Accumulation et redistribution d'éléments traces métalliques dans des sols soumis à des retombées atmosphériques diffuses

Accumulation and redistribution of trace metals in soils affected by diffuse atmospheric deposition

Réda M. SEMLALI*,**, Folkert van OORT*, Laurence DENAIX***, Michel LOUBET****

NDLR : Article publié avec l'aimable autorisation de l'ADEME.

Résumé

Dans le cadre du Programme national, d'étude des « Charges critiques en métaux lourds dans les sols », animé par l'ADEME, nous avons cherché à décrire, dans deux écosystèmes pédologiques contrastés, les stocks et les flux de métaux (Zn, Pb, Cu, Ni, Cr) afin d'effectuer un état des lieux exhaustif de la distribution verticale des éléments traces métalliques (ETM) dans des profils de sol (solum). Ces sols, choisis en milieu forestier et éloignés de sources potentielles de pollutions, n'ont reçu que des retombées atmosphériques diffuses d'ETM. Nos résultats montrent un fonctionnement actuel accumulateur pour le sol volcanique (andosol) vis-à-vis de tous les ETM étudiés. Le sol sableux (podzol) montre un fonctionnement actuel lixiviant. Notre démarche, qui combine l'utilisation des rapports isotopiques du plomb et d'un élément endogène de référence, le scandium, a permis de quantifier les distributions de plomb endogène et exogène, et par conséquent de préciser l'incorporation dans le sol du plomb atmosphérique.

Dans les deux sols, le plomb est majoritairement exogène dans l'horizon de surface mais il migre en partie profondément, jusqu'à plus de 2 mètres.

Un suivi de la contamination atmosphérique diffuse des écosystèmes devrait bénéficier de notre démarche en l'appliquant au Réseau national de mesures de la qualité des sols (RMQS).

Abstract

We studied stocks and fluxes of metals (Zn, Pb, Cu, Ni, Cr) in natural ecosystems with contrasting pedogenesis in order to obtain improved knowledge on vertical distribution patterns of metal elements in soil profiles. Making part of a European research program « Critical Loads of heavy metals in soils », this work was supported by the French Environmental Agency (ADEME). The studied soils under forest cover, an Andosol and a Podzol, were located far away from potential anthropogenic pollution sources, and hence exposed only to global diffuse atmospheric dust deposits. Our results revealed an accumulation character for all metal elements in the Andosol, whereas the sandy, acidic Podzol showed a lixiviation character. The combination of Pb isotopic ratio techniques and mass balances using Scandium (Sc) as a geogene reference element, enabled us to quantify distributions of endogenous and exogenous Pb, and, consequently, to assess the incorporation of atmospheric lead in soils. In both cases, exogenous Pb dominates the total Pb pool at the soil's surface, but migrates for a significant part into deeper soil horizons, reaching 2 meters depth's. Monitoring of diffuse atmospheric metal input in natural ecosystems could benefit from these results, by applying our approach to reference sites of the French national network of soil quality survey (RMQS).

* *INRA, Unité de Science du Sol, Route de St-Cyr, 78026 Versailles Cedex.*
** *Adresse actuelle : INRA, Unité Infosol, BP 20619, 45166 Olivet Cedex – semlali@orleans.inra.fr*
*** *INRA, Unité d'Agronomie, Domaine de la Grande Ferrade, BP 81, 33883 Villenave-d'Ornon Cedex.*
**** *Université Paul Sabatier, UMR 5563, 38, rue des 36 ponts, 31400 Toulouse.*

Introduction

Les sols, interfaces entre l'atmosphère, la biosphère et la lithosphère, sont soumis à des apports diffus ou localisés d'éléments traces métalliques. Les activités humaines, notamment industrielles ou agricoles, ont généralement perturbé le cycle biogéochimique naturel des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols. Ainsi, l'inventaire des pollutions atmosphériques réalisé par Nriagu [1] et Nriagu et Pacyna [2] témoigne de la pollution de l'air et des sols par les éléments traces métalliques à l'échelle mondiale.

Face à cette situation, il est apparu nécessaire de réduire les dépôts atmosphériques de polluants et donc de réduire leurs émissions. L'approche adoptée dans les négociations internationales de réduction des dépôts atmosphériques de polluants a été de définir les « charges critiques » que les milieux les plus sensibles sont susceptibles de supporter sans apparition d'effets indésirables. Ainsi, le concept de charges critiques a été défini comme « la valeur d'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets significatifs indésirables portant sur des éléments sensibles de l'environnement n'apparaissent pas en l'état actuel de nos connaissances » [3]. En France, des études ont déjà été conduites sur les charges critiques en acidité [4]. Aujourd'hui, la problématique des éléments traces métalliques dans les sols, déjà prise en compte dans les pays du nord de l'Europe, est abordée en France. Le calcul des charges critiques nécessite des connaissances précises sur l'origine, endogène ou exogène, la localisation, le devenir et la toxicité des éléments traces métalliques dans les sols.

Les sols ne sont pas des milieux homogènes. Ils sont différenciés en plusieurs horizons ayant des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques propres. Ces caractéristiques spécifiques pour chaque horizon ont des conséquences sur la rétention de métaux, leur mobilité et leur biodisponibilité. Les sols sont de plus le lieu d'échanges via la solution du sol avec les eaux de surface et de profondeur, ou avec la biosphère. Les sols constituent donc un compartiment clé du cycle biogéochimique des métaux dans les écosystèmes. Suivant le type de sol, en particulier suivant la nature des ligands et les conditions physico-chimiques, le cycle biogéochimique des ETM peut être fortement différent.

Le calcul des charges critiques dans les sols requiert d'établir un état des lieux précis des distributions endogène et exogène des ETM dans les sols étudiés, ce qui nous donne la « charge » actuelle, puis de la confronter avec l'effet des éléments sur les organismes de l'écosystème, ce qui nous donnera la « charge critique » ou le niveau de risque pour chaque type de sol dans un environnement donné.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur la caractérisation de l'état des lieux (la charge actuelle en éléments traces métalliques) au travers du cycle biogéochimique des éléments traces métalliques.

L'objectif de ce travail est de proposer une méthode d'étude du cycle biogéochimique naturel des éléments traces métalliques (c'est-à-dire Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, qui sont les principaux éléments retenus dans le programme de charges critiques en métaux lourds) dans les sols.

Pour cela, il est nécessaire :

– de comprendre et décrire la dynamique des éléments traces métalliques dans les sols ;

– d'identifier les compartiments des sols contenant des éléments traces métalliques ;

– d'évaluer l'incorporation des éléments traces métalliques exogènes au sol ;

– d'évaluer les relations entre le fonctionnement pédogénétique et la dynamique des éléments traces métalliques dans les sols.

La finalité de ce travail est de définir des paramètres simples mais pertinents, utilisables pour le calcul des charges critiques, permettant de décrire le fonctionnement des sols vis-à-vis des éléments traces métalliques en termes de cycle, d'accumulation ou de libération d'éléments traces métalliques dans les sols.

