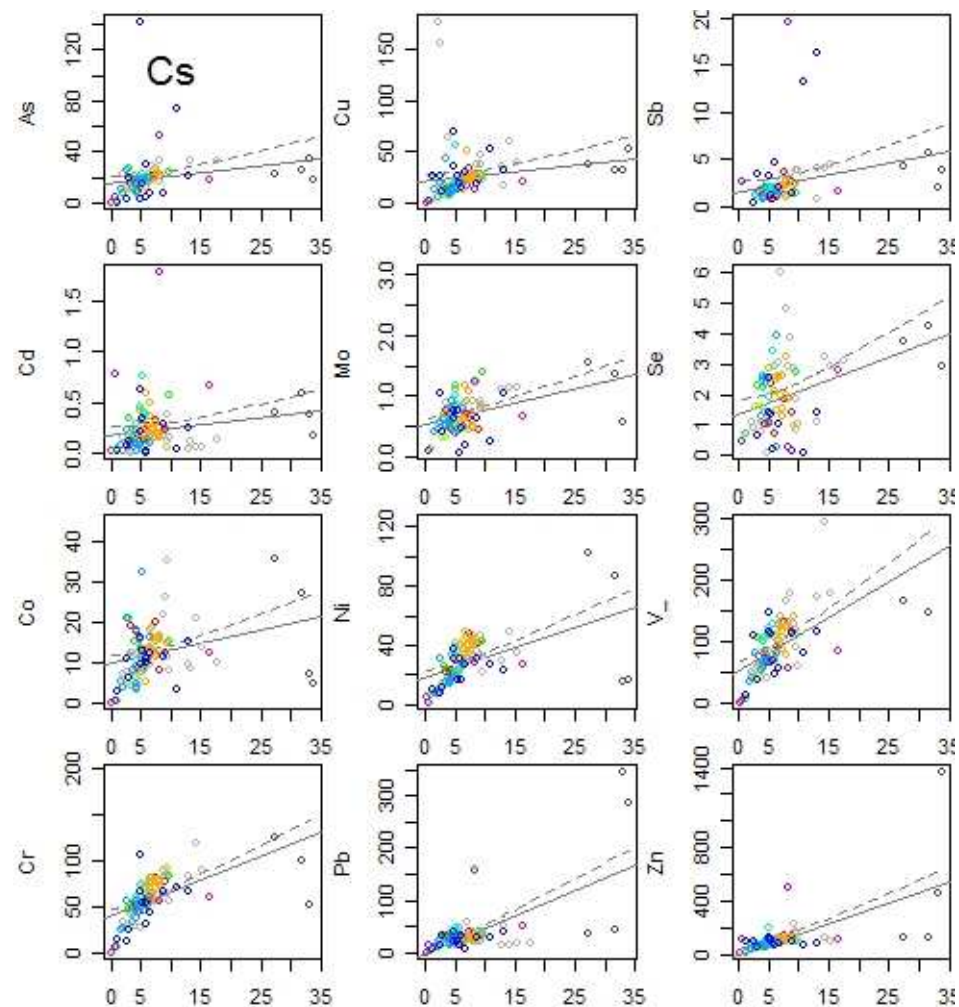
ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Al (%) pour les échantillons d'Auradé

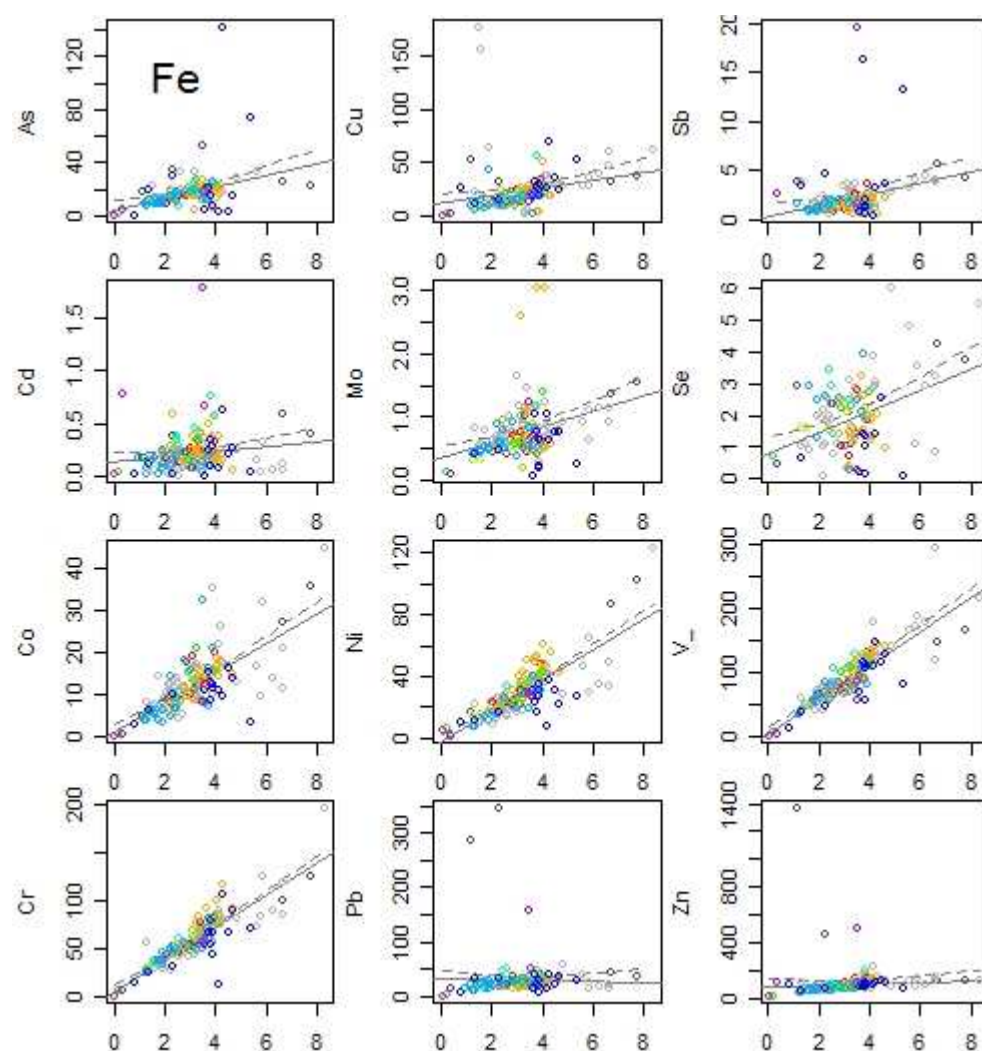
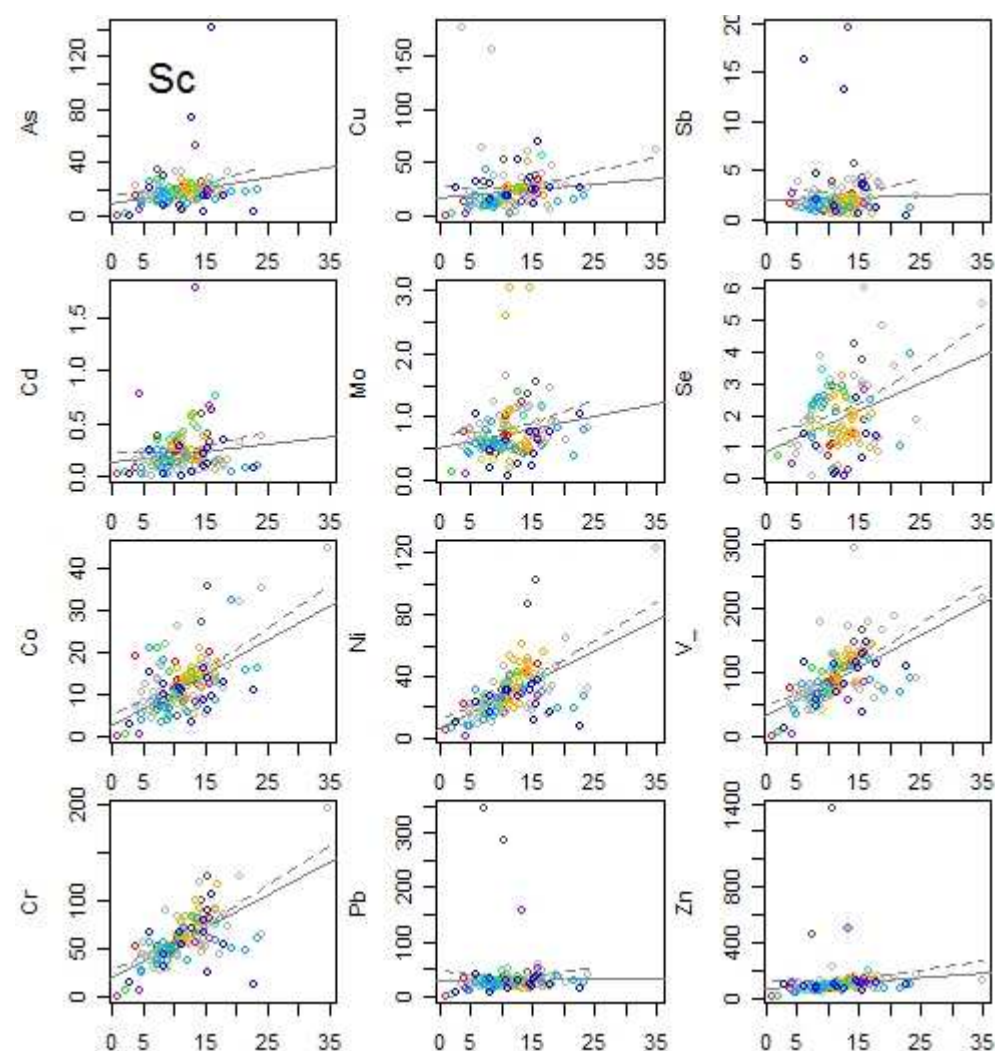


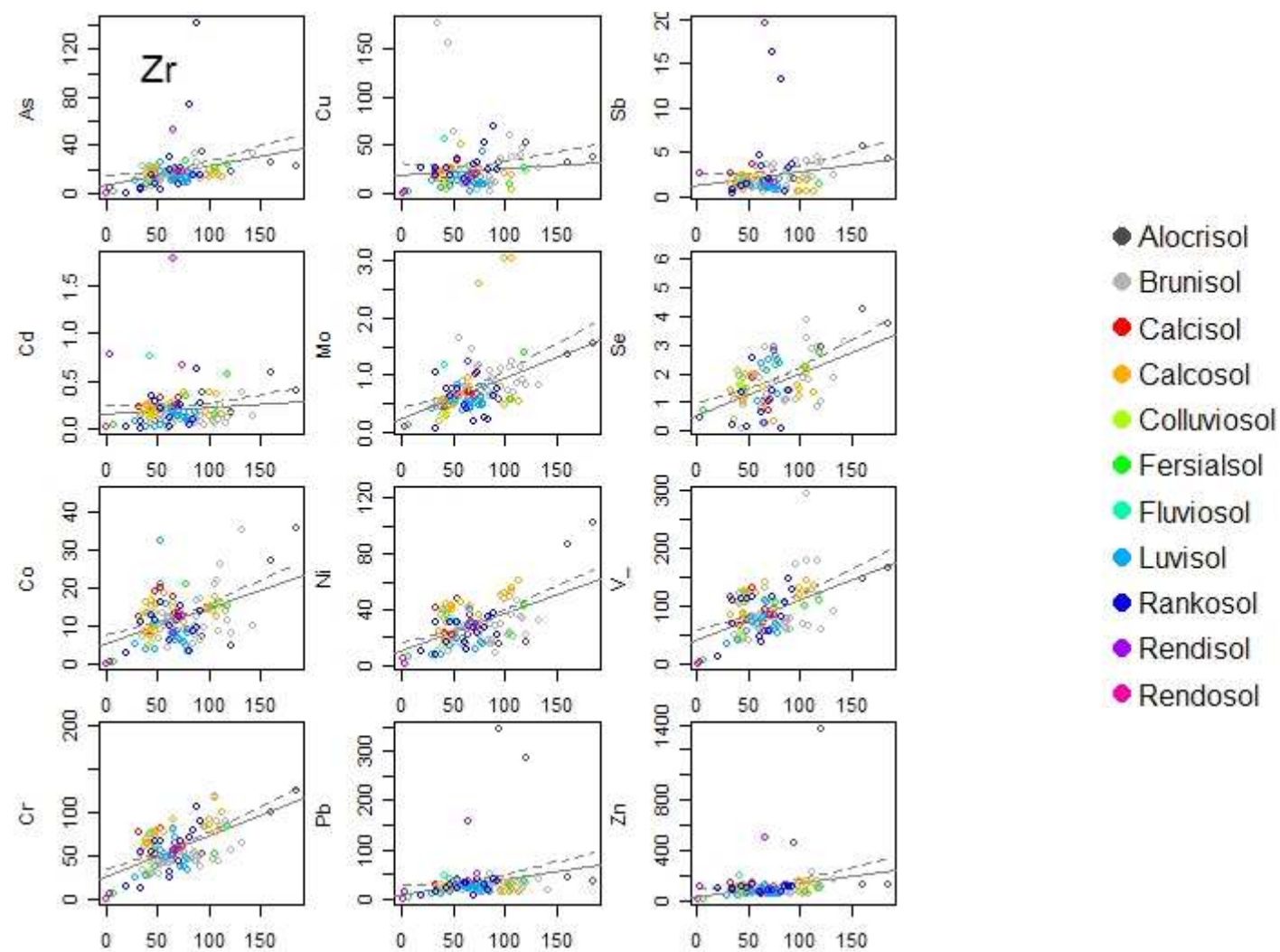
ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Cs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons d'Auradé

ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Fe (%) pour les échantillons d'AuradéETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Sc ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons d'Auradé



ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Al (%) pour les échantillons RMQSETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Cs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons RMQS

ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Fe (%) pour les échantillons RMQSETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Sc ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons RMQS



ETM ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs Zr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons RMQS

ANNEXE XII. POURCENTAGES D'ETM D'ORIGINE ANTHROPIQUE CALCULES D'APRES LES FE

ETM d'origine anthropique (%) pour les échantillons d'Auradé, d'après les FE

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
AU01-1	0	25.89	4.17	3.57	0	0	0	8.69	0.15	0	0	0
AU01-2	0	0	0	0	0	6.16	0	0	0	0	0	0
AU01-3	0	0	0	0.1	0	5.87	0	0	0	0	0	0
AU01-4	0	0	0	0	0	1.73	0	0	2.5	0	1.71	0
AU02-1	36.83	28.3	0	0	30.9	39.37	26.51	26.49	5.57	NA	18.45	27.79
AU02-2	35.97	40.74	0	4.19	23.86	41.46	62.19	32.82	22.17	NA	13.48	29.06
AU02-3	30.51	0	0	0	23.14	35.06	23.57	24.02	6.51	NA	16.05	23.59
AU02-4	46.13	45.78	6.81	1.17	4.02	43.86	38.65	37.93	11.73	NA	3.97	28.86
AU02-5	19.65	0	0	4	0	13.85	28.37	10.32	5.69	NA	0	14.44
AU03-1	42.53	46.32	0	0	0	25.59	0	26.78	16.2	0	0	0
AU03-2	51.09	47.6	0	0	0	36.11	0	6.17	10.44	1.88	0	1.73
AU03-3	47.6	38.99	0	0	0	25.49	4.28	7.31	0	0	0	0
AU04-1	20.88	0	0	0	0	39.21	0	0	0	11.63	0	0
AU04-2	38.27	0.44	12.03	8.76	5.83	47.07	2.25	20.03	17.01	0	7.33	7.61
AU04-3	37.83	0	8.11	13.8	3.57	43.68	3.5	21.98	17.55	0	10.42	3.97
AU05-1	1.13	2.62	0	15.56	4.53	0	4.79	4.76	20.7	5.28	3.91	0
AU06-1	0	0	0	26.7	0	0	12.18	3.76	0	0	0	0
AU06-2	2.55	15.3	0	0	12.74	0.86	0	7.63	3.71	21.15	0	0
AU07-1	0	0	3.13	5.89	3.21	0	0	22.61	0	0	8.44	6.72
AU07-2	0	0	14.56	5.47	0	0	0	29.36	0	0	5.97	5.54
AU07-3	0	0	0	1.16	0	0	0	10.44	0	2.12	2.3	0
AU08-1	3.01	48.56	21.49	11.23	8.9	0	10.35	24.38	8.84	39.7	10.49	7.44
AU08-2	5.9	34.44	19.9	3.86	11.32	0	6.84	17.16	6.25	57.18	6.63	3.22
AU08-3	0	37.18	24.66	0	0	0	1.59	12.89	0	0	0	0
AU09-1	32.15	76.98	55.31	26.92	22.48	36.16	15.07	47.44	28.14	48.07	21.82	21.51
AU09-2	18.1	59.83	34.87	16.3	10.15	22	7.38	29.29	15.87	40.05	18.38	9.61
AU10-1	30.33	25.6	30.95	0	2.76	48.19	0	40.25	30.84	0	12.54	7.53
AU10-2	20.72	0	8.22	0	0	49.14	0	16.7	26.54	0	9.22	0
Moyenne	18.61	20.52	8.722	5.31	5.979	20.03	8.84	17.47	9.158	9.872	6.111	7.094

ETM d'origine anthropique (%) pour les échantillons du RMQS, d'après les FE

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
1666-1	19.42	NA	13.54	0.00	0.00	46.52	0.00	NA	0.00	NA	0.00	11.26
1666-2	8.58	NA	22.35	0.00	0.00	27.88	23.00	NA	0.00	NA	0.00	0.00
1666-3	0.00	NA	4.28	0.00	0.00	0.00	21.32	NA	0.00	NA	0.00	0.00
1666-4	0.55	NA	29.70	0.00	0.00	2.17	21.32	NA	0.00	NA	0.00	0.00
1708-1	65.51	56.68	0.00	0.00	0.00	NA	0.00	0.00	NA	NA	32.93	0.00
1751-1	11.67	NA	0.00	0.00	35.55	64.36	0.00	NA	44.87	NA	0.00	3.69
1751-2	0.00	NA	1.93	0.00	NA	35.91	12.05	NA	25.09	NA	0.00	0.00
1751-3	0.00	NA	0.00	0.00	NA	0.00	7.99	NA	0.35	NA	0.00	14.42
1751-4	0.00	NA	0.00	0.00	NA	0.00	13.25	NA	0.24	NA	0.12	0.00
1752-1	77.31	47.56	22.03	76.70	9.08	0.00	58.72	0.00	66.79	NA	11.25	25.61
1754-1	42.82	97.32	71.90	46.55	39.37	58.36	42.51	65.09	0.00	96.60	55.51	49.08
1755-1	58.19	56.64	0.00	NA	0.00	NA	0.00	18.80	0.00	NA	NA	0.00
1789-1	40.23	64.07	18.17	0.00	39.16	34.34	0.00	38.27	NA	21.91	0.00	0.00
1790-1	43.57	33.57	0.00	0.00	0.66	0.00	0.00	57.62	NA	0.00	0.00	0.00
1791-1	5.20	NA	1.34	0.00	41.13	11.18	1.05	NA	8.17	NA	0.00	21.01
1791-2	0.00	NA	0.00	0.00	0.00	0.00	17.10	NA	0.21	NA	1.77	2.35
1798-1	25.95	23.33	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00	0.00	35.50	0.00	3.78	11.62
1837-1	63.33	NA	20.31	36.20	7.49	81.10	0.00	68.31	88.21	0.00	52.36	6.91
1875-1	NA	60.09	1.76	NA	29.94	NA	4.38	8.31	7.06	NA	NA	15.59
1879-1	37.89	22.08	5.80	NA	NA	NA	NA	74.01	NA	NA	NA	NA
1880-1	NA	NA	0.00	NA	54.61	NA	NA	NA	40.56	NA	NA	NA
1882-1	19.11	95.80	0.00	10.26	0.00	82.19	0.00	24.98	47.01	0.00	34.26	2.75
1884-1	0.00	0.00	24.90	0.00	11.57	0.00	48.63	5.34	0.00	0.00	32.41	0.00
1919-1	NA	8.27	12.48	NA	21.72	NA	0.00	38.87	24.50	0.00	NA	0.00
1923-1	0.00	57.03	4.61	18.91	82.45	0.00	4.35	17.09	0.00	NA	14.28	20.70
1925-1	0.00	91.05	6.61	26.04	16.30	0.00	15.11	47.01	19.81	NA	25.21	19.71
1928-1	NA	NA	0.41	0.00	0.00	NA	0.00	NA	NA	NA	19.29	37.59
1961-1	54.76	95.88	65.85	29.62	97.24	0.95	17.65	41.49	NA	NA	24.66	50.15
1961-2	0.00	88.22	65.69	9.83	96.59	0.00	14.99	29.21	NA	NA	13.10	32.05
1961-3	0.00	55.32	70.20	15.08	24.50	0.00	11.97	22.65	NA	NA	7.86	10.98
1961-4	0.00	NA	46.80	6.34	7.48	0.00	6.34	0.00	0.00	NA	2.59	6.43
1962-1	47.48	83.81	50.43	0.00	55.97	20.30	0.00	45.50	NA	NA	0.00	1.43
1962-2	7.29	16.02	33.43	0.00	0.00	0.00	0.00	33.38	NA	NA	0.00	2.96
1962-3	45.79	0.00	77.63	0.00	0.00	25.00	0.00	51.44	NA	NA	0.00	0.00
1964-1	24.69	41.08	0.00	0.00	0.00	25.06	0.00	26.79	0.00	NA	0.00	0.00
1966-1	0.00	NA	39.86	8.23	13.94	0.00	NA	NA	11.27	NA	NA	6.23
1968-1	0.00	35.46	22.65	8.43	75.53	0.00	0.00	46.38	23.48	87.51	9.87	17.88
1969-1	NA	0.00	30.70	NA	0.00	NA	8.56	21.27	8.69	0.00	NA	0.00
1971-1	0.00	21.05	0.00	0.00	22.25	0.00	0.00	20.98	17.93	NA	2.02	8.21
1973-1	0.00	NA	0.00	25.90	24.10	0.00	0.00	NA	2.64	NA	24.52	20.59
1973-2	0.00	NA	0.00	26.04	NA	0.00	35.98	NA	0.00	NA	22.09	14.42
1973-3	0.00	NA	6.38	24.64	NA	0.00	35.93	NA	0.00	NA	20.94	14.70
1973-4	0.00	NA	1.99	8.56	NA	0.00	34.41	NA	0.00	NA	7.39	0.00
2009-1	0.00	55.71	0.00	3.49	21.54	0.00	8.48	0.00	11.40	NA	2.32	4.48
2012-1	NA	NA	29.09	NA	10.21	NA	0.00	NA	0.00	NA	NA	NA
2014-1	NA	NA	0.00	NA	45.22	NA	NA	NA	44.51	NA	NA	19.59
2019-1	NA	86.10	69.31	33.67	32.53	0.00	41.67	63.72	0.00	81.14	31.60	51.13
2019-2	NA	22.98	25.96	0.00	3.20	0.00	7.87	20.91	0.10	55.55	0.00	4.03
2019-3	NA	18.23	48.00	19.54	32.84	0.00	29.63	0.00	0.00	62.63	33.58	20.36
2020-1	0.00	NA	24.99	0.00	0.00	69.09	0.00	NA	79.51	NA	0.00	0.00
2056-1	NA	42.27	29.43	0.00	20.06	0.00	1.63	45.53	15.39	37.93	0.33	0.00
2057-1	NA	15.01	11.00	3.02	58.99	0.00	0.68	32.92	1.98	3.60	1.65	0.00

2059-1	NA	0.00	0.00	2.22	5.94	NA	8.68	0.00	12.34	0.00	1.37	0.00
2062-1	61.75	NA	16.42	0.00	0.00	55.44	2.88	NA	51.80	NA	14.18	0.00
2062-2	72.87	NA	0.00	0.00	NA	57.80	18.62	NA	41.77	NA	12.00	0.00
2062-3	77.83	NA	3.57	0.00	NA	70.57	18.76	NA	44.15	NA	14.97	0.00
2062-4	12.73	NA	0.00	0.00	0.00	23.65	18.52	NA	0.16	NA	3.58	0.82
2063-1	0.00	NA	41.10	0.00	0.00	10.95	0.00	NA	32.19	NA	8.72	23.10
2063-2	0.00	NA	28.96	0.00	NA	20.84	17.22	NA	15.30	NA	8.37	0.00
2063-3	0.00	NA	20.09	0.00	NA	19.54	2.07	NA	0.00	NA	0.00	0.00
2063-4	0.00	NA	11.92	0.00	0.00	17.94	24.38	NA	0.00	NA	0.00	0.00
2065-1	NA	70.35	80.72	24.12	0.00	0.00	39.79	47.18	3.14	53.61	22.70	48.14
2065-2	NA	56.88	71.66	36.19	21.64	0.51	53.83	31.59	0.00	71.69	41.10	57.00
2065-3	NA	25.42	71.99	69.61	57.94	0.00	68.97	33.58	80.52	19.15	59.75	71.58
2102-1	NA	79.50	34.67	1.09	12.45	15.23	16.32	24.50	20.33	43.52	7.82	17.87
2103-1	0.00	41.22	0.00	0.00	11.52	11.65	0.34	21.18	7.63	NA	0.00	5.74
2103-2	0.00	0.33	3.85	0.00	0.00	0.00	9.70	10.42	3.78	NA	1.12	0.00
2103-3	5.43	4.17	5.44	0.00	0.00	8.88	8.29	6.80	1.56	NA	0.27	11.52
2103-4	0.00	0.00	2.52	0.00	2.03	0.00	10.32	0.00	0.00	NA	3.25	0.00
2104-1	18.11	38.04	4.17	0.00	8.98	14.32	0.00	11.33	2.13	35.31	0.43	0.00
2107-1	NA	39.33	0.00	0.78	36.23	NA	0.00	11.90	2.81	NA	4.14	15.45
2110-1	NA	NA	0.00	NA	0.00	NA	NA	NA	0.00	NA	NA	0.00
2111-1	1.14	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	0.00	45.90	NA	NA	0.00	0.00
2146-1	NA	NA	0.00	13.00	14.17	NA	0.00	NA	3.13	NA	22.38	1.25
2150-1	NA	22.65	16.18	0.00	7.41	NA	0.00	14.59	9.24	NA	0.00	0.00
2151-1	1.92	NA	1.61	9.53	25.34	0.00	16.32	NA	22.22	NA	8.31	9.42
2151-2	0.00	NA	12.62	15.97	NA	0.00	40.80	NA	18.99	NA	14.17	6.99
2151-3	0.00	NA	22.59	10.22	NA	0.00	39.30	NA	20.91	NA	13.53	1.18
2151-4	0.00	NA	13.36	14.74	NA	0.00	40.84	NA	19.89	NA	18.69	3.41
2151-5	0.00	NA	9.71	19.08	NA	0.00	41.71	NA	14.73	NA	22.94	8.48
2151-6	0.00	NA	9.13	17.17	NA	0.00	42.98	NA	6.02	NA	20.51	27.27
2152-1	NA	0.00	3.25	NA	9.45	NA	5.91	NA	NA	NA	NA	0.00
2153-1	10.41	40.95	2.80	8.52	29.47	0.00	9.13	14.42	NA	22.37	1.54	0.00
2186-1	NA	NA	45.67	NA	39.97	NA	NA	NA	35.82	NA	NA	28.39
2189-1	73.09	56.58	0.00	0.00	54.66	56.51	0.00	3.26	0.00	15.27	0.00	25.89
2191-1	0.00	0.00	0.00	11.82	3.78	0.00	0.00	0.00	NA	NA	8.30	8.37
2219-1	NA	42.13	0.00	21.09	14.73	NA	0.00	38.98	4.09	30.60	0.00	0.00
2226-1	0.00	63.84	35.12	0.00	6.72	2.87	0.00	32.74	NA	11.55	0.00	4.57
2226-2	12.98	6.49	0.00	0.00	0.00	12.16	0.00	0.00	NA	0.00	0.00	0.00
2227-1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2248-1	NA	39.29	0.00	3.57	33.78	NA	9.54	2.48	0.00	0.00	3.99	7.47
Moyenne	16.12	39.56	17.56	9.06	19.29	14.06	13.24	25.32	15.07	27.78	10.59	10.48

