

Les sols pollués à l'épreuve de l'expertise pédologique

Retour d'expérience sur la variabilité des teneurs en éléments traces métalliques des sols pollués et les stratégies d'échantillonnage dans deux sites majeurs français

F. van Oort^(1*), D. Baize⁽²⁾ et M. Thiry⁽³⁾

1) INRAE, AgroParisTech, université Paris-Saclay, UMR 1402 ECOSYS, Ecotoxicologie/Science du Sol, Centre de Recherches Ile-de-France Versailles-Grignon, RD-10, F-78026 Versailles Cedex, France

2) INRAE, UR 0272 Science du Sol, 45075 Orléans Cedex 2, France

3) Mines ParisTech, PSL Research University, Centre de Géosciences, 35 rue St. Honoré, 77300 Fontainebleau, France

* Auteur correspondant : folkert.van-Oort@inrae.fr

RÉSUMÉ

L'évaluation des risques de sols pollués par les éléments traces métalliques (ETM) est délicate car l'activité anthropique interfère dans la nature et l'ampleur des apports d'ETM et peut perturber la composition et l'organisation des sols. Après l'incorporation des ETM dans l'horizon de surface, la nature, l'usage et l'occupation des sols impriment des contraintes physicochimiques et biogéochimiques sur les phases porteuses d'ETM et les éléments libérés sont redistribués au sein de l'horizon de surface et/ou entre la surface et les horizons profonds. Dans les sols d'agro-écosystèmes naturels, les redistributions sont étroitement liées aux processus pédologiques. Ce travail présente un retour d'expérience sur la variabilité des teneurs en ETM dans deux sites majeurs français, pollués par retombées atmosphériques d'origine industrielle ou par épandage d'eaux usées urbaines. La variabilité des teneurs en ETM y est analysée à différentes échelles : du secteur pollué, au parcellaire agricole, au solum, jusqu'aux constituants particuliers. Les exemples illustrent les nombreux facteurs qui déterminent in fine la teneur en ETM d'un échantillon de sol : l'ampleur de la pollution, le lieu et la profondeur des prélèvements, le temps de résidence des ETM, la nature du sol et les conditions physicochimiques, les propriétés intrinsèques des ETM... L'emploi d'outils de la pédogenèse pour construire une stratégie d'échantillonnage adaptée au type de pollution et à l'échelle d'étude est un atout majeur dans l'étude des sols pollués. L'expertise en pédologie permet d'assurer la représentativité des échantillons et de garantir ainsi la pertinence d'études à des échelles fines, condition *sine qua non* pour juger valablement des dangers et risques.

Comment citer cet article :

van Oort F., Baize D. et Thiry M., 2022 - Les sols pollués à l'épreuve de l'expertise pédologique : retour d'expérience sur la variabilité des teneurs en éléments traces métalliques des sols pollués et les stratégies d'échantillonnage dans deux sites majeurs français - *Étude et Gestion des Sols*, 29, 5-29

Comment télécharger cet article :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/volume-29/>

Comment consulter/télécharger

tous les articles de la revue EGS :
<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/>

Mots-clés

Sol pollué, ETM, teneur, source, distribution, échelle d'étude, stratégie d'échantillonnage, retom-bées atmosphériques, eaux usées.

SUMMARY**SOIL POLLUTION PUT TO THE TEST BY PEDOLOGY KNOW-HOW.****Feedback on variable trace metal element contents of polluted soils and sampling strategies for two major sites in France**

Assessing risks from soil pollution by trace metal (TM) elements is often perilous, since multiple human activities generally influence the nature and load of metal pollutants, and may locally disturb the soil composition and organization. Once incorporated in the soil surface horizon, metal-bearing particles are submitted to different physicochemical and biogeochemical constraints, depending on soil nature, occupation and land management. Liberated TM's are diversely redistributed among soil surface and depth horizons, depending on the type of metal. In soils of agro- and natural ecosystems, such redistribution of TM's is often closely related to soil forming processes. Here we present feedback the variability of TM contents in soils of two major sites in France, polluted either by industrial atmospheric fallout or by irrigation with urban wastewater. Trace metal distribution patterns were depicted at different study scales: polluted area, agricultural fields, soil profile, constituents. Our work illustrates a great number of factors that determine a TM content in a collected soil sample: extent of pollution, soil nature and behaviour, land use, specific TM properties. The importance of using pedology tools for defining sampling strategies that are well adapted to a given type of pollution and study scale is emphasized. Sound pedological expertise is essential to assure the representativeness of soil samples and to guarantee the relevance of molecular-scale studies, a prerequisite for a valuable assessment of risks related to soil pollution by heavy metals.

Key-words

Soil pollution, trace metal elements, origin, soil sampling strategy, metal content distributions, study scales, industrial atmospheric fallout, urban wastewater.

RESUMEN**LOS SUELOS CONTAMINADOS A TRAVÉS DE LA EXPERIENCIA EDAFOLÓGICA. Feedback sobre la variabilidad del contenido en elementos traza de suelos contaminados y estrategias de muestreo en dos lugares en Francia**

La evaluación de riesgos en suelos contaminados por elementos traza es a menudo delicada, ya que las actividades humanas interfieren en la naturaleza y amplitud del aporte de estos elementos, al tiempo que modifican la organización y composición de los suelos. Una vez que llegan al horizonte superficial, la naturaleza, uso y ocupación del suelo imponen diferentes condiciones físico-químicas y biogeoquímicas a las fases portadoras y los elementos liberados se redistribuyen dentro del horizonte superficial o entre este y los horizontes sub-superficiales. En agroecosistemas y ecosistemas naturales, estas redistribuciones están estrechamente ligadas a procesos edáficos. En este trabajo se presenta una síntesis de la variabilidad de concentraciones de elementos traza en dos sitios de Francia, afectados por dos tipos de contaminación: aportes atmosféricos de origen industrial o enmienda con aguas residuales. Se estudiaron las distribuciones de contenidos en elementos traza a distintas escalas: área, parcela, perfil, componentes del suelo. Los ejemplos ilustran los numerosos factores que determinan el contenido en elementos traza de una muestra de suelo: la amplitud de la contaminación, el lugar y profundidad del muestreo, el tiempo de residencia de los contaminantes, la naturaleza del suelo y las condiciones físico-químicas, las propiedades intrínsecas de cada elemento... La utilización de herramientas propias de la edafología para diseñar estrategias de muestreo adaptadas al tipo de contaminación y a la escala de estudio es una gran ventaja para el estudio de los suelos contaminados. El conocimiento edafológico permite asegurar la representatividad de las muestras y garantizar la pertinencia de los estudios a escala de detalle, condición sine qua non para evaluar adecuadamente el riesgo.

Palabras clave

Suelo contaminado, elementos traza, concentración, fuente, distribución, escala de estudio, estrategia de muestreo, aportes atmosféricos, aguas residuales.

SAMENVATTING

BODEMVERVUILING BEPROEFT DOOR BODEMKUNDE. Feedback over de variabele bodemgehalten aan zware metalen, en hun bemonstering, in twee relevante vervuilde sites in Frankrijk

Risico-evaluatie van bodemvervuiling door zware metalen is een netelige onderneming, want menselijke activiteiten kunnen plaatselijk de vorm en hoeveelheid van de metalen input beïnvloeden, alsmede de samenstelling en organisatie van de bodem. Na opname in de bovengrond, leiden verschillen in bodem type, bedekking en gebruik, tot verwerking van metaal dragende componenten. Dit leidt tot een gedeeltelijke herverdeling van de zware metalen tussen de boven- en ondergrond, en met de tijd, tot een toenemende scheiding tussen mobiele en immobiele metaalelementen. Concentraties van zware metalen die gemeten worden aan een grondmonster, genomen op en gegeven moment en in een bepaalde bodemdiepte, zijn dus afhankelijk van een groot aantal parameters. Dit betoog wordt geïllustreerd met verschillende voorbeelden van twee vormen van bodemvervuiling, de neerslag van atmosferisch industrieel stof en de verspreiding van stedelijk afvalwater. De verdelingspatronen van zware metalen concentraties worden bekeken op verschillende studie schalen: regio, perceel, bodemprofiel en bodembestanddelen. Het belang van bemonsteringsstrategieën die aangepast zijn aan de vorm van bodemvervuiling, het bodemtype en de schaal van onderzoek wordt benadrukt. Bodemkundige kennis is essentieel om de representativiteit van bodemmonsters en de betekenis van detailsstudies over de biologische beschikbaarheid van zware metalen of hun ecotoxicologie effecten te garanderen, een eerste vereiste om een deskundig oordeel te geven over risico's gebonden aan bodemvervuiling door zware metalen.

Trefwoorden

Bodemvervuiling, zware metalen, bodembemonstering strategie, concentratieverdelingen, studie schaal, atmosferische neerslag, afvalwater.

L'étude des sols pollués par des éléments traces métalliques (ETM) révèle souvent des distributions hétérogènes des teneurs dans l'horizon de surface. Cette variabilité se manifeste à toutes les échelles d'étude et résulte d'abord de l'activité anthropique polluante. Mais de nombreux travaux d'aménagement et de gestion du territoire peuvent perturber la composition et l'organisation des sols, en modifiant les distributions d'ETM. De plus, la nature, l'occupation et l'usage des sols par l'homme, ainsi que la nature du sous-sol, interviennent également sur la mobilité et le transfert des ETM vers les horizons profonds (Baize, 1997; Baize et van Oort, 2014; Thiry et al., 2013). Ainsi, au cours du temps, des proportions notables des ETM mobiles, comme le cadmium (Cd) ou le zinc (Zn) peuvent quitter l'horizon de surface, alors que les éléments peu mobiles, comme le plomb (Pb), ont tendance à s'y accumuler relativement. Les teneurs en ETM d'un échantillon de sols et leurs associations avec les phases porteuses (spéciation) changent en fonction du moment de prélèvement. Aussi, leurs analyses renseignent seulement sur un état momentané de la pollution lors de l'échantillonnage. Daniels (1988) écrit qu'en absence de connaissance des « *liens de terrain* » d'un échantillon, « *un prélèvement de sol n'est qu'un tas de boue* » ...

Dans l'évaluation des risques des sols pollués, la stratégie d'échantillonnage des sols a une importance capitale. En France, la norme AFNOR NF ISO 10381-5 relative à l'échantillonnage des sols pollués (AFNOR, 2005), recommande: « *il convient que les prélèvements soient généralement limités à une strate spécifique et que les échantillons prélevés représentent les strates ayant un intérêt particulier* ». Mais dans la littérature, la description du prélèvement d'échantillons, si déjà précisée,

se limite souvent à une profondeur donnée de la « surface du sol », en ignorant l'organisation de la couverture pédologique en solums, horizons, traits, et la difficulté de rendre compte d'éventuels transferts des ETM vers les horizons profonds. Ainsi, dans de nombreux travaux, la stratégie d'échantillonnage consiste à la collecte d'échantillons à une profondeur constante: 0-20 cm (McGrath et Loveland, 1992; Wei et al., 2009; Li et al., 2015), 0-15 cm (Wu et al., 2011), 0-10 cm (Verner et al., 1996; Abollino et al., 2002; Cattle et al., 2002; Rate, 2021), 0-5 cm (Žibret et Šajn, 2008), ou encore « la surface externe du sol », entre 5-15 cm (Krishna et Govil, 2008), sans préciser ni justifier leur choix. Cette incohérence de conception de la notion de « surface du sol » a été soulignée dans la synthèse sur la pollution des sols autour de fonderies de métaux non-ferreux (Ettler, 2016). À l'opposé, l'approche du pédologue repose sur une analyse multi-échelle des phases solides des sols et leurs organisations, afin de reconstituer les flux de matières dans le passé et d'en identifier les processus à l'origine. L'application des outils de la pédogenèse aux sols pollués permet donc d'associer les « liens de terrain » (Daniels, 1988) aux échantillons collectés.