Démarche

Nous avons sélectionné deux sols pour leur géochimie et leur fonctionnement pédologique contrastés : un andosol, issu de scories basaltiques à teneurs en éléments traces élevées, caractérisé par un matériau parental très altérable et des constituants secondaires, les allophanes, particulièrement réactifs aux éléments traces métalliques, et un podzol fortement acidifié, développé sur sables quartzeux à teneurs en éléments traces très faibles, mais dans lequel les éléments subissent une dynamique importante au sein du solum.

Nous nous sommes donc placés à deux extrêmes des fonctionnements pédologiques rencontrés en France métropolitaine, un système « piégeur », l'andosol et un système « lixiviant », le podzol.

Les sols sont la résultante de processus pédogénétiques successifs et/ou simultanés ayant agi sur un matériau initial [5]. Mais, les sols ont aussi un fonctionnement actuel, lié au climat, à la végétation, à la qualité des eaux gravitaires et au comportement hydrique, et aux caractéristiques physico-chimiques actuelles (pH, capacité d'échange cationique...). Ce fonctionnement actuel peut être différent du fonctionnement passé. Cela s'explique par des changements du climat, du type de végétation, des pratiques culturales. De ce fait, la pédogenèse, et en particulier la distribution des éléments traces métalliques, résulte de l'ensemble des fonctionnements successifs au cours de la vie passée du sol.

Dans notre démarche, la pédogenèse a été estimée à l'aide de bilans géochimiques et le fonctionnement actuel du sol a été évalué à partir des flux d'éléments.

Bilans géochimiques

Plusieurs méthodes quantitatives d'étude de la formation des sols et de la redistribution des éléments traces métalliques lors de la pédogenèse existent. Elles sont basées sur l'utilisation de concentrations isovolumétriques d'éléments [6] et d'éléments invariants immobiles tels le zirconium [7, 8] et le titane [8, 9]. Quelle que soit la méthode utilisée, deux points principaux doivent être vérifiés. Le premier est de s'assurer de l'autochtonie du solum vis-à-vis du matériau sous-jacent. Le deuxième est de choisir un élément invariant immobile adéquat pour quantifier la redistribution des éléments dans le sol et évaluer les gains ou les pertes d'éléments par rapport au matériau parental [7].

Dans notre étude, l'autochtonie du solum vis-à-vis du matériau sous-jacent a été vérifiée à l'aide de descriptions pédologiques et micromorphologiques.

Les gains ou les pertes d'éléments dans l'ensemble du sol par rapport au matériau parental ont été calculés à l'aide de stocks et en utilisant un élément invariant choisi pour chaque sol. On peut considérer en effet qu'à l'échelle du solum, il peut exister un élément qui certes peut migrer d'un horizon à l'autre mais qui ne quittera pas le solum. Cet élément pouvant être différent pour chaque système pédogéochimique, il n'est pas utilisé a priori mais choisi après des analyses élémentaire et minéralogique. Les stocks d'éléments pour un horizon ont été calculés en multipliant les teneurs de ces éléments par l'épaisseur de l'horizon et par la masse volumique de l'horizon.

$$\text{Stock} = \text{concentration massique} \times \text{densité apparente} \times \text{épaisseur de l'horizon}$$

$$[g/m^2] = [g/kg] \times [kg/m^3] \times [m]$$

Ces stocks par horizon sont ensuite sommés pour tout le solum. L'égalisation des stocks de l'élément invariant dans le solum et dans le matériau parental permet de calculer l'épaisseur théorique de matériau parental nécessaire à la formation du sol. Les gains ou les pertes d'éléments dans le solum sont ensuite calculés en divisant la somme des stocks de l'ensemble des horizons du sol par le stock d'éléments estimé dans une épaisseur théorique de matériau parental obtenu à l'aide de l'élément invariant.

Flux d'éléments

Les flux d'éléments ont été calculés à partir des pluvio-lessivats et des eaux gravitaires recueillies à la base des horizons des sols à l'aide de lysimètres sans tension.

On distingue trois types principaux de lysimètres sans tension : les boîtes [10, 11], les gouttières [12-14] et les plaques [15]. Les boîtes ont l'avantage d'assurer une bonne récolte des eaux et d'être facilement camouflables. Leur principal inconvénient est qu'elles perturbent les sols et donc les écoulements en créant des zones de microfissures et des zones d'écoulement préférentiel le long des parois. Les gouttières et les plaques perturbent moins les sols. L'andosol a été équipé de gouttières et le podzol de plaques lysimétriques.

Le calcul des flux d'éléments nécessite de connaître les volumes d'eau drainés. Les lysimètres sans tension sont connus pour ne pas fournir la totalité du volume théorique d'eau drainé [16, 17]. Le volume drainé mesuré in situ peut être jusqu'à 80% plus faible que le volume théorique. Par conséquent, nous avons choisi de ne pas utiliser le volume mesuré in situ pour le calcul des flux. Pour le calcul des volumes des eaux gravitaires et de la pluie arrivée au sol, un modèle de bilan hydrique [18] a été utilisé. Ce modèle est basé sur l'utilisation des données physiques du sol (capacité au champ, masse volumique, teneur en eau au point de flétrissement), météorologiques (pluviométrie et évapo-transpiration journalières recueillies par la station Météo-France la plus proche du site) et forestières (espèce, estimation de la profondeur d'enracinement). Nous avons estimé l'erreur due à l'utilisation de ce modèle à environ 20 %. Par contre, nous avons supposé que la concentration en éléments mesurée dans l'eau gravitaire recueillie était identique pour la totalité de l'eau drainée. Nous avons donc calculé les flux en éléments en multipliant la concentration mesurée par le volume calculé.

Évaluation des apports exogènes des éléments traces métalliques dans les sols

Évaluation quantitative

Il est possible d'émettre des hypothèses concernant les apports exogènes d'éléments dans les sols à partir de l'étude de la distribution des éléments traces métalliques à l'échelle des horizons. Cependant, une telle approche ne peut être que très approximative. Par exemple, lorsque le stock d'un élément dans le sol, en particulier dans les horizons superficiels, est en grand excès par rapport au stock présent dans le matériau parental, l'origine extérieure de l'excès d'élément dans le sol est probable. Pourtant, cet excès peut être aussi dû, entre autres, à des apports latéraux ou à une perte relative d'élément dans le matériau parental. Par ailleurs, lorsque les stocks d'éléments dans le sol sont égaux, on peut supposer que l'élément est totalement endogène. Mais, cette égalité de stocks peut correspondre à une perte d'élément endogène compensée par un gain exogène du même élément.