ANNEXE XIII. POURCENTAGES D'ETM D'ORIGINE ANTHROPIQUE CALCULES D'APRES LES REGRESSIONS LINEAIRES SIMPLES AVEC UN MAJEUR

ETM d'origine anthropique (%) pour les échantillons d'Auradé, d'après d'après la modélisation du fond géochimique basé sur la régression linéaire avec un élément majeur dans les horizons profonds.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
AU01-1	0,61	30,9	10,56	10,6	3,93		0 13,52	11,1	2,92		0 0,23	0
AU01-2	0	3,13	0	7,65	0	0	7,7	2,18	0	0	0	0
AU01-3	0	0	0	8,2	4,82	0	19,85	0	0	0	3,77	0
AU01-4	0	0	0	4,46	4,79	0	0,85	0	2,71	0	6,54	0
AU01-5	7,33	10,61	6,84	19,47	9,97	0	21,71	2,37	2,92	52,42	5,44	10,77
AU02-1	0	1,81	8,04	5,31	15,67	0	9,77	0	0	15,56	6,6	2,61
AU02-2	0	10,04	4,31	16,69	6,78	0	50,24	0	0	0,05	0,5	4,26
AU02-3	0	0	0	0,13	4,68	0	0	0	0	16,71	1,9	0
AU02-4	6,94	0	21,21	12	0	0	0	0	0	0	0	3,78
AU02-5	0	0	10,38	3,23	0	0	0	0	0	0	0	0
AU02-6	0	0	0	0	17,88	0	0	13,37	0	NA	32,12	0
AU03-1	6,6	1,61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AU03-2	20,16	15,07	0	4,28	3,57	18,67	0	0	2,91	0	12,92	19,04
AU03-3	14,66	0	0	11,39	0	0	0	0	0	0	3,71	17,71
AU03-4	0	0	4,34	16,69	8,31	0	0	0	0	1,32	10,1	18,12
AU04-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AU04-2	0	20,4	9,41	0,98	6,4	0	0	0,13	0	0	3,14	2,11
AU04-3	0	0	8,12	1,66	0,66	0	0	2,05	0	0	2,08	0
AU04-4	0	0	0	0	7,41	0	0	0	0	0	4,45	0
AU05-1	0	2,7	0	0	6,5	19,29	0	0	9,06	0	8,34	0
AU05-2	0	0	0	0	3,83	24,67	0	0	0	0	6,88	0
AU06-1	0	0	0	11,55	0	0	6,97	0	0	0	0	0
AU06-2	0	0	2,66	0	10,27	8,61	0	5,21	0	5,68	3,13	0
AU06-3	0	0	7,3	0	0	4,92	0	0	0	0	4,54	0
AU07-1	0	18,63	3,59	0	13,02	6,31	0	9	10,56	4,14	11,92	8,3
AU07-2	1,79	10,13	12,83	0	11,58	13,08	0	16,89	16,9	0	12,42	6,97
AU07-3	4,07	19,29	0	0	10,58	13,57	0,09	0	9,3	25,76	6,59	1,45
AU07-4	9,02	34,81	0	1,48	12,25	27,35	0	0	23,1	16,23	6,57	1,46
AU08-1	0	4,83	7,12	3,07	11,33	13,35	0	17,67	6,87	5,51	14,26	7,06
AU08-2	3,11	0	7,73	0	11,15	8,75	0	6,8	5,57	43,04	7,33	2,98
AU08-3	0	0	14,16	0	0	6,63	0	0,79	0	0	0	0
AU08-4	0	0	0	0	0	28,16	0	0	0,72	0	0	0
AU09-1	29,01	56,41	34,48	0	10,45	35,96	0	37,94	33,84	13,21	12,89	13,63
AU09-2	14,4	10,49	6,35	0	0	19,4	0	23,42	11,1	8,86	6,1	0,92
AU09-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AU10-1	14,49	60,64	10,5	0	0	19,78	0,94	31,58	18,84	0	0	4,95
AU10-2	3,09	0	0	0	0	13,33	7,97	2,09	9,63	0	0	0
AU10-3	0	54,73	0	8,63	0	0	53,33	0	0	49,02	0	0

ETM d'origine anthropique (%) pour les échantillons du RMQS, d'après la modélisation du fond géochimique basé sur la régression linéaire avec un élément majeur dans les horizons profonds, les échantillons sont regroupés par type de sol.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
1666-1	0	0,02	0	0	7,63	0,77	0	0	1,2	NA	0	0
1666-2	0	0	0	0	0	0,57	0	0	1,24	0	0	0
1666-3	0	0	0	0	0	0,17	0	0	0,52	0	0	0
1666-4	0	0	3,04	0	0	0,24	0	0	0,86	0	0	0
1666-5	0	0,03	0	0	8,68	0,24	0	0	1,33	NA	0	0
1708-1	0	0,1	3,23	19,62	7,96	0,22	16,37	4,21	NA	2,54	27,38	99,84
1708-2	0,34	0,01	0	1,03	9,95	NA	0	0	NA	NA	0	0
1751-1	0	0	1,63	3,63	0	0,04	2,16	0	0	0	3,87	16,89
1751-2	0	0	2,3	3,12	NA	0,03	14,43	0	0	0	9,95	9,57
1751-3	1,28	0	1,76	0	NA	0,37	12,76	0	0	0	7,71	37,63
1751-4	1,08	0	0,98	0	NA	0,46	16,84	0	0	0	9,39	4,93
1751-5	5,23	0	1,91	6,39	0	0,39	9,01	1,91	0	0,01	8,31	22,66
1752-1	0	0,23	2,49	11,74	0	0	5,34	4,22	0	1,34	36,12	50,75
1752-2	0	0,04	0,73	0	0	0	0,31	0	0	NA	26,22	9
1754-1	108,7	0,44	5,15	48,23	36,18	0,44	20,09	17,06	0	0,95	61,83	54,69
1754-3	21,83	0	0	0	12,59	0	1,78	2,52	4,1	0,1	0	0
1755-1	18,05	0,11	0	9,11	0	0,08	0	225,38	0	NA	NA	0
1755-4	2,19	0	0,6	NA	14,57	NA	3,87	166,96	1,54	1,08	NA	844,8
1789-1	10,3	0,06	6,79	0	7,43	0	0	9,44	NA	0	50,96	0
1789-5	5,41	0	2,78	0	0	0	0	0	NA	0,02	26,82	0
1790-1	8,86	0,29	0	12,37	0	0,55	0	0	0	0	0	0
1790-2	0	0	0,75	0	1,38	0,03	5,53	1,84	NA	0	0,61	15,07
1791-1	0	0	0,05	0	7,67	1,56	3,99	8,27	0	0	5,78	0
1791-2	0	0	0	0	0	1,68	12,06	6,42	0	0	6,81	0
1791-3	0	0	0	0	0	1,4	2,78	2,78	0	0	3,12	0
1798-1	9,75	0,16	0	0	2,29	0	4,81	0	1,6	0	8,64	0
1798-3	5,89	0	1,02	0	3,99	0	7,02	0	0,11	0	9,06	0
1837-1	1,93	0,12	8,01	21,99	4,67	0,8	0,64	22,68	9,72	1,26	41,44	50,66
1837-2	0	NA	1,11	8,52	6,7	0,05	1,49	0	1,95	0,09	0	0
1875-1	3,69	0,04	0,41	NA	0	0,1	0	0,26	0,24	NA	NA	0
1875-4	4,11	0,04	0	0	0	0,2	0	2,69	0,47	1,24	0	0
1879-1	7,53	0,03	0	NA	5,02	NA	NA	23,57	0	NA	NA	NA
1879-4	5,48	0,05	2,22	NA	NA	NA	NA	1,02	NA	0	NA	NA
1880-1	0	0,04	0	NA	3,34	NA	NA	0,31	0,1	NA	NA	NA
1880-4	2,74	NA	0,53	NA	0	0,04	NA	1,37	0,46	0	NA	0
1882-1	0	0,14	3,1	20,63	0	0,36	11,8	9,23	0	0,11	36,65	54,98
1882-3	0	0	0,04	6	0	0	7,13	0	0	0	0	12,32
1884-1	37,32	1,43	0	0	0	0,47	0	105,27	16,31	0	0	274,5
1884-2	1,77	0,52	0	0	1,2	0	0	12,29	0,3	0	0	108,27
1919-1	0,36	0,13	0	0,12	0	0	0	0	0	0,33	0	0
1919-4	0	0,08	0	NA	0	NA	0	0	0	0,91	NA	0
1923-1	0	0,11	0	0	58,02	0	0	0	0,13	NA	0	6,97
1923-4	1,25	0	0	0	4,55	0	0	0	0,53	0	0	0
1925-1	18,77	0,02	2,19	2,52	0	0,04	0	19,78	0	0,66	5,89	0
1925-2	18,89	0	3,95	0	0	0,17	0	16,94	0	NA	0	0
1928-1	NA	0,02	0	2,43	0	0	0	0	NA	1,58	39,13	25,92
1928-4	NA	NA	6,04	13,48	4,57	NA	12,96	NA	NA	1,03	5,9	0
1961-1	12,14	0,06	0	5,61	174,57	0	3,9	0	NA	1,09	7,2	8,49
1961-2	1,03	0	0	0	151,69	0	2,96	0	NA	0,88	1,08	0

1961-3	0,51	0	0	8,82	1,1	0	4,83	5,8	NA	NA	0	0
1961-4	1,19	NA	0,97	10,99	0	0	5,56	2,95	0	0,79	0	0
1961-5	1,52	0	0	8,29	0	0	4,79	1,32	0	NA	0	0
1962-1	0	0	0	0	6,51	0	0	0	NA	NA	0	11,06
1962-2	0	0	0	0	0	0	0	0	NA	NA	0	8,93
1962-3	0	0	17,2	8,72	0	0,17	0	11,58	NA	NA	11,5	6,71
1962-4	0	0	0	0	0	0	0,28	0	NA	NA	0	0,88
1964-1	0	0,18	0	4,55	2,33	0,05	1,27	0	0,2	0	1,75	0
1964-6	0	0,02	0,67	1,13	1,69	0,07	3,24	0	0	NA	3,81	4,72
1966-1	0	0,05	0	0	1,62	0	NA	0,57	0	1,31	NA	3,84
1966-5	0	0	0	0	0,16	0	0	0	0	0	0	1,05
1968-1	0	0	0	0	34,26	0	0,83	3,01	0,25	0,36	0	9,46
1968-3	2,61	0	0	0	1,85	0	2,69	2,65	0,45	0	0	7,18
1969-1	10,7	0,03	0	0	7,91	0,2	0	6,22	0	0,82	0	16,6
1969-4	0	0,18	0	NA	9,09	0,15	0	0	0	0,38	NA	8,16
1971-1	1,35	0,07	0	0	2,88	0	1,11	0	0	0	0	0
1971-4	0,47	0	0	0	0	0,03	0,11	0	0	NA	0	0
1973-1	0	0,03	0	0	3,26	0	0	1,09	0,24	NA	5,02	0
1973-2	0	0	0	0	NA	0	2,65	1,66	0,19	1,37	4,43	0
1973-3	0	0	0	0	NA	0	3,25	3,5	0,15	1,22	3,98	0
1973-4	1,71	0	1,4	0	NA	0	5,57	3,72	0,24	0	0	0
1973-5	6,02	0	1,66	0	0	0	0	5,9	0,73	NA	0	0
2009-1	0	0,14	1,84	4,82	2,62	0,01	1,4	6,21	0	0	5,13	4,94
2009-4	0	0	3,63	4,88	0	0,09	0	4,25	0	NA	6,17	2,98
2012-1	0	0,09	3,1	0	0,77	0	0	0	0	0,8	0	0
2012-4	NA	0,09	0,27	NA	0	NA	1,84	NA	0	NA	NA	NA
2014-1	0	0,02	0	NA	7,19	0	NA	2,97	0	NA	NA	5,34
2014-5	4,87	0	6,64	2,02	0,4	0,24	0	2,2	0,14	1,79	6,94	6,5
2019-1	NA	0,04	3,18	38,44	14,07	0,3	15,55	0	0,02	3,09	71,3	38,04
2019-2	NA	0	5,32	29,58	0	0,25	8,36	0	0,68	0,12	17,65	0
2019-3	NA	0	13,46	61,06	17,45	0,24	23,36	0	0,16	0,71	126,39	1,8
2019-4	NA	0	4,26	28,3	0	0,2	6,1	0	0,58	0	23,12	0
2020-1	0	0,07	8,1	32	0	0,44	2,94	15,36	0	NA	35,71	83,89
2020-2	0	0,02	0	26,45	0	0	10,35	0	0	NA	29,8	17,98
2056-1	NA	0,15	2,97	13,04	13,86	0	11,02	9,68	1,71	0,39	31,79	35,48
2056-4	NA	0,04	0	7,43	3,44	0	3,48	0,39	0,77	0	12,79	26,26
2057-1	NA	0	3,73	4,02	29,65	0	1,52	4,28	0,15	0,28	0	12,05
2057-6	NA	0	1,92	4,24	0	0	2,72	0	0,26	0	3,86	8,03
2059-1	0	0,14	0,35	7,87	6,18	0,1	9,08	1,76	0,23	0,61	14,88	22,08
2059-5	0	0,04	1,64	5,31	3,66	0	4,96	0	0	0,74	13,95	20,16
2062-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	NA	0	0
2062-2	5,32	0,08	0	0	NA	0,2	0	0	0,18	0	0	0
2062-3	7,28	0,08	0	0	NA	0,23	0	0	0,09	0	0	0
2062-4	0	0	0	0	0	0,23	0	2,67	0,06	0	0	7,18
2062-5	0	0,06	0	0	0	0	0	0,6	0	0	0	0,3
2063-1	0	0,12	0	0	0,49	0	0	0,01	0	NA	0	17,09
2063-2	0	0,06	0	0	NA	0	5,73	0,31	0	0,55	0	0,73
2063-3	0	0,02	0	0	NA	0	2,26	3,25	0	0,73	0	0
2063-4	0	0,13	1,07	7,42	0	0,02	11,53	2,52	0	0,29	13,58	0
2063-5	0	0,1	0,56	5,94	0,88	0	1,71	3,36	0	NA	2,24	0
2065-1	NA	0,09	0	0	4,32	0,09	0	0,63	0	0,17	0	89,37
2065-2	NA	0	0	0	13,14	0,02	0	0	0	1,14	20,52	138,02
2065-3	NA	0,1	5,42	15,43	20,45	0	7,98	22,03	2,54	1,06	21,6	59,12
2065-4	NA	0,04	4,54	0	2,75	0,06	0	0	0	0	0	31,96

2102-1	NA	0,02	4,57	5,05	2,9	0	2,07	1,96	0	0	9,03	20,94
2102-4	NA	0	0	3,49	2,84	0	0	4,67	0,53	0	0	11,8
2103-1	1,31	0	1,14	0	4,97	0	0	1,88	0,48	NA	0	10,46
2103-2	2,19	0	1,63	0	1,82	0	0,75	0,4	0,51	0,12	0,89	4,5
2103-3	3,38	0,02	1,84	0	2,06	0	0	0,6	0,52	0,45	0	23,26
2103-4	3,23	0,01	1,38	0	3,77	0	0,78	0	0,45	0,59	2,5	3,11
2103-5	4,48	0,02	0,92	0	3,64	0	0	0	0,55	NA	0	8,3
2104-1	0	0	2,66	11,05	4,98	0	7,79	0	0	0,31	14,01	6,96
2104-4	0,07	0	2,09	13,02	3,21	0	9,36	0	0	0	13,2	5,84
2107-1	0,39	0,01	0	0	5,29	NA	0	5,59	0,91	NA	0	0
2107-4	2,07	0	0	0	0	0	0	0,02	0,11	0	0	0
2110-1	1,6	0,01	0	NA	0	0	NA	1,48	0,25	NA	0	2,29
2110-5	0,37	NA	0	NA	2,5	NA	NA	1,5	0	NA	NA	0
2111-1	3,01	0,35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2111-2	0	0	0,35	0	0,6	NA	5,01	0,36	NA	NA	2,23	14,23
2146-1	0	0,02	0	0	2,91	0,19	0	0	0,01	NA	0	10,64
2146-3	0	0,01	0	0	1,01	0,2	0	1,87	0,38	0,4	0,6	15,57
2150-1	1,68	0,19	0	2,74	0	0,33	0	0	0	0	0	0
2150-4	0,15	0,13	0	8	0	0,13	0	0	0	NA	0	0
2151-1	0	0,12	0	0	3,85	0	0	0	0	NA	10,74	6,46
2151-2	0	0,14	0	0	NA	0	2,52	0	0	1,46	17,03	6,45
2151-3	0	0,08	0	0	NA	0	3,8	4,64	0	1,85	15,48	0,87
2151-4	0	0,05	0	0	NA	0	1,84	0,82	0	1,88	17,24	0
2151-5	0	0,04	0	0	NA	0	0,89	0	0	1,96	19,74	0
2151-6	0	0,05	0	0	NA	0	1,14	0	0	1,91	20,2	19,44
2151-7	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	NA	6,16	5,1
2152-1	8,29	0	0	0	2,6	NA	0	8,62	0	1,64	0	0
2152-3	2,21	0	0	NA	0	NA	0	NA	NA	NA	NA	0
2153-1	0	0	0	2,38	0	0	0	0	NA	0	0	0
2153-4	0	0	0	1,11	0	0	0	0	NA	0,01	0	0
2186-1	8,32	0	0	NA	11,44	0	NA	0	0,04	NA	NA	10,05
2186-4	0	0	0	9,6	2,69	0,06	4,68	0,64	0	NA	13,12	2,76
2189-1	6,5	0,49	0	7,62	30,2	0,36	0	0	0	0	0	0
2189-5	0	0,03	0	13,43	0	0,01	3,37	0	0	0	0	0
2191-1	2	0	5,34	0	0	0	0	6,53	NA	0	0	0
2191-4	1,27	0	0	2,6	0	0,05	0	0	0	NA	3,19	0
2219-1	0,07	0,14	0,9	27,09	0	0	4,51	2,47	0	2,37	17,37	0
2219-4	1,66	0,02	0	23,82	0	0,01	26,63	3,41	0	0,2	21,24	16,09
2226-1	0,34	0,04	0	6,87	0,76	0	2,73	4,93	0	1,07	0	4,92
2226-2	0,51	0,01	0,29	11,22	0	0	3,02	5,4	NA	0,77	0,89	0,91
2226-3	0,48	0	0,05	6,33	0,26	0	3,38	7,48	NA	1,03	3,47	1,33
2227-1	NA	0,07	NA	NA	NA	NA	NA	0	NA	NA	NA	NA
2227-5	0	0	0	3,25	0	0	0,49	0	0	0	1	0
2248-1	0	0,12	0	0	3,58	0	0	0	0	0,24	21,18	37,13
2248-4	0	0	0	0	0	0	0	1,87	0	0,48	16,01	27,95

ANNEXE XIV. PUBLICATION : DISTRIBUTION ET ORIGINE DU PLOMB

T. Bur, J. L. Probst, M. N'guessan, A. Probst (soumis à Applied Geochemistry).
Distribution and origin of Pb in stream sediments from small agricultural catchments draining
Miocene molassic deposits (SW, France).

Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France)

T. Bur^{1,2}, J. L. Probst^{1,2}, M. N'guessan^{1,2}, A. Probst^{1,2*}

¹ Université de Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab); ENSAT, avenue de l'Agrobiopole, BP 107, 31326 Castanet-Tolosan cedex, France

² Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS); Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab); ENSAT, 31326 Castanet-Tolosan cedex, France

* Corresponding author: anne.probst@ensat.fr, Phone: 00 33 5 62 19 39 42, Fax: 33 5 62 19 39 01

Abstract

Lead total concentrations and isotopic composition were determined in stream-bed sediments and bedrock from 29 small agricultural or forested catchments in the Gascogne area (SW France). The contribution of Pb from various natural and anthropogenic sources was investigated in this rural area which is very weakly impacted by industrial or urban emissions. Environmental parameters in catchments (importance of forest cover, organic matter and oxides content in sediments) were considered. A combination of geochemical (enrichment calculation, sequential extraction) and isotopic investigations was performed to constrain lead origin and anthropogenic lead distribution in sediments.

Most of the sediments presented low total Pb content compared to other agricultural regions more impacted by industrial or urban emissions. The results indicated a moderate but significant Pb enrichment, particularly for catchments draining forested areas. This enrichment was positively related to organic carbon content in sediment and catchment forest cover, whereas in entirely cultivated catchments it was related to Fe-oxides content.

An average anthropogenic end-member was determined using lead isotopes, which was supposed to be representative of a background atmospheric lead pollution with a weak influence of lead from recent gasoline and local fertiliser spreading. The amount of anthropogenic Pb (Pb_{anthr}) in sediments estimated using a geochemical approach (mean 63.7 ± 20.4 %) was higher than that estimated using an isotopic approach (mean 36.6 ± 17.8 %), but the same trend among the samples was observed, except for low anthropogenic contributions. The distribution of Pb_{anthr} in sediments from weakly forested catchments indicated a strong affinity for carbonates and Fe-oxides. Amorphous Fe-oxides became a preferential trapping compound as soon as lead enrichment increases and carbonate content decreased. Finally, in cultivated catchments, organic carbon was not a main trapping component for Pb_{anthr} in sediments.

Keywords: lead, stream-bed sediments, Pb isotopes, sequential extraction, cultivated soils, forest cover, gasoline, fertiliser, carbonates, Fe oxides, organic matter.

1. Introduction

For centuries, anthropogenic use of Pb, mainly linked to metallurgy and industrial activities, has contributed to Pb transfer from lithosphere to atmosphere and biosphere. The impact of local industries like smelting or mining activities has been intensively investigated (Verner *et al.*, 1996; Li & Thornton, 2001; Piatak *et al.*, 2004; Patrick & Farmer, 2007) since they induce high contaminant levels in their neighbouring environments (atmosphere, soil, water, air, fauna, and flora), and consequently they might represent an ecological threat (Singh *et al.*, 1997; Patra *et al.*, 2004).

To enhance crop productivity in cultivated soils, modern agriculture commonly uses chemical inputs (fertilisers, pesticides) which might contain trace metal elements and more

particularly Pb (Gimeno-Garcia *et al.*, 1996; Camelo *et al.*, 1997; Abdel-Haleem *et al.*, 2001). Consequently, agriculture might be a potential pathway of non-point pollution in soils and from soils to surface waters, particularly in rural areas. Investigations have been performed mainly to evaluate the impact of sewage sludge application on trace metal element content in soils (Nicholson *et al.*, 2003; Gavalda *et al.*, 2005), but few studies have dealt with metal enrichment of soils and sediments due to chemical fertiliser inputs.

The Pb atmospheric pathway is one of the main explanations of Pb dispersion into pristine environments. Lead is mainly found in small particles and aerosols (Komarek *et al.*, 2008), which might fall on the earth's surface even very far from their emission source through long range transboundary air transportation (Klaminder *et al.*, 2003). Anthropogenic lead emissions in France were mainly governed by car exhausts between the late 1950s and the early 1990s. A rapid increase can be noted up to 1970, followed by a sequential decrease due to successive reductions in the lead concentration in gasoline and the introduction of unleaded gasoline in the early 1990s (Ferrand *et al.*, 1999). In European Union countries, the introduction of Pb in gasoline has been forbidden since 2000, but almost all soil surface horizons across Europe have been shown to be impacted by anthropogenic lead originating from gasoline or industrial fumes (Bacon *et al.* 1992; Shotyk *et al.*, 1998; Hernandez *et al.*, 2003; Klaminder *et al.*, 2006; Komarek *et al.*, 2008). The occurrence of a global atmospheric non-point Pb pollution is effective, and consequently it is supposed to impact all kind of soils.

Both long range atmospheric deposits (industrial and agricultural emissions, road traffic, etc.) and local farming practices are anthropogenic metal sources for cultivated soils. However, the importance of these respective pollution sources has not so far been clearly evaluated.

Stream-bed sediments originate mainly from physical soil erosion, transportation of suspended matter mainly during storm events, and their deposition in the main channel during recession periods of discharge. In agricultural catchments, soil erosion is particularly important (Govers *et al.*, 1994 ; Revel & Guiresse, 1995), and stream-bed sediments deposited after each storm event are representative of the soil material from which they originate. Investigation of stream-bed sediments, particularly the finest fraction ($< 63 \mu\text{m}$), is a good way to get an integrative view of the chemical composition of suspended matter transported by the rivers (Gaiero *et al.*, 2003).

The purpose of this study was:

- (i) to quantify Pb contamination of stream bed sediments from cultivated catchments in an intensively agricultural region and to compare the results with those for forested catchments;
- (ii) to identify the different Pb sources (natural and anthropogenic), particularly regarding the influence of agricultural inputs;
- (iii) to evaluate the role of environmental parameters on Pb content in sediments; and finally
- (iv) to investigate the distribution of Pb among the different geochemical constitutive phases of sediments and to determine where anthropogenic Pb is located.

Here, we considered bed sediments of very small brooks (a few kilometres in length and less than 1 m in width) for which local anthropogenic perturbations are limited, in an intensively cultivated area of SW France, the Gascogne region. Away from other local stream pollutions, sediment metal content might be considered as a proxy for the mean surface soil metal content of the whole catchment. A special emphasis will be placed on the characterisation of chemical and isotopic compositions of the reference material (sedimentary bedrock) and of the anthropogenic Pb sources.

2. Materials and Methods

2.1. Description of the sampling area

The study area belongs to the Midi-Pyrénées region, located in the southwest of France, and is part of the Garonne river basin (see Fig. 1). The major part of this area is devoted to agricultural activities (around 60%, with forest cover representing only 8%) as it benefits from rich deep clayey soils with low organic matter content, mainly developed on a detrital material from the Pyrénées Mountains, usually called “molasse”. This bedrock is composed of different facies (non carbonated or more or less carbonated), and was deposited during the Miocene from the Pyrénées Mountains to the left bank (west) of the Garonne river, forming an alluvial fan of about 8000 km². This area is characterised by asymmetrical hills with a maximum elevation close to 300 m and slopes varying generally between 4 and 10%. Mean elevation decreases from the south to the north and from the east to the west. The region is well drained by five main tributaries (the Baïse, Gers, Gimone, Save, and Touch) of the Garonne river. There is no important anthropogenic point source related to mining or industrial activities which could locally contaminate surface waters.

