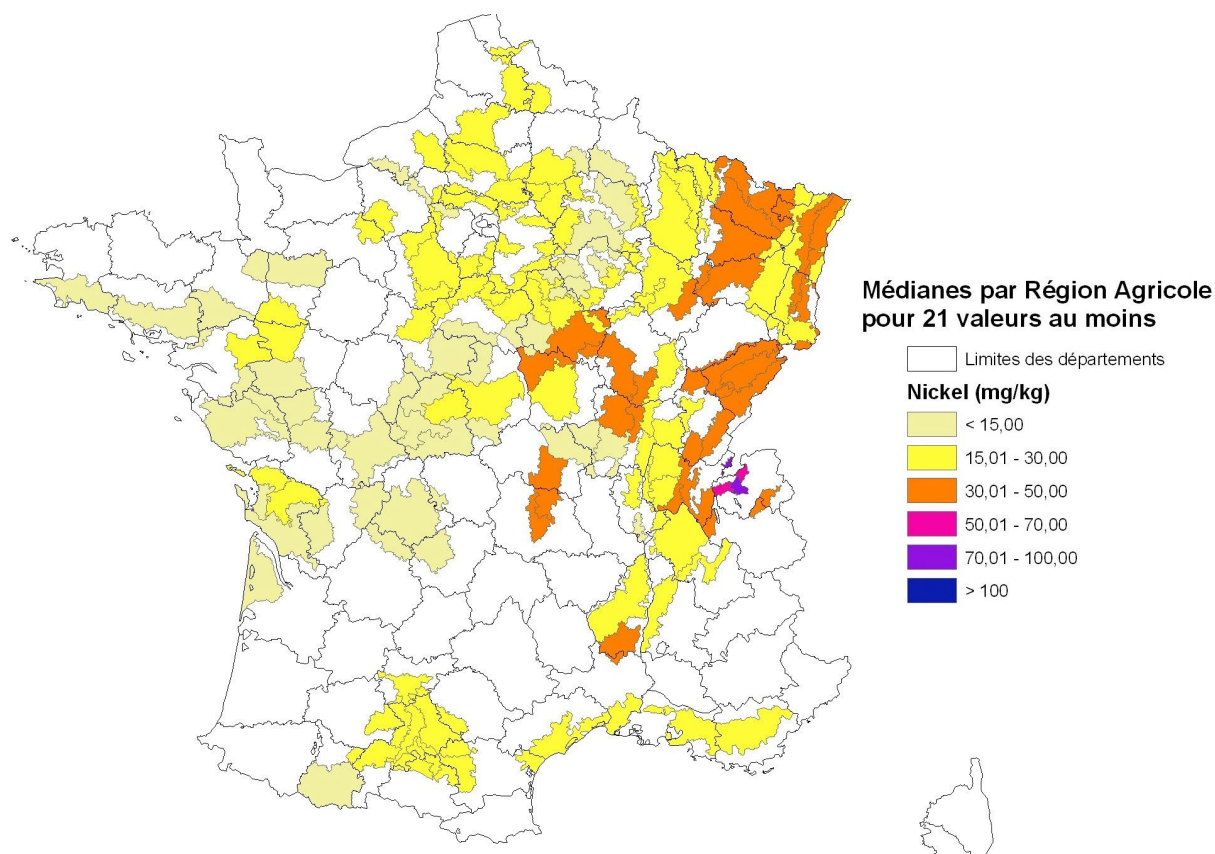


## DEROGATIONS RELATIVES A LA REGLEMENTATION SUR L'EPANDAGE DES BOUES DE STATIONS D'EPURATION

Comment formuler une demande pour les sols  
à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques ?

### Guide technique



Coordinateurs du guide :  
J. Béraud (APCA, Paris) et A. Bispo (ADEME-DGBS Angers)

Auteurs :  
D. Baize (INRA Orléans)  
T. Sterckeman (ENSAIA-INRA/INPL Nancy)  
A. Piquet (ENITA Clermont-Ferrand)  
H. Ciesielski (INRA Arras)  
J. Béraud (APCA Paris)  
A. Bispo (ADEME-DGBS Angers)

Cet ouvrage a bénéficié de l'expérience et des échanges ayant eu lieu dans le groupe de travail constitué des participants suivants :

- Animateurs : J. Béraud (APCA) et A. Bispo (ADEME)
- Organismes de recherche :
  - Denis Baize (INRA Orléans)
  - Thibaut Sterckeman (INRA-ENSAIA Nancy)
  - Agnès Piquet (ENITA Clermont Ferrand)
  - Ignace Salpéteur et Blandine Clozel (BRGM)
  - Henri Ciesielski (INRA Arras)
- Chambres d'Agriculture :
  - Christian Courbe (CA 87)
  - Christelle Lacombe (CA 46)
  - Fatima Sbiri (CA 21)
  - Véronique Villalta (CA 58)
- Bureaux d'étude :
  - Corinne Richard (ACEA Aveyron)
  - Karine Tourret et Karine Brobecker (SEDE)

Cet ouvrage est à citer sous la forme suivante :

ADEME et APCA. 2005. *Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques ? Guide technique*. J. Béraud et A. Bispo (Coordinateurs). D. Baize, T. Sterckeman, A. Piquet, H. Ciesielski, J. Béraud et A. Bispo (Auteurs). [www.ademe.fr/xxxxxxxxx](http://www.ademe.fr/xxxxxxxxx).

Illustration de la première page issue du document ADEME.....

## DEROGATIONS RELATIVES A LA REGLEMENTATION SUR L'EPANDAGE DES BOUES DE STATIONS D'EPURATION. COMMENT FORMULER UNE DEMANDE POUR LES SOLS A TENEURS NATURELLES ELEVEES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES ? GUIDE TECHNIQUE.

Le présent guide est le fruit du travail d'une équipe mixte, pilotée par l'ADEME et l'APCA, et comprenant des experts scientifiques (INRA, ENITA Clermont-Ferrand), des bureaux d'études (SEDE Est, ACE Aveyron) et des Chambres d'Agriculture (CA 87, CA 58, CA 46).

Il répond à des demandes récurrentes, exprimées notamment par les bureaux d'études, le réseau des missions-déchets et les services instructeurs de l'Etat, sur l'application de la réglementation relative aux épandages agricoles de boues d'épuration. Il se veut opérationnel.

La pratique de l'épandage agricole des boues d'épuration bénéficie en France d'un cadre réglementaire rigoureux dont l'un des grands principes est la protection contre les risques de contamination du sol et des **milieux** \* (écosystèmes, agrosystèmes, eaux continentales). Ainsi, pour limiter le risque lié aux éléments traces métalliques (ETM), l'épandage est interdit dans le cas de boues d'épuration trop chargées en ETM ou sur des sols déjà riches. Des possibilités de dérogation sont cependant mentionnées dans la réglementation pour des dépassements de seuils en ETM dans les sols sans être pour autant explicitées.

Depuis une dizaine d'années plusieurs demandes de dérogation ont été déposées dans différentes régions, en s'appuyant sur des études souvent fines. Dans ces études, différentes équipes de chercheurs ont été associées et plusieurs méthodologies explorées. Cependant toutes les questions ne sont pas réglées. De nombreuses régions de France sont encore concernées par de possibles demandes de dérogation ; et la délivrance d'une dérogation ne dispose pas aujourd'hui d'outils d'aide à la décision.

C'est pour tenter d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations que la décision a été prise par l'ADEME et l'APCA de constituer un groupe de travail, en vue de profiter de l'expérience des dossiers déjà montés, d'interroger des acteurs de terrain (missions déchets, bureaux d'études) et des experts scientifiques compétents, afin de rédiger un guide visant à simplifier et encadrer ces demandes de dérogation. Le public visé par ce guide est double :

- d'une part les rédacteurs des futures demandes de dérogation (ex : bureaux d'études et missions-déchets),
- d'autre part les juges des ces demandes, chargés de leur expertise et de la délivrance ou non des dérogations (ex : services instructeurs et organismes indépendants).

Une première phase d'inventaire a été organisée auprès de l'ADEME et du réseau des missions-déchets, en vue de réunir les dossiers et études réalisés dans le cadre de demandes de dérogation. Sur la base de ces retours et de l'état des travaux de recherche, les experts scientifiques ont été mis à contribution pour la rédaction de textes explicitant les méthodes utilisées, et celles qui pourraient l'être à l'avenir. Enfin des démarches types de demandes de dérogations applicables à différents cas de dépassements de seuils ont été proposées.

La version préliminaire de ce guide a été présentée à différents acteurs de la filière et notamment aux ministères en charge de l'Environnement et de l'Agriculture, au SYPREA et aux Agences de l'Eau qui ont validé son intérêt et sa structure.

---

\* Les expressions en gras marquées d'une astérisque sont explicitées dans le lexique, Annexe 14

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Liste des Tableaux</i> .....  | 6         |
| <i>Liste des Figures</i> .....   | 7         |
| <b>Ière PARTIE - Eléments Traces Métalliques et réglementation des épandages : une présentation</b> .....  | <b>8</b>  |
| <b>1. Introduction</b> .....   | <b>8</b>  |
| <b>2. Contexte réglementaire</b> .....   | <b>10</b> |
| Des valeurs seuils en ETM pour les sols récepteurs (Tableau 2).....  | 10        |
| Des possibilités de dérogation.....  | 10        |
| <b>3. Historique des demandes de dérogation</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>4. Présentation du guide et de ses objectifs</b> .....  | <b>13</b> |
| <b>IIème PARTIE - Eléments Traces Métalliques dans les sols : origine, caractérisation et devenir</b> .....  | <b>14</b> |
| <b>1. Origine des ETM dans les sols</b> .....  | <b>14</b> |
| 1.1 Notions de concentration pédo-géochimique naturelle et de fond pédo-géochimique naturel .....  | 14        |
| 1.2 Pourquoi observe-t-on localement, dans certains sols, des teneurs naturelles en ETM supérieures ou très supérieures aux seuils réglementaires ? .....                          | 14        |
| 1.3 Cas des horizons de surface des sols cultivés (horizons L) – notion de teneur agricole habituelle – Intérêt de prouver qu'une forte concentration a une origine naturelle..... | 16        |
| <b>2. Caractérisation des ETM dans les sols : analyse des teneurs totales, mobiles et phytodisponibles (Annexe 7)</b> .....  | <b>19</b> |
| <b>3. Les différentes formes des éléments en traces métalliques dans les sols et leur devenir (d'après ADEME, 1995 et Tremel-Schaub et Feix, 2005)</b> .....                       | <b>20</b> |
| 3.1 Les différentes formes .....   | 20        |
| 3.2 Le devenir .....   | 20        |
| 3.3 Absorption par les êtres vivants.....  | 22        |
| <b>4. Conclusions</b> .....  | <b>23</b> |
| <b>IIIème PARTIE - Structure proposée pour la réalisation d'un dossier de demande de dérogation</b> .....  | <b>24</b> |
| <b>1. Introduction</b> .....   | <b>24</b> |
| 1.1. Principe.....   | 24        |
| 1.2. Postulats de départ du guide .....  | 24        |
| <b>2. Tronc Commun d'un dossier de demande de dérogation</b> .....   | <b>25</b> |
| 2.1. Références documentaires sur l'élément concerné .....   | 25        |
| 2.2. Description de la zone concernée .....  | 26        |
| 2.2.1. Géologie / minéralogie.....   | 27        |
| 2.2.2. Pédologie .....   | 28        |
| 2.2.3. Hydrogéologie .....   | 28        |
| 2.2.4. Activités humaines.....   | 28        |
| 2.2.5. Interprétation.....   | 29        |
| 2.3. Échantillonnage des sols (Annexe 5).....  | 30        |
| 2.4. Analyse des teneurs totales ETM.....  | 30        |
| <b>3. Différentes Options, en fonction de la situation</b> .....   | <b>31</b> |
| 3.1 PHASE 1 : Déterminer l'origine des teneurs anormalement élevées.....   | 31        |
| 3.1.1. Par l'étude des corrélations entre éléments (Annexe 11) .....   | 31        |
| 3.1.2. Par l'étude des profils de teneurs (Annexe 10) .....  | 33        |
| 3.1.3. Par le calcul de facteurs d'enrichissement (Annexe 10bis) .....   | 33        |
| 3.2. PHASE 2 : Evaluer la mobilité des ETM .....   | 34        |
| 3.3. PHASE 3 : Evaluer la phytodisponibilité des ETM.....  | 35        |
| 3.3.1. Par des extractions chimiques (Annexe 9).....   | 35        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.3.2. Par des analyse de végétaux cultivés au champ .....   | 35        |
| 3.3.3. Par des analyse de végétaux cultivés en pots au laboratoire .....                           | 36        |
| <b>4. La Démarche pour chaque élément.....</b>   | <b>37</b> |
| 4.1 Cas du Nickel (Ni) .....   | 37        |
| 4.2 Cas du Hg et du Cd .....   | 40        |
| 4.3 Cas du Cu, Cr, Pb et Zn .....  | 42        |
| <b>5. Conclusions – Perspectives.....</b>  | <b>45</b> |
| <b>Liste des Annexes .....</b>   | <b>46</b> |
| <b>Annexe 1 - Fiches descriptives des éléments en traces métalliques .....</b>                     | <b>47</b> |
| <b>Le CADMIUM.....</b>   | <b>47</b> |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs) .....  | 47        |
| 2. Teneurs totales dans les sols .....   | 47        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 47        |
| 2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – tableaux E et F).....                              | 47        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 48        |
| 2.4. Le cas des roches calcaires du jurassique moyen.....  | 48        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....                                       | 48        |
| 4. Origine des contaminations .....  | 49        |
| En quelques mots.....  | 49        |
| <b>Le CHROME.....</b>  | <b>50</b> |
| Avertissement .....  | 50        |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs).....   | 50        |
| 1.1. Sols directement développés dans des roches riches en chrome.....                             | 50        |
| 1.2. Sols développés dans des formations superficielles contenant des minéraux chromifères.....    | 51        |
| 1.3. Sols argileux, plus ou moins décarbonatés, riches en fer, issus de calcaires jurassiques..... | 51        |
| 2. Teneurs totales dans les sols .....   | 51        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 51        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 52        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....                                       | 52        |
| 4. Origine des contaminations .....  | 53        |
| En quelques mots.....  | 53        |
| <b>Le CUIVRE .....</b>   | <b>54</b> |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs).....   | 54        |
| 1.1. Sols directement développés dans des roches riches en cuivre.....                             | 54        |
| 1.2. Minéralisations localisées de roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques.....        | 54        |
| 1.3. Formations superficielles contenant des débris de minerai de cuivre.....                      | 54        |
| 1.4. "Sols brun rouille à halloysite" de Basse Terre (Guadeloupe).....                             | 54        |
| 2. Teneurs totales dans les sols .....   | 55        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 55        |
| 2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F) .....                             | 55        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 55        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....                                       | 55        |
| 4. Origine des contaminations .....  | 56        |
| En quelques mots.....  | 56        |
| <b>Le MERCURE .....</b>  | <b>57</b> |
| Avant-propos .....   | 57        |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs).....   | 57        |
| 2. Teneurs totales dans les sols .....   | 57        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 57        |
| 2.2. Influence de la granulométrie .....   | 58        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 58        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....                                       | 58        |
| 4. Origine des contaminations .....  | 58        |
| <b>Le NICKEL .....</b>   | <b>59</b> |
| Avertissement .....  | 59        |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs).....   | 59        |
| 1.1. Sols directement développés dans des roches riches en nickel.....                             | 59        |

|  |           |
|--|-----------|
| 1.2. Sols développés dans des formations superficielles contenant des minéraux nickelifères.....           | 60        |
| 1.3. Sols argileux, plus ou moins décarbonatés, riches en fer, issus de calcaires jurassiques.....         | 60        |
| 1.4. Sols argileux et très riches en fer issus de roches minéralisées.....                                 | 60        |
| 1.5. Sols calcaires développés directement à partir de calcaires jurassiques.....                          | 60        |
| 2. Teneurs totales dans les sols.....  | 60        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 60        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 61        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....   | 61        |
| 4. Origine des contaminations.....   | 62        |
| En quelques mots.....  | 62        |
| <b>Le PLOMB.....</b>   | <b>63</b> |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs).....   | 63        |
| 1.1. Minéralisations généralisées : gîtes stratiformes sédimentaires.....                                  | 63        |
| 1.2. Minéralisations localisées de roches sédimentaires ou métamorphiques.....                             | 63        |
| 1.3. Formations superficielles contenant des débris de minerai de plomb.....                               | 64        |
| 1.4. Paléosols ferrallitiques au sud de Poitiers ("terres rouges du Poitou").....                          | 64        |
| 2. Teneurs totales dans les sols.....  | 64        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 64        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 65        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....   | 65        |
| 4. Origine des contaminations.....   | 66        |
| En quelques mots.....  | 66        |
| <b>Le ZINC.....</b>  | <b>67</b> |
| 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs).....   | 67        |
| 1.1. Minéralisations généralisées : gîtes stratiformes sédimentaires.....                                  | 67        |
| 1.2. Minéralisations localisées de roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques.....                | 67        |
| 1.3. Sols argileux, décarbonatés, issus de calcaires jurassiques dans le Jura.....                         | 67        |
| 1.4. Paléosols ferrallitiques au sud de Poitiers ("terres rouges du Poitou").....                          | 67        |
| 2. Teneurs totales dans les sols.....  | 68        |
| 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8).....   | 68        |
| 2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F).....                                      | 68        |
| 2.3. Corrélations avec d'autres variables.....   | 68        |
| 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité.....   | 68        |
| 4. Origine des contaminations.....   | 69        |
| En quelques mots.....  | 69        |
| <b><i>Annexe 2 - Concentrations en éléments en traces métalliques dans quelques plantes cultivées</i></b>  | <b>70</b> |
| 1. Conversions matière fraîche / matière sèche.....  | 70        |
| 2. Gammes de valeurs d'ETM mesurées dans le grain de blé tendre.....                                       | 70        |
| 3. Valeurs maximales autorisées en ETM dans l'alimentation humaine et animale.....                         | 71        |
| 4. Autres sources de données.....  | 72        |
| <b><i>Annexe 3 - Quelques études portant sur les anomalies en ETM des sols agricoles</i></b> .....         | <b>73</b> |
| <b><i>Annexe 4 - Mots-clés indicateurs d'anomalies géochimiques</i></b> .....                              | <b>79</b> |
| 1. Roches.....   | 79        |
| 2. Minéraux.....   | 80        |
| 2.1 Termes courants.....   | 80        |
| 2.2 Termes plus rares.....   | 81        |
| 3. Autres termes.....  | 81        |
| <b><i>Annexe 5 - Prélèvement des sols</i></b> .....  | <b>82</b> |
| 1. Préambule.....  | 82        |
| 2. Prélèvement de sol selon la réglementation française sur l'épandage agricole des boues d'épuration..... | 82        |
| 3. Norme AFNOR X31 100.....  | 83        |
| 4. Normes ISO complémentaires.....   | 83        |

|   |            |
|---|------------|
| 5. Norme ISO 19258, 2004 .....  | 84         |
| <i>Annexe 6 - Echantillonnage des plantes</i> .....   | <b>85</b>  |
| 1. Principe .....   | <b>85</b>  |
| 2. Grandes Cultures .....   | <b>87</b>  |
| 2.1. Prélèvements à la récolte .....  | 87         |
| 2.2 Prélèvement sur pied.....   | 87         |
| 3. Prairies .....   | <b>87</b>  |
| 3.1 Prélèvement en végétation .....   | 87         |
| 3.2 Prélèvement à la fauche (foin ou ensilage) .....  | 87         |
| 4. Arboriculture (CTIFL Balandran, communication personnelle).....  | <b>88</b>  |
| 4.1 Prélèvements de feuilles ou de fruits en culture .....  | 88         |
| 4.2 Prélèvements à la récolte .....   | 88         |
| 5. Vigne.....   | <b>88</b>  |
| 5.1 Prélèvements de feuilles en culture.....  | 88         |
| 5.2 Prélèvements à la récolte .....   | 88         |
| 6. Maraîchage .....   | <b>88</b>  |
| 6.1 Prélèvements en culture .....   | 88         |
| 6.2 Prélèvements à la récolte .....   | 88         |
| <i>Annexe 7 - Analyse des teneurs totales en éléments en traces métalliques</i> .....   | <b>89</b>  |
| 1. Analyse sur le solide .....  | <b>89</b>  |
| 2. Mise en solution .....   | <b>89</b>  |
| 3. Dosage .....   | <b>89</b>  |
| 4. Remarque importante.....   | <b>90</b>  |
| <i>Annexe 8 - Techniques de prélèvement et méthodes d'analyse des ETM dans les plantes....</i>  | <b>91</b>  |
| 1. Préambule .....  | <b>91</b>  |
| 2. Prélèvement des plantes.....   | <b>91</b>  |
| 3. Techniques de prélèvement .....  | <b>91</b>  |
| 4. Traitement de l'échantillon .....  | <b>92</b>  |
| 5. Minéralisation, mise en solution .....   | <b>93</b>  |
| 6. Méthodes de dosages.....   | <b>94</b>  |
| 7. Assurance qualité et limitations de ces techniques.....  | <b>94</b>  |
| <i>Annexe 9.1 - Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces Les concepts de base.....</i>   | <b>96</b>  |
| Préambule : .....   | 96         |
| 1. Rappel : Mécanismes du transfert des éléments en traces du sol à la plante .....   | <b>96</b>  |
| 2. Mesure de l'offre du sol .....   | <b>97</b>  |
| 2.1. Paramètres caractéristiques de l'offre du sol .....  | 97         |
| 2.2. Mesure du facteur Intensité.....   | 98         |
| 2.3. Mesure du facteur Quantité.....  | 98         |
| 2.4. Mesure du facteur Capacité .....   | 102        |
| <i>Annexe 9.2 - Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces Protocoles d'extraction des éléments en traces par des solutions salines.....</i> | <b>103</b> |
| <i>Annexe 9.3 - Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces Fixation des seuils .....</i>   | <b>104</b> |
| 1. Introduction .....   | <b>104</b> |

|   |            |
|---|------------|
| 2. Les seuils suisses et allemands.....   | 104        |
| 3. Dérivation des seuils d'investigation français.....  | 105        |
| Relations entre les méthodes d'extraction chimique.....   | 105        |
| Les seuils d'investigation .....  | 107        |
| <i>Annexe 10.1 - Démontrer le caractère naturel d'une teneur élevée en ETM dans le sol :</i>  |            |
| <i>Méthode de comparaison verticale : étude des profils de teneurs.....</i>   | <i>111</i> |
| 1. Principe .....   | 111        |
| 2. Avantages et inconvénients .....   | 112        |
| <i>Annexe 10.2 - Démontrer le caractère naturel d'une teneur élevée en ETM dans le sol</i>  |            |
| <i>Méthode de comparaison verticale : utilisation des facteurs d'enrichissement .....</i>   | <i>113</i> |
| 1. Principe général.....  | 113        |
| 2. Cas des sols sur anomalies géochimiques.....   | 114        |
| <i>Annexe 11 - Démontrer le caractère naturel d'une teneur élevée en ETM dans le sol : Etude des corrélations entre éléments.....</i> | <i>115</i> |
| 1. Utilisation du fer comme élément de référence .....  | 115        |
| 1.1 Cas du nickel .....   | 116        |
| 1.2 Cas du cuivre .....   | 117        |
| 1.3 Conclusion.....   | 117        |
| 2. Utilisation du nickel ou du chrome comme élément de référence .....  | 117        |
| 3. Relation avec la teneur en argile.....   | 118        |
| <i>Annexe 12 - Lixiviation des sols suivant la méthode PrNF ISO 21268-2, 2004 Interprétation des résultats .....</i>                  | <i>120</i> |
| 1. Description simplifiée de l'essai de lixiviation .....   | 120        |
| Quelques éléments matériels nécessaires : .....   | 120        |
| Description simplifiée de l'essai .....   | 120        |
| 2. Interprétation des résultats obtenus et proposition de seuils.....   | 121        |
| <i>Annexe 13 - Bases de données relatives aux teneurs totales en ETM .....</i>  | <i>122</i> |
| <i>    dans les sols de France.....</i>   | <i>122</i> |
| <i>Annexe 14 - Lexique des termes utilisés dans le cadre du guide d'aide aux demandes de dérogation .....</i>                         | <i>123</i> |
| <i>Annexe 15 - Liste de références bibliographiques explicitées.....</i>  | <i>129</i> |
| ETM dans les SOLS.....  | 129        |
| ETM dans les SOLS et les PLANTES.....   | 133        |
| Pédologie Générale.....   | 137        |
| <i>Annexe 16 - Liste de références bibliographiques scientifiques.....</i>  | <i>138</i> |



## Liste des Tableaux

|  |    |
|--|----|
| Tableau 1 : Fréquence des dépassements des seuils réglementaires "sols" dans trois bases de données .....  | 9  |
| Tableau 2 : Valeurs seuils en ETM pour les sols (France et UE).....  | 11 |
| Tableau 3 : Exemples de teneurs naturelles élevées en éléments traces dans certains sols .   | 15 |
| Tableau 4 : Exemple de concentration en Cd assez forte, liée aux engrais phosphatés, en zone de culture légumière intensive. Beauvoir, Baie du Mt st Michel (Manche) .   | 18 |
| Tableau 5 : Exemple de contamination en ETM d'un sol, à proximité d'une fonderie de plomb et zinc. Site OQS d'Evin Malmaison (Pas-de-Calais) .....   | 18 |
| Tableau 6 : Effets du pH sur la mobilité des micro-polluants métalliques des sols et des sédiments .....   | 21 |
| Tableau 7 : Teneurs totales en ETM dans les horizons labourés des sols de la base de données ANADEME .....   | 25 |
| Tableau 8 : Teneurs totales en ETM des sols français - gammes de valeurs ordinaires et d'anomalies d'origine pédo-géochimiques ( <a href="http://etm.orleans.inra.fr/gammes3.htm#1">http://etm.orleans.inra.fr/gammes3.htm#1</a> ).....  | 26 |
| Tableau 9 : Caractéristiques du sol de Vault de Lugny (Avallonnais, « sol marron » de la plateforme sinémurienne).....   | 29 |
| Tableau 10 : Rapport entre les concentrations de 6 ETM extraites à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique pour une série de 25 échantillons de sol en circuit interlaboratoire .....  | 30 |
| Tableau 11 : Seuils provisoires d'investigation pour l'évaluation de la mobilité des éléments en traces métalliques (éléments dosés dans les lixiviats, exprimés en $\mu\text{g L}^{-1}$ ) .....   | 34 |
| Tableau 12 : Seuils provisoires d'investigation pour l'évaluation de la phytodisponibilité des ETM (éléments dosés dans les extraits $\text{NH}_4\text{NO}_3$ à $1 \text{ mol L}^{-1}$ , résultats exprimé en $\text{mg kg}^{-1}$ )..... | 35 |
| Tableau 13 : Démarche pour une étude de dérogation - cas du Ni : $50 < [\text{Ni}] \leq 70$ et $\text{pH} > 6,8$ .....   | 38 |
| Tableau 14 : Démarche pour une étude de dérogation - cas du Ni : $50 < [\text{Ni}] \leq 70$ et $6 < \text{pH} \leq 6,8$ ou $[\text{Ni}] > 70$ .....  | 39 |
| Tableau 15 : Démarche pour une étude de dérogation - Cas du Hg et du Cd.....   | 41 |
| Tableau 16 : Démarche pour une étude de dérogation - Cas du Cu et du Cr.....   | 43 |
| Tableau 17 : Démarche pour une étude de dérogation - Cas du Pb et du Zn .....  | 44 |

## Liste des Figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : Dépassements des seuils en ETM du sol en France, d'après l'enquête ADEME/APCA de 2003.....   | 12 |
| Figure 2 : Demandes de dérogation pour dépassement des seuils ETM du sol, d'après l'enquête ADEME/APCA de 2003.....   | 12 |
| Figure 3 : Origine et flux des ETM dans un agrosystème .....  | 17 |
| Figure 4 : Notion de teneur agricole habituelle (TAH) pour Cd. Luvisols de loess du Vexin (39 horizons LE). La TAH varie ici de 0.2 à 0.4 mg kg-1 et on note une contamination ponctuelle par épandage répété de boues urbaines chargées en ETM (années 70) ..... | 19 |
| Figure 5 : Localisation (spéciation) des éléments en traces métalliques dans le sol .....   | 20 |
| Figure 6 : Schéma de l'absorption des éléments en traces métalliques par les végétaux.....  | 22 |
| Figure 7 : Corrélation entre les éléments Ni et Fe dans des Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin Parisien (11 sites, 51 horizons).....  | 31 |
| Figure 8 : Corrélation entre les éléments Ni et Fe – exemple de Vault-de-Lugny (Avallonnais) .....  | 32 |
| Figure 9 : Corrélation entre les éléments Ni et Cr - exemple de Fleurieux sur Arbresle (Rhône). Mesures réalisées sur 8 horizons de surface, 4 sols de gneiss, 4 sols de basalte .....  | 32 |
| Figure 10 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée à l'ETM 'Ni' .....  | 37 |
| Figure 11 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée à l'ETM 'Hg' .....  | 40 |
| Figure 12 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée à l'ETM 'Cd' .....  | 40 |
| Figure 13 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée aux ETM Cu, Cr , Pb et Zn.....  | 42 |

## Ière PARTIE - Eléments Traces Métalliques et réglementation des épandages : une présentation

1. INTRODUCTION
2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE
3. HISTORIQUE DES DEMANDES DE DEROGATION
4. PRESENTATION DU GUIDE ET DES SES OBJECTIFS (A FINIR)

### *1. Introduction*

Parmi les substances potentiellement toxiques contenues dans les boues d'épuration, certains éléments traces métalliques (ETM), font l'objet d'une surveillance particulière. En l'occurrence, il s'agit du cadmium (Cd), du chrome (Cr), du cuivre (Cu), du mercure (Hg), du nickel (Ni), du plomb (Pb) et du zinc (Zn).

Les ETM<sup>1</sup> sont conventionnellement définis comme les métaux dont la concentration naturelle moyenne dans la croûte continentale supérieure est inférieure à 1000 mg kg<sup>-1</sup>. Parmi eux, certains sont indispensables au déroulement des processus biologiques : ce sont les oligo-éléments. Ils peuvent néanmoins s'avérer toxiques pour diverses formes de vie, à des teneurs très fortes (ex : Cu et Zn). Il en va de même pour d'autres ETM dont le caractère indispensable n'est pas démontré (ex : Cd, Hg et Pb).

A l'inverse des pathogènes et des micro-polluants organiques, les ETM n'offrent **pas de possibilité de disparition**. Toute quantité d'ETM apportée à la surface d'un sol ne peut que s'y accumuler, et/ou suivant la mobilité de l'élément être transférée vers d'autres compartiments de l'environnement : atmosphère, horizons profonds, eaux souterraines ou superficielles, plantes... A terme, il pourrait exister un risque d'accumulation ou de contamination du **milieu\*** qu'il est important d'étudier et de minimiser.

Les ETM présents dans les sols ont d'abord une **origine naturelle**. Ils sont présents dans les roches, dont la composition a plus ou moins été modifiée ensuite par **l'évolution des sols (pédogenèse\*)** mais une proportion variable d'entre eux a également une origine anthropique, liée à des apports d'origines agricoles, industrielles ou urbaines. Il faut distinguer Cr, Ni, Pb et Zn pour lesquels le stock naturel initial est très supérieur aux apports liés à la **contamination diffuse\*** de la plupart de nos zones rurales et le cas de Cd et Hg pour lesquels les apports anthropiques sont faibles mais du même ordre de grandeur que les stocks naturels. Le cas du Cu est particulier : les apports anthropiques sont généralement très faibles comparés aux stocks naturels sauf dans les zones sous viticulture, arboriculture fruitière et dans une moindre mesure agriculture biologique et épandages de lisiers de porc.

Depuis 1985 et la norme NFU 44-041, outre des restrictions sur les concentrations et flux maximaux en ETM imposés aux boues de stations d'épuration épandues en agriculture, la réglementation de l'épandage fixe également des limites de concentrations en ETM pour les sols récepteurs. Lorsque ces limites sont dépassées, l'épandage de boues d'épuration n'est pas autorisé sur les parcelles agricoles concernées, par précaution, dans le souci de préserver la qualité des productions agricoles, celle des sols et plus généralement celle des milieux. Ainsi, un sol considéré comme déjà riche en un ou plusieurs ETM n'est pas censé recevoir d'épandage de boues.

---

<sup>1</sup> L'expression métaux lourds est souvent employée dans le langage courant pour ETM avec une connotation volontairement péjorative.

\* Cf. Lexique des termes utilisés, Annexe 14

Or les teneurs en ETM du **fond pédogéochimique naturel\*** sont très variables en France selon les régions, essentiellement en fonction de la composition initiale des matériaux parentaux des sols. Ainsi, les seuils réglementaires d'ETM dans les sols sont fixés à des niveaux tels qu'une partie non négligeable de la Surface Agricole Utile (SAU) française est considérée comme ne pouvant recevoir d'épandages de boues pour cause de teneurs naturelles élevées en ETM, sans qu'aucune source de pollution ne soit impliquée (**Tableau 1**).

**Tableau 1** : Fréquence des dépassements des seuils réglementaires "sols" dans trois bases de données

|           |            | ASPITET<br>2002 | RPG-NPC | Base<br>ANADEME |
|-----------|------------|-----------------|---------|-----------------|
| <b>Cd</b> | nb > seuil | 64              | 2       | 76              |
|           | nb mesures | 1808            | 758     | 10634           |
|           | % > seuil  | 3,5             | 0,3     | <b>0,7</b>      |
| <b>Cr</b> | nb > seuil | 78              | 5       | 72              |
|           | nb mesures | 1807            | 758     | 11117           |
|           | % > seuil  | 4,3             | 0,7     | <b>0,6</b>      |
| <b>Cu</b> | nb > seuil | 6               | 0       | 79              |
|           | nb mesures | 1812            | 758     | 11118           |
|           | % > seuil  | 0,3             | 0       | <b>0,7</b>      |
| <b>Ni</b> | nb > seuil | 303             | 52      | 659             |
|           | nb mesures | 1813            | 758     | 11275           |
|           | % > seuil  | 16,7            | 6,9     | <b>5,8</b>      |
| <b>Pb</b> | nb > seuil | 116             | 8       | 126             |
|           | nb mesures | 1819            | 758     | 11150           |
|           | % > seuil  | 6,4             | 1,1     | <b>1,1</b>      |
| <b>Zn</b> | nb > seuil | 112             | 2       | 80              |
|           | nb mesures | 1826            | 758     | 11161           |
|           | % > seuil  | 6,1             | 0,3     | <b>0,7</b>      |
| <b>Hg</b> | nb > seuil | nd              | 0       | 34              |
|           | nb mesures | nd              | 758     | 8798            |
|           | % > seuil  | nd              | 0       | <b>0,4</b>      |

Référence des trois bases de données dont sont extraits les résultats :

- **ASPITET** : programme INRA Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces
- **RPG NPC** : Référentiel Pédogéochimique du Nord-Pas de Calais
- **Base ANADEME**: Base de données "Analyses" de l'ADEME issue de la Collecte nationale INRA-ADEME

Dès lors, la situation est la suivante :

- la réglementation interdit l'épandage sur des sols dont les concentrations en ETM sont supérieures aux seuils ;
- en conséquence, certaines régions pédologiques sont exclues des plans d'épandage alors même qu'aucune source de pollution n'est à l'origine du dépassement,
- des collectivités pour lesquelles les boues sont conformes et les agriculteurs disposés au recyclage se voient dans l'impossibilité de choisir cette filière...

Pour répondre à ce problème, la réglementation prévoit la possibilité de demander des dérogations afin d'autoriser les épandages sur des sols dont les teneurs en ETM dépassent les seuils. Cependant, aucune méthodologie n'est proposée pour mener les études nécessaires à l'obtention d'une dérogation.

L'objet de ce guide est d'aider à la constitution des dossiers de dérogation et à leur examen par les services préfectoraux.

## 2. Contexte réglementaire

### Des valeurs seuils en ETM pour les sols récepteurs (Tableau 2)

La Directive européenne "boues" de 1986<sup>2</sup> fixe des seuils limites en ETM pour les sols sur lesquels sont épandues des boues d'épuration urbaine. En application de cette Directive, les arrêtés français concernant l'épandage agricole des boues urbaines (arrêtés du 8 janvier 1998<sup>3</sup>), ainsi que les arrêtés sur l'épandage des déchets organiques industriels s'en inspirant (arrêté ICPE du 2 février 1998<sup>4</sup>, arrêté boues papetières du 3 avril 2000<sup>5</sup>) prévoient des valeurs limites pour les éléments traces métalliques dans les sols soumis à épandage.

L'épandage ne peut donc pas avoir lieu lorsque les teneurs en ETM dans les sols dépassent l'une des valeurs limites figurant dans les tableaux inclus dans les annexes de ces textes (article 11 de l'arrêté du 8 janvier 1998, article 39 de l'arrêté du 2 février 1998, article 12.3.4 de l'arrêté du 3 avril 2000, paragraphe "limit values" du Working document on sludge, 3<sup>rd</sup> draft, 2000). (Tableau 1).

**Dans cette réglementation, ces valeurs seuils en ETM prévues pour les sols ne sont en aucun cas une frontière entre "sols pollués" et "sols sains".**

### Des possibilités de dérogation

La réglementation prend en compte la question des sols dont les concentrations en ETM dépassent localement les valeurs seuils en offrant la possibilité de dérogations. Ainsi l'article 11 de l'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues urbaines sur les sols agricoles précise : « *Des dérogations [...aux valeurs limites prévues...] peuvent toutefois être accordées par le préfet sur la base d'études du milieu concerné montrant que les éléments-traces métalliques des sols ne sont ni mobiles, ni biodisponibles* ». Calqués sur ce texte, les autres arrêtés relatifs aux boues papetières ou industrielles prévoient cette même possibilité. Il en va de même pour le projet de révision de la Directive boues européenne.

La mise en œuvre d'une demande de dérogation n'étant pas explicitée par les textes réglementaires, plusieurs questions se posent :

- La possibilité de dérogation est-elle offerte aussi bien pour des sols dont les teneurs sont naturellement au-dessus des seuils que pour des sols contaminés par l'homme ?
- Quelle est la définition des termes « mobiles » et « biodisponibles » ?
- Quelles méthodes de caractérisation de la mobilité et de la biodisponibilité doivent être utilisées ?

---

<sup>2</sup> Directive 86/278/EEC

<sup>3</sup> Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (JO du 31 janvier 1998).

<sup>4</sup> Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du 3 mars 1998).

<sup>5</sup> Arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière (JO du 17 juin 2000)

**Tableau 2 : Valeurs seuils en ETM pour les sols (France et UE)**

| ETM       | Valeurs seuils (mg kg <sup>-1</sup> ) |                          |  |        |      |
|-----------|---------------------------------------|--------------------------|--|--------|------|
|           | Directive 86/278/EEC                  | Arrêté du 8 janvier 1998 | Projet de révision de la directive européenne (2000) |        |      |
|           |                                       |                          | 5<pH<6   | 6<pH<7 | pH>7 |
| <b>Cd</b> | 1 à 3                                 | 2                        | 0,5  | 1      | 1,5  |
| <b>Cr</b> | -                                     | 150                      | 30   | 60     | 100  |
| <b>Cu</b> | 50 à 140                              | 100                      | 20   | 50     | 100  |
| <b>Hg</b> | 1 à 1,5                               | 1                        | 0,1  | 0,5    | 1    |
| <b>Ni</b> | 30 à 75                               | 50                       | 15   | 50     | 70   |
| <b>Pb</b> | 50 à 300                              | 100                      | 70   | 70     | 100  |
| <b>Zn</b> | 150 à 300                             | 300                      | 60   | 150    | 200  |

Directive 86/278/EEC, art. 4 - Les valeurs relatives aux concentrations en métaux lourds dans les sols recevant des boues, aux concentrations en métaux lourds dans les boues et aux quantités maximales annuelles de ces métaux lourds pouvant être introduites dans les sols à destination agricole, figurent aux annexes I A, I B et I C.

Arrêté du 8 janvier 1998, art. 11 - Les boues ne peuvent être épandues si les teneurs en éléments-traces métalliques dans les sols dépassent l'une des valeurs limites figurant dans le tableau ci dessus. Extractant réglementaire : HF (acide fluorhydrique).

Le projet de révision de directive européenne (Working document on sludge, 3<sup>rd</sup> draft – 2000) inclut également des valeurs limites. A la différence de la directive de 1986 et donc de la réglementation française, les valeurs seuils proposées sont fonction du pH des sols, pour prendre en compte les conditions de mobilité des ETM. Pas d'extractant réglementaire : donc eau régale ou HF.

Du fait de la différence des extractants entre réglementation F et projet de Directive UE, les chiffres du tableau ne sont pas directement comparables.

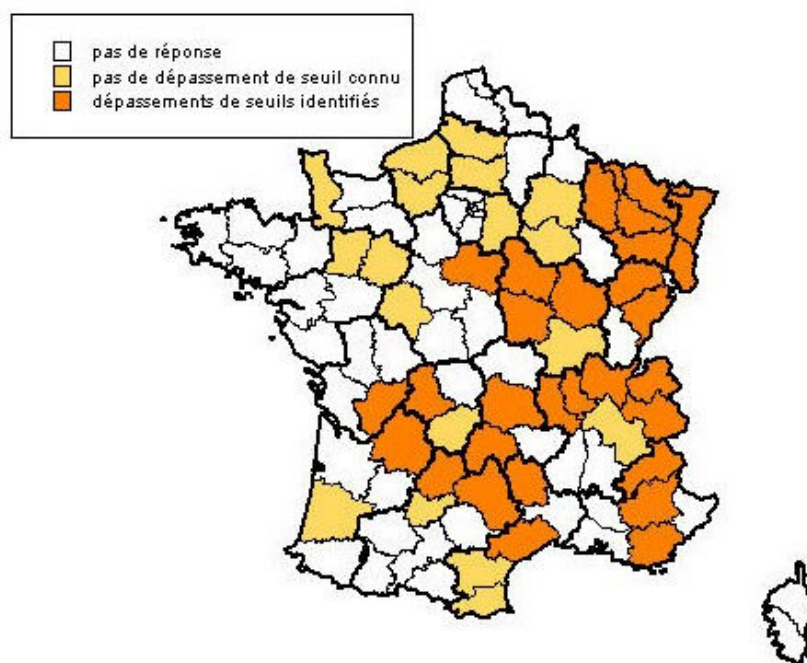
La proposition européenne de 2000 est actuellement en discussion ; des contre-propositions ont été déposées officiellement par le Bureau Européen des Sols. Pour l'UE, les valeurs seuils sont donc encore susceptibles d'être modifiées.

### **3. Historique des demandes de dérogation**

La première étude recensée a été réalisée dans l'Ain (CA 01, 1989). Elle est antérieure à la réglementation du 8 janvier 1998, mais répond au même concept de seuils d'ETM maximaux déterminant l'autorisation ou non d'épandre des boues sur les sols. C'est la norme boues 44-041, en vigueur à l'époque, qui fixait ces seuils, sans mentionner la faisabilité de dérogations. Avec la parution de la nouvelle réglementation, et la possibilité expresse d'introduire des demandes de dérogation, les initiatives se sont multipliées. Les collectivités ou industries productrices de boues sont commanditaires des études, alors que les Chambres d'Agriculture, centres de recherche ou bureaux d'étude en sont maîtres d'œuvre.

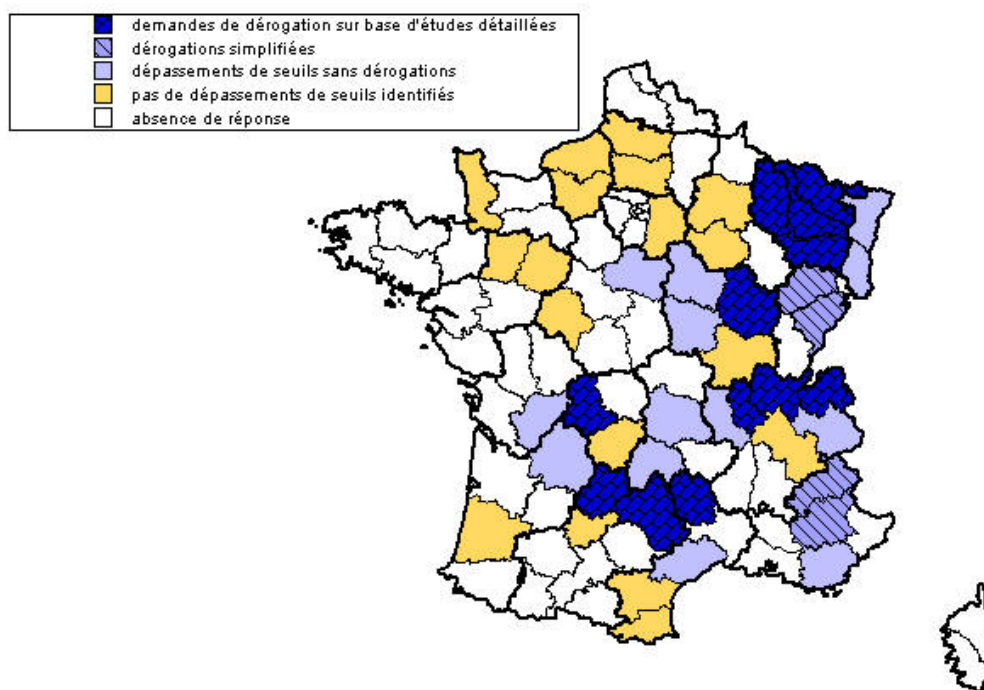
Une enquête auprès du réseau des missions-déchets des Chambres d'Agriculture en janvier 2003 a permis de faire le point sur ces demandes de dérogation (Figure 1). Sur les 47 questionnaires retournés, 29 départements étaient concernés par des dépassements de seuils des ETM, majoritairement pour le Nickel (Ni) (**Annexe 2**).

**Figure 1** : Dépassements des seuils en ETM du sol en France (enquête ADEME/APCA, 2003)



Cette enquête a permis de réunir notamment dix dossiers de demande de dérogation déposés et validés en préfecture, et provenant de six régions différentes (Figure 2). L'analyse de ces dossiers éclaire à la fois sur les méthodologies utilisées pour appuyer la dérogation et sur les pratiques de validation des services préfectoraux.

**Figure 2** : Demandes de dérogation pour dépassement des seuils ETM du sol (enquête ADEME/APCA, 2003)



Cette enquête de janvier 2003 a fait apparaître deux type de demandes de dérogation :

- **Une approche méthodologique détaillée** : Les dossiers alors recueillis s'articulent généralement autour de trois axes :
  - o démonstration de l'origine "naturelle", géologique ou pédogénétique des teneurs en ETM mesurées ;
  - o étude de la mobilité du ou des éléments traces concernés ;
  - o étude de la biodisponibilité, et du transfert possible des ETM vers les plantes.Ces dossiers s'appuient sur la bibliographie et des méthodologies analytiques ou expérimentales détaillées, souvent avec le soutien d'équipes de recherche (**Annexe 2**). Les dossiers alors déposés ont été accueillis favorablement, et les plans d'épandage correspondant ont donné lieu à des autorisations.
- **Des démarches simplifiées** : Celles-ci, mises en évidence dans quatre départements, font apparaître que des dérogations systématiques sont délivrées lorsque les teneurs des sols en nickel (Ni) sont légèrement au-dessus des seuils prévus ( $50 < \text{Ni mg.kg}^{-1} < 60$  ou  $70$ ), et lorsque le pH du sol est suffisamment élevé pour limiter la mobilité des éléments ( $> 7$ ).

#### **4. Présentation du guide et de ses objectifs**

Ce guide vise à délivrer trois types d'information.

- D'abord, une description du **contexte réglementaire et scientifique** des demandes de dérogations à la réglementation pour dépassement de seuils ETM dans les sols ; les points de la réglementation relatifs à cette question sont explicités, ainsi que les explications scientifiques sur l'origine et la mobilité des ETM dans les sols.
- Un **inventaire des méthodes utilisables** pour étayer une demande de dérogation est également proposé ; chaque méthode y est décrite et explicitée par les équipes de recherche compétentes.
- Enfin, une série de **démarches opérationnelles** est proposée, pour, en fonction du type de dépassement de seuil constaté, apporter une argumentation de soutien adaptée à la demande de dérogation ; cette argumentation puise évidemment dans le précédent inventaire des méthodes.

Pour répondre à ces objectifs, le guide s'articule en trois chapitres, plus une série de fiches annexes. Le chapitre introductif décrit le contexte réglementaire des demandes de dérogation pour dépassement de seuil ETM dans les sols. Le deuxième chapitre propose une synthèse en quelques pages sur la nature et le comportement des ETM dans les sols, et notamment sur les notions de mobilité et phytodisponibilité. Le troisième chapitre propose pour chaque ETM des démarches types de demandes de dérogation, en fonction de la dangerosité de l'ETM, et/ou de l'intensité du dépassement de seuil.

Enfin, les annexes sont constituées d'abord d'une série de fiches informatives relative à chaque ETM, puis de différentes méthodologies utilisables dans les demandes de dérogation, soit pour prouver l'origine 'non anthropique' des ETM, soit pour prouver leur "absence"<sup>6</sup> de mobilité ou de phytodisponibilité.

---

<sup>6</sup> Ce terme est employé de manière relative car les ETM présentent toujours, même faiblement, une mobilité et une phytodisponibilité.



- 1. ORIGINE DES ETM DANS LES SOLS**
- 2. CARACTERISATION DES ETM DANS LES SOLS**
- 3. LES DIFFERENTES FORMES DES ETM DANS LES SOLS ET LEUR DEVENIR**
- 4. CONCLUSIONS**

### ***1. Origine des ETM dans les sols***

Rappelons tout d'abord que les sols se sont formés aux dépens de roches (basaltes, granites, grès, micaschistes, calcaires, marnes, argilites) ou des formations superficielles (telles les alluvions, les moraines, les formations de pente, les lœss). Chaque sol hérite de son matériau parental un certain nombre de propriétés majeures, notamment sa composition (géo-)chimique initiale.

#### **1.1 Notions de concentration pédo-géochimique naturelle et de fond pédo-géochimique naturel**

Les teneurs en ETM mesurées aujourd'hui dans les sols résultent d'abord de processus naturels : une composition chimique initiale héritée du matériau géologique dont le sol est issu, plus ou moins modifiée ensuite par l'évolution pédogénétique et la différenciation d'horizons en absence de tout apport d'origine humaine. La **concentration pédo-géochimique naturelle\*** (CPGN) résulte de cet état initial. Le **fond pédo-géochimique naturel\*** (FPGN) est la gamme des CPGN sur un territoire donné, pour une portion de couverture pédologique, résultant uniquement de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique.

D'un endroit à un autre du territoire, cette CPGN peut varier grandement, en fonction de la nature du matériau parental (héritage), de l'histoire géologique locale, du type et de la durée de la pédogenèse, d'où la nécessité de prendre en compte son niveau local.

Dans les publications, les fonds géochimiques et pédo-géochimiques (valeurs moyennes, intervalles de variation) se rapportent à un territoire plus ou moins vaste : continent, pays, faciès de roches dans une région donnée, parcelle agricole... Plus le territoire considéré est grand, plus il est probable qu'il va englober une large variété de roches et de sols, et le FPGN va perdre de son étroitesse et de son intérêt pratique. S'il arrive souvent que la variabilité des teneurs en un élément trace soit aussi grande à l'échelle d'une parcelle agricole qu'à l'échelle du bassin versant entier, il n'en va plus de même quand on passe de l'échelle locale à l'échelle régionale ou à celle d'un pays entier. La notion la plus intéressante est donc celle de fond pédo-géochimique naturel local que l'on peut déterminer avec une bonne précision.

#### **1.2 Pourquoi observe-t-on localement, dans certains sols, des teneurs naturelles en ETM supérieures ou très supérieures aux seuils réglementaires ?**

Plusieurs cas peuvent être distingués. Le **Tableau 3** expose 4 cas pour lesquels des teneurs naturelles élevées en éléments traces sont observées. Dans tous les exemples présentés, il s'agit d'horizons de surface labourés. Les concentrations sont des teneurs totales obtenues après mise en solution préalable par digestion acide avec HF + HClO<sub>4</sub>. Ces teneurs totales sont exprimées en mg kg<sup>-1</sup> sauf les teneurs en fer (exprimées en g kg<sup>-1</sup>).

**Tableau 3 : Exemples de teneurs naturelles élevées en éléments traces dans certains sols**

**Type de sol (département)**

|  | As<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Cd<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Cr<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Cu<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Fe<br>(g kg <sup>-1</sup> ) | Ni<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Pb<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Zn<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Cas 1</b> Sol issu de basaltes (69)                               | -                            | -                            | 492,9                        | 51,2                         | 58,8                        | 432,5                        | -                            | -                            |
| Paléosol rouge, issu d'une roche ultrabasique (18)                   | 177,3                        | -                            | 2262,0                       | 46,7                         | 149,0                       | 1333,4                       | -                            | -                            |
| <b>Cas 2</b> Sol mince sur calcaire rauracien oolithique (25)        | -                            | 2,84                         | -                            | -                            | 40,8                        | 62,1                         | -                            | -                            |
| Sol mince, peu calcaire, issu de calcaire récifal (58)               | -                            | 2,86                         | -                            | -                            | -                           | -                            | -                            | -                            |
| Sol développé dans une argile à chailles (58)                        | -                            | 3,48                         | -                            | 34,1                         | -                           | 102,0                        | -                            | 241                          |
| <b>Cas 3</b> Sol issu de micaschistes minéralisés en Pb, Zn, As (36) | 129,1                        | 2,18                         | -                            | 108,5                        | 50,8                        | -                            | 419,4                        | 828,3                        |
| Sol issu de l'altération de roches liasiques silicifiées (89)        | -                            | 1,55                         | -                            | -                            | 30,7                        | -                            | 621,0                        | -                            |
| Terre noire de la plate-forme sinémurienne (89)                      | -                            | 3,25                         | -                            | -                            | 56,9                        | 86,9                         | 286,0                        | 1165                         |
| <b>Cas 4</b> Paléosol ferrallitique (86)                             | -                            | 2,42                         | -                            | -                            | 87,0                        | 83,2                         | 102,3                        | 579                          |
| <i>Rappel : Seuils de l'arrêté du 8 janvier 1998</i>                 |                              |                              |                              |                              |                             |                              |                              |                              |
|  | -                            | 2                            | 150                          | 100                          | -                           | 50                           | 100                          | 300                          |

**Cas 1** : Le matériau parental\* du sol est riche en minéraux porteurs où Cd, Cr, Ni, Pb ou Zn sont présents à fortes concentrations (minéraux dits chromifères, nickelifères, cadmifères, plombifères ou zincifères). On retrouve cette abondance dans les sols. C'est le cas, fréquent en Auvergne, des sols développés à partir de basaltes ou matériaux basaltiques. L'olivine, minéral abondant dans ce type de roches, fournit des quantités importantes de Fe et de Mg mais aussi du Cr et du Ni.