Une estimation quantitative des parts endogènes et exogènes des éléments traces métalliques dans les sols peut être effectuée à l'aide des teneurs d'un élément lithogénique de référence, par exemple le scandium (Sc). Le scandium est un élément trace présent dans le milieu naturel à l'état d'oxydation (+III). Sc^{3+} peut se substituer aux Al^{3+}, Fe^{3+}, Y^{3+} et Ti^{4+} dans les minéraux [19]. Le scandium n'est a priori pas présent dans les retombées atmosphériques anthropogéniques [20] car il est peu utilisé dans l'industrie. Le scandium dans les sols est quasiment

exclusivement issu du matériau parental ou de retombées atmosphériques naturelles, et est présent dans la plupart des minéraux primaires. En supposant que le rapport (élément endogène/Sc) est constant dans tous les échantillons du sol étudié, il est possible d'évaluer les teneurs en élément lithogène dans un échantillon en multipliant la teneur en Sc de l'échantillon par le rapport élément/Sc du matériau parental [21-24]. Si la fraction exogène peut être assimilée à la fraction anthropique, c'est-à-dire si les retombées atmosphériques naturelles de l'élément sont négligeables, cette méthode permet de discriminer les parts endogènes et exogènes. Par exemple, selon Nriagu [25], en 1983, plus de 85 % du cadmium et plus de 95 % du plomb dans l'atmosphère étaient d'origine anthropique. Ces deux éléments se prêtent donc bien à cette technique. Toutefois, cette approche nécessite une vérification qualitative. Dans le cas du Pb, la fiabilité des résultats peut être vérifiée à l'aide des rapports isotopiques du Pb. Pour les autres éléments, les résultats obtenus sont difficilement vérifiables.

Discrimination qualitative des parts endogènes et exogènes du Pb dans les sols : Rapports isotopiques du Pb

Dans le cas du plomb, l'utilisation de la composition isotopique permet une discrimination qualitative correcte des parts endogènes et exogènes dans les sols.

Le Pb a quatre isotopes stables : ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb. Le ^{204}Pb n'est pas radiogénique, c'est-à-dire qu'il n'est pas issu de la désintégration d'un parent radioactif. La teneur en ^{204}Pb dans les minéraux n'a donc pas évolué depuis la formation de la Terre. Les trois autres isotopes, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb, sont produits de manière continue dans le temps par la désintégration de parents radioactifs, ^{238}U, ^{235}U, et ^{232}Th, respectivement. Les abondances relatives des isotopes du plomb sont généralement exprimées en rapports isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$, c'est-à-dire en fonction de l'isotope non radiogénique dont l'abondance ne varie pas. Le rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$, plus facile à déterminer que les autres rapports en raison de la faible abondance du ^{204}Pb (de l'ordre de 1,4 % du Pb total), est souvent utilisé dans les études environnementales. La composition isotopique du Pb d'un matériau varie donc en fonction de la composition isotopique initiale en Pb, du rapport U/Pb (rapport dit père/fils) et de l'âge du matériau. De ce fait, les compositions isotopiques du Pb diffèrent d'un matériau à l'autre. Ainsi, le Pb anthropique a le signal isotopique de son minerai d'origine, lequel diffère très généralement du Pb endogène local.

Une estimation quantitative des parts endogènes et exogènes du Pb dans les sols devient alors possible par l'utilisation couplée des rapports isotopiques du plomb et des teneurs en scandium. Cette approche a été appliquée aux deux sols étudiés à l'échelle des horizons et à l'échelle des constituants [23, 24, 26].

Résultats et discussion

Andosol

La pédogenèse des andosols développés dans des roches basaltiques est caractérisée par l'hydrolyse du matériau parental volcanique et la néoformation d'aluminosilicates paracristallins (allophanes, imogolite) qui sont intimement liés à la matière organique. La matière organique et les aluminosilicates cristallisés à courte distance confèrent aux andosols des propriétés de rétention des éléments traces métalliques.

L'andosol étudié est localisé sur le flanc Est du Puy-de-la-Vache (Massif central). Il est éloigné de toute source de contamination en ETM et ne reçoit théoriquement que des retombées atmosphériques diffuses. Le solum s'est développé dans un dépôt épais de scories basaltiques, issues de la dernière éruption volcanique connue du Massif central, survenue il y a environ 8 000 ans [27]. En France métropolitaine, il s'agit donc d'un des sols volcaniques les plus récents.

Distribution et localisation des éléments traces métalliques étudiés

Des concentrations élevées en Zn (124 mg/kg), en Cr (173 mg/kg) et en Ni (74 mg/kg) ont été observées dans les horizons de surface du sol (Tableau 1). Les profils de distributions du Cr et du Ni sont quasi constants tout au long du solum, alors que celui du Zn augmente en surface passant d'environ 100 mg/kg dans l'horizon C (roche mère altérée) à 124 mg/kg dans l'horizon A1 (horizon organo-minéral de surface). La concentration en Pb dans l'horizon R (roche mère) est très faible, de l'ordre de 4 mg/kg. Cependant, elle est cinq fois supérieure dans l'horizon A1. Cette accumulation en surface suggère un apport extérieur. De plus, excepté pour le Pb, les concentrations dans la litière sont plus faibles que celles mesurées dans les horizons organo-minéraux.

La localisation des éléments traces métalliques dans l'andosol a été effectuée par Latrille [28]. Le Cr

Tableau 1.
Concentrations des éléments traces métalliques dans les horizons de l'andosol.

Concentrations of trace metal elements in the Andosol horizons.

Horizon	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
	mg kg^{-1}				
A1	25	124	74	173	19,6
A2	23	123	74	179	12,5
B	32	105	88	194	6,6
C	42	101	87	183	4,1
R	50	118	72	157	4,4

et le Ni sont localisés dans des phases minérales peu altérées telles les olivines et les titanomagnétites. Le Zn et le Cu sont essentiellement présents dans le verre volcanique, dans ses produits d'altération et dans des complexes organo-minéraux.

Afin d'émettre des hypothèses concernant le fonctionnement actuel et passé de ce sol vis-à-vis des éléments traces métalliques, nous avons complété les études de la minéralogie et de la localisation des éléments traces métalliques par des bilans géochimiques et par l'étude des flux gravitaires dans le sol.

Flux d'éléments

Durant l'année 1997, les apports de Cu et de Zn dans les pluvio-lessivats ont été importants (supérieurs à 100 mg/m²/an), mais ponctuels et probablement dus à des apports régionaux liés à l'ancienne activité minière dans le Massif central. Comparés aux apports de Zn et de Cu, ceux du Pb étaient faibles (de l'ordre de 7 mg/m²/an) (Tableau 2).

Tableau 2.
Flux d'éléments dans les pluvio-lessivats sur l'andosol durant l'année 1997.

Fluxes of elements in throughfall on the Andosol for the year 1997.

	mg m^{-2} an^{-1}
Si	6,6
Al	1,9
Fe	0,6
C	10 604
Cu	102
Pb	6,8
Zn	121

Les flux gravitaires de Cu dans le sol étaient en dessous des limites de détection et seulement de faibles quantités de Pb et Zn ont été détectées dans les eaux gravitaires (Tableau 3). Ces éléments sont retenus par des constituants secondaires tels que les allophanes et la matière organique.

Ainsi, l'étude des flux gravitaires d'éléments a permis de montrer que cet andosol fonctionne actuellement en accumulateur d'éléments traces métalliques.

Bilan géochimique

Les stocks de Zn et de Cu sont en déficit respectivement d'environ 20 et 50 % dans le sol par rapport au matériau parental (Figure 1, p. 550). Ces déficits sont probablement dus aux cycles biogéochimiques de ces éléments dans cet andosol. Comme

Tableau 3.
Flux d'éléments dans les eaux gravitaires récoltées sous les horizons A et B de l'andosol durant l'année 1997.