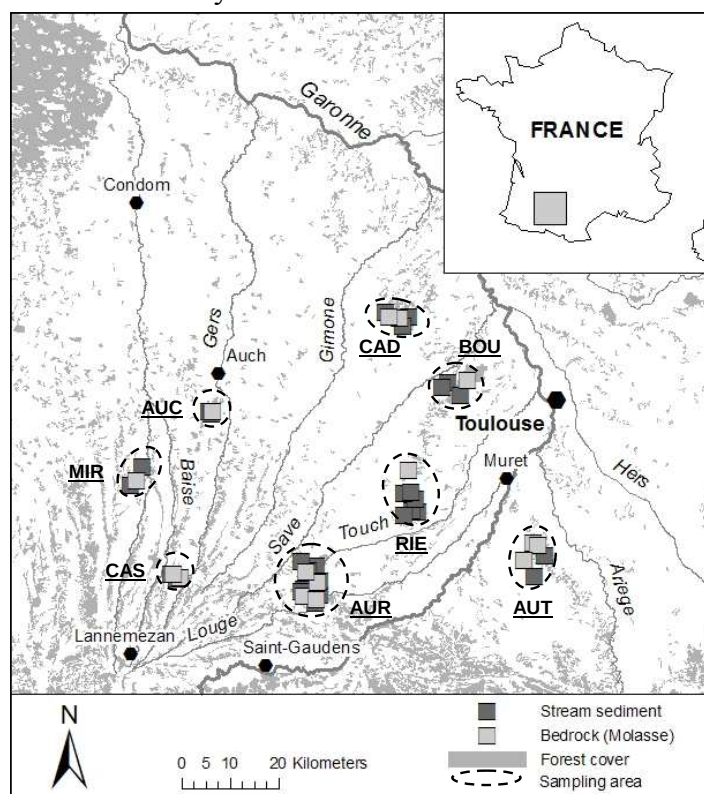


Fig. 1. Sampling site localisation of sediment (dark grey squares) and molasse samples (light grey squares) in the Midi-Pyrénées region (SW France). Medium grey represents forest areas.

Average precipitations range between 600 mm and 700 mm, with annual mean temperatures between 13 °C and 14 °C in the area. The climate is oceanic and the hydrological regime of the rivers is mainly pluvial with a low water period from July to November and high water flows between December and May (Probst & Tardy, 1985).

Eight sampling areas with both forested and agricultural catchments were selected in the region (Fig. 1). Cultivated catchments were representative of the various agricultural practices. For each sampling area, two to nine small brooks draining very small catchments (from 0.38 to 10.09 km²) were selected to avoid too wide variability in bedrock, soil type, and hydrodynamic properties within the catchment. These brooks are characterised by a very low sedimentation rate of fine sediments in the stream channel, which leads to a thin sediment

layer (5 to 10 cm depths). The sediments originate suspended particulate matter from soil erosion, which is high ($20\text{--}30 \text{ tonnes.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$, Probst, 1986 and Etchanchu & Probst, 1986) in such catchments. The contribution of stream bank erosion to sediment deposition is low (Etchanchu & Probst, 1986). The mean residence time of sediments is estimated to be one or two years (maximum) because they are frequently totally removed during flood events, which are very intense and time limited (a few hours).

Agricultural areas are essentially covered by cultures, mainly corn, wheat, and sunflower, and application of N-fertiliser (ammonium nitrate 33.5% N) and P-K fertiliser (25% P, 25% K) is a common practice in this region. For each catchment, the percentage of forest cover was evaluated using aerial photographs.

2.2. Sampling procedure and pre-analysis treatments

Stream-bed sediments and molassic bedrocks were sampled during spring 2002 (following a sampling strategy designed by Dermont, 2002) and summer 2005, respectively. In each sampling area, one to four molassic bedrock samples were collected at a minimum depth of 30 cm within the bedrock (to prevent surface contamination) from different outcrop sites in the catchments and analysed for major and trace elements to determine accurate local geochemical backgrounds.

Sediment was sampled using an acid (HCl) pre-cleaned plastic container (150 mL) in several stream curves to get a representative sample with a sufficient amount of fine fractions ($< 63 \mu\text{m}$). The latter are known to be metal enriched (Probst *et al.*, 1999; Hernandez *et al.*, 2003; Zhou *et al.*, 2004).

In the laboratory, sediment samples were dried at 40°C and sieved on an acid cleaned nylon mesh to separate the $< 63 \mu\text{m}$ fraction for sediment. Molasse samples were crushed using an agate mortar and a representative part was extracted by a quartile separation procedure for analytical work. All samples were referenced using the first three letters of the name of each sampling area, followed by a number and a letter for sediments and molasse samples, respectively (see Fig. 1 and Table 1).

To estimate the regional anthropogenic contribution to lead contamination by agricultural inputs, samples of N-fertiliser (ammonium nitrate 33.5% N) and P-K fertiliser (25% P, 25% K) from a local agricultural cooperative were analysed.

2.3. Sample digestion

Stream bed sediment and molasse samples were totally digested. About 100 mg of each sample was weighed precisely and placed into a PTFE beaker before adding 1 mL of supra pure concentrated HNO_3 and HF. Samples were ultrasonicated and placed on a hot plate for 12 h. Concentrated H_2O_2 was added (0.5 mL each) until whole sample dissolution was attained. Each digestion was controlled with procedural blanks and certified standard sediment STSD-2. This procedure has been well tried in the laboratory (Hernandez *et al.*, 2003; N'guessan *et al.*, 2009).

2.4. Sequential extraction procedure

Three sediment samples of increasing total Pb content (25.0 , 28.2 , and $52.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ for CAD-19, AUR-11, and RIE-25 respectively) were selected for chemical sequential extraction. The procedure (Leleyter & Probst, 1999) aimed to separate eight geochemical fractions in river sediment (water soluble, exchangeable, acid-soluble, bound to Mn oxides, amorphous and crystalline Fe oxides, oxidisable, and residual fractions). Each fraction was solubilised using specific chemicals, with pH gradually decreasing step by step. This method was chosen from several procedures because it was initially developed for river sediments and checked for selectivity, reproducibility, and repeatability (for details, see Leleyter & Probst, 1999;

Leleyter *et al.*, 1999). The procedure was performed in a tight Teflon container under continuous agitation. After each extraction, the residue was separated from the solution by filtration (0.45 μm) and rinsed twice with pure water. The residual fraction remaining after the last extraction step was dissolved by acid digestion as mentioned in §0. It was possible to compare the sum of Pb contained in all the separated phases with the total Pb content, which was measured independently, to guarantee the quality of the extraction procedure. The results indicate a very good recovery (98 to 102%). The Pb content in water soluble, exchangeable, and Mn oxide fractions was very low (< 1%) and thus will not be considered.

Table 1. Characteristics of the sampling sites

Sampling area	Molasse Reference	Sediment Reference	Catchment characteristics	
			Total area (km ²)	Forest Cover (%)
Auch	AUC-A	AUC-01	2.09	5
		AUC-02	0.58	5
Aurignac	AUR-B AUR-C AUR-D AUR-E AUR-07 AUR-08 AUR-09 AUR-10 AUR-11	AUR-03	nd	5
		AUR-04	1.18	100
		AUR-05	0.58	5
		AUR-06	2.98	5
		AUR-07	0.49	5
		AUR-08	0.7	100
		AUR-09	3.37	37
		AUR-10	2.31	5
		AUR-11	3.06	5
Auterive	AUT-F AUT-G AUT-H AUT-I	AUT-13	6.86	5
Bouconne	BOU-L	BOU-14	2.04	5
		BOU-15	2.62	48
		BOU-16	1.87	5
Cadours	CAD-M CAD-N	CAD-17	0.44	100
		CAD-18	2.54	5
		CAD-19	5.14	5
		CAD-20	nd	5
Castelnau-Magnoac	CAS-P CAS-Q	CAS-21	1.3	61
		CAS-22	2.11	16
Mirande	MIR-R	MIR-23	0.85	5
		MIR-24	10.09	27
Rieumes	RIE-V	RIE-25	2.04	46
		RIE-26	0.49	5
		RIE-27	8.8	18
		RIE-28	2.46	10
		RIE-29	1.51	5
		RIE-30	0.38	70

2.5. Trace and major element analysis

All the samples (from total digestion and from sequential extraction) were analysed for major elements, Pb and Sc content, Pb isotopes, and organic carbon content. Pb and Sc concentrations and Pb isotopes were analysed using a Perkin-Elmer ELAN 6000 ICP-MS. Major element contents were measured using a Thermo IRIS INTREPID II XDL ICP-OES. The detection limits were inferior to 0.01 and 0.21 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and the quantification limits were inferior to 0.21 and 0.71 $\mu\text{g.L}^{-1}$ for Pb and Sc respectively. For major elements, the detection limit was always inferior to 0.2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Quality of measurements was controlled by

procedural blanks and a standard (STSD2). Recoveries (the relative difference between certified and measured values of STD2 as percentages $\pm$ 95% confidence intervals) for Pb and Sc were $7 \pm 16\%$ and $7 \pm 12\%$, respectively.

Total organic carbon determination was performed on decarbonated material using a Carlo Erba NA 2100 protein CHN analyser (detection limit $< 0.02\%$).

2.6. Lead isotopic ratio determination

Lead has four isotopes: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb . The radiogenic ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb are produced by radioactive decay of the long-lived radioactive parents ^{238}U , ^{235}U , and ^{232}Th , respectively.

Lead isotopic composition was used to identify the different Pb sources and to determine their respective contributions as commonly done in the literature (Erel *et al.*, 1994; Erel *et al.*, 1997; Hansmann & Koppel, 2000; Teutsch *et al.*, 2001; Hernandez *et al.*, 2003; Bacon & Hewitt, 2005; Roussiez *et al.*, 2005). To evaluate the origin and the availability of lead in stream-bed sediments, chemical sequential extraction was combined with isotopic investigations as already performed for soils (Hernandez *et al.*, 2003; Probst *et al.*, 2003; Bacon & Hewitt, 2005).

Lead isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb) were analysed in bulk and extracted fractions with an ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 6000 (Halicz *et al.*, 1996; Aries *et al.*, 2001; Hernandez *et al.*, 2003). The model used to correct mass bias effects was an external mass bias correction ("standard-sample bracketing technique") using NBS981 as the reference standard. No Pb isotopic ratios concerning ^{204}Pb were considered in the following because of the low abundance and interferences. For each sample, the 95% confidence intervals for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ are mentioned in Table 2.

The very good quality of sequential extractions and measurement procedures is attested by the low difference ($< 0.4\%$) between the sum of isotopic ratios of the different extracted fractions weighted by their Pb content and the isotopic composition of the bulk sample.

2.7. Calculations of lead anthropogenic contribution

2.7.1. Based on geochemical analyses

Total Pb (Pb_{tot}) measured in sediments was considered to be the sum of Pb originating from the natural lithogenic source (molasse) and Pb from human activities (Eq.1).

$$\text{Pb}_{\text{total}} = \text{Pb}_{\text{anthropogenic}} + \text{Pb}_{\text{lithogenic}} \quad (\text{Eq. 1})$$

The Enrichment Factor (EF) was calculated for each stream-bed sediment sample by comparing the sediment to an uncontaminated reference material (here, the molasse bedrock) and by using a reference element which was supposed to be conserved during weathering processes (see Eq. 2). In this study, Sc was chosen according to the method developed by Roussiez *et al.* (2005). The principle of this method is to select the reference element which exhibits the higher number of samples with large Pb anthropogenic contributions but exhibits a significant correlation with Pb for other (uncontaminated) samples. Moreover we have observed that the reference element was mainly distributed in the residual fraction like Al, Fe, Cs, and Ti and was weakly affected or unaffected by anthropogenic contamination (Shotyk *et al.*, 2000; Shotyk *et al.*, 2001; Hernandez *et al.*, 2003; Hissler & Probst, 2006).

$$\text{EF} = \frac{(\text{Pb}/\text{Sc})_{\text{sediment}}}{(\text{Pb}/\text{Sc})_{\text{molasse}}} \quad (\text{Eq. 2})$$

The lithogenic Pb content (Pb_{lith}) in the sediment is calculated (Eq. 3) from the Pb/Sc ratio in the molasse with the assumption that this natural ratio is the same in sediments.

$$Pb_{lith} = Sc_{sediment} \times \left(\frac{Pb}{Sc} \right)_{molasse}$$

(Eq. 3)

The anthropogenic Pb content is finally calculated from the difference between Pb_{tot} and Pb_{lith} . The anthropogenic contribution can be expressed as a percentage of the total Pb in sediment.

Table 2. Pb, Sc ($\mu\text{g.g}^{-1}$), major elements (%), organic carbon content (%) and Pb isotopic composition in stream bed sediment, molasses, and fertiliser (Fert) samples.

Sample	Trace elements ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		Major elements (%)							C _{org} (%)	Pb isotope ratios ($\pm$ 95% confidence interval)		
	Pb	Sc	Al	Ca	Fe	K	Mn	Na	Mg		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	
Sediment	AUC-01	51.59	15.67	4.90	5.38	2.83	1.40	0.11	0.22	0.35	1.18	1.1758 $\pm$ 0.0050	2.4956 $\pm$ 0.0104
	AUC-02	24.94	7.72	4.45	2.39	1.95	1.39	0.05	0.22	0.32	1.85	1.1802 $\pm$ 0.0051	2.4993 $\pm$ 0.0109
	AUR-03	23.01	4.28	2.39	0.25	2.22	1.24	0.12	0.28	0.22	1.97	1.1824 $\pm$ 0.0051	2.5053 $\pm$ 0.0111
	AUR-04	20.79	3.31	1.87	0.63	2.20	1.17	0.07	0.03	0.17	1.76	1.1851 $\pm$ 0.0054	2.5071 $\pm$ 0.0108
	AUR-05	24.72	5.11	2.79	1.59	2.88	1.35	0.12	0.08	0.22	1.34	1.1798 $\pm$ 0.0048	2.5009 $\pm$ 0.0108
	AUR-06	23.64	3.29	2.17	0.23	2.58	1.28	0.11	0.18	0.24	1.30	1.1771 $\pm$ 0.0052	2.4914 $\pm$ 0.0104
	AUR-07	23.49	7.03	4.31	4.82	2.62	1.22	0.15	0.17	0.32	1.44	1.1805 $\pm$ 0.0053	2.4981 $\pm$ 0.0114
	AUR-08	23.98	2.92	1.83	0.46	3.49	1.52	0.10	0.10	0.27	1.46	1.1817 $\pm$ 0.0051	2.5026 $\pm$ 0.0111
	AUR-09	28.71	8.62	4.62	1.50	3.24	1.59	0.14	0.22	0.44	0.82	1.1766 $\pm$ 0.0050	2.4930 $\pm$ 0.0104
	AUR-10	25.40	9.75	5.42	4.44	3.12	1.55	0.14	0.19	0.47	1.60	1.1799 $\pm$ 0.0050	2.5014 $\pm$ 0.0108
	AUR-11	28.24	5.36	2.96	2.48	2.53	1.25	0.13	0.10	0.22	1.00	1.1793 $\pm$ 0.0050	2.4947 $\pm$ 0.0109
	AUT-13	21.54	6.13	3.45	6.09	2.00	1.59	0.11	0.10	0.81	2.04	1.1922 $\pm$ 0.0054	2.5071 $\pm$ 0.0113
	BOU-14	24.90	8.34	5.00	3.68	2.41	1.45	0.08	0.42	0.54	1.93	1.1869 $\pm$ 0.0054	2.4957 $\pm$ 0.0119
	BOU-15	29.10	6.06	3.82	0.43	2.58	1.43	0.04	0.38	0.39	0.55	1.1904 $\pm$ 0.0053	2.5025 $\pm$ 0.0109
	BOU-16	23.72	6.40	3.52	4.27	2.14	1.42	0.17	0.14	0.47	1.34	1.1901 $\pm$ 0.0053	2.5103 $\pm$ 0.0113
	CAD-17	25.49	2.77	1.90	0.24	3.10	1.62	0.13	0.16	0.31	0.63	1.1899 $\pm$ 0.0052	2.5057 $\pm$ 0.0111
	CAD-18	34.56	7.26	4.27	5.81	1.97	1.31	0.09	0.21	0.45	0.89	1.1840 $\pm$ 0.0051	2.4899 $\pm$ 0.0109
	CAD-19	24.99	6.14	3.45	2.77	2.06	1.35	0.07	0.13	0.37	1.82	1.1863 $\pm$ 0.0053	2.4964 $\pm$ 0.0106
	CAD-20	20.52	2.78	1.72	0.04	1.38	1.21	0.02	0.24	0.20	1.11	1.1860 $\pm$ 0.0053	2.5005 $\pm$ 0.0113
	CAS-21	26.31	6.20	4.22	0.26	2.48	1.20	0.19	0.00	0.24	1.97	1.1755 $\pm$ 0.0051	2.4966 $\pm$ 0.0109
	CAS-22	25.02	2.60	1.35	0.05	2.29	1.19	0.09	0.02	0.15	1.99	1.1791 $\pm$ 0.0051	2.4983 $\pm$ 0.0110
	MIR-23	28.93	6.11	3.19	0.07	2.53	1.29	0.13	0.18	0.19	1.34	1.1776 $\pm$ 0.0049	2.5028 $\pm$ 0.0107
	MIR-24	27.19	8.04	4.41	1.94	2.99	1.31	0.43	0.20	0.25	2.46	1.1787 $\pm$ 0.0049	2.4981 $\pm$ 0.0104
	RIE-25	52.33	3.06	2.13	0.13	1.83	1.14	0.06	0.17	0.19	1.73	1.1584 $\pm$ 0.0044	2.4640 $\pm$ 0.0092
	RIE-26	23.33	6.70	4.36	0.26	1.98	1.17	0.04	0.07	0.28	0.67	1.1893 $\pm$ 0.0050	2.5103 $\pm$ 0.0104
	RIE-27	29.88	10.98	6.26	1.61	3.49	1.87	0.08	0.18	0.77	0.56	1.1842 $\pm$ 0.0049	2.4991 $\pm$ 0.0104
	RIE-28	24.64	4.08	2.40	0.08	1.91	1.22	0.06	0.25	0.29	1.01	1.1847 $\pm$ 0.0052	2.5050 $\pm$ 0.0113
	RIE-29	27.67	2.39	1.37	0.06	2.10	1.37	0.03	0.06	0.24	1.76	1.1850 $\pm$ 0.0050	2.4996 $\pm$ 0.0107
	RIE-30	24.71	2.97	1.19	0.05	2.11	1.31	0.07	0.12	0.24	1.23	1.1877 $\pm$ 0.0051	2.5024 $\pm$ 0.0109
	Mean	27.36	5.93	3.30	1.79	2.45	1.36	0.11	0.17	0.33	1.41	1.1822	2.4991
	Std. Dev.	7.42	2.99	1.37	2.01	0.52	0.17	0.08	0.10	0.16	0.51	0.0066	0.0085
Molasse	AUC-A	16.73	12.20	4.93	20.23	2.76	1.31	0.08	0.12	0.60	n.d.	1.1764 $\pm$ 0.0072	2.5357 $\pm$ 0.0162
	AUR-B	14.69	17.75	6.90	6.53	3.75	1.88	0.03	0.16	0.55	n.d.	1.1886 $\pm$ 0.0077	2.5379 $\pm$ 0.0164
	AUR-C	33.24	28.16	4.10	0.12	4.35	1.22	0.06	0.10	0.38	n.d.	1.1765 $\pm$ 0.0074	2.5118 $\pm$ 0.0156
	AUR-D	33.25	28.74	7.69	0.02	5.10	1.35	0.03	0.09	0.31	n.d.	1.1810 $\pm$ 0.0072	2.5160 $\pm$ 0.0152
	AUR-E	18.96	16.54	7.84	8.26	4.14	2.18	0.09	0.19	0.61	n.d.	1.1870 $\pm$ 0.0071	2.5319 $\pm$ 0.0153
	AUT-F	14.87	7.27	4.25	6.40	1.85	1.70	0.04	0.48	0.75	n.d.	1.1859 $\pm$ 0.0075	2.5092 $\pm$ 0.0163
	AUT-G	22.03	10.37	4.57	0.96	2.49	1.81	0.13	0.32	0.59	n.d.	1.1830 $\pm$ 0.0070	2.5106 $\pm$ 0.0155
	AUT-H	12.85	9.48	3.99	14.48	1.26	1.58	0.03	0.31	0.59	n.d.	1.1855 $\pm$ 0.0075	2.5147 $\pm$ 0.0167
	AUT-I	21.35	10.11	5.70	1.56	2.29	2.25	0.03	0.46	0.79	n.d.	1.1787 $\pm$ 0.0072	2.5114 $\pm$ 0.0156
	BOU-L	21.19	9.72	2.43	0.06	2.84	1.30	0.02	0.48	0.39	n.d.	1.1874 $\pm$ 0.0063	2.5211 $\pm$ 0.0140
	CAD-M	26.77	12.58	4.33	0.16	2.48	1.28	0.02	0.35	0.37	n.d.	1.1820 $\pm$ 0.0061	2.5098 $\pm$ 0.0133
	CAD-N	4.58	4.39	1.17	34.87	0.65	0.25	0.10	0.01	0.40	n.d.	1.1956 $\pm$ 0.0086	2.5355 $\pm$ 0.0190
	CAS-P	17.32	21.98	2.80	0.01	3.32	0.71	0.01	0.07	0.16	n.d.	1.1832 $\pm$ 0.0078	2.5187 $\pm$ 0.0163
	CAS-Q	28.45	25.64	4.98	0.01	3.28	1.45	0.22	0.10	0.20	n.d.	1.1786 $\pm$ 0.0072	2.5260 $\pm$ 0.0154
	MIR-R	28.29	33.05	7.35	0.06	4.52	2.19	0.06	0.27	0.49	n.d.	1.1777 $\pm$ 0.0068	2.5279 $\pm$ 0.0152
	RIE-V	21.66	8.53	1.33	0.05	1.88	0.87	0.02	0.28	0.17	n.d.	1.1800 $\pm$ 0.0067	2.5255 $\pm$ 0.0148
	Mean	21.01	16.03	4.65	5.86	2.94	1.46	0.06	0.24	0.46	n.d.	1.1830	2.5215
	Std. Dev.	7.72	8.85	2.09	9.80	1.23	0.55	0.05	0.15	0.19	n.d.	0.0052	0.0101
Fert	PK-25-25	1.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.2417 $\pm$ 0.0151	2.4032 $\pm$ 0.0177
	PK-25-25	1.55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.2102 $\pm$ 0.0139	2.4083 $\pm$ 0.0184

2.7.2. Based on lead isotopic ratios

The Pb anthropogenic contribution to total Pb content in sediment was estimated by an independent isotopic approach, which can be compared to the geochemical approach detailed above.

The molasse bedrock has been considered as the only natural source of Pb contained in sediments. The isotopic composition of the anthropogenic source was determined on the basis of the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio as detailed in §4.2.2. For each sample, the contribution of natural and anthropogenic sources was estimated using a simple mixing model (Eqs. 4 and 5), where C is the contribution of each source and δ is the isotopic composition of a source or a sample.

$$\delta_{\text{Sample}} = C_{\text{Nat}} \times \delta_{\text{Nat}} + C_{\text{Anthr}} \times \delta_{\text{Anthr}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$C_{\text{Nat}} + C_{\text{Anthr}} = 100\% \quad (\text{Eq. 5})$$

3. Results

3.1. Pb and Sc contents in stream sediments, molasses, and fertilisers

A relatively large range of values – equivalent for the two materials – is observed for Pb and Sc content in bedrock (molasse) and sediments (Table 2). Higher Pb values are observed in sediments (Mann–Whitney test $P = 0.01$), whereas molasse samples are more concentrated in Sc ($P = 7 \cdot 10^{-7}$).

The observed wide range of Pb and Sc concentrations might be the result of the large diversity in mineral composition of the detrital bedrock (molasse), which is a mixture of quartz, feldspath, mica, and carbonates, all consolidated by a marly cement (Crouzel, 1957). Pb and Sc contents follow a normal distribution in molasse samples only (Shapiro test, $P = 0.77$ and $P = 0.09$, respectively).

For both molasse and sediment samples, mean Pb values (Table 2) are higher than the mean Upper Continental Crust (UCC) content ($14 \mu\text{g.g}^{-1}$, Wedepohl, 1995), whereas mean Sc values are lower for sediment samples only ($16 \mu\text{g.g}^{-1}$, Wedepohl, 1995). This indicates that local geochemical background must be considered in order to proceed to a relevant estimation of anthropogenic impact, particularly for EF calculations (see §2.7.1 for more details and N'guessan *et al.*, 2009).

Pb content in N-fertilisers frequently used in the study area is very low ($< 0.5 \mu\text{g.g}^{-1}$, Table 2). But P-K fertiliser samples present a higher mean Pb content ($1.44 \pm 0.11 \mu\text{g.g}^{-1}$, see Table 2), which is within the range of other P-K fertilisers used in France (SOGREAH, 2007).

3.2. Major element and organic matter contents in molasse and sediment

As shown in Table 2, about 38% of sediment samples are carbonated (more than 2% Ca, i.e. $\sim 5\%$ CaCO_3 , AFES, 1995) and 17% contain less than 0.1% Ca. Sediments are enriched in aluminum and iron compared to molasse. In the molasse, a few samples contain very significant Ca amounts (up to 35% Ca) and 62% of samples contain less than 2% Ca, indicating a higher heterogeneity than for sediments. The contents of other major elements are rather homogeneous among the different samples, but Al is more enriched in bedrock than in sediment (Student test for normal distribution, $P = 0.03$), and the reverse is observed for Mn (Mann–Whitney test for non-normal distribution, $P = 0.003$). Total organic carbon content (TOC%) in sediments is very low (mean 1.4%) and presents a normal distribution. It is within the lower range of other similar conditions in the Seine river flood plain (Grosbois *et al.*, 2006).

The ternary diagrams (Fig. 2) represent the relative percentages of Ca + Mg, Fe + Mn, and Al (the sum of the three end-members equals 100%) in each stream-bed sediment (a) and molasse samples (b). Two groups of sediments (A and B) can be identified with respect to the “Ca + Mg” proportion. Group A (corresponding to carbonate enriched sediments, Fig. 2a) presents low variation in the relative proportions of Al and Fe + Mn. In contrast, the non-carbonated sediments (Group B, Fig. 2a) are more spread between Al and Fe + Mn end-members. Regarding Ca and Mg, the variability is less important for sediment (Fig. 2a) than for molasse (Fig. 2b). In contrast, the variability of the relative “Fe + Mn” and Al contents is more important for sediment than for molasse samples.