**Cas 2** : Sols issus de la décarbonatation totale d'un calcaire. Parfois, la roche dont le sol est issu contient une quantité anormalement élevée de cadmium (par exemple 0,3 à 3 mg kg<sup>-1</sup> dans la roche). Le sol argileux que nous observons aujourd'hui résulte de l'accumulation relative des résidus non calcaires présents à l'origine dans la roche et ce sol présente des teneurs en Cd parfois extrêmement élevées car le Cd libéré par la décarbonatation du calcaire sous-jacent est resté associé fortement aux oxydes de fer contenus en abondance dans le sol. C'est un cas fréquent dans les régions de plateaux jurassiques du Jura, du Berry, du Poitou, de Lorraine ou de Bourgogne.

**Cas 3** : Une roche sédimentaire ou métamorphique qui ne montrait pas initialement de teneurs particulièrement élevées en ETM a été minéralisée par des phénomènes géologiques de longue durée intervenus postérieurement à leur dépôt ou à leur métamorphisation. Il en résulte une imprégnation généralisée ou localisée de la roche, généralement par toute une série d'ETM. Les teneurs très élevées des roches ont été ensuite transmises aux sols qui en sont issus.

**Cas 4** : C'est uniquement la pédogenèse (intense, prolongée sur de très longues durées, se marquant par l'accumulation relative de certains ETM, en général associés à Fe et à Mn) qui donne naissance à des horizons particulièrement riches en un ou plusieurs ETM à partir de roches ne présentant pas de particularités géochimiques.

### 1.3 Cas des horizons de surface des sols cultivés (horizons L) – notion de teneur agricole habituelle – Intérêt de prouver qu'une forte concentration a une origine naturelle

Ce guide concerne l'épandage de boues d'épuration urbaines sur des terrains agricoles. De ce fait, les échantillons analysés ont été prélevés dans les horizons de surface de sols cultivés (codés L selon le Référentiel Pédologique, 1995). La notion de CPGN ne s'applique pas directement à ce type d'horizon. En effet, à l'héritage pédo-géologique initial précédemment évoqué, sont venus s'ajouter divers types d'apports d'ETM (**Figure 3**) :

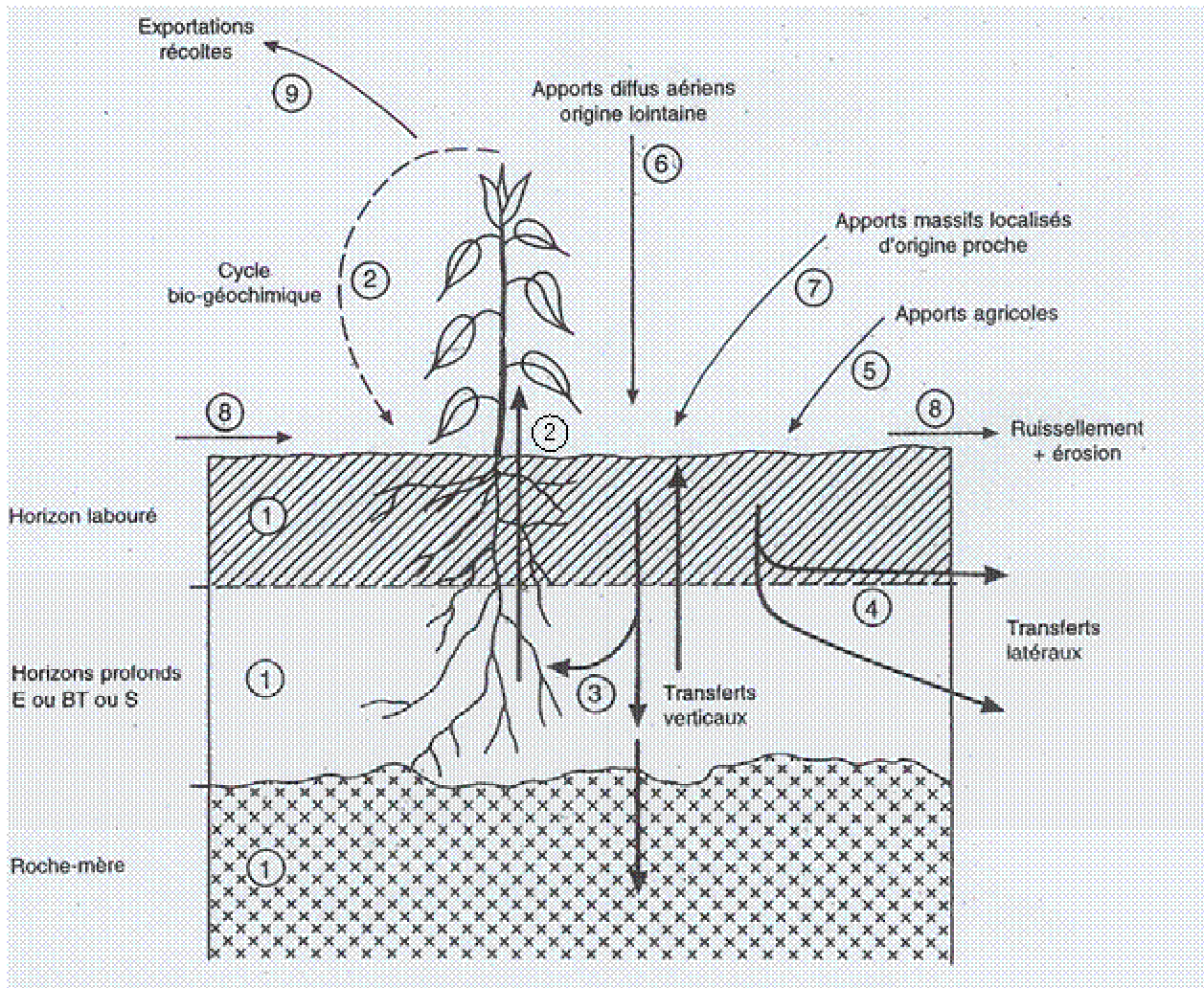
- des retombées atmosphériques d'origine naturelles (par exemple, des poussières volcaniques) ;
- des retombées atmosphériques d'origine anthropiques, telles les poussières industrielles ou celles liées aux chauffages urbains ou à l'incinération de déchets, ou encore au trafic automobile (plomb de l'essence) ;
- des quantités liées aux apports d'intrants agricoles classiques à l'échelon de la parcelle : fertilisants (apports volontaires d'oligo-éléments tels que Zn et Cu, apport involontaire de cadmium dans les engrais phosphatés), fumiers et lisiers (cuivre et zinc utilisés dans l'alimentation animale), amendements calcaires, pesticides (impuretés et anciens produits de traitement organo-métalliques) ;
- des produits de traitements à base de cuivre pour des cultures spécifiques (bouillie bordelaise en vigne et arboriculture, ou en agriculture biologique)
- des apports à la parcelle, liés à des épandages de déchets (composts d'ordures ménagères, eaux usées non ou imparfaitement traitées, boues d'épuration urbaines), etc.

Même si la plupart de ces flux sont très faibles en milieu franchement rural, ils sont suffisants pour modifier nettement la concentration en certains ETM des horizons de surface labourés. C'est le cas particulièrement pour le cadmium (**Tableau 4**) et le mercure, dont les CPGN sont généralement extrêmement faibles, et du cuivre dans les situations de vignobles et d'arboriculture fruitière. C'est le cas également pour le plomb pour lequel les retombées atmosphériques anciennes (exploitations minières antiques et médiévales) et modernes (essences plombées, recyclage de batteries) ne semblent jamais totalement négligeables.

Enfin, il existe des cas de pollutions flagrantes, localisées à faibles distances de sources ponctuelles industrielles ou minières, impliquant des flux importants et de longues durées (plusieurs décennies) (**Tableau 5**).

Tous ces ETM sont apportés dans le sol en surface et, le plus souvent, s'accumulent dans l'horizon de surface humifère.

**Figure 3 : Origine et flux des ETM dans un agrosystème**



- (1) héritage géochimique du matériau parental
- (2) cycle biogéochimique : absorption par les racines dans différents horizons, transferts dans les différents organes, retour à la surface du sol des organes aériens des végétaux
- (3) transferts verticaux : en solution ou associés à des particules organiques ou minérales (lessivage des argiles)
- (4) transferts latéraux : en solution ou associés à des particules organiques ou minérales (lessivage latéral des argiles)
- (5) apports agricoles gérés "à la parcelle" (fertilisants, amendements, épandages)
- (6) apports diffus aériens d'origine lointaine (poussières et aérosols)
- (7) apports massifs localisés d'origine proche (pollutions péri-industrielles)
- (8) apports ou pertes de particules par ruissellement
- (9) exportation par les récoltes

**Tableau 4 :** Exemple de concentration en Cd assez forte, liée aux engrais phosphatés, en zone de culture légumière intensive. Beauvoir, Baie du Mt st Michel (Manche)

|      | profond.<br>cm | horizon | argile<br>% | CEC<br>cmol kg <sup>-1</sup> | Cd<br>mg kg <sup>-1</sup> | Cr<br>mg kg <sup>-1</sup> | Cu<br>mg kg <sup>-1</sup> | Ni<br>mg kg <sup>-1</sup> | Pb<br>mg kg <sup>-1</sup> | Zn<br>mg kg <sup>-1</sup> |
|------|----------------|---------|-------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| BOV1 | 0 - 33         | L1      | 13,9        | 3,4                          | 0,90                      | 21,5                      | 7,5                       | 6,0                       | 15,2                      | 26                        |
| BOV2 | 33 - 41        | L2      | 6,6         | 1,9                          | 0,57                      | 17,4                      | 3,8                       | 5,2                       | 11,4                      | 20                        |
| BOV3 | 41 - 69        | C1      | 4,5         | 1,5                          | 0,09                      | 15,5                      | 4,6                       | 4,3                       | 16,1                      | 18                        |
| BOV4 | 69 - 76        | C2      | 2,7         | 1,0                          | 0,02                      | 13,5                      | 2,8                       | 3,4                       | 8,7                       | 14                        |

**Tableau 5 :** Exemple de contamination en ETM d'un sol, à proximité d'une fonderie de plomb et zinc. Site OQS d'Evin Malmaison (Pas-de-Calais)

| profond.<br>cm | horizon | Argile<br>% | Carb.<br>% | pH  | Cu<br>mg kg <sup>-1</sup> | Cr<br>mg kg <sup>-1</sup> | Cd<br>mg kg <sup>-1</sup> | Pb<br>mg kg <sup>-1</sup> | Zn<br>mg kg <sup>-1</sup> | Ni<br>mg kg <sup>-1</sup> |
|----------------|---------|-------------|------------|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0 - 12         | L1      |             |            |     | 19,2                      | 38,3                      | 8,20                      | 500                       | 620                       | 19,7                      |
| 12 - 27        | L2      | 17,9        | 1,23       | 8,3 | 20,5                      | 38,6                      | 8,10                      | 524                       | 637                       | 19,2                      |
| 27 - 34        | L3      |             |            |     | 20,4                      | 38,9                      | 8,20                      | 525                       | 635                       | 18,7                      |
| 34 - 45        | EB      | 20,9        | 0,53       | 8,3 | 10,4                      | 40,1                      | 0,23                      | 33,4                      | 64                        | 19,6                      |
| 70 - 82        | BC      | 24,5        | 0,40       | 8,3 | 8,9                       | 51,6                      | 0,08                      | 22,8                      | 49                        | 29,1                      |
| 106 - 124      | C2      | 16,1        | 0,16       | 8,4 | 8,6                       | 47,1                      | 0,09                      | 18,0                      | 48                        | 26,0                      |
| 142 - 175      | C4      | 16,0        | 0,09       | 8,4 | 7,1                       | 58,6                      | 0,04                      | 12,6                      | 40                        | 15,5                      |

Seuils de l'arrêté du 8 janvier 1998 :

|     |     |      |     |     |    |
|-----|-----|------|-----|-----|----|
| 100 | 150 | 2,00 | 100 | 300 | 50 |
|-----|-----|------|-----|-----|----|

Tout le problème est donc de savoir si une teneur élevée en un (ou plusieurs) ETM, observée aujourd'hui dans un horizon L, correspond à une concentration pédo-géochimique naturelle locale élevée ou à une contamination diffuse importante voire à une pollution notable.

La réponse à cette question n'est pas sans conséquences sur l'évaluation des risques encourus via les formes chimiques métalliques présentes dans le sol. Les résultats des recherches laissent penser que les métaux des apports anthropiques sont présents, en proportions importantes, sous des formes assez réactives (échangeables, associées à la matière organique) et entraînent de ce fait des dangers très supérieurs aux métaux naturels lesquels sont le plus souvent immobilisés sous des formes chimiques relativement inertes (associés ou co-cristallisés avec les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, par exemple).

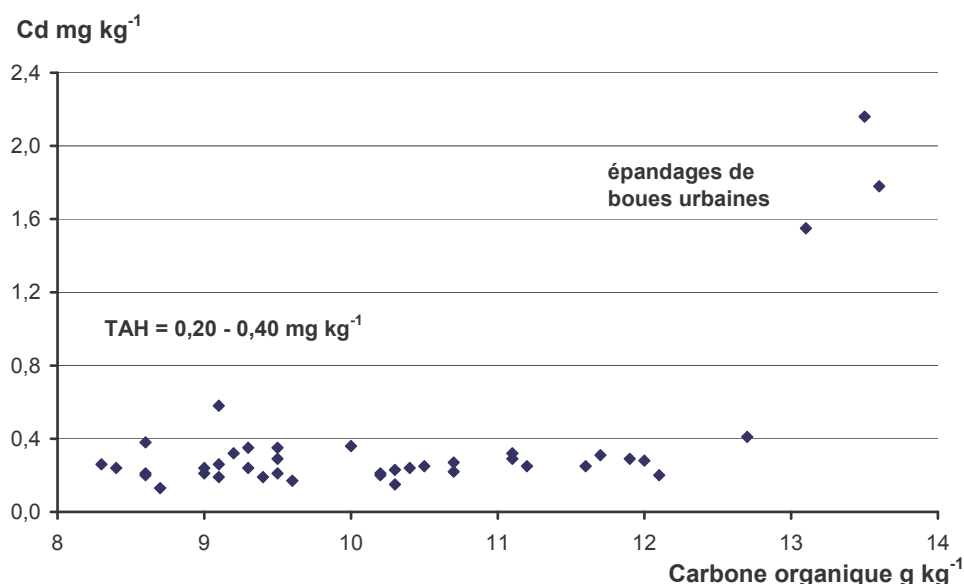
Les "**teneurs agricoles habituelles\***" (TAH) sont les gammes de concentrations observées le plus fréquemment dans les horizons de surface des sols agricoles soumis à des pratiques agricoles usuelles, en l'absence de pollutions industrielles ou minières ou de contaminations majeures. Ce concept intègre donc une notion statistique de fréquence, mais par ailleurs il n'est pas facile de délimiter où s'arrêtent les pratiques agricoles usuelles et où commencent les pratiques inhabituelles ou excessives.

Les contaminations majeures sont, par exemple, celles occasionnées par des apports massifs de boues d'épuration à une époque où ces déchets étaient beaucoup plus chargés en métaux qu'aujourd'hui et où n'existait aucune réglementation pour limiter les flux (**Figure 4**). Pour l'exemple de la **Figure 4**, la TAH varie de 0,2 à 0,4 mg kg<sup>-1</sup>, une contamination ponctuelle, liée à l'épandage répété de boues urbaines chargées en ETM (années 70), est alors clairement identifiable. Un autre cas est celui de l'épandage pendant un siècle, sur des terrains maraîchers, d'eaux usées non traitées et très généralement chargées par des ETM.

Les TAH prenant déjà en compte les contaminations diffuses atmosphériques et agricoles, leur détermination peut permettre de mettre en évidence des sites fortement contaminés par rapport à d'autres ayant reçu seulement des contaminations diffuses faibles. Comme pour les fonds

pédo-géochimiques naturels, les TAH vont dépendre de la dimension et de la complexité lithologique du territoire étudié. A nouveau, c'est la détermination à l'échelon local de ces valeurs de référence qui présente le plus grand intérêt (en raisonnant par séries de sols, par famille pédo-géologique ou par type de matériau parental).

**Figure 4 :** Notion de teneur agricole habituelle (TAH) pour Cd pour des Luvisols de loëss du Vexin (39 horizons LE).



## 2. Caractérisation des ETM dans les sols : analyse des teneurs totales, mobiles et phytodisponibles (Annexe 7)

La mesure de la concentration totale des éléments en traces dans les sols peut être faite directement sur le solide (ex : spectrométrie de fluorescence X ou d'activation neutronique) ou par mise en solution suivie d'un dosage de l'élément en phase liquide. Cette dernière est la plus fréquemment réalisée.

La mise en solution la plus efficace, c'est à dire qui permet la dissolution complète des minéraux les plus résistants, est généralement obtenue par fusion alcaline (NF ISO 14869-2) ou par digestion à chaud à l'aide d'un mélange d'acides comportant de l'acide fluorhydrique (NF ISO 14869-1). Il est également possible d'utiliser l'eau régale (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) (NF ISO 11466). **Cependant, cette dernière ne conduit pas à une mise en solution totale, même si elle est souvent présentée comme telle.** Ainsi, les teneurs en éléments en traces métalliques extraits par l'eau régale peuvent représenter entre 60 et 96% de la teneur obtenue par l'extraction avec l'acide fluorhydrique (voir tableau 10), en fonction de l'élément considéré et/ou de l'échantillon de sol.

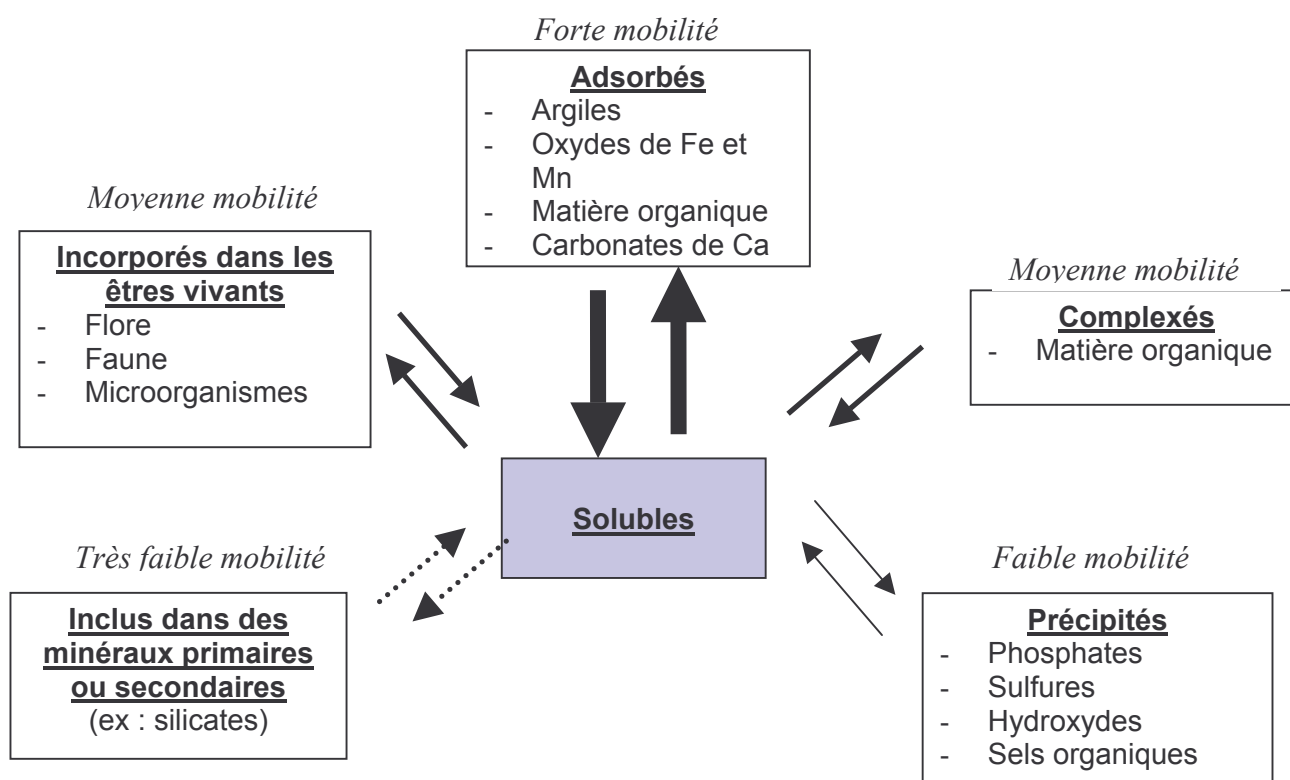
Le dosage des éléments en traces dans les extraits liquides générés par les différentes mises en solution précédentes est généralement réalisé par des techniques de spectrométrie d'émission atomique en plasma induit d'argon, d'absorption atomique (en flamme ou en four de graphite) ou de masse (couplée à un plasma induit d'argon).

### 3. Les différentes formes des éléments en traces métalliques dans les sols et leur devenir (d'après ADEME, 1995 et Tremel-Schaub et Feix, 2005)

#### 3.1 Les différentes formes

Dans le sol, les éléments en traces métalliques sont distribués entre la phase solide et la phase liquide (solution du sol) qui le constituent. Le plus souvent, la quantité existant dans la solution du sol ne représente qu'un infime pourcentage de la totalité de l'élément. Les éléments en traces métalliques se concentrent donc dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent entre fraction organique et fraction minérale (**Figure 5**). En fonction de leur localisation, les éléments en traces métalliques sont plus ou moins mobiles.

**Figure 5** : Localisation (spéciation) des éléments en traces métalliques dans le sol



#### 3.2 Le devenir

Naturelles ou induites par l'homme, les variations des conditions de milieu modifient en permanence la distribution des ETM entre les phases constitutives du sol. La mobilité d'un ETM est son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergiquement retenu, le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide ou dans certains cas, l'atmosphère du sol. La mobilité des ETM dans le sol est notamment conditionnée d'une part par la nature et la quantité des phases constitutives (qui déterminent sa localisation – **Figure 5**-), et d'autre part, par des facteurs du milieu comme le pH, l'aération, la température et l'humidité du sol.

- Le **pH** est certainement le facteur le plus déterminant pour expliquer la mobilité des éléments en traces métalliques dans les sols. En général, l'abaissement du pH favorise la mobilisation du métal par échange protonique, mise en solution de sels insolubles ou encore destruction de la phase de rétention. Inversement, l'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou accroissement de la capacité d'échange cationique. Dans les sols, les variations de pH résultent des

processus d'altération naturelle (production d'acide carbonique, d'acides organiques, phénomènes d'hydrolyse, ...) mais surtout d'interventions humaines (intentionnelles ou non) comme l'apport de diverses matières fertilisantes, d'amendements calcaires et organiques, ou l'induction de retombées atmosphériques (pluies acides). En l'état actuel des connaissances, la maîtrise du pH demeure l'une des rares voies utilisables pour le contrôle de la mobilité des micro-polluants du sol. Ceci a d'ailleurs conduit le législateur à fixer, dans le cas d'épandages de boues résiduaires, des valeurs limites de pH pour le sol, en deçà desquelles une telle pratique n'est pas autorisée (pH < 6). Le **Tableau 6** résume les divers états de mobilité des micro-polluants du sol, en fonction de leurs activités protonique (pH).

**Tableau 6** : Effets du pH sur la mobilité des micro-polluants métalliques des sols et des sédiments

| Mobilité relative | Activité protonique       |                             |
|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
|                   | Neutre-<br>alcalin        | Acide                       |
| Très haute        | Se, Mo                    | B                           |
| Haute             | As                        | Zn, Cd, Hg,<br>Co, Ni, (Mn) |
| Moyenne           | Mn                        | Cu, Al,<br>Pb, Cr           |
| Basse             | Pb, Fe, Zn,<br>Cd, Tl     | Fe(3), Tl                   |
| Très basse        | Al, Cr, Hg,<br>Cu, Ni, Co | Mo, Se,<br>As               |

- Le **degré d'aération du sol** est déterminé par les pratiques culturales et les événements climatiques : le tassement par le passage répété des engins agricoles, les irrigations ou les pluies massives, l'incorporation de matières organiques très biodégradables et consommatrices d'oxygène, sont autant de facteurs qui favorisent l'anoxie modifiant ainsi la mobilité de certains métaux. C'est notamment le cas du manganèse et du fer dont les formes réduites sont beaucoup plus mobiles dans le sol que les formes à degré d'oxydation élevé. Outre l'influence directe du potentiel d'oxydo-réduction du milieu sur l'état d'oxydation du métal et donc sa mobilité, les variations de ce facteur peuvent également jouer sur la transformation des substances du sol intervenant sur la mobilité du minéral. Il en est ainsi des oxydes de fer et de manganèse sur lesquels est fixée une fraction notable de micro-éléments métalliques : en conditions d'aération satisfaisante du sol (assurées par exemple par un drainage convenable), les composés du fer et du manganèse sont très peu solubles et maintiennent donc immobilisés les métaux qui leur sont associés. En conditions d'aération limitantes, résultant entre autres de façons culturales mal conduites qui ont provoqué le compactage ou la battance du sol, les composés du fer et du manganèse sont réduits et solubilisés ; ils libèrent ainsi les micro-polluants métalliques qui leur sont liés.
- La **température** peut intervenir directement en facilitant, lorsqu'elle s'élève, la dissolution de composés de l'élément ou indirectement en stimulant la biodégradation de la matière organique et donc la production de substances acides ou complexantes.



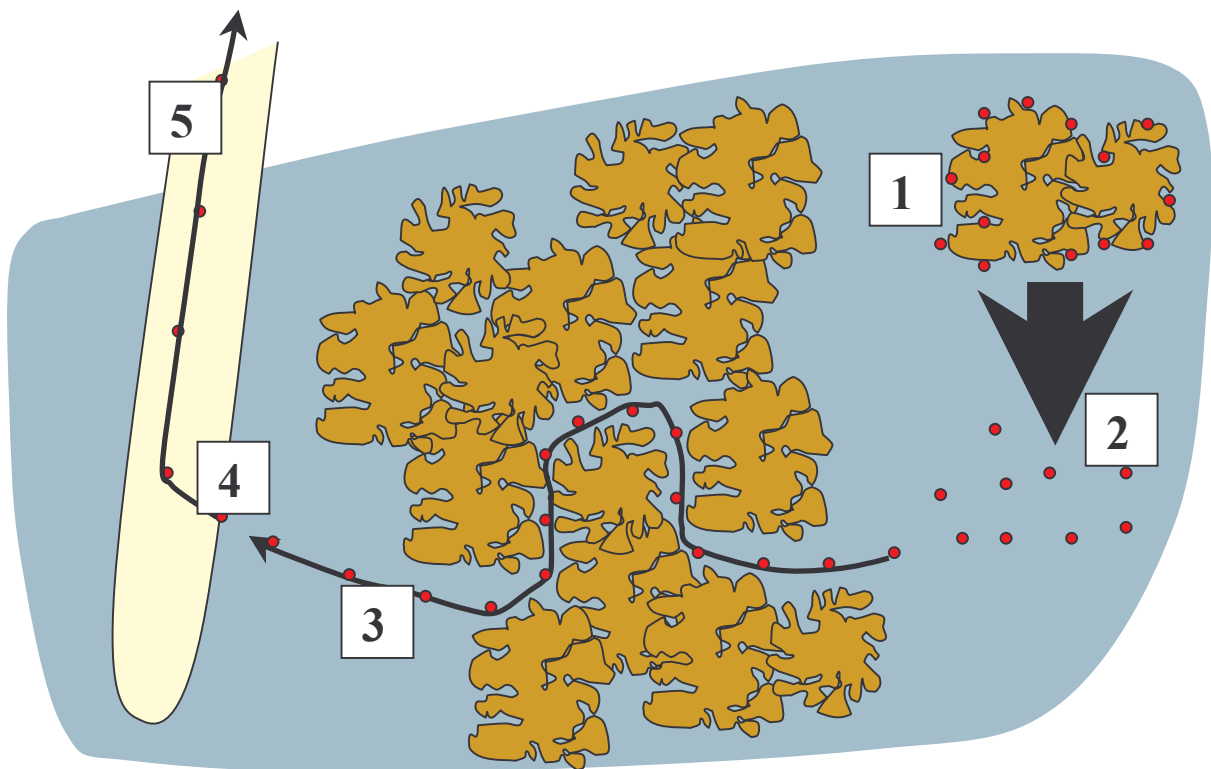
- **L'humidité** du sol joue essentiellement un rôle indirect, en favorisant l'activité biologique du sol et donc la production, en conditions aérées, de substances susceptibles de mobiliser les micro-éléments. Par contre, un excès d'humidité peut conduire à un défaut d'aération du sol (voir point précédent).

Les organismes du sol peuvent également modifier la mobilité des ETM, notamment en les absorbant ou en modifiant les conditions de milieu (ex : acidification, production de molécules chélatantes).

### 3.3 Absorption par les êtres vivants

La biodisponibilité d'un ETM est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol dans un organisme vivant (racine d'une plante, microorganismes, mésofaune...). La phytodisponibilité représente donc la quantité d'un ETM qui peut être transférée dans la plante durant son développement.

**Figure 6** : Schéma de l'absorption des éléments en traces métalliques par les végétaux



La **Figure 6** présente de façon schématique les mécanismes du passage d'un élément en traces du sol vers une plante supérieure. L'élément est présent dans le sol (1) en association à la phase solide, puis en fonction des conditions du milieu, il se dissout dans la solution du sol (2). La plante prélève essentiellement l'élément sous forme ionique (3). La pénétration dans les cellules racinaires (4) se fait par des voies plus ou moins spécifiques et plus ou moins régulées. Une fois dans la cellule, l'élément est en partie séquestré, notamment dans la vacuole, l'autre partie chemine de cellule en cellule (voie symplasmique) et se déverse, à nouveau via des transporteurs, dans le xylème. C'est avec la sève brute que l'élément est amené aux différents tissus aériens du végétal (5).

Le transfert d'un élément en traces du sol vers un organe récolté dépend à la fois de paramètres liés au sol et de facteurs propres à la plante. Il résulte en quelque sorte de la rencontre entre l'offre du sol et la demande de la plante. Notons qu'offre et demande ne sont pas totalement indépendantes. En particulier, la plante peut modifier l'offre du sol en changeant, notamment par exsudation racinaire de composés divers (protons, molécules organiques complexantes par exemple), les conditions physico-chimiques qui régissent la solubilité de l'élément sur la phase solide et sa spéciation dans la solution. Cet effet en retour de la plante sur la disponibilité des éléments en traces est actuellement difficile à quantifier.

Pour plus de détails sur les mécanismes de transfert du sol vers la plante, puis dans la plante, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage récent de Tremel-Schaub et Feix (2005).

#### **4. Conclusions**

Il ressort de cette partie présentant notamment l'origine et le comportement des éléments en traces métalliques dans les sol que :

- les différents éléments peuvent avoir une origine naturelle (ex : issue du matériau parental) ou anthropique (ex : contamination liée à des pollutions industrielles ou agricoles, retombées atmosphériques, épandage de déchets),
- les concentrations totales mesurées ne suffisent pas pour prédire le transfert des éléments en traces métalliques vers les eaux ou les organismes vivants (notamment les plantes cultivées),
- les transferts sont conditionnés par les facteurs du milieu (ex : pH, potentiel rédox, température) et les organismes vivants (ex : exsudats racinaires).

Ainsi, il importe de déterminer **localement** l'origine d'une concentration élevée en un élément en traces ainsi que sa capacité à migrer vers l'eau et les organismes vivants (essentiellement les plantes).

## IIIème PARTIE - Structure proposée pour la réalisation d'un dossier de demande de dérogation

1. INTRODUCTION
2. TRONC COMMUN
3. DIFFERENTES OPTIONS
4. DEMARCHE POUR CHAQUE ELEMENT

### ***1. Introduction***

Les deux premiers chapitres de ce guide avaient pour objet de rappeler le contexte réglementaire et scientifique de la problématique des épandages de boues dans le cas de teneurs élevées en ETM des sols.

A ce stade, la réalité réglementaire de la demande de dérogation est connue et les mécanismes expliquant l'origine et la dynamique des ETM dans les sols sont familiers.

Cette troisième partie vise à proposer une série de démarches-types pour le montage des demandes de dérogation. Ces démarches devront être adaptées aux situations locales rencontrées, et en particulier à la nature de l'ETM concerné, à l'intensité du dépassement de seuil, et au pH du sol. Elles puiseront dans la série d'outils méthodologiques présentés dans les annexes.

#### **1.1. Principe**

Déposer une demande de dérogations, c'est répondre aux possibilités offertes par la réglementation : *« Des dérogations [...aux valeurs limites prévues...] peuvent toutefois être accordées par le préfet sur la base d'études du milieu concerné montrant que les éléments-traces métalliques des sols ne sont ni mobiles, ni biodisponibles ».*

La mise en œuvre d'une demande de dérogation n'étant pas définie explicitement dans les textes, plusieurs questions se posaient :

- la possibilité de dérogation est-elle offerte aussi bien pour des sols dont les teneurs sont naturellement au-dessus des seuils que pour des sols contaminés par l'homme ?
- quelle est la définition des termes « mobiles » et « biodisponibles » ?
- quelles méthodes de caractérisation de la mobilité et de la biodisponibilité doivent être utilisées ?

#### **1.2. Postulats de départ du guide**

Pour répondre aux questions, le groupe de travail est parti des deux postulats suivants :

- Une demande de dérogation n'est applicable qu'à des sols non ou très peu enrichis en ETM liés aux activités humaines. L'origine des teneurs élevées en ETM est, dans ce cas, essentiellement naturelle, liée au matériau parental, ou à la pédogenèse. Ce postulat est fondé sur le fait que les ETM apportés par l'Homme dans les sols offrent, du fait de leur spéciation, un plus grand risque de contamination de la chaîne alimentaire que les éléments géogéniques.
  - ⇒ En conséquence, la demande de dérogation devra amener, outre des garanties de non mobilité et de non biodisponibilité, la preuve de l'origine pédogéologique des ETM considérés.

- Les concepts de mobilité et de biodisponibilité d'un ETM, difficilement mesurables en l'état actuel des pratiques analytiques, peuvent être chacun estimés de manière plus restrictive mais plus pratique par une approche différente :
  - ⇒ Démontrer la "non mobilité" d'un ETM revient à démontrer son faible passage en solution dans l'eau, lors d'un essai de lixiviation,
  - ⇒ Démontrer la "non biodisponibilité" d'un ETM revient à démontrer sa faible phytodisponibilité<sup>7</sup> via notamment des méthodes d'extraction chimiques ou de mesures dans les végétaux.

De plus, il a été décidé par le groupe de travail que les méthodologies proposées seraient adaptées selon le risque associé à l'ETM considéré, l'intensité de dépassement du seuil, le pH du sol et l'extension géographique de la zone concernée.

## 2. Tronc Commun d'un dossier de demande de dérogation

L'étude de dérogation devrait comporter les éléments suivants.

### 2.1. Références documentaires sur l'élément concerné

Afin d'aider à la rédaction de cette partie, l'**Annexe 1** permet de cibler et de décrire les ETM concernés par les dépassements de seuil constatés, en termes d'origine, de spéciation et de devenir dans les sols, ainsi que de concentrations usuelles.

Les résultats statistiques extraits de la base de données ANADEME (**Tableau 7**), ainsi qu'une approche plus didactique (**Tableau 8**) permettent d'appréhender les teneurs usuelles ou anormales en ETM dans les sols.

**Tableau 7** : Teneurs totales en ETM dans les horizons labourés des sols de la base de données ANADEME

|                          | Cd          | Cr           | Cu           | Hg          | Ni          | Pb           | Se          | Zn           |
|--------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Nombre de valeurs        | 10634       | 11117        | 11118        | 8798        | 11275       | 11150        | 8193        | 11161        |
| 1er Décile               | 0,12        | 16,7         | 7,1          | 0,02        | 9,1         | 15,6         | 0,11        | 31,1         |
| 1er Quartile             | 0,20        | 24,0         | 10,0         | 0,03        | 14,3        | 20,6         | 0,15        | 45,0         |
| Moyenne                  | 0,39        | 41,6         | 17,4         | 0,08        | 24,1        | 30,4         | 0,26        | 68,0         |
| <b>Médiane</b>           | <b>0,30</b> | <b>37,6</b>  | <b>13,8</b>  | <b>0,05</b> | <b>20,4</b> | <b>25,6</b>  | <b>0,20</b> | <b>59,0</b>  |
| 3ème Quartile            | 0,44        | 51,1         | 19,3         | 0,07        | 28,7        | 33,3         | 0,27        | 76,0         |
| 9ème Décile              | 0,69        | 69,4         | 28,0         | 0,11        | 41,8        | 43,8         | 0,40        | 102,0        |
| Vibrisse supérieure      | 0,80        | 91,8         | 33,3         | 0,13        | 50,3        | 52,4         | 0,45        | 122,5        |
| Nb d'outliers supérieurs | 733         | 413          | 771          | 595         | 659         | 631          | 584         | 634          |
| <b>VLEB *</b>            | <b>2,00</b> | <b>150,0</b> | <b>100,0</b> | <b>1,00</b> | <b>50,0</b> | <b>100,0</b> | <b>10</b>   | <b>300,0</b> |
| Nb valeurs > VLEB *      | 76          | 72           | 79           | 34          | 659         | 126          | 0           | 80           |

VLEB : valeur limite pour l'épandage des boues = seuil de l'arrêté du 8 janvier 1998

<sup>7</sup> La notion de biodisponibilité a été réduite dans le cadre de ce guide à celle de phytodisponibilité. En effet, dans le cadre des sols agricoles c'est actuellement le concept le plus étudié et le mieux renseigné.

**Tableau 8** : Teneurs totales en ETM des sols français - gammes de valeurs ordinaires et d'anomalies d'origine pédo-géochimiques (<http://etm.oreans.inra.fr/gammes3.htm#1>)

|           | gamme de valeurs couramment observées dans les sols "ordinaires" de toutes granulométries | gamme de valeurs observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées | gamme de valeurs observées dans le cas de fortes anomalies naturelles |
|-----------|---|--|---|
| <b>As</b> | 1,0 à 25,0  | 30 à 60 (1)  | 60 à 284  |
| <b>Cd</b> | 0,05 à 0,45   | 0,70 à 2,0 (1)(2)(3)(4)  | 2,0 à 46,3 (1)(2)(4)  |
| <b>Cr</b> | 10 à 90   | 90 à 150 (1)(2)(3)(4)(5)   | 150 à 3180 (1)(2)(3)(4)(5)(8)(9)                                      |
| <b>Co</b> | 2 à 23  | 23 à 90 (1)(2)(3)(4)(8)  | 105 à 148 (1)   |
| <b>Cu</b> | 2 à 20  | 20 à 62 (1)(4)(5)(8)   | 65 à 160 (8)  |
| <b>Hg</b> | 0,02 à 0,10   | 0,15 à 2,3   |   |
| <b>Ni</b> | 2 à 60  | 60 à 130 (1)(3)(4)(5)  | 130 à 2076 (1)(4)(5)(8)(9)  |
| <b>Pb</b> | 9 à 50  | 60 à 90 (1)(2)(3)(4)   | 100 à 10180 (1)(3)  |
| <b>Se</b> | 0,10 à 0,70   | 0,8 à 2,0 (6)  | 2,0 à 4,5 (7)   |
| <b>Tl</b> | 0,10 à 1,7  | 2,5 à 4,4 (1)  | 7,0 à 55,0 (1)  |
| <b>Zn</b> | 10 à 100  | 100 à 250 (1)(2)   | 250 à 11426 (1)(3)  |

Les gammes de valeurs présentées ci-dessous correspondent à divers horizons de sols, pas seulement les horizons de surface labourés. Les teneurs sont exprimées en  $\text{mg kg}^{-1}$  de "terre fine" (< 2 mm). Les numéros entre parenthèses renvoient à des types de sols effectivement analysés, succinctement décrits et localisés ci-dessous.

- (1) zones de "métallotectes" à fortes minéralisations (à plomb, zinc, barytine, fluor, pyrite, antimoine) au contact entre bassins sédimentaires et massifs cristallins. Notamment roches liasiques et sols associés de la bordure nord et nord-est du Morvan (Yonne, Côte d'Or).
- (2) sols argileux développés sur certains calcaires durs du Jurassique moyen et supérieur (Bourgogne, Jura).
- (3) paléosols ferrallitiques du Poitou ("terres rouges").
- (4) sols développés dans des "argiles à chailles" (Nièvre, Yonne, Indre).
- (5) sols limono-sableux du Pays de Gex (Ain) et du Plateau Suisse.
- (6) "bornais" de la région de Poitiers (horizons profonds argileux).
- (7) sols tropicaux de Guadeloupe.
- (8) sols d'altération d'amphibolites (région de La Châtre - Indre).
- (9) matériaux d'altération d'amphibolites (région de La Châtre - Indre)

## 2.2. Description de la zone concernée

Pour prouver qu'une forte concentration observée a une origine naturelle, les arguments peuvent être de nature minéralogique, géochimique, pédologique ou granulométrique.

Une description correcte du contexte géologique et pédologique est de ce fait toujours nécessaire.

### 2.2.1. Géologie / minéralogie

*SOURCES D'INFORMATIONS (DISPONIBLE AU BRGM) :*

- les **cartes géologiques** à 1/50.000 et leurs notices,
- les **études géologiques** et prospections minières locales,
- **l'Inventaire Géochimique Stratégique du BRGM** (réalisée uniquement dans les zones de roches magmatiques et métamorphiques : Massif central, Massif armoricain, Vosges, Esterel, Ardennes, certains secteurs des Alpes et des Pyrénées). Plus de 300.000 échantillons de "**sédiments de ruisseaux**" ont été analysés en ce qui concerne 22 ou 34 éléments chimiques (traces et majeurs). Les zones d'anomalies géochimiques y sont repérées et localisées.

Ce programme (mené de 1975 à 1992) est appelé soit "Inventaire géochimique" soit "Inventaire géochimique stratégique" soit "Inventaire minier national", soit "Inventaire minier métropolitain" (pour accéder à cette information, s'adresser au service "Connaissance et Diffusion de l'Information Géologique" du BRGM)

*INFORMATIONS UTILES :*

- Nom de la **formation géologique**. Par exemple : "granite de la Pierre qui Vire", "calcaire à gryphées arquées", "argiles de Levallois".
- **Nature lithologique et minéralogique** de la roche ou de la formation superficielle (voir **Annexe 4**). Par exemple : granite à biotite, basalte à olivine, calcaire à oolithes ferrugineuses, argile sableuse micacée, craie glauconieuse, etc.

#### **Les matériaux parentaux**

Ce sont les **véritables matériaux** dans lesquels se sont développés les sols : toutes les roches classiques de la géologie : granites, gneiss, basaltes, marnes, craies, sables, argilites... (via leurs altérites, pour certaines), mais aussi toutes sortes de **formations superficielles**. Par exemple :

- \* Les **alluvions** (caillouteuses ou fines) et les **colluvions** (fines)
- \* Les **moraines**
- \* Les **formations de pentes** grossières (éboulis, "grèzes", "graveluches"), mais aussi fines ou à composantes fines importantes (formations gélifluées à blocs, formations argilo-caillouteuses de Bourgogne)
- \* Les **löss** et les formations lèssoides (formations calcaires redistribuées = FCR)
- \* Les **paléosols** et paléosols cryoturbés
- \* Les **argiles résiduelles** de décarbonatation de roches calcaires dures (argiles à chailles, "terres d'Aubues", "limons de l'Auxois") ou tendres ("argiles à silex").

Beaucoup de ces formations sont volontairement négligées ou mal signalées par les cartes géologiques, surtout les plus anciennes.

- Présence de **minéraux porteurs d'ETM** (par ex. olivine, chromite) dans les roches (voir **Annexe 4**).
- Existence et nature de **minéralisations localisées** (ETM mais aussi fer, manganèse, silice, fluor, argent, barytine, sulfures...)
- Origine (dans le cas de matériaux transportés). Ex : Les moraines alpines (qui contiennent des débris de "roches vertes" riches en Cr et Ni) diffèrent des moraines jurassiennes (qui n'en contiennent pas).

### **2.2.2. Pédologie**

*SOURCES D'INFORMATIONS (DISPONIBLE PAR LE GIS SOL) :*

- cartes pédologiques locales (rares ou insuffisamment précises si l'échelle de la carte est plus petite que le 1/50.000),
- littérature traitant des sols locaux (sans oublier celle des pays limitrophes comme la Suisse ou la Belgique),
- résultats analytiques disponibles grâce aux prélèvements du plan d'épandage,
- si possible, description et caractérisation analytique des autres horizons du sol (horizons profonds) grâce au creusement d'une fosse pédologique ; la méthodologie est présentée dans le « Guide pour la description des sols » (Baize et Jabiol, 1995)

*INFORMATIONS UTILES :*

- données analytiques relatives à l'horizon de surface (et, si possible, aux autres horizons) :
  - pH
  - présence et abondance du calcaire,
  - taux de matières organiques,
  - granulométrie,
  - teneurs en fer et manganèse totaux,
  - couleur (l'abondance du fer peut se marquer par une couleur rouge ou orangée),
  - nature des cailloux et graviers.
- nature des véritables matériaux parentaux des sols déterminée par observation directe (faciès, présence éventuelle de certains minéraux porteurs d'ETM)
- type de sol (lu sur la carte pédologique ou déterminé par une personne compétente).

### **2.2.3. Hydrogéologie**

La nature lithologique et le type de perméabilité des roches sous-jacentes permet de juger des risques de transferts vers les eaux souterraines.

Par exemple, des argilites imperméables ou, au contraire, des calcaires jurassiques fortement fragmentés par les mouvements tectoniques et largement fissurés.

### **2.2.4. Activités humaines**

Il s'agira de signaler, répertorier, localiser et décrire les activités humaines susceptibles de contribuer à un enrichissement du sol en éléments traces métalliques. La toponymie peut parfois être un indice dans ces recherches. Les termes qui font écho à une activité minière peuvent laisser prévoir des dépassements de seuils.

Ex : Largentière (07), Laurière (87), La Minière, Ferrières (45)...

### 2.2.5. Interprétation

Deux cas d'anomalies pédo-géochimiques naturelles peuvent se présenter : celui de sols issus de roches contenant des **minéraux porteurs** d'ETM (par exemple, les sols issus de basaltes, contenant de l'olivine et de la chromite) ou celui des sols issues de roches **minéralisées\***.

Dans le premier cas, seuls deux ou trois ETM présentent des teneurs élevées, alors que dans le deuxième cas, c'est tout un "cortège" d'éléments traces (métalliques ou non) qui montrent des teneurs inhabituelles (Voir les cas 1 et 3 du **Tableau 3**).

Le **type pédogénétique\*** a peu d'importance en général sous nos climats, car il y a peu de différences de composition en ETM entre les horizons du sol et le matériau parental (à l'exception des apports anthropiques dans l'horizon de surface). On constate un simple héritage. Dans le cas des sols à forte différenciation texturale (luvisols, planosols), assez fréquents dans la moitié nord de la France, il y a beaucoup moins d'argile, fer, ETM dans l'horizon de surface qu'en profondeur. Dans certaines situations, se sont formés en profondeur des horizons d'accumulation (associant par exemple fer, manganèse et ETM) qui peuvent se trouver aujourd'hui en surface, suite à la troncature des couvertures pédologiques.

Enfin, le cas des sols argileux issus de la décarbonatation totale de calcaires durs est particulier : ces sols se sont développés dans le résidu non calcaire de ces roches dans lequel le fer et la plupart des ETM (Cd, Ni, Zn) se sont accumulés. (cas 2 du **Tableau 3**)

Le sol peut appartenir à une **"série de sols" déjà étudiée et connue comme présentant de fortes teneurs naturelles en ETM** ou bien il est développé à partir d'une roche connue comme chargée en tel ou tel ETM.

Un premier exemple est fourni par les sols de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne (**Tableau 9**), régions naturelles de Terre Plaine et Auxois. Qu'il s'agisse des sols les plus tronqués (dites "terres noires") ou des sols encore assez épais ("sols marron"), il est notoire désormais que la probabilité est élevée de dépasser les seuils réglementaires pour l'épandage des boues urbaines, au moins en ce qui concerne Cd, Ni, Pb et Zn.

**Tableau 9** : Caractéristiques du sol de Vault de Lugny (Avallonnais, « sol marron » de la plate-forme sinémurienne)

| profond. | horizon | argile | carbone | pH  | Cu                  | Cr                  | Cd                  | Pb                  | Zn                  | Ni                  | Fe                 | Mn                  |
|----------|---------|--------|---------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| cm       |         | %      | %       |     | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> |
| 0 - 26   | LE      | 24,7   | 1,23    | 5,9 | 18,0                | 71,3                | 1,20                | 134                 | 436                 | 64,5                | 41,7               | 5833                |
| 26 - 40  | BT      | 53,1   | 0,64    | 7,0 | 21,0                | 81,9                | 2,50                | 192                 | 783                 | 78,6                | 60,4               | 7385                |
| 40 - 58  | BT      | 52,4   | 0,57    | 7,2 | 23,6                | 89,0                | 3,40                | 218                 | 968                 | 97,1                | 65,1               | 9200                |
| 58 - 90  | BT      | 59,2   | 0,54    | 7,4 | 25,3                | 96,2                | 4,30                | 245                 | 1138                | 101,0               | 69,4               | 9045                |
| 90 - 95  | BR      | 60,3   | 0,42    | 7,7 |                     |                     |                     |                     | 1999                |                     | 85,5               | 24975               |

Seuils de l'arrêté du 8 janvier 1998 :

|     |     |      |     |     |    |
|-----|-----|------|-----|-----|----|
| 100 | 150 | 2,00 | 100 | 300 | 50 |
|-----|-----|------|-----|-----|----|

Un autre exemple est celui des calcaires bioclastiques et ferrifères du Domérien supérieur du sud-est du Bassin parisien et des sols, en général fort épais, rougeâtres et riches en fer, qui s'y sont développés par décarbonatation totale. L'anomalie pédo-géochimique repérée lors des études faites dans le sud de l'Yonne a été retrouvée depuis lors dans le sud de la Haute Marne (secteur de Montigny-le-Roi).

Cette approche est purement analogique et nécessite des compétences en pédologie et en géologie. Il est nécessaire, en effet, de prouver que le sol en question appartient bien à la "série



de sol" déjà étudiée ou qu'il s'agit bien de la formation géologique déjà repérée (à cette fin, les cartes géologiques et pédologiques seront très utiles). Mais elle présente un grand avantage : la possibilité de généraliser des expérimentations et études locales par un raisonnement typologique.

Ainsi, **s'il est prouvé**, en un site appartenant à telle "série de sols", par une étude détaillée, qu'il n'y a aucun danger de phyto-disponibilité, malgré de fortes concentrations en ETM dans le sol, **alors** il ne sera pas nécessaire de refaire indéfiniment de telles études dans la mesure où il sera possible de prouver que les conditions géologiques, pédologiques, agronomiques (domaine de pH), ou agricoles (même plante cultivée) sont similaires. C'est le cas (déjà cité) des sols de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne, c'est aussi le cas des sols issus de moraines alpines ou développés dans les molasses du Plateau suisse, que les auteurs helvètes ont déjà repérés depuis longtemps comme présentant souvent des anomalies en Ni et Cr (Buatier, 1994).

### 2.3. Échantillonnage des sols (Annexe 5)

La méthode de référence citée dans l'arrêté est la norme NF X31-100 "Qualité des sols. Échantillonnage. Méthode de prélèvement d'échantillons de sol". Des éléments sur l'échantillonnage des sols sont cités en **Annexe 5**.

### 2.4. Analyse des teneurs totales ETM

Compte tenu de la nécessité de réaliser des corrélations entre les éléments en traces métalliques et des éléments majeurs ainsi que de calculer des facteurs d'enrichissement, les deux seules méthodes retenues pour l'analyse des éléments en traces métalliques sont :

- NF ISO 14869-1. Qualité du Sol. Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 1 : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique.
- NF ISO 14869-2. Qualité du Sol. Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 2 : Mise en solution par fusion alcaline.

La méthode de digestion à l'eau régale (NF ISO 11466) ne devra pas être utilisée car son rendement d'extraction pour les éléments majeurs et certains éléments en traces métalliques est trop faible. C'est le cas en particulier de Cr et Ni (**Tableau 10**).

**Tableau 10** : Rapport entre les concentrations de 6 ETM extraites à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique pour une série de 25 échantillons de sol en circuit interlaboratoire

| ETM                                      | Cu   | Ni   | Zn   | Pb   | Cr   | Cd   |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Extraction eau régale /<br>Extraction HF | 0.96 | 0.87 | 0.95 | 0.93 | 0.57 | 0.96 |

Remarque : ces proportions varient en fonction de la nature des matériaux parentaux et des sols.

Même s'il est beaucoup plus aisé aujourd'hui qu'il y a quelques décennies, le dosage des éléments en traces demeure délicat. Pour une meilleure comparabilité des résultats, il est préférable de faire appel aux méthodes normalisées recommandées et à des laboratoires expérimentés, travaillant sous assurance-qualité.

### 3. Différentes Options, en fonction de la situation

#### 3.1 PHASE 1 : Déterminer l'origine des teneurs anormalement élevées

##### 3.1.1. Par l'étude des corrélations entre éléments (Annexe 11)

Si cette méthode de raisonnement, basée sur des corrélations naturelles, est employée alors il faut penser à faire analyser non seulement les métaux qui posent problème mais également (selon les cas) Fe, Al, ou Co.