Fluxes of elements in gravitational soil solutions moving from the A and B horizons of the Andosol during the year 1997.

	Horizon A	Horizon B
	mg m^{-2} an^{-1}	
Si	1 345	202
Al	200	7,4
Fe	67	< ld*
C	16 738	6 981
Cu	< ld*	< ld*
Pb	0,1	< ld*
Zn	3,9	1,6

* ld = limite de détection.

actuellement le flux de Cu et Zn hors du solum est très faible, nous avons émis l'hypothèse qu'une partie du déficit de ces éléments était due au départ de ces éléments du sol durant les premiers stades d'altération des scories basaltiques lorsque les quantités de constituants organiques et minéraux secondaires susceptibles de retenir le Cu et le Zn étaient faibles.

Nous avons observé que les stocks de Ni et de Cr dans le sol avaient peu varié lors de la pédogenèse. Le Ni et le Cr sont principalement localisés dans des minéraux primaires (olivines, titanomagnétites) [28]. Les observations micromorphologiques ont permis de montrer que la taille moyenne de ces minéraux diminuait de l'horizon R vers les horizons de surface et que les olivines dans les horizons de surface n'étaient altérées que superficiellement [23, 29]. Ainsi, nous avons confirmé la faible mobilité de ces deux éléments dans ce jeune andosol.

Le stock de Pb est en excès dans le sol de près de 125 % par rapport au matériau parental. Cet excès est essentiellement localisé dans les horizons de surface.

Distribution du Pb endogène et exogène

Dans l'andosol, à l'échelle des horizons, les concentrations de Pb endogène varient peu, de 3,4 mg/kg dans l'horizon A1 à 4,1 mg/kg dans l'horizon C (Figure 2, p. 550) [24]. Les concentrations de Pb exogène sont élevées dans les litières, de l'ordre de 60 mg/kg dans l'horizon Oa (horizon organique humifié de surface) et de 18 mg/kg dans l'horizon Oi (couche supérieure de l'horizon organique en surface constituée de la litière de l'année). Elles diminuent avec la profondeur dans le solum mais étaient de l'ordre de 0,9 mg/kg dans l'horizon R. À l'échelle du solum, une incorporation de Pb exogène dans tous les horizons a été démontrée. Les concentrations de Pb exogène et

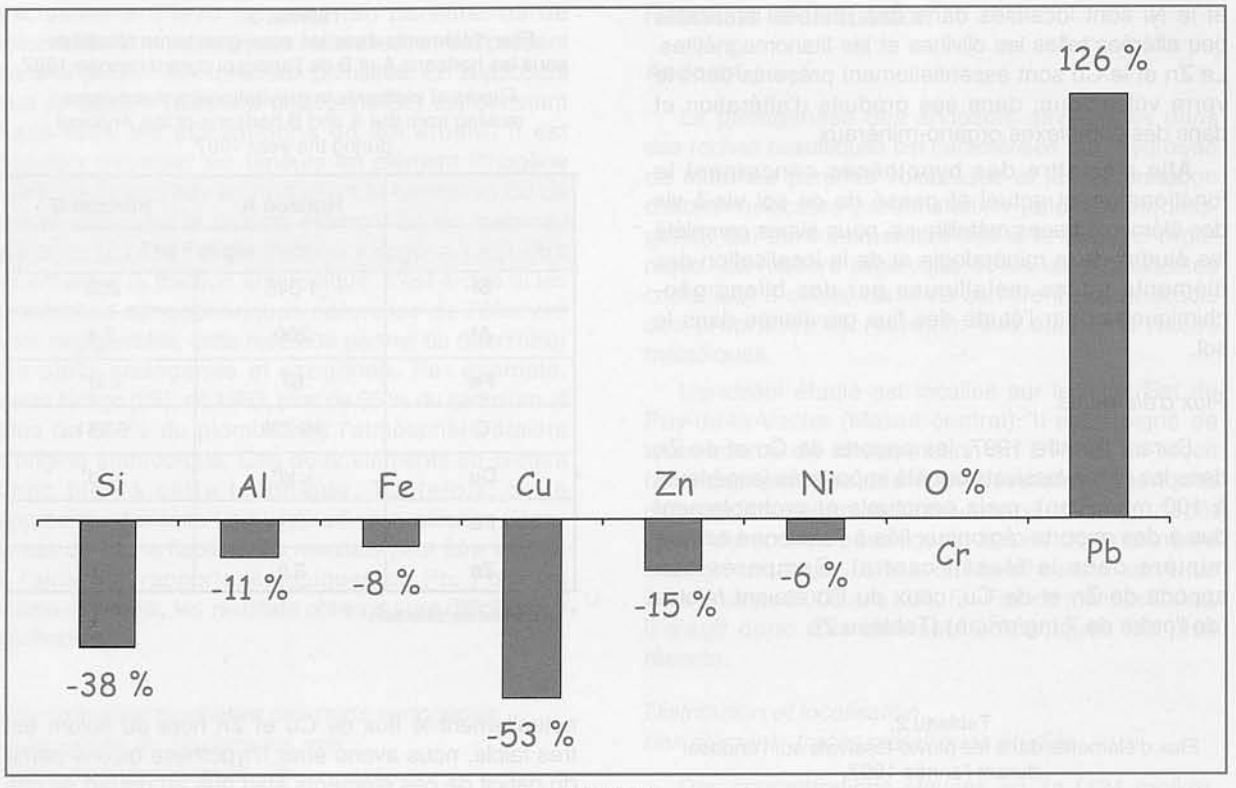

Figure 1.
Excès et déficit d'éléments dans l'andosol en comparaison avec le matériau parental.
Gains and losses of elements in the Andosol in comparison with the parent material.