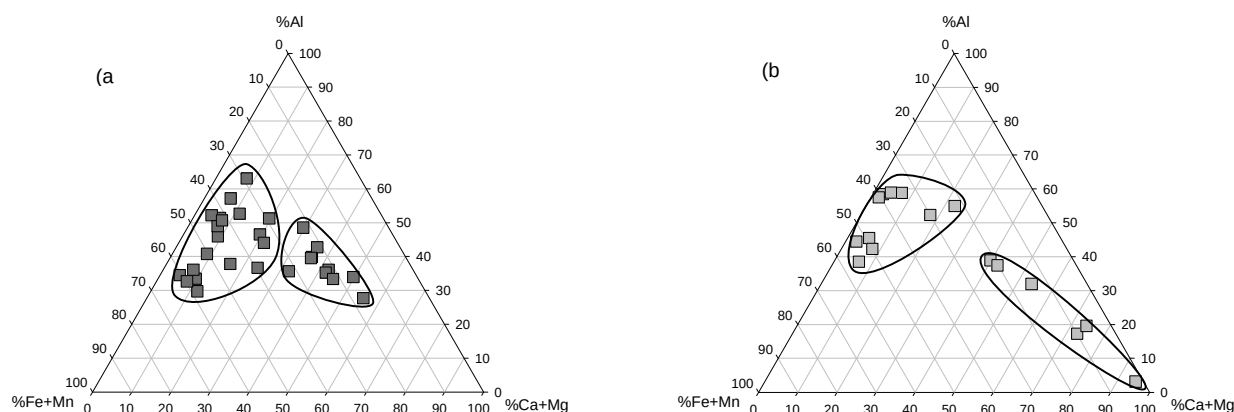


Fig. 2. Ternary diagrams of major elements for sediment (a) and molasse samples (b). Group A represents carbonated samples (Ca content > 2%, Table 2) and group B represents poorly or non carbonated samples (Ca content < 2%, Table 2).

3.3. Pb isotopes in molasse, sediments, and fertilisers

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios were considered to characterise the isotopic composition of sediment samples and only the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio was used to quantify the respective contributions of natural and anthropogenic end-members. These ratios, presented in Table 2, range from 1.176 to 1.196 and from 2.509 to 2.538 in molasses ($n = 16$), 1.158 to 1.192 and 2.464 to 2.510 in sediments ($n = 30$), and 2.210 to 2.242 and 2.403 to 2.408 in fertiliser samples ($n = 2$), for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, respectively.

3.3.1. Total concentration and isotopic composition of lead in residual and non-residual fractions of sediments

Because the risk assessment of metal pollution depends on metal availability, it is important to know where anthropogenic lead is located in sediments, and particularly to which geochemical fractions it is associated.

Chemical sequential extractions were performed on three sediment samples (CAD-19, AUR-11, RIE-25) selected for their various total Pb contents (25, 28, and $52 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectively). The results indicated (Fig.3) that the residual fraction is the dominant Pb-bearing phase (37 and 41% for AUR-11 and CAD-19, respectively), except for RIE-25 (18%). Among the non residual fractions, acid-soluble, oxidizable, and Fe-oxide are the dominant fractions for CAD-19, AUR11, and RIE 25 respectively. A significant increase in Pb linked to acid-soluble and iron-oxide fractions with increasing total lead content ($\text{AUR-11} < \text{CAD-19} < \text{RIE-25}$) is generally observed.

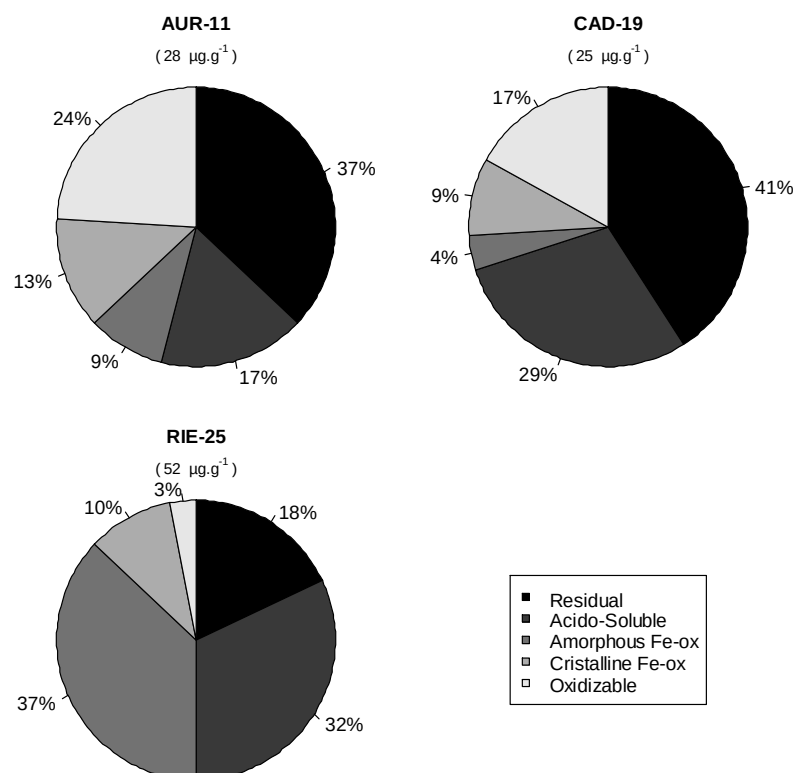


Fig. 3. Relative percentage of Pb in the different sediment fractions, extracted by using a chemical sequential extraction procedure (after Leleyter & Probst, 1999). The samples considered have been selected for their increasing total Pb content. CAD-19: 25 µg.g⁻¹, AUR-11: 28 µg.g⁻¹, RIE-25: 52 µg.g⁻¹.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the different fractions varies between 1.1668 and 1.1900 for AUR-11 and CAD-19 samples and between 1.1419 and 1.1885 for RIE-25, whereas the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio varies between 2.4749 and 2.5088 for AUR-11 and CAD-19 samples and between 2.3826 and 2.5153 for RIE-25.

For all samples, the residual fraction is always the most radiogenic whereas the acid-soluble fraction is the least radiogenic. The exception is RIE-25, for which the amorphous oxide fraction is the least radiogenic with respect to the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio.

4. Discussion

4.1. Lead contamination in Gascogne stream sediments

The Pb content in stream-bed sediments measured in this study (20.5 to 52.3 µg.g⁻¹) is within the range of values given by Audry *et al.* (2004a) and Masson *et al.* (2006) for uncontaminated bed sediments in the Garonne river and one of its tributaries, the Lot river (respectively, 26.3 to 87.4 µg.g⁻¹ and 43.6 to 46 µg.g⁻¹). Nevertheless, bed sediments from sites which are contaminated (by mining, smelting, and industrial activities, Grousset *et al.*, 1999) located along these two rivers may have Pb contents of 105 to 523 µg.g⁻¹ (Audry *et al.*, 2004b); that is, 2 to 10 times higher than the highest Pb concentration measured in the present study.

Our study area presents some similarities with the Seine River Basin since an important part of this basin is dedicated to agriculture as well, and the geological substratum is mainly composed of sedimentary and carbonated bedrock. In this area, the natural geochemical background for Pb is 20 ± 3 µg.g⁻¹ (Grosbois *et al.*, 2006), which is very close to the value for the Gascogne molasse bedrock (21 ± 7 µg.g⁻¹). However, Pb concentration in the

Seine sediments from the agricultural (upper) part of the basin is higher (54 ± 4 to $94 \pm 34 \mu\text{g.g}^{-1}$, Grosbois *et al.*, 2006) than in the Gascogne sediments. This difference might be related to other Pb anthropogenic sources like urban wastes or atmospheric deposition (as shown by Garban *et al.*, 1996) since the Seine basin is more intensively urbanised and industrialised than the Gascogne area.

Indeed, the Gascogne area was expected to be contaminated only by non-point pollution sources. In such cultivated areas, mainly inorganic fertilisers are spread. They are known to be a potential source of Pb (Nicholson *et al.*, 2003) in soils, particularly superphosphates which contain high amounts of trace elements (Camelo *et al.*, 1997; Nicholson *et al.*, 2003). However, these kinds of fertilisers are not commonly applied in the studied region (less than 10% of P fertilisation, UNIFA, 2007) and those used have low Pb contents (Table 2). Finally, in the studied area, agricultural lands presently receive significantly higher Pb inputs from atmospheric deposits (around $10 \text{ g.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$) than from synthetic manure (around $0.3 \text{ g.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$), (SOGREAH, 2007).

Consequently, non-point anthropogenic sources might contribute to higher lead concentrations in stream-bed sediments compared to molasse (Table 2). It is thus important to evaluate the intensity of Pb contamination and to determine and quantify the contributions of the different sources. For this purpose, two independent methods based respectively on geochemical and isotopic approaches were investigated.

4.2. Anthropogenic lead contribution

4.2.1. Geochemical approach

Most authors (Chester & Stoner, 1973; Shotyk *et al.*, 2000, for example) usually determine trace element anomalies by comparison with values from uncontaminated reference material such as UCC or Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Wedepohl, 1995). Nevertheless, this kind of normalisation is too rough to be used to estimate a regional level of contamination. In this case, the studied material must be compared to the local geochemical background (N'guessan *et al.*, 2009). In our case study, taking the mean UCC values ($\text{Pb} = 14 \mu\text{g.g}^{-1}$; $\text{Sc} = 16 \mu\text{g.g}^{-1}$) as the uncontaminated reference instead of molasse bedrock ($\text{Pb} = 21 \pm 8 \mu\text{g.g}^{-1}$; $\text{Sc} = 16 \pm 9 \mu\text{g.g}^{-1}$) led to a mean overestimation of Pb EF in sediments (by around 50%), as also shown by Covelli & Fontolan (1997) and Hernandez *et al.* (2003).

Molasse and sediment samples were classified into two groups (Fig. 2a, b) according to their carbonate content, taking 2% Ca as the limit between carbonated and non carbonated samples. Each sediment sample has been normalised to the molasse of the same carbonate feature (Fig. 2, Table 2) in the corresponding sampling area (Fig. 1, Table 1) to estimate the most accurate EF.

EF (Eq. 2, Table 3) varies between 1.1 and 10.1 with a mean of 3.7 (std. dev. = 2.1), which corresponds (according to Eq. 1 and 3) to an anthropogenic Pb contribution ($\text{Pb}_{\text{anthr-geo}}$) of 2 to $44.6 \mu\text{g.g}^{-1}$, that is 7 to 90 % of the total lead content in sediment. An anthropogenic impact is usually diagnosed when EF rises above 1.5 to 2 because of uncertainties (Vertacnik *et al.*, 1995; Hernandez *et al.*, 2003). In our study, EF exceeds 2 for more than 75% of the samples. Consequently, the mean $\text{Pb}_{\text{anthr-geo}}$ calculated for the whole study area is $63.7 \pm 20.4\%$.

4.2.2. Isotopic approach

The relationship $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ indicates that isotopic compositions of gasoline (old gasoline, i.e. 1966, and more recent gasoline, i.e. 1995), aerosols, pre-industrial sediments, and UCC taken from the literature are almost aligned (Fig. 4), as abundantly previously described (Monna *et al.*, 1997; Ferrand *et al.*, 1999; Veron *et al.*, 1999; Hansmann & Koppel, 2000; Haack *et al.*, 2004; Millot *et al.*, 2004; Komarek *et al.*, 2008). In the present

study, the molasse samples representing the local natural lead end-member are not located on this line as they present a higher $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio. The molasse isotopic composition is significantly different from that of UCC (student's t-test: $P = 0.049$ for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; $P = 0.137$ for $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) and isotopic compositions of pre-early sediments (from Monna *et al.*, 1997). Indeed, some studies on molassic bedrock have also shown this pattern (Clift *et al.*, 2001). The sediment samples plot between the molasse end-member and the “literature data line” described previously, but they are closer to the molasse isotopic composition than to the other end-members, indicating a major Pb contribution of natural local lithic origin. Molasse and sediment isotopic compositions are very close with respect to the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, but they differ significantly for $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Mann–Whitney, $P < 0.001$).

Table 3. Total lead content, estimations of Enrichment Factor (EF), proportion of anthropogenic lead (%), and anthropogenic lead content ($\mu\text{g.g}^{-1}$) using the geochemical approach (Pbanthr-Geo) and using the isotopic approach (Pbanthr-Iso) for each sediment sample.

Sample	Pb Tot ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	EF	Pb _{anthr} Geo (%)	Pb _{anthr} Geo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb _{anthr} Iso (%)	Pb _{anthr} Iso ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
AUC-01	51.59	2.4	58	30.12	58	29.68
AUC-02	24.94	2.4	58	14.36	52	13.04
AUR-03	23.01	4.6	78	18.01	18	4.11
AUR-04	20.79	5.4	81	16.92	14	2.94
AUR-05	24.72	4.1	76	18.75	27	6.73
AUR-06	23.64	6.1	84	19.79	47	11.10
AUR-07	23.49	2.9	65	15.27	33	7.75
AUR-08	23.98	7	86	20.57	24	5.67
AUR-09	28.71	2.9	65	18.63	44	12.50
AUR-10	25.40	2.2	55	14.00	26	6.61
AUR-11	28.24	4.5	78	21.98	40	11.32
AUT-13	21.54	1.7	40	8.55	9	1.87
BOU-14	24.90	1.4	27	6.72	46	11.45
BOU-15	29.10	2.2	55	15.90	34	9.80
BOU-16	23.72	1.7	41	9.78	20	4.65
CAD-17	25.49	4.3	77	19.60	9	2.38
CAD-18	34.56	2.2	55	19.12	45	15.70
CAD-19	24.99	1.9	48	11.92	31	7.68
CAD-20	20.52	3.5	71	14.60	21	4.38
CAS-21	26.31	4.5	78	20.43	46	12.03
CAS-22	25.02	10.1	90	22.55	43	10.66
MIR-23	28.93	5.5	82	23.70	41	11.75
MIR-24	27.19	4	75	20.30	48	13.09
RIE-25	52.33	6.7	85	44.55	100	52.33
RIE-26	23.33	1.4	27	6.30	26	5.97
RIE-27	29.88	1.1	7	1.99	44	13.25
RIE-28	24.64	2.4	58	14.26	35	8.50
RIE-29	27.67	4.6	78	21.60	44	12.04
RIE-30	24.71	3.3	70	17.17	39	9.61
Mean	27.36	3.7	64	17.41	37	10.01
Std. Dev.	7.42	2.1	20	1.51	18	1.32

nd: not determined

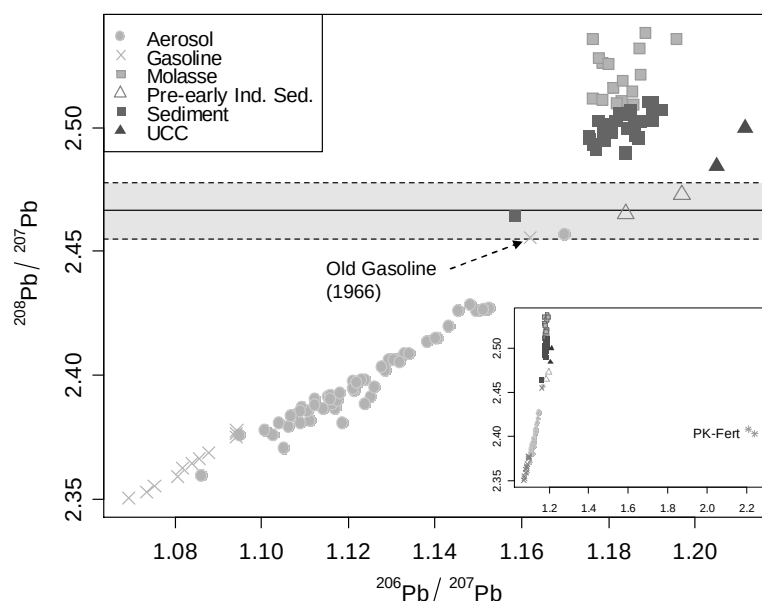


Fig. 4. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram for studied sediments (dark grey squares) and molasse samples (light grey squares). Literature data on potential natural or anthropogenic sources are mentioned: gasoline (Monna et al., 1995; Monna et al., 1997), aerosol (Monna et al., 1997; Ferrand et al., 1999; Veron et al., 1999; Hansmann & Koppel, 2000), pre-early sediments (Monna et al., 1997), UCC (Millot et al., 2004). Notice that data for fertilisers (this study) are represented by grey stars in the inset. See text and Fig. 5 for details on the determination of the average anthropogenic end-member represented by the horizontal grey area (solid line: mean value; dotted line: 95% confidence interval).

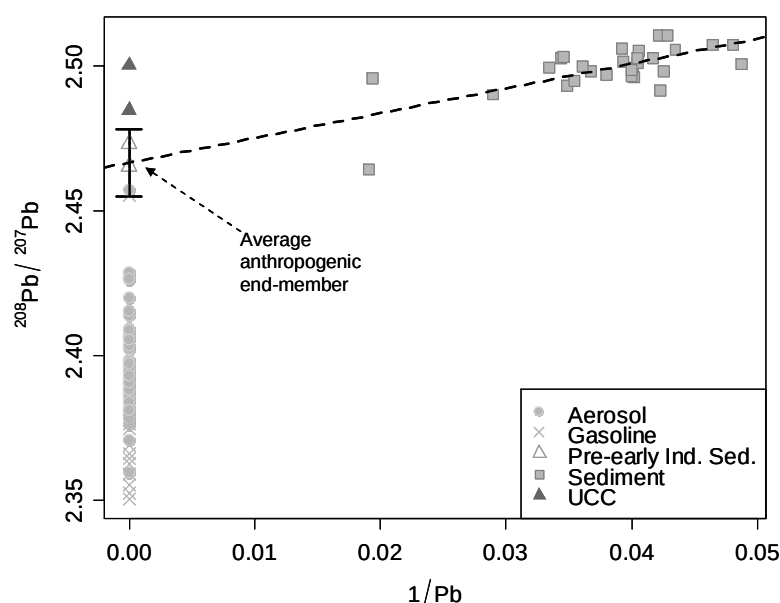


Fig. 5. Relationship between $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $1/\text{Pb}$ (with Pb in $\mu\text{g.g}^{-1}$) for stream sediment samples. The dotted line represents the linear regression adjusted to our cluster of points ($Y = 0.856 X + 2.466$, $r^2 = 0.47$, $n = 29$, $P < 0.001$). The intercept value (2.466 ± 0.013) represents the average anthropogenic end-member which was used to estimate Pb anthropogenic contribution. The same data as in Fig. 4 (possible natural or anthropogenic sources) are mentioned (see references for Fig. 4), but for $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ only.

The isotopic composition of PK-fertiliser (see inset Fig. 4) has the highest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ value, which is very far from all the other isotopic compositions reported in Fig. 4. Thus, this end-member does not significantly influence the sediment lead isotopic composition, and consequently will not be taken into account in the following.

Regarding our data, a global mixed atmospheric contamination influence is expected (as already shown by Ferrand *et al.*, 1999, for example). To identify the average anthropogenic end-member isotopic composition, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ was plotted against $1/\text{Pb}$ in sediments (Fig. 5). A significant relationship can be observed ($R^2 = 0.47$, $n = 29$, $P < 0.001$), indicating that sediment isotopic composition is influenced by an anthropogenic Pb source with an average $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ value of 2.466 ± 0.013 . This value is located close to that of old gasoline, some aerosols, and pre-early sediments. The anthropogenic end-member is weakly influenced by aerosols from recent leaded gasoline. No significant relationship between $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $1/\text{Pb}$ could be observed; hence only the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ value was used to determine the respective anthropogenic and natural contributions of Pb in sediments.

Consequently, according to Eqs. 4 and 5 and using the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ average anthropogenic end-member and the natural molasse end-member of each sampling area, the anthropogenic lead contribution to sediment varies between 14 and 58% of total Pb content, except in three sediments (9% in CAD-17 and AUT-13, and 100% in RIE-25) (Table 3).

4.2.3. Comparison of the two methods

The anthropogenic lead in sediments is rather significant (36.6 ± 17.8 or 63.7 ± 20.4 % of total lead as means, depending on the isotopic and geochemical approaches, respectively). The soils originating sediments are influenced by an average regional lead pollution whose isotopic composition is close to that of old gasoline lead. For the highest anthropogenic lead concentrations, the results are comparable between both methods, whereas for the lowest values they differ more significantly due to the poorer method sensibility of the geochemical approach.

These values are also slightly higher than those found in another sampling set study in the same area (N'guessan *et al.*, 2009), but in this case the considered sediments belonged to larger rivers. This supports the idea that sediments from upper stream catchments are more contaminated by anthropogenic lead.

As a whole, lead isotopes indicate the significant influence of an average anthropogenic end-member on stream sediments (Fig. 4). The exception is for the particular sediment RIE-25, whose isotopic composition approximates the value of the calculated anthropogenic end-member. This indicates the contribution of a less radiogenic Pb source which may originate from car traffic (recent gasoline, i.e. the lowest $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) close to this sampling site.

4.3. Environmental parameters influencing lead enrichment

4.3.1. Role of bedrock weathering

The Spearman correlation coefficients (ρ) between organic carbon content and major and trace elements are given in Table 4 for sediment (a) and molasse samples (b). Lead is not significantly correlated with major elements in sediments, whereas it is linked positively to Fe and negatively to Ca in molasse (Table 4b). Sc is only significantly positively correlated with Fe and Al in molasse samples, whereas it is related to Al, Ca, and Mg in sediments. In molasses, the weak variation in Sc content whatever the carbonate content explains the absence of any relationship with Ca (Table 4b).

The Pb content in molasse varies significantly (average $21 \pm 8 \mu\text{g.g}^{-1}$) and is partly controlled by carbonate content since the Pb concentration in carbonated molasse is significantly lower than in non carbonated material (medians of 15 and $24 \mu\text{g.g}^{-1}$,

respectively; Mann–Whitney test, $P < 0.001$). The carbonated feature may thus be a major controlling factor of Pb content as carbonated minerals are generally less Pb enriched than certain silicate minerals that are more resistant to weathering (Erel *et al.*, 2004). An important variability is also observed for Pb isotopic composition, particularly with respect to $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. The variability is less important when considering samples with an equivalent carbonate feature and collected in the same area. This indicates that the geological features (age, lithology) and the local environmental factors have influenced the Pb concentration and isotopic composition during molasse deposition and weathering/erosion processes. The correlations between Sc and major elements are different for sediments and molasses (Table 4), confirming the roles of these processes.

Table 4. Correlation coefficients ρ (Spearman) for trace and major elements in sediments (a, $n = 29$) and molasse samples (b, $n = 16$). Underlined values: $P < 0.05$; bold values: $P < 0.01$.

(a)

	Sc	Al	Ca	Fe	K	Mn	Na	Mg	Corg
Pb	<u>0.30</u>	0.32	0.09	0.27	0.24	0.08	0.16	0.12	-0.25
Sc		0.97	0.75	<u>0.28</u>	<u>0.36</u>	0.35	0.38	0.68	-0.06
Al			0.71	<u>0.31</u>	<u>0.40</u>	0.31	0.40	0.71	-0.10
Ca				0.22	0.43	0.38	0.13	0.70	0.08
Fe					0.51	<u>0.60</u>	-0.02	0.20	-0.17
K						0.18	0.26	0.75	-0.21
Mn							-0.12	0.13	<u>0.20</u>
Na								0.37	-0.22
Mg									-0.20

(b)

	Sc	Al	Ca	Fe	K	Mn	Na	Mg
Pb	0.66	0.36	-0.71	0.59	0.05	0.09	-0.05	-0.44
Sc		<u>0.63</u>	-0.54	0.92	0.20	0.08	-0.43	-0.35
Al			-0.01	0.63	0.76	0.28	-0.03	0.34
Ca				<u>-0.48</u>	0.20	0.31	0.11	0.76
Fe					0.21	0.06	-0.37	-0.27
K						0.24	0.44	0.69
Mn							-0.28	0.31
Na								<u>0.46</u>

In molasses, Pb is significantly related to Ca and Fe contents, but no relation can be observed in sediment. This difference in behaviour can be explained: (i) by carbonate dissolution, which greatly decreases Ca + Mg content and variability in sediments compared to molasses (Fig. 2); (ii) by the addition of anthropogenic Pb to sediment samples. These processes modify the natural geochemical pattern between Pb and major elements, as observed in molasse. Consequently, it is very important to consider the local geochemical background to evaluate the origin and behaviour of lead in weathering products.

4.3.2. Role of land use

Average EF is higher for catchments totally covered by forest than for catchments with less than 10% forest cover (mean EFs of 5.6 and 3.1, respectively, Table 3 and Fig. 6). For cultivated catchments with less than 10% forest cover, a large range of EF values from 1.4 to 6.1 can be noticed. Moreover, a significant positive relationship between the EF and the percentage of forest cover is observed for catchments with more than 10% forest cover (Fig. 6, $R^2 = 0.63$, $n = 10$, $P = 0.006$), excluding two samples, CAS-22 and RIE-25, which present abnormally elevated EFs (Fig. 6). These two peculiar samples are located close to main roads

(RD929 and RD58a, respectively), which might explain a higher local anthropogenic lead impact. The significant influence of forest cover on EF value led us to consider agricultural catchments separately from those covered by some forest.

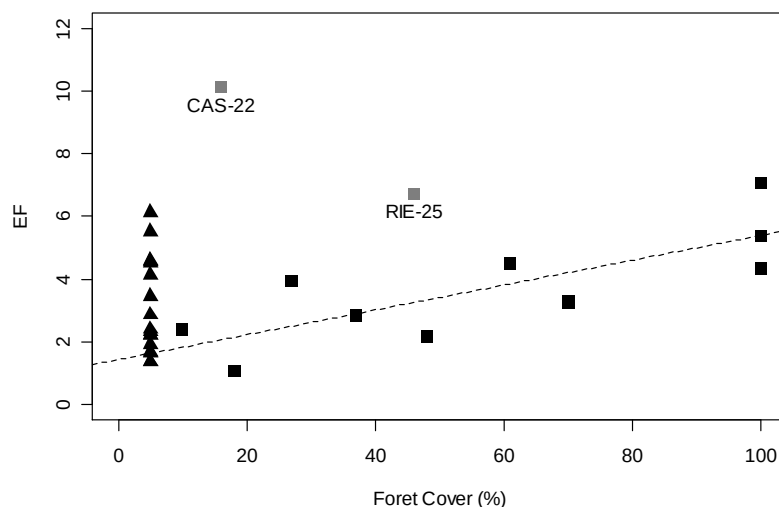


Fig. 6. The relationship between Pb Enrichment Factor (EF) in sediments and catchment forest cover. The dash line represents the linear relationship ($EF = 0.04 \times \%Forest + 1.44$; $r^2 = 0.63$; $P = 0.006$; $n = 10$) for catchments with a significant forested cover (squares), excluding samples CAS-22 and RIE-25. The local environment of these two sites (particularly the proximity of a main road) may explain the abnormally high EF values. Cultivated catchments (triangles) are not considered in the relationship since their forest cover is always lower than 5%.