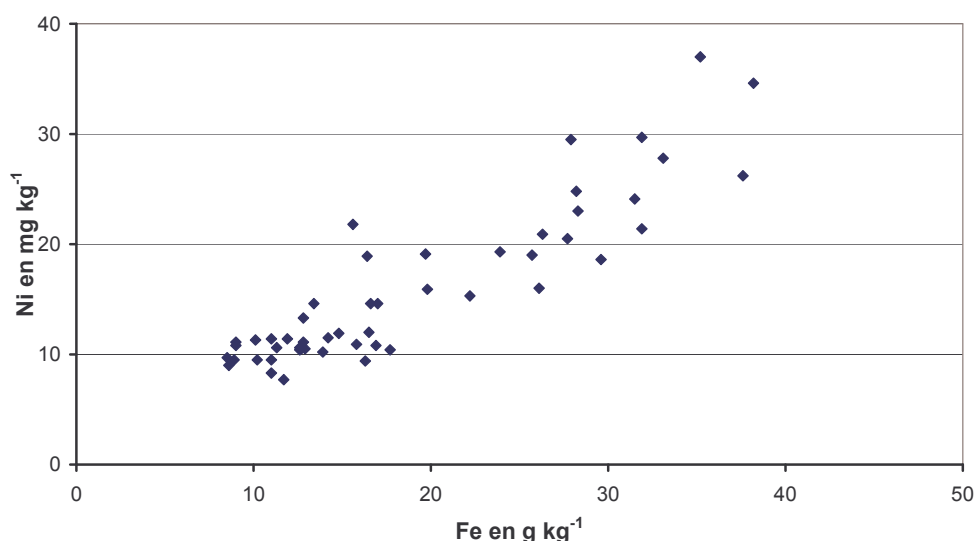
En règle générale (Baize, 1997) et surtout le raisonnement se fait par série de sols (Cf. **Annexe 1**) :

|    |                    |   |
|----|--------------------|---|
| Cu | est bien corrélé à | Fe, Ni, Cr, Zn, taux d'argile                     |
| Cr | est bien corrélé à | Fe, Ni, Cu, Zn, taux d'argile                     |
| Ni | est bien corrélé à | Fe ( <b>Figure 7</b> ), Cr, Cu, Zn, taux d'argile |
| Zn | est bien corrélé à | Fe, Cu, Cr, Ni, taux d'argile                     |

Dans un certain nombre de cas :

|    |                          |                   |
|----|--------------------------|-------------------|
| Pb | est bien corrélé à       | Al, taux d'argile |
| Cd | est assez bien corrélé à | Zn.               |

**Figure 7** : Corrélation entre les éléments Ni et Fe dans des Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin Parisien (11 sites, 51 horizons)



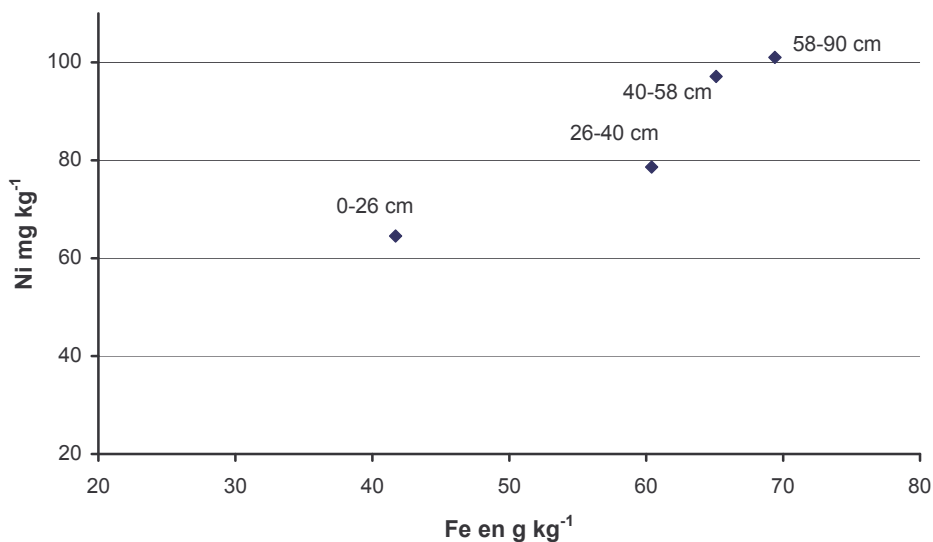
Lorsque ce raisonnement est appliqué au Ni, les corrélations Ni-Fe, Ni-Co ou Ni-Cr sont recherchées. Il est alors possible de procéder selon deux cas de figure :

- **Premier cas** : on dispose de plusieurs horizons superposés en un ou plusieurs sites

Il faut alors trouver la même proportion Ni / Fe dans l'horizon de surface que dans les horizons profonds (**Figure 8**). Cela signifie que la relation naturelle héritée du matériau parental est conservée jusqu'en surface, quel qu'ait été l'impact des processus de

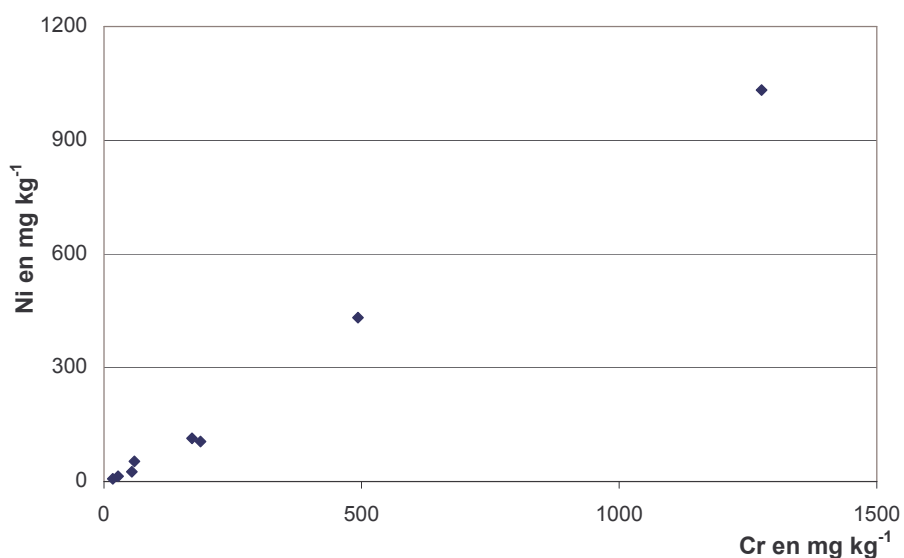
pédogenèse ultérieurs. La relation naturelle est demeurée intacte. Il est possible de conclure qu'il n'y a pas eu de contamination en Ni par les activités humaines !

**Figure 8 :** Corrélation entre les éléments Ni et Fe – exemple de Vault-de-Lugny (Avalonnais)



- **Deuxième cas :** on dispose seulement de plusieurs horizons de surface (au moins 4) Dans un tel cas, il faut montrer que les variations de teneurs en nickel sont directement et positivement proportionnelles aux variations des teneurs en fer (ou cobalt ou chrome) (**Figure 9**). Évidemment, dans ce cas, une double contamination en Cr et Ni peut être évoquée mais celle-ci reste bien peu probable.

**Figure 9 :** Corrélation entre les éléments Ni et Cr - exemple de Fleurieux sur Arbresle (Rhône). Mesures réalisées sur 8 horizons – de surface, 4 sols de gneiss, 4 sols de basalte



### **3.1.2. Par l'étude des profils de teneurs (Annexe 10)**

Les teneurs en ETM de l'horizon de surface considéré sont comparées à celles des horizons immédiatement sous-jacents.

Il faut alors prélever 3 ou 4 horizons superposés en un même point et pas seulement l'horizon de surface labouré (dans une fosse ou avec une tarière) et faire analyser les 3 ou 4 échantillons en ce qui concerne les propriétés agro-pédologiques classiques (granulométrie, carbone organique, CEC, calcaire, pH), les teneurs totales en ETM et en un ou deux éléments majeurs de référence (fer, aluminium).

Si les ETM ont une origine naturelle, il n'y a aucune raison pour que les teneurs soient beaucoup plus élevées en surface qu'en profondeur. Au contraire, beaucoup de sols français montrent des horizons supérieurs appauvris en argile et en fer et donc en la plupart des ETM (cas des luvisols, néoluvisols et planosols) (**Tableau 9**)

Inversement, une teneur en un élément trace beaucoup plus forte en surface qu'en profondeur est souvent l'indice d'une contamination par une ou plusieurs activités humaines (**Tableaux 4 et 5**).

Cette méthode repose sur l'hypothèse que, en cas de pollution, l'élément polluant est resté en surface ; l'interprétation est rendue difficile voire impossible s'il y a eu migration de ce polluant vers la profondeur (ce qui peut arriver par exemple dans le cas de sols sableux acides ou de podzols).

Il est également possible d'observer les corrélations Ni/Fe ou Ni/Cr dans les différents horizons (**Figure 8**).

*Avantages :*

- méthode très simple (encore faut-il penser à prélever les horizons profonds dès le premier passage sur le site pour éviter d'avoir à y revenir)
- ne nécessite pas de grandes connaissances pédologiques, ni générales ni locales

*Précaution :* tenir compte de gradients de carbone, argile, calcaire, Fe au sein du solum

*Inconvénients :*

- coût analytique
- permet seulement d'interpréter les teneurs des horizons de surface, pas celles des horizons profonds
- méthode plus délicate pour Pb et Cd qui sont presque toujours nettement plus abondants en surface (même sous forêts)

### **3.1.3. Par le calcul de facteurs d'enrichissement (Annexe 10bis)**

Cette méthode est complémentaire de la précédente. Pour chaque horizon de sol, on peut calculer le facteur d'enrichissement  $FE$  tel que :

$$FE = \frac{[E]_{HS} / [EC]_{HS}}{[E]_{MP} / [EC]_{MP}}$$

pour lequel  $E$  représente un élément quelconque (dans cadre de ce guide, il s'agit principalement de Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb et Zn) et  $EC$  un élément de référence, appelé également élément conservatif. L'élément conservatif est choisi pour sa mobilité minimale, et parce que ses teneurs sont susceptibles de ne pas être perturbées significativement par l'activité humaine (pas de contamination en cet élément). On utilise ainsi des éléments majeurs, comme Al ou Ti, ou des éléments en traces tels Sc ou V.

L'indice *HS* se rapporte à un horizon de sol et *MP* au matériau parental (la roche ou la formation superficielle) dont est issu l'horizon de sol examiné. Si l'on ne peut atteindre le matériau parental du sol, la composition d'un des horizons les plus proches de celui-ci pourra être utilisée pour calculer le dénominateur de *FE*. Remarquons enfin que [*X*] désigne la **teneur totale** (et non pas pseudo-totale, comme celle obtenue à l'eau régale) en *X* dans l'horizon ou la roche mère.

Si *FE* est sensiblement supérieur à 1, par exemple supérieur à 1,5, l'horizon de surface apparaît enrichi en l'élément *E* considéré. L'expérience montre que l'enrichissement d'un horizon de surface est le plus souvent dû à une contamination humaine. Si par contre les teneurs dans les horizons sont d'origine géologique, *FE* est alors voisin de 1, voire inférieur à 1, du fait de l'altération pédogénétique.

### **3.2. PHASE 2 : Evaluer la mobilité des ETM**

La mobilité est évaluée par un essai de lixiviation (**Annexe 12**). Celui-ci est un test statique qui consiste à mettre en contact l'échantillon de sol avec un lixiviant (eau additionnée de  $\text{CaCl}_2$  à  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) sous agitation pendant 24 heures afin d'en extraire les substances solubles. Cet essai repose sur l'hypothèse que l'équilibre ou le quasi-équilibre est atteint entre les phases liquide et solide pendant la durée de l'essai. Le résidu solide est ensuite séparé par filtration. Les propriétés des éluats sont mesurées au moyen de méthodes conçues pour l'analyse de l'eau et adaptées afin de satisfaire aux critères d'analyse des éluats.

Cet essai est généralement utilisé pour étudier le relargage des polluants lorsque l'on :

- vérifie la conformité d'un échantillon de sol par rapport à des valeurs de référence,
- compare des échantillons entre eux,
- désire utiliser certains modèles de transfert des polluants.

A noter qu'une norme ISO sur la lixiviation des sols était en cours de rédaction en janvier 2005, sous la référence PrNF ISO 21268-2.

Les seuils provisoires d'investigation proposés sont présentés dans le **Tableau 11**. Ceux-ci ont été établis à partir de la lixiviation de 72 échantillons de sol suivie de l'analyse des éluats obtenus (pour Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn). Les échantillons de sol testés diffèrent par rapport à leur contenu en ETM (supérieur au seuil de l'arrêté "Boue" ou non) mais également par l'origine (naturelle ou contamination anthropique) des éléments (**Annexe 12**).

**Tableau 11** : Seuils provisoires d'investigation pour l'évaluation de la mobilité des éléments en traces métalliques (éléments dosés dans les lixiviats, exprimés en  $\mu\text{g L}^{-1}$ )

|                  | <b>Cd</b> | <b>Cr</b> | <b>Cu</b> | <b>Hg</b> | <b>Ni</b> | <b>Pb</b> | <b>Zn</b> |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Seuil provisoire | 1         | 2         | 20        | 0,2       | 20        | 4         | 45        |

Ainsi, sur la cinquantaine d'échantillons de sols 'ordinaires' testés, les concentrations en ETM des éluats sont systématiquement inférieures à ces seuils provisoires d'investigation. Dès lors, dans l'état actuel des connaissances, **le dépassement de ce seuil traduit une mobilité plus importante des ETM et ferme a priori la porte à une dérogation.**

Il conviendra de confirmer ces seuils par des études complémentaires, ou à l'occasion de nouvelles demandes de dérogations. Les auteurs du guide sont disposés à expliciter cette démarche et accompagner les futurs travaux (à ce sujet contacter Denis Baize -INRA Orléans-).

### 3.3. PHASE 3 : Evaluer la phytodisponibilité des ETM

#### 3.3.1. Par des extractions chimiques (Annexe 9)

La biodisponibilité d'un ETM correspond à son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol dans un organisme vivant (racine d'une plante, microorganismes, mésofaune...). La phytodisponibilité représente donc la quantité d'un ETM qui peut être transférée dans la plante durant son développement.

Pour estimer la phytodisponibilité des éléments en traces métalliques, il existe différentes méthodes chimiques, basée notamment sur des extractions au moyen de solutions salines ou de chélatants (**Annexes 9.1 et 9.2**). Pour la demande de dérogation il est proposé d'utiliser les méthodes suivantes :

- NF ISO 17870. Qualité du Sol. Extraction des éléments en traces par une solution tamponnée de DTPA.
- Les méthodes  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  ne sont pas normalisées en France, et la méthode  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est en cours de normalisation à l'ISO. Leurs protocoles opératoires sont décrits dans l'**Annexe 9.2**

Les seuils provisoires d'investigation, explicités en Annexe 9.3, sont présentés dans le **Tableau 12**.

**Tableau 12** : Seuils provisoires d'investigation pour l'évaluation de la phytodisponibilité des ETM (éléments dosés dans les extraits  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , résultats exprimé en mg  $\text{kg}^{-1}$ )

|                  | Cd   | Cr | Cu | Hg | Ni  | Pb  | Zn |
|------------------|------|----|----|----|-----|-----|----|
| Seuil provisoire | 0,04 | -  | 1  | -  | 1,5 | 0,1 | 2  |

La méthode d'extraction avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à 1 mol  $\text{L}^{-1}$  a été retenue pour (i) sa pertinence à prévoir les transferts des éléments cités vers les plantes, (ii) sa robustesse analytique, (iii) l'existence de seuils allemands cohérents avec les seuils suisses et les teneurs dans les sols français et (iv) la normalisation en cours de la méthode au niveau ISO.

Il conviendra de confirmer ces seuils par des études complémentaires, ou à l'occasion de nouvelles demandes de dérogations. Les auteurs du guide sont disposés à expliciter cette démarche et accompagner les futurs travaux (à ce sujet contacter Denis Baize -INRA Orléans- et Thibault Sterckeman – ENSAIA Nancy-).

#### 3.3.2. Par des analyse de végétaux cultivés au champ

Une méthode simple et pédagogique pour prouver la non disponibilité des ETM du sol est de comparer les teneurs en ETM des plantes cultivées sur la parcelle dont le sol est anomalique à celles d'une culture identique (même espèce, même variété, même itinéraire de culture, même stade phénologique) cultivées sur une (ou plusieurs) parcelle(s) voisine(s) dont le sol n'est pas anomalique qui va servir de parcelle de référence. A défaut de parcelle de référence ou en complément, on peut comparer les teneurs dans les plantes cultivées sur la zone anomalique aux données d'autres études (**Annexe 2**).

Les démarches de prélèvement des échantillons de plante à la parcelle ou à la récolte sont proposés en **Annexe 6**.

Concernant les analyses des ETM dans les plantes, aucune méthode n'est à ce jour normalisée, bien qu'il existe des valeurs limites dans l'alimentation humaine et notamment pour les

produits végétaux. L'**Annexe 8** permet d'y remédier en précisant notamment comment doivent être effectués :

- le prélèvement d'échantillons végétaux (ex : nature des récipients et des outils de prélèvement pour éviter des contaminations, conservation des échantillons),
- leur pré-traitement (ex : lavage, séchage, broyage), leur analyse (mise en solution, méthode analytique)

**Précautions à prendre :** Certaines interventions culturales, notamment phytosanitaires (ex : pulvérisation de sulfate de cuivre), peuvent être des sources d'ETM sur la végétation et dans les parcelles. Donc la mesure des ETM totaux d'un prélèvement de plante peut ne pas représenter uniquement les ETM d'origine pédologique. Il est déterminant de connaître l'itinéraire cultural adopté sur la parcelle suivie, pour anticiper les sources potentielles de contamination des plantes en ETM.

### **3.3.3. Par des analyse de végétaux cultivés en pots au laboratoire**

Bien que cette option soit possible et ait été employée lors de certaines demandes de dérogations analysées, le groupe de travail a préféré ne pas y recourir. En effet, en fonction des conditions, des espèces végétales testées et du protocole, les conclusions obtenues par ce type d'étude sont difficilement transposables à la situation réelle. Il est ensuite souvent demandé aux utilisateurs de ces essais en laboratoire si les résultats auraient été les mêmes *in situ* et dès lors, il leur est souvent imposé de réaliser des prélèvements et des dosages sur le terrain. Enfin, il n'existe pas de méthode normalisée de pour évaluer l'accumulation d'ETM dans les plantes.

En réalité, tout comme pour les extractants chimiques, ces essais de laboratoire expriment un potentiel de disponibilité (qui peut être maximal si une espèce très accumulatrice est utilisée telle que la laitue ou l'épinard). Le potentiel observé sur un échantillon de sol "anomalique" est ensuite à mettre en regard de celui mesuré sur un sol témoin "non anomalique". Ce potentiel mesuré au laboratoire ne reflète effectivement pas obligatoirement les valeurs obtenues pour les organes consommés *in situ* (surtout si les espèces testées sont différentes et si l'essai est conduit sur une période de temps courte par rapport au cycle de vie de la plante ce qui est généralement le cas des essais de phytotoxicité qui à défaut de méthode normalisée d'accumulation sont utilisés pour mesurer les transferts).

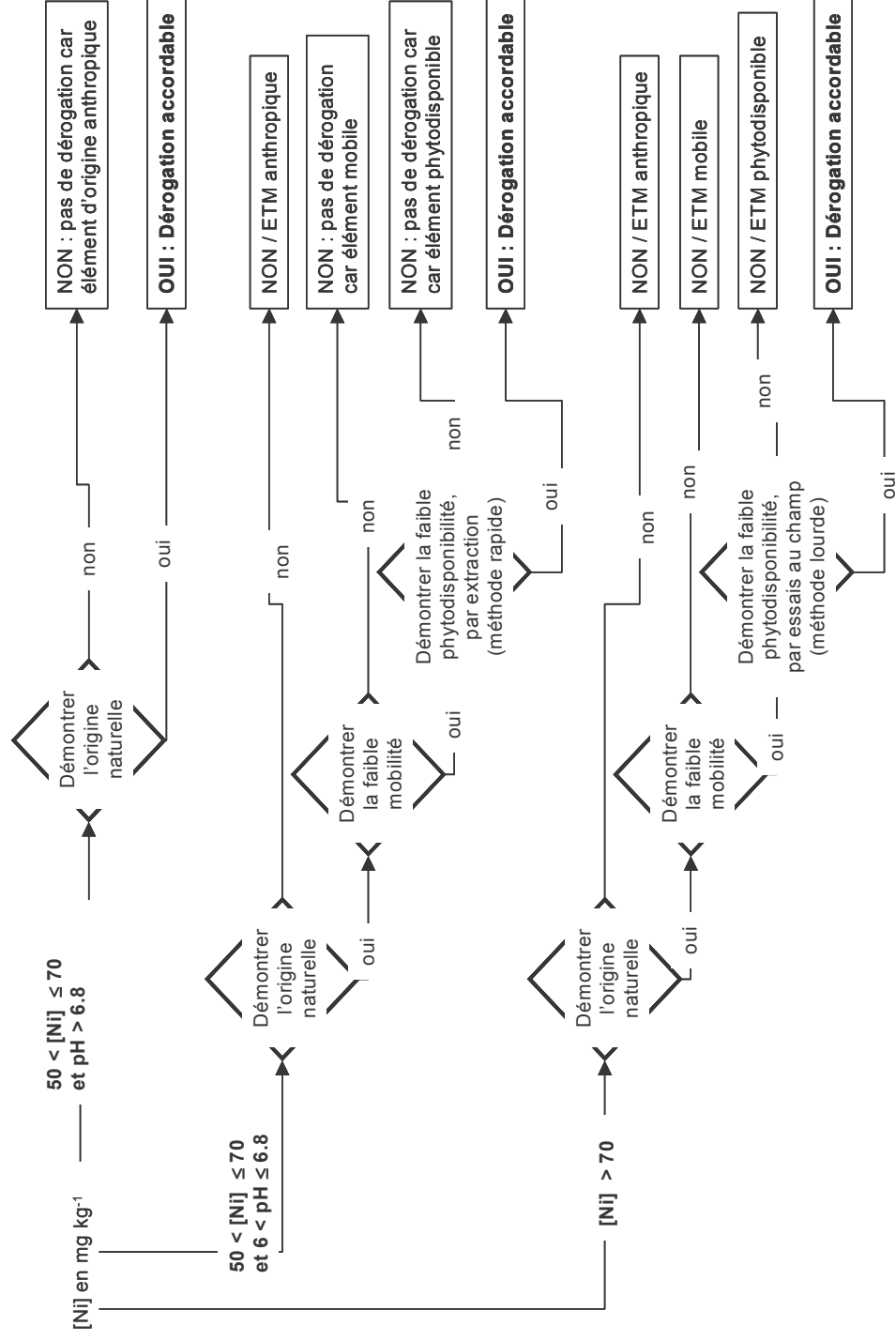
Dès lors et puisqu'il est souvent demandé d'acquérir des données issues de végétaux prélevés *in situ*, il ne nous a pas semblé utile actuellement de recourir à ces essais. Cependant, à l'avenir, et avec des recherches complémentaires peut-être est il également envisageable de développer un essai de laboratoire basé sur quelques plantes "type" et de corrélérer ses résultats par rapport à des résultats de terrain, comme cela a été fait pour les extractants chimiques. Cela permettrait ainsi de développer des référentiels et de proposer une méthode normalisable.

Les auteurs sont bien évidemment intéressés par toute expérience incluant ces essais lors de demandes de dérogation. Ces informations pourront ensuite être utilisées pour la révision du guide.

## 4. La Démarche pour chaque élément

### 4.1 Cas du Nickel (Ni)

Figure 10 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée au Ni





**Tableau 13** : Démarche pour une étude de dérogation - cas du Ni :  $50 < [Ni] \leq 70$  et  $pH > 6,8$

| Conditions   | Méthodologie proposée   | Fiche « outil » correspondante  | Interprétation  |
|--|---|---|---|
| <p><math>50 &lt; [Ni] \leq 70</math><br/>et <math>pH &gt; 6,8</math></p> | <p>Dans ce cas, la démonstration d'une <b>origine naturelle</b> du Ni peut suffire. Il s'agit alors de procéder comme suit :</p> <p>1. Recherche d'études ou de demandes de dérogations existant sur de mêmes types de sols et/ou de documents locaux, de type études géologiques ou pédologiques.</p> <p>2. Etude du contexte géologique et pédologique local pouvant expliquer cette situation.</p> <p>Et en complément, prélèvement et analyse de terre :</p> <p>a. Comparaison verticale des concentrations :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>o Si possible, ouverture d'une fosse, description des horizons, prélèvement et analyse des éléments traces métalliques dans chaque horizon,</li> <li>o Sinon, prélèvements et analyses de 3 profondeurs sur 1,5 m (surface, intermédiaire et matériau parental)</li> </ul> <p>b. Calcul du facteur d'enrichissement à l'aide des analyses réalisées sur les échantillons de la fosse</p> <p>c. Calcul de corrélations entre le Ni et d'autres éléments : corrélations (Ni-Fe) ; (Ni-Co) ; (Ni-Cr). Ces corrélations doivent être faites au moins sur 3 prélèvements de surface et comparées aux tableaux du guide (en particulier Annexe 11)</p> | <p>Annexe 3 : « Liste et caractéristiques des études de dérogations existantes »</p> <p>Annexe 4 : « Indices géologiques : les mots qui doivent attirer l'attention »</p> <p>Annexe 5 : Prélèvement de sol</p> <p>Annexe 7 : Analyse totale des ETM</p> <p>Annexe 10 : Comparaison verticale</p> <p>Annexe 10bis : Facteur d'enrichissement</p> | <p>Il s'agit de démontrer que les sols concernés par ce dépassement de seuils peuvent se rattacher à une série de sols déjà connue et étudiée afin de transposer les conclusions déjà acquises. <b>Si tel est le cas, l'étude est finie.</b></p> <p>La présence de roches ou de minéraux potentiellement riches en Ni est un indice de l'origine naturelle du Ni.</p> <p>Il s'agit de démontrer qu'on observe :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- une concentration croissante en Ni avec la profondeur (un enrichissement) et donc que l'origine du Ni dans le profil provient de la roche mère</li> <li>- ou un facteur d'enrichissement des horizons de surface <math>\leq 1</math></li> <li>- ou une corrélation entre le Ni et d'autres ETM ou majeurs (Fe). Cette corrélation est généralement la preuve de l'association du Ni, dans la roche mère avec d'autres constituants.</li> </ul> |

**Tableau 14** : Démarche pour une étude de dérogation - cas du Ni :  $50 < [\text{Ni}] \leq 70$  et  $6 < \text{pH} \leq 6,8$  ou  $[\text{Ni}] > 70$

| Conditions  | Méthodologie proposée   | Fiche « outil » correspondante   | Interprétation  |
|---|---|--|---|
| $50 < [\text{Ni}] \leq 70$<br>et $6 < \text{pH} \leq 6,8$ | <p>Dans ce cas, il faut démontrer l'<b>origine naturelle</b> du Ni, ses <b>faibles mobilités et phytodisponibilités</b>. Il s'agit de :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reprendre la démarche précédente décrite dans le tableau 13</li> <li>2. <b>Pour évaluer la mobilité</b>, un test de lixiviation sera utilisé sur les échantillons de surface.</li> <li>3. <b>Pour évaluer la phytodisponibilité</b>, une extraction chimique sera réalisée avec <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math> à <math>1 \text{ mol.L}^{-1}</math></li> </ol>  | <p>Annexe 12 : lixiviation des sols</p> <p>Annexe 9 : analyse de la phytodisponibilité par extractions chimiques</p>   | <p><math>[\text{Ni}]</math> dans l'éluat <math>&lt; 20 \mu\text{g.L}^{-1}</math></p> <p><math>[\text{Ni}]</math> dans l'extrait <math>\text{NH}_4\text{NO}_3 &lt; 1.5 \text{ mg.kg}^{-1}</math></p>   |
| $[\text{Ni}] > 70$  | <p>Dans ce cas, il faut démontrer l'<b>origine naturelle</b> du Ni, sa <b>faible mobilité</b> et sa <b>non phytodisponibilité</b>. Il s'agit alors de procéder comme suit :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reprendre la démarche précédente pour expliquer l'origine naturelle, et la faible mobilité</li> <li>2. <b>Pour évaluer la phytodisponibilité, 2 démarches complémentaires sont nécessaires</b> :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Une extraction chimique sera réalisée avec <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math> à <math>1 \text{ mol.L}^{-1}</math></li> <li>- Des analyses sur des végétaux cultivés sur ces zones</li> </ul> </li> </ol> | <p>Annexe 9 : analyse de la phytodisponibilité par extractions chimiques</p> <p>Annexe 6 : dispositif expérimental au champ simplifié, et prélèvement de végétaux</p> <p>Annexe 8 : analyse de végétaux</p> <p>Annexe 2 : référentiel éléments en traces métalliques dans les végétaux</p> | <p><math>[\text{Ni}]</math> dans l'extrait <math>\text{NH}_4\text{NO}_3 &lt; 1.5 \text{ mg.kg}^{-1}</math></p> <p>Pour les prélèvements et les analyses réalisées sur des végétaux, il s'agira de comparer les valeurs obtenues sur la zone anormale avec :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- les valeurs guidées de la fiche référentiel éléments en traces métalliques dans les végétaux</li> <li>- les valeurs mesurées sur les mêmes végétaux dans une zone proche, non anormale.</li> </ul> |

## 4.2 Cas du Hg et du Cd

Figure 11 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée au Hg

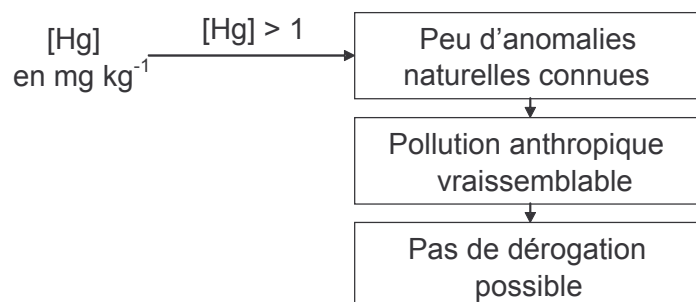
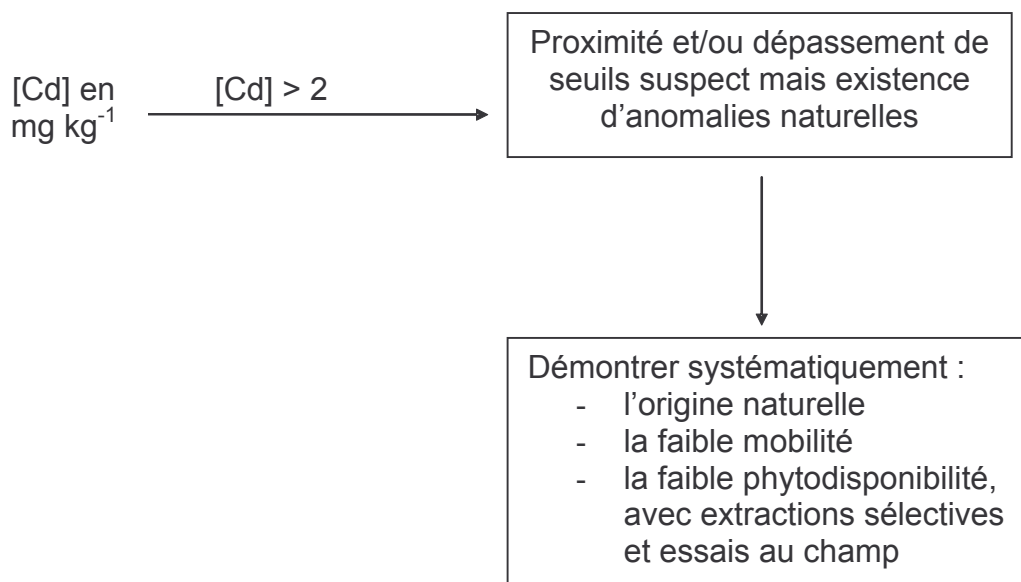


Figure 12 : Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée au Cd

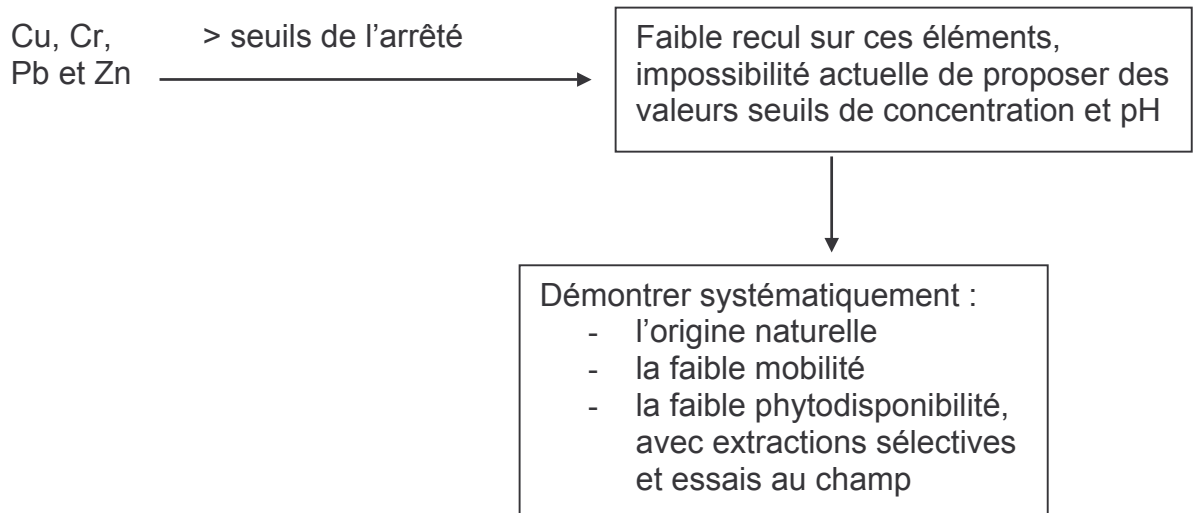


**Tableau 15 : Démarche pour une étude de dérogation - Cas du Hg et du Cd**

| ETM                     | Méthodologie proposée et informations complémentaires  |
|-------------------------|--|
| <p><b>Hg &gt; 1</b></p> | <p>Peu de connaissances sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- d'éventuelles anomalies naturelles dépassant le seuil de 1 mg.kg<sup>-1</sup> (la <b>gamme des valeurs fréquentes*</b> dans les sols en France, sur la base des données ANADEME est comprise entre 0,02 et 0,11 mg.kg<sup>-1</sup>).</li> <li>- un extractant pouvant extraire sélectivement la fraction phytodisponible du Hg</li> </ul> <p>Teneur recommandée selon le CSHPF dans le végétal pour l'alimentation humaine (0,03 mg kg<sup>-1</sup> MB). Il existe une réglementation européenne qui fixe un seuil pour l'alimentation animale (<b>Annexe 2 Tableau D</b>).</p> <p>En l'état actuel des connaissances, (<b>Annexe 1</b>, fiche élément Hg) il apparaît qu'une valeur de Hg supérieure au seuil de l'arrêté relève soit d'une erreur d'analyse, soit d'une pollution anthropique.</p> <p style="text-align: center;"><b>Dès lors, il n'y a pas de possibilité de demande de dérogation pour cet élément.</b></p>   |
| <p><b>Cd &gt; 2</b></p> | <p>Compte tenu de la toxicité de cet élément et de sa mobilité, il n'est pas possible comme pour le Ni de recommander plusieurs niveaux d'étude.</p> <p>Il convient également de signaler que la <b>gamme des valeurs fréquentes*</b> dans les sols en France, sur la base des données ANADEME, est comprise entre 0,12 et 0,69 mg.kg<sup>-1</sup> et que par conséquent une valeur qui approche du seuil de 2 mg kg<sup>-1</sup> est à considérer comme suspecte. Néanmoins, des anomalies naturelles pour cet élément sont connues.</p> <p>Dès lors, pour une demande de dérogation, il s'agira de démontrer <b>l'origine naturelle</b>, la <b>faible mobilité</b> et la <b>non phytodisponibilité</b>. Comme pour le Ni, la demande de dérogation ne peut être obtenue si l'origine n'est pas naturelle, puis si l'élément est mobile et enfin s'il est biodisponible.</p> <p>il s'agira alors de procéder comme suit :</p> <p><b>1 Origine 'naturelle'</b> : étude documentaire, prélèvement de sol et comparaison verticale, étude du facteur d'enrichissement et des corrélations avec d'autres éléments. . Dans les zones minéralisées, il pourrait y avoir une corrélation entre les teneurs en Cd, Pb et Zn. Mais ce n'est pas toujours le cas. Cd étant un élément mobile sur le plan géochimique, le rapport de sa teneur avec celle des autres éléments comme lui d'origine naturelle peut varier. Ceci est à prendre en compte dans l'examen des facteurs d'enrichissement et des corrélations. A discuter avec géochimistes (massif central).</p> <p><b>2 Mobilité</b> : Test de lixiviation à l'eau, avec un seuil de 1 µg.L<sup>-1</sup></p> <p><b>3 Phytodisponibilité</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Pour une extraction avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1mol.L<sup>-1</sup>, le seuil provisoire d'investigation Cd est de : 0.04 mg kg<sup>-1</sup></li> <li>2. Lors d'analyses de végétaux, les seuils sont à comparer au référentiel ou à d'autres végétaux prélevés sur des zones non anomaliques</li> </ol> |

### 4.3 Cas du Cu, Cr, Pb et Zn

**Figure 13 :** Logigramme de décision pour une demande de dérogation appliquée aux ETM Cu, Cr , Pb et Zn



**Tableau 16 : Démarche pour une étude de dérogation - Cas du Cu et du Cr**

| ETM                | Méthodologie proposée et informations complémentaires   |
|--------------------|---|
| <b>Cu &gt; 100</b> | <p>Compte tenu du faible recul pour cet élément, il ne semble pas possible comme pour le Ni de recommander plusieurs niveaux d'étude. Dès lors, pour une demande de dérogation, il s'agira de démontrer <b>l'origine naturelle</b>, la <b>faible mobilité</b> et la <b>non phytodisponibilité</b>. Comme pour le Ni, la demande de dérogation ne peut être obtenue si l'origine n'est pas naturelle, puis si l'élément est mobile et enfin s'il est biodisponible. Il s'agira alors de procéder comme suit :</p> <p><b>1 Origine 'naturelle'</b> : étude documentaire, prélèvement de sol et comparaison verticale, étude des facteurs d'enrichissement et des corrélations, notamment Argile, Fe, Ni (avis DB) Fe, Al, Argile – association aux phyllosilicates et aux hydroxydes de fer)</p> <p><b>2 Mobilité</b> : Test de lixiviation à l'eau, avec un seuil de <b>20 µg L<sup>-1</sup></b></p> <p><b>3 Phytodisponibilité</b></p> <p>a. Pour une extraction avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1mol.L<sup>-1</sup>, le seuil provisoire d'investigation Cu est de : <b>1 mg kg<sup>-1</sup></b></p> <p>b. Lors d'analyses de végétaux, les seuils sont à comparer au référentiel ou à d'autres végétaux prélevés sur des zones non anomaliques.</p> |
| <b>Cr &gt; 150</b> | <p>Compte tenu du faible recul pour cet élément, il ne semble pas possible comme pour le Ni de recommander plusieurs niveaux d'étude. Dès lors, pour une demande de dérogation, il s'agira de démontrer <b>l'origine naturelle</b>, la <b>faible mobilité</b> et la <b>non phytodisponibilité</b>. Comme pour le Ni, la demande de dérogation ne peut être obtenue si l'origine n'est pas naturelle, puis si l'élément est mobile et enfin s'il est biodisponible. Il s'agira alors de procéder comme suit :</p> <p><b>1 Origine 'naturelle'</b> : étude documentaire, prélèvement de sol, comparaison verticale et/ou étude des corrélations (Cr-Co), (Cr-Ni), (Cr-Fe) ou (Cr-V)</p> <p><b>2 Mobilité</b> : Test de lixiviation à l'eau, avec un seuil de <b>2 µg.L<sup>-1</sup></b></p> <p><b>3 Phytodisponibilité</b></p> <p>a. Il n'y a actuellement pas de seuil provisoire à proposer par manque de données.</p> <p>b. Lors d'analyses de végétaux, les seuils sont à comparer au référentiel ou à d'autres végétaux prélevés sur des zones non anomaliques.</p>  |

**Tableau 17 : Démarche pour une étude de dérogation - Cas du Pb et du Zn**

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <p><b>Pb &gt; 100</b></p> | <p>Compte tenu du faible recul pour cet élément, il ne semble pas possible comme pour le Ni de recommander plusieurs niveaux d'étude. Dès lors, pour une demande de dérogation, il s'agira de démontrer <b>l'origine naturelle</b>, la <b>faible mobilité</b> et la <b>non phytodisponibilité</b>. Comme pour le Ni, la demande de dérogation ne peut être obtenue si l'origine n'est pas naturelle, puis si l'élément est mobile et enfin s'il est biodisponible. Il s'agira alors de procéder comme suit :</p> <p><b>1 Origine 'naturelle'</b> : étude documentaire, prélèvement de sol et comparaison verticale, étude des facteurs d'enrichissement et des corrélations, notamment avec Al.</p> <p><b>2 Mobilité</b> : Test de lixiviation à l'eau, avec un seuil de <b>4 µg.L<sup>-1</sup></b></p> <p><b>3 Phytodisponibilité</b></p> <p>a. Pour une extraction avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1mol.L<sup>-1</sup>, le seuil provisoire d'investigation Pb est de <b>0.1 mg kg<sup>-1</sup></b></p> <p>b. Lors d'analyses de végétaux, les seuils sont à comparer au référentiel ou à d'autres végétaux prélevés sur des zones non anomaliques. Pour essai plante comparer également avec la teneur maximale selon règlement CE 466/2001 dans le végétal (0,1 à 0,3 mgkg-1 selon le type de végétal).</p> |
| <p><b>Zn &gt; 300</b></p> | <p>Compte tenu du faible recul pour cet élément, il ne semble pas possible comme pour le Ni de recommander plusieurs niveaux d'étude. Dès lors, pour une demande de dérogation, il s'agira de démontrer <b>l'origine naturelle</b>, la <b>faible mobilité</b> et la <b>non phytodisponibilité</b>. Comme pour le Ni, la demande de dérogation ne peut être obtenue si l'origine n'est pas naturelle, puis si l'élément est mobile et enfin s'il est biodisponible. Il s'agira alors de procéder comme suit :</p> <p><b>1 Origine 'naturelle'</b> : étude documentaire, prélèvement de sol et comparaison verticale, étude des facteurs d'enrichissement et des corrélations, avec Argile Fe et Ni</p> <p><b>2 Mobilité</b> : Test de lixiviation à l'eau, avec un seuil de <b>45 µg.L<sup>-1</sup></b></p> <p><b>3 Phytodisponibilité</b></p> <p>a. Pour une extraction avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1mol.L<sup>-1</sup>, le seuil provisoire d'investigation Zn est de : <b>2 mg kg<sup>-1</sup></b></p> <p>b. Lors d'analyses de végétaux, les seuils sont à comparer au référentiel ou à d'autres végétaux prélevés sur des zones non anomaliques</p>   |

## 5. Conclusions – Perspectives

Ce guide a été élaboré par un groupe de travail réunissant des praticiens issus de bureaux d'étude ou de chambres d'agriculture et des chercheurs. Dès lors, la résultante est, de l'avis du groupe, une approche pratique et didactique basée sur des fondements scientifiques. Bien évidemment, elle est un compromis entre l'économiquement réalisable et une approche scientifique de la question qui nécessiterait des travaux souvent plus poussés et des techniques d'investigation moins accessibles et plus lourdes. Néanmoins, ce guide est se veut un mode d'emploi qui dans la majorité des cas devrait permettre d'apporter des éléments factuels sur la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces dans les sols.

Cette première version du guide a été élaborée avec les données et les connaissances disponibles. Dès lors, les concepts, les techniques et les valeurs proposées comme "seuils provisoires d'investigation" sont donc le reflet des compétences et des connaissances du groupe. Ce guide se veut être un document interactif et évolutif :

- *interactif* car il a pour vocation de poser les bases de discussions entre les porteurs de demandes de dérogation, les chercheurs et l'administration. A ce titre, les différents auteurs de ce guide sont disposés à répondre aux différentes interrogations et à orienter les travaux des futures demandes de dérogation,
- *évolutif* car les auteurs souhaiteraient collecter les données et résultats des prochaines demandes de dérogation afin de disposer de nouveaux éléments et compétences pour améliorer la qualité et la précision de ce guide. La collecte de nouvelles analyses et de nouveaux résultats sur des lixiviations et/ou des extractions de sol pourraient par exemple conforter ou modifier les seuils provisoires d'investigation.

Ce guide n'est donc pas un "livre de recettes" fini et à suivre à l'aveugle mais un outil permettant la réflexion et devant être mis à jour en fonction de connaissances scientifiques nouvelles et des expériences de terrain que les lecteurs pourront y apporter.



**Annexe 1 : Fiches descriptives des éléments en traces métalliques**

**Annexe 2 : Concentrations en éléments en traces métalliques dans quelques plantes cultivées**

**Annexe 3 : Quelques études portant sur les anomalies en ETM des sols agricoles**

**Annexe 4 : Mots-clés indicateurs d'anomalies géochimiques**

**Annexe 5 : Prélèvement des sols**

**Annexe 6 : Echantillonnage de plantes**

**Annexe 7 : Analyse des teneurs totales en éléments en traces métalliques**

**Annexe 8 : Techniques de prélèvement et méthodes d'analyse des ETM dans les plantes**

**Annexe 9.1 : Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces – Les concepts de base**

**Annexe 9.2 : Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces - Protocoles d'extraction des éléments en traces par des solutions salines**

**Annexe 9.3 : Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces - Fixation des seuils**

**Annexe 10.1 : Démontrer le caractère 'naturel' d'une teneur élevée en ETM dans le sol : méthode de comparaison verticale - étude des profils de teneurs**

**Annexe 10.2 : Démontrer le caractère 'naturel' d'une teneur élevée en ETM dans le sol : méthode de comparaison verticale - utilisation des facteurs d'enrichissement**

**Annexe 11 : Démontrer le caractère 'naturel' d'une teneur élevée en ETM dans le sol : corrélation entre éléments**

**Annexe 12 : Lixiviation des sols**

**Annexe 13 : Base de données 'Sol' sur les teneurs en ETM**

**Annexe 14 : Lexique des termes utilisés**

**Annexe 15 : Liste de références bibliographiques explicitées**

**Annexe 16 : Liste de références bibliographiques scientifiques**

Denis Baize  
Thibault Sterckeman

## ***Le CADMIUM***

### **1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)**

En France, deux catégories de situations sont responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en cadmium dans certaines roches. Les teneurs anormales des roches se retrouvent ensuite dans les sols, conservées ou amplifiées (par accumulation relative).

- a) Des **minéralisations locales ou généralisées** affectant des roches sédimentaires ou métamorphiques ne présentant pas initialement de teneurs importantes. Cd est alors accompagné de nombreux autres éléments en traces (Zn, Pb, Cr, Co, Ba, As, etc.). C'est le cas des "gîtes sédimentaires stratiformes" dont le meilleur exemple est le calcaire sinémurien qui affleure au nord et au nord-est du Morvan (Terre Plaine de l'Yonne – Auxois en Côte d'Or). Les sols, directement issus de l'altération de ce calcaire, s'avèrent très chargés en ETM et, notamment en cadmium. De telles situations sont fréquentes en bordures du Massif central (Aveyron, Lozère, Ardèche, Gard) et particulièrement dans des zones de failles.
  
- b) Beaucoup de **roches calcaires** s'avèrent relativement riches en Cd : les craies de Champagne, certains calcaires crayeux crétacé des Charentes, de nombreux calcaires durs jurassiques du Jura, de Bourgogne, du Berry, du Poitou..., les calcaires tertiaires du Vexin. Des études récentes montrent que, en ce qui concerne le Jurassique, les époques bajociennes et oxfordiennes sont nettement anormales, en relation avec des cycles géochimiques planétaires. Au cours de la décarbonatation progressive de ces roches, le cadmium a généralement tendance à s'accumuler dans les sols résiduels.

### **2. Teneurs totales dans les sols**

#### **2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)**

Selon la base de données ANADEME (**Tableau 7**) 65 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à recevoir des boues présentent des teneurs en cadmium comprises entre 0,12 et 0,44 mg kg<sup>-1</sup>. Les teneurs comprises entre 0,44 et 2,0 mg kg<sup>-1</sup> sont assez fréquentes : il s'agit de sols de craies et de sols liés aux calcaires jurassiques. Les fortes anomalies naturelles sont plus rares et dépassent 2,0 mg kg<sup>-1</sup>.

Remarque : le cadmium est un des rares éléments extrait en quantités quasiment identiques quelle que soit la méthode d'extraction utilisée, à l'acide fluorhydrique ou à l'eau régale.

#### **2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – tableaux E et F)**

Il existe, statistiquement, une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une quantité un peu plus importante de cadmium d'origine naturelle.

### **2.3. Corrélations avec d'autres variables**

Aucune corrélation n'apparaît entre la teneur totale en cadmium et d'autres métaux majeurs ou traces. Une des raisons en est que les teneurs mesurées aujourd'hui dans les horizons de surface sont en grande partie tributaires de l'histoire culturale de la parcelle concernée : les stocks naturels initiaux ont été doublés ou triplés en fonction des pratiques humaines (apports involontaires, retombées atmosphériques).

### **2.4. Le cas des roches calcaires du jurassique moyen**

Il existe des anomalies notables en Cd dans les sols développés sur certains calcaires du jurassique moyen.

Quatre zones ont été particulièrement étudiées, le Haut-Jura (Suisse et France), le premier plateau du Jura (France), la Bourgogne (régions d'Avallon et de Clamecy) et la Charente (région de Ruffec).

**Tableau A : Teneurs en Cd dans des calcaires du Jurassique moyen - 124 échantillons**

|   |                             |                |
|---|-----------------------------|----------------|
|   | <b>nb mesures</b>           | 124            |
|   | <b>nb valeurs &lt; s.d.</b> | 12             |
| <b>Cd</b><br><br><b>en mg kg<sup>-1</sup></b> | <b>1er quartile</b>         | 0,078          |
|   | <b>médiane</b>              | 0,195          |
|   | <b>3ème quartile</b>        | 0,340          |
|   | <b>9ème décile</b>          | 0,740          |
|   | <b>2 valeurs maximales</b>  | 8,150<br>3,018 |

### **3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité**

Dans la solution du sol, il semble que l'espèce Cd<sup>2+</sup> prédomine, accompagnée notamment de CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sup>+</sup> et, en sol alcalin, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Le cadmium peut également former des complexes avec la matière organique soluble, mais ceux-ci semblent très minoritaires.

La concentration de Cd en solution est beaucoup plus faible que celle dans la phase solide. Les processus d'adsorption plus que ceux de précipitation semblent contrôler la distribution du Cd entre les phases liquide et solide dans la majorité des sols, même ceux pollués par le métal. Le pH a un effet important sur l'adsorption de Cd : divers travaux ont montré que l'adsorption du Cd augmente considérablement avec l'accroissement du pH du sol. Le métal s'adsorberait généralement sur la matière organique et les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Les argiles joueraient un rôle relativement faible dans cette adsorption.

La compétition avec d'autres cations métalliques, en particulier Ca<sup>2+</sup>, inhibe l'adsorption du Cd. Le métal en faible concentration peut être sujet à une sorption en surface de la calcite, Cd<sup>2+</sup> y remplaçant Ca<sup>2+</sup>. Cela pourrait conduire, par diffusion du métal dans la calcite, à la formation d'une solution solide d'otavite-calcite.

Appliquée à une vaste série d'horizons de surface diversement contaminés, la dilution isotopique a montré qu'en moyenne 61 % du Cd était isotopiquement échangeable, c'est-à-dire susceptible de passer en solution (contre seulement 33 % du Zn).

Ses propriétés physico-chimiques font que le cadmium est plus mobile, et donc plus disponible pour les plantes que beaucoup d'autres ETM. De façon générale, l'absorption du Cd par les plantes augmente avec la teneur de l'élément dans le sol et l'acidité, et diminue quand les

capacités de sorption du sol sont plus fortes, notamment quand les teneurs en matière organique, en oxy-hydroxydes de fer et de manganèse augmentent.

La concentration en Cd dans les tissus végétaux dépend fortement de l'espèce, du cultivar et de l'organe considérés. Le cadmium est généralement en concentrations plus élevées dans les racines que dans les parties aériennes. Il est cependant transféré dans tous les organes de la plante, au point que dans certains cas, les concentrations les plus élevées ont été trouvées dans les feuilles (tabac).

#### **4. Origine des contaminations**

Les sols agricoles français sont à peu près tous contaminés, en surface, par du Cd provenant des engrais phosphatés et des retombées atmosphériques. Des épandages de boues d'épuration et/ou de "gadoues fraîches" (dans les années 1960 à 80, avant la mise en place d'une réglementation stricte) et les émissions des activités minières et de la métallurgie des métaux non ferreux sont également des causes de contaminations plus locales.

#### **En quelques mots...**

Le cadmium est l'un des ETM potentiellement toxiques les plus redoutés malgré sa faible abondance dans les sols. Car il est toxique à faible concentration, très mobile en milieu acide et assez fortement phytodisponible.

Le seuil réglementaire ayant été placé assez haut ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) seules de fortes anomalies naturelles excèdent ce niveau.

Les apports de Cd par l'agriculture et les activités humaines en général sont du même ordre de grandeur que les stocks naturels initiaux, voire nettement supérieurs.

## ***Le CHROME***

### **Avertissement**

Rappelons que les analyses du chrome après mise en solution par l'eau régale (teneurs "pseudo-totales") donnent généralement des valeurs inférieures à celles obtenues après mise en solution par l'acide fluorhydrique (HF + HClO<sub>4</sub>), dites "teneurs totales".

En outre, un minéral très chromifère rare, la chromite, n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique. Lorsque ce minéral est présent (cas des serpentinites et péridotites) une analyse par fusion alcaline est nécessaire pour obtenir une teneur vraiment totale prenant en compte l'ensemble des constituants.