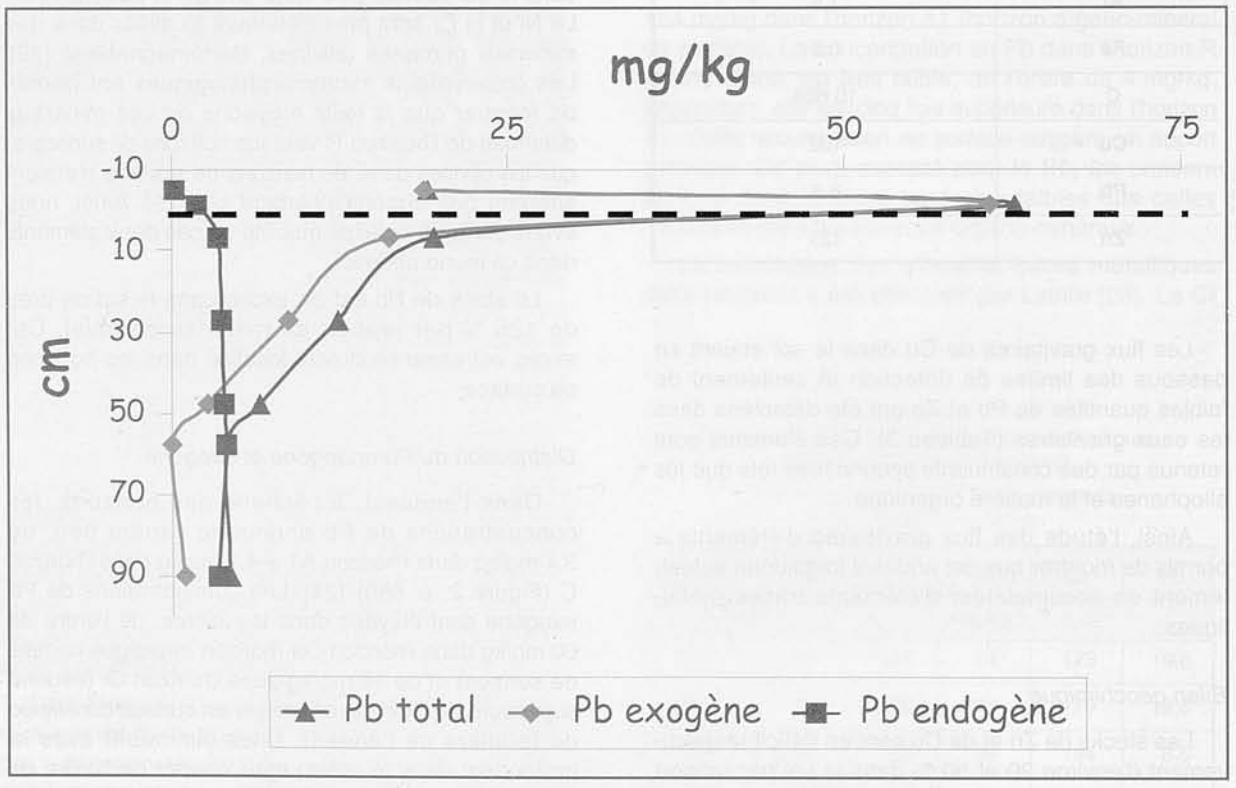

Figure 2.
Concentrations de Pb total, exogène et endogène dans l'andosol.
Total, exogenous, and endogenous Pb concentrations in the Andosol.

de carbone sont corrélées mais aucune corrélation n'a été observée entre les concentrations de Pb endogène et les concentrations de carbone. Le Pb exogène est probablement fortement associé à la matière organique et aux minéraux secondaires tels que les allophanes tandis que le Pb endogène, non corrélé au carbone, semble principalement localisé dans les minéraux primaires. La distribution du Pb exogène dans ce sol s'explique donc par le fonctionnement actuel et la pédogenèse typiques des andosols.

Podzol

La genèse de podzols est caractérisée par un processus biogéochimique d'altération des minéraux primaires par des solutions contenant des acides organiques complexants, et par un processus de migration et d'immobilisation des constituants organiques et de complexes organo-minéraux. L'accumulation de ces constituants mène à la formation d'horizons B podzoliques (horizons Bh et Bs enrichis par illuviation d'éléments ; Bh : horizon podzolique d'accumulation d'humus ; Bs : horizon podzolique d'accumulation de fer).

Dans les horizons A et E (horizon d'éluviation) des podzols, les constituants minéraux et organiques ne sont pas fortement juxtaposés alors que dans les horizons B, les composés organiques et organo-minéraux sont associés aux constituants minéraux grossiers comme revêtements.

Le podzol étudié se situe dans l'écomusée de Marquèze dans les Landes, à 42 km à l'est de la côte atlantique, loin des villes, des routes et des industries.

Distribution des éléments traces métalliques étudiés

Les concentrations en éléments traces métalliques dans les horizons sont très faibles, de l'ordre de 1 mg/kg pour le Cu et le Ni, de 4 mg/kg pour le Zn et le Cr (Tableau 4). Le Pb est l'élément trace le plus présent dans le sol avec des concentrations dans les horizons comprises entre 4 et 9 mg/kg. Les concentrations de ces ETM sont plus élevées dans les horizons Bh et Bs que dans les horizons A1 et E. Cela suggère qu'une migration de ces éléments a pu intervenir des horizons de surface vers les horizons Bh et Bs comme cela est classiquement observé pour l'Al et le Fe.

L'étude de la minéralogie de ce sol a révélé que le matériau parental est principalement composé de quartz et de feldspaths potassiques, sodiques et calciques [23].

Les concentrations des ETM sont corrélées avec celles du carbone, du Fe et du Mg. Cela suggère que les ETM sont associés à de la matière organique et probablement à des constituants minéraux contenant du Fe et du Mg.

Flux d'éléments

Au cours de l'année 1999, les pluvio-lessivats et les eaux gravitaires récoltées à la base de l'horizon A1 ont été analysés. Le pH des pluvio-lessivats allait de 4,8 en hiver à 6,3 au printemps. Le pH des eaux gravitaires était compris entre 3,6 et 4,4. Les eaux gravitaires de ce podzol sont donc très acides.

Excepté pour le Zn, les apports d'éléments traces métalliques dans les pluvio-lessivats sont faibles. Les apports sont de l'ordre de 15,8 mg/m²/an pour le Zn, 1 mg/m²/an pour le Cu et 0,4 mg/m²/an pour le Pb (Tableau 5). Les apports de Ni et de Cr sont inférieurs aux limites de détection.

Les flux gravitaires à la base de l'horizon A1 sont de 12,2 mg/m²/an pour le Zn, du même ordre de grandeur que les apports de Zn dans les pluvio-lessivats (Tableau 5). Les apports et les flux gravitaires de Cu sont équivalents (de l'ordre de 1 mg/m²/an). Les flux

Tableau 4.
Concentrations des éléments traces métalliques dans les horizons du podzol.
Concentrations of trace metal elements in the Podzol horizons.

Horizon	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
	mg kg^{-1}				
Oa	4,7	36,8	1,8	2,2	25,5
A1	0,9	3,6	0,3	2,5	4,7
E	0,8	3,5	0,2	2,2	4,0
Bh	1,0	4,0	1,0	4,4	9,2
Bs	1,0	4,4	1,7	4,3	8,5
C	0,8	3,9	1,7	2,9	5,7

Tableau 5.
Flux d'éléments dans les pluvio-lessivats et les eaux gravitaires récoltées sous l'horizon A1 du podzol durant l'année 1999.
Fluxes of elements in throughfall and gravitational soil solutions moving from the A1 horizon of the Podzol during the year 1999.

	Pluvio-lessivats	Horizon A1
	mg m^{-2} an^{-1}	
Si	100	3 998
Al	0,9	1 741
Fe	5,4	589
C	9 574	88 578
Cu	1,0	1,3
Zn	15,8	12,2
Ni	< ld*	2,2
Cr	< ld*	< ld*
Pb	0,4	2,6

* ld = limite de détection.

gravitaires de Cr sont inférieurs aux limites de détection. Pour le Ni et le Pb, les flux gravitaires sont supérieurs aux apports dans les pluvio-lessivats.

Dans ce sol, les éléments traces métalliques ont été redistribués dans le solum au cours de la pédogenèse. Excepté pour le Cr, des flux d'éléments traces métalliques sont encore observables dans le fonctionnement actuel du sol.