4.3.2.1 Forest land and organic matter in sediments

Compared to cultivated catchments which receive agricultural inputs, forest areas were *a priori* often considered as slightly impacted by anthropogenic activities. Indeed, forests are known to enhance atmospheric particle capture because they have a larger leaf area than crops do, which leads to increased atmospheric metal inputs to soils (Kozlov *et al.*, 2000; Hernandez *et al.*, 2003; Steinnes *et al.*, 2005). Lead content is generally greater in the upper soil horizons enriched in organic matter content and this enrichment originates from atmospheric anthropogenic lead from gasoline (Emmanuel & Erel, 2002; Hernandez *et al.*, 2003; Steinnes *et al.*, 2005; Steinnes & Friedland, 2006). Since upstream sediments are the result of soil erosion processes, their Pb contents should be increased indirectly by atmospheric deposition.

For forested catchments, a positive but weakly significant relationship is observed between the EF and TOC in sediments ($R^2 = 0.37$, $n = 12$, $P = 0.03$), indicating that sediment enriched in organic matter might preferentially trap anthropogenic lead. No significant relationship could be observed between the percentage of forest cover and TOC content in sediments, but the importance of forest cover was found to be an efficient control parameter of lead content (Fig. 6). Nevertheless, combining the percentage of catchment forest cover and sediment organic carbon content allows us to accurately predict Pb enrichment in sediment:

$$EF_{Pb} = 2.1 C_{org} + 0.03 FC - 0.1 \quad (Eq. 4)$$

$$r^2 = 0.72; p = 0.01; n = 10$$

where EF_{Pb} is the Pb enrichment factor, C_{org} is organic carbon content (%) in sediment, and FC is the percentage of forest cover (as a percentage of the total catchment area).

4.3.2.2 Cultivated land and iron oxides in sediment

Compared to forest catchments, sediments originating from cultivated areas are less enriched in anthropogenic Pb because (i) lead atmospheric deposition is lower since crops are seasonal and partly harvested; (ii) lead in sediments is less controlled by TOC since soils are poorly enriched in organic matter (Table 2); and (iii) cultivated soils undergo mechanical work every year, which homogenises the topsoil and mixes deeper and less impacted particles with those of the surface layer.

In sediments from cultivated catchments, organic matter content is low but iron oxides are frequent (Table 2). They are known for their affinity with Pb (Mosser & Gense, 1979; Dong *et al.*, 2000; Liu & Huang, 2003). In Table 2, the percentage Fe can be considered as the sum of Fe contained in iron oxides and in clay minerals. The association of Fe-oxides with anthropogenic Pb was evidenced by the relationship between EF and Fe, taking into account the contribution of iron oxides to Fe content and Pb enrichment. For that purpose, to correct Fe associated to clay minerals, Al content (here, mainly associated with clay minerals, Revel, 1982) has been introduced in a multiple regression:

$$EF_{Pb} = 1.96 Fe - 1.16 Al + 2.67 \quad (Eq. 5)$$

$$r^2 = 0.75; p < 0.001; n = 17$$

where EF_{Pb} is the Pb enrichment factor, Fe is the total iron content (%), and Al is the total aluminium content (%) in sediments.

The trapping role of Fe-oxides for anthropogenic Pb has already been evidenced (Lee *et al.*, 1997; Wong *et al.*, 2002; Probst *et al.*, 2003; Bacon & Hewitt, 2005), particularly in low organic matter content materials.

Table 5. Pb content, anthropogenic Pb content estimated by both geochemistry and isotopes in the three sediment samples used for the sequential extraction procedure. The concentrations of lead contained in residual and in non residual fractions, as well as associated to Fe oxides, are mentioned.

Sample	Total	Anthropogenic		Residual	Non residual	Associated to Fe oxides
		Estimated using Geochemical approach	Estimated using Isotopic approach			
CAD-19	24.99	11.92	7.68	10.31	14.68	3.36
AUR-11	28.24	21.98	11.32	10.2	18.04	6.22
RIE-25	52.33	44.55	52.33	8.97	43.36	24.41

All values are in $\mu\text{g.g}^{-1}$

4.4. Location of anthropogenic lead in sediments

The combination of sequential extraction and lead isotope investigations allowed us to determine the behaviour of anthropogenic lead in three selected sediment samples, classified according to their increasing anthropogenic Pb content: $\%Pb_{anthr.}(CAD-19) < \%Pb_{anthr.}(AUR-11) < \%Pb_{anthr.}(RIE-25)$ (Table 5).

Fig. 7 represents $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for the different sediment fractions extracted by chemical sequential extraction. The isotopic compositions of the different fractions are as a whole aligned above the data from the literature as previously mentioned (see also Fig. 4). For each sediment, as expected from the mass balance, the bulk sample always plots in between the different fractions. Generally, the isotopic ratio of the different fractions differs greatly from that of the bulk sample. The cluster of points spreads between the residual fraction (circle) and the average anthropogenic end-member (Fig. 7), except for RIE-25, for which the acid-soluble and oxide fractions are less radiogenic than the average anthropogenic end-member. For this more contaminated sample, the spreading of the different fractions is more important than for the other two samples, indicating that anthropogenic lead is not equally distributed among the different fractions.

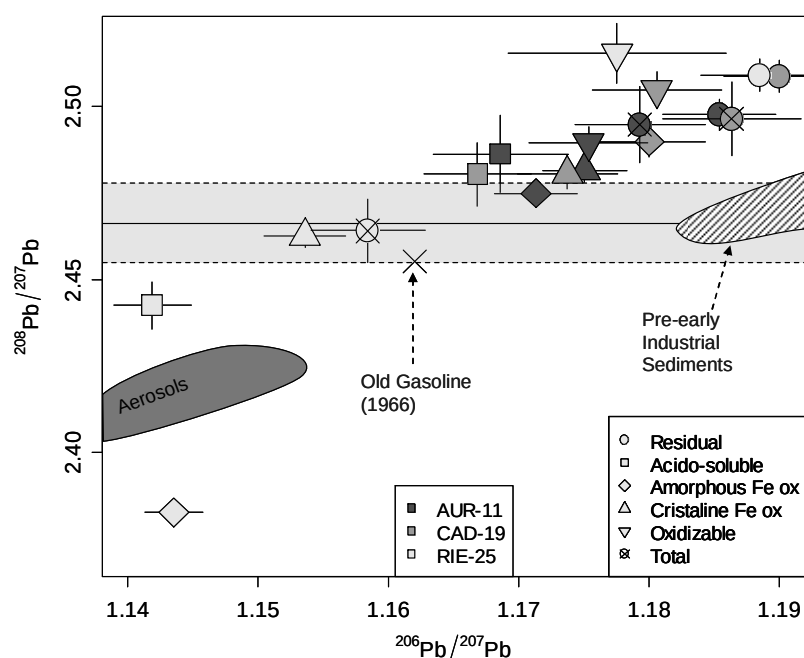


Fig. 7. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram for the bulk sediments and the different fractions extracted by performing chemical sequential extraction on three selected sediment samples (CAD-19, AUR-11, and RIE-25; see also Fig. 3). The isotopic composition of non-residual fractions spread from the residue to the average anthropogenic end-member, except for RIE-25, whose labile fractions are influenced by a less radiogenic anthropogenic end-member. The average anthropogenic end-member is represented by the horizontal grey area (solid line: mean value; dotted line: 95% confidence interval).

The results of sequential extraction showed that Pb associated to Fe-oxides increased in a similar way (Table 5), indicating that Fe-oxides are a predominant component in fixation of anthropogenic Pb, particularly Pb from recent gasoline for RIE-25. Moreover, the fraction order of increasing $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (acid-soluble > oxides > oxidizable) suggests that anthropogenic lead is enriched in carbonate and oxides. These two fractions are thus essential trapping components for anthropogenic lead. Indeed, secondary carbonate precipitation has been observed in soils and stream channels at these high pH conditions (Perrin *et al.*, 2008).

For the three studied samples, non-residual Pb (the sum of Pb contents in non residual fractions) was compared to anthropogenic Pb estimated by isotopic and geochemical approaches (Table 5). Despite the differences in anthropogenic Pb estimates obtained using the two methods, we observe an increase in non-residual Pb with increasing anthropogenic Pb content in both cases. This confirms that anthropogenic Pb is mainly adsorbed onto labile fractions of sediments, as already shown in soils (Teutsch *et al.*, 2001 ; Bacon & Hewitt, 2005). The amorphous Fe-oxides fraction often has a high affinity for anthropogenic lead and consequently, it is a favourite anthropogenic Pb trapping component. This is corroborated by: (i) the positive relationship between total Pb associated with amorphous Fe oxides and Pb_{anthr} (Table 5), and (ii) the observation that the higher the Pb enrichment, the lower the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio in sediment (Table 5 and Fig. 7).

For the peculiar RIE-25 sample, the position of the Fe-oxides under the isotopic line (formed by aerosols, gasoline, and pre-early industrial sediment, Fig. 7) suggests a contamination by a mixture of Pb from fertilisers and aerosol (influenced by recent gasoline), with amorphous oxides and carbonate being the main fractions concerned. The contributions of Pb from residue, recent gasoline, and P-K fertiliser in the amorphous Fe-oxide fraction were estimated at 14%, 82%, and 4%, respectively, using a three end-member isotopic mixing

model. The affinity order of anthropogenic Pb content is as follows: amorphous Fe oxides > acid-soluble > crystalline Fe oxides > oxidisable > residue.

Finally, in this environment, anthropogenic lead has a weak affinity for the oxidizable fraction. From our results, it can be deduced that the less important the carbonates, the more important the Fe-oxides (particularly the amorphous fraction) are for anthropogenic lead trapping. These results are consistent with other studies of various soils, where a decreasing Pb affinity could be evidenced for Fe-oxides, carbonates, and organic matter (Teutsch *et al.*, 2001; Emmanuel & Erel, 2002, Probst *et al.*, 2003).

5. Conclusion

The purpose of this study was to determine the Pb sources and their contributions to Pb content in stream-bed sediments of the French Gascogne region, which is mainly cultivated and weakly impacted by urban and industrial activities. Geochemical and isotopic approaches were originally associated with chemical sequential extraction. This allows us to quantify the intensity of the sediment contamination, to discriminate between natural (bedrock weathering) and anthropogenic Pb, and to determine the distribution of anthropogenic lead among the residual and non-residual fractions of the sediment. The more important findings are:

- There is a relatively low total concentration and a moderate enrichment of Pb in sediments, except for some samples, signifying a low but significant regional contamination level in relation to non-point pollution sources.
- The correlations between Sc, Pb, and major elements are different for sediments and molasse: the geological features and the local environmental factors have influenced the Pb concentration and isotopic composition during molasse deposition and weathering/erosion processes. It is thus important to consider the local background in order to accurately determine lead contamination in sediments.
- There is an influence of an average anthropogenic Pb source, which is characterised by an isotopic composition close to the values of the most radiogenic aerosols and old gasoline, rather than more recent leaded gasoline, except for one sample. A negligible Pb contamination associated with fertiliser spreading was evidenced.
- In the area, the mean contribution of anthropogenic lead is $63.7 \pm 20.4\%$ and $36.6 \pm 17.8\%$, as estimated by geochemical and isotopic approaches, respectively. A higher anthropogenic lead estimation was found using the geochemical approach, but both estimations are in the same direction, except for weakly contaminated samples.
- Pb enrichment in stream sediments is positively related to catchment forest cover and increasing organic carbon content, whereas it is strongly linked with Fe-oxides content in cultivated catchments.
- As confirmed by three independent approaches (sequential extraction, geochemical, and isotopic investigations), in this low organic carbon containing material, anthropogenic Pb is clearly associated with carbonates and Fe-oxides (preferentially amorphous fraction). Iron oxides become the most efficient anthropogenic lead trapping component as soon as the carbonate content is reduced and lead enrichment increases, whereas organic matter is always weakly concerned.
- These results also show the importance of the choice of both a normaliser element and local reference material (as also shown in N'guessan *et al.*, 2009) for estimating anthropogenic Pb content.

6. Acknowledgements

We thank J.C. Revel for the enriching discussion about regional geology and soils. Our thanks also go to A. Alric, G. Durbe, F. Candaudap, R. Freydier, and N. Ferroni for their help in field sampling, sample preparation, or analysis. Anonymous reviewers are thanked for their helpful comments.

T. Bur benefited from a joint fellowship from the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) – Institut National de la Recherche Agronomique (INRA)/Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS). This work was supported by the European Funds for Regional Development (FEDER) and the French “Contrat de Plan Etat-Région” (CPER, Région Midi-Pyrénées) within the framework of the “Impact of Agricultural Practices on Water Quality, Soil, Sediments and Aquatic Ecosystems” (IMAQUE) project (Ecologie, Economie du Bassin Adour-Garonne, ECOBAG) and the French “Zone Atelier Adour-Garonne” (ZAAG) of the Centre National de La Recherche Scientifique (CNRS).

7. References

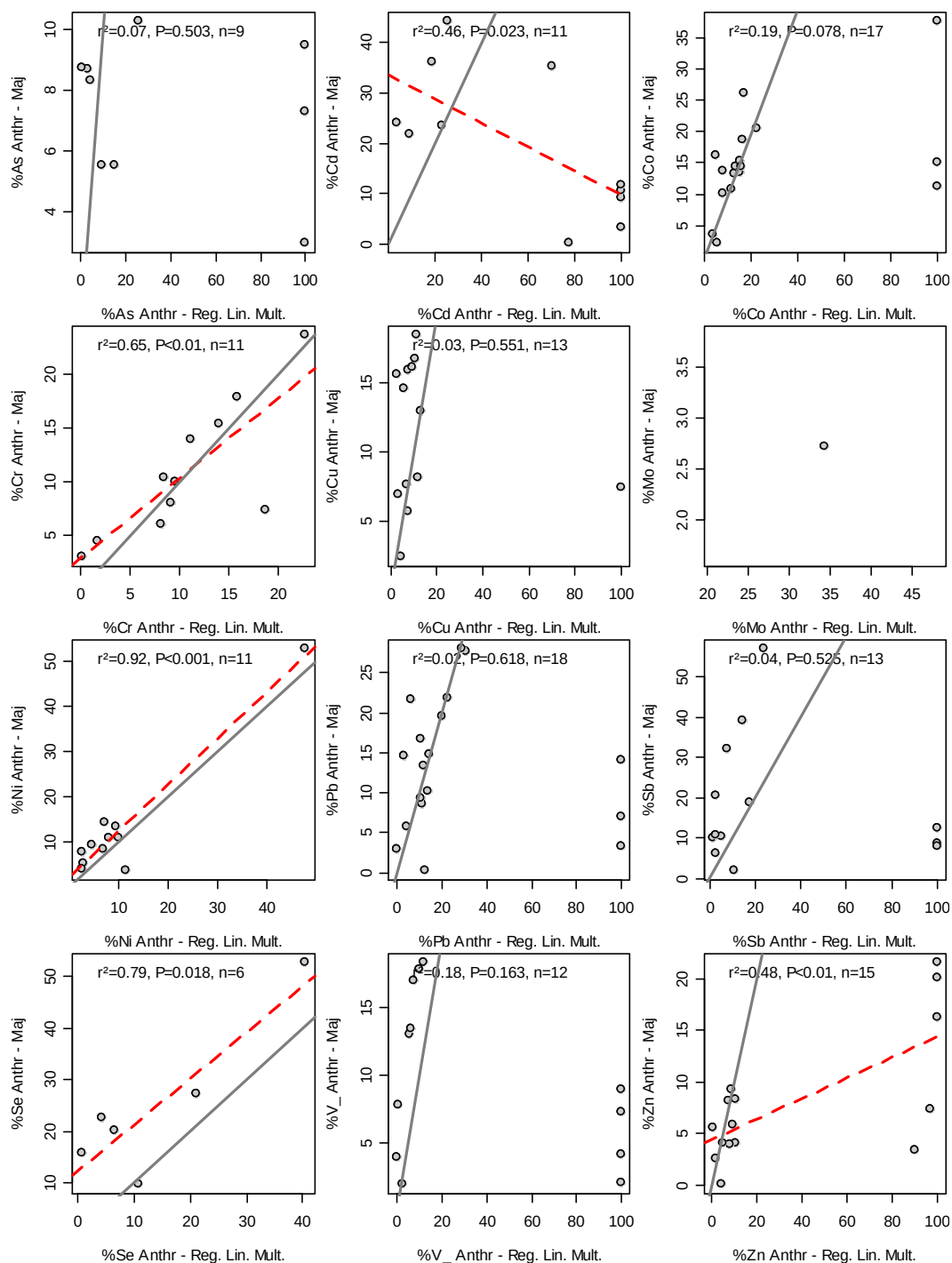
- Abdel-Haleem, A., Sroor, A., El-Bahi, S. & Zohny, E. (2001): Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Appl. Radiat. Isot.*, 55, 573.
- AFES (1995). *Référentiel Pédologique 1995*. Baize D. et Girard M.C. (Coord.) - INRA Éditions, Paris. p. 332.
- Aries, S., Motelica-Heino, M., Freydier, R., Grezes, T. & Polve, M. (2001): Direct determination of lead isotope ratios by laser ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry in lake sediment samples. *Geostandards Newsletter-J Geost. Geoanal.*, 25, 387-398.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C. & Lavaux, G. (2004a): Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.*, 19, 786.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G. & Jouanneau, J. (2004b): Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.*, 132, 426.
- Bacon, J., Berrow, M. & Shand, C. (1992): Isotopic composition as an indicator of origin of lead accumulations in surface soils. *Int. J. Environ. An. Ch.*, 46, 76.
- Bacon, J. & Hewitt, I. (2005): Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 33.
- Camelo, L., deMiguez, S. & Marban, L. (1997): Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Sci. Total Environ.*, 204, 250.
- Chester, R. & Stoner, J. (1973): Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature*, 245, 27-8.
- Clift, P.D.; Shimizu, N., Layne, G.D, Blusztajn, J. (2001) Tracing patterns of erosion and drainage in the Paleogene Himalaya through ion probe Pb isotope analysis of detrital K-feldspars in the Indus Molasse, India. *E.P.S.L.*, 188, 475-491.
- Covelli, S. & Fontolan, G. (1997): Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environ. Geol.*, 30, 34-45.
- Crouzel, C. (1957): *Le Miocene du Bassin d'Aquitaine*. pp 256.
- Dermont, G. (2002) : Impact des activités agricoles sur la qualité des eaux du bassin de la Garonne. Rapport de stage de DEA, Université Paul Sabatier, Toulouse. 28p. +annexes
- Dong, D., Nelson, Y., Lion, L., Shuler, M. & Ghiorse, W. (2000): Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Res.*, 34, 436.
- Emmanuel, S. & Erel, Y. (2002): Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2517-2527.
- Erel, Y., Harlavan, Y. & Blum, J. (1994): Lead-isotope systematics of granitoid weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5299-5306.
- Erel, Y., Veron, A. & Halicz, L. (1997): Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4505.
- Erel, Y., Blum, J., Roueff, E. & Ganor, J. (2004): Lead and strontium isotopes as monitors of experimental granitoid mineral dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4663.
- Etchanchu, D. & Probst, J. (1986): Erosion and suspended sediment transport in an agricultural basin - method of measurement of the surface runoff, of its suspended-load and of the 2 components of the particulate transport in river. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Serie II*, 302, 1063.
- Ferrand, J., Hamelin, B. & Monaco, A. (1999): Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Cont. Shelf Res.*, 19, 23-47.

- Gaiero, D., Probst, J., Depetris, P., Bidart, S. & Leleyter, L. (2003): Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3603-3623.
- Garban, B., Ollivon, D., Carru, A. & Chesterikoff, A. (1996): Origin, retention and release of trace metals from sediments of the River Seine. *Water Air and Soil Pollution*, 87, 363-381.
- Gavaldà, D., Scheiner, J., Revel, J., Merlina, G., Kaemmerer, M., Pinelli, E. & Guiesse, M. (2005): Agronomic and environmental impacts of a single application of heat-dried sludge on an Alfisol. *Sci. Total Environ.*, 343, 109.
- Gimeno-Garcia, E., Andreu, V. & Boluda, R. (1996): Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environ. Pollut.*, 92, 25.
- Govers, G., Vandaele, K., Desmet, P., Poesen, J. & Bunte, K. (1994): The role of tillage in soil redistribution on hillslopes. *Europ. Journ. Soil Sci.*, 45, 469-478.
- Grosbois, C., Meybeck, A., Horowitz, A. & Ficht, A. (2006): The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000). *Sci. Total Environ.*, 356, 22-37.
- Grousset, F. E., Jouanneau, J. M., Castaing, P., Lavaux, G. & Latouche, C. (1999): A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coast. Shelf Sci.*, 48, 401-414.
- Haack, U., Kienholz, B., Reimann, C., Schneider, J. & Stumpfl, E. (2004): Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2613-2622.
- Halicz, L., Erel, Y. & Veron, A. (1996): Lead isotope ratio measurements by ICP-MS: Accuracy, precision, and long-term drift. *Atom. Spectrosc.*, 17, 186-189.
- Hansmann, W. & Koppel, V. (2000): Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem. Geol.*, 171, 144.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L. & Ulrich, E. (2003): Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci. Total Environ.*, 312, 195-219.
- Hissler, C. & Probst, J. (2006): Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Sci. Total Environ.*, 361, 163-78.
- Klaminder, J., Renberg, I., Bindler, R. & Emteryd, O. (2003): Isotopic trends and background fluxes of atmospheric lead in northern Europe: Analyses of three ombrotrophic bogs from south Sweden. *Global Biogeochem. Cycles*, 17, 1.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emteryd, O. & Renberg, I. (2006): Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4639-4645.
- Komarek, M., Ettler, V., Chrastny, V. & Mihaljevic, M. (2008): Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Int.*, 34, 562-577.
- Kozlov, M., Haukioja, E., Bakhtiarov, A., Stroganov, D. & Zimina, S. (2000): Root versus canopy uptake of heavy metals by birch in an industrially polluted area: contrasting behaviour of nickel and copper. *Environ. Pollut.*, 107, 420.
- Lee, P., Baillif, P. & Touray, J. (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. *Environ. Geol.*, 32, 152.
- Leleyter, L. & Probst, J. (1999): A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int. J. Environ. An. Ch.*, 73, 128.
- Leleyter, L., Probst, J., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R. & Samuel, J. (1999): REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences série II fascicule A - Sciences de la Terre et des Planètes*, 329, 52.
- Li, X. & Thornton, I. (2001): Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.*, 16, 1706.
- Liu, C. & Huang, P. (2003): Kinetics of lead adsorption by iron oxides formed under the influence of citrate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1054.
- Masson, M., Blanc, G. & Schafer, J. (2006): Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Sci. Total Environ.*, 370, 133-146.
- Millot, R., Allegre, C., Gaillardet, J. & Roy, S. (2004): Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chem. Geol.*, 203, 75-90.
- Monna, F., Ben Othman, D., Luck, J.M. (1995) Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France) : constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Sci. Total Environ.*, 166, 19-34.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I., Cundy, A. & Lewis, J. (1997): Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2286.
- Mosser, C. & Gense, C. (1979): Eléments traces dans les kaolinites d'altérations à Madagascar. *Chem. Geol.*, 26, 295-309.
- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A. (2009): Enrichment and origin of trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France). *Sci. Total Environ.* doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2008.12.047
- Nicholson, F., Smith, S., Alloway, B., Carlton-Smith, C. & Chambers, B. (2003): An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Total Environ.* 311, 219.
- Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B. & Sharma, A. (2004): Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52, 199-223.
- Patrick, G. J. & Farmer, J.G. (2007). A lead isotopic assessment of tree bark as a biomonitor of contemporary atmospheric lead. *Sci. Total Environ.* 388, 343-356.

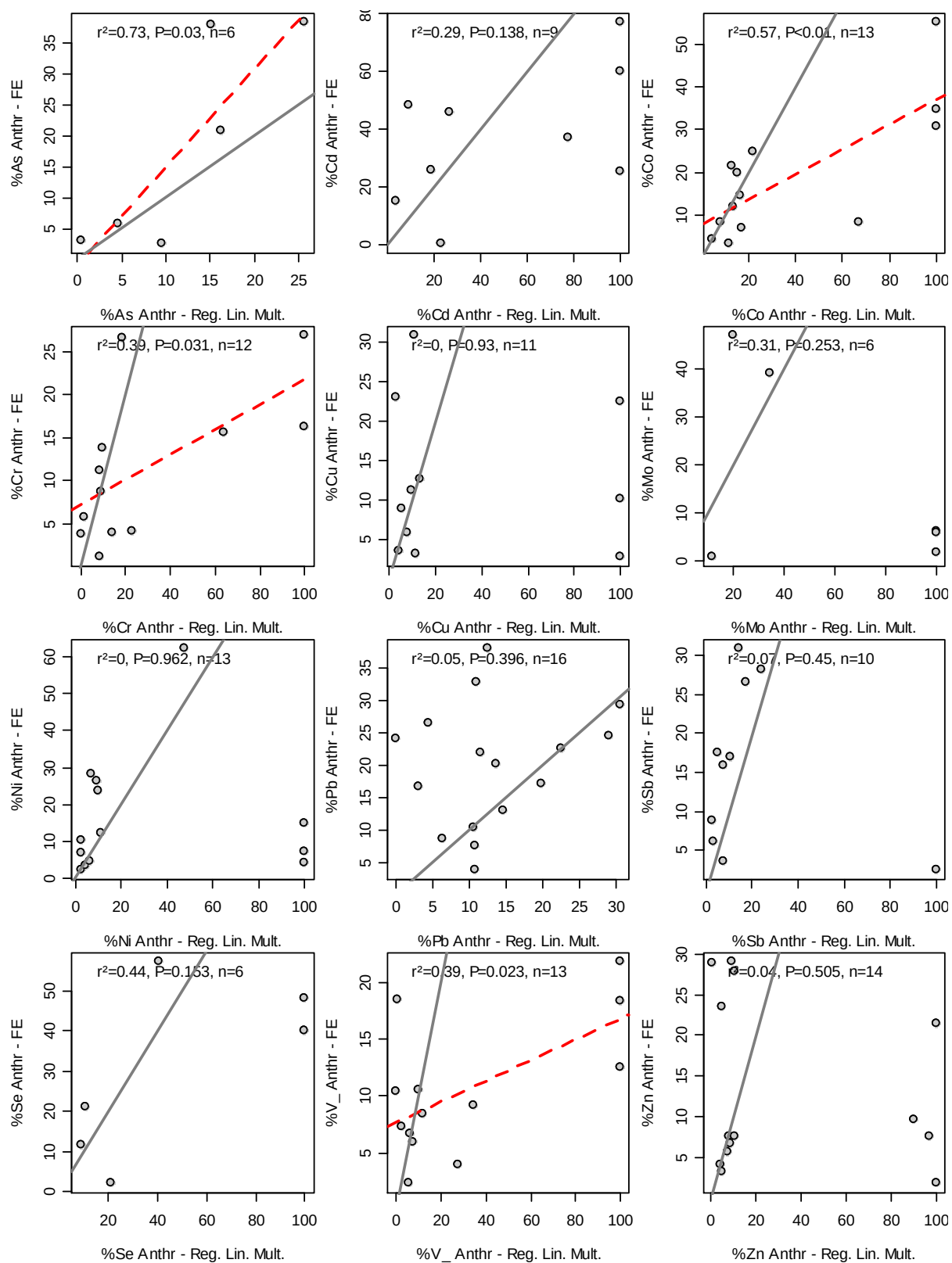
- Perrin, A., Probst, A. & Probst, J. (2008): Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 72, 3123.
- Piatak, N., Seal, R. & Hammarstrom, J. (2004): Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Appl. Geochem.*, 19, 1064.
- Probst, J.L. (1986): Dissolved and suspended matter transported by the Girou river (France) : mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol. Sci. Journ.*, 31, 61-79.
- Probst, J. & Tardy, Y. (1985): The hydroclimatic fluctuations of the aquitaine basin during the last 70 years. *Revue de Geologie Dynamique et de Geographie Physique*, 26, 59-75.
- Probst, J., Messaitfa, A., Kremp, G. & Behra, P. (1999): Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (North-eastern France): partitioning into aqueous phases, suspended matters and bottom sediments. In: *Mercury contaminated sites: characterization, risk assessment and remediation*. Environ. Sci. Series, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pp. 501-520.
- Probst, A., Hernandez, L. & Probst, J. (2003): Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *J Phys. IV*, 107, 1106.
- Revel, J. (1982): Formation des sols sur marnes. Etude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexes dans le terrefort toulousain. Ph D
- Revel, J. & Guirresse, M. (1995): Erosion due to cultivation of calcareous clay soils on the hillsides of south west France .1. Effect of former farming practices. *Soil Tillage Research*, 35, 147-155.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J. & Monaco, A. (2005): Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on Cs-133 normalization and lead isotope measurements. *Environ. Pollut.*, 138, 177.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P., Cheburkin, A., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J., Reese, S. & Van der Knaap, W. (1998): History of atmospheric lead deposition since 12,370 C-14 yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281, 1635-1640.
- Shotyk, W., Blaser, P., Grunig, A. & Cheburkin, A. (2000): A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Sci. Total Environ.*, 249, 295.
- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J., Frei, R., Cheburkin, A., Gloor, M. & Reese, S. (2001): Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruere, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 C-14 yr BP. *Geochimica, et Cosmochimica Acta*, 65, 2360.
- Singh, R., Tripathi, R., Sinha, S., Maheshwari, R. & Srivastava, H. (1997): Response of higher plants to lead contaminated environment. *Chemosphere*, 34, 2467-2493.
- SOGREAH, C. S. (2007): Bilan des flux de contaminants entrant dans les sols agricoles de France métropolitaine. Bilan quantitatif de la contamination par les éléments trace métalliques et les composés traces organiques et application quantitative pour les éléments trace métalliques. ADEME. 281p.
- Steinnes, E., Sjobakk, T., Donisa, C. & Brannvall, M. (2005): Quantification of pollutant lead in forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69, 1399-1404.
- Steinnes, E. & Friedland, J. (2006): Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environ. Rev.*, 14, 169-186.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L. & Banin, A. (2001): Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2864.
- UNIFA (2007): Les livraisons de fertilisants minéraux en France métropolitaine. Campagne 2006-2007.
- Verner, J., Ramsey, M., HeliosRybicka, E. & Jedrzejczyk, B. (1996): Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland. *Appl. Geochem.*, 11, 16.
- Veron, A., Flament, P., Bertho, M., Alleman, L., Flegel, R. & Hamelin, B. (1999): Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Environ.*, 33, 3377-3388.
- Vertacnik, A., Prohic, E., Kozar, S. & Juracic, M. (1995): Behavior of some trace-elements in alluvial sediments, Zagreb water-well field area, Croatia. *Water Res.*, 29, 246.
- Wedepohl, K. (1995): The composition of the continental-crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232.
- Wong, S., Li, X., Zhang, G., Qi, S. & Min, Y. (2002): Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environ. Pollut.*, 119, 44.
- Zhou, H., Peng, X. & Pan, J. (2004): Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China. *Cont. Shelf Res.*, 24, 1875.