### **1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)**

La concentration moyenne du chrome serait comprise selon les auteurs entre 100 et 200 mg kg<sup>-1</sup> dans la croûte terrestre, et 35 à 80 mg kg<sup>-1</sup> pour le cas particulier de la croûte continentale supérieure. Mais cette concentration varie grandement selon le type de roche. Les roches magmatiques ultrabasiques (dunites, serpentinites, péridotites) sont connues pour être extrêmement riches en chrome (de l'ordre de 1500 - 3000 mg kg<sup>-1</sup>) (**Tableau B**). La principale cause est la présence de chromite (formule FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) qui théoriquement contient 46,5 % de chrome métal. Ce minéral rare appartenant au groupe des spinelles s'altère assez facilement pour donner des oxydes de fer dans lesquels le chrome reste associé en grandes quantités (magnétites chromifères). D'autres minéraux sont porteurs de chrome : l'augite, l'olivine, la serpentine, etc.

Dans le cas des roches sédimentaires, la teneur en chrome est tributaire de la teneur en fer et, éventuellement, de la présence de minéraux détritiques riches en chrome.

En France, trois catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en chrome dans les sols, supérieures au seuil réglementaire de 150 mg kg<sup>-1</sup>. Ce seuil ayant été placé suffisamment haut, il est rare d'observer son dépassement.

#### **1.1. Sols directement développés dans des roches riches en chrome**

Le chrome est présent à plus fortes concentrations dans certaines roches ferro-magnésiennes car il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (**péridots, pyroxènes, chromite**) et dans les minéraux secondaires de type **serpentes**. Si Cr et Ni sont souvent très abondants ensemble dans certaines roches et matériaux parentaux, les minéraux porteurs ne sont pas toujours les mêmes.

**Tableau B : Exemples de fortes anomalies naturelles liées à des roches chromifères :**

| sols issus de | lieu                   | valeurs mesurées<br>mg kg <sup>-1</sup> | référence des travaux     |
|---------------|------------------------|---|---------------------------|
| basaltes      | Cantal (Saint Thomas)  | 371 (roche)                             | Soubrand (2004)           |
| basaltes      | Monts du Lyonnais      | 171 – 187 – 493 et<br>1276              | CA 69, non publié         |
| basaltes      | Ile de la Réunion      | 927 – 695 - 485                         | Doelsch (2002)            |
| serpentinite  | Massif central         | 2262 (roche, par<br>fusion alcaline)    | Caillaud (2003)           |
| serpentinite  | Davos (Suisse)         | de 1200 à 3200 (13<br>valeurs)          | Gasser et al. (1995)      |
| amphibolite   | La Châtre (Indre)      | 892                                     | Baize et Tomassone (2003) |
| ultrabasite   | Châteaumeillant (Cher) | 3179                                    | Baize (site web)          |

### **1.2. Sols développés dans des formations superficielles contenant des minéraux chromifères**

Un cas désormais bien connu est celui des sols de l'Ain et de la Haute Savoie développés à partir de moraines alpines. Les matériaux morainiques quaternaires de l'ancien glacier du Rhône contiennent en abondance des minéraux provenant de "roches vertes" (basiques et ultrabasiqes) plus ou moins altérés. C'est pourquoi les sols encore peu différenciés qui s'y développent montrent une forte charge en nickel et en chrome alors qu'ils sont pauvres en fer et de texture moyenne.

Un autre cas est celui de sols développés dans des alluvions contenant des débris de roches ou de minerais riches en chrome : basaltes dans le département du Puy de Dôme, vallées alluviales en Ardèche, certaines vallées du versant alsacien des Vosges, en aval de zones minières.

### **1.3. Sols argileux, plus ou moins décarbonatés, riches en fer, issus de calcaires jurassiques**

Tous les sols argileux, rougeâtres ou orangés, développés à partir de calcaires jurassiques riches en fer (par exemple les calcaires à oolithes ferrugineuses de l'Oxfordien ou les calcaires bioclastiques roux du Domérien supérieur) semblent susceptibles d'excéder le seuil de 150 mg kg<sup>-1</sup>. Il peut s'agir de sols anciens entièrement décarbonatés ("petites terres d'Aubues" des Plateaux de Basse Bourgogne, sols d'argiles à chailles du Plateau nivernais, sols acides du Jura) ou de sols caillouteux encore calcaires (Berry, Charentes, Lorraine, Bourgogne).

Tous ces sols ont en commun d'être particulièrement riches en fer. Leurs horizons profonds sont toujours encore plus chargés en chrome que les horizons de surface qui, eux, sont souvent plus ou moins appauvris en argile et en fer.

## **2. Teneurs totales dans les sols**

### **2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)**

Selon les valeurs extraites de la base de données ANADEME (Tableau 7), 80 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à l'épandage de boues présentent des teneurs en chrome comprises entre 16,7 et 69,4 mg kg<sup>-1</sup>. 10 % des valeurs mesurées sont > 69,4 mg kg<sup>-1</sup>.

Et seulement 72 valeurs sur les 11 000, soit 0,7%, excèdent le seuil réglementaire (fixé à 150 mg kg<sup>-1</sup>).

## **2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – tableaux E et F)**

Il existe une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une grande quantité de chrome d'origine naturelle.

Dans le cas (très courant) des sols où les taux d'argile (et de fer) vont croissant avec la profondeur (néoluvisols, luvisols, planosols) les teneurs en chrome croissent donc parallèlement (cas de Vault-de-Lugny – **Tableau 9**).

## **2.3. Corrélations avec d'autres variables**

Sur différentes populations d'échantillons de sols variés, les meilleures corrélations pour le chrome sont obtenues avec le nickel, le fer, le cobalt.

Les corrélations naturelles entre le chrome et le fer sont encore plus étroites quand on raisonne par "séries de sol" ou "famille pédo-géologique" et tous horizons confondus (Baize, 1997) :

|   |          |          |
|---|----------|----------|
| Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin parisien       | r = 0,92 | (n = 43) |
| Néoluvisols du Sénonais                               | r = 0,95 | (n = 14) |
| Sols du Pays de Gex                                   | r = 0,87 | (n = 45) |
| Solums glauconieux du Bassin parisien                 | r = 0,85 | (n = 18) |
| Solums issus d'argiles à chailles                     | r = 0,82 | (n = 24) |
| "Terres d'Aubues" des Plateaux de Bourgogne :         | r = 0,80 | (n = 41) |
| Divers solums de la région de Poitiers                | r = 0,92 | (n = 33) |
| "Sols marron" de la plate-forme sinémurienne (Auxois) | r = 0,68 | (n = 52) |

Il en va de même des corrélations entre le chrome et Cu, Zn et Ni.

## **3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité**

Dans la solution d'un sol neutre bien aéré, le chrome serait essentiellement sous la forme CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, le chrome hexavalent - Cr(VI) - étant nettement plus soluble que le Cr(III) pour les pH neutres à basiques. Ce dernier peut cependant être en solution pour des pH plus acides, par exemple sous forme de Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, pouvant être complexé par des molécules organiques. Cette concentration en solution est très faible eu égard à la teneur totale dans le sol et régulée par plusieurs processus : l'oxydo-réduction, l'adsorption sur le complexe d'échange organo-minéral ou sur les hydroxydes de fer et de manganèse, la complexation avec la matière organique et la précipitation. Du fait de la présence de matière organique, Cr(VI) est réduit en Cr(III), qui donc prédomine dans une majorité de sols, sous forme de précipités d'hydroxydes et d'oxydes. Le chrome trivalent peut être oxydé en Cr(VI) à pH supérieur à 5, en présence de manganèse oxydé (accepteur d'électrons). Le Cr(VI) est un anion qui se comporte comme l'ion orthophosphate, qui ne devient mobile que quand sa concentration dépasse la capacité d'absorption et de réduction du sol.

La forme Cr(III) dominante dans les sol est insoluble et non phytodisponible. De ce fait, les teneurs en Cr des plantes sont très faibles.

#### **4. Origine des contaminations**

Les sols agricoles français ne montrent pas de contamination diffuse en Cr, contrairement à ce qui est observé pour nombre d'autres ETM.

Les concentrations de ce métal dans les engrais et les amendements sont généralement inférieures à celles dans les sols et Cr n'est pas utilisé comme pesticide. De ce fait, l'agriculture ne conduit pas à la contamination des sols. De même, les teneurs dans les boues de station d'épuration des eaux sont en moyenne proches des teneurs dans les sols.

Les contaminations des sols par Cr sont donc rares et locales, liées notamment aux ateliers de traitement de surface et de métallurgie ou aux industries du cuir où ce métal est utilisé comme agent de tannage. Certains sols ont ainsi été contaminés suite à une irrigation avec des effluents de tanneries.

#### **En quelques mots...**

Pour toutes les populations de sols étudiées dans le cadre de divers programmes, le chrome accompagne étroitement le nickel et le fer, et se trouve donc, en conséquence, bien corrélé à l'argile, au cuivre et au cobalt. Il semble tout à fait indifférent aux matières organiques.

Au cours des travaux menés par l'INRA d'Orléans, surtout en zones rurales, seul un cas de contamination par le chrome a été observé. Il s'agit de sols alluviaux, situés dans le département de l'Ardèche, irrigués de longue date avec des eaux chargées en chrome, suite à l'activité de tanneries.



## ***Le CUIVRE***

### **1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)**

La composition moyenne de la croûte terrestre en cuivre serait comprise entre 45 et 70 mg kg<sup>-1</sup> selon les auteurs (14 à 32 mg kg<sup>-1</sup> dans la croûte continentale supérieure). Dans les roches, Cu a une affinité particulière pour les sulfures où il accompagne souvent le fer (chalcopyrite). Les teneurs les plus élevées (> 80 mg kg<sup>-1</sup>) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens (péridots, micas noirs, pyroxènes).

Les roches granitiques contiennent en général beaucoup moins de cuivre (d'où certaines carences directes observées en Bretagne). Mais certaines d'entre elles ont pu subir des minéralisations additionnelles localisées d'où des teneurs parfois très élevées. En étudiant la composition géochimique du "granite des Ballons" dans les Vosges, Guillet *et al.* (1980) ont mesuré 4 valeurs comprises entre 100 et 200 mg kg<sup>-1</sup> et 6 valeurs comprises entre 500 et 1650 mg kg<sup>-1</sup>.

En France, quatre catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en cuivre dans les sols, susceptibles de dépasser le seuil réglementaire de 100 mg kg<sup>-1</sup>. Mais beaucoup d'anomalies naturelles n'excèdent pas une concentration de 60 mg kg<sup>-1</sup>, rares sont celles qui dépassent 100 mg kg<sup>-1</sup> !

#### **1.1. Sols directement développés dans des roches riches en cuivre**

C'est le cas de certains sols issus de basaltes et de roches ultrabasiques, mais pas de tous.

un basalte du Cantal (St Thomas) : 48,8 mg kg<sup>-1</sup> (Soubrand, 2004)

3 sols issus de basaltes Ile de la Réunion : 120 – 146,9 et 76,8 mg kg<sup>-1</sup>

4 sols issus de basaltes des Monts du Lyonnais : de 41 à 51 mg kg<sup>-1</sup>

un sol issu de kersantite (Bretagne) : 68,9 mg kg<sup>-1</sup> (cf. annexe 4)

#### **1.2. Minéralisations localisées de roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques**

Un exemple est fourni par une anomalie géochimique en Pb et Zn d'un petit secteur situé à proximité du hameau de Montmarçon (région de La Châtre). Cette anomalie touche des micaschistes mais est en liaison avec la présence de filons de graphite (forme particulière de carbone minéral) (Cf. **Tableau C** fiche plomb). Une seule teneur totale en cuivre dépasse 100 mg kg<sup>-1</sup>. Dans le même secteur, ce sont des sédiments triasiques et liasiques qui sont fortement minéralisés à proximité de failles (teneurs en cuivre atteignant 450 mg kg<sup>-1</sup>).

Autre exemple : sols brunifiés et podzoliques développées dans le granite des Ballons dans les Vosges (Guillet *et al.*, 1980).

#### **1.3. Formations superficielles contenant des débris de minerai de cuivre**

Un bon exemple est fourni par les sols développés dans les alluvions de la Liepvrette et du Giessen, deux petites rivières descendant des Vosges, sur le territoire de la commune de Châtenois (Bas Rhin). On se trouve à seulement quelques kilomètres en aval de deux zones minières où le cuivre et beaucoup d'autres métaux ont été activement exploités. Sur quelques dizaines d'hectares, les teneurs en Cu varient largement dans les horizons de surface, de 30 à 131 mg kg<sup>-1</sup> selon le point de prélèvement.

#### **1.4. "Sols brun rouille à halloysite" de Basse Terre (Guadeloupe)**

3 sols tropicaux issus de cendres et ponces volcaniques : 106,8 - 89,2 et 105,4 mg kg<sup>-1</sup>

## 2. Teneurs totales dans les sols

### 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)

Selon la base de données ANADEME (Tableau 7) 80 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à recevoir des boues présentent des teneurs en cuivre comprises entre 7,1 et 28,0 mg kg<sup>-1</sup>. 10 % des valeurs mesurées sont supérieures à 28,0 mg kg<sup>-1</sup>. Et seulement 0,7% excèdent le seuil réglementaire fixé à 100 mg kg<sup>-1</sup>. Une bonne part de ces valeurs correspondent à des contaminations de sols de vignes ou de vergers par des traitements répétés à la bouillie bordelaise. D'autres correspondent à des pollutions industrielles.

### 2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F)

Il existe une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une plus grande quantité de cuivre d'origine naturelle.

### 2.3. Corrélations avec d'autres variables

Sur différentes populations d'échantillons de sols variés, les meilleures corrélations pour le cuivre sont obtenues avec le fer, le cobalt, le chrome, le nickel, le zinc.

Les corrélations naturelles entre le cuivre et le fer sont encore plus étroites quand on raisonne par "séries de sol" ou "famille pédo-géologique" et tous horizons confondus (Baize, 1997) :

|   |          |          |
|---|----------|----------|
| Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin parisien       | r = 0,84 | (n = 43) |
| Néoluvisols du Sénonais                               | r = 0,89 | (n = 14) |
| Sols du Pays de Gex                                   | r = 0,81 | (n = 45) |
| Solums issus d'argiles à chailles                     | r = 0,73 | (n = 24) |
| "Terres d'Aubues" des Plateaux de Bourgogne :         | r = 0,48 | (n = 41) |
| "Sols marron" de la plate-forme sinémurienne (Auxois) | r = 0,93 | (n = 52) |

Il en va de même des corrélations entre le cuivre et Cr, Ni, Zn et Co.

## 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité

Dans la solution du sol le cuivre existe notamment sous les formes Cu<sup>2+</sup>, CuSO<sub>4</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, CuCO<sub>3</sub>, Cu<sup>+</sup>, CuCl et Cu(Cl<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, ainsi que de nombreux complexes avec la matière organique. Ces derniers sont dominants aux pH élevés. Par contre, l'espèce Cu<sup>2+</sup> domine dans la solution des sols acides, où les complexes avec la matière organique sont plus rares.

Les minéraux du cuivre sont trop solubles pour contrôler la très faible activité du métal dans la solution du sol. De ce fait, le cuivre existe dans la phase solide essentiellement sous forme Cu<sup>2+</sup> « spécifiquement adsorbés » à la surface des minéraux, notamment les argiles et les hydroxydes de Fe, Mn et Al. Le cuivre est également complexé de manière stable par la matière organique. Il peut enfin être inclus ou co-précipité dans les minéraux de la fraction argileuse.

Les ions Cu<sup>2+</sup> « spécifiquement adsorbés » peuvent être regardés comme contractant des liaisons relativement fortes (covalentes) avec les atomes de la surface des minéraux, de sorte qu'ils ne peuvent être déplacés par du Cu<sup>2+</sup> ou un autre cation en excès. Cette adsorption spécifique est en quelque sorte la poursuite de la croissance de la phase solide ou la formation d'une nouvelle phase solide.

Le cuivre est l'ETM montrant la plus forte propension à être complexé par les substances humiques. C'est pourquoi, la forme complexée avec la matière organique domine souvent

toutes les autres. La capacité de complexation des acides humiques et fulviques est due à leurs groupements fonctionnels oxygénés, tels les groupements carboxyle, hydroxyle, carbonyle.

Dans les sols contenant de fortes quantités d'oxydes de fer et d'aluminium fins,  $\text{Cu}^{2+}$  pourrait être chimiosorbé ou occlus dans ces minéraux. L'ion peut également se trouver en substitution dans la cavité octaédrique des phyllosilicates ou occlus dans des carbonates.

C'est la forme  $\text{Cu}^{2+}$  qui est absorbée par les racines. De ce fait, une diminution du pH favorise l'absorption du Cu, car elle augmente la dissolution des minéraux, limite la complexation par la matière organique et l'adsorption. Le cuivre a un effet toxique sur les êtres vivants du sol, notamment les communautés bactériennes et fongiques.

#### **4. Origine des contaminations**

Les retombées atmosphériques sont une des causes de l'enrichissement en Cu fréquemment observé dans les sols agricoles français. A cela il faut ajouter les apports des pratiques agricoles, au travers des traitements phytosanitaire (fongicides à base de sulfate de cuivre, en particulier en viticulture et arboriculture), de la fertilisation et des épandages de lisiers contenant une grande partie du métal apporté comme complément alimentaire. Les épandages de boues d'épuration et/ou "gadoues fraîches" au cours des années 70 et 80 peuvent également être à l'origine d'une contamination locale des sols en Cu.

#### **En quelques mots...**

Les teneurs naturelles en cuivre observées dans nos différents échantillonnages sont en général inférieures à  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ . Quelques rares anomalies pédo-géochimiques mises à part, les valeurs supérieures à  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  résultent généralement soit de pratiques agricoles anciennes, au premier rang desquelles sont les traitements des vignobles et vergers à la bouillie bordelaise, soit de pollutions péri-industrielles ou péri-urbaines.

# ***Le MERCURE***

## **Avant-propos**

Le mercure présente plusieurs particularités par rapport aux autres éléments traces. Peu abondant dans la croûte terrestre et relativement difficile à doser, c'est le seul métal franchement volatil à température ambiante. Que son origine soit naturelle (volcanisme) ou anthropique (industries, incinérations), il est présent à l'état gazeux dans l'atmosphère et peut donc circuler à l'échelle de la planète pour retomber partout, loin de ses sources d'émissions.

L'analyse du mercure "total" dans le sol est prévue par la réglementation française de 1998 sur l'épandage des boues de stations d'épuration, mais cette analyse n'est pas encore normalisée. C'est pourquoi les laboratoires français ont utilisé des protocoles divers. Dans les premières années où ces laboratoires se sont lancés dans l'analyse du mercure, ils ont rencontré des difficultés techniques, d'où un grand nombre de résultats exprimés sous la forme  $< 0,10$  ou  $< 0,30$  ou  $< 0,50$  mg kg<sup>-1</sup>, avec parfois même des erreurs.

Étant donné le caractère franchement volatil des composés du mercure, un problème particulier se pose au moment du séchage des échantillons de sols, avant expédition au laboratoire d'analyse. Il ne faut pas les chauffer à plus de 40 °C si l'analyse du mercure doit être réalisée. Sinon, il y a un risque de perte par volatilisation et donc de sous-estimation de la concentration.

## **1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)**

D'après Grimaldi *et al.* (2004) "le fond (pédo-)géochimique naturel du mercure provient essentiellement des apports atmosphériques sur de longues périodes, liés au dégazage de l'écorce terrestre, l'accumulation à partir de l'altération des roches ayant une importance mineure". Cette phrase est extraite d'un article portant sur les sols de Guyane mais elle a sans doute une portée très générale.

Contribution atmosphérique, donc, soit d'origine géologique (dégazage de l'écorce terrestre), soit d'origine anthropique, comme l'écrivent Juste *et al.* (1995) : "la teneur moyenne de 0,05 à 0,10 mg kg<sup>-1</sup> actuellement reconnue pour la plupart des sols qualifiés de non contaminés, reflète en fait assez peu la contribution géochimique naturelle, mais plutôt l'héritage d'une contamination datant de plusieurs décennies".

Il existe localement des anomalies géochimiques naturelles en mercure liées à des roches enrichies en "sulfures" (galène, blende), par exemple dans les zones de minéralisations hydrothermales du pourtour du Massif central ou des zones faillées ou volcaniques de ce massif. Un exemple est fourni par le secteur de La Châtre (sud de l'Indre) où 31 valeurs supérieures à 0,25 mg kg<sup>-1</sup> ont été mesurées dans des sols développés dans des roches métamorphiques et sédimentaires minéralisées (maximum observé : 1,37 mg kg<sup>-1</sup>).

Dans le territoire métropolitain français, les dépassements de seuils en Hg sont pour autant très rarement dus à une cause pédo-géochimique, mais plutôt à une pollution d'origine anthropique.

## **2. Teneurs totales dans les sols**

### **2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)**

Selon les valeurs extraites de la base de données ANADEME (**Tableau 7**) 90 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à l'épandage des boues présentent des teneurs en mercure inférieures ou égales à 0,11 mg kg<sup>-1</sup>.

Une étude menée sur les teneurs en Hg dans les horizons de surface des sols dans le Bassin parisien (Baize *et al.*, 2001) montre que, sur 2149 valeurs collectées, la médiane s'établit à 0,05 mg kg<sup>-1</sup> et que seules 45 valeurs sont supérieures à 0,30 mg kg<sup>-1</sup> mais que certaines activités

humaines urbaines ou industrielles (plus ou moins anciennes) ont contaminé localement les sols (jusqu'à  $1,36 \text{ mg kg}^{-1}$  dans cette étude).

## **2.2. Influence de la granulométrie**

Le mercure est le seul métal étudié pour lequel il n'apparaît aucune relation statistique entre concentration totale et teneur en argile (**Annexe 11, Tableaux E et F**).

## **2.3. Corrélations avec d'autres variables**

Aucune corrélation n'a été reconnue avec d'autres variables (données agro-pédologiques, teneurs en autres métaux), ce qui correspond bien au fait que les retombées atmosphériques sont les principales sources de mercure dans les sols actuels.

## **3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité**

Les quantités de mercure en solution sont extrêmement faibles, probablement constituées de  $\text{Hg}^{2+}$  et de  $\text{HgCl}_2$ . Le métal peut être réduit en  $\text{Hg}^0$  et se volatiliser. L'adsorption de  $\text{Hg}^{2+}$  est forte et peut se faire sur de nombreux composés, notamment les argiles et les oxydes de fer ;  $\text{Hg}^{2+}$  est également complexé par la matière organique. En dessous de  $\text{pH} = 5,5$ ,  $\text{HgCl}_2$  est l'espèce dominante, qui est fortement retenue par la matière organique. Le mercure peut également être méthylé par l'action des microorganismes, le méthyl-mercure s'associant probablement aux acides fulviques.

De façon générale, la disponibilité de Hg pour les plantes est faible. Le métal s'accumule dans les racines, qui agissent comme une barrière pour la translocation vers les parties aériennes. De ce fait, la teneur en mercure dans ces dernières est beaucoup dépendante de la volatilisation du métal et de son absorption foliaire.

## **4. Origine des contaminations**

Les horizons superficiels des sols agricoles français présentent souvent un enrichissement en mercure par rapport aux horizons sous-jacents.

Celui-ci peut être la conséquence des retombées des émissions dans l'atmosphère de diverses activités industrielles. L'enrichissement peut résulter de l'usage, par le passé, de certains produits phytosanitaires à base de Hg (fongicides, désinfectants des semences). Les engrais contiennent souvent plus de Hg que le sol et peuvent donc provoquer, à moyen ou long terme, une augmentation des teneurs du sol. Des épandages de boues d'épuration et/ou de "gadoues fraîches" (dans les années 1960 à 80, avant la mise en place d'une réglementation stricte) ont pu conduire à une contamination locale des sols par le mercure.

**En quelques mots...** En dehors des très rares zones d'anomalies naturelles d'origine géochimique, toute valeur supérieure à  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$  en France peut être considérée comme suspecte de contamination ou de pollution par une ou plusieurs activités humaines.

## *Le NICKEL*

### Avertissement

Rappelons que les analyses du nickel après mise en solution par l'eau régale (teneurs "pseudo-totales") donnent généralement des valeurs inférieures à celles obtenues après mise en solution par l'association acide fluorhydrique + acide perchlorique (HF + HClO<sub>4</sub>), dites "teneurs totales".

### 1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)

Compte tenu de sa faible toxicité, le seuil de 50 mg kg<sup>-1</sup> fixé pour le Ni peut être considéré comme trop sévère. Celui-ci est hérité de norme NFU 44-041.

En France, cinq catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en nickel dans les sols, supérieures au seuil réglementaire de 50 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 1.1. Sols directement développés dans des roches riches en nickel.

Le nickel est présent à fortes concentrations dans les roches ferro-magnésiennes car il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires silicatés des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (**péridots, pyroxènes**) et dans les minéraux secondaires de type **serpentines** où il se substitue partiellement au fer ou au magnésium (**Tableau C**). Si Cr et Ni sont souvent très abondants ensemble dans certaines roches et matériaux parentaux, les minéraux porteurs ne sont pas toujours les mêmes.

Rappelons que les riches minerais de nickel de Nouvelle Calédonie correspondent à des sols ferrallitiques développés à partir de roches ultrabasiques (péridotites, serpentinites). Les sols contiennent de 3 à 7 % de nickel alors que la serpentinite originelle n'en contient que 0,25 %.

**Tableau C : exemples de fortes anomalies naturelles liées à des roches nickelifères :**

| sols issus de | lieu                   | valeurs mesurées<br>mg kg <sup>-1</sup> | référence des travaux     |
|---------------|------------------------|---|---------------------------|
| basaltes      | Cantal (Saint Thomas)  | 214 (roche)                             | Soubrand (2004)           |
| basaltes      | Monts du Lyonnais      | 106 – 114 – 433 et<br>1033              | CA 69, non publié         |
| basaltes      | Ile de la Réunion      | 1037 – 444 - 560                        | Doelsch (2002)            |
| serpentinite  | Massif central         | 1587 (roche, par<br>fusion alcaline)    | Caillaud (2003)           |
| serpentinite  | Davos (Suisse)         | 176 à 2113 (13<br>valeurs)              | Gasser et al. (1995)      |
| amphibolite   | La Châtre (Indre)      | 457                                     | Baize et Tomassone (2003) |
| ultrabasite   | Châteaumeillant (Cher) | 2077                                    | Baize (site web)          |

## **1.2. Sols développés dans des formations superficielles contenant des minéraux nickelifères**

Un cas désormais bien connu est celui des sols de l'Ain et de la Haute Savoie développés dans des moraines alpines. Les matériaux morainiques quaternaires de l'ancien glacier du Rhône contiennent en abondance des minéraux provenant de "roches vertes" (basiques et ultrabasiques) plus ou moins altérés. C'est pourquoi les sols encore peu différenciés qui s'y développent montrent une forte charge en nickel ( $> 50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) et en chrome alors qu'ils sont pauvres en fer et de texture moyenne.

Initialement soulevé par la Chambre d'Agriculture de l'Ain dès 1989 ce problème a été étudié ensuite en détail dans le Pays de Gex par Buatier (1994). Cette même situation avait été également observée par les auteurs suisses dans le canton de Genève (Célarin *et al.*, 1989).

Un autre cas est celui d'alluvions contenant des débris de basaltes, identifié dans le département du Puy de Dôme, mais pouvant être observé ailleurs.

## **1.3. Sols argileux, plus ou moins décarbonatés, riches en fer, issus de calcaires jurassiques**

Tous les sols argileux, rougeâtres, développés à partir de calcaires jurassiques semblent susceptibles d'excéder le seuil de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , qu'il s'agisse de sols anciens entièrement décarbonatés ("terres d'Aubues" des Plateaux de Basse Bourgogne, sols d'argiles à chailles du Plateau nivernais, sols acides du Jura) ou de sols caillouteux encore calcaires (Berry, Charentes, Lorraine, Bourgogne).

## **1.4. Sols argileux et très riches en fer issus de roches minéralisées**

Le cas le mieux étudié est celui des sols résiduels développés à partir de l'altération des calcaires sinémuriens fortement minéralisés par tout un cortège d'éléments traces associés au fer et au manganèse. Ces sols sont localisés au nord et au nord-est du Morvan, dans les départements de l'Yonne et de la Côte d'Or (Baize et Chrétien, 1994) (Cf. solum Vault-de-Lugny – **Tableau 9**). Dans le même secteur, d'autres roches sédimentaires (et les sols qui en dérivent) ont été également enrichies en nickel (marnes du Carixien, par exemple).

## **1.5. Sols calcaires développés directement à partir de calcaires jurassiques**

Un tel cas a été observé dans la région de Ruffec (Charente) où des sols minces, graveleux, encore calcaires, développés à partir de calcaires bathoniens et calloviens présentent des teneurs en nickel comprises entre 50 et  $70 \text{ mg kg}^{-1}$ . Un autre cas similaire a été signalé au sud de Melle (Deux Sèvres) où les teneurs en nickel de sols calcaires sur calcaires bajociens ou bathoniens excèdent 9 fois le seuil de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  sur 22 sites analysés.

## **2. Teneurs totales dans les sols**

### **2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)**

Selon la base de données des analyses de sol ANADEME (**Tableau 7**) 65 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à l'épandage de boues présentent des teneurs en nickel comprises entre 9,1 et  $28,7 \text{ mg kg}^{-1}$ . 15 % des valeurs mesurées sont comprises entre 28,7 et  $41,8 \text{ mg kg}^{-1}$  et 10 % sont  $> 41,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . Le seuil de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  est dépassé dans 659 cas sur les 11 000 recensés.

### **2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F)**

Il existe une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une grande quantité de nickel d'origine naturelle.

Dans le cas (très courant) des sols où les taux d'argile (et de fer) vont croissant avec la profondeur (Néoluvisols, luvisols, planosols) les teneurs en nickel croissent donc parallèlement (cas de Vault-de-Lugny – **Tableau 9**).

### **2.3. Corrélations avec d'autres variables**

Sur différentes populations d'échantillons de sols variés, les meilleures corrélations pour le nickel sont obtenues avec le chrome, le fer, le cobalt, le cuivre. La **Figure A de l'Annexe 11** illustre la très bonne corrélation nickel / fer qui existe pour une grande majorité d'horizons de la population ASPITET 2002.

Les corrélations naturelles entre le nickel et le fer sont encore plus étroites quand on raisonne par "séries de sol" ou "famille pédo-géologique" et tous horizons confondus ([Baize, 1997](#)) :

|   |          |          |
|---|----------|----------|
| Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin parisien       | r = 0,93 | (n = 43) |
| Néoluvisols du Sénonais                               | r = 0,96 | (n = 14) |
| Sols du Pays de Gex                                   | r = 0,91 | (n = 45) |
| Solums glauconieux du Bassin parisien                 | r = 0,86 | (n = 18) |
| Solums issus d'argiles à chailles                     | r = 0,76 | (n = 24) |
| "Terres d'Aubues" des Plateaux de Bourgogne :         | r = 0,90 | (n = 41) |
| Divers solums de la région de Poitiers                | r = 0,87 | (n = 33) |
| "Sols marron" de la plate-forme sinémurienne (Auxois) | r = 0,87 | (n = 52) |

Il en va de même des corrélations entre le nickel et Cr, Cu et Zn.

### **3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité**

Dans la solution du sol, les espèces dominantes seraient, en conditions oxydante et acides  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$  et des complexes organiques. En sol neutre et alcalin,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{NiB(OH)}_4^+$  seraient les espèces les plus représentées. Ces concentrations sont contrôlées non pas par des précipités, mais par de l'adsorption, de l'adsorption sélective (complexation de surface) et de la complexation avec la matière organique.

Le nickel adsorbé de façon réversible sur le complexe argilo-humique représente généralement une proportion faible du total, sauf dans les sols sur roches riches en nickel (serpentine par exemple). Il est cependant faiblement retenu et de ce fait facilement mobilisable.

Elément sidérophile, Ni est trouvé en quantité relativement abondantes dans les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, probablement parce qu'il contracte à la surface de ces minéraux des liaisons fortes, conduisant progressivement à son occlusion en leur sein. Il semble qu'il co-précipite aussi avec les carbonates, notamment dans les environnements calcaires. La fraction du métal associée avec la matière organique est généralement faible, Ni étant plus complexés par les formes solubles de la matière organique (essentiellement les acides carboxyliques) que par les composés humiques précipités.

De tout ces processus il résulte que la solubilisation de Ni est d'autant plus importante que le pH est bas.

Les teneurs en nickel dans les plantes sont relativement faibles, et bien entendu variables selon l'espèce, la variété et l'organe. La comparaison des teneurs dans le végétal à celles dans le sol conduit à considérer que le métal est généralement peu phyto-disponible. Les teneurs sont généralement plus élevées dans les racines que dans parties aériennes, à l'exception des légumineuses pour lequel il s'avère être un oligo-élément essentiel dans le cycle de l'azote au sein de la plante.



#### 4. Origine des contaminations

Les sols agricoles français ne montrent pas de contamination diffuse en Ni, contrairement à ce qui est observé pour nombre d'autres ETM. Les concentrations de ce métal dans les engrais et les amendements sont généralement inférieures à celles dans les sols et Ni n'est pas utilisé comme pesticide. De ce fait, l'agriculture ne conduit pas à la contamination des sols. De même, les teneurs dans les boues de station d'épuration des eaux sont en moyenne proches des teneurs dans les sols.

#### En quelques mots...

Pour toutes les populations de sols étudiées dans le cadre de divers programmes, le nickel accompagne étroitement le chrome et le fer, et se trouve donc, en conséquence, fortement corrélé à l'argile, au cuivre et au cobalt. Il semble tout à fait indifférent aux matières organiques.

Aucune de nos études en zones rurales ne nous a permis de déceler des sols contaminés par du nickel d'origine humaine. Toutes les anomalies fortes observées sont naturelles, correspondant soit à l'existence de matériaux parentaux riches en minéraux nickelifères soit à des minéralisations de roches sédimentaires, transmises aux sols.

La valeur seuil du nickel dans les sols ayant été établie trop bas au regard de la situation nationale ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), les techniciens des Chambres d'Agriculture ou des bureaux d'études sont souvent confrontés à des teneurs naturelles en nickel excédant ce seuil et pouvant nécessiter la demande d'une dérogation. Dès que la teneur en argile de l'échantillon excède 35 % ou dès que la teneur en fer total dépasse 4 %, il y a une forte probabilité de dépasser ce seuil (**Figure A Annexe 11**).

## ***Le PLOMB***

### **1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)**

La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg kg<sup>-1</sup> (17 à 20 mg kg<sup>-1</sup> dans la croûte continentale supérieure). Différents auteurs proposent des valeurs moyennes pour différentes roches :

|          |      |                       |    |
|----------|------|-----------------------|----|
| Gabbro   | 1,9  | Schistes              | 23 |
| Andésite | 8,3  | Grès                  | 10 |
| Granites | 22,7 | Calcaires et dolomies | 71 |
| Basaltes | 4    |                       |    |

Le plomb a une forte affinité avec les matières organiques, c'est pourquoi il s'avère plus abondant dans les roches contenant du carbone (schistes bitumineux, schistes noirs pyriteux, schistes graphiteux).

En France, quatre catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en plomb dans les sols, supérieures au seuil réglementaire de 100 mg kg<sup>-1</sup>.

#### **1.1. Minéralisations généralisées : gîtes stratiformes sédimentaires**

Le cas le mieux étudié est celui des sols résiduels développés à partir de l'altération des calcaires sinémuriens fortement minéralisés par tout un cortège d'éléments traces associés au fer et au manganèse. Ces sols sont localisés au nord et au nord-est du Morvan, dans les départements de l'Yonne et de la Côte d'Or (Baize et Chrétien, 1994) (solum Vault-de-Lugny – **Tableau 9**). Dans le même secteur, d'autres roches sédimentaires (et les sols qui en dérivent) ont été également enrichies en plomb (marnes du Carixien, par exemple).

Un autre exemple est celui des "sols limoneux associés aux roches liasiques silicifiées" du Morvan septentrional (Baize, 1997) pour lesquels les teneurs totales en Pb sont comprises entre 68 et 3 000 mg kg<sup>-1</sup> (médiane 350).

#### **1.2. Minéralisations localisées de roches sédimentaires ou métamorphiques**

Un bon exemple est celui fourni par une anomalie géochimique en Pb et Zn d'un petit secteur situé à proximité du hameau de Montmarçon (région de La Châtre). Cette anomalie touche des micaschistes mais est en liaison avec la présence de filons de graphite (forme particulière de carbone minéral), cf. tableau ci-dessous:

**Tableau D : Sols issus de micaschistes au sud de la feuille La Châtre. Teneurs totales en ETM, Fe et Mn des horizons de surface labourés**

Les 5 échantillons marqués d'un astérisque ont été prélevés à proximité de l'anomalie géochimique de Montmarçon

| <i>mg kg<sup>-1</sup></i> | <b>Cd</b> | <b>Cr</b>   | <b>Cu</b>   | <b>Ni</b>   | <b>Pb</b>   | <b>Zn</b>    | <b>Fe %</b>  | <b>Mn</b>   |             |
|---------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| <b>X 1</b>                | 0,34      | 33,2        | 35,3        | 18,0        | 29,7        | 123,9        | 2,64         | 1479        |             |
| <b>X 2</b>                | 0,32      | 58,9        | 50,8        | 26,3        | 41,8        | 205,0        | 3,6          | 973         |             |
| <b>X 3</b>                | 0,41      | 57,8        | 147,4       | 27,0        | 238,0       | 293,6        | 4,16         | 2238        |             |
| <b>X 4</b>                | 0,29      | 58,9        | 39,1        | 22,6        | 67,6        | 239,6        | 3,01         | 938         |             |
| <b>X 5</b>                | *         | 0,38        | 58,2        | 56,4        | 31,7        | <b>284</b>   | <b>169,0</b> | 3,00        | 1552        |
| <b>X 6</b>                | *         | 0,35        | 55,3        | 51,4        | 33,8        | <b>1750</b>  | <b>137,8</b> | 3,01        | 2201        |
| <b>X 7</b>                | *         | 0,3         | 63,1        | 34,4        | 16,8        | <b>66,5</b>  | <b>127,8</b> | 2,69        | 991         |
| <b>X 8</b>                | *         | 0,46        | 40,9        | 31,0        | 25,0        | <b>52,0</b>  | <b>239,5</b> | 3,77        | 1694        |
| <b>X 9</b>                | *         | 0,71        | 62,4        | 38,5        | 42,0        | <b>126,5</b> | <b>305,8</b> | 4,27        | 2226        |
| <b>X 10</b>               |           | 0,49        | 47,0        | 17,9        | 35,9        | 39,3         | 212,0        | 3,87        | 2063        |
| <b>X 11</b>               |           | 0,49        | 52,6        | 35,0        | 34,6        | 53,3         | 207,2        | 3,92        | 2593        |
| <b>X 12</b>               |           | 0,96        | 43,6        | 39,2        | 37,9        | 79,9         | 287,6        | 3,76        | 2063        |
| <b>X 14</b>               |           | 0,18        | 41,1        | 25,4        | 23,2        | 207          | 129,8        | 2,26        | 1166        |
| <b>X 16</b>               |           | 0,39        | 66,2        | 46,9        | 38,9        | 70,9         | 220,8        | 3,77        | 1224        |
| <b>X 17</b>               |           | 0,26        | 60,9        | 45,2        | 39,2        | 51,7         | 192,3        | 3,59        | 1208        |
| médiane                   |           | <b>0,42</b> | <b>53,3</b> | <b>46,3</b> | <b>30,2</b> | <b>210,5</b> | <b>206,1</b> | <b>3,42</b> | <b>1641</b> |

### **1.3. Formations superficielles contenant des débris de minerai de plomb**

Un bon exemple est fourni par les sols développés dans les alluvions de la Liepvrette et du Giessen, deux petites rivières descendant des Vosges, sur le territoire de la commune de Châtenois (Bas Rhin). On se trouve à seulement quelques kilomètres en aval de deux zones minières où le plomb et beaucoup d'autres métaux ont été activement exploités. Sur quelques dizaines d'hectares, les teneurs en plomb varient largement dans les horizons de surface, de 70 à 1182 mg kg<sup>-1</sup> selon le point de prélèvement.

### **1.4. Paléosols ferrallitiques au sud de Poitiers ("terres rouges du Poitou")**

Ces sols très anciens, probablement formés à partir des résidus d'altération de calcaires jurassiques, présentent une couleur rouge témoignant de leur richesse en fer et une grande abondance de graviers noirs ferrugineux. Tous les horizons de ces sols montrent de fortes anomalies en plusieurs ETM et notamment en plomb (toutes valeurs proches de ou supérieures à 100 mg kg<sup>-1</sup>, pouvant atteindre 220 mg kg<sup>-1</sup>).

## **2. Teneurs totales dans les sols**

### **2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)**

Selon la base de données d'analyses de sol ANADEME (Tableau 7) 80 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à l'épandage des boues présentent des teneurs en plomb comprises entre 15,6 et 43,8 mg kg<sup>-1</sup>. 10 % des valeurs mesurées sont supérieures à 43,8 mg kg<sup>-1</sup> et seulement 1% excèdent le seuil réglementaire fixé à 100 mg kg<sup>-1</sup>. Une bonne part de ces valeurs correspondent à des contaminations par voie atmosphérique dans des zones péri-urbaines ou péri-industrielles.

Sous forêt comme sous agriculture, l'horizon de surface humifère est généralement l'horizon le plus riche en Pb au sein d'un même solum. Mais, en cas d'anomalie pédogéochimique naturelle, cela n'est plus vrai (Cf. solum Vault de Lugny, **Tableau 9**).

## **2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F)**

Il existe une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une plus grande quantité de plomb quelle que soit son origine. Inversement, les horizons sableux sont ceux qui contiennent le moins de plomb naturel.

Mais une telle corrélation n'existe pas généralement au sein d'un même solum à forte différenciation texturale. Dans un tel cas, les horizons profonds sont les plus argileux mais montrent des teneurs en plomb inférieures à ce qui est dosé en surface.

## **2.3. Corrélations avec d'autres variables**

Le plomb fait partie des métaux dont le stock naturel est souvent fortement augmenté dans l'horizon de surface par les contaminations diffuses, au même titre que le cadmium ou le mercure. C'est pourquoi, lorsqu'on travaille sur de grandes populations de sols variés, il est mal corrélé (ou pas du tout) avec le fer, le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc. Certains sols très riches en plomb le sont également souvent en Cd, Zn, As, etc. Ces grosses anomalies sont liées à des minéralisations par tout un cortège de sulfures.

Pour certaines "séries de sol" de la région Nord-Pas de Calais, il apparaît de bonnes relations naturelles entre le plomb et le fer total ou le plomb et l'aluminium total (Sterckeman *et al.*, 2002).

## **3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité**

La concentration du métal dans la solution du sol est extrêmement faible en regard de la teneur de la phase solide. Les espèces présentes en solution sont  $Pb^{2+}$ ,  $PbOH^+$  et des complexes organo-métalliques dont la proportion est faible en milieu acide et nettement plus forte pour les pH élevés.

La concentration des espèces solubles serait régulée par (1) la précipitation de certains sels de plomb, (2) l'adsorption d'échange et spécifique et/ou (3) la formation de complexes stables avec la matière organique.

En sol calcaire,  $PbCO_3$  précipiterait, alors qu'en sol non carbonaté, les teneurs en solution seraient régulées par la formation de  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $Pb_4O(PO_4)_2$  ou  $Pb_5(PO_4)_3OH$ , selon le pH.

La matière organique et les argiles semblent jouer un rôle prédominant dans l'adsorption du Pb. Celui-ci semble par ailleurs s'adsorber de manière spécifique sur les oxydes de fer et plus encore sur ceux de manganèse.

Enfin, il a été montré que Pb est, juste après Cu, l'ETM qui montre la plus grande affinité pour les substances humiques avec lesquelles il forme des complexes stables, éventuellement solubles. La capacité de complexation des acides humiques et fulviques est due à leurs groupements fonctionnels oxygénés, tels les groupements carboxyle, hydroxyle, carbonyle.

Le plomb du sol est peu mobile et peu disponible pour les végétaux. Il s'accumule surtout dans les racines où, dans certains cas, il précipite sous forme de phosphate. Globalement, la teneur en Pb dans les plantes augmente avec celle dans le sol, le pH de ce dernier ayant un effet faible sur les quantités prélevées.

#### 4. Origine des contaminations

Il existe une contamination généralisée de la partie superficielle des sols par le plomb en France.

Les activités d'extraction et de métallurgie du plomb dans toute l'Europe ont contribué, depuis le moyen âge, voire l'antiquité, à une contamination diffuse via les retombées atmosphériques. La contamination atmosphérique a fortement augmenté au XX<sup>ème</sup> siècle avec l'usage de carburants automobiles contenant du plomb.

L'arsenate de plomb, actuellement proscrit, a également été utilisé comme insecticide dans les vergers et est responsable de certaines contaminations localisées des sols. Les épandages de boues d'épuration et/ou de "gadoues fraîches" (dans les années 1960 à 80, avant la mise en place d'une réglementation stricte) ont pu être à l'origine de contaminations locales en Pb. Les sols des zones urbaines, notamment des jardins potagers, sont souvent fortement contaminés par du plomb d'origine diverses : retombées des poussières des combustions et des émissions de diverses usines, épandage de cendres de charbon ou de matériaux divers, aspersion d'insecticides...

#### En quelques mots...

Le plomb est généralement plus abondant dans les horizons de surface humifères que dans les horizons plus profonds. Ce fait a peut-être une cause naturelle mais il est largement renforcé par toutes les contaminations anthropiques qui atteignent le sol par sa surface depuis plus de 2000 ans et qui, en règle très générale, restent dans l'horizon de surface. Aucun emplacement d'Europe occidentale ou des USA ne peut être considéré comme exempt d'influence de plomb anthropique.

Le plomb est considéré par tous les auteurs comme **très peu mobile** et **très peu phytodisponible**. Il faut signaler cependant l'**exception** notable des **podzols** pour lesquels le processus naturel de transfert de composés organo-métalliques (Fe-MO ou Al-MO) depuis la surface du sol vers les horizons profonds d'accumulation (horizons BPh) s'applique aussi au plomb et à d'autres métaux anthropiques (Delas, 1966 ; Semlali, 2000 ; Quilici, 2003).

## *Le ZINC*

### **1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)**

Le zinc est présent le plus souvent sous forme de sulfure (blende) dans des filons hydrothermaux et des gîtes stratiformes imprégnant des roches sédimentaires où il se trouve associé au plomb, au fer et au cuivre (association blende, pyrite, galène, chalcopryrite).

En France, quatre catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en zinc dans les sols, supérieures au seuil réglementaire de 300 mg kg<sup>-1</sup>.

#### **1.1. Minéralisations généralisées : gîtes stratiformes sédimentaires**

Le cas le mieux étudié est celui des sols résiduels développés à partir de l'altération des calcaires sinémuriens fortement minéralisés par tout un cortège d'éléments traces associés au fer et au manganèse. Ces sols sont localisés au nord et au nord-est du Morvan, dans les départements de l'Yonne et de la Côte d'Or (Baize et Chrétien, 1994) (Cf. solum Vault-de-Lugny – **Tableau 9**). Dans le même secteur, d'autres roches sédimentaires (et les sols qui en dérivent) ont été également enrichies en plomb (marnes du Carixien, par exemple). De telles situations sont fréquentes en bordures du Massif central et particulièrement dans des zones de failles.

#### **1.2. Minéralisations localisées de roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques**

Un exemple est fourni par une anomalie géochimique en Pb et Zn d'un petit secteur situé à proximité du hameau de Montmarçon (région de La Châtre). Cette anomalie touche des micaschistes mais est en liaison avec la présence de filons de graphite (forme particulière de carbone minéral) (cf. **Tableau C** fiche plomb). Une seule teneur totale en zinc excède cependant 300 mg kg<sup>-1</sup>.

Un autre exemple est celui des "sols limoneux associés aux roches liasiques silicifiées" du Morvan septentrional (Baize, 1997) pour lesquels les teneurs totales en zinc dépassent assez souvent 300 mg kg<sup>-1</sup>.

#### **1.3. Sols argileux, décarbonatés, issus de calcaires jurassiques dans le Jura**

Une douzaine de sols situés sur le "premier plateau du Jura" montrent de fortes anomalies en zinc (teneurs totales comprises entre 316 et 1100 mg kg<sup>-1</sup>) associées d'ailleurs à des anomalies en cadmium (Cd compris entre 0,8 et 6,1 mg kg<sup>-1</sup>). L'origine de ces anomalies serait à rechercher dans la composition particulière des calcaires calloviens (faciès "dalle nacrée").

#### **1.4. Paléosols ferrallitiques au sud de Poitiers ("terres rouges du Poitou")**

Ces sols très anciens, probablement formés à partir des résidus d'altération de calcaires jurassiques, présentent une couleur rouge témoignant de leur richesse en fer et une grande abondance de graviers noirs ferrugineux. Tous les horizons de ces sols montrent de fortes anomalies en plusieurs ETM et notamment en zinc (valeurs supérieures à 500 mg kg<sup>-1</sup> pouvant atteindre 1500 mg kg<sup>-1</sup>).

## 2. Teneurs totales dans les sols

### 2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)

Selon la base ANADEME (Tableau 7) 80 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes aux épandages de boues présentent des teneurs en zinc comprises entre 31,1 et 102,0 mg kg<sup>-1</sup>. 10 % des valeurs mesurées sont supérieures à 102,0 mg kg<sup>-1</sup> et seulement 0,7% excèdent le seuil réglementaire fixé à 300 mg kg<sup>-1</sup>. Une bonne part de ces valeurs correspondent à des contaminations par voie atmosphérique dans des zones péri-urbaines ou péri-industrielles.

### 2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F)

Au vu des deux tableaux on note une corrélation positive directe avec la finesse de la granulométrie. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une plus grande quantité de zinc d'origine naturelle.

Dans le cas (très courant) des sols où les taux d'argile (et de fer) vont croissant avec la profondeur (Néoluvisols, luvisols, planosols), les teneurs en zinc croissent parallèlement.

### 2.3. Corrélations avec d'autres variables

Sur différentes populations d'échantillons de sols divers, les meilleures corrélations pour le zinc sont obtenues avec le cadmium et le plomb. Zn semble en revanche assez mal corrélé à Cr, Ni, Co, Fe. De même sur une grande population d'échantillons issus de matériaux parentaux et de sols très divers, le coefficient de corrélation entre Zn et la teneur en argile est faible. Idem pour la corrélation avec le taux de matière organique. Mais les fortes corrélations constatées avec Cd et Pb sont très influencées par certaines familles de sols ("terres noires" et "sols marron" de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne ; "terres rouges du Poitou") qui sont très chargées à la fois en Zn, Pb et Cd. L'influence de contaminations diffuses des horizons de surface conjointement par ces trois métaux n'est pas à exclure non plus.

Les corrélations naturelles entre le zinc et le fer sont bien plus étroites quand on raisonne par "séries de sol" ou "famille pédo-géologique" et tous horizons confondus (Baize, 1997) :

|   |          |            |
|---|----------|------------|
| Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin parisien   | r = 0,83 | (nb = 43)  |
| Néoluvisols du Sénonais                           | r = 0,95 | (nb = 14)  |
| Calcosols de marnes carixiennes                   | r = 0,66 | (nb = 15)  |
| Sols du Pays de Gex                               | r = 0,90 | (n = 45)   |
| Solums glauconieux du Bassin parisien             | r = 0,90 | (nb = 18)  |
| Solums d'argiles à chailles                       | r = 0,77 | (nb = 24)  |
| Sols limono-argileux de Beauce                    | r = 0,76 | (nb = 127) |
| "Terres d'Aubues" des Plateaux de Bourgogne :     | r = 0,52 | (nb = 65)  |
| Sols des départements du Nord et du Pas de Calais | r = 0,68 | (nb = 758) |

Il en va de même des corrélations entre le zinc et Cr, Ni et Cu.

## 3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité

Dans la solution du sol, il semble que l'espèce Zn<sup>2+</sup> prédomine, accompagnée notamment de ZnSO<sub>4</sub>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub> et ZnHPO<sub>4</sub>. Cependant, Zn peut aussi être présent en solution en association avec des molécules organiques, en proportions variables, pouvant être importantes. Les acides fulviques forment des chélates avec le zinc, solubles dans une large gamme de pH. Les acides humiques forment également des complexes - des humates - avec le zinc, dont la solubilité augmente avec le pH et qui flocculent en présence d'électrolytes.

La concentration de Zn dans la solution du sol est régulée par des processus de précipitation et d'adsorption. Nombreux sont les composés minéraux du zinc qui peuvent précipiter dans les sols : hydroxydes, oxydes de Zn ou de Fe et Zn, carbonates, phosphates, silicates... Des fulvates et humates de zinc sont également susceptibles de précipiter. Dans la plupart de ces réactions, le pH joue un rôle important : Il est considéré que l'activité de  $Zn^{2+}$  dans la solution du sol est globalement proportionnelle au carré de celle des protons. L'adsorption sur la phase solide du sol est également un processus qui régule la concentration du Zn en solution. Favorisée par l'augmentation du pH, elle se fait essentiellement sur les argiles, les oxy-hydroxydes et la matière organique. L'adsorption est souvent difficile à distinguer des processus de précipitations, voire de piégeage dans les feuillets des argiles.

Appliquée à une vaste série d'horizons de surface diversement contaminés, la dilution isotopique a montré qu'en moyenne 33 % du Zn était isotopiquement échangeable, c'est-à-dire susceptible de passer en solution (contre 66 % du Cd). Du fait des nombreuses réactions de précipitation et d'adsorption, le zinc est un élément modérément mobile, nettement moins que Cd mais plus que Pb. Par ailleurs, sa mobilité est accrue par les complexes solubles qu'il forme avec la matière organique.

Les plantes absorbent de façon prédominante la forme  $Zn^{2+}$  et tout les facteurs limitant l'activité de l'ion dans la solution du sol s'opposeront à son prélèvement par les racines : faible teneur totale, pH basique, forte teneur en adsorbants (matière organique, oxy-hydroxydes de fer, argiles). Ajoutons que la présence de différents éléments (P, Fe, Cu, N, Ca) peut réduire la phyto-disponibilité de Zn.