Nous présentons ici des distributions remarquables d'ETM, rencontrées au cours de deux programmes de recherches pluridisciplinaires sur les sols pollués. Les exemples sont pris à différentes échelles: kilométrique, au sein de la petite région agricole et forestière affectée par une pollution; hectométrique, dans le parcellaire agricole ou forestier; métrique, dans le solum étudié dans une fosse pédologique; infra-millimétrique, à l'échelle des constituants et micro-organisations du sol. Pour davantage de détails des travaux, nous vous renvoyons aux publications afférentes, listées dans la bibliographie. Le présent travail se

situé dans la continuité d'une note publiée précédemment dans EGS (Baize, 2020) : « *Réflexions à propos des analyses de terre et de sols* » qui souligne l'importance de l'emploi d'une stratégie d'échantillonnage adaptée aux objectifs et questionnements d'un programme de recherche, et en adéquation avec la nature, l'historique et l'ampleur de la contamination.

MILIEUX POLLUÉS, STRATÉGIES D'ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSES PHYSICOCHIMIQUES

Un premier programme, national, a été animé par le Ministère de l'Environnement au milieu des années 1990. Il portait sur l'état de pollution des sites et des sols au voisinage d'un ancien complexe de métallurgie des métaux non ferreux. Le site retenu, la fonderie de zinc de Mortagne-du-Nord, a connu une activité mouvementée entre 1901 et 1962, produisant en début des années 1920 près d'un tiers du besoin en zinc de la France. La friche industrielle est située dans la plaine alluviale entre Scarpe et Escaut, à une dizaine de kilomètres de la frontière franco-belge. Les terrains aux alentours, majoritairement agricoles, sont constitués de brunisols et de luvisols développés dans des sables glauconieux d'Ostricourt, localement influencés par des placages de limons éoliens (Figure 1a). Des sols à caractère hydromorphe marqué occupent les positions basses, proches du réseau hydrographique actuel, ou dans les dépressions d'anciens méandres alluviaux. Enfin, des podzosols, acides et bien drainés, se situent prioritairement sur les butes résiduelles de sables d'Ostricourt, occupées par des forêts de hêtres et chênes.

À l'exception de cas de pollutions fortes localisées, les sols agricoles et forestiers ont été principalement affectés par des retombées atmosphériques de poussières métallifères générées par l'activité métallurgique. La reconnaissance pédogéochimique a concerné environ 3500 ha avec des prélèvements selon une maille de 200 m, en notant l'occupation des sols (Espagnol, 1997 ; Le Mot, 1998 ; Sarrazin *et al.*, 2002). L'échantillonnage des sols de surface a été effectué sur les premiers 30 cm, correspondant à la profondeur moyenne de l'horizon labouré des sols sous culture. Cette stratégie d'échantillonnage de 30 cm de profondeur a été étendue ensuite aux sols de prairies, de forêts et de zones humides, afin de favoriser une comparaison plus appropriée des teneurs en ETM entre des sols labourés et non-travaillés. Au total, les analyses de près de 200 analyses des teneurs totales en ETM ont permis d'esquisser un aperçu de leur distribution spatiale dans l'horizon de surface des sols : l'image de la contamination à la fin du XX^e siècle. Un échantillonnage détaillé a été adopté dans des situations particulières, sélectionnées en fonction de gradients de contamination, de l'occupation des sols ou encore de pollutions ponctuelles, avec des prélèvements par tarière ou ciblés dans des fosses

pédologiques, en respectant la différenciation en horizons du solum. Des échantillons non-remaniés ont été collectés dans les horizons pour la confection de lames minces, permettant des observations et analyses à l'échelle submicroscopique.

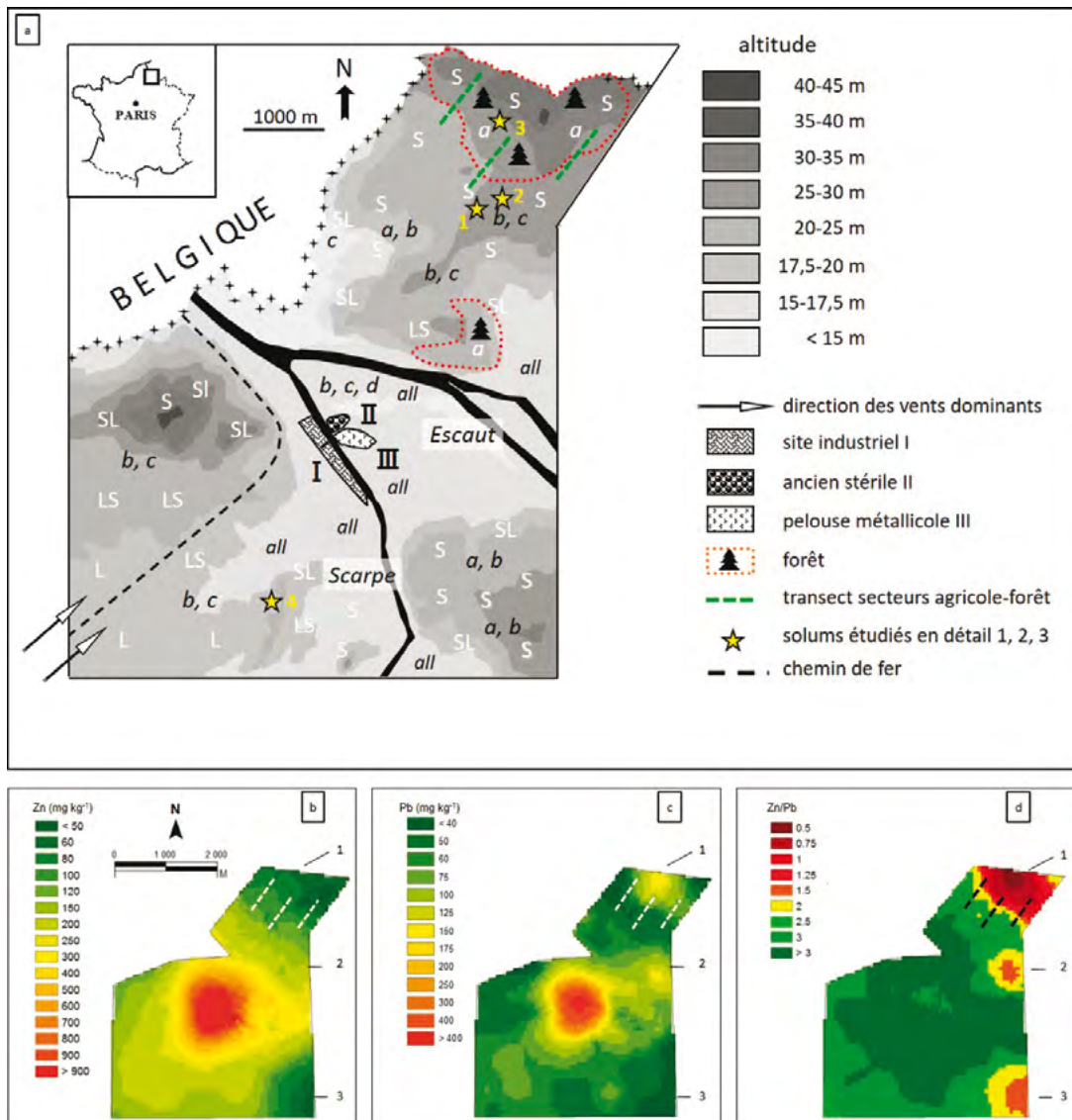
Le deuxième programme, régional, a été mené en début des années 2000 et visait l'étude des impacts d'un siècle d'épandage d'eaux usées de l'agglomération parisienne dans la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, au nord-ouest de Paris. À la fin du 19^e siècle, l'idée motrice de la pratique d'épandage était d'utiliser le caractère filtrant des sols à texture grossière, pour épurer les eaux urbaines des matières en suspension, avant de réintégrer le réseau hydrographique Seine-Oise, tout en améliorant la fertilité des sols (Risler, 1897). La couverture pédologique du secteur est majoritairement constituée de luvisols et de Calcisols développés dans une formation remaniée de sables calcaires glauconieux (Baize *et al.*, 2016), et parfois de Calcosols, reposant sur des plateaux calcaires du Lutétien et de Saint Ouen (Isambert et Baize, 2001 ; Roque, 2003).

Le revers de la médaille de l'efficacité de cette pratique : l'espace poral de l'horizon de surface a été fortement encombré par les particules filtrées, limitant l'écoulement gravitaire des eaux usées. Pour y pallier, la culture maraîchère y a été promue dès le début du XX^e siècle, car les pratiques culturales liées à celles-ci, avec notamment un travail régulier et profond du sol, favorisaient le drainage des importants apports annuels d'eau, ≈ 2000 mm (Védry *et al.*, 2001). La pratique d'irrigation consistait à ouvrir, à quelques jours ou semaines d'intervalle, les vannes d'irrigation durant une journée, de répartir les eaux sur l'ensemble d'un îlot, entraînant l'inondation du sol par une lame d'eau de plusieurs cm.

L'épandage des eaux usées urbaines a généré des répartitions des ETM liées à l'architecture du réseau de distribution des eaux, mais aussi à la qualité des eaux proposées pour l'irrigation et la quantité d'eau répandue. La zone concernée par les projets d'étude s'étendait sur plus de 1 200 ha et comprenait une cinquantaine « d'îlots d'irrigation », cernés par des bouches d'arrivée des eaux usées (SIAAP, 1999). L'étape de reconnaissance pédogéochimique du périmètre d'irrigation a débuté par des prélèvements de 5 à 10 échantillons de l'horizon de surface dans chaque îlot. L'épaisseur de cet horizon variait entre 20 et 60 cm. Près de 500 échantillons ont été ainsi collectés, permettant d'établir des cartes détaillées de la répartition spatiale des teneurs en Zn, Pb, Cd et Cu. En parallèle, des situations particulières, sélectionnées selon des gradients de contamination et/ou de qualité d'eau d'irrigation ont été examinées en détail dans des fosses, avec un échantillonnage orienté pour mieux cerner la forte différenciation pédologique du solum. En 2008, un programme annexe de recherche mené en collaboration avec l'équipe de Géosciences de Mines ParisTech de Fontainebleau, était focalisé sur les risques de transfert des polluants métalliques (Thiry *et al.*, 2010). En s'appuyant sur des travaux de reconnaissance géophysique,

Figure 1 - Cartes de distributions spatiales des teneurs en ETM. (a) Carte schématique de la topographie, des textures des sols, des surfaces forestières et de l'emplacement des infrastructures industrielles dans la zone d'étude. (b) Zn et (c) Pb, estimées par krigeage. Teneurs mesurées sur des échantillons prélevés entre 0 et 30 cm de profondeur dans des sols sous agriculture et forêt, dans les environs d'un ancien complexe métallurgique de fonderie de zinc, proche de Mortagne-du-Nord ; (d) carte de distribution des rapports calculés des teneurs Zn/Pb. Texture moyenne des sols: all = dépôts alluviaux variant de sables fins aux matériaux argileux ; L = limons ; LS = limons sableux ; SL = sables limoneux ; S = sables. Classes de pH: a: pH < 5; b: 5 < pH < 6.5; c: 6.5 < pH < 7.5; d: pH > 7.5. Zones de forêt encerclées en lignes pointillées rouges ; transects de transition secteur agricole-forêt en lignes pointillées vertes ; les points étoilés en jaune marquent l'emplacement des solums étudiés en détail : 1 : brunisol sous prairie centenaire ; 2 : luvisol sous culture céréalière ; 3 : podzsol sous forêt ; 4 : sol agricole à pollution concentrée par remblais temporaires de déchets métallurgiques.

Figure 1 - Spatial distribution patterns of TM contents. (a) Topographic sketch, soil texture, forest stands and localisation of the former industrial plants in the study area. (b) Zn, (c) Pb, established by kriging. Analyses on soil samples collected in the 0-30-cm surface layer of soils under agricultural land use or forest stand, in the proximity of a former zinc smelter complex at Mortagne-du-Nord; (d) distribution map of calculated Zn-to-Pb content ratios. Main soil texture classes: all = alluvial deposits including fine sandy to clayey textured materials, L = Silt loam, SL = Loamy sand, LS = Loamy sand, S = Sand. Main classes of soil acidity: a: pH < 5; b: 5 < pH < 6.5; c: 6.5 < pH < 7.5; d: pH > 7.5. Forest areas circled by red dotted lines; location of transect studied of the agriculture-forest transition are denoted by green dotted lines. The yellow stars indicate the location of detailed study sites: 1. cambisol under centenary grassland; 2. luvisol under conventional arable land use; podzol under forest stand; 4. agriculture soil affected by point source pollution due to temporary backfilling with metallurgical waste.



combinant des mesures de conductivité électrique et de susceptibilité magnétique, la prospection a été complétée par une campagne d'échantillonnage de tranchées décimétriques, dont l'emplacement a été raisonné par les cartes géophysiques.