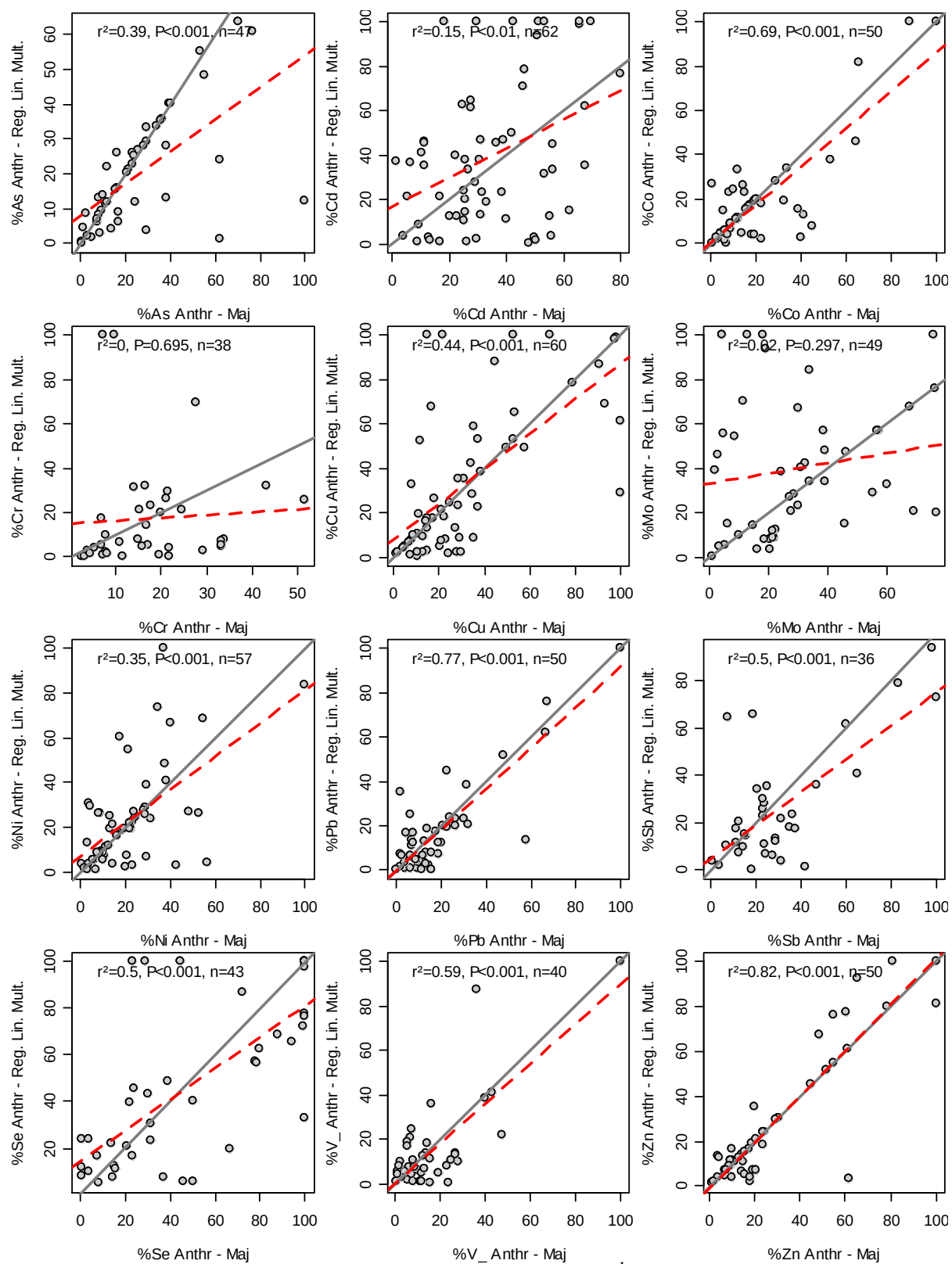
ANNEXE XV. COMPARAISON DES ESTIMATIONS DE TENEURS EN ETM ANTHROPIQUES

Comparaison des teneurs en ETM anthropique (%) pour les échantillons de profil d'Auradé, estimés par régression linéaire simple avec un élément majeur et par régression linéaire multiple



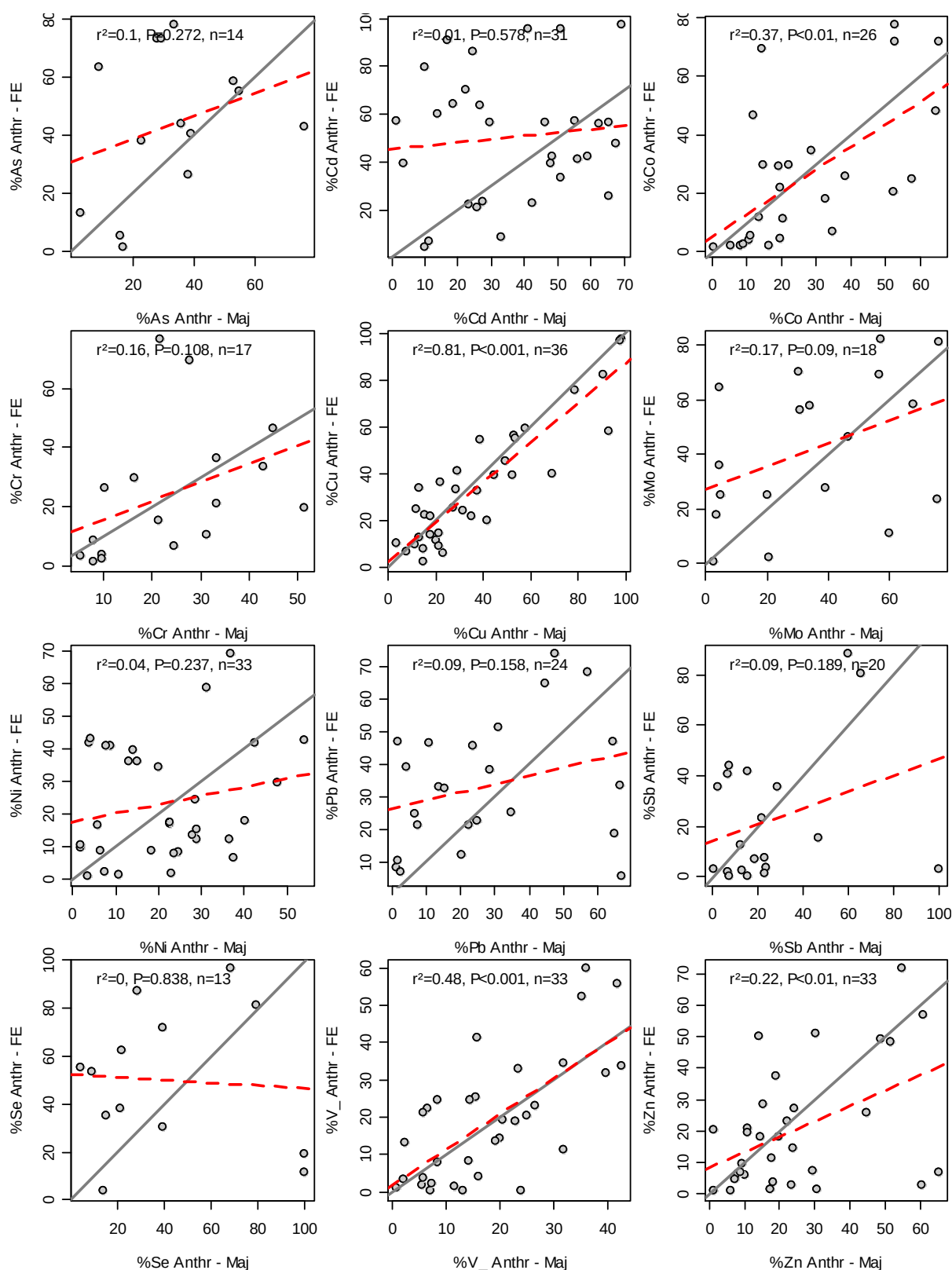
Comparaison des teneurs en ETM anthropique ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons de profil d'Auradé, estimés par régression linéaire simple avec un élément majeur et par FE





Comparaison des teneurs en ETM anthropique ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons de profil RMQS, estimés par régression linéaire simple avec un élément majeur et par régression linéaire multiple

Comparaison des teneurs en ETM anthropique ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour les échantillons de profil RMQS, estimés par régression linéaire simple avec un élément majeur et par FE



ANNEXE XVII. PUBLICATION : EFFET DE CD SUR F. CANDIDA

Determining cadmium critical concentrations in natural soils by assessing *Collembola* mortality, reproduction and growth.

Bur, T.^{1,3}, Probst, A.^{1,3}, Bianco, A.^{1,3}, Gandois, L.^{1,3},
Crouau, Y.^{2,3}.

*1*Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle) ; ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, F-31326 Castanet-Tolosan, France

*2*Université de Toulouse ; UPS, INP ; EcoLab (Laboratoire d'écologie fonctionnelle) ; 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

*3*CNRS ; EcoLab ; F-31326 Castanet-Tolosan, France

* Corresponding author : Yves Crouau, crouau@cict.fr

Abstract

The toxicity of cadmium for the *Collembola Folsomia candida* in three cultivated and forested soils with different pH (4.5 to 8.2) and organic matter content (1.6% to 16.5%) was studied by determining the effects of increasing Cd concentrations on growth, survival and reproduction. The Cd concentration in soil CaCl₂ exchangeable fraction, in soil solution and in *Collembola* body was determined. At similar total soil concentrations, Cd concentrations in soil solutions strongly decreased with increasing pH. Reproduction was the most sensitive parameter. Low organic matter content was a limiting factor for reproduction. Effect of Cd on reproduction was better described by soil or body concentrations than by soil solution concentration. EC₅₀-Repro expressed on the basis of nominal soil concentration was 182, 111 and 107 µg g⁻¹, respectively for a carbonated cultivated soil (AU), an acid forested soil with high organic matter (EPC) and a circumneutral cultivated soil with low organic content (SV). Sensitivity to Cd was enhanced for low OM content and acidic pH. The effect of Cd on reproduction is not directly related to Cd concentration in soil solution for carbonated soil: a very low value is found for EC₅₀-Repro (0.17) based on soil solution for the soil with the highest pH (AU; pH = 8.2). Chronic toxicity cannot be predicted on the basis of soluble fractions. Critical Concentrations were 8 10⁻⁵, 1.1, 0.3 µg mL⁻¹ respectively for AU, EPC and SV soils.

Keywords: Ecotoxicity; Soil; *Collembola*; Cadmium; Reproduction; Mortality; Growth; Bioaccumulation; Critical Load; pH.

That study benefited of financial aids from ADEME, CNRS, INRA and Toulouse University.

The experiments were conducted in accordance with national and institutional guidelines for the protection of human subjects and animal welfare.

1. Introduction

Critical load (CL) was defined as “the quantitative estimate of an exposure to one or more pollutants below which significant harmful effects on specified sensitive elements of the environment do not occur according to the present knowledge” (Nilsson and Grennfelt, 1988). CL has first been developed to evaluate and mitigate the effect of acid rain on forest ecosystems in Europe (De Vries, 1988, De Vries et al., 1994; Warfvinge and Sverdrup, 1992; Hornung et al., 1995) and particularly in France (Dambrine et al., 1993; Massabuau et al., 1995; Party et al., 1995; Party et al., 2001, Moncoulon et al., 2004; 2007). Since 1991, CL maps are used for international negotiations on air pollution abatement strategies (Hettelingh et al., 1991). It is now well admitted as a powerful tool to estimate ecosystem sensitivity to pollutant inputs.

As a first attempt, CL for heavy metals (HM) in soils (De Vries and Bakker, 1996) were estimated in a similar way (De Vries and Bakker, 1996, Probst et al., 2003; Slootweg et al., 2005). CL are based on the estimate of the highest concentration in soil solution (critical concentration, CC, De Vries et al., 2007) supposed to have no effect on a soil function, community or population. Indeed this CC remains difficult to determine. Actually, models based on free ions concentrations are often used for that purpose (Lofts et al., 2004). But calibrations are still needed regarding toxicological impact on various soil organisms under different soil properties (De Vries et al., 2007). Bioassays using soil organisms might be useful tools to determine CC if they refer to ecologically relevant parameters like mortality, growth or reproduction. Molecular parameters (for example enzymatic activities) do not allow to determine the ecological impact of a specific chemical. Five standardized tests using soil animal models are used in Europe: *Eisenia fetida* (Annelide) mortality and reproduction tests (International Standard Organization, ISO 11268-1, 1994; 11268-2, 1997), *Folsomia candida* (Collembola) reproduction test (ISO 11267, 1998), Enchytraeids reproduction test (ISO 16387), and the assay for field testing with earthworm (ISO 11268-3, 1999). These assays usually concern normalized substrate rather than field soils.

Collembola are relevant target organisms to determine CC of HM in soils since (i) they are detritivorous, contribute to the nutrient cycle in soils and are widespread in most natural soils. Moreover, they have been extensively studied, particularly *F. candida*, which is commonly used as a biological model in laboratory test for pollutant toxicity assessment. The *F. candida* reproduction test is increasingly used because it is sensitive and because the breeding of *F. candida* is easy (Riepert, 1995). It was mainly used to assess the toxicity of pure metals (van Straalen et al., 1989; Crommentuijn et al., 1995, 1997; Sandifer & Hopkin, 1996; Scott-Fordsmann et al., 1997; Smit and van Gestel, 1998; Crouau et al., 1999, Fountain and Hopkin, 2001) or of organic chemicals (Herbert et al., 2004, Eom et al., 2007). Application to complex mixtures such as polluted soils or wastes are less numerous (Smit and van Gestel, 1996; Fountain and Hopkin, 2004; Crouau et al. 2002, 2005, 2008). The effects of temperature (Snider and Butcher, 1973), pH and soil moisture (Holmstrup, 1997. van Gestel & van Diepen, 1997. van Gestel & Mol, 2003) as well as the variability between strains on test sensitivity have been studied (Crommentuijn et al., 1995; Chenon et al., 2000; Crouau and Moia, 2006).

French soils present a large variety of conditions and show pollution by HM, noticeably Cd and Pb (Hernandez et al., Probst et al., 2003). To ensure their protection regarding agriculture and atmospheric inputs, CC of HM must be determined for different kinds of soils with emphasis on Collembola as target living organisms. In that aim, processes and controlling factors of metal toxicity on “natural” soils must be better investigated.

In this paper, we used the reproduction of *F. candida* as an indicator of soil ecosystem sensitivity to cadmium and to determine CCs in soil solution. Moreover, we studied the mortality and the growth of *F. candida* to improve the understanding of Cd effects. To be as

representative as possible of natural conditions, three spiked typical natural French soils were used to perform toxicity tests. In these particular conditions, Cd LC50, LOEC (Lowest Efficient Concentrations), EC50 and EC5 (Efficient Concentration) for reproduction were computed. Cd concentrations in organisms and in soil solution and CaCl₂ exchangeable Cd, were determined. The influence of the main soil parameters (pH, OM) on toxicity, was assessed. Finally a method for estimating critical concentration from EC5 values is presented.

2. Materials and Methods

2.1. Soil characteristics

Experiments were performed using three soils in order to fit field conditions. Two cultivated soils from the South-West of France (Auradé, AU and Saint-Victor, SV) and a forest soil (EPC, under spruce cover) from the centre part of France were chosen (Table 1). These soils were selected given their varying pH and organic matter (OM) contents (Table 1), to investigate the influence of these two parameters on *F. candida* reproduction. The two cultivated soils have a very low OM content and are circumneutral to basic (particularly the carbonated soil, AU) compared to the acidic forested soil (EPC). Soil moisture were set up to 25, 30 and 20%, respectively for AU, EPC and SV, to enhance development of *Collembola* by creating an adequate crumbly structure. Cd concentrations were in the range of low contaminated soils (Baize, 1997).

Table 1. Physico-Chemical properties of soils used for toxicity tests on reproduction of *F. candida*.(OM: organic matter content; RMQS: French national network for soil quality measurement; RENECOFOR: French national network for forest ecosystems long term survey, Ponette et al., 1997, data from Hernandez et al., 2003).

Soils	Origin	Soil cover	Clay (%)	pH (H ₂ O)	OM (%)	Cd (µg.g ⁻¹)
AU	Experimental catchment (SW France)	Wheat/ Sunflower	37.2	8.2	2.0	0.29
EPC	RENECOFOR (W France)	Forest	19.4	4.5	16.5	0.10
SV	RMQS (SW France)	Corn	24.8	6.1	1.6	0.17

2.2. *Collembola* cultures

A culture of *F. candida* was reared in the laboratory at 20 ±1°C in darkness, in glass containers with a base of plaster of Paris/charcoal powder mixture (ratio 4/1). Distilled water and a small amount of dried bakker's yeast (as a food source) were added weekly. *F. candida* juveniles were collected two times a week with a suction apparatus in order to select synchronized populations.

2.3. Toxicity tests

The test consists in exposing juveniles to field soils contaminated by Cd and in comparing reproduction, growth and mortality with those of animals placed in non contaminated control soil. For toxicity tests, plastic containers of approximately 100 mL were used. The natural soils were spiked with Cd(NO₃)₂ (0, 50, 100, 200, 400 µg Cd g⁻¹ dry soil) and were equilibrated for a week before starting the toxicity tests. Cd was dissolved in distilled water, which was used for soil moistening. For each soil and each spiking concentration, 8 test containers (12 for the control) were filled with 45 g of moist soil. Fifteen *F. candida* juveniles (8-12 days old juveniles) were introduced into each container. The containers were aerated twice a week. Exogenous yeast was not added during testing in order to prevent *Collembola* from feeding non contaminated yeast and to keep closer to field conditions. The duration of exposure was 50 days, instead of the 28 days recommended in the ISO guideline (ISO n°11267, 1998) in order to counterbalance the lack of added food during

the assay. Indeed, this might lead to a lower reproduction rate than those of normalised assays with food addition. Moreover, a longer exposure duration increases the sensitivity of the assay (EC50-repro for Cd after 6 weeks < EC50-repro after 4 weeks; Van Gestel and Mol, 2003), decreases the variability of test results, and therefore increases the efficiency of the assay (Crouau and Cazes, 2003). Lastly, a longer exposure duration was more realistic because in field conditions, Collembola are exposed to pollutants for longer than 28 days.

At the end of the exposure time ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, in darkness), containers were flooded with deionised water and gently stirred in order to make all living animals to float at the water surface. The water surface of each container was photographed. Adults and juveniles were counted and their lengths (from the end of the posterior abdominal segment to the anterior margin of the head) were measured. The limit length between juveniles and adults populations was defined as the length class presenting the lowest individual abundance (sum of the five concentrations abundances), around third quartile value.

Wilcoxon's two-sample test was used to assess significant differences of reproduction and mortality between exposed and control series. Non-parametric methods were used given the non-normal distribution of the data and the heterogeneity of variances. The EC5 and EC50 values were calculated by using the maximum likelihood-probit procedure (Toxcalc 5.0 software, Ives, 1996; EPA methods).

2.4. Chemical analyses

For each spiked concentration, Collembola were extracted (alive) and placed during 3 days in fasting containers with only a humid filter paper to control hygrometry. Collembola were then killed by freezing (-80°C). For each soil and each Cd test concentration, pools of $17 \pm 9\mu\text{g}$ dry weight (about 20 animals) were digested (ultrapure HNO_3 , 90°C) in a clean room. Cd concentrations were analysed in Collembola with a Perkin Elmer ICP-MS and in soil solutions and in exchangeable CaCl_2 solutions by ICP-OES. Cd concentration measurements in Collembola were controlled by using the international reference material TORT-2 (Lobster Hepatopancreas). The detection limit of Cd measurements was $1.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ for body concentration and 1 mg L^{-1} for water concentration. DOC in soil solutions was analysed using a Shimadzu TOC 5000 Carbon Analyser. The detection limit of DOC measurements was $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$. Pore water was extracted by soil centrifugation (2000g, 15 min). Exchangeable Cd was obtained by adding $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ (soil / solution = 1/10, w/w). Solutions were filtered (with $0.22\mu\text{m}$ filter) before element and DOC analyses.

3. Results

3.1. Collembola and soil analyses

3.1.1. Cd concentrations in *F. candida*

Cd concentrations in body have been measured for all the experiment concentrations, except for $400 \mu\text{g g}^{-1}$ condition because not enough animals were available for analytical determination (Fig. 1). Cd concentrations were high in all exposed animals. The highest Cd concentrations were found in Collembola of the SV soil (except for the $200 \mu\text{g g}^{-1}$ condition) with a maximum value of $1100 \mu\text{g g}^{-1}$ dry wt for the $100 \mu\text{g g}^{-1}$ dry soil condition. The lowest concentration was measured in the Collembola of the AU soil, except for the $200\mu\text{g g}^{-1}$ condition for which the organisms concentrations in EPC and SV decreased.

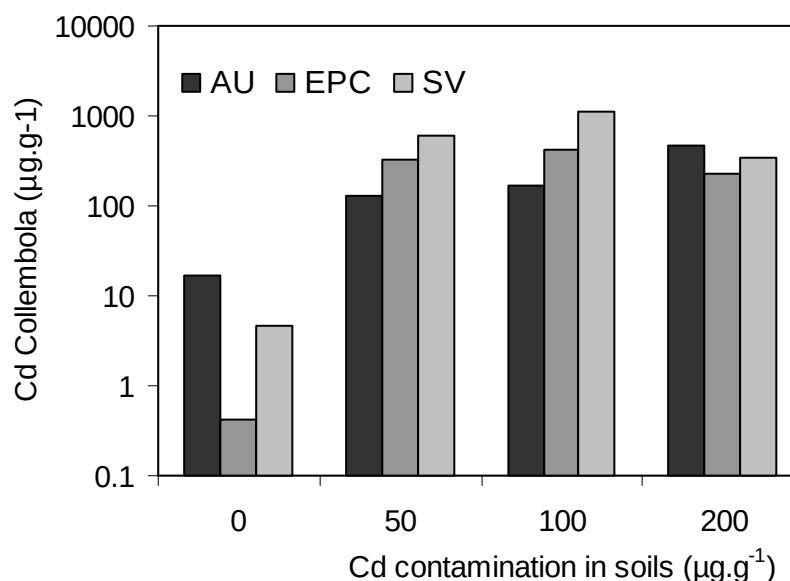


Fig. 1. Cd concentrations in animals for the experimental concentrations (50, 100 and 200 µg g⁻¹) applied on the three considered soils (AU, EPC and SV), compared to the control Cd content in soils. (y axis: log unit).

Table 2. Cd concentrations in the three soils (nominal value, dry wt basis), in corresponding soil solution (at t0+1 week and t0+8 weeks) and in CaCl₂ exchangeable fraction. pH(CaCl₂) and pH(H₂O) and DOC (at t0+1 week and t0+8 weeks) are also indicated.