Bilan géochimique

L'élément le plus présent et le plus invariant dans ce sol quartzeux est le silicium. Les flux gravitaires de Si sont extrêmement faibles en comparaison des stocks de Si dans le sol. En se basant sur le Si comme élément invariant pour calculer l'épaisseur théorique de matériau parental nécessaire pour la formation du sol, le stock de Zn est en excès de 5 % et les stocks de Cu, de Cr et de Pb sont en excès de près de 25 % dans le sol par rapport au matériau parental (Figure 3). Le stock de Ni est en déficit de 44 % dans le sol.

Globalement, les éléments traces sont en excès dans le sol par rapport au matériau parental. Le sol semble donc fonctionner comme un système accumulateur pour ces éléments.

Les excès d'éléments traces métalliques dans ce sol peuvent être dus à trois raisons principales :
1. des apports externes notamment atmosphériques ;
2. un départ de ces éléments hors de l'horizon C qui nous sert de référence, provoquant un excès relatif dans le solum ;
3. une distribution hétérogène des éléments dans le solum au début de la pédogenèse.

La première hypothèse est plausible par rapport aux données de la littérature concernant les dépôts atmosphériques diffus d'éléments traces métalliques [2].

La deuxième hypothèse peut également être retenue. Dans des études antérieures, des migrations d'éléments dissous et colloïdaux dans des podzols ont été décrites et analysées. L'horizon que nous appelons C est peut-être un horizon de transition BC. Il aurait peut-être été nécessaire de prélever l'horizon C plus profondément entre 3 et 4 m. Mais, le risque aurait été que le matériau ne soit plus homogène sur une profondeur de 4 mètres et que donc nous ne soyons plus dans le matériau parental.

La troisième hypothèse est difficile à vérifier. Mais aucune différence significative dans la répartition granulométrique n'a été observée dans les lames minces des horizons pédologiques et les variations dans la composition minéralogique observées de bas en haut semblent plutôt liées à une séquence d'altération qu'à une hétérogénéité sédimentaire. Sur la base des observations micromorphologiques et de la distribution des fractions granulométriques dans les horizons, cette dernière hypothèse a été écartée.

Distribution du Pb endogène et exogène

Les concentrations de Pb endogène sont comprises entre 0,5 mg/kg dans l'horizon E et 2 mg/kg dans l'horizon Bh (Figure 4, ci-contre). Ces variations ont été attribuées au degré d'altération élevé des

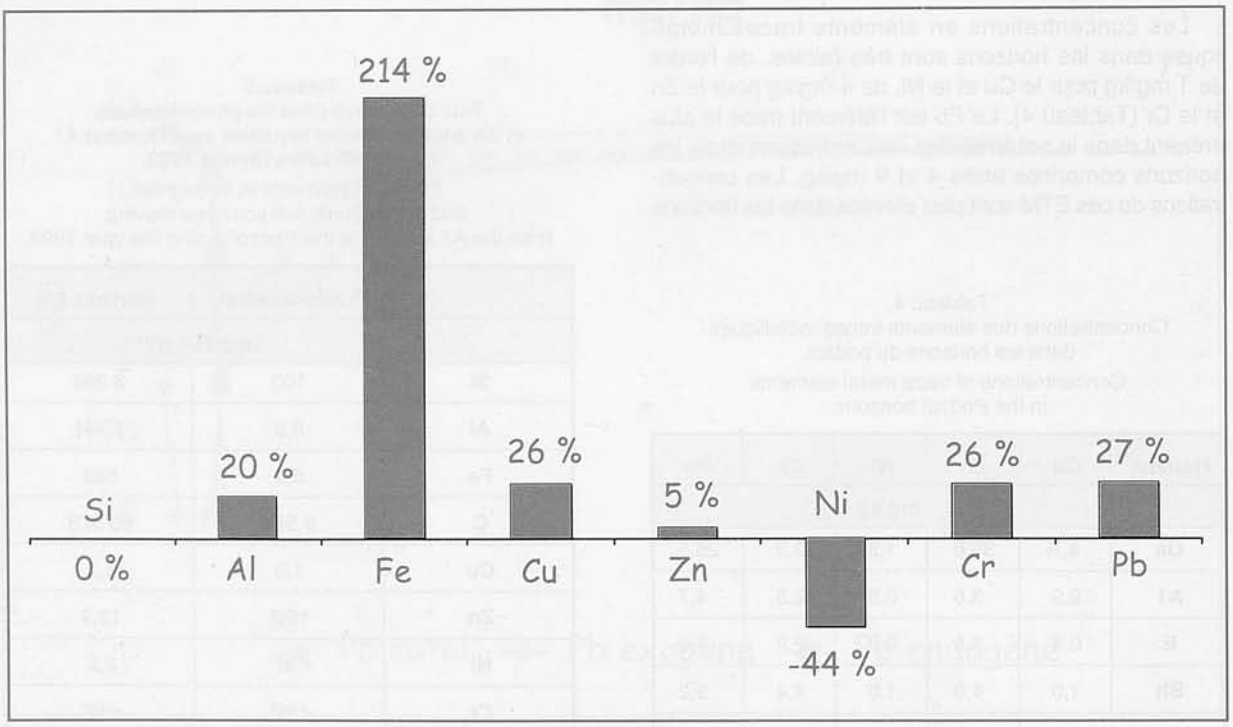

Figure 3.
Excès et déficit d'éléments dans le podzol en comparaison du matériau parental.
Gains and losses of elements in the Podzol in comparison with the parent material.