Pour les deux programmes, les analyses chimiques et physicochimiques ont été réalisées par le laboratoire d'analyses des sols d'INRAE, selon les normes en vigueur (Afnor, 2004) : le carbone organique (NF ISO 10694) ; les teneurs totales en éléments majeurs et en traces, après la minéralisation des échantillons par attaque triacide ($\text{HF-HClO}_4\text{-HCl}$) ont été mesurées en ICP-MS (NF X 31-147). Pour des études à l'échelle des constituants et des micro-organismes, des échantillons non remaniés ont été prélevés et imprégnés avec une résine polyester. Après la polymérisation, des lames minces de 30 μm d'épaisseur ont été préparées selon la méthodologie de FitzPatrick (1970). La micromorphologie des constituants et traits pédologiques a été étudiée en utilisant la terminologie de Stoops (2003). Les distributions d'éléments majeurs (Fe, Mn) et en trace (Zn, Pb, Ni) ont été cartographiées par microfluorescence-X sur des surfaces infra-millimétriques de lames minces à l'aide d'un diffractomètre de rayons-X à anode tournante (Rigaku RU-200B) au CEA de Gif-sur-Yvette.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pollutions générées par la métallurgie de métaux non ferreux (Mortagne-du-Nord)

Le complexe métallurgique a été démantelé dans les années 1980 mais des stigmates visibles de son activité sont encore nombreux aujourd'hui. Ainsi, les teneurs en Zn, Pb, Cu et Cd atteignent parfois encore plusieurs pourcents sur le terrain de l'ancienne usine, aujourd'hui en friche (Thiry *et al.*, 2002). Sur l'emplacement d'un ancien stérile de la fonderie prolifère aujourd'hui un couvert d'espèces hyperaccumulatrices de métaux (métallophytes), protégé comme pelouse métallique « volontaire » (Balabane *et al.*, 1999; Dahmani-Muller *et al.*, 2000; van Oort *et al.*, 2002a,b). Pour les sols de la région, la modélisation des teneurs en ETM indique que les proportions initiales d'ETM dans les poussières retombées, conditionnées par les procédés industriels et la nature des minerais ont peu varié durant la période d'activité du complexe métallurgique (van Oort *et al.*, 2020a). Cependant, avec le temps, les proportions d'ETM mobiles et non-mobiles vont notablement évoluer dans les sols.

Variabilité à l'échelle de la petite région

La distribution des teneurs en Zn (*Figure 1b*) montre une répartition concentrique, de 1500 m de rayon, centrée sur l'ancien site industriel et diminuant avec la distance. Les teneurs dans les premiers 30 cm varient entre 250 et > 900 mg kg^{-1}

autour de l'ancienne fonderie, c'est-à-dire 7 à 25 fois supérieures à la valeur du fond pédogéochimique local en Zn, estimée à $\approx 35 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fernandez *et al.*, 2007). Elles diminuent fortement dans le secteur au nord (1) et au sud-est (3) du site, jusqu'à des valeurs inférieures à 50 mg kg^{-1} . La carte du Pb (*Figure 1c*) révèle, en plus de la forte contamination à proximité de la friche industrielle, deux secteurs forestiers, éloignés du site, où les teneurs en Pb sont plus élevées (1, 2). La carte de distribution du rapport Zn/Pb (*Figure 1d*) montre une certaine homogénéité de valeurs des rapports (2,5-3,5) pour les parcelles agricoles, et fait apparaître distinctement trois secteurs où ce rapport a fortement baissé (< 1), dans les sols forestiers (secteurs 1 et 2) et dans le secteur 3, dominé par des sols agricoles acides développés dans des matériaux sableux grossiers. Par ailleurs, des cartes de distribution des teneurs en Cd et du rapport Cd/Pb présentent des allures très similaires à celles décrites ici pour Zn et Pb (Fernandez-Cornudet, 2006).

Dans le secteur situé au Nord et Nord-Est de l'ancien complexe métallurgique, le parcellaire agricole alterne avec des forêts (*Figure 1a*) et des zones humides occupées par des prairies et peupleraies. Prises individuellement, les évolutions des teneurs en Zn et Pb en fonction de la distance par rapport à la source d'émission des poussières métallifères, ne montrent guère de différences pour les différents milieux édaphiques (*Figure 2a,b*). En revanche, en présentant le rapport des teneurs d'ETM mobiles et peu-mobiles (*Figure 2c*), l'organisation des données selon l'occupation des sols illustre clairement une discrimination des valeurs du rapport Zn/Pb, diminuant de 3-4 pour les sols cultivés, à 1,5-2 pour les sols de zones humides, et à 0,4-1 pour les sols acides de forêt (van Oort *et al.*, 2020a). À noter, la grande variabilité des teneurs en Zn et Pb sur le terrain de la friche industrielle, due à l'historique mouvementé de l'activité métallurgique, le remblaiement avec des déchets industriels variés et les travaux de réhabilitation du site (Thiry et van Oort, 1999a; Thiry *et al.*, 2002).

Variabilité à l'échelle de la parcelle

L'allure du changement des teneurs en ETM et de leurs rapports à la transition entre le parcellaire agricole et forestier a été examinée au nord du périmètre d'étude (secteur 1, *Figure 1a*). Les échantillons ont été prélevés dans les premiers 30 cm le long de plusieurs transects d'environ 1 km (*Figure 3*). En s'éloignant de la source d'émission, les teneurs en Zn, Cd et Pb dans les sols agricoles diminuent et forêt, elles continuent à diminuer. *A contrario*, les concentrations de Pb augmentent après l'orée de la forêt (*Figure 3a*). Cela s'explique par davantage d'apport de poussières, interceptées par la canopée de la forêt. Les différences du rapport d'ETM mobiles et peu-mobiles dans les sols agricoles et les sols de forêt (*Figure 3b*) signalent donc deux processus antagonistes dans les sols forestiers acides, davantage d'apports de poussières métallifères et davantage de migration d'ETM mobiles. À noter

Figure 2 - Distribution des teneurs en ETM dans le secteur NE du périmètre prospecté, en fonction et la distance à la source et selon l'occupation des sols. N = 98. (a) Zn ; (b) Pb et (c) Zn/Pb.

Figure 2 - Distribution of metal contents in the NE sector of the prospected area, as a function of the distance to the emission source and land use. N = 98. (a) Zn ; (b) Pb and (c) Zn-to-Pb content ratios.

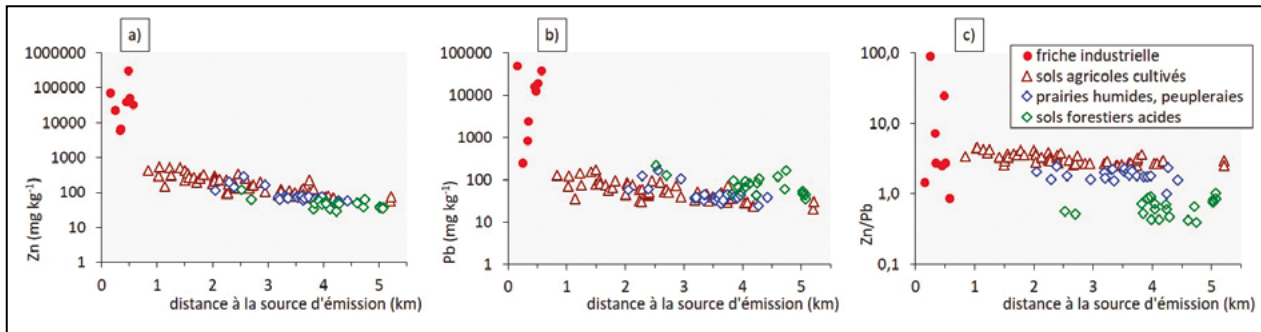
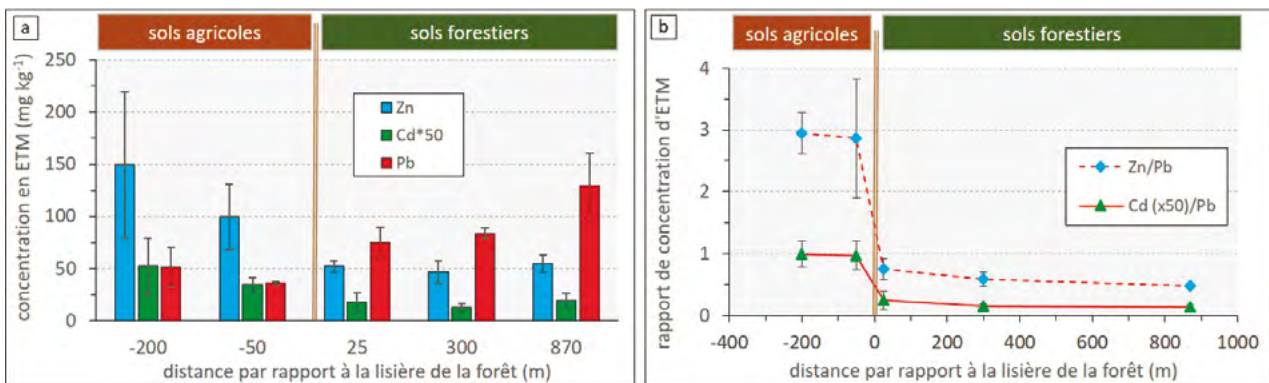


Figure 3 - Variation des teneurs en Zn, Cd et Pb dans les premiers 30 cm des sols échantillonnés suivant trois transects entre le parcellaire agricole et forestier dans le secteur d'étude n° 1 (Figure 1). (a) Valeurs moyennes des prélèvements ; (b) Rapports Zn/Pb et Cd/Pb.

Figure 3 - Variation of Zn, Cd and Pb contents in the upper 30 cm of soils, samples from three transects linking agricultural and forest land in sector 1 (Figure 1). (a) Mean values ; (b) Zn-to-Pb and Cd-to-Pb ratios.



que la plus grande dispersion des valeurs de Zn/Pb dans les sols agricoles juste avant la forêt est vraisemblablement liée aux conditions plus humides des sols, généralement en rotation culture/prairie.

Variabilité à l'échelle du solum

La figure 4 présente la morphologie du solum et les profils de teneur en Zn, Pb et Cd correspondant à trois modes d'occupation différents, un sol sous culture de céréales blé-maïs, un sol sous prairie centenaire, non labourée depuis 1920 (Fernandez *et al.*, 2007, 2008, 2010), et un sol sous forêt de pins et de hêtres (Filipe, 1999). Ils sont situés à plus de 3 km au NNE de l'ancien site industriel, à quelques centaines de mètres les uns les autres (Figure 1a). Aussi, leur exposition aux retombées de poussières ne devrait *a priori* varier que légèrement.

Sous culture, les teneurs en ETM dans l'horizon de surface sont homogénéisées sur les premiers 30 cm par le labour avec

Zn > Pb (Figure 4a). Le chaulage et la fertilisation limitent la mobilité des ETM, expliquant la nette diminution des teneurs dès l'horizon E sous-jacent. L'augmentation notable de la teneur en Zn dans l'horizon B atteste de son transfert partiel par lixiviation (Citeau *et al.*, 2003). Sous prairie centenaire (Figure 4b), les profils de distribution de Zn, Pb et Cd montrent une diminution plus progressive de leurs teneurs vers la profondeur en lien avec l'activité lombricienne. En surface, la teneur relativement élevée en Cd atteste de sa grande affinité pour les matières organiques (Kabata-Pendias, 2011). Sous forêt, les profils de teneurs se distinguent par l'inversion des proportions de Pb et Zn dans les horizons de surface (Figure 4c). Les plus fortes teneurs en Pb, Zn et Cd sont notées pour les horizons humifères O et A du podzsol (Filipe, 1999). Elles baissent très fortement dans l'horizon E. Entre les horizons E et BPh, la teneur en Pb double pour se stabiliser ensuite à une valeur d'environ 5 mg kg⁻¹. La teneur en Zn augmente également dans l'horizon BPh, mais reste ensuite

constante jusqu'à l'approche du matériau sous-jacent (horizon C). Dans ce dernier, les teneurs atteignent 11 mg kg⁻¹ pour Pb et 31 mg kg⁻¹ pour Zn. En dessous de l'horizon A, la teneur en Cd est faible, inférieure à 0,1 mg kg⁻¹.