#### **4. Origine des contaminations**

Les horizons superficiels des sols agricoles français montrent très souvent un enrichissement en Zn dû à des contaminations humaines diverses. Parmi elles, on compte les retombées atmosphériques provenant notamment des combustions des différents combustibles fossiles, ainsi que des émissions de la métallurgie des métaux non ferreux. Les pratiques agricoles sont elles-mêmes à l'origine d'apport de Zn, que ce soit au travers de la fertilisation (apport de Zn comme oligo-élément, par exemple), des traitements phytosanitaires ou des épandages de lisiers contenant une partie du métal ajouté à l'alimentation animale. Les épandages de boues d'épuration des eaux et/ou de "gadoues fraîches" (dans les années 1960 à 80, avant la mise en place d'une réglementation stricte) ont également constitué une cause de contamination locale des sols.

#### **En quelques mots...**

Le seuil réglementaire du zinc ayant été placé haut, rares sont les situations où les teneurs naturelles excèdent ce seuil de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ . Les demandes de dérogations seront donc probablement fort rares et très localisées dans l'espace.



## Annexe 2 - Concentrations en éléments en traces métalliques dans quelques plantes cultivées

Denis Baize  
Jacques Béraud

### 1. Conversions matière fraîche / matière sèche

Quels que soient la plante et l'organe récoltés, la formule générale pour passer d'une concentration exprimée par rapport à la matière fraîche (ou matière brute, *CMF*) à une concentration exprimée par rapport à la matière sèche (séchée à 105°C, *CMS*) est la suivante :

$$CMS = \frac{CMF \times 100}{(100 - HUM)} \text{ avec } HUM : \text{ humidité exprimée en } \%$$

En ce qui concerne le grain de blé, pour passer d'une concentration exprimée par rapport à la matière fraîche à une concentration exprimée par rapport à la matière sèche il faut tabler sur une humidité moyenne des grains de 16 % si cette humidité n'a pas été mesurée effectivement à chaque fois.

Donc :

- multiplier la concentration par 0,84 donne la concentration par rapport à la matière fraîche
- multiplier la concentration dans la matière fraîche par 1,1905 donne la concentration par rapport à la matière sèche

### 2. Gammes de valeurs d'ETM mesurées dans le grain de blé tendre

**Tableau A : teneurs mesurées dans le grain de blé tendre, dans le cadre du programme QUASAR, en mg kg<sup>-1</sup> de matière sèche (Analyses réalisées à l'INRA-USRAVE, Bordeaux. Pour Pb, de nombreuses mesures sont sous le seuil de détection.)**

|  | Cadmium      | Cuivre   | Chrome      | Nickel      | Plomb       | Zinc | Thallium    | Mercure | Magnésium |
|--|--------------|----------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|---------|-----------|
| Nombre de mesures                                  | 470          | 367      | 343         | 365         | 299         | 464  | 204         | 201     | 264       |
| dont > seuil quantification                        | 458          | 365      | 235         | 352         | 98          | 464  | 2           | 201     | 264       |
| seuil quantification                               | 0,01 ou 0,02 | variable | 0,04 à 0,10 | 0,03 à 0,10 | 0,07 à 0,20 |      | 0,07 à 0,10 |         |           |
| Minimum  | < seuil q.   | 1,01     | < seuil q.  | < seuil q.  | < seuil q.  | 7,0  | < seuil q.  | 0,092   | 0,55      |
| Maximum  | 0,50         | 9,01     | 1,81        | 2,9         | 2,13        | 98,7 | 0,09        | 6,35    | 2,67      |
| 1er décile   | 0,023        | 2,0      | < seuil q.  | 0,10        | < seuil q.  | 12,0 | < seuil q.  |         | 0,73      |
| médiane  | 0,045        | 3,5      | 0,08        | 0,235       | < seuil q.  | 15,5 | < seuil q.  | 0,805   | 0,826     |
| 9ème décile  | 0,09         | 5,3      | 0,33        | 0,99        | 0,31        | 25,6 | < seuil q.  |         | 1,07      |
| moyenne  |              | 3,6      |             |             |             | 17,5 |             | 0,926   | 0,862     |
| valeurs recommandées par le CSHPF - France         | 0,115        |          |             |             | 0,50        |      |             | 30      |           |
| valeur maximales selon le règlement UE 8 mars 2001 | 0,23         |          |             |             | 0,23        |      |             |         |           |

**Tableau B : concentrations en Cd dans le grain de blé tendre d'après les données de dix études, en mg kg<sup>-1</sup> de matière sèche (\* nombre d'échantillons dont la teneur excède la concentration recommandée par le CSHPF)**

| Pays              | F (1)        | F (2)        | F (3)        | F (4)        | F (5)      | F (6)        | UK (7)       | USA (8)    | CH (9)       | S (10)       |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|
| Moyenne           | 0,053        | 0,048        | 0,069        | 0,058        | 0,042      | 0,046        | 0,038        | 0,055      | 0,050        | 0,051        |
| Minimum           | 0,015        | 0,021        | 0,010        | 0,015        | 0,024      | 0,020        | 0,004        |            | 0,008        | 0,009        |
| 1er décile        | 0,026        | 0,028        |              |              |            |              |              |            |              |              |
| <b>Médiane</b>    | <b>0,044</b> | <b>0,046</b> | <b>0,065</b> | <b>0,041</b> |            | <b>0,042</b> | <b>0,034</b> |            | <b>0,044</b> | <b>0,043</b> |
| 9e décile         | 0,102        | 0,073        |              |              |            |              |              |            |              |              |
| Maximum           | 0,169        | 0,138        | 0,182        | 0,146        | 0,238      | 0,149        | 0,310        |            | 0,275        | 0,246        |
| <b>Nb échant.</b> | <b>128</b>   | <b>75</b>    | <b>37</b>    | <b>11</b>    | <b>766</b> | <b>56</b>    | <b>393</b>   | <b>400</b> | <b>152</b>   | <b>197</b>   |
|                   | <b>6*</b>    | <b>1*</b>    | <b>5*</b>    | <b>2*</b>    | <b>26*</b> | <b>1*</b>    | <b>8*</b>    |            |              | <b>3*</b>    |

- (1) Programme Quasar 1998 – (Baize *et al.*, 2003)  
 (2) Enquête ADEME-Arvalis, année 1998 – (Barrier-Guillot *et al.*, 2003)  
 (3) Communication personnelle H. Messenger (Chambre d'Agriculture de Charente Maritime, 1997-2002)  
 (4) Mench *et al.*, 1997  
 (5) DGCCRF, 1989  
 (6) Programme GESSOL – (Baize et Tomassone, 2003)  
 (7) Chaudri *et al.*, 1995 - année 1993  
 (8) Hyde *et al.* 1979  
 (9) Quinche, 1995 - Suisse romande (variété Arina)  
 (10) Eriksson et Söderstöm, 1996 - sud de la Suède - année 1992

### 3. Valeurs maximales autorisées en ETM dans l'alimentation humaine et animale

**Tableau C : teneurs maximales autorisées en Pb et Cd dans les denrées végétales à destination humaine, d'après le règlement CE 466/2001 du 8 mars 2001, en mg kg<sup>-1</sup> de matière fraîche.**

| Types de produits                             | Plomb | Cadmium |
|---|-------|---------|
| Son, germe, grain de blé et riz               | 0,2   | 0,2     |
| Autres céréales                               | 0,2   | 0,1     |
| Légumineuses et légumes à cosse               | 0,2   | 0,2     |
| Légumes feuilles (chou, salade,...)           | 0,3   | 0,2     |
| Légumes tiges (céleri,...)                    | 0,1   | 0,1     |
| Légumes racines (pomme de terre, carotte,...) | 0,1   | 0,1     |
| Champignons                                   | 0,3   | 0,2     |
| Fruits  | 0,1   | 0,05    |
| Baies et petits fruits                        | 0,2   | 0,05    |

**Tableau D : teneurs maximales autorisées dans l'alimentation animale en Pb, Hg, Cd, selon l'arrêté du 12 janvier 2001, en mg kg<sup>-1</sup> de matière fraîche**

| Types de produits                     | Plomb | Mercure | Cadmium |
|---------------------------------------|-------|---------|---------|
| Matières premières pour animaux       | 10    | 0,1     | 1       |
| A base animaux                        |       |         | 2       |
| A base animaux marins                 |       | 0,5     |         |
| sauf :                                |       |         |         |
| Fourrages verts                       | 40    |         |         |
| Phosphates                            | 30    |         | 10      |
| Levures                               | 5     |         |         |
| Aliments complets                     | 5     |         | 0,5     |
| Aliments complémentaires non minéraux | 10    | 125     | 0,5     |
| Aliments complémentaires minéraux     | 30    | 2000    | 5       |

#### 4. Autres sources de données

Des données complémentaires peuvent être trouvées dans :

- ADEME. 2003. Teneurs des plantes à vocation alimentaire en éléments traces (ET) suite à l'épandage de déchets organiques. Auteurs : Pinet C., Lecomte J., Vimont V. et Auburtin G. [http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/res\\_plantes.pdf](http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/res_plantes.pdf)
- dans Tremel-Schaub et Feix (2005).

Jacques Béraud  
Denis Baize

**Ci-dessous la synthèse en quelques mots-clés**

**Vous trouverez en fin d'annexe une fiche vierge que nous vous engageons à utiliser et à nous renvoyer pour permettre de mettre à jour la base d'information.**

**1.**

|   |  |
|---|--|
| <b>Titre</b> : « Utilisation agricole des boues de station d'épuration sur un certain type de sol de Moselle »<br>8 p   |  |
| <b>Date</b> : février 1989  | <b>Auteur</b> : SUAD Moselle (Mission de Valorisation Agricole des Boues)  |
| <b>ETM</b> : Nickel   |  |
| <b>Petites régions agricoles</b> : Plateau lorrain nord et Warndt   | <b>Echelle</b> : Département   |
| <b>Géologie</b> : calcaires coquilliers du Muschelkalk (Trias)  | <b>Pédologie</b> : sols argilo-calcaires et sols limono-argileux acides ("terres blanches") liés au Muschelkalk, |
| <b>Méthode utilisée</b> : ce courrier attire l'attention des autorités sur la fréquence des teneurs naturelles en Ni > 50 mg kg <sup>-1</sup> dans les sols argilo-calcaires issus des calcaires du Muschelkalk |  |
| <b>Conclusion</b> : Il faudrait modifier la norme NF U 44-041 ou accorder une dérogation.   |  |

**2.**

|   |   |
|---|---|
| <b>Titre</b> : « La teneur des sols agricoles de l'Ain en éléments-traces – Le problème particulier de la teneur en nickel » 26p.   |   |
| <b>Date</b> : Octobre 1989  | <b>Auteur</b> : Chambre d'Agriculture de l'Ain  |
| <b>ETM</b> : Nickel   |   |
| <b>Petites régions agricoles</b> : Bugey, Pays de Gex   | <b>Echelle</b> : Département  |
| <b>Géologie</b> : dépassements des seuils de l'ancienne norme NFU 44-041, constatés sur des calcaires de l'ère secondaire (région karstique du Bugey), dépôts fluvio-glaciaires (Bugey et Pays de Gex), et zones d'alluvions fines. Analogies observées avec des situations de la Haute-Savoie. | <b>Pédologie</b> : sols plutôt riches en matière organique, de pH neutres et de textures limono-sableuses ou équilibrées. |
| <b>Méthode utilisée</b> : bibliographie. Comparaison des teneurs en ETM de plantes (maïs, soja) prélevées sur des parcelles avec boues / sans boues.  |   |
| <b>Conclusion</b> : proposition d'une approche pragmatique de décalage des seuils Ni, en fonction du type de sol (essentiellement de leur granulométrie).<br>Dérogation accordée.   |   |

**3.**

|  |  |
|--|--|
| <b>Titre</b> : « Caractérisation et analyse de la mobilité et de la biodisponibilité du nickel dans les sols agricoles – Le cas du Pays de Gex (Ain) » 180p. |  |
| <b>Date</b> : 1994   | <b>Auteur</b> : Chambre d'Agriculture de l'Ain |
| <b>ETM</b> : Nickel  |  |
| <b>Petite région naturelle</b> : Pays de Gex (prolongement du Plateau molassique suisse)   | <b>Echelle</b> : Petite région naturelle       |

|  |  |
|--|--|
| <b>Géologie</b> : dépôts morainiques et dépôts fluvioglaciers (mollasses)  | <b>Pédologie</b> : sols peu évolués, de pH neutres, et de textures limono-sableuses ou équilibrées |
| <b>Méthode utilisée</b> : bibliographie. Étude approfondie ayant donné lieu à une publication ADEME. Répartition horizontale et verticale des teneurs en ETM sur trois parcelles avec boues / sans boues. Fractionnement granulométrique. Corrélations avec autres ETM. Effet d'un enrichissement artificiel du sol en Ni. Effet de l'acidification d'un sol. Extractabilité de Ni à l'aide de différents réactifs (HF, HCl, DTPA, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ). Concentration des teneurs en ETM dans les cultures (maïs). |  |
| <b>Conclusion</b> : pas de contamination anthropique. Peu de Ni extrait par les réactifs d'extraction partielle, donc faible mobilité. Lien avec des débris de roches métamorphiques (serpentes, garniérites). Très faible biodisponibilité. Pas d'effet d'une baisse de pH ou d'un apport de boue sur la mobilité.<br>Dérégulation accordée.  |  |

#### 4.

|   |  |
|---|--|
| <b>Titre</b> : « Rapport sur des sols destinés à l'épandage agricole de boues d'épuration – Ville de Varzy » 25 p.  |  |
| <b>Date</b> : novembre 1998   | <b>Auteur</b> : INRA Orléans à la demande de la Mairie de Varzy (Nièvre)   |
| <b>ETM</b> : Nickel et cadmium (localement)   |  |
| <b>Petite région naturelle</b> : Bourgogne nivernaise   | <b>Echelle</b> : locale, environs de Varzy et Clamecy  |
| <b>Géologie</b> : calcaires du Callovien et du Bathonien et argiles à chailles  | <b>Pédologie</b> : sols issus d'argiles à chailles, sols peu épais non ou peu calcaires sur substrats calcaires et sol colluvial de vallon |
| <b>Méthode utilisée</b> : analyses totales (y compris du fer) d'échantillons de sols et d'un substrat calcaire, corrélations ETM / fer ou ETM / ETM – Référence à des études déjà réalisées dans la région (sud de l'Yonne) sur les mêmes sols et substrats.  |  |
| <b>Conclusion</b> : Les fréquentes teneurs en nickel > 50 mg kg <sup>-1</sup> sont naturelles et correspondent à des sols à la fois argileux et riches en fer. La grosse anomalie locale en cadmium est liée à des roches calcaires anormales en ce métal et à une accumulation dans le sol du vallon.<br>Suite donnée à cette étude : inconnue ! |  |

#### 5.

|   |   |
|---|---|
| <b>Titre</b> : « Dossier de demande dérogation pour le dossier de déclaration d'épandage des boues de la station d'épuration du SIVOM de Layrisse » 38p.  |   |
| <b>Date</b> : janvier 1999  | <b>Auteur</b> : Conseil Général de Haute-Garonne, Laboratoire Départemental de l'Eau, Mission de Valorisation Agricole des Boues  |
| <b>ETM</b> : Nickel   |   |
| <b>Petite région naturelle</b> : vallées pyrénéennes, à l'articulation entre Haute-Chaîne et Zone Nord-Pyrénéenne   | <b>Echelle</b> : plan d'épandage en déclaration   |
| <b>Géologie</b> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Haute-Chaîne : terrains primaires sédimentaires et métamorphiques (ordovicien à carbonifère) ; intrusions granitiques</li> <li>- zone Nord-Pyrénéenne : terrains secondaires métamorphisés</li> <li>- formations de vallées, moraines glaciaires et fluviales</li> </ul> | <b>Pédologie</b> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- sols des montagnes schisteuses = peu évolués au sommet, plus profonds au bas des versants : sols bruns</li> <li>- sols des vallées = sols alluviaux limono-caillouteux, humifères en surface, tendance acide</li> </ul> |

|   |
|---|
| <p><b>Méthode utilisée</b> : Origine Naturelle : bibliographie. Enquête minéralogique : histoire minière, sondages BRGM. Repérage de minéraux nickellifères dans ces sondages. Accumulation [Ni] dans les sédiments de rivière le long d'un ruisseau de montagne.</p> <p>Mobilité : extraction de Ni EDTA et DTPA. Prélèvement de 2 fois 3 sites (maïs /blé /sous-bois et maïs/maïs/sous-bois), chacun à deux profondeurs différentes. Comparaison verticale (profondeur) et horizontale (occupation du sol)</p> <p>Biodisponibilité : prélèvements de plantes et comparaison des teneurs en Ni. Deux parcelles étudiées selon anomalie en Ni ou non.</p> |
| <p><b>Conclusion</b> : Origine naturelle du Ni, dégradation des sulfures de filons minéralisés en amont.</p> <p>Mobilité très faible du Ni. Extractibilité EDTA ou DTPA 3,6% maxi.</p> <p>Biodisponibilité faible.</p> <p>Dérogation accordée</p>   |

## 6.

|   |   |
|---|---|
| <b>Titre</b> : « Caractérisation de la biodisponibilité du nickel dans les sols du Jurassique inférieur et du Trias en région Lorraine » 37p.   |   |
| <b>Date</b> : 2000  | <b>Auteur</b> : ENSAIA – INRA   |
| <b>ETM</b> : Nickel, et dans une moindre mesure Cu, Zn, Pb, Hg, Cd  |   |
| <b>Petite région naturelle</b> : /  | <b>Echelle</b> : Région administrative  |
| <b>Géologie</b> : étages calcaires du Jurassique inférieur et du Trias. Lotharingien, Sinémurien-Hettangien, Domérien inférieur, Carixien, Lettenkohle inférieur et Muschelkalk moyen supérieur.  | <b>Pédologie</b> : sols argilo-calcaires, textures sablo-limoneuse à argileuse. Teneurs en matières organiques. et CEC assez élevées. |
| <b>Méthode utilisée</b> : bibliographie, notamment deux études portant sur de petites régions naturelles en Lorraine (Etchevarria <i>et al.</i> , 1999, 2000). Etude de la biodisponibilité du Ni par les cinétiques d'échange isotopiques. Extractibilité DTPA. Corrélations Ni-Cr. Outils statistiques de corrélation entre extractibilité et différents paramètres.  |   |
| <b>Conclusion</b> : origine géochimique pour Ni. Origine mixte pour Zn, Cd, Pb, Cu. Ni présent majoritairement dans des oxydes mixtes de Fe. Effet pH déterminant sur la mobilité. Biodisponibilité dépend du pH et non de la teneur totale en Ni. Absence de risque pour l'épandage des boues, à condition que le pH ne soit pas inférieur à 5,5. Recommandation de l'utilisation de l'extractant DTPA, et proposition d'une valeur seuil. |   |
| Pas de dérogation générale sur la Lorraine : position du CSHPF  |   |

## 7.

|   |   |
|---|---|
| <b>Titre</b> : « Rapport sur les teneurs en nickel dans des sols à Ruffec » 8 p   |   |
| <b>Date</b> : août 2000   | <b>Auteur</b> : INRA Orléans à la demande de la Chambre d'Agriculture de Charente   |
| <b>ETM</b> : Nickel   |   |
| <b>Petite région agricole</b> : Angoumois-Ruffécois   | <b>Echelle</b> : locale, environs de Ruffec   |
| <b>Géologie</b> : calcaires jaunâtres du Callovien et argiles rouges à silex  | <b>Pédologie</b> : sols minces, calcaires issus de calcaires jurassiques et sols acides développés dans des argiles à silex |
| <b>Méthode utilisée</b> : analyses totales (y compris du fer) d'échantillons de sols et de substrats calcaires, corrélations ETM / fer; analyses de grains de blés  |   |
| <b>Conclusion</b> : Anomalies naturelles en nickel dans les sols calcaires (et également en cadmium mais valeurs inférieures au seuil réglementaire). Origine : les calcaires jurassiques eux-mêmes. Les teneurs en Ni dans les grains de blés sont basses, pas de risque de phyto-disponibilité. |   |
| Suite donnée à cette étude : inconnue !   |   |

## 8.

|   |  |
|---|--|
| <b>Titre</b> : « Recyclage agricole des boues de la station d'épuration de Grézieu le Marché. Dossier de demande de dérogation. »12p  |  |
| <b>Date</b> : mai 2001  | <b>Auteur (s)</b> : Chambre d'Agriculture du Rhône               |
| <b>ETM</b> : Mercure Hg   |  |
| <b>Petite région naturelle</b> : Monts du Lyonnais. Vallée de la Brévenne.  | <b>Echelle</b> : une station d'épuration, 750 EH                 |
| <b>Géologie</b> : Gneiss (ordovicien) et Basaltes (dévonien supérieur)  | <b>Pédologie</b> : sols bruns superficiels (alocrisols typiques) |
| <b>Méthode utilisée</b> : Origine naturelle : bibliographie minière. Allusion à la toponymie locale (villages ou lieux –dits à consonance minière) ; reprise des résultats d'une reconnaissance du BRGM à Grézieu le Marché, mettant en évidence la présence de phases porteuses d'éléments métalliques.<br>Mobilité: extraction du mercure des échantillons de sol au DTPA et à l'EDTA.<br>Biodisponibilité: comparaison des teneurs en Hg de 2 échantillons d'herbe poussant l'une sur basalte, l'autre sur gneiss. |  |
| <b>Conclusion</b> : Conclusion: La présence de Hg dans les sols est probablement d'origine naturelle. La dérogation est demandée, pour des sols à pH > 6.   |  |

## 9.

|  |  |
|--|--|
| <b>Titre</b> : « Recyclage agricole des boues de la station d'épuration du syndicat intercommunal d'assainissement du Buvet (SIAB). Lentilly-Fleurieux sur l'Arbresle. Etude de la mobilité et de la biodisponibilité du nickel du sol. Dossier de demande de dérogation. »18p   |  |
| <b>Date</b> : septembre 2001   | <b>Auteur (s)</b> : Chambre d'Agriculture du Rhône               |
| <b>ETM</b> : Nickel  |  |
| <b>Petite région naturelle</b> : Monts du Lyonnais, plateau dominant la vallée de la Brévenne  | <b>Echelle</b> : une station d'épuration, 10 000 EH              |
| <b>Géologie</b> : Gneiss (ordovicien) et Basaltes (dévonien supérieur)   | <b>Pédologie</b> : sols bruns superficiels (alocrisols typiques) |
| <b>Méthode utilisée</b> : Origine naturelle : bibliographie minière. Allusion à la toponymie locale (villages ou lieux –dits à consonance minière) ; reprise des résultats d'une reconnaissance du BRGM datant de 1979, et mettant en évidence la présence de phases porteuses, notamment des minéraux blende, pyrite, chalcoppyrite, barytine, riches en éléments métalliques ; reprise des résultats du BRGM sur les teneurs en éléments métalliques des minéraux et roches récoltés dans la zone.<br>Mobilité : extraction du nickel des échantillons de sol au DTPA et à l'EDTA. Calcul du pourcentage de nickel extractible.<br>Biodisponibilité : comparaison des teneurs en Ni de blés poussant sur différentes parcelles (zone des roches mères gneiss et zone basaltes). Protocole QUASAR. Comparaison également des minéralomasses, et des coefficients d'exportation du Ni. |  |
| <b>Conclusion</b> : Le dépassement de seuil du Ni est d'origine naturelle. Mobilité et phytodisponibilité du nickel ont paru faibles.<br>L'étude envisage la possibilité d'une dérogation, concernant des boues chaulées, sur des sols non hydromorphes à pH supérieur à 5, pour des cultures non accumulatrices, céréales, maïs ou colza. Un suivi particulier est recommandé pour les zones basaltiques.<br>A noter, dans la zone basaltique, marquée par les plus gros dépassements de seuil, que pour le sol $Ni_{DTPA} > 5 \text{ mg.kg}^{-1}$ , et que les teneurs en Ni dans 3 lots de grains de blé sur 8 sont $> 2 \text{ mg.kg}^{-1}$ .  |  |

## 10.

|   |  |
|---|--|
| <b>Titre</b> : « Demande de dérogation pour le dossier d'autorisation d'épandage des boues de la station d'épuration de Cahors » 30p. |  |
| <b>Date</b> : février 2002  | <b>Auteur</b> : Chambre d'Agriculture du Lot                                     |
| <b>ETM</b> : Nickel   |  |
| <b>Petites régions naturelles</b> : variées - Causses calcaires du Quercy à l'Est, Bouriane à l'Ouest.                                | <b>Echelle</b> : plan d'épandage autorisation de Cahors 1/5 à 1/4 du département |

|  |  |
|--|--|
| <p><b>Géologie</b> : quatre unités géomorphologiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1. les Grands Causses, plateaux calcaires ondulés : karstiques, Jurassique moyen (Bajocien, Bathonien)</li> <li>- 2. les plateaux marno-calcaires très découpés : Kimméridgien supérieur</li> <li>- 3. les collines et plateaux à placage acide, formés de dépôts érosifs du Massif Central : dépôts acides du tertiaire (Eocène, Oligocène)</li> <li>- 4. la Bouriane, plateaux et collines sur calcaire dur : Jurassique supérieur (Portlandien), Crétacé supérieur</li> </ul>                               | <p><b>Pédologie</b> : en rapport à la géologie :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1. sols caillouteux superficiels</li> <li>- 2. sols calcaires, caillouteux superficiels, pentes</li> <li>- 3. sols acides de couleur rougeâtre</li> <li>- 4. sols caillouteux calcaires, superficiels</li> </ul> |
| <p><b>Méthode utilisée</b> : Mobilité : prélèvements de sols, à une profondeur. Comparaison de Ni total et de Ni extractible EDTA. 10 sites sélectionnés, 8 sites pour des sols avec une anomalie Ni (<math>50 &lt; [Ni] &lt; 70</math>) et 2 sites sans anomalie. Sur chaque site, un couple de parcelles : cultivée (céréales ou prairies), non cultivée (sous-bois). Corrélations Ni / teneur en argile.<br/>Biodisponibilité : prélèvements de plantes (maïs prairie). Comparaison de Ni total. 6 sites sélectionnés, 3 maïs et 3 prairies (à chaque fois deux sites avec anomalie en Ni et un site sans).</p> |  |
| <p><b>Conclusion</b> : [Ni] sol correspond au fond pédo-géochimique. Mobilité faible.<br/>Pas de différence de biodisponibilité Ni pour les sols des parcelles anormales / non anormales, cultivées / non cultivées.<br/>Dérogation accordée.</p>  |  |

## 11.

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Titre</b> : « Dossier de déclaration de la station d'épuration du SIVOM de Châtillon sur Seine » 105p. dont 9p. sur la dérogation</p>   |  |
| <p><b>Date</b> : juin 2002</p>  | <p><b>Auteur</b> : SEDE Environnement / Agence de Beaune</p> |
| <p><b>ETM</b> : Cd, Cr, Ni Pb et Zn</p>   |  |
| <p><b>Petite région naturelle</b> : Châtillonnais</p>   | <p><b>Echelle</b> : plan d'épandage en déclaration</p>       |
| <p><b>Géologie</b> : Jurassique moyen : marnes de Bouix et calcaires de Grigny au Nord (Callovien, Oxfordien), plateau calcaire au Sud (Bathonien)</p>  | <p><b>Pédologie</b> : rendzines, sols bruns calciques</p>    |
| <p><b>Méthode utilisée</b> : Etude des coefficients de corrélation entre ETM, CEC, argile et Fer. 24 analyses de sol (1998 et 2002). Droites de régression. Pour chaque point de prélèvement, si la corrélation est correcte l'anomalie est déclarée 'naturelle', sinon 'artificielle'<br/>Mobilité, biodisponibilité : bibliographie. Reprise des résultats de l'étude Bourgogne Franche-Comté :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- aucune relation mise en évidence entre teneur en ETM des blés et épandage de boues</li> <li>- aucun lien mis en évidence entre teneur en ETM des blés et teneur en ETM des sols</li> <li>- transfert des ETM facilité dans les sols à faible pH et/ou mal aérés</li> </ul> |  |
| <p><b>Conclusion</b> : Points avec une bonne corrélation entre ETM : anomalie d'origine naturelle.<br/>Mobilité et biodisponibilité acquises par bibliographie.<br/>Dérogation accordée</p>   |  |

## 12.

|  |   |
|--|---|
| <p><b>Titre</b> : « Caractérisation de la biodisponibilité du Nickel dans les sols de Haute-Savoie » 21p</p> |   |
| <p><b>Date</b> : février 2004</p>  | <p><b>Auteur (s)</b> : Laboratoire Sols et Environnement de l'ENSAIA, sur une commande de la MISE 74 (DDAF, DDE, DDASS)</p>                   |
| <p><b>ETM</b> : Nickel<br/>allusion au cours de l'étude à des dépassements de Cr et Co</p>                   |   |
| <p><b>Petite région naturelle</b> : plusieurs petite régions</p>   | <p><b>Echelle</b> : ensemble du département de la Haute-Savoie – 8 zones de prélèvement – 40 échantillons – recherche de représentativité</p> |



|   |  |
|---|--|
| <b>Géologie</b> : formations géologiques glaciaires, molasses du quaternaire  | <b>Pédologie</b> : échantillonnage large, représentatif du département |
| <p><b>Méthode utilisée</b> : Etude de la biodisponibilité.<br/> Sur les 40 échantillons : analyses totales, caractérisation physico-chimique des sols, extraction du Ni par DTPA. Sur un sous-ensemble représentatif de 25 échantillons, cinétiques d'échange isotopique du Ni.<br/> Traitement statistique des données sur le sous-ensemble de 25 échantillons : ACP entre les résultats des cinétiques d'échange et les propriétés physico-chimiques du sol.</p>  |  |
| <p><b>Conclusion</b> : La teneur en Ni total est corrélée à celle du Cr et du Co. La biodisponibilité du Ni, approchée par l'extraction DTPA et confirmée par les cinétiques d'échange isotopique, n'est pas corrélée à la teneur en Ni total, mais au pH du sol.<br/> L'étude débouche sur une proposition de démarche :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- sol à pH &gt; 7, dérogation accordée systématiquement pour un dépassement de seuil en Ni</li> <li>- sol à pH compris entre 5 et 7, extraction DTPA obligatoire</li> </ul> <p>si <math>Ni_{DTPA} &lt; 5 \text{ mg.kg}^{-1}</math>, dérogation accordée<br/> si <math>Ni_{DTPA} &gt; 5 \text{ mg.kg}^{-1}</math>, dérogation refusée</p> <p>Cette proposition a été reprise par la MISE, et présentée en CDH. La MISE propose un suivi particulier pour les parcelles de référence à pH compris entre 5 et 7 et où la dérogation est accordée.</p> |  |

Les auteurs du guide ont eu connaissance des études suivantes, sans pouvoir les récupérer et donc les analyser :

- CA 58 (bureau de Cosne sur Loire) pour le plan d'épandage de la ville de Clamecy avec de très nombreuses analyses de sols qui excédaient les seuils du décret "boue" pour Ni et Cd,
- Ville de Pontarlier (25), sur des anomalies importantes en Cd,
- ACEA, plans d'épandage de Bozouls et de Roquefort sur Soulzon (12),
- SEDE, plan d'épandage de Marvejols (48),
- CA 87, plan d'épandage International Papers.

Ainsi, si parmi les lecteurs du guide, certains ont en leur possession ces études et peuvent les diffuser, les auteurs examineront les dossiers afin d'intégrer dans une prochaine version les méthodes, les données et les résultats obtenus.

#### FICHE TYPE (à remplir pour faire remonter aux auteurs les nouvelles études)

|                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| <b>Titre</b> :                   |                     |
| <b>Date</b> :                    | <b>Auteur (s)</b> : |
| <b>ETM</b> :                     |                     |
| <b>Petite région naturelle</b> : | <b>Echelle</b> :    |
| <b>Géologie</b> :                | <b>Pédologie</b> :  |
| <b>Méthode utilisée</b> :        |                     |
| <b>Conclusion</b> :              |                     |

Denis Baize

Cette annexe donne une liste de roches ou de minéraux qui doivent attirer l'attention lors de l'étude des documents géologiques. Ils sont en effet indicateurs d'une probable anomalie naturelle pédo-géogène.

Les définitions sont tirées du Dictionnaire de Géologie de Foucault et Raoult (1995) et ont été complétés par J. Barbier, BRGM.

### 1. Roches

|   |   |   |
|---|---|---|
| Amphibolites  | ⇒ | Roches métamorphiques contenant beaucoup d'amphiboles.  |
| Andésites   | ⇒ | Roches magmatiques effusives de couleurs claires, comportant des feldspaths plagioclases et des minéraux ferromagnésiens (biotite, hornblende ou pyroxènes).  |
| Basaltes  | ⇒ | Roches magmatiques effusives (laves volcaniques) de teintes sombres, très communes, comportant des feldspaths plagioclases et des pyroxènes, accompagnés, dans certains cas, d'olivine.               |
| Basanites   | ⇒ | Roches magmatiques effusives (laves volcaniques) de teintes sombres contenant des minéraux ferromagnésiens (augite, hornblendes, olivine et parfois biotite), proches des basaltes et associés à eux. |
| Calcaires ferrugineux et calcaires à oolithes ferrugineuses | ⇒ | Faciès particuliers de calcaires durs, riches en fer sous diverses formes. Il existe une forte probabilité d'excès de Ni et de Cr dans les sols qui en sont issus.                                    |
| Dunite  | ⇒ | Péridotite contenant plus de 90 % d'olivine   |
| Gabbros   | ⇒ | Roches magmatiques plutoniques grenues, composées principalement de feldspaths plagioclases et de pyroxènes, secondairement de hornblende, d'olivine, de biotite.                                     |
| Kersantite  | ⇒ | Roche magmatique filonienne caractérisée par l'abondance du mica noir et/ou d'amphibole brune. Composition chimique globale pouvant aller jusqu'à celle des basaltes voire des roches ultrabasiques.  |
| Labradorites  | ⇒ | Roches magmatiques effusives (laves volcaniques) de teintes pas très foncées, suite à la faible abondance des minéraux ferromagnésiens, parfois appelées "leucobasaltes".                             |
| Ophiolites  | ⇒ | Complexe de roches vertes ou de teintes foncées, associant péridotites, gabbros et basaltes dans un certain ordre.  |
| Péridotites   | ⇒ | Roches magmatiques grenues, de teintes sombres, contenant plus de 90 % de minéraux ferromagnésiens avec olivine dominante, accompagnée de pyroxènes et, parfois, de chromite.                         |
| Serpentinites   | ⇒ | Roches constituées surtout de serpentine.   |
| Ultrabasiques   | ⇒ | Qualifie des roches magmatiques riches en Fe, Mg, Ca (voir péridotites, amphibolites).  |

## 2. Minéraux

### 2.1 Termes courants

|                 |   |  |
|-----------------|---|--|
| Amphiboles      | ⇒ | Famille de silicates ferromagnésiens plus ou moins riches en Fe, Mg, Ca et Na.   |
| Augite          | ⇒ | Variété de pyroxène ferromagnésien formant des cristaux noirs.   |
| Biotite         | ⇒ | Mica noir ferromagnésien (silicate en feuillets).  |
| Blende          | ⇒ | Principal minerai de zinc (sulfure) contenant des traces de Cd.  |
| Chalcopyrite    | ⇒ | Minerai de cuivre associé au fer (sulfure).  |
| Ferromagnésiens | ⇒ | Minéraux (silicates) contenant de grandes quantités de fer et de magnésium (micas noirs, amphiboles, pyroxènes, péridots) et pouvant, de ce fait, contenir certains ETM en abondance |
| Forsterite      | ⇒ | Variété de péridot magnésien.  |
| Galène          | ⇒ | Principal minerai de plomb (sulfure).  |
| Grenats         | ⇒ | Famille de silicates, les uns alumineux, les autres calciques, plus ou moins riches en Fe, Mg, Mn, Ti, Cr.   |
| Hornblendes     | ⇒ | Famille d'amphiboles calciques.  |
| Malachite       | ⇒ | Minerai de cuivre (carbonate).   |
| Olivine         | ⇒ | Principal minéral de la famille des péridots.  |
| Péridots        | ⇒ | Famille de silicates ferromagnésiens – le nickel s'y substitue partiellement au fer et au magnésium dans les roches magmatiques basiques et ultrabasiques et dans la garniériste.    |
| Pyrite          | ⇒ | Sulfure de fer, contenant aussi des traces de Ni, Co, Cu, Ag, Au.  |
| Pyroxènes       | ⇒ | Famille de silicates ferromagnésiens - le nickel s'y substitue partiellement au fer et au magnésium dans les roches magmatiques basiques et ultrabasiques dans la garniériste.       |
| Serpentine      | ⇒ | Silicate magnésien en feuillets provenant de l'altération et/ou du métamorphisme de l'olivine et de certains pyroxènes.  |

## 2.2 Termes plus rares

|            |   |   |
|------------|---|---|
| Actinote   | ⇒ | Variété d'amphibole calcique ferromagnésienne.  |
| Augite     | ⇒ | Pyroxène ferromagnésien de couleur noire.   |
| Chromite   | ⇒ | Oxyde de chrome et de fer (à 46,5 % de chrome).   |
| Fayalite   | ⇒ | Variété de péridot (pôle ferrifère).  |
| Garniérite | ⇒ | Variété de serpentine nickélifère.  |
| Ouvarovite | ⇒ | Variété de grenat calcique riche en chrome, que l'on trouve dans certaines serpentinites. |
| Sphalérite | ⇒ | Synonyme de blende = principal minerai de zinc.   |
| Trémolite  | ⇒ | Variété d'amphibole calcique magnésienne.   |

## **3. Autres termes**

|              |   |  |
|--------------|---|--|
| Gîte         | ⇒ | Lieu où on rencontre des masses minérales comportant un ou plusieurs métaux susceptibles d'être exploités.                         |
| Indice       | ⇒ | Présence d'un minerai observée en un point permettant d'envisager que ce minerai puisse être en plus grande abondance à proximité. |
| Métallotecte | ⇒ | Structure géologique ayant facilité la concentration de minerais métalliques.  |
| Stratiformes | ⇒ | Qualifie des gîtes ou des indices métallifères formant des lentilles allongées.  |

Antonio Bispo  
Denis Baize

## 1. Préambule

Quelques précisions :

1. Ce qui est appelé "prélèvements de sols" dans la réglementation française sur l'épandage des boues est en réalité le prélèvement de **l'horizon de surface labouré** (horizon L) et lui seul ; il ne faut donc pas "mordre" sur l'horizon sous-jacent. Il faut prélever uniquement cet horizon de surface labouré, que son épaisseur fasse 25, 28 ou 30 cm. Evidemment, on peut être amené à prélever volontairement d'autres horizons situés plus en profondeur : c'est notamment le cas des **études pédologiques classiques** (cf. annexes 10 et 11). (Baize, 1995)
2. Certains sols dont l'horizon de surface ne dépasse pas les seuils "sols" en ETM peuvent montrer des teneurs largement supérieures à ces seuils dans leurs horizons profonds.
3. Suite au passage répété d'outils aratoires (plusieurs fois par an) cet **horizon L peut être considéré comme homogène** sur toute son épaisseur en ce qui concerne les teneurs en ETM. En d'autres termes, un prélèvement entre 0 et 20 cm est généralement représentatif de l'horizon L dans son ensemble. Cela est moins vrai sous prairies permanentes (labourées tous les 10 ans) ou dans le cas de cultures sans labours.
4. Selon la réglementation française sur l'épandage des boues d'épuration, les prélèvements ne caractérisent pas une parcelle mais **un cercle de 15 m de diamètre**, choisi comme représentatif "d'une partie d'une unité culturale homogène du point de vue pédologique" (Voir ci-dessous)
5. Les analyses des ETM, comme toutes celles faites à des fins agronomiques ou de caractérisation pédologique, **sont faites sur la "terre fine"** < 2 mm, séchée à l'air.

## 2. Prélèvement de sol selon la réglementation française sur l'épandage agricole des boues d'épuration

La réglementation en vigueur sur l'épandage agricole des boues impose un suivi des ETM du sol dans le temps. L'Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles, prévoit dans son Annexe V les méthodes de préparation, d'échantillonnage et d'analyse des sols.

Ainsi, il est dit que : « *Les prélèvements de sol doivent être effectués dans un rayon de 7,50 mètres autour du point de référence<sup>8</sup> repéré par ses coordonnées Lambert, à raison de 16 prélèvements élémentaires pris au hasard dans le cercle ainsi dessiné :*

- *de préférence en fin de culture et avant le labour précédant la mise en place de la suivante ;*
- *avant un nouvel épandage éventuel de boues ;*

---

<sup>8</sup> Le point de référence est défini comme étant représentatif d'une zone homogène. Celle-ci représente une partie d'une unité culturale (parcelle ou groupe de parcelles exploitées suivant un système unique de rotation de cultures par un seul exploitant) homogène d'un point de vue pédologique, inférieure à 20 ha.

- en observant de toute façon un délai suffisant après un apport de matières fertilisantes pour permettre leur intégration correcte au sol ;
- et à même époque de l'année que la première analyse.

*Les modalités d'exécution des prélèvements élémentaires et de constitution et conditionnement des échantillons sont conformes à la norme NF X 31 100. »*

### **3. Norme AFNOR X31 100**

La norme X31 100 explique notamment comment doivent être réalisés :

- les 16 échantillons élémentaires, notamment en évitant de prélever les points bas (ex : fossés, bordures de haies), les points hauts (dessus de buttes), les points où ont été entreposés des tas de fumier ou d'amendements, les points où ont séjourné des animaux, les points d'affleurements de la roche sous-jacente....
- l'échantillon global (composite des 16 échantillons élémentaires), par étalement des différents prélèvements élémentaires, réunis au préalable dans un seau ou un sac en plastique solide et propre, sur une surface plane, dure, lisse, sèche, propre et inerte ou dans un bac plastique de dimension suffisante, afin de les homogénéiser de façon efficace à l'aide d'une petite pelle à fond plat ou autre outil adéquat. Au cours de l'homogénéisation les mottes doivent être émietées. Pour les sols caillouteux, il convient de peser au préalable l'ensemble des prélèvements puis de trier et d'écarter les éléments grossiers (de taille supérieure à 2 cm), puis de les peser séparément afin d'en évaluer le pourcentage en masse de l'échantillon (indication à fournir avec l'échantillon ainsi que la nature des éléments grossiers). Ces éléments doivent être rejetés ensuite.
- la préparation (par sous échantillonnage ou par quartage) et la conservation de l'échantillon pour laboratoire.

Les études sur les ETM dans les Chambres d'Agriculture sont souvent liées à l'épandage des boues. En conséquence, c'est en règle générale ce protocole d'échantillonnage des sols (cercle de 15 m de diamètre, et norme NF X 31 100) qui est suivi.

### **4. Normes ISO complémentaires**

Par rapport à cette norme française X31-100 (1992), une série de normes internationales ISO (publiées entre 2002 et 2003) est venue compléter les procédures d'échantillonnage des sols. Il s'agit notamment des normes :

- ISO 10381-1 : Lignes directrices pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.  
Celle-ci présente notamment en fonction des objectifs de la campagne d'échantillonnage (ex : paramètres chimiques ou physiques, sol agricole ou sol pollué, source diffuse ou ponctuelle, contamination homogène ou hétérogène), des informations préliminaires et de la connaissance du site, un arbre de décision pour choisir le(s) modèle(s) d'échantillonnage adapté(s). Cette norme présente également les méthodes de conservation recommandées pour les échantillons prélevés.
- ISO 10381-2 : Lignes directrices concernant les techniques d'échantillonnage.  
Celle-ci présente notamment en fonction des objectifs de la campagne d'échantillonnage (ex : paramètres chimiques ou physiques, sol agricole ou sol pollué, source diffuse ou ponctuelle, contamination homogène ou hétérogène, profondeur d'investigation), des informations préliminaires et de la connaissance du site, le matériel nécessaire et adapté à la campagne d'échantillonnage et les conteneurs adaptés à la collecte des échantillons, en fonction des paramètres à analyser. Cette norme présente également les précautions à

prendre en compte pour éviter les contaminations liées au matériel d'échantillonnage ainsi que les contaminations croisées liées aux différents échantillons de sol prélevés.

- ISO 10381-4 : Lignes directrices sur les procédures d'investigation des sites naturels, quasi-naturels et cultivés.

Cette norme présente notamment le nombre souhaitable d'échantillons composites dont on doit disposer en fonction de la surface à échantillonner.

### **5. Norme ISO 19258, 2004**

Finalement, et puisque le but final de ces demandes de dérogation est la détermination d'une valeur de fond pédogéochimique, il faut signaler la publication récente de la norme internationale ISO 19258 (2004) dont l'intitulé est "Qualité du sol — Lignes directrices pour la détermination des valeurs de bruit de fond". Cette norme présente des lignes directrices concernant les principes et les principales méthodes employés pour la détermination des valeurs de bruit de fond naturelles ou habituelles des substances inorganiques et organiques dans les sols. Elle fournit également des lignes directrices en matière de stratégies d'échantillonnage et de traitement des données, et identifie des méthodes d'échantillonnage et d'analyse. En revanche, elle ne donne pas de lignes directrices concernant la détermination des valeurs de bruit de fond pour les eaux souterraines et les sédiments. Ainsi, cette norme présente :

- une série de définitions liées à la détermination des valeurs de bruit de fond,
- les objectifs et les démarches techniques,
- les paramètres à mesurer et leur méthode de mesure,
- les méthodes d'échantillonnage,
- les traitements et la présentation des données,
- l'exploitation des données et leur qualité

## Annexe 6 - Echantillonnage des plantes

Denis Baize  
Jacques Béraud  
Thibault Sterckeman

Contributions de :  
*Sébastien Beauvallet, CA 28 ;*  
*Alain Marchant, CA 14 ;*  
*Patrick Soing, CTIFL Balandran ;*

### 1. Principe

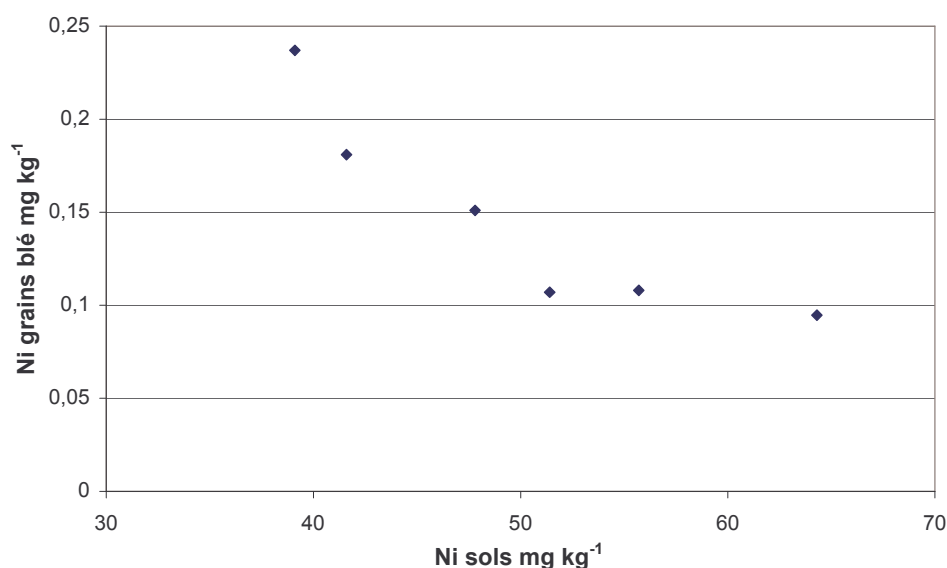
Une méthode simple et pédagogique pour prouver la non disponibilité des ETM du sol est de **comparer** les teneurs en ETM des plantes cultivées sur la **parcelle dont le sol est anormalique** à celles d'une culture identique (même variété, même itinéraire de culture, même stade phénologique) cultivées sur une (ou plusieurs) **parcelle(s) voisine(s) dont le sol n'est pas anormalique** qui va servir de **parcelle de référence**.

Deux cas peuvent alors se présenter :

- les organes végétaux récoltés dans la parcelle anormalique montrent des teneurs en ETM du **même ordre de grandeur** que ceux récoltés dans la (les) parcelle(s) non anormalique(s). L'absence de risque de phytodisponibilité est ainsi démontré.
- les organes récoltés dans la parcelle anormalique montrent des teneurs **nettement supérieures** à celles des organes récoltés sur la parcelle de référence. L'absence de risque ne peut alors pas être démontrée.

Dans le cas de Ruffec (**Figure A**), les teneurs en Ni les plus fortes dans les grains correspondent aux sols les plus pauvres en ce métal. Il ne semble pas y avoir de danger particulier de phytodisponibilité dans ce cas.

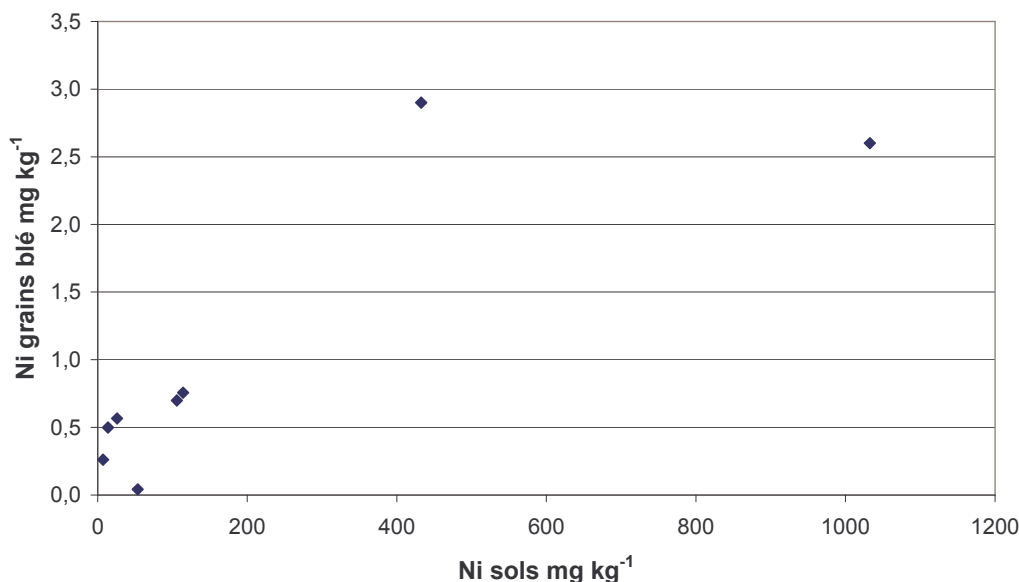
**Figure A : Six sites de la région de Ruffec (Charente). Relation entre Ni dosé dans les grains de blé et Ni dosé dans le sol.**





Dans le cas de Fleurieux sur l'Arbresle (**Figure B**), à deux sols extrêmement "riches" en nickel correspondent deux teneurs élevées en ce même métal dans les grains de blé. Une phytodisponibilité importante ne peut donc être exclue.

**Figure B : Huit sites de la région de Fleurieux sur l'Arbresle (4 sols issu de gneiss et 4 sols issu de basaltes). Relation entre Ni dosé dans les grains de blé et Ni dosé dans le sol.**



Cette démarche passe par un **échantillonnage** de plantes représentatif des parcelles concernées. L'expertise des Chambres d'Agriculture (CA 28, CA 14) et des Instituts Techniques (CTIFL) a été mise à contribution pour les protocoles de prélèvement proposés ci-dessous, et adaptés aux grandes cultures, prairies, arboriculture, vigne et maraîchage.

Pour chaque type de culture, deux options sont envisageables :

- soit un prélèvement de plantes ou d'organes sur la parcelle **en cours de culture**, qui informe du possible transfert d'ETM sol-plante dans les **phases de croissance végétale**
- soit un échantillonnage des produits issus de la parcelle **à la récolte**, qui illustre plus lisiblement l'éventuel **risque alimentaire** représenté par les ETM

S'il s'agit de déterminer la composition de plantes destinées à la consommation humaine ou animale, il est évident que la partie échantillonnée sera celle qui est consommée et ceci au stade végétatif habituel de récolte. S'il s'agit d'études agronomiques ou environnementales, il est de la responsabilité de l'expérimentateur de définir l'organe et le stade végétatif relatifs au prélèvement.

Les échantillons récoltés sont séchés, et lavés si l'on souhaite éliminer les dépôts atmosphériques, avant d'être envoyés aux labos pour dosage des ETM.

## **2. Grandes Cultures**

### **2.1. Prélèvements à la récolte**

Pour mieux estimer le risque consommateur, il est préférable de prélever à la récolte plutôt qu'en cours de culture.

Il faut réaliser un échantillonnage **de 500g en matière sèche** de l'organe récolté. Il importe de s'assurer que le prélèvement est bien représentatif de la parcelle. Pour cela, un **échantillonnage composite** est utile : prélever des sous-échantillons en différents points des bennes.

### **2.2 Prélèvement sur pied**

Il est également possible de prélever les organes sur pied peu avant la récolte, dans la zone utilisée pour le prélèvement de terre. La procédure suivante peut être utilisée (d'après Douay *et al.*, 2001) :

- Grains et paille de céréales à paille : Prélèvement des épis sur environ 1 m d'un rang. Battage des épis, élimination de la balle et des poussières par soufflage d'air. Coupe des pailles à la hauteur moyenne d'une barre de coupe de moissonneuse batteuse (10 cm environ).
- Maïs fourrager : Une dizaine de pieds de maïs par parcelle sont coupés à la hauteur de la barre de coupe d'une ensileuse. Les tiges et épis sont ensuite débités en tronçons de 3 à 5 cm.
- Maïs grain : Une dizaine d'épis par parcelles sont prélevés, chacun sur une plante distincte. Les épis sont égrenés manuellement, les poussières sont éliminées par de l'air comprimé.
- Pois protéagineux : Prélèvement des gousses sur une surface d'environ 1 m<sup>2</sup>, suivi d'un battage manuel et d'une élimination des poussières par de l'air comprimé.
- Pomme de terre : Une dizaine de tubercules sont prélevés sur 3 pieds voisins. Ils sont ensuite lavés, pelés et relavés à l'eau propre.

## **3. Prairies**

### **3.1 Prélèvement en végétation**

La composition des végétaux varie avec leur stade de développement. Il faut donc que celui-ci soit le même sur les parcelles comparées.

Le prélèvement s'effectue sur une zone homogène représentative de la parcelle. La zone est parcourue selon un trajet régulier (ex : deux diagonales ou parabole), pour un prélèvement de **25 poignées**, qui représente une masse de **matière sèche de 500g** environ.