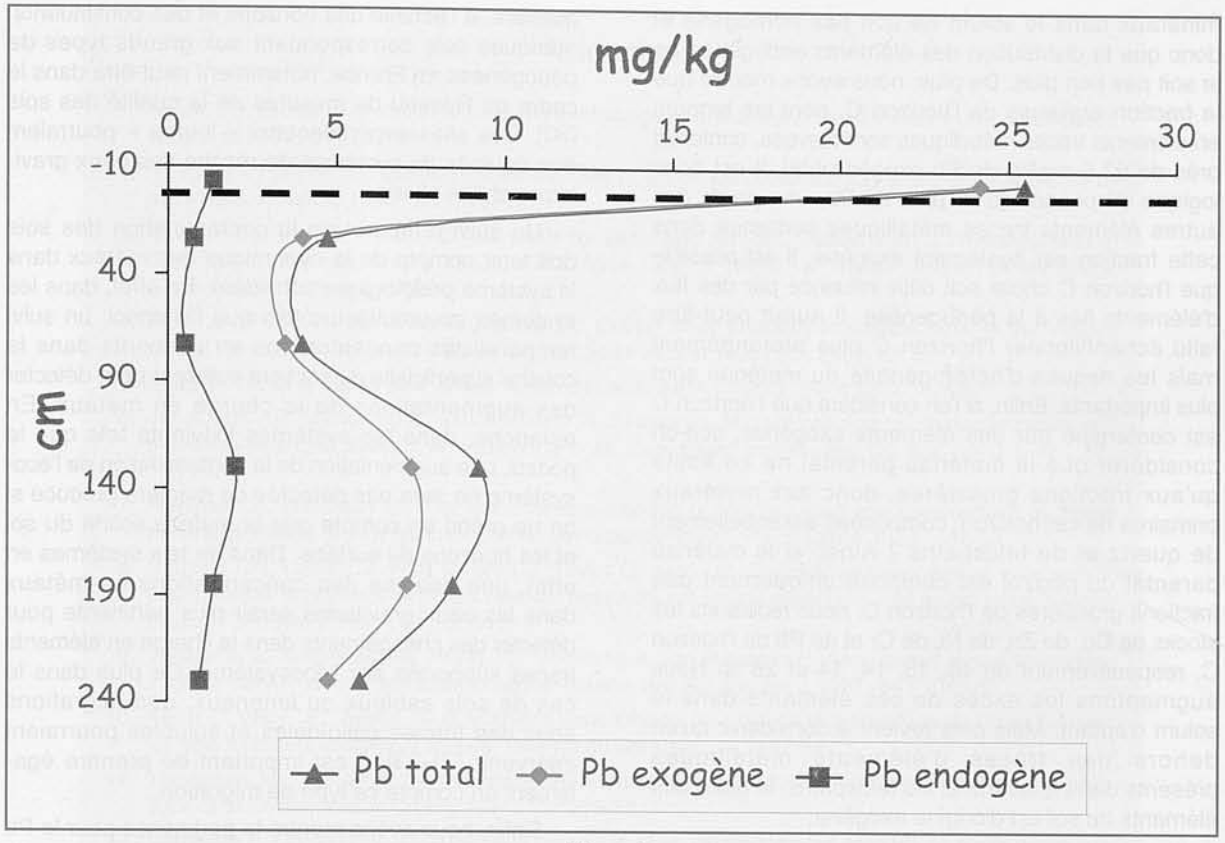

Figure 4.
Concentrations de Pb total, exogène et endogène dans le podzol.
Total, exogenous, and endogenous Pb concentrations in the Podzol.

minéraux primaires dans l'horizon E. Les concentrations de Pb exogène sont nettement plus élevées que les teneurs de plomb endogène, et ce dans tous les horizons du sol. Aucune corrélation n'a été observée entre les concentrations de carbone et les concentrations de Pb endogène ou exogène.

Le Pb exogène est principalement présent dans les fractions fines, dans les fractions grossières minérales présentant des revêtements de matière organique humifiée, et dans la matière organique particulaire [24]. Le plomb exogène a migré vers les horizons B concomitamment avec la migration de particules organiques et organo-minérales fines.

Difficulté d'estimation des concentrations originelles en éléments traces métalliques dans le matériau parental

Dans les deux sols étudiés, nous nous sommes heurtés à la difficulté d'estimer les concentrations originelles en éléments traces métalliques dans le matériau parental.

Dans l'andosol, nous avons établi que du plomb exogène était présent dans l'horizon R. Dans le podzol, nous avons montré que l'horizon C était atteint par du plomb exogène dans des proportions plus élevées que dans le cas de l'andosol. Ces constatations ont pu être faites à l'aide d'un élément lithogène de référence, le scandium. Mais, à l'exception des rapports isotopiques du Pb, il n'existe, pour l'instant, aucune méthode de contrôle qualitatif fiable pour les autres éléments.

Pour le calcul des excès et des déficits d'éléments dans les solums étudiés, nous avons utilisé des éléments considérés comme invariants à l'échelle du solum, le chrome dans l'andosol et le silicium dans le podzol. Ces éléments n'ont été utilisés que pour définir les épaisseurs théoriques de matériaux parentaux pour former ces sols mais ne peuvent pas servir correctement au calcul des concentrations d'éléments endogènes.

Un des problèmes fondamentaux rencontrés a été le choix de l'horizon de référence définissant au mieux le matériau parental. Ainsi, il se pose le problème de la nature minéralogique et physico-chimique du matériau parental.

Dans le cas de l'andosol, la nature du matériau parental est clairement établie. Les scories basaltiques sont issues d'une éruption volcanique. Les minéraux qui composent ces scories sont issus du même magma et, par exemple, le rapport isotopique du Pb contenu dans ces minéraux est globalement le même.

Dans le cas du podzol, le sable quartzeux qui compose plus de 85 % du sol est d'origine sédimentaire. Il est possible que la distribution de certains

minéraux dans le solum ne soit pas homogène et donc que la distribution des éléments endogènes ne le soit pas non plus. De plus, nous avons montré que la fraction argileuse de l'horizon C, dont les teneurs en éléments traces métalliques sont élevées, contenait près de 97,5 mg/kg de Pb exogène [24]. Il est donc logique de penser qu'en plus du Pb, une partie des autres éléments traces métalliques contenue dans cette fraction est également exogène. Il est possible que l'horizon C choisi soit déjà influencé par des flux d'éléments liés à la pédogenèse. Il aurait peut-être fallu échantillonner l'horizon C plus profondément mais les risques d'hétérogénéité du matériau sont plus importants. Enfin, si l'on considère que l'horizon C est contaminé par des éléments exogènes, doit-on considérer que le matériau parental ne se limite qu'aux fractions grossières, donc aux minéraux primaires de cet horizon, composées essentiellement de quartz et de feldspaths ? Ainsi, si le matériau parental du podzol est composé uniquement des fractions grossières de l'horizon C, nous réduisons les stocks de Cu, de Zn, de Ni, de Cr et de Pb de l'horizon C, respectivement de 40, 15, 14, 14 et 28 %. Nous augmentons les excès de ces éléments dans le solum d'autant. Mais cela revient à considérer qu'en dehors des traces d'éléments métalliques présents dans le quartz et les feldspaths, le reste des éléments du sol est d'origine exogène.

L'identification du matériau parental est donc cruciale pour l'étude de la distribution des éléments dans les sols et peut entraîner des erreurs ou des omissions dans le calcul des excès et des déficits d'éléments.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en valeur le rôle majeur de la pédogenèse dans la distribution et les flux des éléments traces métalliques dans les sols. Nous avons montré que le fonctionnement actuel des sols peut être différent des fonctionnements passés, et qu'il ne suffisait pas de prendre en compte les teneurs globales en éléments traces métalliques dans les horizons de surface pour caractériser les parts endogènes et exogènes dans les sols. Les flux intrants et sortants des sols étaient souvent différents, ce qui remet en cause l'hypothèse de l'état stationnaire (intrants = sortants) fréquemment émise dans les modèles de calcul de charges critiques dans les sols.

Il y a actuellement en France un manque de connaissances quant aux fonctionnements naturels des sols vis-à-vis des éléments traces métalliques. L'approche que nous avons adoptée ne peut naturellement pas s'appliquer avec autant de précision sur un très grand nombre de sites d'étude en France. Néanmoins, il serait nécessaire d'étudier de la même manière, à l'échelle des horizons et des constituants, quelques sols correspondant aux grands types de pédogenèse en France, notamment peut-être dans le cadre du Réseau de mesures de la qualité des sols [30]. Ces sites expérimentaux « lourds » pourraient être équipés de systèmes de récolte des eaux gravitaires et des pluies.