La comparaison des stocks (masse/volume) au lieu de teneurs (masse/masse) des ETM, prenant en compte l'épaisseur et la masse volumique des horizons, permet un meilleur jugement de leur répartition dans les sols et de raisonner l'incorporation et les redistributions au sein du solum. Ainsi, pour les trois modes d'occupation (Figure 4), les stocks de Zn, Pb et Cd ont été estimés par m² de chaque horizon (van Oort *et al.*, 2009; Baize et van Oort, 2014), puis cumulés sur 1 m de profondeur et exprimés en g m⁻³ (Tableau 1).

Sous culture céréalière et prairie centenaire, les stocks d'ETM sont comparables, aussi bien pour Zn et Cd que pour Pb. Ces données signifient que les différents profils de teneur de la figure 4 témoignent de redistributions d'ETM au sein du premier mètre, et que peu ou pas d'ETM ont quitté le sol. En revanche, sous forêt, les stocks d'éléments mobiles, Zn et Cd, sont faibles, mais le stock de Pb y est le plus élevé. Dans les sols sous culture (Figure 1c), les ETM migrent peu, et le rapport Zn/Pb > 3 est supposé proche des proportions initiales de Zn et Pb dans les retombées atmosphériques. En prenant la valeur médiane des estimations d'apports dans les sols sous culture céréalière, Zn/Pb = 3,5 (van Oort *et al.*, 2020a), on peut estimer le stock initial de Zn en forêt: dans l'hypothèse où le plomb n'aurait pas subi de lixiviation, ce stock initial de Zn en forêt serait à minima de 3,5 fois le Pb stock en forêt (38,2) = 133,7 g m⁻³. Le stock actuel de seulement 30,0 g m⁻³

Tableau 1 - Stocks cumulés de Zn, Pb et Cd (g m⁻³) dans des sols sous culture, sous prairie centenaire ou sous forêt, situés à plus de 3 km au NE de l'ancien site métallurgique (d'après Baize et van Oort, 2014).

Table 1 - Cumulated stocks (g m⁻³) calculated for Zn, Pb and Cd in three soils under arable land, centenary grassland and pine-beech forest stand, located ~ 3 km NE of a former zinc smelter complex of Mortagne-du-Nord.

| Culture céréalière | | | Prairie centenaire | | | Forêt | | |
|--------------------|------|-------|--------------------|------|-------|-------|------|-------|
| Zn | Pb | Cd | Zn | Pb | Cd | Zn | Pb | Cd |
| 91,2 | 34,0 | 0,881 | 90,2 | 31,4 | 0,882 | 30,0 | 38,2 | 0,160 |

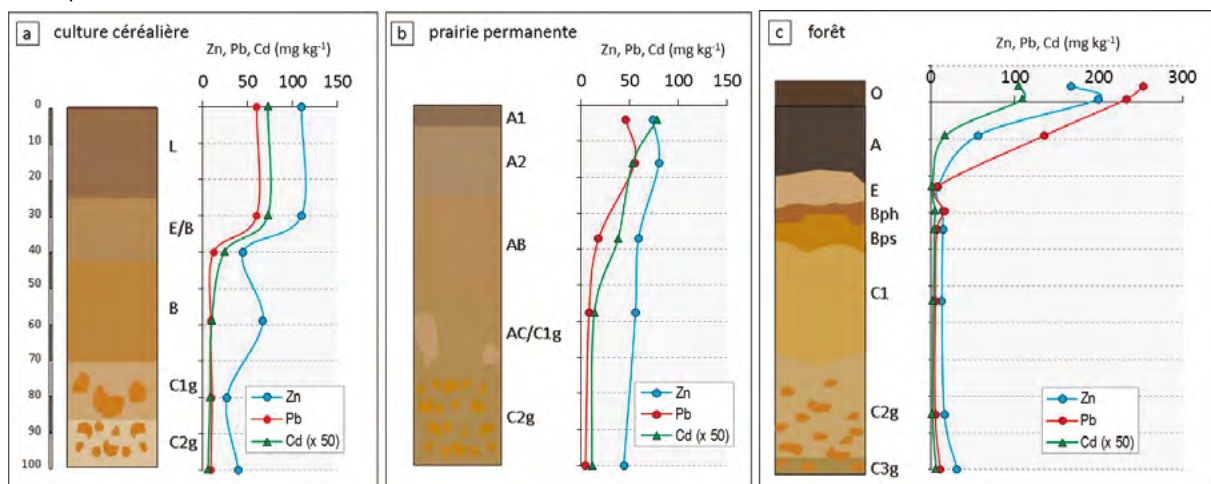
de Zn indiquerait que près de 80 % du Zn retombé ont été lixiviés du premier mètre du sol dans les conditions acides du podzsol. Le même calcul de bilan pour Cd avec Cd/Pb de 0,035 (Fernandez-Cornudet, 2006) indique une perte en Cd dans le podzsol de près de 90 %.

Variabilité à l'échelle des constituants et micro-organisations

Dans l'horizon de surface, des particules de scories industrielles renferment souvent encore de grandes quantités de métaux et constituent des sources primaires de libération massive d'ETM. À proximité, des amas ou cristallaria riches en métaux se forment (van Oort *et al.*, 2006, 2018), soit au contact direct avec la scorie, ou plus loin, à la surface de grains de squelette

Figure 4 - Morphologie des sols et profils de distribution des teneurs en Zn, Pb et Cd dans trois sites localisés à environ 3 km au nord-est de l'ancien site de métallurgie. (a) Néoluvisol sous culture céréalière, (b) Brunisol eutrique sous prairie centenaire, (c) Podzsol meuble sous forêt de pins et de hêtres.

Figure 4 - Soil morphology and Zn, Pb and Cd content profiles for three soils located at approximately 3 km northeast of the former zinc smelter complex of Mortagne-du-Nord. (a) Luvisol under arable land; (b) Eutric Cambisol under centenary grassland; (c) Haplic Podzol under pine-beech forest stand.



ou de composés organiques (Figure 5a). D'autres constituants réactifs des sols piègent des ETM (Lamy *et al.*, 2005; van Oort *et al.*, 2018): oxydes de fer et/ou de manganèse, phosphates (Figure 5b), minéraux argileux, charbons, ainsi que les matières organiques particulaires (MOP) (Balabane *et al.*, 1999; Balabane et van Oort, 2002). Par ailleurs, ce rôle des MOP (> 50 μm) et des particules organiques libres, dérivées des MOP (< 50 μm), a été proposé comme mécanisme d'atténuation naturelle (Labanowski *et al.*, 2007) dans un processus original de séquestration mutuelle ETM-MOP (Figure 5c,d). Ces distributions hétérogènes des ETM dans l'horizon de surface soulignent le soin à apporter au choix d'un échantillon pour des études approfondies de la mobilité, disponibilité, et spéciation des ETM, ou de l'évaluation des impacts écotoxicologiques des ETM...

Dans les horizons en profondeur, le devenir des ETM est davantage régi par le fonctionnement des sols, notamment les processus biogéochimiques et hydrodynamiques. Dans des sols fortement pollués, des cas spectaculaires peuvent se présenter, liés aux perturbations induites par la pollution elle-même: des amas de cristallaria (Figure 5e) ou des revêtements (Figure 5f). Contemporains à la pollution, ces traits sont souvent le résultat de coprécipitations d'ETM et de leurs phases porteuses, colloïdes minéraux et/ou organiques, et localisés dans la porosité des eaux de drainage (Leguédois *et al.*, 2004; van Oort *et al.*, 2006). Un exemple est celui d'une pollution temporaire au milieu d'un champ cultivé, par des déchets métallurgiques pour renforcer l'accès à un blockhaus, entre 1939 et 1945. Témoins de cette forte pollution momentanée, les teneurs en Zn et Pb encore élevées aujourd'hui dans l'horizon de surface (1050, 360 mg kg^{-1} , respectivement), ainsi que la présence entre 35 et 50 cm de profondeur, de sphérules ferrifères rouge-orange (Figure 5e), riches en zinc (Leguédois *et al.*, 2004). Ces précipitations métallifères (cristallaria) confèrent un aspect morphologique tacheté au solum ». Cependant, sur le terrain, d'autres manifestations ferrugineuses s'observent plus en profondeur du solum, dans l'horizon Cg (80-120 cm). L'étude micromorphologique montre qu'elles correspondent à une superposition de deux types de revêtements (cutanes) à la surface des grands vides (Figure 5f, 6): un revêtement d'argile et d'oxyhydroxydes de fer (ferri-argilanes) recouvert par un revêtement d'oxydes de fer (ferranes). La limite abrupte entre les deux types de revêtements, ainsi que leur disposition pointent une discontinuité temporelle entre les deux. La cartographie par micro-fluorescence-X de la distribution des éléments majeurs et en trace (Figures 6b), révèle la présence de plomb dans les ferranes ($R_{\text{Pb}/\text{Fe}} \approx 0,9$) (Figure 6c) mais pas de zinc ($R_{\text{Zn}/\text{Fe}} < 0,2$, van Oort *et al.*, 2006, 2018). Cette disposition indique la migration récente et massive de fer via la porosité de drainage, précipitant dans les grands vides, au contact avec les ferri-argilanes d'origine pédogénétique. La formation de ferranes plombifères à grande profondeur s'explique par la migration colloïdale de Pb, libéré en surface et transporté, associé à des nanoparticules de fer, via la

solution du sol (Citeau *et al.*, 2003; van Oort *et al.*, 2006). Ces particules précipitent quand les conditions physicochimiques changent brutalement, par exemple dans la zone de battement de nappe. Si les analyses chimiques des horizons B, Cg et C2 indiquent un enrichissement en fer dans l'horizon Cg (teneurs en Fe: 12,5 - 19,1 - 15,5 g kg^{-1} , respectivement), elles n'attestent en revanche pas d'accumulations de plomb dans cet horizon Cg (teneurs en Pb: 11,1 - 12,3 - 11,9 mg kg^{-1} , respectivement). Dans cet exemple, la suspicion d'être en présence d'une forte pollution localisée résulte d'abord de l'observation sur le terrain d'une croissance déficitaire du maïs due à des teneurs excessives de Zn (Mench *et al.*, 2009) et la suspicion de dynamiques migratoires des ETM découle d'examen détaillés du solum dans une fosse pédologique. Mais la migration du plomb, à plus d'un mètre de profondeur, n'a pu être mise en évidence que par des études à l'échelle des constituants et micro-organisations, en combinant la microscopie optique et des techniques d'analyses submicroscopiques.

Variabilité des ETM dans les sols pollués par l'activité métallurgique - discussion

La pollution atmosphérique générée par les activités industrielles retombe dans les environs sur des sols sous différentes occupations et utilisations (agriculture, forêt, zones humides, urbanisés). Après l'incorporation et l'altération des poussières métallifères dans l'horizon de surface, sous la contrainte des conditions physicochimiques du sol, les ETM sont progressivement libérés. Dispersés via la solution, ils sont interceptés par différents constituants des sols en fonction de leurs affinités, à l'origine de micro-distributions hétérogènes. Ainsi, au sein du fond matriciel dans l'horizon de surface, des particules et assemblages à fortes teneurs en ETM (hotspots) jouxtent avec des zones de teneurs plus faibles (Figure 5). Le transfert vers la profondeur des sols dépend de la forme chimique des ETM, différente pour chaque élément, ainsi que de la composition et des conditions physicochimiques des sols (Bolt et Bruggenwert, 1978). Ces transferts sont étroitement liés au fonctionnement du sol et aux processus de pédogenèse (van Oort *et al.*, 2007). Dans les horizons profonds, des accumulations d'ETM sont souvent préférentiellement localisées dans les traits pédologiques, notamment des revêtements argileux ou d'oxyhydroxydes de fer et/ou de manganèse (van Oort *et al.*, 2013, 2018, 2020b; Lang Burak *et al.*, 2013).