Le lieu de prélèvement peut également être choisi en lançant un **anneau délimitant une aire de 1200 cm<sup>2</sup>** suffisamment loin de la bordure de la parcelle. Au point de chute, toute la végétation à l'intérieur de l'anneau est récoltée. Les plantes sont coupées à leur base avec des ciseaux à gazon, en veillant à ne pas couper trop à ras de la terre et à ne pas prélever de celle-ci. Quatre autres zones de même surface sont prélevées à une distance de 2 m du centre du premier prélèvement, dans la direction des quatre points cardinaux. Si la quantité de végétaux n'est pas suffisante, des prélèvements complémentaires peuvent être réalisés en procédant à un second lancer de l'anneau.

### **3.2 Prélèvement à la fauche (foin ou ensilage)**

Un **échantillonnage composite** de 500g de matière sèche est réalisé dans les andains.

## ***4. Arboriculture (CTIFL Balandran, communication personnelle)***

### **4.1 Prélèvements de feuilles ou de fruits en culture**

#### *Feuilles*

Le protocole proposé ci-dessous est calqué sur les méthodologies d'analyse foliaire.

Se baser sur un **repère phénologique** comme base d'estimation de la date du prélèvement (ex : stade F2 = 50% des fleurs ouvertes). Puis choisir une période où la teneur de la plupart des éléments présente une valeur relativement stable. Les dates suivantes sont proposées :

Abricotier, Amandier, Pêcher : 105j après F2

Cerisier : 45j après F2

Prunier : 70j après F2

Pommier, poirier : 75j après F2

Le prélèvement s'effectue sur **25 arbres**, sains et homogènes, représentatifs de la parcelle. Pour chaque arbre, **4 feuilles** sont prélevées, à hauteur d'homme, au milieu de la pousse annuelle et aux quatre points cardinaux (gobelet) ou de part et d'autre du rang (haie). Au final l'échantillonnage comprend **une centaine de feuilles**.

Il importe d'éviter de prélever sur les gourmands, et de veiller à ce que les feuilles soient entières avec pétioles, fraîches et indemnes d'atteintes parasitaires.

#### *Fruits*

Le prélèvement de fruit a lieu à maturité. Les fruits sont choisis sur des arbres d'une même variété et d'un même porte-greffe. Le prélèvement s'effectue sur 25 arbres, à raison de 4 fruits par arbre. Le nombre de fruits constituant l'échantillon est **100 fruits** environ.

### **4.2 Prélèvements à la récolte**

Après la récolte, on estime, du fait du mélange des fruits, que la représentativité d'un prélèvement de fruits est correcte pour un **échantillon composite de 50 fruits** environ.

## ***5. Vigne***

### **5.1 Prélèvements de feuilles en culture**

Le stade phénologique proposé pour le prélèvement est de 20 j après pleine floraison.

Le prélèvement s'effectue sur 25 ceps sains et représentatifs de la parcelle considérée, à raison de 2 feuilles par cep. Pour chaque cep, prélever sur deux rameaux la feuille entière situées à l'opposé de la première grappe. L'échantillon est donc au final d'une **cinquantaine de feuilles**.

### **5.2 Prélèvements à la récolte**

Réaliser un échantillon composite **d'une trentaine de grappes**.

## ***6. Maraîchage***

### **6.1 Prélèvements en culture**

La méthodologie proposée concerne le maraîchage de laitues, mais peut être appliquée à des espèces différentes, tels que les poireaux, carottes, oignons, etc. Prélever dans une zone homogène représentative de la parcelle **10 salades** au minimum (cas d'une parcelle très homogène) à **30** (cas général). Afin de réduire le volume de l'échantillon, il est possible d'utiliser la méthode des quarts opposés (couper la laitue en 4 et conserver les quartiers opposés).

### **6.2 Prélèvements à la récolte**

Réaliser un échantillon composite **d'une vingtaine de laitues**.

Thibault Sterckeman  
Henri Ciesielski

### *1. Analyse sur le solide*

La mesure de la concentration totale des éléments en traces dans les sols peut être faite directement sur le solide, par exemple par spectrométrie de fluorescence X ou d'activation neutronique. Les limites de détection de la fluorescence X ne sont pas toujours suffisamment basses. Les spectromètres d'activation neutronique sont très coûteux et rares. Ils ne sont pas utilisés pour les analyses de routine. De ce fait, il est plus fréquent de réaliser une mise en solution suivie d'un dosage de l'élément en phase liquide.

### *2. Mise en solution*

La mise en solution la plus efficace, c'est à dire qui permet la dissolution complète des minéraux les plus résistants (composés réfractaires à base de V, Cr, Zr par exemple), est la **fusion alcaline**. On utilise pour cela un fondant, comme le tétraborate de dilithium, chauffé à haute température, généralement à plus de 1000 °C avec la prise d'essai de terre finement broyée. Le mélange ainsi obtenu est ensuite dissout dans une solution acide. Cette technique est cependant plus adaptée au dosage des éléments majeurs qu'aux traces, du fait de la forte salinité de l'extrait produit. Une méthode de mise en solution par fusion alcaline est normalisée en France sous la référence NF ISO 14869-2.

Une autre méthode considérée comme une mise en solution totale est la **digestion à chaud**, en réacteur fermé ou ouvert à l'aide d'un mélange d'acides comportant de l'**acide fluorhydrique** (HF). Celui-ci a la capacité de détruire les silicates, mais certains minéraux réfractaires peuvent lui résister. Ceci peut conduire dans des situations particulières à une sous estimation en certains éléments. On accompagne souvent HF d'acide perchlorique et chlorhydrique. La référence de la norme française correspondante est NF ISO 14869-1.

Il est fréquent également d'utiliser l'**eau régale** (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique à ébullition) pour extraire les éléments en traces des sols, car elle est facile à mettre en œuvre. La méthode est normalisée sous la référence NF ISO 11466. Cette technique ne conduit cependant pas à une mise en solution totale, même si elle est souvent présentée comme telle. Son rendement de dissolution des éléments en traces varie selon l'élément et la nature de l'échantillon. Il est compris entre environ 60 à 100 % de la quantité totale. Pour les éléments majeurs, l'eau régale donne bien souvent une mise en solution encore plus partielle. C'est pourquoi la mise en solution par l'eau régale est qualifiée de pseudo-totale.

### *3. Dosage*

Le dosage des éléments en traces dans les extraits liquides générés par les différentes mises en solution précédentes est généralement réalisé par des techniques de spectrométrie d'émission atomique (en flamme ou en plasma induit d'argon), d'absorption atomique (en flamme ou en four de graphite) ou de masse (couplée à un plasma induit d'argon). Ces mêmes techniques peuvent être utilisées pour doser les éléments dans les extraits et/ou les éluats.

Même s'il est beaucoup plus aisé aujourd'hui qu'il y a quelques décennies, le dosage des éléments en traces demeure délicat. Pour une meilleure comparabilité des résultats, il est

préférable de faire appel à des méthodes normalisées, et à des laboratoires expérimentés, travaillant sous assurance-qualité (si possible, certifiés COFRAC).

**Dans le cadre de la demande de dérogation pour l'épandage des boues d'épuration, les analyses de sols vont être utilisées pour déterminer l'origine (anthropique ou géochimique), voire les minéraux porteurs des éléments en traces posant problème. Il est alors nécessaire de disposer des concentrations des éléments en traces et de certains éléments majeurs (Al, Fe, Si, Mg, etc.), pour les comparer à des références géochimiques. Ces dernières étant basées sur des teneurs totales (car autrement elles n'ont que peu de sens géochimique), il est donc nécessaire de réaliser les analyses de sols à partir de méthodes donnant des concentrations totales. On utilisera donc des méthodes basées sur la fusion alcaline (NF ISO 14869-2) et/ou l'acide fluorhydrique (NF ISO 14869-1), éventuellement la fluorescence X.**

#### ***4. Remarque importante***

Il faut toujours s'informer pour **savoir par quelle méthode** de mise en solution les teneurs totales ont été obtenues (et **en informer le lecteur**).

Il **ne faut pas mélanger ni confronter** des résultats obtenus par les trois méthodes classiques de mise en solution (fusion alcaline, HF, eau régale).

Agnès Piquet  
Alain Gomez

### **1. Préambule**

Sauf en ce qui concerne la détermination de la matière sèche, il n'existe pas de méthodes normalisées en matière d'analyses végétales, le domaine le plus proche ayant fait l'objet de normalisation est celui des aliments pour animaux. Toutefois, il faut noter que le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France a donné des valeurs limites en ce qui concerne l'alimentation humaine notamment pour les produits végétaux<sup>9</sup>. Le prélèvement d'échantillons végétaux, leur pré traitement et les méthodes d'analyses qui leur sont appliquées relève du domaine de l'expertise en attendant qu'une commission de normalisation fixe les règles comme c'est le cas pour les sols.

Les questions qui vont guider les choix tout au long du processus sont celles-ci : quels renseignements sont attendus de l'analyse ? Quels sont les éléments en traces dont on veut connaître la concentration ? S'agit-il de problèmes alimentaires, agronomiques ou environnementaux ? Les réponses à ces questions orienteront le préleveur, l'équipe chargée du pré-traitement et de l'analyse.

### **2. Prélèvement des plantes**

Deux problèmes se posent au moment du prélèvement : celui de la stratégie d'échantillonnage pour assurer la représentativité de la parcelle et celui de la technique de prélèvement permettant l'obtention de l'information recherchée.

La stratégie de l'échantillonnage est présentée à l'Annexe 6. L'accent sera mis ici sur les techniques de prélèvement.

### **3. Techniques de prélèvement**

Le prélèvement doit être effectué de façon à préserver l'information : ni pertes ni pollutions.

Pour se préserver de risques de pollution, il faut éviter d'utiliser des outils ou des récipients susceptibles de contaminer l'échantillon : pas d'outil en acier inox, pas de récipient dont les parois contiennent des pigments à base d'éléments en traces (PVC pouvant contenir du zinc, du cadmium, etc.). On évitera également le contact entre l'échantillon végétal et la terre. Une procédure possible est la suivante : utiliser des outils tranchants en céramique (ciseaux) ou avec des lames en carbure de titane ou de tungstène. Si ces outils ne sont pas disponibles, l'alternative est l'utilisation de matériels à base d'acier ordinaire, le risque étant une pollution par le fer. On peut également prélever certains organes végétaux (feuilles, fruits, épis, etc) par arrachage à la main.

Après la récolte, l'échantillon sera placé dans un sac en polyéthylène, matériaux ne contenant pas de métaux mais interdisant par la suite l'analyse de micro polluants organiques. Si ce type d'analyses est envisagé avec celles des éléments en traces, il convient d'utiliser des récipients en verre munis de couvercle en verre, sans joint en caoutchouc ou autre matière organique, l'inconvénient principal de ce type de contenant est son poids en sus de sa fragilité. Dans tous

---

<sup>9</sup> Des valeurs sont également définies dans un règlement européen (N°466/2001 de la Commission du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, Journal Officiel des Communautés européennes. Commission des Communautés européennes, Union Européenne, pp. L77/1-L77/12).

les cas, le récipient sera fermé pour le transport, après un étiquetage intérieur et extérieur permettant l'identification de l'échantillon. L'étiquette sera constituée d'un matériau non polluant, par exemple du papier fort avec une inscription au crayon. Le double étiquetage permet d'assurer l'identification de l'échantillon en toutes circonstances.

Entre le prélèvement et le transfert au laboratoire, l'échantillon sera placé dans un conteneur frais et à l'abri de la lumière, une glacière par exemple. L'évolution de l'échantillon sera ainsi freinée, et les risques de pertes d'éléments volatils minimisés (mercure par exemple). De façon générale le temps de transfert de l'échantillon au laboratoire doit être le plus court possible. La quantité prélevée doit être représentative de la parcelle et correspondre au minimum requis pour l'analyse, soit quelques dizaines de grammes de matière sèche.

#### **4. Traitement de l'échantillon**

Dès son arrivée au laboratoire, l'échantillon va être l'objet d'une série d'opérations : identification de la demande analytique, lavage éventuel, stabilisation, broyage, homogénéisation, stockage en flacon inerte.

- **Identification de la demande analytique** : cette étape est essentielle car elle donne les indications sur les procédures qui vont suivre : lavage éventuel, température de séchage, type de broyeur, etc.
- **Lavage** : cette étape ne s'impose que s'il faut éliminer les dépôts atmosphériques éventuels. C'est le cas des denrées alimentaires, par exemple, qui font l'objet d'un lavage préalable de la part du consommateur. Cette étape est délicate car elle doit éliminer les dépôts en surface sans altérer le contenu du végétal. On utilisera un système de trempage rapide dans trois bains successifs : le premier contenant un mouillant organique neutre et sans éléments minéraux et une faible concentration d'acide, les suivants étant constitués d'eau pure. L'utilisation d'un mouillant est essentielle dans la mesure où la surface des végétaux peut être constituée de cires hydrofuges.
- **Stabilisation de l'échantillon** : la méthode habituelle est le séchage en étuve. La température de l'étuve utilisée dépend de la demande analytique. Si l'analyse est relative à des éléments non volatils, on séchera directement à 105°C (+/-2°C). Si l'analyse comporte des éléments volatils (mercure, sélénium, arsenic, etc.), le séchage ne devra pas dépasser 50°C pour éviter des pertes. Cette dernière procédure n'est applicable que pour des échantillons peu riches en eau, en effet avec des végétaux tels que tomates, melons et autres fruits contenant beaucoup d'eau, il existe un risque de fermentation avec pertes d'éléments avant d'obtenir la stabilisation par siccité. Il est possible d'utiliser une étuve sous vide pour accélérer la dessiccation ou pratiquer une lyophilisation.
- **Broyage** : cette étape est éminemment critique car elle peut être source de contaminations ou de pertes. Le choix du broyeur est effectué en fonction de différents critères : il doit effectuer l'opération de façon totale (pas de résidu), sans échauffement de l'échantillon, être adapté à la nature de l'échantillon (fibreuse, cassant, grain, etc.), être constitué de matériaux ne comportant pas d'éléments faisant l'objet d'analyses ultérieures. La granulométrie finale de la poudre obtenue doit être suffisamment fine pour être compatible avec les pesées pour analyses ultérieures. Par exemple pour des pesées de l'ordre de 0,500 g la granulométrie doit être inférieure ou égale à 0,200 mm.

Pour les échantillons fibreux (fourrages, tiges, etc.) le type de broyeur sera à couteaux, pour les grains il est préférable d'utiliser un broyeur centrifuge à couronne, pour des échantillons cassants (pommes de terre, pommes ou poires séchées par exemple) un

broyeur à marteau ou un broyeur planétaire à billes constituent des bons choix. Un cas particulier est celui des feuilles de vignes qui après broyage laisse une bourre fibreuse dans la chambre de broyage. Le broyeur utilisé sera dans ce cas du type moulin à café qui permet d'incorporer la bourre à la poudre végétale.

L'échauffement de l'échantillon peut être source de perte pour les éléments volatils. Pour l'éviter pendant le broyage, il faut utiliser un broyeur de dimension suffisante par rapport à la taille de l'échantillon et si cela n'est pas possible introduire l'échantillon par petites quantités. Certains broyeurs sont munis de dispositifs de refroidissement (exemple : broyeur type moulin à café).

Les matériaux constituant le broyeur peuvent contenir des éléments métalliques contaminant. Des appareils dont les chambres de broyages sont constituées de titane, d'aciers garantis sans « métaux lourds » ou encore de bronze d'aluminium (analyse de l'aluminium exclue sur l'échantillon) sont à privilégier. Les couteaux, marteaux de broyage seront en carbure de titane ou de tungstène. Dans le cas de broyeur à billes, la chambre de broyage et les billes seront en oxyde de zirconium. Une attention particulière sera portée sur la constitution des tamis des broyeurs qui peuvent comporter des soudures contenant des éléments en traces ; il est recommandé de choisir si possible des tamis en titane.

L'opération de broyage peut être source d'hétérogénéité de la poudre obtenue. Il est donc important d'effectuer une rehomogénéisation de l'échantillon avant analyse.

## **5. Minéralisation, mise en solution**

La grande majorité des techniques analytiques ne s'appliquent qu'à des solutions, c'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer des opérations de minéralisation/mise en solution. La minéralisation est l'opération par laquelle la matière organique est détruite libérant ainsi les matières minérales que l'on peut alors mettre en solution. Il existe deux grands types de procédures : la minéralisation par voie sèche et celle par attaque acide oxydante.

- Minéralisation par voie sèche : l'échantillon est placé dans un four à moufle et chauffé progressivement jusqu'à 480°C. La matière organique est détruite par combustion. Le résidu est constitué par les cendres minérales. L'opération de minéralisation doit être complétée par une mise en solution en milieu acide des cendres obtenues. Cette méthode peut s'appliquer à l'ensemble des éléments en traces mais est inadaptée pour le dosage des éléments volatils (mercure, sélénium, arsenic, etc.).
- Minéralisation par attaque acide oxydante : l'échantillon est placé dans une solution acide et oxydante puis chauffé jusqu'à destruction de la matière organique. La mise en solution est concomitante de la minéralisation. Cette méthode est utilisable pour les éléments volatils moyennant certaines précautions : attaque en milieu fermé (bombes utilisées notamment par chauffage par micro ondes) ou semi fermé (ballons munis de réfrigérants). Cette méthode permet le dosage de l'ensemble des éléments en traces minéraux.
- Cas particuliers : il existe aujourd'hui des appareils permettant le dosage du mercure directement à partir de la poudre végétale basés sur la combustion en flux d'oxygène, transformation de l'oxyde mercurique formé en mercure puis dosage direct par fluorescence atomique. En ce qui concerne le dosage de l'aluminium, du molybdène et de chrome, il est indispensable d'avoir une étape de réaction avec de l'acide fluorhydrique pour éliminer la silice qui interfère avec le dosage de ces éléments. L'excès d'acide fluorhydrique doit être éliminé avant tout dosage compte tenu du risque de détérioration des appareillages de mesures.



Ces opérations de minéralisation/mise en solution doivent être conduites de façon à ce que tous les échantillons liquides obtenus aient la même concentration finale en acide.

## **6. Méthodes de dosages**

Dans le domaine de l'analyse végétale, les techniques analytiques les plus couramment pratiquées sont les suivantes :

- Spectrométrie d'absorption atomique en flamme. Domaine de travail de l'ordre du  $\text{mg L}^{-1}$ . Technique s'appliquant aux éléments en traces qui ne sont ni volatils ni fortement réfractaires. Exemples : cadmium, plomb, cuivre, zinc, manganèse, nickel, chrome, etc.
- Spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrures. Domaine de travail entre le  $\text{mg L}^{-1}$  et le  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Cette technique est utilisée pour les éléments volatils susceptible de former des hydrures : sélénium, arsenic notamment. Cette méthode est délicate d'emploi dans la mesure où des interférences chimiques peuvent modifier le rendement de production des hydrures.
- Spectrométrie d'absorption atomique par la méthode des vapeurs froides. Cette méthode est utilisée pour le dosage du mercure, l'ion mercurique est réduit au stade métal puis la vapeur métallique est envoyée dans une cellule de lecture. Domaine de travail le  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Il est indispensable d'automatiser la procédure pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats.
- Spectrométrie d'absorption atomique par électrothermie. Domaine de travail le  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Cette technique s'applique à la plupart des éléments en traces, y compris les éléments volatils (sauf le mercure) mais elle est délicate d'emploi dans la mesure où de nombreuses interférences chimiques perturbent les dosages.
- Spectrométrie d'émission atomique par plasma induit couplé (ICP-AES). Domaine de travail suivant la configuration de l'appareil et de ses accessoires entre le  $\text{mg L}^{-1}$  et le  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Cette technique est utilisable pour l'ensemble des éléments en traces sachant qu'elle peut également être couplée avec un dispositif de génération d'hydrures.
- Spectrométrie d'émission atomique par plasma induit couplé en ligne avec un spectromètre de masse (ICP-MS). Domaine de travail entre le  $\mu\text{g L}^{-1}$  et le  $\text{ng L}^{-1}$ . Cette technique est utilisée pour les très faibles teneurs, elle n'est pas utilisable pour l'ensemble des éléments car il existe des interférences chimiques à caractère isobarique qui limitent son utilisation. Cette technique reste encore aujourd'hui le domaine de spécialistes. Des évolutions récentes (chambres de collision par exemple) permettent d'envisager sa généralisation.

## **7. Assurance qualité et limitations de ces techniques**

Pour garantir la fiabilité des résultats il est indispensable d'associer à toute série analytique :

- trois échantillons de contrôle de composition connue et ayant une matrice aussi proche que possible des échantillons analysés, afin de vérifier l'ensemble du processus analytique (absence de pertes élémentaires)

- trois échantillons dits blancs d'attaque, destinés à vérifier notamment l'absence de pollutions élémentaires

L'application de ces processus analytiques suppose un personnel qualifié, du matériel vérifié et entretenu, le respect des limites de travail relative à chaque technique, des procédures et modes opératoires dûment validés. Moyennant ces précautions, les valeurs obtenues pour les échantillons végétaux peuvent être considérées parfaitement valides. En cas de matrice végétale très particulière, l'utilisation de la méthode des ajouts dosés constitue une assurance supplémentaire validant les résultats.

Pour information, voici une liste non exhaustive de laboratoires pratiquant l'analyse des ETM dans les plantes :

|  |
|--|
| USRAVE (INRA, Bordeaux)<br>USRAVE BP 81<br>33 883 Villenave D'Ornon CEDEX<br><a href="mailto:usrave@bordeaux.inra.fr">usrave@bordeaux.inra.fr</a>  |
| SADEF - Pôle d'Aspach<br>Rue de la Station<br>68 700 Aspach-le-Bas<br><a href="mailto:pole@sadef.fr">pole@sadef.fr</a>   |
| LARA Europe Analyses<br>GP E 49 1 Impasse de Lisieux BP 82553<br>31 300 – Toulouse<br><a href="mailto:info@lara-laboratoire.com">info@lara-laboratoire.com</a>   |
| IEEB, Institut européen de l'environnement de Bordeaux<br>1, rue du Professeur-Vèzes,<br>33300 Bordeaux<br><a href="mailto:france@clabo.fr">france@clabo.fr</a>  |
| AFSSA – Laboratoire d'études et de recherches sur la qualité des aliments<br>27/31, avenue du général Leclerc - BP 19<br>94 701 Maisons-Alfort<br><a href="mailto:wb.internet@afssa.fr">wb.internet@afssa.fr</a> |
| Laboratoire d'analyse du CIRAD<br>TA 40/01,<br>34 398 Montpellier Cedex 5<br><a href="mailto:laboanalyse@cirad.fr">laboanalyse@cirad.fr</a>  |
| UT2A - LCABIE CNRS<br>Hélioparc Pau-Pyrénées - 2, avenue du président Angot<br>64 053 Pau Cedex 9<br><a href="mailto:olivier.donard@univ-pau.fr">olivier.donard@univ-pau.fr</a>                                  |
| CNRS, Service Central d'Analyse<br>BP 22,<br>69390 Vernaison<br><a href="mailto:mf.grenier-loustalot@sca.cnrs.fr">mf.grenier-loustalot@sca.cnrs.fr</a>   |

## Annexe 9.1 - Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces

### Les concepts de base

Thibault Sterckeman

#### Préambule :

La notion de biodisponibilité a été réduite dans le cadre de ce guide à celle de phytodisponibilité. En effet, dans le cadre des sols agricoles c'est actuellement le concept le plus étudié et le mieux renseigné.

#### **1. Rappel : Mécanismes du transfert des éléments en traces du sol à la plante**

Les mécanismes du passage d'un élément en traces du sol vers une plante supérieure sont, schématiquement, les suivants.

L'élément est présent dans le sol (1°) en association à la phase solide et (2°) dissout dans la solution du sol. Sur la phase solide, il peut être réparti dans deux compartiments : le compartiment des ions pouvant passer en solution, que l'on peut considérer en équilibre avec la solution du sol et le compartiment des éléments non solubles. En solution, l'élément existe sous forme d'ions libres (par exemple  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ), de complexes minéraux (par exemple  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ) et de complexes organométalliques (Cd complexé par des acides fulviques, Cu complexé par des acides humiques par exemple).

La plante prélève essentiellement l'élément sous forme ionique. Certains complexes inorganiques semblent pouvoir être absorbés ( $\text{CdCl}^+$  par exemple) mais les complexes organiques ne passent généralement pas la membrane cytoplasmique des cellules racinaires.

Pour pénétrer dans ces cellules, les éléments empruntent des voies plus ou moins spécifiques et régulées. Le prélèvement du zinc, oligo-élément, se fait par le biais de transporteurs membranaires spécifiques et actifs. Le cadmium, élément non essentiel, semble pénétrer dans les cellules racinaires en empruntant les voies d'autres cations, comme les transporteurs du fer, du manganèse, du zinc.

Une fois dans la cellule, l'élément est partiellement séquestré, notamment dans la vacuole, l'autre partie chemine de cellule en cellule et se déverse, à nouveau via des transporteurs, dans le xylème. C'est avec la sève brute que l'élément est amené aux différents organes aériens du végétal. Le passage d'un organe à l'autre se fait via des transporteurs qui régulent la migration de l'élément et des mécanismes chimiques (complexation avec des molécules organiques, précipitation) qui en facilitent le déplacement (trafficking) ou le réduisent (séquestration). De ce fait, on observe souvent une réduction des teneurs en éléments en traces des racines aux parties aériennes. Les éléments en traces sont généralement transférés aux fruits et aux organes de réserve via la sève élaborée. Les teneurs dans les graines sont souvent plus faibles que celles des feuilles, bien que l'inverse puisse parfois être observé (dans le cas du zinc par exemple).

Le transfert d'un élément en traces du sol vers un organe récolté dépend à la fois de paramètres liés au sol (pH, CEC, MO, etc.), de facteurs propres à la plante (capacité d'absorption et de translocation, surface foliaire, âge de la plante, etc.) et de paramètres environnementaux (température, rayonnement, pluviométrie, etc.) influant à la fois sur le sol et sur la plante. Il résulte en quelque sorte de la rencontre entre l'offre du sol et la demande de la plante, dans des conditions agro-climatiques données. Notons qu'offre et demande ne sont pas totalement indépendantes. En particulier, la plante peut modifier l'offre du sol en changeant, notamment par exsudation racinaire de composés divers (protons, molécules organiques complexantes), les conditions physico-chimiques qui régissent la solubilité de l'élément sur la phase solide et sa

spéciation dans la solution. Cet effet en retour de la plante sur la disponibilité des éléments en traces est actuellement difficile à quantifier.

La plupart des éléments en traces potentiellement toxiques présentent une forte interaction avec le sol. Ils sont retenus par la phase solide et leurs concentrations en solution sont faibles. De ce fait, la demande de la plante est, dans les sols agricoles peu contaminés, non « satisfaite » et le sol contrôle en grande partie le transfert des éléments en traces. Connaître l'offre du sol est donc primordial pour prévoir le risque de contamination des récoltes.

## **2. Mesure de l'offre du sol**

### **2.1. Paramètres caractéristiques de l'offre du sol**

L'offre du sol peut être décrite par les trois variables suivantes : l'*Intensité* (*I*), la *Quantité* (*Q*) et la *Capacité* (*b*).

- L'*Intensité* est la concentration de l'élément en solution. C'est de l'*Intensité* que dépend le flux d'élément entrant dans la racine (influx).
- La *Quantité* est la dimension du compartiment de l'élément fixé de façon réversible (nous dirons adsorbé) sur la phase solide et susceptible de passer en solution.
- La *Capacité* est le rapport de la *Quantité* à l'*Intensité*. Ce ratio est également désigné par l'expression « pouvoir tampon ». Il donne une appréciation de l'aptitude de la phase solide du sol à approvisionner la solution du sol, à maintenir constante sa concentration. Le pouvoir tampon varie selon le type de sol mais aussi selon sa teneur en l'élément considéré (son niveau de contamination). Cette variation n'est généralement pas linéaire (**Figure A**), aussi est-il plus correct de représenter le pouvoir tampon par le rapport de la variation de la *Quantité* à celle de l'*Intensité*, soit :

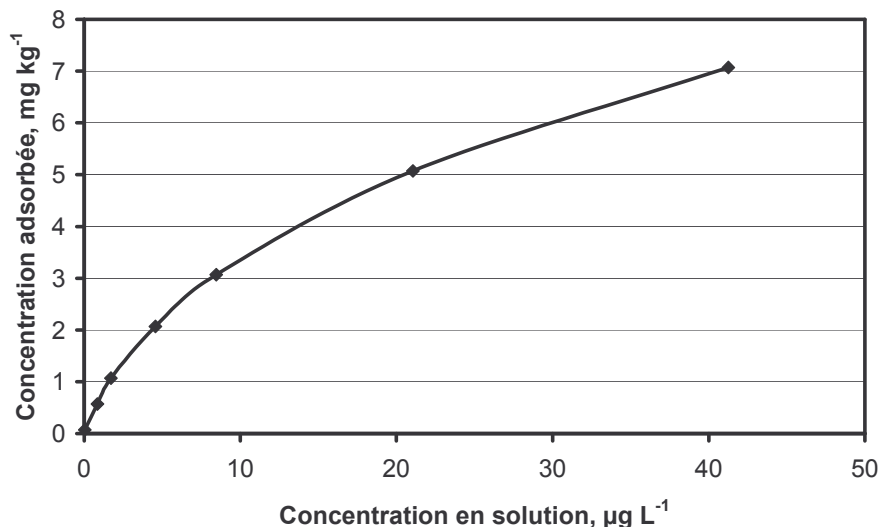
$$b = \frac{dQ}{dI}$$

Ces trois variables sont mesurables, avec une facilité et une précision inégales.

Le compartiment phytodisponible, rassemblant les ions susceptibles d'être prélevés par la plante cultivée, correspond ici à la somme des grandeurs *Quantité* et *Intensité*. Dans le cas des éléments en traces, l'*Intensité* est souvent très faible, par rapport à la quantité adsorbée. De ce fait, la mesure de *Q* donne l'essentiel du compartiment phytodisponible.

**Figure A : Relation typique entre la teneur en un élément en trace adsorbé sur la phase solide du sol et celle de l'élément dans la solution en équilibre avec cette phase solide.**

La pente de la courbe en chaque point donne le pouvoir tampon du sol (*b*). Celui-ci varie donc selon le niveau de contamination du sol.



### 2.2. Mesure du facteur Intensité

L'*Intensité* peut être quantifiée par analyse de la solution du sol, celle-ci n'étant cependant pas aisée à recueillir, tout au moins en routine. La solution du sol peut être récoltée *in situ*, au moyen de bougies poreuses implantées dans le sol. Une bonne appréciation de sa composition peut être obtenue en analysant l'extrait obtenu par centrifugation ou filtration sous vide d'un échantillon de sol porté à la capacité au champ. On utilise aussi la méthode du déplacement, qui consiste à déverser de l'eau à la surface d'une colonne de terre préalablement saturée et à l'équilibre physico-chimique (attente de 48 heures à saturation par exemple). La solution du sol (eau saturante) est déplacée par l'eau ajoutée, en une sorte d'effet de piston, et récoltée au bas de la colonne, avant que l'eau du « piston » ne l'atteigne.

Une fois la solution du sol récoltée, l'élément d'intérêt est dosé, le plus souvent par des techniques spectrométriques. Il est important de remarquer que l'élément ainsi dosé n'est pas uniquement celui qui est absorbable par la plante, puisque les différentes espèces présentes ne sont pas distinguées.

### 2.3. Mesure du facteur Quantité

C'est celui que l'on cherche à l'apprécier classiquement par l'analyse de terre. Celle-ci consiste à mettre la phase solide du sol en suspension dans une solution aqueuse comportant un ou plusieurs composés chimiques susceptibles de solubiliser spécifiquement l'élément appartenant au compartiment adsorbé. Deux grands mécanismes réactionnels sont utilisés pour cela, simultanément ou seuls : **l'échange ionique** et la **complexation** (ou chélation).

Les **solutions salines** permettent de dissoudre le compartiment phytodisponible par échange ionique. Ce compartiment est alors considéré comme un ensemble d'ions adsorbés sur la phase solide du sol. Les ions échangeurs sont par exemple  $\text{Na}^+$ , quand on utilise, à l'instar de ce qui se fait en Suisse, le réactif  $\text{NaNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Cela peut être  $\text{Ca}^{2+}$ , dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ou de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Cela peut être encore l'ion ammonium,  $\text{NH}_4^+$ , ainsi que cela est pratiqué en Allemagne avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Pratiquement, une suspension constituée d'une unité de masse de sol dans 5 ou 10 unités de réactif est agitée pendant quelques heures. La phase aqueuse est ensuite récoltée par centrifugation et/ou filtration et le ou les éléments intéressants y sont dosés.

Si les différents réactifs sont utilisés sur une même série de sol pour extraire un cation métallique, les résultats obtenus sont généralement différents mais linéairement corrélés entre eux (proportionnels). Ceci suggère que l'on n'extrait pas la totalité du compartiment des ions échangeables, mais une quantité proportionnelle à celui-ci. Cette proportion varie notamment avec la capacité d'échange de l'ion du réactif (le  $\text{Na}^+$  échange moins que le  $\text{Ca}^{2+}$ ). Ces réactifs sont susceptibles d'être utilisés pour différents cations métalliques, voire pour des métalloïdes (As, Se).

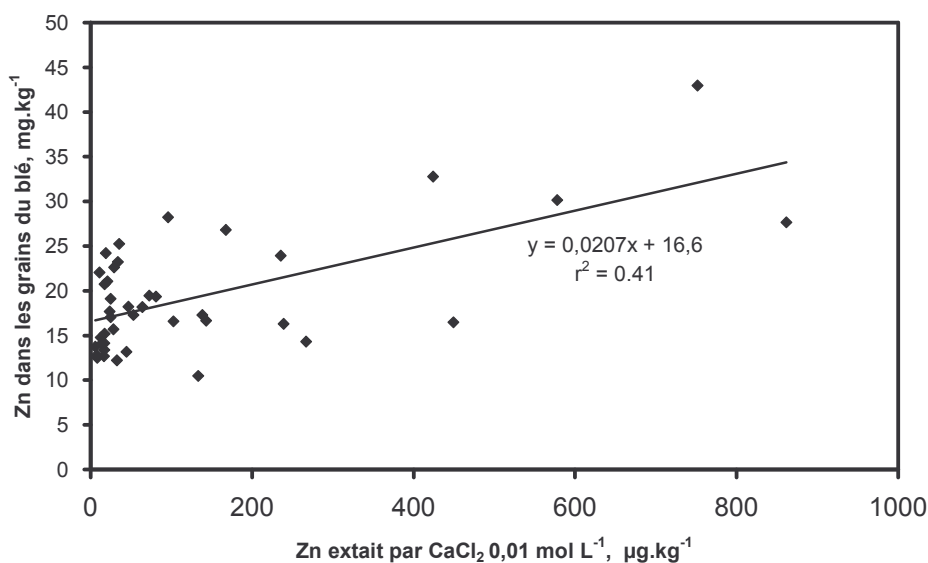
Les concentrations en éléments en traces dans les extraits sont faibles. Leur mesure est difficile et cela d'autant plus que la solution utilisée est concentrée ou comporte des composés interférents (comme Cl en détection par spectrométrie de masse ou Na en absorption atomique de four de graphite). Il est donc préférable d'utiliser des solutions diluées.

Notons que la plupart de ces méthodes ne sont pas normalisées en France ni au niveau international (CEN, ISO). Seule une méthode d'extraction avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , normalisée en Allemagne, est en cours de normalisation à l'ISO. Elles peuvent souffrir d'une reproductibilité médiocre, inhérente aux faibles quantités extraites. Il est de ce fait préférable de s'adresser à un même laboratoire pour obtenir des résultats comparables dans les temps.

En conditions contrôlées et homogènes (par exemple culture en serre d'une variété unique sur un même sol à des degrés variés de contamination), les quantités extraites par les solutions salines sont bien corrélées à celles prélevées par un végétal. En effet, si l'on fixe à peu près la *Capacité* et les facteurs de la demande de la plante, le transfert d'un élément en traces est proportionnel au seul paramètre variable, la *Quantité*.

Dans les conditions agro-climatiques variées, la corrélation est moins étroite, mais dans certains cas elle subsiste à un niveau relativement important. Par exemple, la quantité de Zn extraite par  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  explique environ 40 % de la teneur du grain de blé de la variété de blé Trémie cultivé dans 120 parcelles françaises (**Figure B**). En Allemagne, les quantités de plusieurs éléments en traces extraites par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  sont *grosso modo* proportionnelles à celles présentes dans diverses espèces végétales ayant poussé sur des sols variant quant à leur nature et à leur degré de contamination (Prüess, 1995).

**Figure B : Relation entre Zn extrait par  $\text{CaCl}_2$  et la teneur du métal dans le grain de blé (variété Trémie), cultivé dans 120 parcelles en France. (Sterckeman, 2000)**



L'extraction par solution saline constitue *a priori* un outil qui devrait permettre de définir, pour différents éléments, un seuil de teneur dans les sols au delà duquel existe un risque inacceptable de transfert d'élément toxique dans la chaîne alimentaire. La difficulté est qu'en

France, aucun choix de réactif n'a été fait et aucun d'entre eux n'a été normalisé. Et surtout, l'étalonnage d'une telle méthode d'extraction sur un ou des végétaux représentatifs de voies d'expositions choisies reste à faire.

L'autre grand groupe de réactif utilisé est celui de **molécules chélatantes**, et en particulier l'acide éthylène diaminotétracétique (EDTA) et le diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA). Ces molécules ont la propriété de former avec les cations métalliques des complexes stables. De ce fait, elles déplacent vers la solution d'extraction les éléments en traces assez énergiquement retenus par la phase solide du sol. C'est ainsi qu'elles peuvent dissoudre, en plus de la totalité des cations échangeables, ceux qui sont complexés à la surface des oxydes de fer ou par les substances humiques, compartiments qui auraient peu alimenté la solution du sol dans le temps imparti au prélèvement par la plante.

Ces réactifs ne sont pas toujours utilisés seuls. Ainsi, dans la méthode normalisée (NF ISO 14870), le DTPA est utilisé en combinaison avec de la triéthanolamine (TEA) qui tamponne le pH de la solution aux alentours de 7,2 et du CaCl<sub>2</sub>, qui limite la capacité d'extraction du chélatant du fait de l'affinité de ce dernier pour Ca<sup>2+</sup>. L'EDTA (NF X31-120) est utilisé avec de l'acétate d'ammonium molaire et à pH = 7.

Les méthodes basées sur ces réactifs ont été développées pour l'établissement des diagnostics de carence en oligo-éléments tels que Cu, Fe, Mn et Zn. Elles permettent ainsi d'évaluer le stock ou plutôt le niveau d'élément disponible pour assurer l'alimentation minimale d'un végétal. Les quantités qu'elles extraient sont nettement supérieures à celles extraites par les solutions salines. Dans certains cas, comme celui du cadmium, ces quantités sont proches de la quantité totale de l'élément.

Quand du DTPA est utilisé, elles correspondent plus souvent au compartiment phytodisponible, ainsi que cela a été montré par dilution isotopique. Dans d'autres, notamment quand l'EDTA est employé, le compartiment phytodisponible est surestimé, car la quantité extraite est supérieure à celle de l'élément isotopiquement échangeable (voir ci-après).

Même quand elles correspondent au compartiment des éléments susceptibles de passer en solution, les quantités extraites par les solutions de molécules chélatantes ne sont généralement pas ou peu corrélées à celles extraites par les végétaux cultivés. Comment expliquer ce paradoxe ? Par le fait que le compartiment des éléments sur la phase solide en équilibre avec la solution du sol regroupe des éléments qui ne présentent pas tous le même degré de liaison avec cette phase solide et que la demande de la plante n'est pas suffisante (en intensité et/ou en durée) pour déplacer tous les éléments de ce compartiment vers la solution.

Le facteur *Quantité* peut actuellement être mesuré par **dilution isotopique**, pour les éléments en traces pour lesquels il existe un isotope radioactif de période suffisamment longue (Tiller *et al.*, 1972 ; Echevarria *et al.*, 1998 ; Smolders *et al.*, 1999 ; Gérard *et al.*, 2000). C'est le cas pour Cd, Cr, Ni ou Zn<sup>10</sup>. Le protocole est le suivant : une suspension de terre est amenée à l'équilibre chimique, par exemple par agitation pendant 24 h de 1 masse de terre dans 10 volumes d'eau. L'isotope radioactif ou radionucléide est introduit dans la phase aqueuse de la suspension, en quantité négligeable par rapport à la quantité de l'élément non radioactif (ou stable) de façon à ne pas perturber l'équilibre chimique. Le radionucléide (par exemple du <sup>109</sup>Cd ou du <sup>65</sup>Ni) est doté des mêmes propriétés physico-chimiques que ses homologues stables. Très rapidement, du fait de l'agitation thermique, le radionucléide s'échange avec ses

---

<sup>10</sup> La dilution d'isotopes stables, dosés en spectrométrie de masse, est à l'étude. Elle permettrait un élargissement de la liste des éléments dont la phytodisponibilité pourrait être évaluée par dilution isotopique, et le transfert de la méthode à des laboratoires de routine ne disposant pas des possibilités de manipulation des radionucléides.

homologues stables fixés sur la phase solide du sol de façon réversible, c'est à dire avec les éléments représentant le facteur *Quantité*. Une fois cet échange homoionique réalisé, on arrive à un équilibre dans la répartition de la radioactivité, que l'on peut formuler ainsi

$$\frac{R}{Q+c} = \frac{R}{E} = \frac{r}{c+r}$$

où  $R$  est la quantité totale de radionucléide introduite dans la suspension,  $r$  la quantité de radionucléide restant dans la phase aqueuse une fois atteint l'équilibre (dilution isotopique terminée),  $c$  la concentration de l'élément stable dans la phase aqueuse.  $E$  est fréquemment utilisé pour désigner le compartiment des ions isotopiquement échangeables. Comme cela a été dit précédemment,  $c$  est négligeable devant  $Q$  et  $r$  est négligeable devant  $c$ . On peut donc écrire

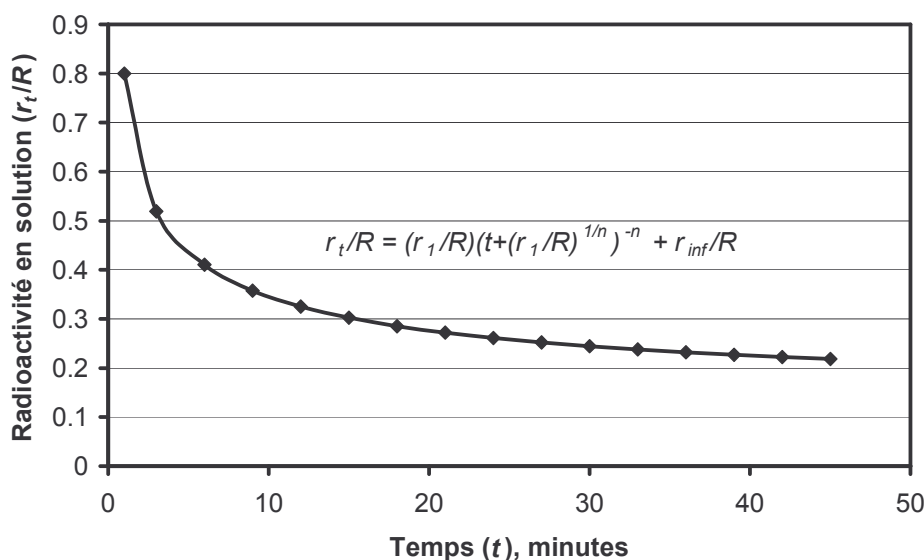
$$\frac{R}{Q+c} = \frac{R}{E} = \frac{r}{c}$$

d'où

$$Q = E = \frac{Rc}{r}$$

$R$  étant connu au départ, la mesure de  $c$  et  $r$  permet de calculer  $Q$ . Cette quantité est du même ordre de grandeur que celle extraite par des solutions de molécules chélatantes et bien plus grande que celle mesurée par extraction avec une solution saline. Elle n'est généralement pas corrélée avec la quantité prélevée par la plante mais permet d'apprécier le compartiment des éléments susceptible de passer en solution « un jour ou l'autre ».

**Figure C : Schéma de l'évolution temporelle de la radioactivité introduite sous forme de radionucléide (par exemple  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  ou  $^{63}\text{Ni}$ ) dans une suspension aqueuse de terre. (Echevarria et al., 1998 ; Gérard et al., 2000)**



Car le facteur temps intervient en quelque sorte dans la phytodisponibilité des éléments en traces, ainsi que le montre **la cinétique de d'échange isotopique**. En effet, si au lieu de mesurer la radioactivité dans la phase aqueuse de la suspension de terre à la fin de la dilution isotopique, quand l'équilibre est atteint, on la mesure au cours du temps, on obtient la relation entre temps et radioactivité  $r_t$ . Celle-ci est d'allure exponentielle (**Figure C**). Elle peut être ajustée à une fonction qui permet de déduire, à partir de mesures réalisées dans des temps courts (entre 1 et 40 mn environ), l'allure de l'échange isotopique pour des temps beaucoup plus longs, de l'ordre du mois ou de l'année. En effet, l'échange isotopique de certains

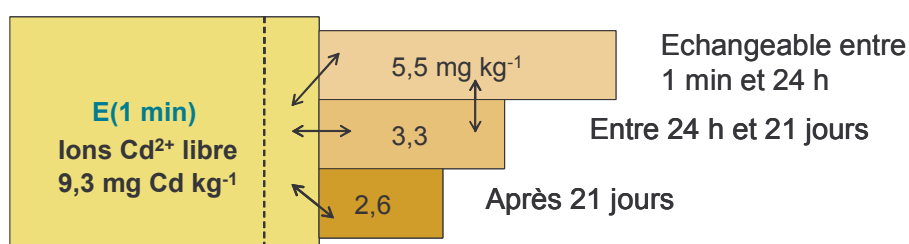


éléments, comme Ni, n'est pas instantané et peut durer très longtemps, de telle sorte qu'il est pertinent de mesurer  $Q$  à différents temps  $t$ , en utilisant la relation

$$Q_t = E_t = \frac{Rc}{r_t}$$

dans laquelle  $r_t$  est estimée par la relation modélisée précédemment. On obtient ainsi une image du compartiment  $Q$  divisée en sous-compartiments  $Q_t$ ,  $t$  étant plus ou moins conventionnellement choisi (**Figure D**). Dans le cas de Ni, on peut distinguer par exemple le compartiment de l'élément instantanément échangeable ( $t < 1$  mn), des compartiments échangeables en 1 mn à 3 mois et en plus de 3 mois. La cinétique de dilution isotopique du zinc peut également être caractérisée. Par contre, dans beaucoup de situations de sols peu ou moyennement contaminés, il n'est pas possible de d'évaluer la cinétique de l'échange isotopique du cadmium. Celui-ci est en concentration trop faible dans la phase aqueuse de la suspension. Non seulement l'apport de radionucléide perturbe l'équilibre chimique mais, bien souvent, l'élément ne peut être dosé ( $c$  est en dessous des limites de quantification des techniques spectrométriques). Par ailleurs, l'échange de Cd est si rapide que la mesure de sa cinétique est pratiquement impossible, ou pour le moins entachée d'une forte incertitude.

**Figure D : Représentation des compartiments du cadmium isotopiquement échangeable distingués par cinétique d'échange isotopique dans un sol légèrement acide fortement contaminé par le métal. (Gérard *et al.*, 2000)**



Les sous compartiments mesurés par cinétique de dilution isotopique ne sont généralement pas proportionnels aux quantités prélevées par les plantes. Dans le cas du nickel,  $Q_{1mn}$  est proportionnel à la quantité extraite par la solution de DTPA. Les sous-compartiments cinétiques permettent cependant de caractériser et de comparer différentes situations de sols quand à la conformation de la grandeur *Quantité*. Ajoutons que derrière l'effet du facteur temps que la cinétique de dilution isotopique permet de caractériser se cache en partie un facteur « énergie de liaison à la phase solide » puisque l'on peut faire l'hypothèse que plus un élément est fortement retenu à la phase solide, moins vite il s'échange avec un ion homologue.

#### 2.4. Mesure du facteur Capacité

La méthode des isothermes d'adsorption est classiquement utilisée pour évaluer le facteur *Capacité*. Des suspensions sont réalisées en mettant la prise d'essai de la terre à caractériser dans des solutions de teneur croissante en un élément en traces. Après une agitation de quelques heures, l'équilibre physico-chimique est atteint et l'on mesure la concentration de l'élément restant en solution. On peut ainsi tracer la relation entre quantité de l'élément en solution et quantité de l'élément adsorbé sur la phase solide. La courbe obtenue à l'allure présentée à la **Figure A**, qui peut être modélisée par une fonction dite de Freundlich ou de Langmuir. La pente de cette courbe en un point donné est le pouvoir tampon. Celui-ci varie donc selon l'endroit où l'on se situe sur la courbe, c'est à dire selon le niveau de contamination du sol en l'élément considéré.

**Annexe 9.2 - Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces**  
**Protocoles d'extraction des éléments en traces par des solutions salines**

Thibault Sterckeman  
 Henri Ciesielski

Les principaux points des protocoles d'extraction par des solutions salines non tamponnées sont donnés au tableau ci-dessous, élaboré d'après Lebourg (1996) et Lebourg *et al.* (1996, 1998). Le principe est le même pour les trois réactifs  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . La prise d'essai de terre séchée à l'air est agitée pendant deux heures dans la solution du sel, dans un rapport 1/10 ou 1/2,5 (M/V). La suspension est ensuite centrifugée et filtrée.

|                           | <b><math>\text{CaCl}_2</math> à <math>0,01 \text{ mol L}^{-1}</math></b>       | <b><math>\text{NaNO}_3</math> à <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math></b>        | <b><math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math> à <math>1 \text{ mol L}^{-1}</math></b> |
|---------------------------|--|--|--|
| <b>Prise d'essai</b>      | 5 g  | 20 g   | 20 g   |
| <b>Volume de solution</b> | 50 ml  | 50 ml  | 50 ml  |
| <b>Agitation</b>          | 20 °C ± 2 °C,<br>120 min ± 5 min,<br>retournement à 30 tr<br>min <sup>-1</sup> | 20 °C ± 2 °C,<br>120 min ± 5 min,<br>retournement à 30 tr<br>min <sup>-1</sup> | 20 °C ± 2 °C,<br>120 min ± 5 min,<br>retournement à 30 tr<br>min <sup>-1</sup> |
| <b>Centrifugation</b>     | 15 min à 1000 g  | 15 min à 1000 g  | 15 min à 1000 g  |
| <b>Filtration</b>         | 0,22 µm  | 0,22 µm  | 0,22 µm  |
| <b>Acidification</b>      | 0,5 mL HCl   | 0,5 mL HNO <sub>3</sub>  | 0,5 ml HNO <sub>3</sub>  |

Il convient d'utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, libérant des quantités négligeables des éléments à doser.

Le matériel utilisé ne doit libérer que des quantités négligeables des éléments à doser. Il est conseillé de mettre à tremper dans une solution de HNO<sub>3</sub> à  $4 \text{ mol L}^{-1}$  pendant 24 h avant de les rincer à l'eau désionisée, tous les récipients destinés à contenir la solution d'extraction, la suspension de sol et les filtrats.

Les prises d'essais sont de terre préparée selon la norme NF ISO 11464 (terre séchée à l'air, tamisée à 2 mm).

Pour la filtration, il faut utiliser des membranes filtrantes avec un système adapté de filtration en matière plastique.

Il faut également conduire au moins un blanc d'extraction avec chaque série d'échantillons.

Pour le dosage des éléments extraits, se référer au paragraphe dosage de l'**Annexe 7** 'Analyse des teneurs totales en éléments traces métalliques'

## Annexe 9.3 - Méthodes physico-chimiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces Fixation des seuils

Thibault Sterckeman

### 1. Introduction

Cette annexe présente la méthode avec laquelle a été élaborée l'échelle d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces des sols, échelle basée sur des méthodes d'extraction chimique. Très peu de travaux ont été conduits en France, qui visent à élaborer un tel référentiel (Sterckeman et Fismes, 2005). Aussi nous sommes nous inspirés des démarches existant à l'étranger, c'est-à-dire en Suisse et en Allemagne, pour dériver, à partir de données obtenues pour des échantillons de sols français, des seuils l'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces.

### 2. Les seuils suisses et allemands

En Suisse, la réglementation (OSol, 1998) prévoit des « **seuils d'investigation** » et des « **valeurs d'assainissement** » pour les teneurs en Cd, Cu et Pb dans les sols.

Si la teneur en un métal dépasse le **seuil d'investigation**, la loi oblige une évaluation des risques pour la santé humaine et la production agricole, à la suite de laquelle l'usage du sol pourra éventuellement être restreint.

Si la teneur dépasse la **valeur d'assainissement** (supérieure au seuil d'investigation), il y a lieu de procéder à une dépollution du sol.

Ces références sont définies à partir de deux types de mesures : la teneur évaluée par l'acide nitrique à 2 mol L<sup>-1</sup> (teneur pseudo-totale) et celle évaluée après extraction par une solution de NaNO<sub>3</sub> à 0,1 mol L<sup>-1</sup>, qui donne une appréciation de la fraction phytodisponible du métal (**Tableau A**). Il n'y a pas de seuils d'investigation ni de valeurs d'assainissement pour Ni et Zn, mais il existe une « **valeur indicative** », qui indique une contamination pouvant remettre en cause la fertilité à long terme du sol. Notons que les valeurs indicatives pour Cd et Cu sont identiques aux seuils d'investigation.

Les seuils suisses ont été définis après des études approfondies et une démarche élaborées principalement dans les stations fédérales de recherche agronomique, présentées notamment par Hämman & Gupta (1998). Les quantités extraites par NaNO<sub>3</sub> à 0,1 mol L<sup>-1</sup> sont cependant souvent faibles, proches ou en dessous des limites de quantification, ce qui rend la méthode d'application difficile en Suisse.

L'Allemagne a également inscrit, dans sa réglementation de protection des sols, des seuils de teneurs en métaux phytodisponibles, obtenues avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1 mol L<sup>-1</sup> (BBodSchG, 1998 ; BBodSchV, 1999). La loi définit trois types de valeurs de paramètres dans les sols :

- Les « **Prüfwerte** » (« **trigger values** ») sont les valeurs qui, si elles sont dépassées, indiquent qu'une étude est requise sur le cas particulier, en prenant en compte l'usage du sol, dans le but de vérifier si il existe une modification nocive du sol ou une contamination du site.
- Les « **Maßnahmenwerte** » (« **action values** ») sont les valeurs d'indicateurs d'impacts ou de pollution qui, si elles sont dépassées, signalent la présence d'une modification nocive du sol ou une contamination du site et obligent à prendre des mesures de protection, de restriction ou d'assainissement.