	Cd soil	Cd solution(µg.mL ⁻¹)		Cd CaCl ₂	pH soil solution		pH	DOC (µg.mL ⁻¹)	
	nominal (µg.g ⁻¹)	t1	t8	(µg.mL ⁻¹)	t1	t8	CaCl ₂	t1	t8
A	0	<DL	<DL	0.05	7.11	7.72	6.9	26	23
	50	0.003	<DL	0.24	7.25	7.65	7.04	25.6	20.2
	100	0.009	<DL	0.58	7.56	7.57	6.98	27.1	20.3
	200	0.47	0.43	2.07	7.45	7.45	7.03	31.4	30.1
	400	1.69	2.93	9.95	7.09	7.4	6.94	31.7	33
E	0	0.02	0.01	0.11	4.09	3.73	2.98	14.3	21.2
	50	10.60	5.21	29.85	3.85	3.58	2.96	24.5	24.9
	100	30.02	19.80	67.11	3.89	3.73	3.01	25.8	43.7
	200	90.54	45.28	112.65	3.4	3.1	3.05	26.3	66.2
	400	280.29	195.06	284.59	3.4	3.49	2.98	40	94.2
S	0	<DL	0.04	0.67	4.16	2.57	4.44	30.2	28.8
	50	6.68	12.91	27.28	4.2	3.53	4.44	32.3	49.3
	100	18.45	35.04	47.33	4.05	3.3	4.47	43.2	26.1
	200	51.89	82.33	112.97	3.99	3.36	4.57	66.4	48.6
	400	143.13	185.23	264.47	3.91	3.19	4.64	72.7	59

<DL : inferior to detection limit

3.1.2. Soil solution, exchangeable Cd concentrations, pH and DOC.

Cd concentrations in the soil solutions and in the exchangeable fractions are summarized in table 2. At the beginning of the assay (t1), soil solution concentrations increased with Cd nominal soil concentrations for the three soils. But, concentrations in the soil solutions and in the exchangeable fractions were much higher in the EPC and SV soils than in the AU soil. Cd in soil solution increased with time for SV and decreased for EPC.

Soil solution pH was circumneutral for AU and acid for EPC and SV; pH was similar at t1 and t8 for AU, but it slightly decreased for EPC (except at 400 $\mu\text{g g}^{-1}$) and very significantly (half a unit) for SV. EPC showed DOC concentrations higher than those of AU and SV. This difference can be explained by the higher MO content of EPC (16.5% for EPC, 2% and 1.6% respectively for AU et SV). DOC did not change very much during the assay in AU, whereas it increased in EPC and decreased in SV for the highest Cd concentrations.

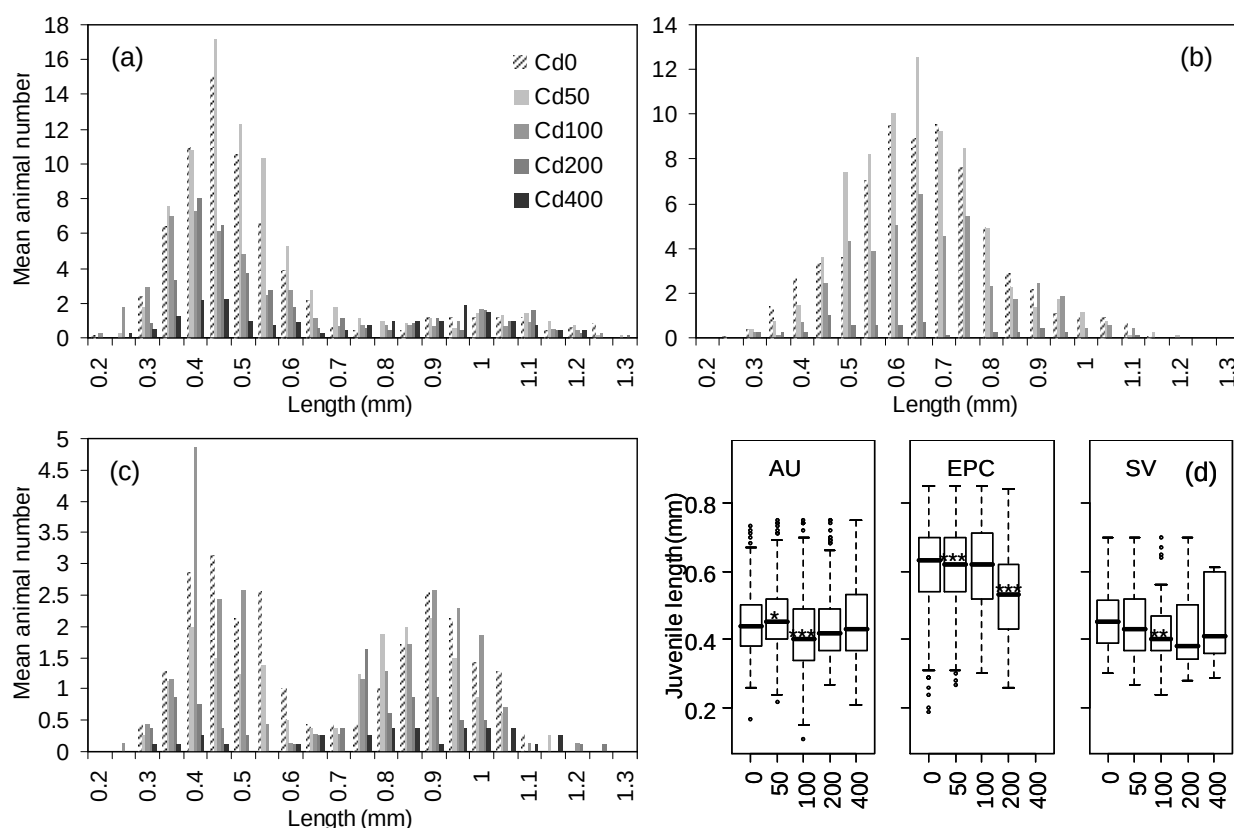


Fig. 2. Number of juveniles and adults for each length class and each Cd soil concentration in AU (a), EPC (b) and SV (c) soils. (d) Medians, quartiles and mode of the lengths of juveniles (significant differences to control: * = $p < 0.05$; ** = $p < 0.01$).

3.2. *Collembola* length

AU soil: Two groups of distinct lengths were observed for each soil concentration. The individuals added to the test containers at the beginning of the assay are the longest animals. The shortest group was composed of juveniles, which were born during the assay (Fig. 2a). The mean lengths of the two groups (juveniles and adults) were 0.45 and 1 mm, respectively. The limit point between the two populations was 0.75mm. There is no significant difference between the lengths of the blank series and of the other series (adults and juveniles groups) except for the 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ series (Fig. 2d).

SV soil : *Collembola* of the SV soil showed two populations with different length ranges (Fig. 2c) for all series. The limit between juveniles and adults was 0.7mm. Significant length differences of the blank series were only detected for the 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry soil series (Fig. 2d). The lack of significant differences for the highest Cd concentrations (200 and 400 $\mu\text{g g}^{-1}$) could be explained by a more important variability and a less comprehensive dataset.

EPC soil : The maximum number of individuals was observed for the 0.65mm length. Contrary to what was observed for the AU and SV soils, *Collembola* length in EPC soil showed a single population distribution for all tested Cd concentrations (Fig. 2b). Applying

the same method as for the other two soils, the limit between juveniles and adults was 0.85 mm. The increase of the soil Cd concentration did not change significantly the median of juvenile length, except for the 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ series.

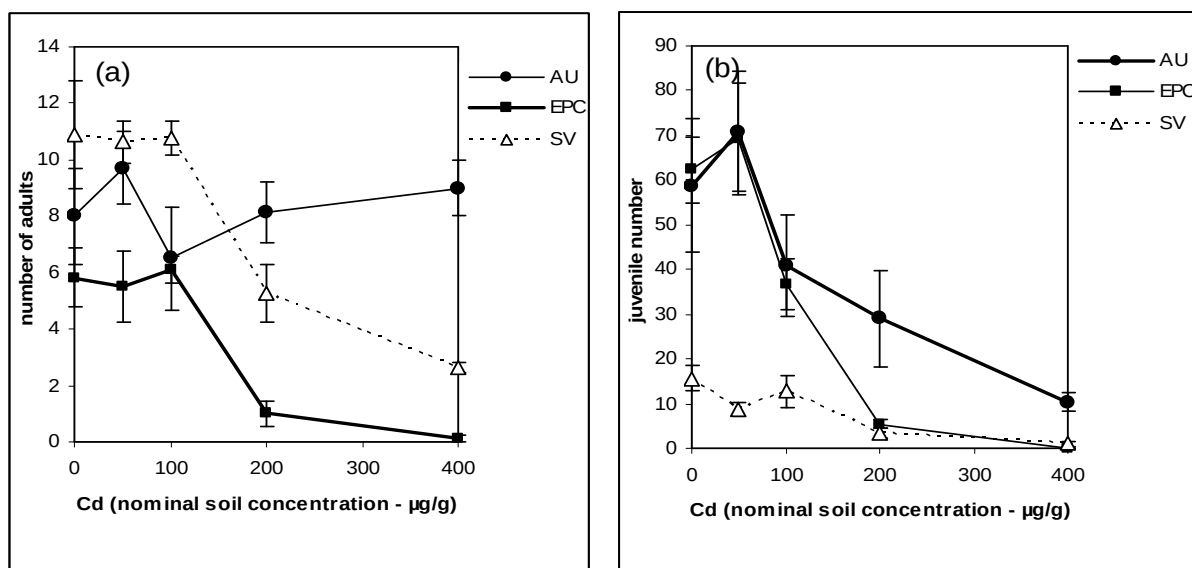


Fig. 3. Dose-effect relationship of Cd (nominal concentrations in soil) on the mortality (fig. 3a) (mean number of adults $\pm$ S.E.M.) and the reproduction (fig. 3b) (mean number of juveniles $\pm$ S.E.M.) of *F. candida*.

Table 3. Mean and range (in brackets) EC₅, EC₅₀ and LOEC for reproduction (juveniles number) and mortality (adults number) for the three soils (AU, EPC, SV) relatively to Cd concentrations in soil (nominal concentration, $\mu\text{g g}^{-1}$), in soil solution and to CaCl₂ exchangeable Cd ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

		EC ₅	EC ₅₀	LOEC
J	soil	43 (11 - 77)	182 (134 - 254)	400 (p < 0.05)
U	AU soil solution	7.10^{-4} (5.10^{-6} - 5.10^{-3})	0.17 (0.05 - 0.6)	1.7 (p < 0.05)
V	exchang.	0.13 (0.012 - 0.32)	1.9 (1.1 - 3.8)	9.9 (p < 0.05)
E	soil	56 (26 - 72)	111 (96 - 133)	100 (p < 0.05)
N	EPC soil solution	9 (2.6 - 13.4)	22 (18 - 28)	30 (p < 0.05)
I	exchang.	42 (19 - 52)	72 (63 - 83)	67 (p < 0.05)
L	soil	15	107	200 (p < 0.01)
E	SV soil solution	2.6	36	52 (p < 0.01)
S	exchang.	8	57	113 (p < 0.01)
A	soil	-	-	-
D	AU soil solution	-	-	-
U	exchang.	-	-	-
L	soil	110 (47 - 137)	160 (118 - 177)	200 (p < 0.05)
T	EPC soil solution	22 (8 - 29)	35 (24 - 39)	45 (p < 0.05)
S	exchang.	72 (38 - 85)	95 (76 - 103)	77 (p < 0.05)
	soil	78 (29 - 113)	223 (178 - 280)	200 (p < 0.05)
	SV soil solution	26 (8 - 42)	93 (71 - 121)	82 (p < 0.05)
	exchang.	35 (12 - 55)	129 (98 - 170)	113 (p < 0.05)

3.3. *Collembola* reproduction and mortality

The EC₅, EC₅₀ and LOEC for reproduction and mortality tests are given in table 3. Comparison of the EC_{50 repro} of the three soils on the basis of soil concentrations indicated that Cd has the same toxicity for the SV and EPC soils and a lower toxicity for the AU soil. It was the opposite for the EC_{50 repro} calculated on the basis of soil solutions. A decrease in adults (effect on mortality – Fig. 3a) and juveniles (effect on reproduction – Fig. 3b) populations with increasing Cd concentrations was observed for the EPC and SV soils. The AU soil

showed a decrease in the juvenile number, but not in the adult number. A small increase in adults and juveniles was often observed for the lowest Cd concentrations, except in SV; the EPC and AU soils showed an increase in juvenile number for the 50 µg g⁻¹ series, followed by a regular decrease for the three highest concentrations.

4. Discussion

Juvenile productions were low when compared to litterature references (van Gestel and Mol, 2003; Greenslade and Vaughan, 2003), probably due to differences in experimental conditions (no food addition, natural vs. artificial soil). The lowest juvenile production in control series was observed for the SV soil (average of 14 ± 3 juveniles), which was nearly neutral. The two other soils are either calcareous (AU) or have a high organic matter content (EPC) which seems to increase reproduction rate. The decrease in juveniles numbers in the AU and SV soils (200 and 400 µg g⁻¹ series) could be partly due to the effect of Cd on mortality of adults (Fig. 3).

EC50 based on reproduction (EC50-repro) were 182, 111 and 107 µg g⁻¹ dry soil for AU, EPC and SV, respectively. These values were consistent with other studies (Crommentuijn et al., 1995; van Gestel and van Diepen, 1997; Crouau et al., 1999; van Gestel and Mol, 2003; Herbert et al., 2004). High pH value (AU) increased EC50 values based on nominal concentrations. The EC5-repro were 43, 56 and 15 µg g⁻¹ dry soil for AU, EPC and SV respectively. The 95% confidence interval for AU overlapped that of EPC, indicating that the two values are almost equivalent.

For the AU soil, juvenile numbers decreased strongly with the increase in Cd concentration (Fig. 3b). Mortality of adults was low whatever the soil Cd concentrations. We did not observe a significant shift towards smaller lengths of juveniles with Cd concentration increase; therefore, in AU soil, Cd affected reproduction rather than mortality and growth of *F. candida*. Such a higher sensitivity of the reproduction parameter by comparison to mortality and growth parameters was previously observed (van Straalen et al., 1989; Scott-Fordsmann et al. 1997; Fountain and Hopkin, 2001).

For the SV soil, only the number of juveniles in the 200 µg g⁻¹ series differed significantly from the blank ($p < 0.01$). This effect on reproduction was partly due to mortality (LOECmortality = 200 µg g⁻¹). Cd might delay juvenile growth for 200 and 400 µg g⁻¹ series (Fig. 2c). In contrast to the AU soil, for which juveniles were much more abundant than adults, animal numbers were quite similar between juvenile and adult groups for the SV soil. A low juvenile number was also found in control containers indicating that the SV soil did not favour *F. candida* reproduction. The low reproduction observed for the SV soil was not related to an indirect effect on mortality since more adults were counted in control containers for SV among the three soils. The low reproduction rate can be explained by the low OM content of the SV soil, which inhibits microbial activity and food production for *F. candida*.

Contrary to the AU and SV soils, juvenile and adult groups cannot be distinguished on length histogram of the EPC soil. The right part of the juvenile peaks (corresponding to the longest juveniles) was confounded with the left part of the adult peaks (shortest adults). Nevertheless, a separation between juvenile and adult populations was defined at 0.85mm according to the procedure previously used for AU and SV. The overlap of juvenile and adult populations can be attributed to the high OM content in this soil: it enhanced growth rate of initially introduced individuals and caused consequently an early laying and a quick growth of produced juveniles.

Cd concentrations in organisms were lower for the AU soil than for the other soils at nominal Cd soil concentrations of 50 and 100 µg g⁻¹. AU also had the lowest EC50-repro on the basis of nominal concentrations. These results were consistent with the lowest soluble and

exchangeable Cd concentrations found for the AU soil, if we consider that Cd measured in solution is representative of bioavailable Cd (van Gestel and Koolhaas, 2004). However, several results did not corroborate this hypothesis: (1) body concentrations for EPC and SV with 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ nominal Cd were lower than for 50 and 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ exposure, whereas Cd in solution was 2 or 3 times higher; (2) it is noteworthy that EC50-repro values based on total soil concentrations were very close among the three soils whereas exchangeable Cd and Cd in solution were very different (more than 3500 times higher for EPC50 $\mu\text{g g}^{-1}$ and EPC100 $\mu\text{g g}^{-1}$ soil solution at t1 than for AU50 $\mu\text{g g}^{-1}$ and AU100 $\mu\text{g g}^{-1}$ and more than 110 times higher for EPC50 $\mu\text{g g}^{-1}$ and EPC100 $\mu\text{g g}^{-1}$ exchangeable Cd than for the equivalent with AU soil). These last differences can probably be attributed to the effect of pH since it is well known that Cd availability in solution decreases with increasing pH (van Gestel and Mol, 2003). The results showed that Cd concentrations in soil solution and exchangeable fraction were not the only determining parameters for Cd toxicity on *F. candida*. Other sources than Cd contained in pore water must be considered to explain the results: (1) soil fungi are able to acidificate their close environment and to increase nutrient absorption, causing in the same time the solubilization and absorption of trace elements (Bago et al., 1996 ; Casarin et al., 2003 ; Gadd, 2007 ; Finlay, 2008 ; van Scholl et al., 2008). When these organisms are consumed by Collembola, they represent a privileged route for trace metal absorption. This phenomenon should be more important for a carbonated soil as AU and would balance the very low Cd concentrations in pore water. (2) Microorganisms consumed by *F. candida* constitute a first step in metal internalisation which leads to Cd ingested concentrations that are different from pore water Cd concentrations. As an example, Posthuma (1992) found that Cd concentrations in soil algae were equivalent to Cd concentrations in bulk soil for low values (0.009 $\mu\text{g g}^{-1}$) but were lower when bulk soil concentrations increased (0.046 $\mu\text{g g}^{-1}$ in algae for 0.56 $\mu\text{g g}^{-1}$ in soil). The Cd accumulation rate of these organisms would be more important for the AU soil than for the two other soils, relatively to pore water concentrations. (3) Soil and exchangeable solutions were sieved with a 0.22 μm filter before analysis. This step eliminates Cd from solution when linked to suspended particles with diameter higher than 0.22 μm but which could be absorbed by Collembola (organic particles or clays). When such particles are consumed, Cd would be partly desorbed from particles in Collembola digestive system due to lowest pH (pH 6; Humbert, 1974) and consequently it would be absorbed through intestinal epithelium. A decrease of one pH unit reduces Cd sorption of about 75% (Temminghoff et al., 1995). Cd adsorbed onto these particles was not measured as Cd in soil solution. The process described above can only be observed when soil pH is very elevated (as in AU soil), but cannot occur in the EPC and SV soils with a lower pH.

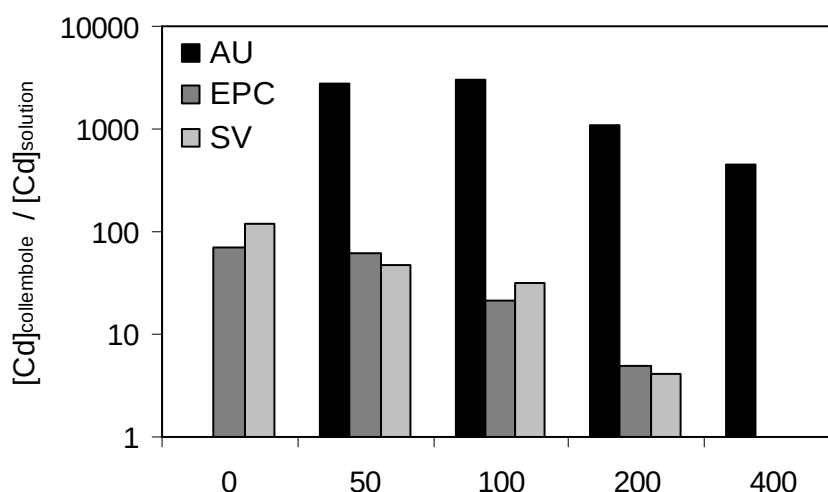


Fig. 4. Cd Bioaccumulation Factor relatively to pore water concentrations

Figure 4 shows the ratio of Cd concentrations in Collembola on Cd concentrations in pore water for the different nominal soil concentrations. Cd accumulation by *F. candida* relatively to pore water concentration decreases with nominal concentration but is always higher for AU soil.

Table 4. EC 50-repro et LC50 calculated on the basis of Cd soil concentration for 12 soil invertebrates (bold type character corresponds to mean of several data).

	EC _{50-repro} (Cd sol)	LC ₅₀ (Cd sol)	Reference
<i>Aporrectodea caliginosa</i>	35	540	Khalil et al. , 1996
<i>Caenorhabditis elegans</i>		627	Donkin and Dusenbery, 1994
<i>E. albidus</i>	115	364	
<i>Eisenia andrei</i>	33	417	van Gestel et al., 1993
		1095	Spurgeon et al., 1994,1995
<i>Eisenia fetida</i>	116		Neuhauser et al., 1985 ; Fitzpatrick et al. ;1996 Lock and Janssen, 2001.
<i>Lumbricus terrestris</i>		256	Fitzpatrick et al. ;1996
		1213	van Gestel and van Diepen, 1997
<i>Folsomia candida</i>	180		Crommentuijn et al., 1993, 1995, 1997 Sandifer and Hopkin, 1996, 1997 Lock and Janssen, 2001
<i>Plectus acuminatus</i>	321		Kammenga et al., 1996
<i>Paronychiurus kimi</i>	60	90	Son et al., 2007
<i>Proisotoma minuta</i>	125		Nursita et al., 2005
<i>Sinella coeca</i>	28	12	Menta et al., 2006
<i>Sinella communis</i>	50	374	Greenslade and Vaughan, 2003

EC50 and EC5 give informations on Cd effects on *F. candida*. However, the final object of that study is the evaluation of the contamination level compatible with the protection of almost all the soil invertebrates community. We have kept the reproduction parameter because it is the most sensitive and ecologically relevant one. (Crommentuijn et al., 1995). Ideally, it would be necessary to test Cd effect on almost all the soil arthropods species. It is clearly impossible and we must try to correct the ECx that we get for *F. candida* on the basis of the relative sensitivities of *F. candida* and of the other soil invertebrates for which tests have been done. With this aim in mind, we tried to evaluate the Cd concentration preserving 95% of the reproduction of 95% of soil invertebrates (Critical Concentrations, CC). Several authors consider that *F. candida* is less sensitive to ETM than other species of the pedofauna (Lubben, 1989; Greenslade et Vaughan, 2003 ; Son et al., 2007). EC50-repro for Cd of some soil invertebrates are given in table 4.

The EC50-repro and LC50 of soil invertebrates were approximated with the log-normal distribution applied to the data of table 4. It allowed to quantify the sensitivity of *F. candida* in comparison with other soil invertebrates. This model has previously been used to study species distribution of Collembola in natural communities (Syrek et al. 2006) and NOEC distribution (Aldenberg et Slob, 1993). We get 20 and 37 respectively for the EC50-repro and LC50 of the 5% more sensitive species. On this basis, *F. candida* would be about 9 times less sensitive for reproduction and 33 times for lethality than the 5% most sensitive group. So, the difference is larger for lethality than for reproduction. This observation is in agreement with the high sublethal sensitivity index (ratio between the lethal effect concentration and the sublethal effect concentration - SSI) previously found for *F. candida* (Crommentuijn et al., 1995). *F. candida* put a higher priority on survival than on reproduction. Applying the correction factors dealing with reproduction, the CC of the AU, EPC and SV soils would be respectively $8 \cdot 10^{-5}$, 1.1 and $0.3 \mu\text{g mL}^{-1}$. These values can be compared to critical concentrations obtained according to the method exposed in de Vries et al. (2007),

which is based on modelling, using pH and MO content as prediction parameters: $1 \cdot 10^{-4}$, $1.7 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{g mL}^{-1}$ respectively for AU, EPC and SV. The values computed in this study are close to the values based on de Vries determination for AU but greatly lower for EPC and SV. The differences may originate from the wider variety of organisms toxicity values considered in de Vries method (arthropods, micro organisms and plants) compared to the current study (only invertebrates). Nevertheless, the low difference observed for AU between CC determined in this study and according to de Vries method might indicate that models based on pH and MO content do not correctly predict CC in a very elevated pH context.

Acknowledgments

Our acknowledgements also go to A. Canut, A. Magro and A. Alric, for their help in field sampling, sample preparation, or analysis and to K. Dexter for checking the English.

T. Bur benefited from a joined fellowship ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) – INRA (Institut National de la Recherche Agronomique)/RMQS (Réseau de Mesure de la Qualité des Sols).

References

- Aldenberg, T., Slob, W., 1993. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotox. Environ. Saf.* 25, 48-63.
- Bago, B., Vierheilig, H., Piche, Y., Azcon-Aguilar, C., 1996. Nitrate depletion and pH changes induced by the extraradical mycelium of the arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus intraradices* grown in monoxenic culture. *New Phytologist*, 133, 273-280.
- Baize, D., 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*. INRA Ed.
- Casarin, V., Plassard, C., Souche, G. & Arvieu, J., 2003. Quantification of oxalate ions and protons released by ectomycorrhizal fungi in rhizosphere soil. *Agronomie*, 23, 461-469.
- Chenon, P., Gisclard, C., and Crouau, Y., 1999. The use of *Folsomia candida* (Collembola, Isotomidae) for the bioassay of xenobiotic substances and soil pollutants. *J. Appl. Soil Ecol.*, 12, 103-111.
- Crommentuijn, T., Doodeman, C., Vanderpol, J., Doornekamp, A., Rademaker, M. and Van Gestel, C., 1995. Sublethal sensitivity index as an ecotoxicity parameter measuring energy allocation under toxicant stress - application to cadmium in soil arthropods. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 31, 200-???
- Crommentuijn, T., Doornekamp, A. and van Gestel, C.A.M. 1997. Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (Willem) in an artificial soil substrate as influenced by pH and organic matter. *Appl. Soil Ecol.*, 5, 261-271.
- Crouau, Y., Chenon, P. and Gisclard, C., 1999. The use of *Folsomia candida* (Collembola, Isotomidae) for the bioassay of xenobiotic substances and soil pollutants. *Appl. Soil Ecol.*, 12, 103-111.
- Crouau, Y., Gisclard, C., Perotti, P., 2002. The use of *Folsomia candida* (Collembola, Isotomidae) in bioassays of waste. *Appl. Soil Ecol.*, 19, 65-70.
- Crouau, Y. and Cazes, L., 2003. What causes variability in the *Folsomia candida* reproduction test. *Appl. Soil Ecol.* 22, 175-180.
- Crouau, Y., Cazes, L., 2005. Unexpected reduction in reproduction of *Collembola* exposed to an arsenic-contaminated soil. *Environ. Toxicol. Chemistry* 24, 1716-1720.
- Crouau, Y. and Moia, C., 2006. The relative sensitivity of growth and reproduction in the springtail, *Folsomia candida*, exposed to xenobiotics in the laboratory: An indicator of soil toxicity. *Ecotoxicol. and Environ. Saf.* 64, 115-121.
- Crouau, Y., Pinelli, E., 2008. Comparative ecotoxicity of three polluted industrial soils for the *Collembola Folsomia candida*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*
- Dambrine E., Probst A. et Party J.P., 1993. Détermination des "charges critiques" de polluants atmosphériques pour les écosystèmes naturels, en particulier forestiers. Bases théoriques - Projet d'application au cas des Vosges. *Pollution Atmosphérique*, N° spécial Pollution de l'Air et Charges Critiques, juin 1993, 21-28.
- De Vries W., 1988. Critical deposition levels for nitrogen and sulphur on Dutch forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution* 42: 221-239.
- De Vries W, Reinds GJ, Posch M., 1994. Assessment of critical loads and their exceedances on European forests using a one-layer steady-state model. *Water, Air and Soil Pollution* 72, 357-394.
- De Vries W. and Bakker D.J., 1996. Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters. S.C-DLO Publishers, report 114, 173 p.
- De Vries, W., Lofts, S., Tipping, E., Meili, M., Groenenberg, J.E., Schütze, G., 2007. Impact of soil properties on critical concentrations of cadmium, lead, copper, zinc and mercury in soil and soil solution in view of ecotoxicological effects. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 191, 47-89.
- Donkin, S.G., Dusenbery, D.B., 1994. Using the *Coenorhabditis elegans* soil toxicity test to identify factors affecting toxicity of four metal ions in intact soil. *Water Air Soil Pollut.* 78, 359-373.
- Eom, I.C., Rast, C., Veber, A.M., Vasseur, P., 2007. Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67, 2, 190-205.