Dans les sols agricoles soumis aux retombées atmosphériques de l'industrie métallurgique, des études combinant des études de lysimétrie *in situ*, de physicochimie et de microscopie électronique analytique des eaux gravitaires collectées dans les horizons A, E, B et C (Denaix *et al.*, 2001; Citeau, 2004; Citeau *et al.*, 2001, 2003, 2009) montrent que les ETM mobiles (Zn, Cd) migrent majoritairement sous la forme dissoute. Si Zn et Cd sont également en grande partie retenus par les matières organiques, les minéraux argileux et

Figure 5 - Images en microscopie optique sur lames minces de constituants et traits pédologiques jouant un rôle majeur dans la rétention des ETM dans des sols contaminés à proximité d'un ancien site de fonderie de zinc. (a) particule de scorie de la métallurgie et précipitations de sphérules métallifères sur un fragment de matières organique particulaire (MOP) ; (b) particule de phosphate de fer (vivianite) ; (c,d) des teneurs élevées d'ETM ont été mesurées sur des particules de MOP (parties noires) qui se microdivisent et s'individualisent dans le fond matriciel du sol (d'après Labanowski et al., 2007) ; (e) cristallaria de Fe, Zn et P dans l'horizon B (40-60 cm), et (f) ferranes riches en Fe et Pb dans l'horizon Cg (80-120 cm) d'un sol fortement contaminé par l'entreposage temporaire de déchets métallurgiques dans un champ cultivé. Q = quartz ; MOP = matière organique particulaire ; v = vide. Photos b), c), d) et f) en lumière naturelle, a) et e) en lumière polarisée analysée.

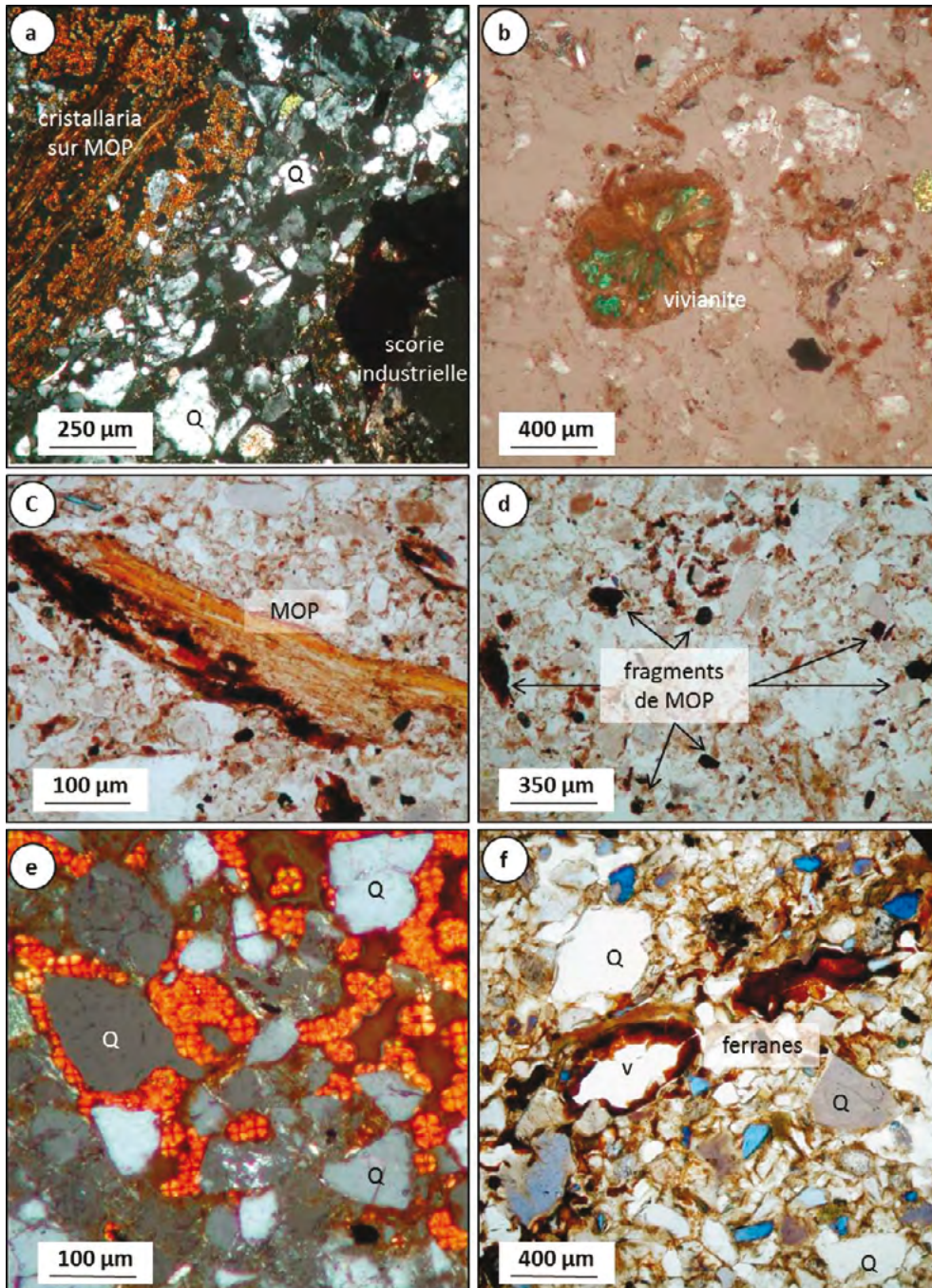
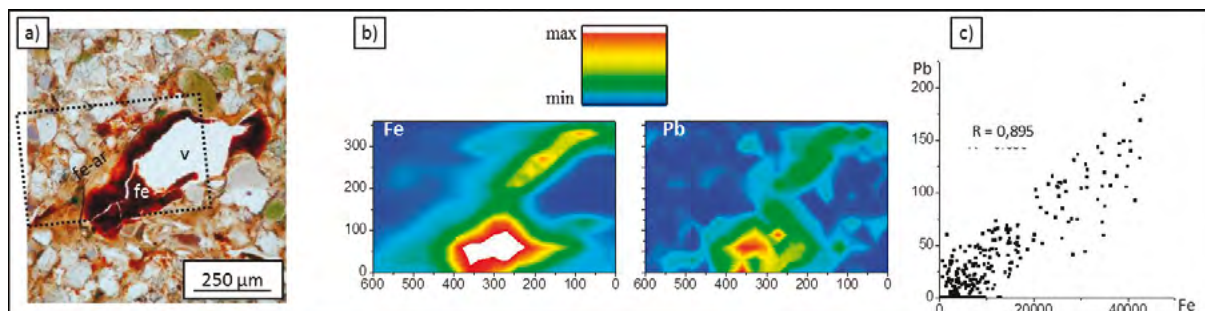


Figure 5 - Optical microscopy images on soil thin sections of constituents and pedofeatures playing major role for the retention of metal trace elements in soils in the proximity of a former zinc smelter complex at Mortagne-du-Nord. (a) Industrial slag particle and metal spherulites precipitated on particulate organic matter (POM) fragment; (b) Iron phosphate (vivianite); (c,d) High metal contents were registered for black parts of POM fragments; after microdivision, parts appear as individual small particles in the groundmass (Labanowski et al., 2007); (e) Fe-Zn-P bearing spherulites in the B horizon, and (f) Fe-Pb rich coatings (ferrans) in the Cg horizon of a point-source polluted soil. Q = quartz, MOP = particulate organic matter, v = void. Photos b), c), d), f) in plain polarized light, photos a), e) in crossed polarised light.

Figure 6 - Image en microscopie optique (a) et cartographie par microfluorescence-X de la distribution de Fe et Pb (b) centrée sur un revêtement de fer (ferrane), superposé à un revêtement d'argile (ferri-argilane) dans un vide au sein de l'horizon Cg (80-120 cm) d'un sol agricole pollué ; (c) corrélation (coups/temps d'acquisition) entre Fe et Pb dans le ferrane. v : vide ; fe : ferrane ; fe-ar : ferri-argilane ; temps d'acquisition (t) = 400 s.

Figure 6 - Optical microscopy image (a) and micro-X-ray fluorescence maps of the distribution of Fe and Pb centred on a pure iron coating (ferran), overlying a clay coating (ferriargillan) in a void at 80-120 depth in the Cg horizon of an agricultural soil polluted by temporary disposal of metallurgical waste; (c) elemental correlation (Counts/acquisition time) between Fe and Pb in the ferran. v: void; fe: ferran; fe-ar: ferri-argillan.



les oxyhydroxydes (Alloway, 1995), la compétition avec d'autres cations bivalents facilite leur mobilisation et leur transfert en profondeur en conditions acides, dès pH < 7 (Kabata-Pendias, 2011). Leur forme chimique (Zn^{2+} , Cd^{2+}) explique l'interception et la rétention par des constituants à charges électriques négatives, notamment des revêtements d'argile et oxydes de fer qui tapissent les surfaces de la porosité de transit des eaux de drainage (van Oort *et al.*, 2018). Par ailleurs, la modélisation par Hydrus-2D des données pédogéochimiques et des eaux gravitaires confirment que les redistributions du Zn restent limitées au sein du solum en soulignant l'absence de pertes de Zn par lixiviation au-delà de l'horizon C (Mallmann *et al.*, 2012; Rheinheimer *et al.*, 2013). Quant au Pb, élément métallique reconnu comme le moins mobile parmi les ETM (Kabata-Pendias, 2011), il n'a été détecté en solution que sous forme colloïdale (Citeau *et al.*, 2003). Le plomb développe des liaisons fortes avec les matières organiques, les phosphates et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les exemples de migration de Pb dans les sols sont rares, souvent limités aux podzosols (Bergkvist *et al.*, 1989; Semlali, 2000; Steinnes *et al.*, 2005). La migration de Pb est étroitement liée aux transferts de nanoparticules organiques (Bergkvist *et al.*, 1989) ou d'oxyhydroxydes de Fe (Citeau, 2004). Dans notre travail, la mise en évidence de transferts de Pb en profondeur a été possible grâce à l'identification sur le terrain de traits pédologiques formés par la précipitation de colloïdes ferrifères, porteurs de Pb (Figure 6).

À la suite des redistributions d'ETM, les profils de leurs teneurs évoluent progressivement au cours du temps, différemment selon la nature et l'occupation des sols (Blum *et al.*, 1997; Fernandez *et al.*, 2007). En fonction du temps de résidence dans les sols, les proportions d'ETM mobile et non-mobile changent dans l'horizon de surface, lieu privilégié d'étude des sols pollués et de collecte d'échantillons. Dans notre

travail, la comparaison des profils de teneurs des ETM pour trois modes d'occupation (Figure 4) illustre parfaitement leur influence sur le devenir des ETM en montrant trois modalités de transfert et de distribution différentes. Sous culture, la rétention d'ETM dans l'horizon labouré est favorisée par les pratiques agricoles (chaulage occasionnel, fertilisations), limitant (mais n'interdisant pas totalement) la lixiviation de Zn vers l'horizon B (Figure 4, Mallmann *et al.*, 2012). Sous prairie centenaire, l'allure similaire des trois profils d'ETM indique leur incorporation au moins partiellement régie par l'activité de la mésofaune, perceptible jusqu'à 60 à 70 cm de profondeur, notamment par des vers de terre endogés. En effet, Nahmani *et al.* (2003a, b) ont inventorié la population lombricienne: ≈ 400 individus/m² sous prairie centenaire, contre ≈ 50 individus/m² dans le sol cultivé à proximité. Enfin, sous forêt, la hiérarchie des teneurs entre ETM mobile/non mobile s'inverse de manière spectaculaire. Le podzosol est fortement appauvri en Zn et Cd, lixiviés en grande partie hors du solum. En revanche, la teneur en Pb dans l'horizon A est environ 2,5 fois plus élevée par rapport aux horizons de surface des sols agricoles (Figure 4). Ceci atteste de l'apport accru de poussières métallifères, interceptées par la canopée des arbres de la forêt (e.g. Bergkvist *et al.*, 1989; Steinnes *et al.*, 2005). Cet apport supplémentaire de polluants en forêt ne fait qu'accroître l'ampleur des pertes en Zn et Cd dans les podzosols, comme en témoignent les stocks cumulés d'ETM calculés pour chaque mode d'occupation à l'échelle du solum (Tableau 1).