- Les « Vorsorgewerte » (« precautionary values ») qui, si elles sont dépassées, indiquent que l'on peut soupçonner une modification nocive du sol, le fond géochimique et la contamination diffuse étant pris en compte.

Pour les éléments en traces, les « Vorsorgewerte » sont données pour les teneurs pseudo-totales (extraction à l'eau régale). Les « Prüfwerte » et les « Maßnahmenwerte » sont données pour les teneurs en éléments en traces obtenues avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Tableau A).

**Tableau A : Seuils de la réglementation suisse (OSol, 1998), allemande (BBodSchV, 1999) et valeurs dérivées à partir de mesures sur des sols français (Sterckeman *et al.*, 2000).**

| Voie d'exposition     | OSol 1998                                  |                        | Seuils d'investigation dérivés de OSol, par les corrélations AGREDE-QUASAR |   | BBodSchuV   |                                |
|-----------------------|--|------------------------|--|---|---|--------------------------------|
|                       | Valeurs indicatives                        | Seuils d'investigation |  |   | Prüfwerte (trigger values)                        | Maßnahmenwerte (action values) |
|                       | $\text{NaNO}_3$ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ |                        | $\text{CaCl}_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$                                  | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ $1 \text{ mol L}^{-1}$ | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ à $1 \text{ mol L}^{-1}$ |                                |
| Pb                    |  |                        |  |   |   |                                |
| Cultures alimentaires | -  | -                      | -  | -   | 0,1   | -                              |
| Cultures fourragères  | -  | -                      | -  | -   | -   | -                              |
| Cd                    |  |                        |  |   |   |                                |
| Cultures alimentaires | 0,02                                       | 0,02                   | 0,05   | 0,06  | -   | 0,04/0,1 <sup>b</sup>          |
| Cultures fourragères  | 0,02                                       | 0,02                   | 0,05   | 0,06  | -   | -                              |
| Cu                    |  |                        |  |   |   |                                |
| Cultures alimentaires | 0,7  | 0,7                    | -  | -   | 1 <sup>a</sup>                                    | -                              |
| Cultures fourragères  | 0,7  | 0,7                    | 0,7  | 1,6   | 1 <sup>a</sup>                                    | -                              |
| Ni                    |  |                        |  |   |   |                                |
| Cultures alimentaires | 0,2  | -                      | -  | -   | 1,5 <sup>a</sup>                                  | -                              |
| Cultures fourragères  | 0,2  | -                      | -  | -   | 1,5 <sup>a</sup>                                  | -                              |
| Zn                    |  |                        |  |   |   |                                |
| Cultures alimentaires | 0,5  | -                      | 1,5  | 2,1   | 2 <sup>a</sup>                                    | -                              |
| Cultures fourragères  | 0,5  | -                      | 1,5  | 2,1   | 2 <sup>a</sup>                                    | -                              |

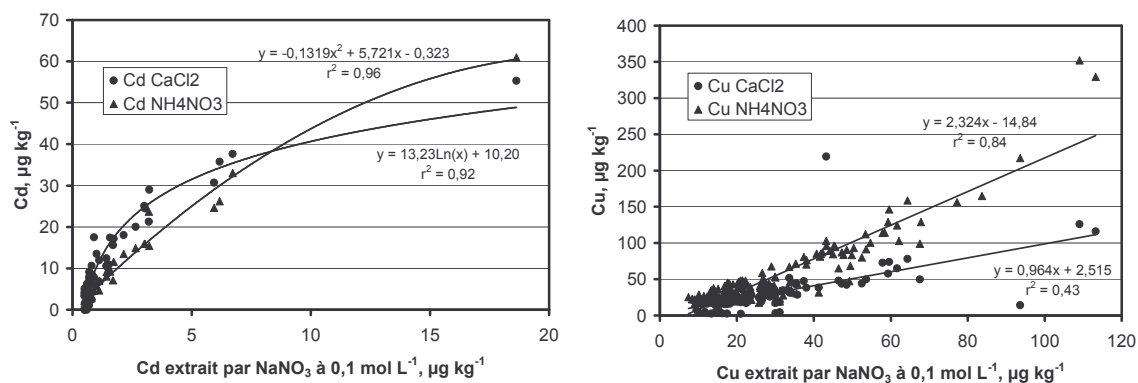
<sup>a</sup>Au delà de ces seuils, il y a risque de baisse de croissance des plantes

<sup>b</sup>0,04 pour les cultures de blé panifiable ou de végétaux accumulant le cadmium

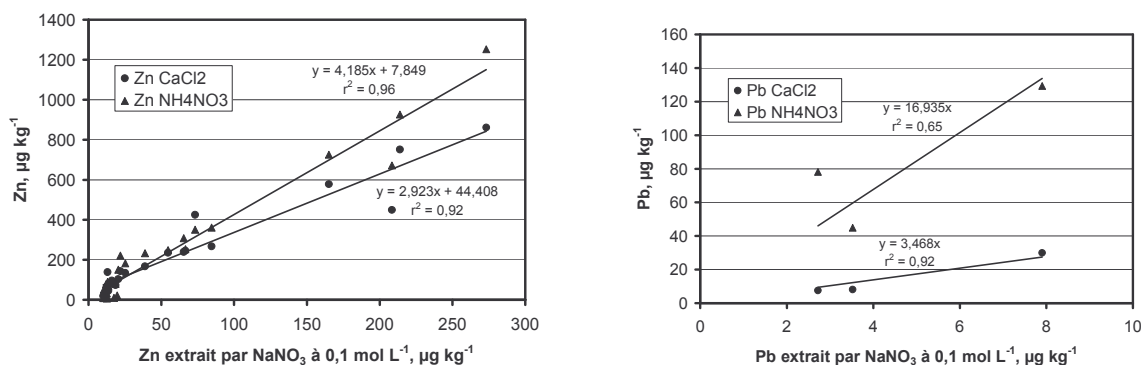
### 3. Dérivation des seuils d'investigation français

#### *Relations entre les méthodes d'extraction chimique*

Le programme AGREDE-QUASAR a été l'occasion de mesurer les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn dans les grains de la variété de blé Trémie cultivée sur 120 parcelles assez bien réparties dans toute la France (Sterckeman, 2000; Baize *et al.*, 2003). Ces parcelles n'avaient pas reçu de boues de station d'épuration des eaux et les teneurs en métaux des horizons labourés étaient représentatives de celles habituellement rencontrées dans les sols agricoles. Les teneurs dans le blé ont été confrontées à celles du sol, obtenues par extraction au  $\text{NaNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , au  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et au  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Les quantités extraites par les trois méthodes ont également été comparées. Elles se sont révélées étroitement corrélées.



**Figure A : Relation entre les teneurs en Cd et Cu obtenues par les trois méthodes d'extraction chimique sur 120 échantillons de sols agricoles français.**



**Figure B : Relation entre les teneurs en Pb et Zn obtenues par les trois méthodes d'extraction chimique sur 120 échantillons de sols agricoles français.**

Les **Figures A et B** montrent les relations trouvées entre les quantités extraites par les différents réactifs. Les coefficients de détermination ( $r^2$ ), souvent élevés, doivent être considérés avec prudence, puisque les variables ne sont généralement pas normalement distribuées (peu de valeurs élevées et beaucoup de valeurs basses). Cependant, l'allure des relations pour Cd, Cu et Zn permet de considérer comme acceptables les modèles de régression pour l'usage qu'il en sera fait. Dans le cas de Pb, nous ne disposons que de trois valeurs observées, plus le point d'origine, par hypothèse. Les relations entre méthodes montrent que les teneurs mesurées par  $\text{NaNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pour un élément donné, sont beaucoup plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes. Ceci est une des raisons pour lesquelles l'utilisation de  $\text{NaNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  est moins aisée du point de vue analytique.

### Les seuils d'investigation

Ces modèles empiriques (**Tableau B**) ont été utilisés pour convertir les références de diagnostic suisses (valeurs obtenues avec  $\text{NaNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) en valeurs de seuils, dits « seuils d'investigation dérivés », pour les extractions avec  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (**Tableau A**).

**Tableau B : Régressions entre la teneur en métal extrait du sols par  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (x) et celle extraite par  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et au  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (y) dans 120 échantillons de sols français.**

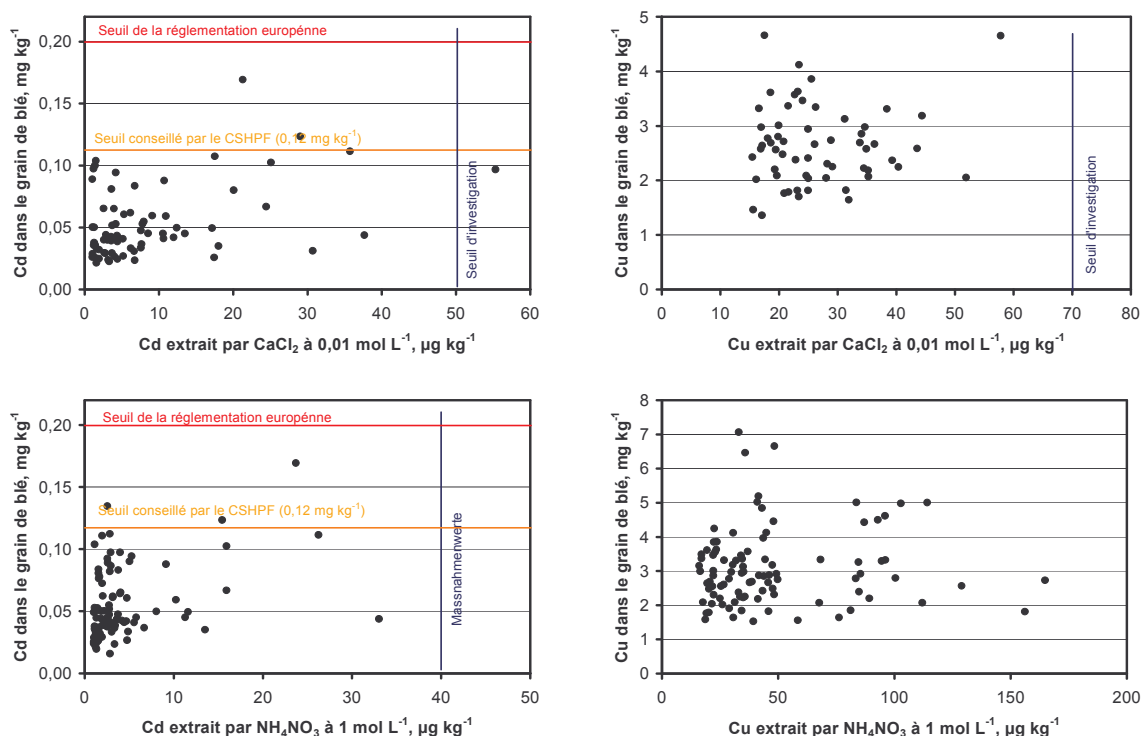
|    | $\text{CaCl}_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ $1 \text{ mol L}^{-1}$ |
|----|---|---|
| Cd | $y = 13,23\text{Ln}(x) + 10,201$          | $y = -0,1319x^2 + 5,7215x - 0,3228$             |
| Cu | $y = 0,964x + 2,515$                      | $y = 2,324x - 14,84$                            |
| Pb | $y = 3,468x$                              | $y = 16,935x$                                   |
| Zn | $y = 2,923x + 44,408$                     | $y = 4,185x + 7,849$                            |

Les seuils allemands pour les teneurs obtenues avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  sont cohérents avec ceux dérivés pour le même réactif à partir des seuils suisses. Ces seuils sont également cohérents avec les teneurs rencontrées dans les sols français, dans le cadre du programme AGREDE-QUASAR.

En ce qui concerne Cd (**Figure C**), le seuil d'investigation proposé pour  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  est un peu au-delà des teneurs maximales mesurées dans les échantillons de sols français normalement cultivés, les teneurs correspondantes dans le blé étant en dessous du seuil fixé par la réglementation européenne ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Byrne, 2001) et même du seuil recommandé par le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (Boisset, 1996) ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  de blé à 16 % d'humidité, soit  $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$  de blé sec). Le seuil « Maßnahmenwerte » de l'ordonnance allemande encadre également de façon cohérente les teneurs obtenues avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

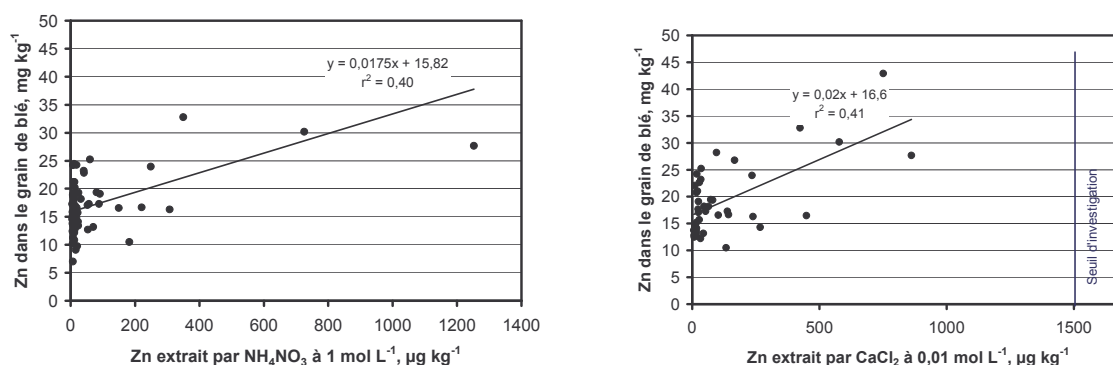
Pour ce qui est de Cu (**Figure C**), le seuil proposé par la réglementation suisse vise à protéger les animaux sensibles (comme le mouton), le métal n'étant pas considéré comme toxique pour l'homme. Le seuil d'investigation dérivé pour  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  est un peu au-dessus des valeurs maximales mesurées dans les échantillons de sols français. On remarque que le seuil dérivé pour Cu extrait avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) est sensiblement plus élevé que celui fixé dans la réglementation allemande ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), défini pour éviter les baisses de production dues à la phytotoxicité. Tous deux sont largement supérieurs aux teneurs déterminées avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  dans les sols français (**Figure C**).

**Figure C : Relation entre les teneurs en Cd et Cu dans les sols (obtenues par extraction au  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et au  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) avec celles des grains du blé de 120 parcelles agricoles françaises.**



Le zinc (**Figure D**) n'est pas non plus considéré comme toxique pour l'homme. Aussi les seuils suisse et allemand sont-ils fixés par rapport à la phytotoxicité du métal. Les seuils dérivés à partir des seuils suisses pour  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  sont nettement au-dessus des teneurs obtenues dans les échantillons de sols français, et encadrent ces dernières de façon raisonnable eu égard au risque de phytotoxicité.

**Figure D : Relation entre les teneurs en Zn dans les sols (obtenues par extraction au  $\text{CaCl}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et au  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) avec celles des grains du blé de 120 parcelles agricoles françaises.**



Il n'y a pas de seuil d'investigation pour Pb dans la réglementation suisse. Les teneurs des échantillons de sols français sont presque toujours en dessous des limites de quantification pour les trois réactifs.

Les seuils d'investigation dérivés ont été appliqués à un jeu de données comprenant, en plus des données AGREDE-QUASAR, des concentrations de Cd, Cu, Pb et Zn obtenues à l'aide de CaCl<sub>2</sub> à 0,01 mol L<sup>-1</sup> et de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1 mol L<sup>-1</sup> dans divers sols français, dont certains contaminés (Baize *et al.*, 2005). Quelques échantillons voient leurs teneurs dépasser ces seuils (**Tableau C**). Ce sont pour la plupart des sols plus ou moins contaminés par l'activité humaine (apports de boues, Anthrosols Artificiels sableux pollués de l'Orléanais).

**Tableau C : Teneurs en Cd, Cu, Pb, et Zn extraits par CaCl<sub>2</sub> à 0,01 mol L<sup>-1</sup> et par NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1 mol L<sup>-1</sup> de 255 et 180 échantillons de sols français respectivement. Statistiques descriptives et comparaison aux seuils d'investigation dérivés des seuils suisses (Baize *et al.*, 2005).**

|                                | CaCl <sub>2</sub> à 0,01 mol L <sup>-1</sup> |       |      |                              | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> à 1 mol L <sup>-1</sup> |       |      |                        |
|--------------------------------|--|-------|------|------------------------------|---|-------|------|------------------------|
|                                | Cd   | Cu    | Pb   | Zn                           | Cd  | Cu    | Pb   | Zn                     |
| Nombre de mesures <sup>1</sup> | 255  | 255   | 255  | 255                          | 180   | 180   | 180  | 180                    |
| Limite de quantification (LQ)  | 1  | 15    | 5    | 5                            | 1 ou 1,5  | 15    | 3    | 5 ou 10                |
| Nb de valeurs > LQ             | 230  | 244   | 44   | 239                          | 92  | 114   | 11   | 64                     |
| Nb de valeurs < LQ             | 25   | 11    | 211  | 16                           | 88  | 66    | 169  | 116                    |
| 1er décile                     | 1,08   | 18,83 | < LQ | 7,75                         | < LQ  | < LQ  | < LQ | < LQ                   |
| 1er quartile                   | 2,04   | 25,55 | < LQ | 15,32                        | < LQ  | < LQ  | < LQ | < LQ                   |
| Médiane                        | 3,21   | 35,1  | < LQ | 28,4                         | 1,04  | 19,53 | < LQ | < LQ                   |
| 3ème quartile                  | 9,05   | 48,25 | < LQ | 118,45                       | 5,21  | 34,48 | < LQ | 25,13                  |
| 9ème décile                    | 26   | 91    | 11,9 | 463                          | 12,5  | 66    | < LQ | 246                    |
| Maximum                        | 98   | 352   | 145  | 2271                         | 55  | 249   | 62   | 5180                   |
| Seuil d'investigation dérivé   | 60   | 1500  | -    | 2100                         | 50  | 700   | -    | 1500                   |
| Nb de valeurs > seuil          | 5  | 0     | -    | 1                            | 1   | 0     | -    | 2                      |
|                                | <i>E 15 +</i>                                |       |      | <i>M3</i>                    | <i>E 15</i>   |       |      | <i>IDC2 &amp; IDC3</i> |
|                                | <i>4 Limousin avec boues</i>                 |       |      | <i>(Limousin avec boues)</i> |   |       |      |                        |

<sup>1</sup>Population totale constituée des échantillons :

Quasar 1998 et 1999 (nb = 163 dont 32 avec boues)

Gessol-La Châtre (nb = 56)

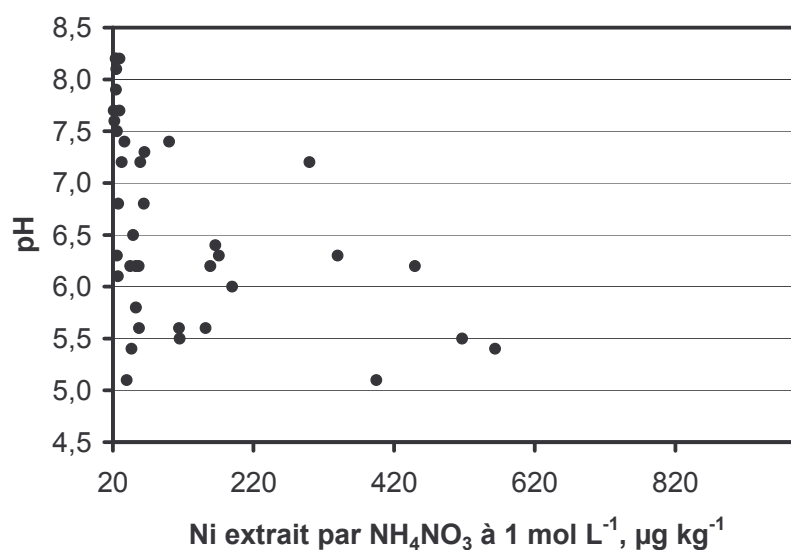
Limousin (nb = 36 dont une dizaine ont reçu des boues chargées en Cd)

Orléanais (IDC, n = 17) Anthrosols Artificiels sableux pollués (uniquement extractions au CaCl<sub>2</sub>)

En ce qui concerne Ni, nous ne disposons pas, dans le programme AGREDE-QUASAR des teneurs extraites par les réactifs chimiques. Aussi avons-nous dosé le Ni extractible par NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1 mol L<sup>-1</sup> sur 122 échantillons de sols français non ou très faiblement contaminés par Ni. Les résultats (**Figure E**) montrent que les teneurs d'une majorité d'échantillons sont en dessous des valeurs indicatives suisses et que presque toutes sont inférieures à la « Prüfwerte ». Une des valeurs (11100 µg kg<sup>-1</sup>) qui dépassent ce seuil allemand provient d'un sol de la Réunion, acide (pH = 5,4), développé sur basalte riche en Ni (1038 mg kg<sup>-1</sup>). L'autre provient d'un sol sur amphibolite de France, au pH de 6,2 et à la teneur en Ni de 96 mg kg<sup>-1</sup>.



Figure E : Relation entre les teneurs en Ni extrait par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  et le pH mesurés sur 122 échantillons de sols agricoles français.



Ces résultats nous amènent à proposer des seuils d'investigation pour les teneurs en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn obtenues à partir de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Le choix de cette méthode est guidé par (i) sa pertinence à prévoir les transferts des éléments cités vers les plantes, (ii) sa robustesse analytique, (iii) l'existence de seuils allemands cohérents avec les seuils suisses et les teneurs dans les sols français et (iv) la normalisation en cours de la méthode au niveau ISO. Les seuils proposés sont résumés au **tableau D**. Ils correspondent aux « Prüfwerte » et aux « Maßnahmenwerte » de la réglementation allemande, très proches des seuils d'investigation dérivés des seuils suisses.

**Tableau D : Seuils proposés pour l'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces métalliques extraits avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , en  $\text{mg kg}^{-1}$**

| Cultures alimentaires et fourragères | Seuils d'investigation (en $\text{mg kg}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|--|
| Cd                                   | 0,04   |
| Cu                                   | 1  |
| Ni                                   | 1,5  |
| Pb                                   | 0,1  |
| Zn                                   | 2  |

Denis Baize

## **1. Principe**

Les teneurs en ETM de l'horizon de surface considéré sont comparées à celles des horizons immédiatement sous-jacents, si possible jusqu'au matériau parental du sol. Il n'y a aucune raison pour que ces teneurs soient beaucoup plus élevées en surface qu'en profondeur. La pollution diffuse peut amener à des concentrations légèrement plus élevées dans les horizons de surface (par exemple en Cd, Pb ou Zn). Mais le plus souvent, les sols français montrent des horizons supérieurs appauvris en argile et en fer et donc en la plupart des ETM (cas des luvisols, des Néoluvisols, des planosols).

En France, sauf cas particuliers rares, les horizons profonds et les sols forestiers ont très peu été affectés par les contaminations diffuses, leurs teneurs sont donc restées très proches des concentrations pédo-géochimiques naturelles (CPGN). Si les concentrations, déjà élevées en surface, continuent à augmenter dans les horizons profonds, il est très probable qu'il s'agit de sols à CPGN élevées, donc d'anomalies naturelles.

**Exemple 1** : sol cultivé situé à un kilomètre d'une fonderie de métaux non ferreux. Commune d'Evin-Malmaison (Pas de Calais) – **Tableau 5**

Les concentrations en Cd, Pb et Zn mesurées dans les trois couches de l'horizon labouré sont extrêmement élevées et sans commune mesure avec ce qui peut être mesuré dans les horizons situés à plus de 70 cm de profondeur. La pollution en Cd, Pb et Zn est évidente, dans un contexte de formations superficielles limoneuses et de sols à faibles teneurs naturelles en ETM (Sterckeman *et al.*, 2002).

**Exemple 2** : sol issu de moraines alpines. Commune de Prévessin dans le pays de Gex (Ain) – **Annexe 11, Tableau D**

Malgré des teneurs en argile et en fer modestes, l'horizon L montre des concentrations élevées en Cr et Ni, largement au-dessus des seuils prévus dans la réglementation 'boues'. Ces teneurs sont encore plus élevées dans les échantillons prélevés en profondeur. Des études détaillées (Buatier, 1994) ont montré que cette anomalie naturelle en Ni et Cr résultait de la présence de produits d'altération de roches ultrabasiqes vertes dans les matériaux morainiques, qui se trouvaient le plus souvent dans les fractions granulométriques "argiles" et, plus rarement, dans des fractions sableuses.

**Exemple 3** : "sol marron" de la plate-forme sinémurienne en Terre Plaine. Commune de Vault-de-Lugny (Yonne) – **Tableau 9**

Les teneurs en Ni, Pb et Zn de l'horizon L sont déjà largement au-dessus des seuils prévus dans la réglementation 'boues'. La concentration en cadmium est, elle aussi, d'un niveau exceptionnel. Grâce aux analyses réalisées sur les horizons profonds, on voit que ces teneurs en ETM continuent de croître à mesure que l'on descend dans le solum et que l'on se rapproche du calcaire sinémurien sous-jacent. Le tout dans le contexte d'un sol argileux, très riche en fer et en manganèse. L'origine naturelle de ces anomalies pédogéochimiques ne fait aucun doute.

## ***2. Avantages et inconvénients***

Elle est très simple. Trois ou quatre prélèvements superposés en un même point suffisent. Elle ne présuppose aucune connaissances pédologiques, ni générales ni locales, mais il faut savoir prendre en compte d'éventuels gradients de carbone, taux d'argile, teneur en fer... Par exemple, si l'horizon de surface s'avère beaucoup plus argileux que les horizons sous-jacents, il risque d'être aussi beaucoup plus riche en Cu, Cr, Ni, Zn. De même, si l'horizon labouré est nettement moins calcaire (suite à la décarbonatation naturelle des sols sous nos climats) car le calcaire joue généralement le rôle d'un diluant vis-à-vis des ETM. L'utilisation du facteur d'enrichissement (voir **Annexe 10.2**) permet de s'affranchir de ces effets de concentration ou de dilution.

Elle est plus délicate pour Pb et Cd qui sont presque toujours plus abondants en surface. Elle repose en outre sur l'hypothèse que le contaminant est resté en surface. S'il y a eu contamination et migration du contaminant vers la profondeur, l'interprétation devient plus difficile.

## Annexe 10.2 - Démontrer le caractère naturel d'une teneur élevée en ETM dans le sol Méthode de comparaison verticale : utilisation des facteurs d'enrichissement

Thibault Sterckeman

### 1. Principe général

Les éléments chimiques ne présentent pas le même comportement au cours de la pédogenèse, c'est-à-dire de l'altération du matériau parental du sol. Certains montrent une tendance à s'accumuler dans les matériaux résiduels ou les horizons. D'autres, au contraire, auront tendance à être solubilisés et à migrer avec les eaux percolant dans les zones d'altération, pour aller s'accumuler dans des horizons sous-jacents, dans des zones basses de la couverture pédologique, voire dans l'océan. Les premiers seront qualifiés d'éléments peu mobiles, les autres d'éléments mobiles. Ces différences de comportement sont la conséquence des propriétés variables des ions, propriétés qui sont assez bien résumées dans un paramètre, le potentiel ionique ( $\Phi$ ). Ce dernier est le rapport du nombre de charges ( $Z$ ) au rayon de l'ion ( $r$ ). C'est à partir de ce potentiel ionique que Pédro et Delmas (1970) ont proposé un classement des éléments, dont le **Tableau A** donne un aperçu.

**Tableau A : Comportement des diverses éléments suivant les types d'altération, d'après Pédro et Delmas, (1970)**

| Agents d'altération                          | Processus d'altération     |                  | Catégories d'éléments  |  |  |                                    |
|--|----------------------------|------------------|--|--|--|------------------------------------|
|  |                            |                  | K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> | Si <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> |
| Eaux chargées en CO <sub>2</sub>             | Solviation (hydrolyse)     | Bisiallisation   | Elimination assez forte  | Elimination modérée  | Accumulation   | Elimination faible                 |
|  |                            | Monosiallisation | Elimination totale   | Elimination totale   |  | Elimination modérée                |
|  |                            | Allitisation     |  |  |  | Elimination totale                 |
| Eaux chargées en ions organiques complexants | Cheluviation-Podzolization |                  | Elimination totale   | Elimination totale   | Elimination totale   | Elimination modérée                |

Par ailleurs, chaque roche, chaque matériau parental de sol présente généralement une composition relativement homogène et qui lui est propre. Ceci revient à dire que dans ce matériau, les éléments chimiques présentent entre eux des rapports à peu près constants.

Lors de l'altération pédogénétique, selon le type et l'intensité de celle-ci, les éléments vont être plus ou moins solubilisés. Il en résultera une éventuelle modification des rapports inter élémentaires dans les horizons de sol vis-à-vis de ce qu'ils étaient dans le matériau parental, c'est-à-dire la roche non altérée. Pour chaque horizon de sol, on peut calculer le facteur d'enrichissement  $FE$  tel que :

$$FE = \frac{[E]_{HS} / [EC]_{HS}}{[E]_{MP} / [EC]_{MP}}$$

pour lequel  $E$  représente un élément quelconque (dans cadre de ce guide, il s'agit principalement de Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb et Zn) et  $EC$  un élément de référence, appelé également élément conservatif. L'élément conservatif est choisi pour sa mobilité minimale, et parce que ses teneurs sont susceptibles de ne pas être perturbées significativement par l'activité

humaine (pas de contamination en cet élément). On utilise ainsi des éléments majeurs, comme Al ou Ti, ou des éléments en traces tels Sc ou V. L'indice *HS* se rapporte à un horizon de sol et *MP* au matériau parental (la roche ou la formation superficielle) dont est issu l'horizon de sol examiné. Si l'on ne peut atteindre le matériau parental du sol, la composition d'un des horizons les plus proches de celui-ci pourra être utilisée pour calculer le dénominateur de *FE*. Remarquons enfin que  $[X]$  désigne la **teneur totale** (et non pas pseudo-totale, comme celle obtenue à l'eau régale) en *X* dans l'horizon ou la roche mère.

Considérons le cas où prend  $E = Cr$  et  $EC = Al$ . Du fait que Cr et Al présentent des mobilités similaires (**Tableau A**), c'est-à-dire faibles, on trouve généralement

$$FE \approx 1$$

En effet, si l'horizon résulte d'une altération faible, les éléments n'ont pas été mobilisés. En conséquence, le rapport  $[Cr]/[Al]$  est le même dans l'horizon de surface que dans le matériau parental. Si, par contre, l'altération a été forte au point de mobiliser l'aluminium, le rapport ne devrait pas non plus être différent de 1, car Cr aura également été mobilisé dans des proportions similaires.

Si au lieu de Cr, on considère K ou Na, il est très probable que le facteur d'enrichissement sera nettement inférieur à 1, l'altération ayant entraîné loin du sol les cations alcalins solubles.

Si l'on considère maintenant  $E = Ni$  ou  $E = Zn$ , éléments qualifiés de moyennement mobiles, *FE* sera proche de 1, en cas d'altération peu intense. Si l'altération est plus forte (par exemple de la podzolisation), *FE* pourra être sensiblement inférieur à 1 (0,7 à 0,9 par exemple). Mais il peut arriver que dans un horizon de surface (par exemple un horizon labouré), ce rapport soit sensiblement supérieur à 1, par exemple, 1,5 ou 2,0. Dans ce cas, l'horizon de surface apparaît enrichi en Zn ou Ni. L'expérience montre que l'enrichissement d'un horizon de surface est le plus souvent dû à une contamination humaine.

## **2. Cas des sols sur anomalies géochimiques**

Nous avons moins d'expérience de l'application des facteurs d'enrichissement aux cas des sols développés sur des anomalies géochimiques.

Lors de l'étude des profils de teneurs élémentaires (**Annexe 10**), il est recommandé de calculer *FE* à partir des données du profil de teneurs. En vertu de ce qui a été dit précédemment, le facteur d'enrichissement des horizons du solum doit être en moyenne inférieur ou égal à 1. Il faut cependant se méfier des hétérogénéités de composition des matériaux anomaux, car ils résultent parfois de processus géologiques conduisant à de forts gradients ou hétérogénéités de composition. L'hypothèse d'une constance des rapports inter-élémentaires dans le matériau parental peut ne pas être aussi bien respectée. Le facteur d'enrichissement pourrait donc varier plus fortement autour de 1 que dans un sol non anormal.

## Annexe 11 - Démontrer le caractère naturel d'une teneur élevée en ETM dans le sol : Etude des corrélations entre éléments

Denis Baize

Les travaux de Baize ont montré que, sur de grandes populations de sols divers issus de roches variées, on observait toujours des corrélations hautement significatives entre les teneurs totales en Cu, Co, Cr, Ni, et Zn et les teneurs totales en fer (**Tableau A**). Ces corrélations sont encore meilleurs au sein d'une même série de sols (Cf. fiches de l'**Annexe 1**).

**Tableau A : Coefficients de corrélation de quelques éléments traces avec le Fer**

| Population   | Cr / Fe | Co / Fe | Cu / Fe | Ni / Fe | Zn / Fe |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ASPITET 2002 | 0,52    | 0,67    | 0,29    | 0,53    | 0,21    |
| RPG-NPC      | 0,82    | 0,65    | 0,55    | 0,66    | 0,68    |

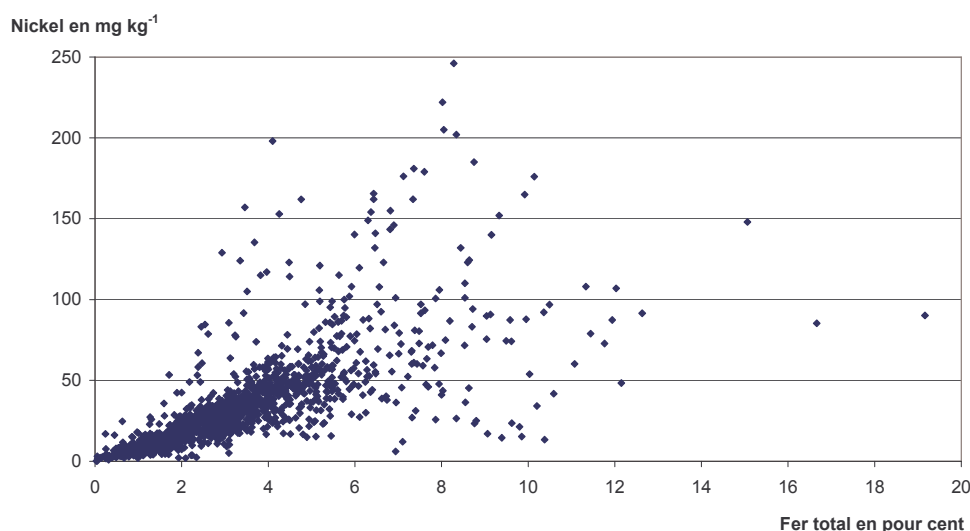
- Population ASPITET 2002 : 1601 horizons de tous types (surface et profondeur) ; sols agricoles et forestiers.
- Population RPG-NPC : 758 horizons de tous types (surface et profondeur) ; sols agricoles et forestiers (Sterckeman *et al.*, 2002).

### 1. Utilisation du fer comme élément de référence

Le fer présente en effet de nombreux avantages pour le pédologue :

- il est coloré ; on est certain qu'un horizon de coloration franchement orangée, rougeâtre ou rouge est riche en fer ;
- il est abondant dans les sols (on compte en pour cent et non en ppm) ; en conséquence sa concentration n'est pas susceptible d'être perturbée sensiblement par les activités humaines ;
- sa concentration est globalement proportionnelle aux teneurs en Cu, Co, Cr, Ni et Zn (**Figure A**)

**Figure A : Corrélations entre Ni et Fe dans la base de données ASPITET 2002**



Ce diagramme a été volontairement limité à 250 mg kg<sup>-1</sup> de Ni et à 20 % de Fe

### 1.1 Cas du nickel

Le cas le plus intéressant est celui du nickel pour lequel le seuil de teneur dans le sol récepteur pour l'épandage des boues d'épuration a été fixé trop bas par la réglementation. Il en résulte un grand nombre de cas où la teneur mesurée dépasse 50 mg kg<sup>-1</sup>. Un grand nombre de demandes de dérogations sont relatives à ce métal.

Combien d'échantillons dépassent ce seuil de 50 mg kg<sup>-1</sup> ?

|                           |     |           |                  |
|---------------------------|-----|-----------|------------------|
| dans la base ASPITET 2002 | 303 | sur 1813  | (16,7 % des cas) |
| dans la base RPG-NPC      | 52  | sur 758   | (6,9 % des cas)  |
| dans la base ANADEME      | 659 | sur 11275 | (5,8 % des cas)  |

Note : les bases de données ASPITET et RPG-NPC incluent de nombreux horizons profonds, généralement plus riches en Fe et en Ni que les horizons de surface – la base de données ANADEME associe des analyses eau régale et des analyses HF dont les résultats diffèrent notablement (un tiers de Ni dosé en moins quand attaque par l'eau régale).

Ainsi, dans la population ASPITET 2002, les 280 horizons de sols (sur un total de 1601) dont la teneur en nickel total est supérieure au seuil réglementaire de 50 mg kg<sup>-1</sup> correspondent dans leur grande majorité à de fortes teneurs en fer total (supérieures à 4,0 % - **Tableau B**).

**Tableau B : Corrélations entre Ni et Fe dans la base de données de données ASPITET 2002 (Population ASPITET-2002 (n = 1601). Nombre d'horizons dont la concentration en nickel est supérieure ou inférieure au seuil de 50 mg kg<sup>-1</sup>. Relation avec les teneurs en fer total).**

| classes de teneurs en fer total % | Ni > 50 mg kg <sup>-1</sup> | Ni < 50 mg kg <sup>-1</sup> | proportion en % |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
| > 20,00                           | 1                           | 0                           | 100             |
| 15,00 à 19,99                     | 3                           | 0                           | 100             |
| 13,00 à 14,99                     | 1                           | 0                           | 100             |
| 11,00 à 12,99                     | 7                           | 1                           | 88              |
| 10,00 à 10,99                     | 8                           | 3                           | 73              |
| 9,00 à 9,99                       | 13                          | 5                           | 72              |
| 8,00 à 8,99                       | 17                          | 7                           | 71              |
| 7,00 à 7,99                       | 27                          | 8                           | 77              |
| 6,00 à 6,99                       | 34                          | 12                          | 74              |
| 5,50 à 5,99                       | 30                          | 12                          | 71              |
| 5,00 à 5,49                       | 39                          | 32                          | 55              |
| 4,50 à 4,99                       | 27                          | 86                          | 24              |
| 4,00 à 4,49                       | 32                          | 30                          | 52              |
| 3,50 à 3,99                       | 22                          | 116                         | 16              |
| 3,00 à 3,49                       | 10                          | 179                         | 5               |
| 2,00 à 2,99                       | 8                           | 405                         | 2               |
| 1,00 à 1,99                       | 1                           | 283                         | 0               |
| 0,03 à 0,99                       | 0                           | 142                         | 0               |

Donc, dès qu'un échantillon de sol contient plus de 4 % de fer total, il y a une très grande probabilité que son taux de nickel dépasse le seuil de 50 mg kg<sup>-1</sup>.

Il faut noter au passage que les sols qui excèdent le seuil Ni = 50 mg kg<sup>-1</sup> alors qu'ils ont des concentrations en fer relativement modestes appartiennent principalement à deux séries de sols

: les sols argileux issus des marnes à bélemnites du Carixien en Avallonnais et les sols développés dans des matériaux morainiques du pays de Gex. Inversement les quelques horizons très riches en fer et dont la concentration en nickel est inférieure à 50 mg kg<sup>-1</sup> appartiennent à seulement quelques catégories de sols, notamment la famille pédo-géologique des sols issus de glauconitites.

### 1.2 Cas du cuivre

Un problème de contamination plus ou moins élevée se pose dans le cas des sols de vignes (actuelles ou anciennes). Mais le seuil de la réglementation sur l'épandage des boues urbaines a été fixé à 100 mg kg<sup>-1</sup> donc assez haut. Les demandes de dérogations seront donc rares.

Combien d'échantillons dépassent ce seuil de 100 mg kg<sup>-1</sup> ?

|                             |    |           |                 |
|-----------------------------|----|-----------|-----------------|
| * dans la base ASPITET 2002 | 6  | sur 1812  | (0,3 % des cas) |
| * dans la base RPG-NPC      | 0  | sur 758   |                 |
| * dans la base ANADEME      | 79 | sur 11118 | (0,7 % des cas) |

### 1.3 Conclusion

**Avantages d'une telle approche** : le raisonnement est très simple : dans un horizon riche en fer, il n'est pas surprenant d'observer une forte teneur en nickel (ou chrome, ou cuivre).

**Inconvénients** : les corrélations générales Fe / Ni, Fe / Cr ou Fe / Cu sont plutôt bonnes et valables pour un grand nombre de situations mais un tel raisonnement statistique ne peut fournir une certitude pour un cas précis que l'on peut toujours suspecter être un cas particulier.

En outre, le fer n'est malheureusement jamais déterminé en routine pour les études préalables aux plans d'épandage de boues urbaines.

## **2. Utilisation du nickel ou du chrome comme élément de référence**

Faute de disposer de l'analyse du fer, on peut prendre la teneur en nickel comme valeur de référence pour juger de la teneur en chrome, en zinc ou en cuivre. En effet, il existe une relation très générale Cr / Ni très stricte (**Tableau C**) et les contaminations en nickel sont extrêmement rares.

**Tableau C : Coefficients de corrélation du Ni avec d'autres ETM dans trois bases de données d'échantillons de sol**

| Population   | Cr / Ni | Co / Ni | Cu / Ni | Zn / Ni |
|--------------|---------|---------|---------|---------|
| ASPITET 2002 | 0,90    | 0,77    | 0,18    | 0,09    |
| RPG-NPC      | 0,53    | 0,87    | 0,60    | 0,81    |
| ANADEME (HF) | 0,86    | -       | 0,23    | 0,29    |

- Population ASPITET 2002 : 1601 horizons de tous types (surface et profondeur) ; sols agricoles et forestiers.
- Population RPG-NPC : 758 horizons de tous types (surface et profondeur) ; sols agricoles et forestiers (Sterckeman *et al.*, 2002).
- Population ANADEME (solubilisation à l'acide fluorhydrique – HF) : 4446 horizons de surface de sols agricoles (Baize *et al.*, 2005)

Ainsi, une anomalie naturelle en chrome s'accompagne presque toujours d'une anomalie similaire en nickel (cf. dans le corps de document, IIème Partie, **Tableau 3**) Inversement, on peut utiliser la concentration en chrome pour juger d'une teneur en nickel.



## Tableau D : Un exemple de corrélation entre Ni et Cr - Prévessin - Pays de Gex (Ain)

Sol : calcisol issu de moraines calcaires.

|      | profond.<br>cm | horizon | argile<br>% | Fe<br>% | Cd<br>mg kg <sup>-1</sup> | Cr<br>mg kg <sup>-1</sup> | Cu<br>mg kg <sup>-1</sup> | Ni<br>mg kg <sup>-1</sup> | Pb<br>mg kg <sup>-1</sup> |
|------|----------------|---------|-------------|---------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| P1-1 | 0 - 30         | L       | 24,5        | 2,88    | 0,21                      | 164                       | 26,3                      | 117                       | 23,3                      |
| P1-2 | 30 - 60        | S1      | 21,6        | 2,93    | 0,10                      | 175                       | 25,9                      | 126                       | 20,6                      |
| P1-3 | 60 - 90        | S2      | 32,7        | 4,10    | 0,07                      | 226                       | 34,1                      | 188                       | 23,2                      |

Seuils de la réglementation française relative à l'épandage des boues d'épuration en agriculture :

|      |     |     |    |     |
|------|-----|-----|----|-----|
| 2,00 | 150 | 100 | 50 | 100 |
|------|-----|-----|----|-----|

### 3. Relation avec la teneur en argile

A la différence de la teneur en fer, le taux d'argile (fractions granulométriques < 2 µm) est une donnée dont on dispose souvent. Il a été montré (Baize, 1997) :

- qu'il y a une relation globale extrêmement stricte entre teneur en fer total et teneur en argile ;
- qu'il y a en conséquence une forte relation générale positive entre les teneurs en argile et un certain nombre d'ETM : Cu, Co, Cr Ni, Zn (**Figure B, Tableaux E et F**). Des relations identiques existent aussi pour Cd et Pb mais moins nettes et acceptant un plus grand nombre d'exceptions ;
- en revanche, il n'y a aucune corrélation entre la concentration en mercure et la teneur en argile.

Les échantillons de sol de la base ASPITET (programme INRA Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces) ont été répartis en cinq catégories granulométriques selon les critères ci-dessous :

- Sableux = horizons sableux (taux d'argile = A < 15 % et sables totaux > 55 %)
- Limoneux = horizons limoneux (A < 20 % et non sableux)
- Equilibré = horizons à texture équilibrée (A compris entre 20 et 35 % d'argile)
- Argileux = horizons argileux (A compris entre 35 et 50 %)
- Très argileux = horizons à texture argileuse lourde (A > 50 %).

Les deux **Tableaux E et F** et la **Figure B** suivante illustrent les corrélations entre teneur en argile et teneur en ETM.

**Tableau E : Corrélations entre les teneurs en ETM des sols (extractant total = acide fluorhydrique) et le taux d'argile (Médianes par classes granulométriques. Base de données d'analyses de sols ANADEME)**

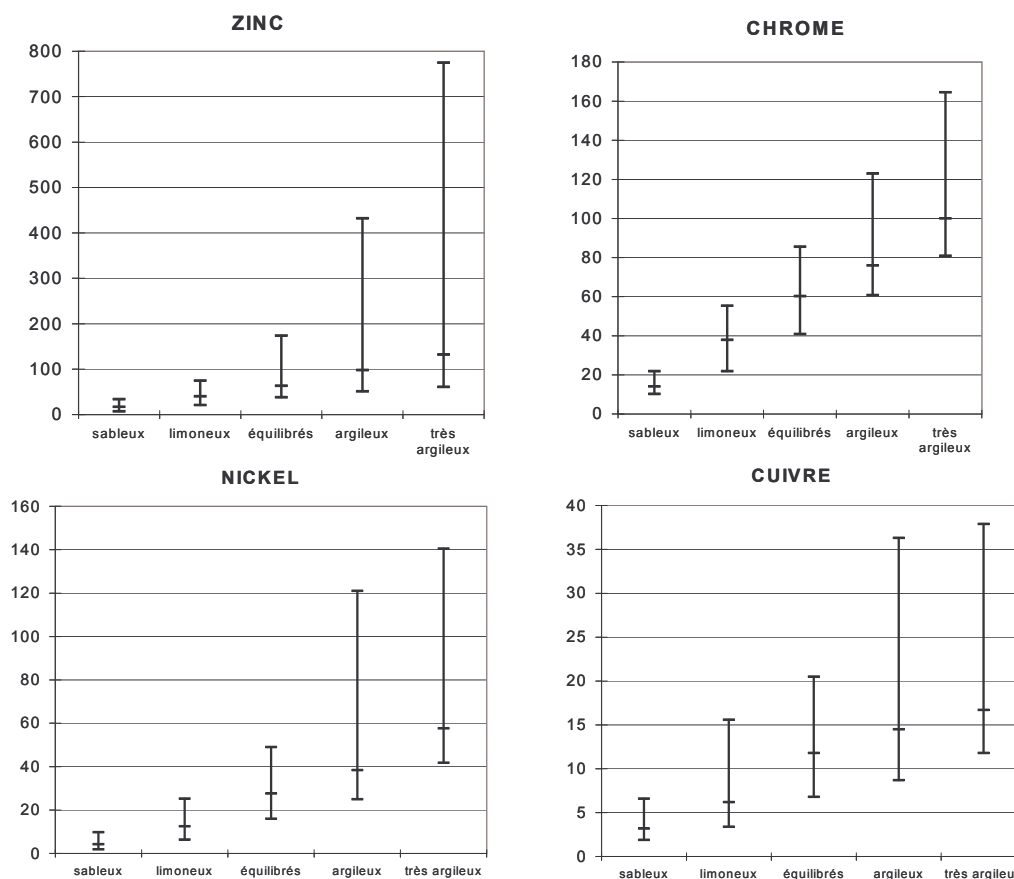
| / Acide Fluorhydrique | n    | Cd   | Cr   | Cu   | Hg   | Ni   | Pb   | Se   | Zn   |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Très argileux         | 61   | 0,56 | 99,6 | 21,5 | 0,05 | 53,7 | 42,2 | 0,47 | 126  |
| Argileux              | 284  | 0,44 | 73,3 | 17   | 0,05 | 36,9 | 37,1 | 0,34 | 100  |
| Equilibré             | 1203 | 0,3  | 52,6 | 13,9 | 0,05 | 24,4 | 28,3 | 0,21 | 65,8 |
| Limoneux              | 1389 | 0,25 | 41,7 | 11   | 0,05 | 16,3 | 26,4 | 0,19 | 51   |
| Sableux               | 204  | 0,16 | 23,9 | 7,9  | 0,04 | 8,7  | 28   | 0,14 | 35   |

**Tableau F : Corrélations entre les teneurs en ETM des sols (extractant pseudo-total = eau régale) et le taux d'argile (Médianes par classes granulométriques. Base de données d'analyses de sols ANADEME)**

| / Eau Régale         | n   | Cd   | Cr   | Cu   | Hg   | Ni   | Pb   | Se   | Zn   |
|----------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>Très argileux</b> | 36  | 0,53 | 62,5 | 31,3 | 0,06 | 46,6 | 35,1 | 0,26 | 105  |
| <b>Argileux</b>      | 232 | 0,5  | 49,2 | 20,4 | 0,06 | 37,7 | 30,3 | 0,3  | 95   |
| <b>Équilibré</b>     | 635 | 0,34 | 35   | 16   | 0,05 | 25,3 | 26,6 | 0,23 | 63,3 |
| <b>Limoneux</b>      | 435 | 0,21 | 27   | 10,6 | 0,04 | 16   | 19,9 | 0,18 | 44   |
| <b>Sableux</b>       | 173 | 0,19 | 17,4 | 7,3  | 0,04 | 9,6  | 16,3 | 0,15 | 33   |

Ainsi, plus la teneur en argile est élevée, plus la probabilité est grande de voir les concentrations en Ni s'approcher ou dépasser le seuil de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Inversement, une teneur en cuivre de  $45 \text{ mg kg}^{-1}$ , ou une teneur en plomb de  $65 \text{ mg kg}^{-1}$  mesurées dans un horizon L sableux, doivent être suspectées de résulter de contaminations importantes, même si ces valeurs n'excèdent pas les seuils réglementaires.

**Figure B : Corrélations entre les teneurs en ETM des sols exprimées en  $\text{mg kg}^{-1}$  (extractant total = acide fluorhydrique) et le taux d'argile (Premiers déciles, médianes et neuvièmes déciles des concentrations en Cr, Ni, Zn et Cu d'horizons de sols de la population ASPITET-1997)**



Cette approche est indicative : elle oriente soit vers une origine naturelle soit vers une hypothèse de contamination mais ne peut, en aucune manière, fournir à elle seule une certitude crédible.

Antonio Bispo, Denis Baize et Thibault Sterckeman

**Cette annexe contient :**

- des éléments permettant de décrire l'essai de lixiviation, qui ne remplace en rien la norme (laquelle contient toutes les informations nécessaires à la bonne réalisation de l'essai de lixiviation) ; cette norme expérimentale actuellement référencée sous PrNF ISO 21268-2 devrait être publiée en 2006 ;
- des éléments d'interprétation (seuils provisoires d'investigation) basés sur la lixiviation de plusieurs échantillons de sol.

### ***1. Description simplifiée de l'essai de lixiviation***

***Quelques éléments matériels nécessaires :***

1. Echantillon de terre tamisé à 4 mm (la tamisage ainsi que la réduction granulométrique éventuelle ne doivent pas contaminer l'échantillon avec des éléments en traces métalliques).
2. Verre borosilicaté d'une grande pureté, possédant un volume nominal de 1 litre, des flacons en verre munis de bouchons en matériau inerte, par exemple en PTFE (polytétrafluoréthylène). Lorsque seul des paramètres inorganiques sont analysés, d'autres matériaux peuvent être utilisés pour les flacons, comme par exemple le HDPE/PP, excepté pour les échantillons non préservés servant à l'analyse du mercure (risque de contamination du Hg par le Hg d'origine atmosphérique).

Pour le dosage ultérieur des paramètres inorganiques comme les éléments en traces métalliques, un rinçage à l'acide nitrique 0,1 mol L<sup>-1</sup> (de qualité analytique) est obligatoire.

3. Le lixiviant est de l'eau déminéralisée, eau déionisée ou eau d'une pureté équivalente (5 < pH < 7,5) avec une conductivité < 0,5 mS m<sup>-1</sup> amenée à 0,001 M de CaCl<sub>2</sub>.
4. Système d'agitation : agitateur à retournements (5 tours/min à 10 tours/min) ou table à rouleaux effectuant environ 10 tours/min (d'autres dispositifs d'agitation peuvent être utilisés, s'il est prouvé qu'ils peuvent fournir des résultats équivalents).
5. Système de filtration et filtres à 0,45 µm (comme pour le flacon en verre, ces 2 éléments sont à rincé à l'acide nitrique pour le dosage ultérieur des éléments en traces métalliques).

***Description simplifiée de l'essai***

1. Peser 90 g de terre en équivalent de matière sèche dans le flacon
2. Ajouter la quantité de lixiviant nécessaire à obtenir un rapport liquide/solide de 10
3. Mélanger bien le contenu
4. Placer le flacon dans le dispositif d'agitation pendant 24 h
5. Après 24h, il faut séparer les phases par décantation, centrifugation et filtration
6. L'éluat ainsi obtenu est conservé au froid avant analyse

Note : Il est recommandé de réaliser un essai à blanc pour évaluer les éléments en traces métalliques relargués par les matériels utilisés.