Un suivi temporel de la contamination des sols doit tenir compte de la dynamique des métaux dans le système pédologique considéré. En effet, dans les systèmes accumulateurs tels que l'andosol, un suivi temporel des concentrations en éléments dans la couche superficielle du sol sera suffisant pour détecter des augmentations de la charge en métaux. En revanche, dans les systèmes lixiviants tels que le podzol, une augmentation de la contamination de l'écosystème ne sera pas détectée de manière précoce si on ne prend en compte que la matrice solide du sol et les horizons de surface. Dans de tels systèmes en effet, une analyse des concentrations en métaux dans les eaux gravitaires serait plus pertinente pour détecter des changements dans la charge en éléments traces supportée par l'écosystème. De plus dans le cas de sols sableux ou limoneux, des migrations sous des formes colloïdales et solubles pourraient intervenir [31-33]. Il est important de prendre également en compte ce type de migration.

Enfin, nous avons montré la pertinence pour le Pb de l'approche couplée des mesures d'une part de rapports isotopiques, d'autre part de la concentration en Sc pour quantifier l'incorporation au sol du Pb d'origine atmosphérique.

Le calcul des charges critiques nécessitera de compléter ces travaux par des études écotoxicologiques sur les différents organismes vivants présents dans les milieux étudiés.

Mots clés

Éléments traces métalliques. Sols. Pédogenèse. Flux. Bilans géochimiques. Plomb endogène. Plomb exogène. Rapports isotopiques du plomb. Scandium. Écosystèmes naturels.

Keywords

Trace Metal Elements. Soils. Pedogenesis. Fluxes. Geochemical Mass Balance. Endogenous lead. Exogenous lead. Lead isotopic Ratios. Scandium. Natural ecosystems.

Références

1. Nriagu JO. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature 1979 ; 279 : 1247-94.
2. Nriagu JO, Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, Nature 1988 ; 333 : 134-9.
3. Nilsson J, Grennfelt P (eds.) Critical loads for sulfur and nitrogen. Report from a Workshop held at Skokloster, Sweden, March 19-24, 1988. Miljø rapport 1988, 15. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark 1988.
4. Party JP, Probst A, Dambrine E, Thomas AL. Critical loads of acidity to surface water in the Vosges massif (North-East of France). Water, Air and Soil Pollution 1995 ; 85 : 2407-12.
5. Baize D, Jabiol B. Guide pour la description des sols. INRA Éditions, Paris 1995 : 375 p.
6. Jongmans AG, Veldkamp E, van Breemen N, Staritsky I. Micromorphological characterization and microchemical quantification of weathering in an alkali basalt pebble. Soil Sci Soc Am J 1993 ; 57 : 128-34.
7. Marshall CE, Haseman JF. The quantitative evaluation of soil formation and development by heavy mineral studies: a grundy silt loam profile, Soil Science Society Proceedings 1942 : 448-53.
8. Brimhall GH, Lewis CJ, Ford C, Bratt J, Taylor G, Warin O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. Geoderma 1991 ; 51 : 51-91.
9. Veldkamp E, Jongmans AG, Feijtel TC, Veldkamp A, van Breemen N. Alkali basalt gravel weathering in quaternary Allier river terraces, Limagne, France. Soil Sci Soc Am J 1990 ; 54 : 1043-8.
10. Keller C, Vedy, JC. Apport de la lysimétrie sans tension pour l'étude des transferts de Cu et Cd dans les sols forestiers faiblement pollués. Science du Sol 1991 ; 29 : 107-24.
11. Thompson ML, Scharf RL. An improved zero-tension lysimeter to monitor colloid transport in soils. Journal of Environmental Quality 1994 ; 23 : 378-83.
12. Dambrine E. Contribution à l'étude de la répartition et du fonctionnement des sols de haute montagne. Thèse, Univ Paris VII 1985 : 284 p.
13. Atteia O, Dambrine E. Dynamique d'éléments traces dans les précipitations sous le couvert de deux pessières peu polluées de Suisse romande. Annales des Sciences Forestières 1993 ; 50 : 445-59.
14. Atteia O. Transport of major and trace elements in soils and aquifers of different ecosystems of Switzerland. Eclogae Geol Elv 1994 ; 87 : 409-28.
15. Ranger J, Discours D, Mohamed Ahamed D, Moares C, Dambrine E, Merlet D, Rouiller J. Comparaison des eaux liées et des eaux libres des sols de 3 peuplements d'épicéas (*Picea abies* Karst) des Vosges. Application à l'étude du fonctionnement actuel des sols et conséquences pour l'état sanitaire des peuplements. Annales des Sciences Forestières 1993 ; 50 : 425-44.
16. Radulovich R, Sollins P. Improved performance of zero-tension lysimeters, Soil Sci Soc Am J 1987 ; 51 : 1386-8.
17. Keller C, Domergue FL. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a podzol. Geoderma 1996 ; 71 : 263-74.
18. Granier A, Breda N, Biron P, Villette S. A lumped water balance model to evaluate duration and intensity of drought constraints in forest stands. Ecological Modeling 1999 ; 116 : 269-83.
19. Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants. 2nd Edition, CRC press. Boca Raton 1992 : 365 p.
20. Shotyk W, Cheburkin AK, Appleby PG, Fankhauser A, Kramers JD. 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 1996 ; 145 : E1-E7.
21. Shotyk W, Weiss D, Appleby PG, Cheburkin AK, Frei R, Gloor M, Reese S, Van der Knaap WO. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. Science 1998 ; 281 : 1635-40.
22. Shotyk W, Blaser P, Grünig A, Cheburkin AK. 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 2000 ; 249 : 281-95.
23. Semlali RM. Localisation, dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols. Thèse ENGREF, Paris 2000 : 112 p.
24. Semlali RM, van Oort F, Denaix L, Loubet M. Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotope ratios. Environmental Science & Technology 2001 ; 35 : 4180-8.
25. Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 1989 ; 338 : 47-9.

26. Semlali RM, van Oort F, Loubet M, Denaix L. La composition isotopique du plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Sciences de la Terre et des planètes, Série II 2000 ; 331 : 595-600.
27. Pelletier H, Delibrias G, Labeyrie J, Perquis MT, Rudel A. Mesure de l'âge de l'une des coulées volcaniques issues du Puy-de-la-Vache (Puy-de-Dôme) par la méthode du Carbone 14. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris 1959 ; 249 : 2221-2.
28. Latrille C. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fonds géochimique naturel. Thèse, Univ Nancy I 1998 : 141 p.
29. Jongmans AG, Denaix L, van Oort F. Isotropic smectite coatings and spheroids in Holocene volcanic deposits under temperate climate (France). Soil Sci Soc Am J 1998 ; 62 : 287-95.
30. Arrouays D, Jolivet C, Boulonne L, Bodineau G, Thorette J, Daroussin J, Saby N, King D. Analyse de représentativité du réseau de mesure de la qualité des sols. Rapport RMQS GIS Sol, INFOSOL INRA Orléans, IFEN 2001 : 48 p.
31. Semlali RM. Mise en évidence du transfert colloïdal dans des sols en place, sur sites naturels ou pollué. DEA STE, ENGREF, Paris 1997 : 43 p.
32. Denaix L, Semlali RM, Douay F. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. Environmental Pollution 2001 ; 114 : 29-38.
33. Citeau L, Lamy I, van Oort F, Elsass F. Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Sciences de la Terre et des planètes 2001, Série II ; 332 : 657-63.