La relation entre modalité de distribution des ETM et la nature et/ou occupation des sols, ainsi que la rapidité de leur changement entre les écosystèmes est remarquable. L'exemple des transects d'échantillonnage, reliant le parcellaire agricole et la forêt (Figure 3) témoigne de l'impact des conditions acides en forêt sur les teneurs en Zn et Cd, fortement diminuées, et

a contrario, l'augmentation des teneurs en Pb. Mais au-delà, c'est la promptitude d'évolution des rapports entre ETM mobile et non-mobile, entre sols agricoles et sols forestiers, qui est remarquable, sur une distance de la dizaine de mètres seulement, de part et d'autre de la lisière de la forêt (Figure 3). Le rapport Zn/Pb s'est révélé être un indicateur puissant et robuste du rôle de l'occupation des sols, et les propriétés physicochimiques associées, sur le devenir des ETM (van Oort *et al.*, 2020a) : en diminuant d'un facteur allant de 3 à 5 sur une courte distance, il souligne son caractère pertinent et opérationnel.

À l'échelle du secteur affecté par les retombées atmosphériques générées par l'activité métallurgique, la répartition attendue des ETM dans les sols est de forme ellipsoïdale, avec des teneurs qui diminuent en s'éloignant de la source d'émission (Godin *et al.*, 1985 ; Académie des Sciences, 1998). Autour du site de Mortagne-du-Nord, la distribution des éléments Zn et Pb s'accorde globalement avec ce modèle (Figure 1). Cependant, la répartition spatiale du rapport Zn/Pb montre davantage de situations contrastées, délimitant clairement les périmètres de sols forestiers acides, ainsi qu'une zone où dominent des sols sableux acides agricoles. La compréhension de cette variabilité des teneurs en ETM nécessite à la fois une approche systématique d'inventaire pédogéochimique à l'échelle du périmètre et d'études détaillées de la dynamique des ETM à l'échelle du solum, basées sur l'expertise pédologique. L'ensemble de ces connaissances constitue les relations entre le terrain pollué et l'échantillon collecté (Daniels, 1988) et légitime l'extrapolation des analyses de teneurs en ETM et de juger des risques. Ceci explique pourquoi les données de la dynamique des ETM à l'échelle du périmètre pollué, données obtenues lors de l'étape initiale de reconnaissance pédogéochimique (Espagnol, 1997 ; Le Mot, 1998), n'ont finalement été publiées que récemment (van Oort *et al.*, 2020a).

Pollutions générées par l'épandage d'eaux usées urbaines (Pierrelaye-Bessancourt)

Durant plus de 100 ans d'épandages des eaux usées, de grandes quantités de polluants métalliques et organiques (HAP, antibiotiques) se sont accumulées dans l'horizon de surface des sols (Lamy *et al.*, 2004 ; Tamtam *et al.*, 2011). Pendant quelques décennies, les sols ont aussi reçu des quantités variables de déchets ménagers, les « gadoues » (Baize *et al.*, 2002). Si les pratiques d'épandage ont cessé depuis 1999, la majeure partie des éléments métalliques est restée dans l'horizon de surface. Cette immobilisation des polluants est due d'une part, aux liaisons fortes entre ETM et matières organiques et d'autre part au pH élevé, des sols, dû à la présence de microcristaux de carbonates, sulfates, phosphates après évaporation des eaux usées (Thiry *et al.*, 2010). Environ 310 ha des 1 200 ha ont été exploités par la ville de Paris en monoculture de maïs depuis les années 1970, avec obligation d'épandre des eaux même non-traitées, le reste du périmètre étant en culture maraîchère (SIAAP, 2009). En 2000, un arrêté préfectoral interdit l'épandage des eaux pour cause de risque de contamination des productions maraîchères commercialisées. En effet, la capacité d'extraction d'ETM de certaines cultures maraîchères a été démontrée : par exemple le Pb par le thym, le persil, la carotte et la mâche, ou le Zn et le Cd par la laitue et le céleri-rave (Boisset et Juste, 1999). Toutefois, la part d'ETM exportée par les cultures est difficile à évaluer.

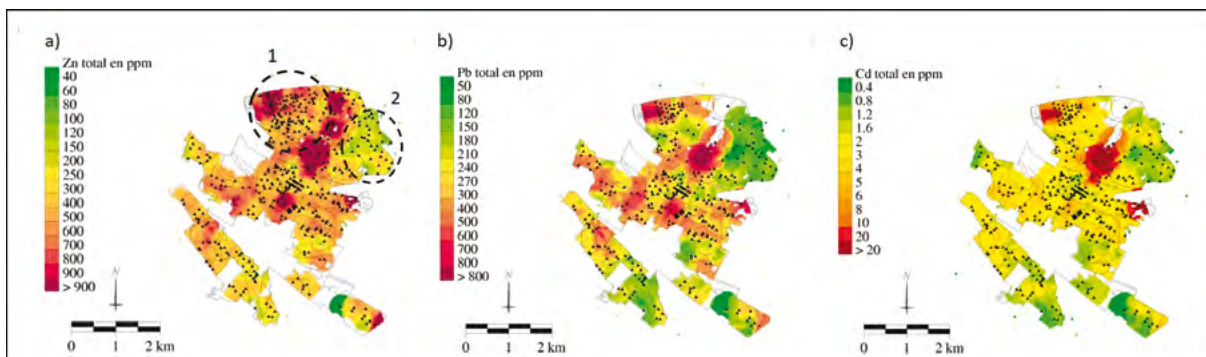
Variabilité à l'échelle du périmètre d'épandage

Les cartes de répartition spatiale des teneurs en Zn, Pb et Cd (Figure 7) révèlent une très grande hétérogénéité de leurs distributions dans l'horizon de surface des sols.

Cette variabilité est d'abord liée à la gestion historique de la distribution des eaux usées, traitées ou brutes, et à l'utilisation

Figure 7 - Distribution spatiale des teneurs en ETM dans les horizons de surface des sols du périmètre d'épandage des eaux usées de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt. (a) Zn ; (b) Pb ; (c) Cd, cartes estimées par krigeage. 1. Secteur de la ferme de la Haute Borne, 2. Secteur de Bessancourt.

Figure 7 - Spatial distribution maps of metal contents in the surface horizons of soils under wastewater irrigation in the area of Pierrelaye-Bessancourt. (a) Zn; (b) Pb and (c) Cd-maps estimated by kriging. 1. Haute Borne farm, 2. Bessancourt sector.



des sols, en grande culture ou en maraîchage. Cet effet est bien visible sur les cartes de la *figure 7* où les fortes teneurs en ETM des champs d'épandages exploités par la Ville de Paris (Ferme de la Haute Borne, secteur 1), contrastent avec les valeurs bien plus faibles des sols de la plaine maraîchère de Bessancourt (secteur 2). La perception de l'ampleur de la pollution des sols sur les cartes de la *figure 7* dépend beaucoup de l'attribution arbitraire d'une palette de couleurs aux limites de classes de teneurs en ETM. Une autre manière d'illustrer le risque consiste à comparer les teneurs en ETM avec les teneurs agricoles habituelles locales (TAHL), déterminées dans les sols agricoles à proximité mais hors périmètre d'épandage (Baize *et al.*, 2001). Ces valeurs maximales de TAHL sont 63 mg kg^{-1} pour Zn, 43 mg kg^{-1} pour Pb et $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$ pour Cd. Nous avons défini un seuil correspondant à 3 fois cette valeur maximale et réalisé des estimations spatialisées de la probabilité de dépasser ce seuil (*Figure 8*). Bien qu'également arbitraire, ce type de représentation s'apparente davantage aux principes des

directives de réglementation sur les sols pollués, basées le plus souvent sur des seuils de teneurs totales. Les cartes de Zn, Pb et Cd (*Figure 8*) montrent des similitudes, confirmant leur origine commune par les eaux usées.

Variabilité à l'échelle des secteurs d'exploitation

Les teneurs en ETM sont étroitement corrélées aux teneurs en carbone organique des sols, modulées en fonction des « pratiques agricoles/mode de gestion d'irrigation » (*Figure 9*). Elles reflètent l'histoire des pratiques d'épandage dans différents secteurs de la plaine (Lamy *et al.*, 2004) et illustrent l'apport simultané de matières organiques d'origine urbaine et de polluants métalliques. Ces relations impliquent des différences quantitatives et/ou qualitatives des apports selon les secteurs, ou encore des différences d'exportation par les cultures. Par ailleurs, la *figure 9* montre l'hétérogénéité importante dans le secteur de maraîchage autour de la ville de Pierrelaye, plus

Figure 8 - Distributions spatiales des estimations de la probabilité de dépassement d'un seuil, correspondant à trois fois la valeur maximale de la « teneur agricole habituelle locale » (TAHL). (a) Zn ($3 \times 63 \text{ mg kg}^{-1}$) ; (b) Pb ($3 \times 43 \text{ mg kg}^{-1}$) et (c) Cd ($3 \times 0,42 \text{ mg kg}^{-1}$). Les valeurs de TAHL ont été établies dans des sols agricoles similaires à proximité, hors périmètre d'épandage (Baize *et al.*, 2001).

Figure 8 - Spatial distribution maps of the estimated probability to exceed a threshold value, corresponding at three times the maximal current ETM contents in agricultural soils (TAHL) for Zn (a), Pb (b) and Cd (c). TAHL-content ranges were established by Baize *et al.* (2001) in non-wastewater irrigated soils in the proximity.

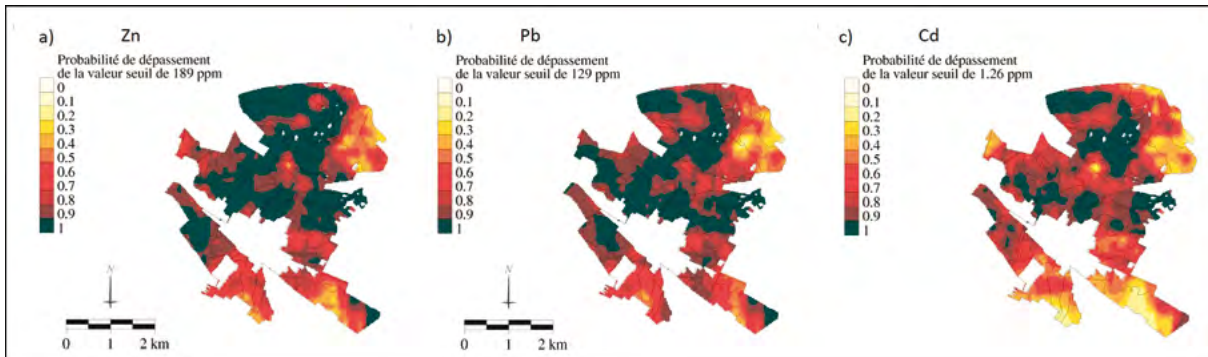
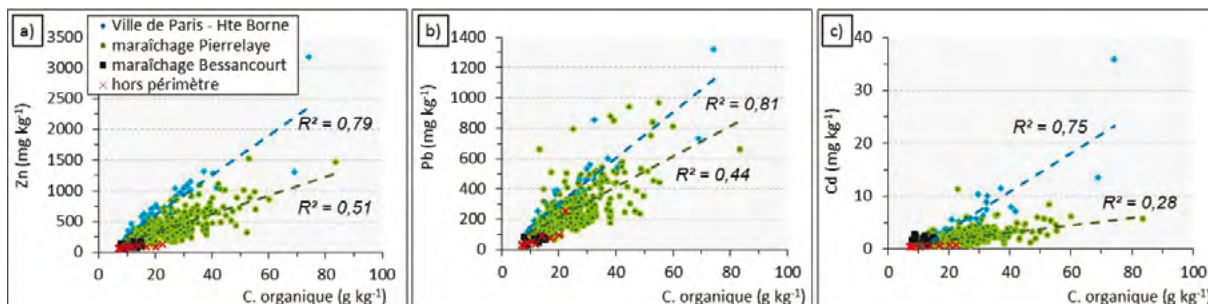


Figure 9 - Relations entre les teneurs en carbone organique et les teneurs en ETM dans les sols de différents secteurs du périmètre d'irrigation et des sols non irrigués. (a) Zn, (b) Pb et (c) Cd.