Pour le dosage des éléments extraits, se référer au paragraphe dosage de l'Annexe 7 'Analyse des teneurs totales en éléments traces métalliques'

## 2. Interprétation des résultats obtenus et proposition de seuils

72 échantillons de sol, issus de précédents travaux de recherche (ex : ASPITET, GESSOL et QUASAR notamment) ont été lixiviés suivant le protocole PrNF ISO 21268-2, 2004 par l'INRA d'Arras. Les éluats obtenus ont ensuite été analysés par ce laboratoire en vue de quantifier les éléments en traces métalliques suivants : Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn. Parmi ces échantillons de sol, certains étaient considérés comme :

- "anomaliques" : la concentration pour un ou plusieurs ETM donné(s) excède largement les valeurs habituellement observées (par exemple Cd = 1,1 mg kg<sup>-1</sup>) ou dépasse le seuil réglementaire 'boues' (par exemple Ni = 55 mg kg<sup>-1</sup>),
- "contaminés" : les connaissances précédemment acquises sur ces échantillons dans le cadre d'autres programmes permettent d'attribuer une partie de la concentration pour un ou plusieurs ETM à un enrichissement lié aux activités humaines (ex : contamination industrielle, anciens épandages de gadoues, sols de vigne) ce, même si la concentration n'excède pas le seuil réglementaire 'boues'.
- "ordinaires" : les concentrations en ETM sont dans les valeurs habituellement observées.

Le tableau suivant résume les résultats acquis dans le cadre de ces travaux (ADEME, 2005<sup>11</sup>).

**Tableau A : Résultats des tests de lixiviation sur échantillons de sol**

Métaux dosés dans les lixiviats - expression en microgrammes par litre

|   |                              | Cd   | Cr   | Cu   | Hg    | Ni   | Pb   | Zn   |
|---|------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Nombre de sols lixiviés                                     | Ordinaires                   | 58   | 61   | 56   | 72    | 46   | 48   | 49   |
|   | Anomaliques                  | 6    | 7    | 4    | -     | 20   | 16   | 14   |
|   | Contaminés                   | 8    | 4    | 12   | -     | 6    | 8    | 9    |
| Concentrations mesurées dans les éluats des sols ordinaires | lq* (en µg L <sup>-1</sup> ) | 0,1  | 1    | 1    | 0,1   | 2    | 0,3  | 0,5  |
|   | Nombre de sols < lq          | 6    | 55   | 1    | 72    | 24   | 34   | 4    |
|   | Médiane                      | 0,28 | < lq | 5,09 |       | < lq | < lq | 2,11 |
|   | Maxi                         | 1,28 | 1,68 | 17,2 |       | 17,8 | 3,98 | 45,5 |
| Seuil provisoire d'investigation                            |                              | 1    | 2    | 20   | 0,2** | 20   | 4    | 45   |

\*lq = limite de quantification

\*\*pour Hg, tous les éluats testés sont inférieurs à 0,1 µg.L<sup>-1</sup> (limite de quantification), en conséquence le seuil a été fixé à deux fois cette valeur

Les seuils d'investigation ont été provisoirement fixés pour les différents ETM en prenant en compte les critères suivants :

- les limites de détection du laboratoire INRA d'Arras et les possibilités techniques probables des autres laboratoires d'analyses français ;
- des données strictement statistiques (notamment les valeurs maximales obtenues pour les échantillons de sols ordinaires).

Sur la cinquantaine d'échantillons de sols 'ordinaires' testés, les concentrations en ETM des éluats sont systématiquement inférieures aux seuils provisoires d'investigation. Dès lors, dans l'état actuel des connaissances, le dépassement de ce seuil traduit une mobilité plus importante des ETM et ferme a priori la porte à une dérogation.

<sup>11</sup> ADEME. 2005. *Evaluation de la phytodisponibilité en Ni et Cr et évaluation de la mobilité en Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn (tests de lixiviation) sur échantillons de sols agricoles français sélectionnés*. Auteurs : Baize D., Sterckeman T. et Ciesielski H. Marché ADEME n°0475C0009.

## Annexe 13 - Bases de données relatives aux teneurs totales en ETM dans les sols de France

Denis Baize

|  | ASPITET (1)                                | ANADEME (2)                           | RPG-NPC (3)  | RMQS (4)                               | RENECOFOR (5)                           |
|--|--|---------------------------------------|--|--|---|
| nb de sites                                  | 1200                                       | 11.161                                | 267  | 295 (6)                                | 23 + 11                                 |
| nb d'horizons analysés                       | 1876                                       | 11.161                                | 768  | 570 (6)                                | 97 + 34                                 |
| localisation                                 | France - moitié nord                       | toute la France                       | Nord + Pas de Calais   | toute la France                        | toute la France                         |
| agriculture (A) ou forêt (F) ?               | A et F                                     | A                                     | A et F   | A                                      | F                                       |
| surface (S) ou profondeur (P) ?              | S et P                                     | S                                     | S et P   | S et SP (7)                            | OH + S + P (8)                          |
| sélection des sites                          | raisons diverses                           | plans d'épandage de boues d'épuration | par matériau parental et occupation des sols (culture, prairie, forêt) | aux mailles d'une grille de 16 x 16 km | 102 placettes forestières sélectionnées |
| sites contaminés exclus ?                    | oui  | non                                   | oui  | non                                    | non                                     |
| éléments traces analysés (dont ETM)          | As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn | Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn        | As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, In, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn  | Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn (9) | Cd, Cu, Ni, Pb, Zn                      |
| éléments majeurs analysés                    | Fe   | aucun                                 | Al, Fe   | Al, Ca, Fe, K, Mg, Na                  | Al, Ca, Fe,                             |
| mode de mise en solution (10)                | HF   | HF ou ER                              | HF   | HF                                     | HF                                      |
| méthode d'échantillonnage                    | par horizons                               | horizon labouré                       | par horizons   | horizon labouré + SP (7)               | par horizons                            |
| financement des prélèvements et des analyses | INRA                                       | divers                                | Région et MATE (11)  | GIS SOL                                | ONF                                     |
| gestionnaire                                 | D. Baize INRA                              | ADEME puis Infosol                    | INRA (T. Sterckeman) et ISA Lille (F. Douay)                           | INRA Infosol (Orléans)                 | ONF                                     |
| échantillons stockés ?                       | partiellement                              | non                                   | oui  | oui                                    | oui                                     |

- (1) programme INRA Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces (ASPITET)
- (2) Base de données "Analyses" de l'ADEME (ANADEME)
- (3) Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais
- (4) Réseau de Mesure de la Qualité des Sols
- (5) REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers de l'Office National des Forêts (RENECOFOR)
- (6) à ce jour (janvier 2004)
- (7) SP = horizon semi-profond (30-50 cm)
- (8) Dans le cadre de RENECOFOR, seuls les horizons hologaniques OH ont été systématiquement analysés Des analyses complémentaires ont été réalisées sur 11 sites et 34 horizons organo-minéraux.
- (9) Sont également déterminés systématiquement Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn extraits à l'EDTA non tamponné
- (10) HF = HF + HClO<sub>4</sub> - ER = eau régale = HCl + HNO<sub>3</sub>
- (11) MATE = Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (aujourd'hui Ministère de l'Ecologie et du Développement durable )

Denis Baize  
Thibault Sterckeman

### **Absorption**

Mécanisme par lequel une plante prélève des éléments chimiques, nutritifs ou non, par l'intermédiaire de ses racines, parfois par ses stomates.

### **Adsorption**

Fixation plus ou moins réversible, par des processus physico-chimiques, d'ions ou de molécules, à la surface de certains constituants des sols (dites surfaces sorbantes) telles que matières organiques, minéraux argileux, oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, etc.

### **Biodisponibilité**

La biodisponibilité d'un ETM est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol dans un organisme vivant (racine d'une plante, microorganismes, mésofaune...). La **phytobiodisponibilité** représente donc la quantité d'un ETM qui peut être transférée dans la plante durant son développement. Cela correspond aux ETM pouvant passer dans la solution du sol sous des formes chimiques absorbables par les racines. La biodisponibilité est conçue ici comme un potentiel de transfert et non comme un transfert effectif dans un organisme vivant (en ce qui concerne les ETM, la quantité transférée est bien souvent inférieure à celle biodisponible).

### **Concentration pédogéochimique naturelle (CPGN)**

C'est la concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant uniquement de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique. D'un point à un autre d'un territoire, cette CPGN peut varier très largement, en fonction de la composition du matériau parental (héritage) et du type de sol qui s'y est développé (types de processus pédogénétiques et durée d'action de ces processus). Étant donnée la définition proposée ci-dessus, l'adjectif "naturel" est redondant mais il permet d'insister sur l'origine naturelle. Voir également "Fond pédo-géochimique naturel".

### **Contaminations diffuses**

Ce sont des contaminations dont la source n'est pas ponctuelle. Elles sont de quatre sortes :

- atmosphériques d'origine lointaine : il s'agit alors de retombées généralisées qui affectent tous les secteurs du territoire y compris ceux très éloignés des sources – dues aux retombées de poussières et d'aérosols transportés à très longues distances – sources multiples difficilement identifiables. Aucun point de la planète n'y échappe.
- atmosphériques de proximité : résulte des activités humaines courantes, notamment celles liées à la vie urbaine (combustions domestiques, incinération d'ordures, trafic routier).

- pratiques culturelles diverses et épandages volontaires sur les parcelles agricoles (épandages d'engrais, d'amendements, de déchets, traitement de semences, traitements phytosanitaires).
- dépôts de sédiments

Il ne s'agit donc pas d'apports massifs (flux importants), localisés, ayant probablement ou certainement un impact fort, obligeant les êtres vivants à réagir et à s'adapter, une source facilement identifiable dominant largement toutes les autres.

Les contaminations diffuses sont soit des phénomènes naturels (comme les retombées atmosphériques d'origine volcanique) soit des conséquences directes ou indirectes d'actions humaines. Les flux sont faibles mais continus. Elles résultent d'apports involontaires ou d'impuretés indésirables dans des apports volontaires. Elles affectent des superficies considérables mais mènent généralement à des concentrations modérées en éléments traces dans les sols.

### **Danger**

Capacité intrinsèque d'un agent biologique, chimique ou physique, ou propriété de cet agent, pouvant avoir un effet néfaste sur la santé.

### **Éléments majeurs**

Voir éléments traces

### **Éléments (en) traces**

Conventionnellement, les éléments traces (ou éléments en traces) sont les éléments chimiques, constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 1000 mg kg<sup>-1</sup>. Dans la croûte continentale supérieure (dont dérivent les sols) ils ne représentent à eux tous que 0,6 % de la masse totale, alors que les 11 éléments majeurs interviennent pour 99,4 %. Les éléments majeurs sont (par ordre d'abondance décroissante) : l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le fer, le calcium, le potassium, le sodium, le magnésium, le titane, l'hydrogène, le carbone.

Certains éléments en traces sont indispensables au déroulement des processus biologiques : ce sont les **oligo-éléments** qui ne sont pas forcément les mêmes selon que l'on s'adresse au règne animal ou au règne végétal. La plupart des oligo-éléments peuvent s'avérer toxiques pour diverses formes de vie, à des teneurs très élevées et surtout en fonction des espèces chimiques présentes. C'est le cas de Cu, Zn, Cr. Il en va de même pour d'autres éléments traces dont le caractère indispensable n'est pas démontré (Cd, Hg, Pb, Sn).

### **Exposition**

Contact avec un agent physique ou chimique durant une certaine période.

### **Fond pédogéochimique naturel (FPGN)**

Gamme des concentrations pédogéochimiques naturelles que l'on observe dans les sols sur un territoire donné. Dans cet ouvrage, la notion de FPGN doit être comprise au sens de fond pédogéochimique local (correspondant à un solum ou à une série de sols) et par opposition aux contaminations anthropiques.

### **Fosse pédologique**

Fosse creusée pour pouvoir observer, décrire et prélever les divers horizons superposés des sols. Elle doit être de profondeur suffisante pour pouvoir recouper tous les horizons, y compris la partie supérieure de la roche sous-jacente.

### **Gamme des valeurs fréquentes (GVF)**

Fourchette de valeurs comprises entre le 1er et le 9ème décile (ou 10 P et 90 P) d'une population étudiée. 80 % des valeurs mesurées sont donc présentes dans cette fourchette centrée sur la médiane. Intérêt : élimination des valeurs extrêmes hautes ou basses qui correspondent à des anomalies naturelles, à de fortes pollutions ou à des erreurs techniques.

### **Horizons**

Les horizons résultent de la subdivision d'un solum en couches considérées comme suffisamment homogènes. Cette homogénéité est relative et correspond à une certaine échelle d'investigation. Elle autorise explicitement une hétérogénéité dans le détail (par exemple des agrégats distincts, des vides plus ou moins gros, des graviers, etc.)

Les horizons sont directement perceptibles à l'œil nu sur le terrain. Le prélèvement d'échantillons est possible, à la main. C'est pourquoi l'horizon est le niveau d'appréhension le plus pratique pour observer, échantillonner puis caractériser et définir les couvertures pédologiques.

### **Matériau parental**

Matériau géologique au sens large (incluant toutes les formations superficielles telles qu'alluvions, colluvions, formations de versants, limons éoliens, argiles résiduelles, moraines, etc.) à partir duquel s'est formé le sol considéré.

### **Milieu**

Ensemble dynamique et évolutif, constitué d'éléments physiques, chimiques, biologiques et de facteurs sociaux, dans lequel se développe tout organisme vivant et qui est susceptible d'avoir une influence directe ou indirecte sur celui-ci. Dans notre guide, le terme milieu est constitué de l'ensemble : écosystèmes, agrosystèmes, et eaux continentales.

### **Mobilité**

Aptitude d'un élément à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. La mobilité caractérise donc un potentiel de transfert plus qu'un transfert effectif. Un élément peut ainsi, au cours du temps, passer successivement dans des compartiments d'énergie de rétention décroissante pour aboutir en fin de compte dans la solution du sol, voire dans l'atmosphère de celui-ci (cas du mercure par exemple).

### **Oligo-éléments**

Voir éléments traces

### **Pédogenèse**

Ensemble des processus concourant à la formation et à l'évolution des couvertures pédologiques, au cours du temps, à partir des matériaux parentaux.

### **Phytodisponibilité**

Voir biodisponibilité



## **Profil**

Séquence d'informations concernant un solum, ordonnée de haut en bas. Ces informations sont relatives à des caractères visuels (profil structural) ou bien à une seule variable (profil calcaire, profil hydrique, profil granulométrique, profil d'éléments) ou bien à des considérations plus synthétiques (profil d'altération, profil cultural). Ce terme était utilisé autrefois abusivement pour désigner un solum (voir ce mot) ou une fosse pédologique.

## **Risque**

Probabilité d'un effet néfaste et de l'importance d'un tel effet résultant de la présence d'un danger. Pour qu'il y ait risque, il faut la coexistence d'un danger et l'exposition d'une ou plusieurs "cibles" (tels ou tels organismes vivants). Le risque résulte de l'importance de l'exposition croisée avec l'intensité d'un danger.

## **Série de sols**

C'est un type de sol existant localement, développé dans un matériau parental précis et parfaitement caractérisé pédologiquement :

- au plan morphologique (structure, couleur, succession et épaisseur des horizons, éléments grossiers) ;
- au plan fonctionnel (régime hydrique) ;
- au plan minéralogique (nature des minéraux argileux) ;
- au plan analytique (granulométrie, CEC, fer, carbone, calcaire, etc.).

C'est donc une catégorie d'une typologie très détaillée. Une "série" ne peut pas être désignée par une simple référence à un système de classification générale, elle doit définir aussi son matériau parental et sa zone d'existence. Souvent, un nom vernaculaire peut les désigner plus simplement, mais il faut être prudent car ces termes, jamais définis avec rigueur, englobent fréquemment toutes sortes de solums.

Ainsi, Rendosol, Luvisols Dégradés, Calcisols, ne peuvent pas suffire à désigner des "séries" tant les sols que l'on peut rattacher à ces catégories sont encore divers. En revanche :

- Luvisols Typiques issus de limons loessiques des plateaux du Vexin ;
- Luvisols Dégradés issus de limons anciens, du sud-est du Bassin parisien ;
- Calcisols argileux, issus des marnes à bélemnites du Carixien de l'Auxois ;
- Calcisols leptiques, ferrugineux sur calcaire sinémurien à gryphées arquées de l'Auxois, dites localement "terres noires"

...sont autant de "séries" bien définies dont on trouvera des descriptions approfondies dans telle ou telle publication cartographique ou typologique.

## **Sol(s)**

Dans cet ouvrage, les mots "sol" ou "sols" seront employés selon leur définition en agronomie et en pédologie. Les "sols" sont des formations naturelles, continues, tridimensionnelles, qui résultent de l'altération des roches puis de leur évolution autonome sous l'action de facteurs climatiques et biologiques. Il ne s'agit donc pas de "terrains" ou de "sites" très artificialisés, tels les terrains industriels ou les anciennes décharges.

Ces formations naturelles, dites aussi "couvertures pédologiques", constituent à la fois le milieu de croissance des plantes (qu'il s'agisse des plantes cultivées, des essences forestières ou de la végétation spontanée) et l'interface entre l'atmosphère, la biosphère et la lithosphère. C'est pourquoi "les sols" sont le réceptacle d'un grand nombre de contaminations

- diffuses ou localisées,

- dont les sources sont agricoles, industrielles, routières ou urbaines,
- et dont les voies de transfert sont l'atmosphère ou divers épandages (engrais, résidus ou déchets).

### **Solum**

Tranche verticale d'une couverture pédologique (volume) observable dans une fosse ou une tranchée. Si possible, on intègre dans le solum une épaisseur suffisante de la roche sous-jacente pour en permettre la caractérisation. Les dimensions horizontales d'un solum sont décimétriques : quelques décimètres de largeur et quelques centimètres d'épaisseur pour l'exploration et la description des caractères. La dimension verticale du solum varie de quelques centimètres à plusieurs mètres (vieilles couvertures pédologiques sous climats agressifs).

Ce terme remplace désormais l'ancien mot "profil" lequel était employé abusivement à la fois pour désigner le solum, volume réel tel qu'il vient d'être défini, l'ensemble des informations recueillies dans une fosse et présentées à un lecteur, la face verticale de la fosse et... la fosse elle-même !

### **Spéciation**

Définition de la forme chimique dans laquelle se trouve un élément ou de la phase porteuse à laquelle il est associé (forme ionique, structure moléculaire, association physique, support minéral ou organique) dans un milieu donné. Ces formes peuvent résulter d'un état d'équilibre ou d'une dynamique.

On appelle aussi spéciation les procédés d'identification et de quantification des différentes espèces, formes ou phases chimiques présentes dans un échantillon.

Il faut souligner l'importance de la spéciation pour expliquer et évaluer la mobilité, la biodisponibilité, la toxicité et le risque résultant de la présence des éléments en traces.

### **Teneurs agricoles habituelles (TAH)**

Gammes de concentrations en éléments traces mesurées le plus fréquemment dans les horizons de surface labourés soumis à des pratiques agricoles usuelles, en l'absence de pollutions industrielles ou minières ou de contaminations majeures. Tous les horizons de surface des sols cultivés ont reçu des apports d'éléments traces liés à des pratiques agricoles classiques (fertilisants, chaulages, fumiers, traitements phytosanitaires, apports d'oligo-éléments) ou à des épandages d'effluents ou de déchets (lisiers, composts, gadoues, boues de stations d'épuration). Ces horizons ont également reçu des retombées atmosphériques d'origine proche ou lointaine, naturelles ou liées aux activités humaines, en quantité variable. En conséquence, une étude statistique des teneurs en éléments traces métalliques de ces horizons de surface labourés ne permet plus de déterminer le fond pédogéochimique naturel mais seulement les concentrations "les plus fréquentes".

La notion de TAH présente un maximum d'intérêt pratique lorsqu'on considère une seule série de sol ou seulement un territoire de superficie restreinte. Toute valeur nettement supérieure aux TAH correspond très probablement à une contamination modérée ou forte.

### **Terre fine**

Ensemble des particules des sols de dimensions inférieures à 2 mm. La "terre fine" est séparée des "éléments grossiers" (graviers, cailloux) par tamisage à 2 mm après concassage des agrégats. C'est sur la "terre fine" que sont réalisées toutes les analyses agronomiques et pédologiques classiques, ainsi que les déterminations relatives aux éléments traces.

### **Type de sol**

Catégorie abstraite résultant d'une typologie dans le domaine de la pédologie et selon une vision classique "verticaliste". En effet, les types de sols correspondent à des superpositions d'horizons de mêmes natures, dans le même ordre et avec des épaisseurs sensiblement de même ordre de grandeur. Selon le degré de détail de cette action de typologie et selon la variabilité de la population de solums étudiée sur un même territoire, les types seront plus ou moins nombreux et "détaillés".

Si ces catégories sont définies essentiellement par leur pédogenèse, il s'agira de "types pédogénétiques".

## Annexe 15 - Liste de références bibliographiques explicitées

Ces références ont été sélectionnées selon trois critères :

- faciles ou assez faciles à se procurer
- rédigées en français (sauf exception)
- datant de moins de dix ans

Chacune est accompagnée de quelques lignes expliquant son contenu.

### ***ETM dans les SOLS***

BAIZE D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris. 410 p.

Ce gros ouvrage présente de façon détaillée les principaux résultats du programme ASPITET. Notamment les causes des grandes variations de teneurs observées d'un lieu à un autre (teneurs en argile et en fer) et des fortes anomalies observées localement. Les démarches d'interprétation des teneurs totales sont explicitées et illustrées par de nombreux exemples. Plusieurs "séries de sols" sont étudiées en détail, notamment les sols de l'Avallonnais.

BAIZE D., 1997b. Interpréter les teneurs totales en micro-polluants minéraux : fonds pédogéochimiques locaux et contaminations modérées. Actes des 3ème rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre. COMIFER-GEMAS. Blois. pp. 181-192.

Cet article montre comment on peut évaluer avec une bonne précision le niveau de contamination en ETM d'un échantillon de sol. Les comparaisons verticales et latérales sont présentées mais surtout l'approche "typologique" qui consiste à déterminer les fonds pédogéochimiques naturels locaux en raisonnant par "séries de sols".

BAIZE D., 2000. Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*. n° 39, pp. 39-54.

Résumé des principaux résultats du programme ASPITET en 16 pages.

BAIZE D., 2001. Évaluer les contaminations diffuses en éléments traces dans les sols. Actes des 5èmes Journées GEMAS / COMIFER, Blois, novembre 2001. pp. 281-295.

Cet article de synthèse débute par un essai de définition des "contaminations diffuses". Il fait ensuite le tour des techniques disponibles pour les évaluer : - bilans des émissions ; - bilans entrées/sorties ; - milieux enregistreurs ; suivis diachroniques ; - évaluation par référence au fond pédogéochimique nature local. La notion de "teneur agricole habituelle" est présentée et son utilisation pratique commentée et illustrée.

BAIZE D., 2002. Les épandages de boues d'épuration urbaines - Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. pp. 137-154. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Ce chapitre présente d'abord l'historique de l'élaboration de la norme AFNOR NFU 44-041 puis de la nouvelle réglementation française sur l'épandage des boues en agriculture (8 décembre 97 / 8 janvier 98). La philosophie sous-jacente à cette réglementation est critiquée. Des législations européennes sont évoquées et comparées.

BAIZE D., 2004. Site web : Information sur les teneurs en éléments traces dans les sols en France. <http://etm.orleans.inra.fr/>

BAIZE D. et CHRÉTIEN J., 1994. Les couvertures pédologiques de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne. Particularités morphologiques et pédo-géochimiques. *Étude et Gestion des Sols*, 1, 2, pp. 7-27.

Morphologie, répartition et propriétés analytiques des sols développés sur la plate-forme sinémurienne dans l'Yonne et la Côte d'Or. Sols extrêmement riches en fer, manganèse, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, As, Tl, etc. Les seuils réglementaires de Cd, Cr, Ni, Pb et Zn sont très fréquemment dépassés, surtout lorsque les sols sont tronqués et, de ce fait, argileux dès la surface.

BAIZE D. et PAQUEREAU H., 1997. Teneurs totales en éléments traces dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Étude et Gestion des Sols*, 2, pp. 77-93.

Cet article montre ce que l'on peut faire (et ce que l'on ne peut pas faire) lorsqu'on dispose d'un assez grand nombre d'analyses de métaux traces (454 horizons de surface) dans un département : quelques statistiques simples sur les "teneurs agricoles habituelles" et une cartographie grossière grâce à des techniques géostatistiques. On parvient à mettre en évidence l'impact d'épandages de "gadoues" dans les années 60, tout au long d'une voie de chemin de fer.

BAIZE D., DESLAIS W. et GAIFFE M., 1999. Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. *Étude et Gestion des Sols*, 2, pp. 85-104.

Etablies sur la base de travaux menés localement dans le Jura mais aussi d'analyses collectées dans toute la France (base ANADEME), des chiffres sont fournis pour les teneurs en cadmium dans les sols français (médianes, gammes de valeurs fréquentes, anomalies). Une première approche spatiale est proposée par "petite région agricole". Elle fait apparaître des régions de grosses anomalies naturelles, le plus souvent liées à certaines roches calcaires (Jura, Bourgogne, Berry, Charentes), mais aussi des secteurs où la contamination diffuse est nettement décelable.

BAIZE D., DESLAIS W., BOURENNANE H. et LESTEL L., 2001. Cartographie du mercure dans l'horizon de surface des sols agricoles dans le centre du Bassin parisien. Détection, localisation et origine des contaminations. *Étude et Gestion des Sols*. 3, pp. 167-180.

Grâce à la collecte ANADEME et à des résultats du programme ASPITET, plus de 2000 analyses de mercure dans les horizons de surface ont pu être rassemblées sur un large secteur du centre du bassin de Paris (13 départements). Les teneurs agricoles habituelles demeurent proches de  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ , même à proximité immédiate des zones urbanisées. Les rares anomalies (teneurs  $> 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ ) restent très localisées et d'origine inconnue.

BAIZE D., DESLAIS W. et SABY N., 2005. Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) dans les sols agricoles en France. Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. ADEME. à paraître.

Ce document présente la collecte des analyses d'éléments traces réalisée pour l'ADEME en 1997 et 1998 (base ANADEME, plus de 10000 échantillons analysés). Ces analyses ont été effectuées dans les horizons de surface des sols destinés à recevoir des épandages de boues d'épuration. Méthode, difficultés et résultats sont exposés en détail, accompagnés de nombreuses illustrations (tableaux statistiques, graphes, cartes en couleurs).

CHASSIN P., BAIZE D., CAMBIER Ph. et STERCKEMAN T., 1997. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : impact à moyen et à long termes. Chambres d'Agriculture. Supplément au n° 856, pp. 35-39.

Cet article situe le problème de l'épandage de boues résiduelles dans un contexte plus général, celui de la contamination des sols par des "micropolluants" métalliques ou non. Les auteurs insistent sur la question des impacts à moyen et long termes.

DESLAIS W. et BAIZE D., 1997. Étude des éléments traces dans les sols agricoles français. Un programme ADEME / INRA. Actes des journées techniques : épandage des boues résiduelles - aspects sanitaires et environnementaux. ADEME. pp. 241-243.

Ce texte présente la collecte des analyses d'éléments traces dans les horizons de surface des sols destinés à recevoir des épandages de boues d'épuration. Il fait le point des problèmes posés par cette collecte : plusieurs méthodes de mise en solution avant dosage, faiblesse de l'information relative aux sols, etc.

GAULTIER J.P., CAMBIER P., CITEAU L., LAMY I., vanOORT F., ISAMBERT M. et BAIZE D., 2003. Devenir des éléments traces dans les sols du Vexin français soumis à des épandages de boues. In Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels. M. Tercé (dir.). *Les Dossiers de l'environnement de l'INRA* n°25, Paris, 154 p.

Dans cette région, des boues de la station d'Achères ont été épandues depuis plus de 30 ans. L'étude a débuté par une collecte d'informations (localisation des parcelles épandues, teneurs en ETM des boues, analyses des sols) qui a permis l'élaboration d'une base de données informatisée. Des sites pertinents et représentatifs ont ensuite été sélectionnés pour mener des études sur les eaux circulant dans les sols, *in situ* ou au laboratoire.

LEGROS J.P., MARTIN S., BAIZE D., RIVIÈRE J.M. et LEPRETRE A., 2002. Les épandage d'effluents d'élevage en Bretagne - Accumulation de cuivre et de zinc dans une parcelle de l'Observatoire de la qualité des sols (O.Q.S.). pp. 169-182. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Le sol d'une parcelle recevant de grandes quantités de lisiers de porc a été analysé à 8 années d'intervalle. Deux constatations ressortent de cette étude diachronique. Les teneurs totales en cuivre et zinc augmentent nettement ainsi que les fractions phyto-disponibles de ces métaux. Le doublement apparent de la teneur totale en Cd à 8 ans d'intervalle (0,08 à 0,20 mg kg<sup>-1</sup>) s'est avéré lié à une petite modification du protocole d'analyse de ce métal et ne correspond à aucune réalité.

PRUDENTE D., BAIZE D. et DUBOIS J.-P., 2002. Variabilité spatiale à différentes échelles - Le cadmium naturel dans une forêt du haut Jura français. pp. 53-70. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Cette étude porte sur les variations très rapides, tant verticales (sur quelques décimètres) que latérales (sur quelques décimètres), des teneurs en cadmium dans les sols non calcaires d'une sapinière jurassienne. Des teneurs parfois très élevées (localement jusqu'à 22 mg kg<sup>-1</sup> semblent provenir de la composition naturelle de certains calcaires durs sous-jacents.

STERCKEMAN T., 2004. Caractérisation du fond géochimique en éléments en traces dans les sols issus de roches sédimentaires du Nord de la France. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandœuvre-Lès-Nancy, 249 p (version électronique disponible auprès de l'auteur).

Cette thèse repose sur une analyse des résultats du Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais. Elle propose une description de la distribution des éléments en traces dans les sols développés sur des matériaux sédimentaire non minéralisés. Elle constitue une illustration du déterminisme du fond pédo-géochimique des bassins sédimentaires français.

STERCKEMAN T., DOUAY F., FOURRIER H. et PROIX N., 2002. Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais. Rapport final (130 p) et annexes (306 p).

Méthodologie suivie et résultats bruts de ce programme. Voir tableau de l'Annexe 13.

<http://www.lille.inra.fr/Documents/rpg.htm>

STERCKEMAN T., DOUAY F., BAIZE D., FOURRIER H., PROIX N., CORDIER L. et SCHVARTZ C., 2002. Constitution d'un référentiel pédogéochimique régional : méthodologie et premiers résultats. pp. 71-89. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Ce chapitre présente le Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais, ses principes et la méthodologie employée pour le construire. La démarche est illustrée par des exemples tirés des premiers résultats obtenus.

STERCKEMAN T. et BAIZE D., 2002. Détermination du fond pédogéochimique local pour évaluer la pollution des sols – Étude d'un site supposé contaminé à Dornach (Suisse). pp. 217-236. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Un petit terrain a été étudié, situé à 1 km d'une usine supposée polluante. Une étude topo-séquentielle par horizon et la prise en compte de connaissances régionales a permis de montrer que les très fortes teneurs en Cd et Zn observées sous forêt, dans la partie haute de ce site (Cd > 9 mg kg<sup>-1</sup> – Zn > 400 mg kg<sup>-1</sup>) étaient d'origine naturelle, en lien direct avec la composition des calcaires jurassiques sous-jacents.

TREMEL A. et MENCH M., 1997. Le thallium dans les sols et les végétaux supérieurs. I. Le thallium dans les sols. *Agronomie*, 17, pp. 195-204.

Cet article fait le point des connaissances concernant les concentrations et le comportement de ce métal dans le sol ainsi que les aspects réglementaires et les problèmes de réhabilitation liés à sa présence en excès.

## ***ETM dans les SOLS et les PLANTES***

ADEME. 2003. Teneurs des plantes à vocation alimentaire en éléments traces (ET) suite à l'épandage de déchets organiques. Auteurs : Pinet C., Lecomte J., Vimont V. et Auburtin G. [http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/res\\_plantes.pdf](http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/res_plantes.pdf)

Ce rapport présente les résultats de nombreuses études agronomiques menées en France sur les effets de l'épandage de déchets organiques sur les teneurs en éléments traces métalliques des sols agricoles et des plantes à vocation alimentaire. Au total, 145 sites, correspondant à des essais expérimentaux, à des parcelles d'agriculteurs ou plus marginalement à des essais sous serre, ont été intégrés. Les espèces végétales les plus étudiées sont les grandes cultures, blé tendre, maïs, betterave, colza et pomme de terre. Quelques essais sont réalisés sur laitue, tournesol, graminées et plantes pérennes. Des résultats d'analyse d'ETM pour des couples "sol-plante" sont disponibles ainsi que de nombreux tableaux de synthèse.

ADEME. 2005. Evaluation de la phytodisponibilité en Ni et Cr et évaluation de la mobilité en Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn (tests de lixiviation) sur échantillons de sols agricoles français sélectionnés. Auteurs : Baize D., Sterckeman T. et Ciesielski H. Marché ADEME n°0475C0009.

Ce rapport présente des résultats d'extractions et de lixiviations obtenus sur plusieurs échantillons de sols (entre 50 et 100). Ces données ont notamment à établir les seuils provisoires d'investigation relatifs à la mobilité et la phyto-disponibilité des ETM, cités dans le guide.

BAIZE D., MENCH M., SAPPIN-DIDIER V., MOCQUOT B., GOMEZ A., PROIX N. et STERCKEMAN T., 2003. Phytodisponibilité des éléments traces métalliques dans les grains de blé (QUASAR). In Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels. M. Tercé (dir.) Les Dossiers de l'environnement de l'INRA n°25, Paris, 154 p.

Sont présentés les protocoles et les principaux résultats du programme AGREDE-QUASAR (Qualité des Sols Agricoles et des Récoltes).

BAIZE D. et TOMASSONE R., 2003. Modélisation empirique du transfert du cadmium et du zinc des sols vers les grains de blé tendre. *Étude et Gestion des Sols*, 4. pp. 219-238.

Cet article présente un modèle numérique permettant de prédire les teneurs en cadmium dans les grains de blés tendres (de 2 variétés "accumulatrices") à partir de quelques données analytiques déterminées sur l'horizon de surface des sols : cadmium extrait au DTPA, cadmium extrait au nitrate d'ammonium, pH du sol, teneur totale en manganèse. Mis au point sur un premier jeu de données (56 échantillons appartenant à 5 séries de sols contrastées du sud de l'Indre), ce modèle est parfaitement validé pour un autre jeu de données (36 échantillons provenant de la région de Limoges).

BARRIER-GUILLOT B., BOTTE B., GRAVOUEILLE J-M., LEUILLET M. et RAIMBAULT J-M., 2003. Teneurs en éléments traces métalliques du blé tendre, du blé dur, du pois protéagineux et de la pomme de terre, récoltés en France en 1997 et 1998. ADEME Editions.

Cet rapport présente les analyses en ETM réalisées lors de 2 campagnes nationales sur blé tendre, du blé dur, pois protéagineux et pomme de terre. Il comporte les résultats par région et une synthèse nationale.



BUATIER C., 1994. Caractérisation et analyse de la mobilité et de la biodisponibilité du nickel dans les sols agricoles. Le cas du Pays de Gex(Ain). Étude ADEME, 180 p.

Les sols du Pays de Gex présentent des teneurs en nickel > à 50 mg kg<sup>-1</sup>. Trois parcelles cultivées ont fait l'objet d'enquêtes sur l'historique cultural, d'une cartographie du nickel et de prélèvements de sols à différentes profondeurs. Trois réactifs d'extraction ont été utilisés : HCl, DTPA et nitrate de calcium. Des analyses physiques par fractionnement granulométrique ont permis de localiser le nickel dans les fractions les plus fines. La biodisponibilité du nickel a été étudiée en plein champ sur le maïs et en vases de végétation sur le ray-grass anglais. Il ressort de cette étude très détaillée que le nickel présent dans les sols du Pays de Gex est d'origine naturelle et présente une très faible phyto-disponibilité pour le maïs et le ray-grass.

CHASSIN P., MENCH M. et BAIZE D., 1997. Qualité des produits végétaux récoltés et éléments traces - nécessité d'une base de données de références sol-plante ? Actes des journées techniques : épandage des boues résiduaires - aspects sanitaires et environnementaux. ADEME. pp. 211-217.

Les auteurs rapportent des résultats acquis dans l'Avallonnais (fortes variations du fond pédo-géochimique) et dans le Vexin (sols ayant reçu des boues résiduaires). Des mesures faites sur les pailles et grains de blé permettent d'envisager les mécanismes de transferts des sols vers la plante. L'intérêt d'un référentiel national sol/plante est finalement discuté.

COURBE C., BAIZE D., SAPPIN-DIDIER V. et MENCH M., 2002. Impact de boues d'épuration anormalement riches en cadmium sur des sols agricoles en Limousin. Actes des 7èmes JNES – Orléans. p. 15-16.

36 sites proches de Limoges ont été étudiés selon le protocole Quasar, en contexte de sols acides issus de roches métamorphiques ou de diorites. Certaines parcelles ont reçu dans le passé des boues urbaines très chargées en cadmium. Seuls les apports les plus massifs de Cd se marquent nettement à la fois dans la composition des sols et dans celle des blés.

MENCH M., BAIZE D. & MOCQUOT B., 1997. Cadmium availability to wheat in five soil series from the Yonne district, France. *Environmental Pollution*. Vol. 95, n° 1, pp. 93-103.

Cette publication montre bien que des grains de blés, pourtant cultivés sur des sols de l'Avallonnais très "riches" en métaux traces, en contiennent peu. D'où l'importance de prendre en compte certaines propriétés des sols (abondance des oxydes de fer et de manganèse) et de raisonner par "séries de sols".

MENCH M., BAIZE D., DENAIX L., SAPPIN V. et STERCKEMAN T., 2001. Exposition de végétaux aux éléments traces via la solution du sol : diagnostic de contamination des récoltes, diagnostic de danger, pratiques agricoles pour prévenir ou assainir. 5èmes Journées GEMAS / COMIFER, Blois, novembre 2001. pp. 317-331.

Cette synthèse passe en revue : - les risques sanitaires identifiés ; - les diagnostics de contamination et de danger dans divers cas d'actions anthropiques ; - les valeurs de référence ; - les pronostics de contamination et de danger ; - les pratiques disponibles pour prévenir la contamination des récoltes et – les possibilités d'assainir.

MENCH M., MOCQUOT B., BAIZE D., BUSSIERE S, JADÉ C. et BRAYETTE S., 2002. Composition des grains de blé après apports de boues urbaines : comparaison de différents protocoles d'étude. pp. 471-480. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Ce chapitre est consacré à la comparaison critique de protocoles d'évaluation "rétrospective" des dangers pour la sûreté sanitaire des récoltes. Les limites du protocole ECOMET sont clairement établies. Le protocole Quasar est jugé préférable.

MENCH M et BAIZE D., 2005. Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces. Mesures pour réduire l'exposition. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*, n° 52. à paraître.

Présentation assez générale sur les notions de contamination, exposition, imprégnation, dangers et risques, effets toxicologiques, seuils tolérables, etc. appliquées aux ETM dans les sols et à leur passage éventuel dans nos aliments d'origine végétale (sols agricoles "normaux" mais également sols contaminés de diverses façons). Un paragraphe est consacré à nos moyens d'action pour diminuer ces dangers et ces risques.

SAPPIN-DIDIER V., BRAYETTE S., JADÉ C., BAIZE D., MASSON P. et MENCH M., 2002. Phytodisponibilité du cadmium pour le blé. Rôle des paramètres pédologiques et agronomiques. pp. 481-504. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Le protocole Quasar est présenté en détail ainsi que ses principaux résultats pour le Cd. Sont passés en revue ensuite : - les méthodes permettant d'approcher analytiquement la phyto-disponibilité du cadmium ; - les facteurs agro-pédologiques susceptibles de jouer un rôle vis-à-vis de la composition du grain de blé.

SAPPIN-DIDIER V. MENCH M., BAIZE D., MASSON P., 2002. Cadmium dans les grains de blé d'hiver pour 10 séries de sols français (programme AGREDE). Actes des 7èmes JNES – Orléans. p. 13-14.

Les résultats du programme Quasar relatifs au cadmium sont présentés. Les moyens de limiter ou de diminuer le risque de bio-accumulation du Cd dans les grains de blé tendre sont listés et explicités.

STERCKEMAN T. et FISMES J., 2005. Programme PHYTOREF. Etablissement d'un référentiel pour les méthodes chimiques de diagnostic des risques liés à la phytodisponibilité des éléments en traces dans les sols. Etude de faisabilité. Convention n°03 75 C0116 ADEME/ENSAIA-INPL/INRA, 89 p.

Ce rapport présente les différentes méthodes chimiques de diagnostic des risques liés à la phytodisponibilité des éléments en traces dans les sols et leurs utilisations dans différents pays européens (Allemagne et Suisse).

TERCÉ M., MOREL J.L., BAIZE D., BERMOND A., BOURGEOIS S., CAMBIER P., GAULTIER J.-P., LAMY I., MENCH M., MOCQUOT B. et MOISAN H., 2002. Approches agronomiques - Devenir du cadmium apporté par des épandages de boues urbaines en céréaliculture intensive. pp. 455-469. In "Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales" D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

L'étude (programme ECOMET) a porté sur des blés tendres cultivés dans trois parcelles du Vexin (Val d'Oise) ayant reçu respectivement 0 – 1 et 4 épandages de boues d'épuration. Alors que le sol de la parcelle ayant reçu 4 épandages montre une

contamination en Cd très nette, les compositions des grains de blé ne présentent pas de différence significative.

TREMEL A., MENCH M., 1997. Le thallium dans les sols et les végétaux supérieurs. II. Le thallium dans les végétaux supérieurs. *Agronomie*, 17, 261-269.

Cette note fait le point des connaissances relatives à la phyto-disponibilité, la phytotoxicité, le transfert et l'accumulation du thallium dans les végétaux ainsi que des conséquences pour la qualité de notre chaîne alimentaire.

TREMEL A. et MENCH M., 1998. Étude de la mobilité, de la biodisponibilité et de la phytotoxicité du thallium de source diffuse. Convention ADEME-INRA. Rapport final.

Ce rapport rassemble une série d'articles ou publications relatifs au thallium dans les sols et son transfert vers différentes plantes. On y retrouve notamment six articles co-signés par A. TREMEL et M. MENCH : les deux articles publiés en français dans *Agronomie* en 1997 ; "Thallium in French agrosystems" I et II ; ainsi que "Étude de facteurs contrôlant le transfert du thallium du sol vers la plante" I et II.

TREMEL-SCHAUB A. et FEIX I., 2005. Contamination des sols. Transferts des sols vers les plantes. EDP Sciences/ADEME. 413 pages.

Cet ouvrage récent rappelle tout d'abord le comportement des éléments en traces métalliques dans les sols et détaille leurs transferts vers les plantes. Il présente les modèles et méthodes permettant d'estimer les quantités d'ETM transférés vers les plantes. Le dernier chapitre est consacré aux concentrations mesurées dans les aliments et à l'exposition de l'homme par son alimentation en vue d'éclairer le lecteur sur l'évaluation des risques sanitaires liés à la consommation d'aliments. Il faut noter les volumineuses annexes renseignant sur les valeurs d'ETM mesurées pour différentes espèces végétales, dans différentes situations agronomiques, sur les valeurs réglementaires nationales, européennes et internationales.

## *Pédologie Générale*

BAIZE D. et GIRARD M.C., 1995. (Coordonnateurs) et coll. – Référentiel Pédologique 1995.  
- INRA Éditions, Paris. 332 p.

    Système officiel de désignation des sols (et de leurs horizons) en France.

BAIZE D. et JABIOL B., 1995. Guide pour la description des sols. INRA Éditions, 376 pages.  
    Tout ce qu'il faut savoir pour creuser des fosses pédologiques, les décrire et opérer des  
    prélèvements de sols. Des éléments d'interprétation sont également fournis.

**Annexe 16 -  
Liste de références bibliographiques scientifiques**

- Anonyme.**, 2000. Working Document On Sludge. 3<sup>rd</sup> Draft.
- AFNOR NF U44-041**, 1985. Matières fertilisantes - Boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines - Dénominations et spécifications
- AFNOR NF X31-100**, 1992. Qualité des sols - Échantillonnage - Méthode de prélèvement d'échantillons de sol.
- Arrêté du 8 janvier 1998** fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (JO du 31 janvier 1998).
- Arrêté du 2 février 1998** relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du 3 mars 1998).
- Arrêté du 3 avril 2000** relatif à l'industrie papetière (JO du 17 juin 2000).
- Adriano D. C.**, 2001. Trace elements in the terrestrial environment. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2nd Edition, New York: Springer-Verlag.
- Alloway B. J.** (Ed), 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, Glasgow, U. K.
- Baize D.**, 1996. Carte des sols de l'Yonne à 1/50.000. Feuille Vermenton. Carte et notice 116 p. Station Agronomique de l'Yonne.
- Baize D.**, 1997. Le cadmium dans les sols : fonds géochimiques locaux et contaminations. Actes des journées techniques : épandage des boues résiduelles - aspects sanitaires et environnementaux. ADEME. pp. 239-240.
- Baize D. et Sterckeman T.**, 2002. Importance de la détermination du fond pédogéochimique pour évaluer la pollution des sols par des métaux. L'exemple du site de Dornach. Rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués. Paris. ADEME, décembre 2002. 6 p.
- Baize D., Salpeteur I., Bideau L., Cornu S., Itard Y., King D., Mouvet C. et Salvador-Blanes S.**, 2002. Fonds pédogéochimiques naturels – Concepts et spatialisation. Forum Qualité des Sols, mai 2002. Ministère de l'environnement. 3 pages.
- Baize D., Lamy I., vanOort F., Dère C., Chaussod R., Sappin-Didier R. V., Bermond A., Bourgeois S., Schmitt C., Schwartz C.**, 2002. 100 years spreading of urban waste water on market-garden soils close to Paris (France): subsequent impacts and hazards. 17th World Congress of Soil Science, Bangkok. Communication orale. Symposium 29, paper n° 204.
- Baize, D., Sterckeman, T., Ciesielski, H.**, 2005. Evaluation de la phyto-disponibilité de Ni et Cr et évaluation de la mobilité de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn (tests de lixiviation) sur échantillons de sols agricoles français sélectionnés. Convention n°03 75 C0116 ADEME/INRA, 26 p + annexes.
- Barbier J., Wilhelm E., Sakowitsch W.**, 1979. Prospection géochimique en France ;

évolution et tendances de la dernière décennie. *Phys. Chem. Earth*, G.B., 11, 697-716.

**Barrier-Guillot B., Botté B., Gravouelle J.-M., Leuillet M. et Raimbault J.-M., 2003.** Teneurs en éléments traces métalliques du blé tendre, du blé dur, du pois protéagineux et de la pomme de terre, récoltés en France en 1997 et 1998. ADEME – Arvalis. 139 p.

**BBodSchG., 1998.** Federal Soil Protection Act (Translation), Federal Law Gazette, pp. 31.

**BBodSchV., 1999.** Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance, pp. 64.

**Boisset, M., 1996 -** Proposition de valeurs-limites pour le cadmium dans les aliments et les boissons. In: *Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation : Evaluation et gestion du risque* (Ed. France, C.S.H.P.F.), pp. 165. Lavoisier, Paris.

**Byrne D., 2001.** Règlement (CE) N°466/2001 de la Commission du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, Journal Officiel des Communautés européennes. Commission des Communautés européennes, Union Européenne, pp. L77/1-L77/12.

**Caillaud J., 2003.** Localisation et distribution des éléments traces métalliques naturels au cours de l'altération supergène d'une serpentinite : rôle des microsystèmes et des minéraux argileux associés. Thèse, Université de Poitiers. 266 p.

**Célarin F., Chatenoux L. et d'Ersu Ph., 1989.** Métaux lourds dans les sols du Bassin Genevois. État de la question (II). *Archives des Sciences*, Genève, Vol. 42, pp. 493-498.

**Chambre d'Agriculture de l'Ain, 1989.** La teneur des sols agricoles de l'Ain en éléments traces. Le problème particulier de la teneur en nickel au regard de l'application de la norme NF U 44 041 pour l'épandage des boues résiduaires de stations d'épuration. Constat préliminaire sur 51 analyses de sol réalisées de 1987 à 1989. Mission Valorisation Agricole des Déchets. 23 p.

**Chaudri A.M., Zhao F.J., McGrath S.P. & Crosland A.R., 1995.** The cadmium content of British wheat grain. *J. Environmental Quality*, 24, pp. 850-855.

**Delas J., 1966 -** Étude des rapports entre cuivre et matière organique dans un podzol humoferrugineux accidentellement enrichi en cuivre. *C.R. Acad. Sc. Paris*, série D, t. 262, pp. 2688-2691.

**DGCCRF, 1989.** Résultats de l'enquête concernant la teneur en cadmium et en plomb de blés récoltés en 1989. 11 p.

**Directive 86/278/CEE** du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture.

**Doelsch E., 2002.** Éléments traces métalliques. Inventaire pour l'Île de la Réunion (sols, déchets et végétaux). Chambre d'agriculture de la Réunion – CIRAD. 125 p.

**Douay F., Pruvot C., Sterckeman T., Ciesielski H., 2001.** Complément sur la connaissance des teneurs en métaux (Cd, Pb et Zn) de végétaux cultivés dans les exploitations agricoles aux alentours des sites métallurgiques de Noyelles-Godault et d'Auby. Influence des retombées atmosphériques sur la contamination de cultures potagères. Rapport du Programme de Recherches Concertées. ISA, ENSAIA, INRA. 64 p + annexes.

**Echevarria, G., Morel, J.L., Fardeau, J.C. and Leclerc-Cessac, E.,** 1998. Assessment of phytoavailability of nickel in soils. *Journal of Environmental Quality*, 27(5): 1064-1070.

**Eriksson J.E. & Söderström M.,** 1996. Cadmium in soil and winter wheat grain in southern Sweden. I. Factors influencing Cd levels in soils and grain. *Acta Agric. Scand., Soil & Plant Sci.*, 46, pp. 240-248.

**Foucault A. et Raoult J.F.,** 2000. Dictionnaire de géologie. Ed. Dunod, 384 p.

**Gasser U.G., Juchler S.J., Hobson W.A. & Sticher H.,** 1995. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science*, 75, n° 2, pp. 187-195.

**Gérard E., Echevarria G., Sterckeman T. and Morel, J.L.,** 2000. Cadmium availability to three plant species varying in cadmium accumulation pattern. *Journal of Environmental Quality*, 29(4): 1117-1123.

**Grimaldi M., Grimaldi C. et Guedron S.,** 2004. La contamination mercurielle des sols de Guyane. Actes des 8èmes JNES, Bordeaux. p. 29-30.

**Guillet B., Jeanroy E., Rougier C. et Souchier B.,** 1980. Le cycle biogéochimique et la dynamique du comportement des éléments traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr) dans les pédogenèses organiques acides. L'exemple des sols brunifiés et podzoliques sur le granite des Ballons, Vosges méridionales. Centre de Pédologie Biologique CNRS, Nancy, note technique n° 27, 58 pages.

**Hämmann M. & Gupta S.K.,** 1998. Établissement de seuils d'investigation et de valeurs d'assainissement pour les polluants inorganiques dans les sols. Documents Environnement n°83, Sol. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEPF), Berne.

**Hyde H.C., Page A.L., Bingham F.T., Mahler R.J.,** 1979. Effect of heavy metals in sludge on agricultural crops. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 51, pp. 2475-2486.

**ISO 10381-1,** 2002. Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 1 : lignes directrices pour l'établissement des programmes d'échantillonnage

**ISO 10381-2,** 2002. Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 2 : lignes directrices pour les techniques d'échantillonnage.

**ISO 10381-4,** 2003. Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 4 : lignes directrices pour les procédures d'investigation des sites naturels, quasi naturels et cultivés

**ISO 11466,** 1995. Qualité du sol. Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale.

**ISO 14869-1,** 2001. Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 1 : mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique.

**ISO 14869-2,** 2002. Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 2 : mise en solution par fusion alcaline.

**ISO 19258**, 2004. Qualité du sol - Lignes directrices pour la détermination des valeurs de bruit de fond.

**Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M., Mocquot B., Feix I. et Wiart J.**, 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. Convention ADEME-INRA. 209 pages.

**Kabata-Pendias, A.**, 2001. Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition. CRC Press, Boca Raton, USA.

**Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix, N.**, 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces des sols. *Agronomie*, 16: 201-205.

**Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix, N.**, 1998. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*, 27: 584-590.

**Lebourg, A.**, 1996. Etude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies, Lille, 148 pp.

**OSol**, 1998. Ordonnance sur les atteintes portées aux sols, Berne, pp. 11.

**Pédro G. & Delmas A.B.** 1970. Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. *Annales Agronomiques*, 21, 483-518

**Quilici H.**, 2003. Comportement chimique du plomb dans l'environnement. Cas du bassin du Strengbach (Vosges). Cas de la Garonne à Toulouse. Thèse. Univ. Paul Sabatier, Toulouse 3. 321 p.

**Quinche J.P.**, 1995. Le cadmium des grains de céréales cultivées en Suisse romande et au Tessin. *Revue Suisse d'Agriculture*, 27, pp. 24-27.

**Prüess A.**, 1995. Action values for mobile ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. In: R. Prost (Editor), Contaminated Soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. INRA Editions, Paris, pp. 415-423

**Semlali R.M.**, 2000. Localisation, dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols. Thèse, ENGREF, Paris, 112 p.

**Semlali R.M., vanOort F., Loubet M. et Denaix L.**, 2000. La composition isotopique du plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 331, pp. 595-600.

**Smolders, E., Brans, K., Földi, A. and Merckx, R.**, 1999. Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 78-85.

**Soubrand-Colin M.**, 2004. Localisation, distribution et mobilité des ETM dans des sols développés sur basaltes en climat tempéré. Thèse. Université de Limoges. 176 p.



**Sterckeman T.**, 2000. Comparaison de trois méthodes d'extraction chimique d'estimation de la phytodisponibilité de Cd, Cu, Pb et Zn pour le blé, INRA, Arras.

**Sterckeman T. et Fismes J.** 2005 - Programme PHYTOREF. Etablissement d'un référentiel pour les méthodes chimiques de diagnostic des risques liés à la phytodisponibilité des éléments en traces dans les sols. Etude de faisabilité. Convention n°03 75 C0116 ADEME/ENSAIA-INPL/INRA, 89 p.

**Tiller K.G., Honeysett J.L. and de Vries M.P.C.**, 1972. Soil zinc and its uptake by plants. I. Isotopic exchange equilibria and the application of tracer techniques. *Australian Journal of Soil Research*, 10: 151-164.