- Finlay, R., 2008. Ecological aspects of mycorrhizal symbiosis: with special emphasis on the functional diversity of interactions involving the extraradical mycelium. *J. Exp. Bot.* 59, 1115-1126.
- Fitzpatrick, L.C., Muratti-Ortiz, J.F., Venables, B.J., Goven, A.J., 1996. Comparative toxicity in earthworms *Eisenia fetida* and *Lumbricus terrestris* exposed to cadmium nitrate using artificial soil and filter paper protocols. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 63-68.
- Fountain, M., T., Hopkin, S.P., 2001. Continuous monitoring of *Folsomia candida* (Insecta: Collembola) in a metal exposure test. *Ecotoxicol. Envir. Saf.* 48, 275-286.
- Fountain, M., T., Hopkin, S.P., 2004. Biodiversity of Collembola in urban soils and the use of *Folsomia candida* to assess soil "quality". *Ecotoxicology* 13 (6), 555-572.
- Gadd, G., 2007. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Res.* 111, 3-49.
- Greenslade, P., Vaughan, G.T., 2003. A comparison of Collembola species for toxicity testing of Australian soils. *Pedobiologia* 47, 171-179.
- Herbert, I., Svendsen, C., Hankard, P. and Spurgeon, D., 2004. Comparison of instantaneous rate of population increase and critical-effect estimates in *Folsomia candida* exposed to four toxicants. *Ecotoxicol. and Environ. Saf.* 57, 183.
- Hettelingh J.P., De Vries W., Schöpp W., Downing R.J., De Smet P.A.M. in : J.P. Hettelingh, R.J. Downing, P.A.M. De Smet (Eds), CEC Tech. Rep. 1., National Institute of Public Health and Environmental Protection (1991), Bilthoven, pp.1-86.
- Holmstrup, M., 1997. Drought tolerance in *Folsomia candida* Willem (Collembola) after exposure to sublethal concentrations of three soil-polluting chemicals. *Pedobiologia* 41, 361-368.
- Hornung M, Bull KR, Cresser M, Hall J, Langan SJ, Loveland P, Smith C., 1995. An empirical map of critical loads of acidity for soils in Great Britain. *Environmental Pollution* 90, 301-310.
- Humbert, W., 1974. Etude du pH intestinal d'un Collembole (Insecta, Aptérygote). *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 11, 89-97.
- ISO 11268-1, 1994. Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*). Part 1. Method for the determination of acute toxicity using artificial soil substrate. Inter. Stand. Org. Ed. Genève.
- ISO 11268-2, 1997. Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*). Part 2. determination of effects on reproduction. Inter. Stand. Org. Ed. Genève.
- ISO 11267, 1998. Soil quality - Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants - Inter. Stand. Org. Ed. Genève.
- ISO 11268-3, 1999. Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*). Guidance on the Determination of Effects in Field Situations. Inter. Stand. Org. Ed. Genève.
- ISO 16387, 2001. Soil quality - Effects of pollutants on Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) - determination of effects on reproduction and survival - Inter. Stand. Org. Ed. Genève.
- Ives, M.A., 1996 *TOXCALC 5.0*, Tidepool Scientific Software, McKinleyville, CA, USA. 80pp.
- Kammenga, J.E., Van Koert, P.H.G., Riksen, J.A.G., Korthals, G.W., Bakker, J., 1996. A toxicity test in artificial soil based on the life-history strategy of the nematode *Plectus acuminatus*. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 722-727.
- Khalil, M.A., Abdel-Lateif, H.M., Bayoumi, B.M., van Straalen, N.M., van Gestel, C.A.M., 1996. Effects of metals and metal mixtures on survival and cocoon production of the earthworm *Aporectodea caliginosa*. *Pedobiologia* 40, 548-556.
- Lock, K., Janssen, C.R., 2001. Cadmium toxicity for terrestrial invertebrates: taking soil parameters affecting bioavailability into account. *Ecotoxicology* 10, 315-322.
- Lofts, Spurgeon, D.J., Svendsen, C., Tipping, E., 2004. Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd and Pb: a method based on free ion concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38 (13), 3623-3631.
- Lubben, B., 1989. Influence of sewage sludge and heavy metals on the abundance of Collembola on two agricultural soils. Third Inter. Seminar on Apterygota. R. Dallai Ed., 419-428.
- Massabuau J.C., Probst A., Guerold F., 1995. Critical loads of acidity to streamwaters in the Vosges mountains (France): Biological criteria. In : Landmann G., Bonneau M., (eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 461p., 387-393.
- Menta, C., Maggiani, A., Vattuone, Z., 2006. Effects of Cd and Pb on the survival and juvenile production of *Sinella coeca* and *Folsomia candida*. *Eur. J. Soil Biology.* 42, 181-189.
- Moncoulon D., Probst A., Party J.-P., 2004. Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load. *C. R. Geosciences* 336, 1417-1426.
- Moncoulon D., Probst A., Martinson L., 2007. Modeling acidification recovery on threatened ecosystems: application to the evaluation of the Gothenburg protocol. *Water, Air and Soil Pollution* 7, 1-3, 307-316.
- Nilsson, J. and Grennfelt, P., 1988. Critical Loads for Sulphur and Nitrogen. *Miljoreport* 15, 418.
- Neuhauser, E.F., Loehr, R.C., Milligan, D.L., Malecki, D.L. 1985. Toxicity of metals to the earthworm *Eisenia fetida*. *Biol. Fert. Soils* 1, 149-152.
- Nursita A., Ayulungit I, Singh A, Balwant, A., Lees, E., 2005. The effects of cadmium, copper, lead, and zinc on the growth and reproduction of *Proisotoma minuta* Tullberg (Collembola). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 60, 306-314.
- Party J.P., Probst A., Dambrine E., Thomas A.L., 1995. Critical loads of acidity to France : sensitivity areas in the north-eastern France. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 1-4, 2407-2412.
- Party J.P., Probst A., Thomas A.L., Dambrine E., 2001. Charges critiques d'acidité en polluants atmosphériques en France : conséquences vis à vis des sols et des peuplements forestiers. *Pollution Atmosphérique*, N° 172, oct-déc 2001, 519-527.
- Ponnette, Q., Ulrich, E., Brethes, A., Bonneau, M., Lanier, M., 1997. RENECOFOR- Chimie des sols dans les 102 peuplements du réseau. Campagne des mesures 1993/1995. Office National des Forêts Ed., Département des Recherches Techniques, ISBN 2-84207-100-X.

- Probst A., Hernandez L., Probst J.L., 2003. Heavy Metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *J. Phys. IV*, 107, 1103-1106.
- Probst A., Moncoulon D., Godd  ris Y., Hernandez L., Party J.-P., 2003. Critical loads for lead in France: first results on forest soils. *J. Phys. IV France*, 107, 1111-1114
- Posthuma, L., 1992. Genetic ecology of metal tolerance in Collembola. Thesis Vrije Universiteit Amsterdam.
- Riepert, F., 1995. First report of the second international ring test on a method for determining the effects of chemicals or soil contaminants on the reproduction of collembola. Report of the Biologische Bundesanstalt f  r Land- und Forstwirtschaft Institut f  r Chemikalienpr  fung.
- Sandifer, R. and Hopkin, S., 1996. Effects of pH on the toxicity of cadmium, copper, lead and zinc to *Folsomia candida* Willem, 1902 (Collembola) in a standard laboratory test system. *Chemosphere* 33, 2475-2486.
- Sandifer, R. and Hopkin, S., 1997. Effects of temperature on the relative toxicities of Cd, Cu, Pb and Zn to *Folsomia candida* (Collembola). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 37, 125-130.
- Scott-Fordsmann, J.J., Krogh, P.H., Weeks, J.M., 1997. Sublethal toxicity of copper to a soil-dwelling springtail *Folsomia fimetaria* (Collembola: Isotomidae). *Environ Toxicol Chem.* 16, 2538-2542.
- Slootweg, J., Hettelingh, J., Posch, M., Dutchak, S. & Ilyn, I., 2005. Critical Loads of Cadmium, Lead and Mercury in Europe. Working Group on Effects of the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.
- Smit, C.E., van Gestel, C.A.M., 1996. Comparison of the toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida* in artificially contaminated and polluted field soils. *Appl. Soil Ecol.* 3, 127-136.
- Smit, C.E., van Gestel, C.A.M., 1998. Effects of soil type, prepercolation, and ageing on bioaccumulation and toxicity of zinc for the springtail *Folsomia candida*. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1132-1141.
- Snider, R.M., Butcher, J.W., 1973. The life history of *Folsomia candida* (Willem) (Collembola, Isotomidae) relative to temperature. *The Great Lake Entomologist.* 6, 97-106.
- Son, J., Ryoo, M., Jung, J and Cho, K., 2007. Effects of cadmium, mercury and lead on the survival and instantaneous rate of increase of *Paronychiurus kimi* (Lee) (Collembola). *Appl. Soil Ecol.* 35, 404-411.
- Spurgeon, D.J., Hopkin, S.P., Jones, D.T. 1994. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.* 84, 123-130.
- Spurgeon, D.J., Hopkin, S.P., 1995. Extrapolation of the laboratory-based OECD earthworm toxicity test to metal contaminated field sites. *Ecotoxicology* 4, 190-205.
- Syrek, D., Weiner, W.M., Wojtylak, M., Olszowska, G., Kwapis, Z., 2006. Species abundance distribution of collembolan communities in forest soils polluted with heavy metals. *Appl. Soil Ecol.* 31, 239-250.
- Temminghoff, E.J.M., van der Zee, S.E.A.T.M., de Haan, 1995. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pH. *European J. Soil Sci.* 46, 649-655.
- van Gestel, C.A.M., Dirven-Van Breemen, E.M., Baerselman, R. 1993. Accumulation and elimination of cadmium, chromium and zinc and effects on growth and reproduction in *Eisenia andrei* (Oligochaeta, Annelida). *Sci. Tot. Environ.* 585-597.
- van Gestel, C.A.M. and van Diepen, A.M., 1997. The influence of soil moisture content on the bioavailability and toxicity of cadmium for *Folsomia candida* Willem (Collembola: Isotomidae). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 36, 123-132.
- van Gestel, C.A.M. and Mol, S., 2003. The influence of soil characteristics on cadmium toxicity for *Folsomia candida* (Collembola: Isotomidae). *Pedobiologia*, 47, 387-395.
- van Gestel, C.A.M., Koolhaas, J.E. 2004. Water-extractability, free ion activity, and pH explain cadmium sorption and toxicity to *Folsomia candida* (Collembola) in seven soil-pH combinations. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1822-1833.
- van Scholl, L., Kuyper, T., Smits, M., Landeweert, R., Hoffland, E. & van Breemen, N., 2008. Rock-eating mycorrhizas: their role in plant nutrition and biogeochemical cycles. *Plant Soil* 303, 35-47.
- Van Straalen, N.M., Schobben, J.H.M., De Goede, R.G.M., 1989. Population consequences of cadmium toxicity in soil microarthropods. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 17, 190-204.
- Warfvinge P, Sverdrup H., 1992. Calculating critical loads of acid deposition with PROFILE - A steady-state soil chemistry model. *Water, Air and Soil Pollution* 63, 119-143.

ANNEXE XVIII. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : DETAIL DES VALEURS EMPLOYEES POUR CARACTERISER L'EFFET DE CD ET PB SUR LA PEDOFAUNE

Sol	Cd EC50 repro	Cd LC50	Pb EC50 repro	Pb LC50	Ref						
<i>A. caliginosa</i>	34.8	540			7	<i>F. candida</i>	48.4	1070		7	
<i>C. elegans</i>		742			7	<i>F. candida</i>	129			4	
<i>C. elegans</i>		506			7	<i>F. candida</i>	590		2970	11	
<i>C. elegans</i>		922			7	<i>F. candida</i>	780		1360	11	
<i>C. elegans</i>		337			7	<i>F. candida</i>	480		3160	11	
<i>E. albidus</i>	158	476			7	<i>F. candida</i>	193			14	
<i>E. albidus</i>	72.4	412			7	<i>F. candida</i>	141			14	
<i>E. albidus</i>		204			7	<i>F. candida</i>	53.7			14	
<i>E. andrei</i>		588			7	<i>F. candida</i>	57.9			14	
<i>E. andrei</i>		522			7	<i>F. candida</i>	70.6			14	
<i>E. andrei</i>		421			7	<i>F. candida</i>	103			14	
<i>E. andrei</i>		303			7	<i>F. candida</i>	54.4			14	
<i>E. andrei</i>	33	253			7	<i>F. candida</i>	43.3			14	
<i>E. fetida</i>	46.3				7	<i>F. candida</i>		2322		15	
<i>E. fetida</i>	295				7	<i>F. candida</i>		1313		15	
<i>E. fetida</i>		1843			7	<i>F. candida</i>		818		15	
<i>E. fetida</i>		374			7	<i>F. candida</i>		1521		15	
<i>E. fetida</i>	108	1260			7	<i>F. candida</i>		1275		15	
<i>E. fetida</i>	55.4	1520			7	<i>F. candida</i>		868		15	
<i>E. fetida</i>	73.1	477			7	<i>F. candida</i>		617		15	
<i>F. candida</i>	125	323			2	<i>F. candida</i>	113			3	
<i>F. candida</i>	44	684			2	<i>F. candida</i>	590		2970	12	
<i>F. candida</i>	82	758			2	<i>F. candida</i>	540		1570	12	
<i>F. candida</i>	193	940			2	<i>F. candida</i>	47.4	65.69	500	8	
<i>F. candida</i>	130	890			2	<i>F. candida</i>			1000	8	
<i>F. candida</i>	193	1261			2	<i>F. candida</i>	351	2310	2560	5	
<i>F. candida</i>	102	743			2	<i>F. candida</i>	154			1	
<i>F. candida</i>	102	1276			2	<i>F. candida</i>	171	1136		1	
<i>F. candida</i>	164				2	<i>F. candida</i>	163	979		1	
<i>F. candida</i>	177				2	<i>F. candida</i>	123	802		1	
<i>F. candida</i>	113				2	<i>L. terrestris</i>		256		7	
<i>F. candida</i>	306				2	<i>P.</i>					
<i>F. candida</i>	112	900			6	<i>acuminatus</i>	321			7	
<i>F. candida</i>	40				7	<i>P. kimi</i>	60	90.1	428	1299	13
<i>F. candida</i>	51				7	<i>P. minuta</i>	125				10
<i>F. candida</i>		1313			7	<i>S. coeca</i>	27.6	11.8	490		8
<i>F. candida</i>		818			7	<i>S. communis</i>	50.1	374			5
<i>F. candida</i>		1521			7						
<i>F. candida</i>		1275			7						
<i>F. candida</i>		868			7						
<i>F. candida</i>		617			7						
<i>F. candida</i>	64				7						
<i>F. candida</i>	58				7						
<i>F. candida</i>	92				7						
<i>F. candida</i>	74				7						
<i>F. candida</i>	158	3930			7						
<i>F. candida</i>	308	2780			7						

1 Crommentuijn et al. 1995

2 Crommentuijn et al. 1997

3 Crouau et al. 2006

4 Crouau et al. 1999

5 Greenslade et al. 2003

6 Herbert et al. 2004

7 Lock et al. 2001

8 Menta et al. 2006

9 Menta et al. 2006

10 Nursita et al. 2005

11 Sandifer & Hopkin 1996

12 Sandifer & Hopkin 1997

13 Son et al. 2007

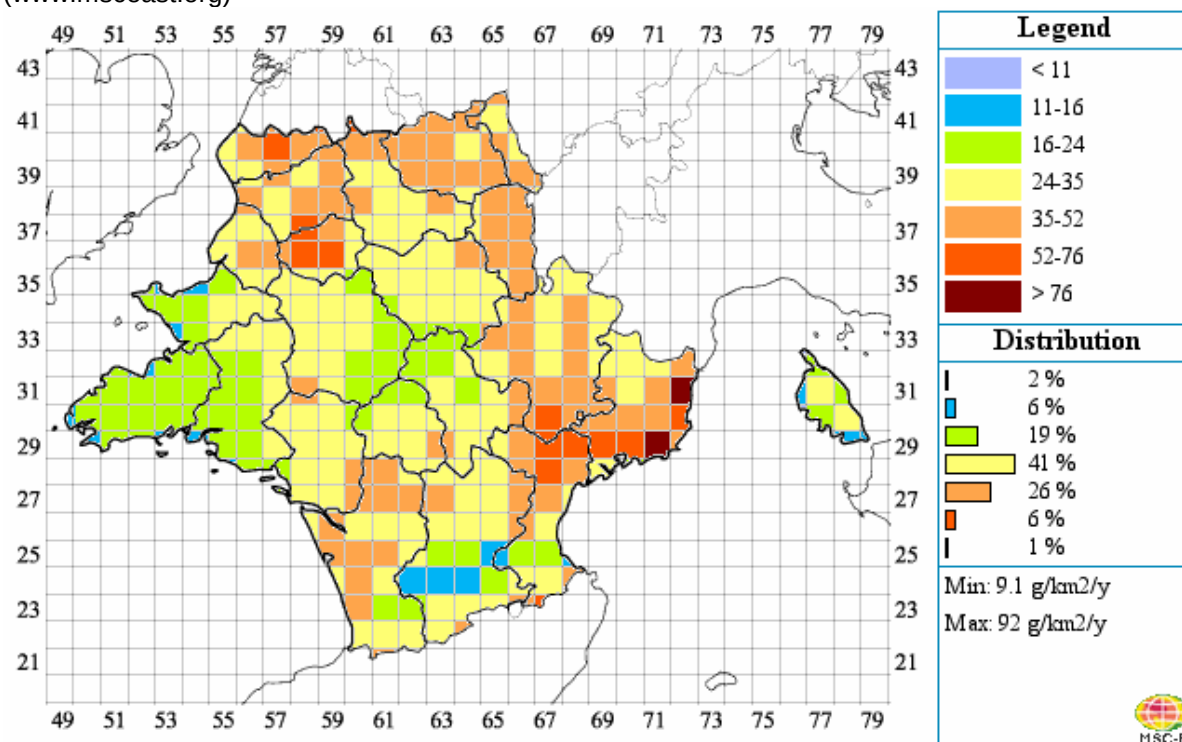
14 van Gestel & Mol 2003

15 van Gestel & van Diepen 1997

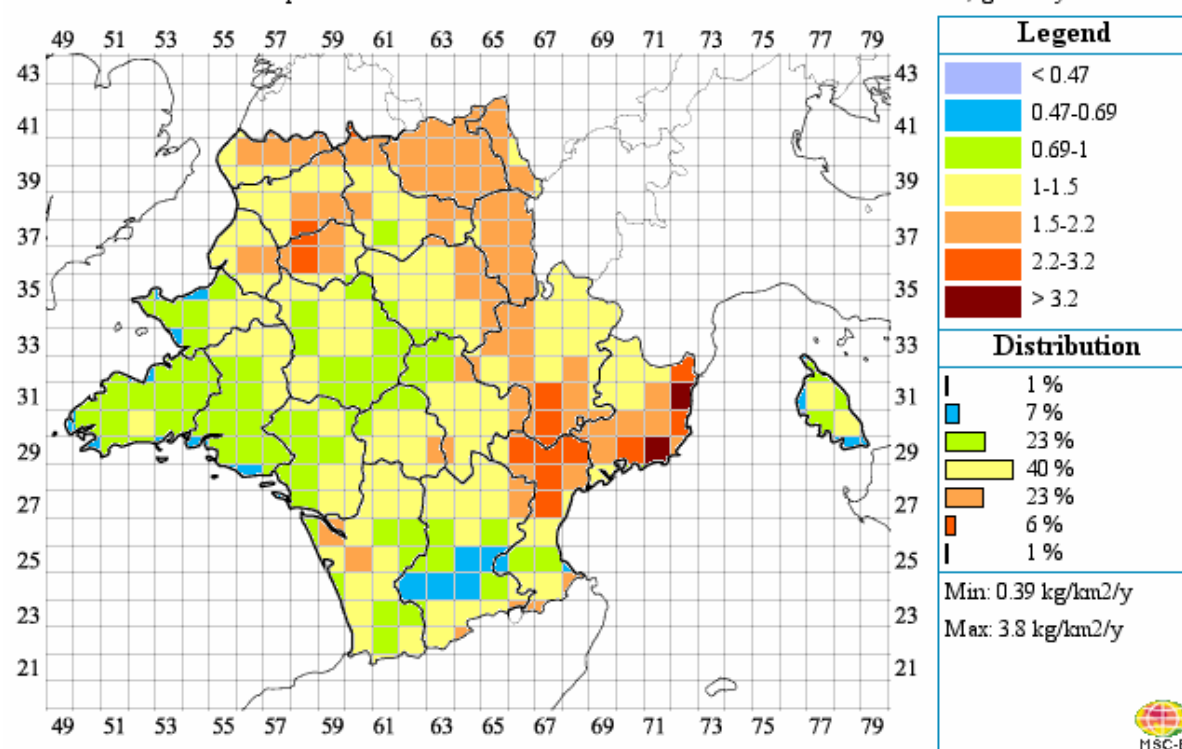
- 1 Crommentuijn et al. 1995
- 2 Crommentuijn et al. 1997
- 3 Crouau et al. 2006
- 4 Crouau et al. 1999
- 5 Greenslade et al. 2003
- 6 Herbert et al. 2004
- 7 Lock et al. 2001
- 8 Menta et al. 2006
- 9 Menta et al. 2006
- 10 Nursita et al. 2005
- 11 Sandifer & Hopkin 1996
- 12 Sandifer & Hopkin 1997
- 13 Son et al. 2007
- 14 van Gestel & Mol 2003
- 15 van Gestel & van Diepen 1997

ANNEXE XIX. RETOMBÉES EN CD ET PB EN FRANCE METROPOLITAINE (RESEAU EMEP)

Les cartes suivantes et les données associées sont disponibles en ligne sur le site du réseau EMEP (www.msceast.org)



Cadmium depositions to France from national and external sources in 2006, g/km²/y



Lead depositions to France from national and external sources in 2006, kg/km²/y

ANNEXE XX. TENEURS EN CD ET PB DES VEGETAUX CULTIVES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Teneur (µg.g-1)	Parties consommées		Résidus (si exportés)			
	Cd	Pb	Cd	Pb		
Ail	-	-	0.15	i*	0.02	i*
Avoine	0.08	a*	0.1	a*	0.8	c*
Blé	0.08	a	0.1	a	0.8	c
Blé dur	0.08	a*	0.1	a*	0.8	c*
Blé tendre	0.08	a*	0.1	a*	0.8	c*
Blé/Tritical/Avoine	0.08	a*	0.1	a*	0.8	c*
Céréales	0.08	a*	0.1	a*	0.8	c*
Colza	0.106	b*	0.825	b*	-	-
Engrais vert	-	-	-	-	-	-
Friche	-	-	-	-	-	-
Jachère	-	-	-	-	-	-
Lande pâturée	-	-	-	-	-	-
Lupin/Tritical	0.08	a*	0.1	a*	-	-
Maïs	0.2	b	3.8	b	-	-
Maïs "Pop Corn"	0.2	b*	3.8	b*	-	-
Maïs ensilage	-	-	-	0.2	j	2 j
Maïs semence	0.2	b*	3.8	b*	-	-
Orge	0.02	c	0.5	c	0.2	c
Parcours	-	-	-	-	-	-
Parcours à moutons	-	-	-	-	-	-
Persil	-	-	0.15	i	0.02	i
Pois	-	-	-	-	-	-
Prairie artificielle	-	-	0.15	i*	0.02	i*
Prairie permanente/naturelle	-	-	0.15	i*	0.02	i*
Prairie temporaire/artificielle	-	-	0.15	i*	0.02	i*
Ray Grass	-	-	0.15	i*	0.02	i*
Soja	0.106	g	0.825	b	-	-
Soja Irrigué	0.106	g*	0.825	b*	-	-
Soja/lupin	0.106	g*	0.825	b*	-	-
Sorgho	0.08	a*	0.1	a*	-	-
Tournesol	0.105	d	0.22	d	-	-
Tournesol+Luzerne	0.105	d*	0.22	d*	-	-
Triticale	0.08	a*	0.1	a*	0.8	c*
Verger	0.0049	e	0.95	e	-	-
Vigne	0.0049	e	0.06	f	-	-

a : LRTAP, 2004

b : Lavado, 2001

c : Tremel-Schaub & Feix, 2005

d : Murillo *et al.*, 1999 ; Madejon *et al.*, 2003e : Pinamonti *et al.*, 1997f : Yaman *et al.*, 2000g : Koplík *et al.*, 2002

i : Truphème-Maisonnave, 2000

j : Gavalda, 2001

* : La valeur employée est la même que celle d'une autre culture (même lettre, sans l'étoile)

Résumé

Les sites du Réseau de Mesure de la Qualité des sols présents en Midi-Pyrénées et les sols d'un petit bassin versant expérimental ont été utilisés pour caractériser la répartition naturelle des ETM au sein des profils, grâce à des marqueurs des processus pédologiques (terres rares). Un accent a été mis sur la particularité des mécanismes observés en contexte carbonaté. Les enrichissements en ETM provoqués par des processus non naturels ont été quantifiés grâce à une modélisation du fond géochimique. Selon les méthodes, 2 à 5% des sites apparaissent affectés par un enrichissement important en Cd et 5 à 8% en Cu. La toxicité de Cd et Pb sur la reproduction de *F. candida* (collembole) a été étudiée pour déterminer la concentration dans la solution de sol entraînant un effet néfaste irréversible. Cette concentration a été utilisée pour calculer les flux anthropique maximum acceptable par les écosystèmes. Ceux-ci sont dépassés par les flux actuels pour 34% des sites pour Cd et 81% pour Pb.

Abstract

The sites from RMQS network in Midi-Pyrénées and soils from a little experimental catchment were used to determine the natural distribution of ETM among soil profiles, using rare earth as pedological tracers. Particular processes were observed for carbonated materials. Non natural ETM enrichments were quantified by modelling natural geochemical background, and varied from 2 to 5% of studied sites for Cd and 5 to 8% for Cu. Cd and Pb toxicity on collembolan reproduction were investigated to determine the threshold concentration in soil solution inducing an negative irreversible effect on soil communities. This value was used to compute maximum anthropogenic ETM fluxes acceptable by ecosystems. They were exceeded by current fluxes for 34% of studied sites for Cd and 81% for Pb.