Figure 9 - Relationships between the total organic carbon and metal contents in soils of different agricultural sectors of the wastewater irrigation area and non-irrigated soils in the proximity. (a) Zn, (b) Pb and (c) Cd.



particulièrement concerné par des apports de gadoues et autres déchets ménagers.

Variabilité à l'échelle des îlots d'irrigation

Au sein des îlots d'irrigation, la distribution des teneurs en ETM est étroitement liée à la configuration géométrique du réseau d'irrigation. Selon la distance des sites de prélèvement aux bouches d'irrigation, la teneur en ETM peut varier d'un facteur de 3 à 5 (Figure 10a), voire de 10 dans des zones d'accumulation et/ou de stagnation des eaux, souvent en bas de pente. Cependant, les proportions relatives entre les différents ETM ne changent guère, ni leurs rapports avec le carbone organique ou les sels dissous, comme les carbonates secondaires (van Oort, 2010). Un autre facteur intervenant dans la variabilité spatiale des teneurs en ETM dans des îlots d'irrigation est lié au labour, pratiqué dans le sens de la pente pour favoriser l'écoulement uniforme des eaux. Même si les pentes des parcelles sont faibles, les pratiques de labour et d'irrigation par inondation sont à l'origine d'érosion entraînant parfois la totalité de l'horizon superficiel et mettant l'horizon sableux E en surface à proximité des bouches d'irrigation (Figure 10b). En bas de pente les matières transportées s'accumulent, et l'épaisseur de l'horizon de surface augmente (Figure 10c).

Variabilité à l'échelle du solum

L'analyse des d'échantillons collectés par des sondages serrés à la tarière sur un transect d'une centaine de mètres a mis en évidence des zones de sols plus profonds avec à la base des horizons argileux épaissis et à teneurs plus fortes en ETM (van Oort, 2003). Cette hétérogénéité suggère que l'infiltration vers la

nappe des eaux et des métaux contenus est spatialisée, et qu'elle se fait préférentiellement par ces zones à sols plus profonds. À partir de ce constat, une prospection géophysique a permis de déterminer la nature de ces zones et d'évaluer leur contribution éventuelle dans la migration des métaux en profondeur et vers la nappe (Chemin, 2008; Thiesson *et al.*, 2010). Ces travaux ont révélé la présence, inattendue, de structures cryogéniques majeures (Figure 11): un vaste réseau polygonal de dimension décamétrique (20-40 m).

Des relevés lithographiques détaillés ont été réalisés dans des tranchées de 25 à 40 m de longueur et profondes de 0,8 à 3,5 m, creusées à la pelle mécanique. Ils montrent que les structures linéaires correspondent à des invaginations profondes de l'horizon argileux (Figure 11a, b, d), encaissés dans des sables calcaires glauconieux (Cs). Les intervalles, à faible conductivité électrique (Figure 11b), correspondent à des zones où le calcaire fragmenté (Rca) apparaît proche de la surface, parfois directement sous l'horizon de labour (Figure 11a, e). Ces structures correspondent à des sols polygonaux cryogéniques, héritées des temps glaciaires (Thiry *et al.*, 2010; 2013). La configuration particulière engendre des conditions hydrodynamiques contrastées avec un écoulement lent des eaux de drainage à travers les épais niveaux argileux invaginés, alors que le drainage est favorisé au centre des polygones, là où les eaux sortant de l'horizon de labour percolent à travers le calcaire fragmenté. Par conséquent, elle conditionne la distribution des ETM et leur transfert en profondeur: les niveaux argileux dans les invaginations interceptent les ETM présents dans les eaux stagnantes, et la terre fine des substrats calcaires autour des structures de cryoturbation ne contient que peu de métaux. En revanche, les teneurs en ETM sont nettement plus

Figure 10 - Variabilité des teneurs en ETM par rapport aux dispositifs d'irrigation. (a) teneurs en Zn, Pb, Cd (x50) et Cu mesurées sur des échantillons le long d'un transect de ≈ 200 m, situé entre deux bouches d'irrigation dans un îlot d'épandage (domaine de la Ferme de la Haute Borne). (b) Erosion des sols en haut de pente, les zones claires correspondent à la présence en surface de l'horizon E du Luvisol. (c) En bas de pente, lieu d'accumulation des effluents et de terre érodée, l'épaisseur de l'horizon de surface augmente, comme en témoigne la présence d'un ancien niveau de labour (flèche).

Figure 10 - (a) Variability of metal contents with regard to irrigation water inlets. (a) Contents of Zn, Pb, Cd (x50) and Cu in the surface horizon of ≈ 200 m-transect in between two wastewater inlets. (b) Soil erosion in upslope positions, in the light areas, the E horizon of the Luvisol occurs at the surface. (c) In downslope positions where eroded surface mater accumulate, the thickness of the surface horizon increases, as witnessed by the occurrence of buried former plough layers (arrow).

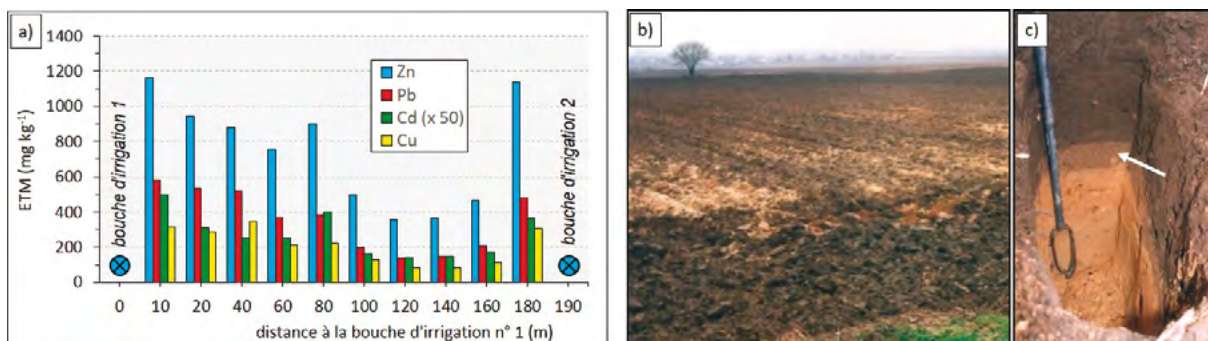
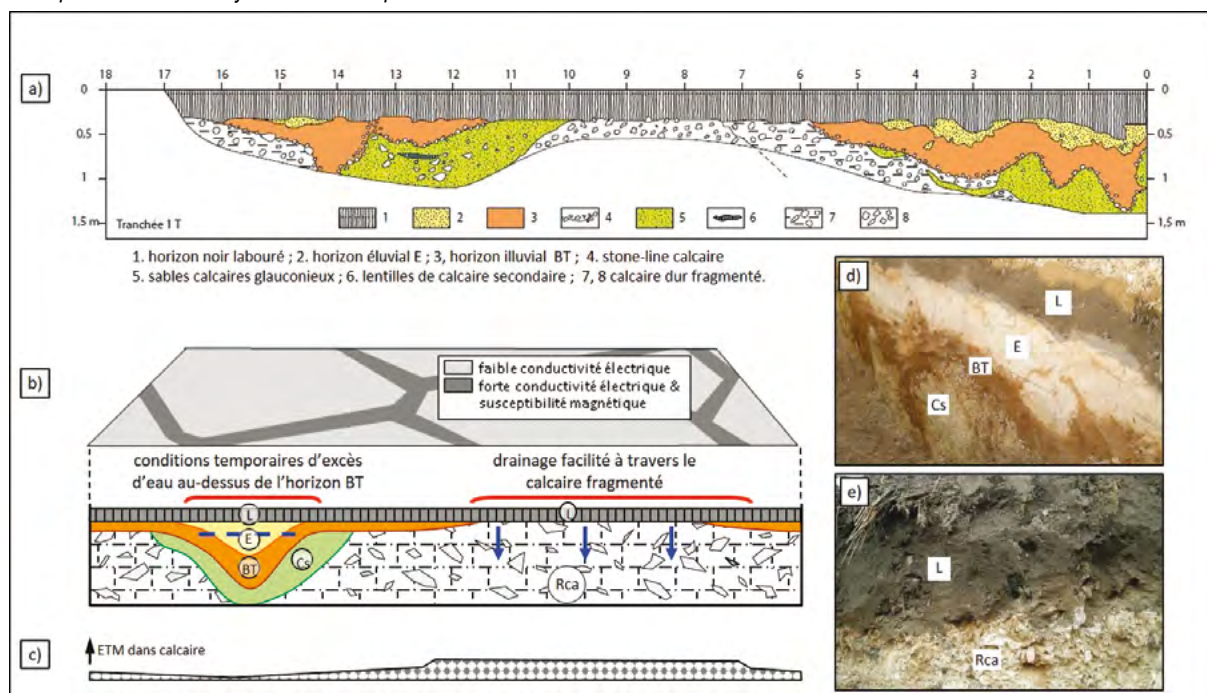


Figure 11 - Composition et organisation du sol et du substrat calcaire dans les champs d'épandage de la haute Borne. (a) Relevé lithologique d'une tranchée 1T1 (d'après Thiry et al., 2010) ; les sables verts, calcaires et glauconieux correspondent à la Formation Calcaire Remaniée au Quaternaire (FCR) de Baize et al. (2016) ; (b) Schéma d'organisation du réseau polygonal en surface et en sous-sol et implications sur l'infiltration des eaux : restreinte au niveau des structures argileuses des invaginations, plus aisée au centre des polygones ; (c) Présentation schématique des risques de transfert des ETM dans le substrat calcaire ; (d) Image des structures invaginées, pénétrant profondément les substrats calcaires ; (e) Au centre des polygones, le calcaire fragmenté (Rca) remonte près de la surface, localement l'horizon noir pollué repose directement dessus.

Figure 11 - Composition and organization of soil, parent material and limestone substrate in the wastewater spreading fields around Pierrelaye. (a) Lithography sketch of the 1T1 trench (after Thiry et al., 2010); the glauconite-rich greenish carbonated marine sands correspond to the "Reworked Carbonated Formation" (FCR), termed by Baize et al. (2016). (b) Sketch of the decametre-sized polygonal network and its implication for water infiltration: reduced above clay-rich deep sinking hollows and facilitated at the centre of the polygons. (c) Schematic presentation risks for ETM transfers towards the limestone substrate. (d) Photograph in a trench of a cryogenic sink structure where the Bt horizon bends to almost 2 m-depth. (e) At the centre of the polygonal network, the fragmented limestone may rise up and occur directly beneath the Ap surface horizon.



élevées dans la terre fine du calcaire fragmenté au centre des structures polygonales (Figure 11c). Ce modèle de migration des ETM nuance et complète notre première interprétation à partir de sondages à la tarière, supposant des zones de transferts privilégiés aux endroits de sols profonds.

Le long d'une coupe à travers les structures polygonales, la morphologie des sols coïncide avec un profil différent des teneurs en ETM, comme illustré schématiquement pour le cas du zinc dans la Figure 12. Si le Zn est majoritairement présent dans l'horizon de labour (L), des teneurs élevées s'observent également dans l'horizon argileux BT, pouvant atteindre la moitié des valeurs mesurées en surface (Figure 12a, b), alors que l'horizon sableux E ne contient que relativement peu de Zn. L'épaisseur de l'horizon BT joue donc un rôle essentiel

pour l'estimation des stocks de métaux à l'échelon du solum. Curieusement, la teneur en Zn est plus faible dans le solum au centre des polygones (Figure 12c), quand, en l'absence d'horizon BT, l'horizon L surmonte directement le calcaire fragmenté. Ce constat est en accord avec l'exportation plus importante de Zn, dans des conditions d'infiltration augmentées, comme cela a été montré par les analyses de teneurs en ETM dans la terre fine < 50 μm (Figure 11c) dans les substrats calcaires (van Oort et al., 2013; Thiry et al., 2013).

Variabilité à l'échelle des constituants et micro-organisations

L'étude par microscopie optique de lames minces de l'horizon de surface montre une fraction fine < 15 μm , de couleur sombre,

formant de petits agrégats coagulés. Elle enrobe les grains de squelette (quartz, feldspaths) en remplissant parfois les vides intergranulaires des grains de sable (*Figure 13a*). L'organisation entre fraction fine (plasma) et grossière (squelette) s'apparente à une distribution relative dite « chitonique » (Stoops, 2003), rarement observée dans les horizons de surface sableux de sols cultivés. Cette fraction fine est composée de matières organiques amorphes, sans structure cellulaire reconnaissable, intimement mélangées avec de nombreux microcristaux de carbonate (*Figure 13b*). Elle inclut parfois des phosphates, des microfragments de plastiques, des arêtes de poisson, témoins de son origine urbaine. Des matières organiques particulaires (MOP), des grains de phosphate, de charbon et des particules de scories industrielles ont été identifiés comme des « hotspots » d'ETM (van Oort *et al.*, 2008, 2018). Néanmoins, c'est bien la fraction fine du plasma organométallique qui constitue la phase porteuse majoritaire des ETM (Baize *et al.*, 2002; Lamy *et al.*, 2004; van Oort, 2003). L'horizon sableux éluvial E contient très peu de fraction fine. La transition des conditions physicochimiques entre les horizons L et E est très abrupte : la diminution brutale des teneurs en polluants métalliques et la disparition des évaporites, notamment les microcristaux de carbonate, se fait sur moins de 100 μm , comme cela a été montré par des analyses en micro-fluorescence-X (van Oort *et al.*, 2008).

En profondeur, les revêtements d'argile (ferri-argilanes, *Figure 13c*) dans l'horizon argileux BT constituent des sites privilégiés d'interception des ETM (Zn^{2+} , Cd^{2+}) en solution dans les eaux de drainage et expliquent l'augmentation de leurs teneurs (*Figure 12*). L'horizon de transition Eg/BT est souvent tacheté (*Figure 12a*) et les assemblages argileux montrent un aspect granulaire en perdant leur biréfringence (*Figure 12a*). La présence de revêtements de fer (ferranes) sur les parois de larges pores (*Figure 13e*) indique des conditions de précipitation du fer libéré, s'accompagnant de colocation/coprécipitation d'ETM comme Zn et Pb, mais aussi Cu (van Oort, 2010; van Oort *et al.*, 2018). Dans les horizons profonds BC, Cs et Rca, proches ou au contact du calcaire fragmenté, des accumulations de colloïdes organiques, contenant du Fe, du Mn, du Zn, du Cu et parfois du Pb sont observées. Enfin, des résidus organiques d'origine fongique (*Figure 13f*) sont localisés préférentiellement le long du contact entre les invaginations et le substrat calcaire, jusqu'à 2 m de profondeur. Un large éventail de ces amas sclérosés de cortex de champignons a été identifié, toujours de couleur noire, allant de formes à structure cellulaire encore reconnaissable, jusqu'à des assemblages d'apparence amorphe (sclérotés), localisés sur des parois de vides (*Figure 14*), prenant alors une véritable allure de revêtements de manganèse (manganés).

L'analyse en micro-fluorescence-X des amas de sclérotés et des revêtements noirs (*Figure 14a*) révèle de fortes teneurs en Mn, dont les localisations coïncident avec la détection de quantités appréciables de Zn et de Ni (*Figure 14b,c*). Si la

coïncidence parfaite des distributions du Zn et du Ni avec celle du Mn peut paraître étonnante, l'absence de détection du Zn dans les revêtements de ferri-argilanes l'est d'autant. Cette répartition discriminante des ETM parmi les deux types de revêtements indique que le processus biogéochimique en jeu à une profondeur de presque 2 m conduit à l'interception et la rétention sélective des ETM, notamment du zinc.

Variabilité des ETM dans les sols pollués par l'épandage des eaux usées - discussion

Contrairement aux pollutions d'origine industrielle, affectant une région entière, la pollution par l'épandage des eaux usées urbaines est « volontairement » focalisée sur des sols sableux et utilisée en maraîchage ou monoculture de maïs, destiné à l'alimentation du bétail. La variabilité des teneurs en ETM dans l'horizon de surface dépend donc en premier lieu de la quantité et de la qualité des eaux épandues. Des répercussions directes des pratiques d'irrigation des sols avec des eaux usées sont la couleur noire (*Figure 11, 12*) et un toucher « crémeux » de l'horizon de surface, des effets frappants lors de la prospection de terrain. Ces aspects témoignent de l'accumulation depuis un siècle de matières organiques en suspension d'origine urbaine, souvent de 30 à 50 g kg^{-1} de carbone organique, des taux inhabituellement élevés pour des sols sableux sous culture (Baize *et al.*, 2002). De plus, de grandes quantités d'ETM sont également présentes dans l'horizon de surface : des teneurs de 1 000- > 2 000 mg kg^{-1} de Zn, 500-800 mg kg^{-1} de Pb, 5-10 mg kg^{-1} de Cd et 300-500 mg kg^{-1} de Cu sont fréquemment observées (*Figure 7, 9*). La corrélation entre les teneurs en carbone et en ETM est telle (*Figure 10*) qu'elle a permis d'assimiler les gradients de gris sur des photos aériennes à des teneurs en carbone, et de les interpréter en termes de degré de pollution des sols en ETM (Bourennane *et al.*, 2006). Suite aux procédés de clarifloculation, les ETM sont fortement liés aux phases solides dans les eaux usées : matières organiques urbaines et microcristaux de phosphates, sulfates et carbonates. Cette association MO-ETM-sels, stabilisée par le pH basique des sols, s'agrège et forme des revêtements autour des grains de squelette. Si des concentrations élevées en ETM ont été déterminées sur des matières organiques particulaires, particules de phosphates, de charbons et d'oxydes de fer, la fraction fine d'agrégats « MO-urbaine-ETM » constitue la phase principale rétentrice de métaux dans l'horizon de surface (van Oort *et al.*, 2008).

Néanmoins, des teneurs élevées en ETM sont observées en profondeur (Baize *et al.*, 2002; van Oort, 2010), en particulier dans l'horizon BT où des enrichissements en Zn et Cd sont parfois notables (Lamy *et al.*, 2006). Migrant dans la solution du sol sous forme Zn^{2+} et Cd^{2+} , ils sont interceptés par les minéraux phyllosilicatés chargés négativement). Ces derniers sont majoritairement présents dans les ferri-argilanes, des traits pédologiques issus de la pédogenèse des luvisols. Mais d'autres processus pédologiques, secondaires, ont été induits par

Figure 13 - Images en microscopie optique sur lames minces de constituants et traits pédologiques jouant un rôle majeur dans la rétention des ETM dans des sols sous épandage d'eaux usées. (a) Organisation de l'horizon de surface à éléments grossiers enrobés de composés organiques amorphes sombres et d'évaporites et de microplastique; (b) horizon L, détail de la fraction fine montrant les nombreux microcristaux de carbonate (c) ferri-argilanes dans l'horizon BT ; (d) Eg/BT, avec ferrolyse, la dégradation des revêtements argileux, prenant un aspect granuleux et perdant leur biréfringence ; (e) horizon Eg/BT, précipitations de fer sous forme de ferranes, recouvrant des ferri-argilanes plus anciens ; (f) contact horizon BT/Cs (sables calcaires), résidus d'activité fongiques dans un vide, à 1,5 m de profondeur. Q = quartz, MOP = matière organique particulaire, v = vide. Photos a), d), f) en lumière naturelle, photos b), c), e) en lumière polarisée analysée.

Figure 13 - Optical microscopy images on soil thin sections of constituents and pedofeatures involved in the retention of metal trace elements in soils under centenary spreading of raw urban wastewater in the Pierrelaye-Bessancourt area. (a) Typical assemblage in the black surface horizon with skeleton grains coated by amorphous organic components including evaporite salts and microplastics. (b) Surface horizon, detail of numerous carbonate micro-crystals in organic matter coating around coarse quartz grains. (c) Ferri-argillans in the Bt horizon. (d) Ferrolysis process in the Eg/Bt horizon with degradation of clay coatings showing granular aspects and losing their birefringence. (e) Iron precipitates forming pure iron coatings (ferrans) overlying older clay-iron coatings (ferri-argillans) in the Eg/Bt horizon. (f) Residues of fungal activity at great soil depth (1.5 m), at the contact between the dense Bt horizon and the porous Cs parent material. Q = quartz, MOP = particulate organic matter, v = void. Photos a), d), f) in plain polarized light, photos b), c), e) in crossed polarised light.

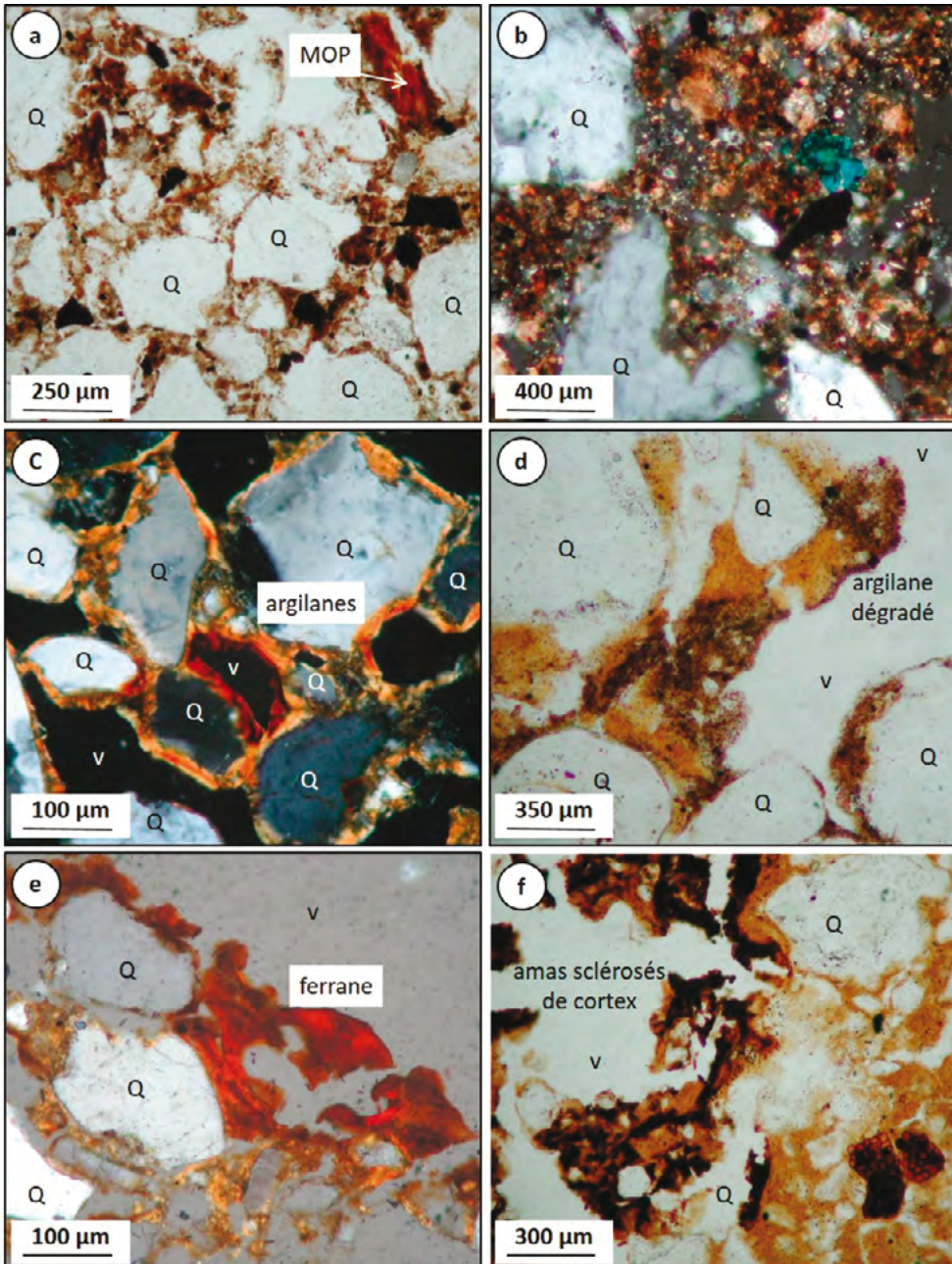
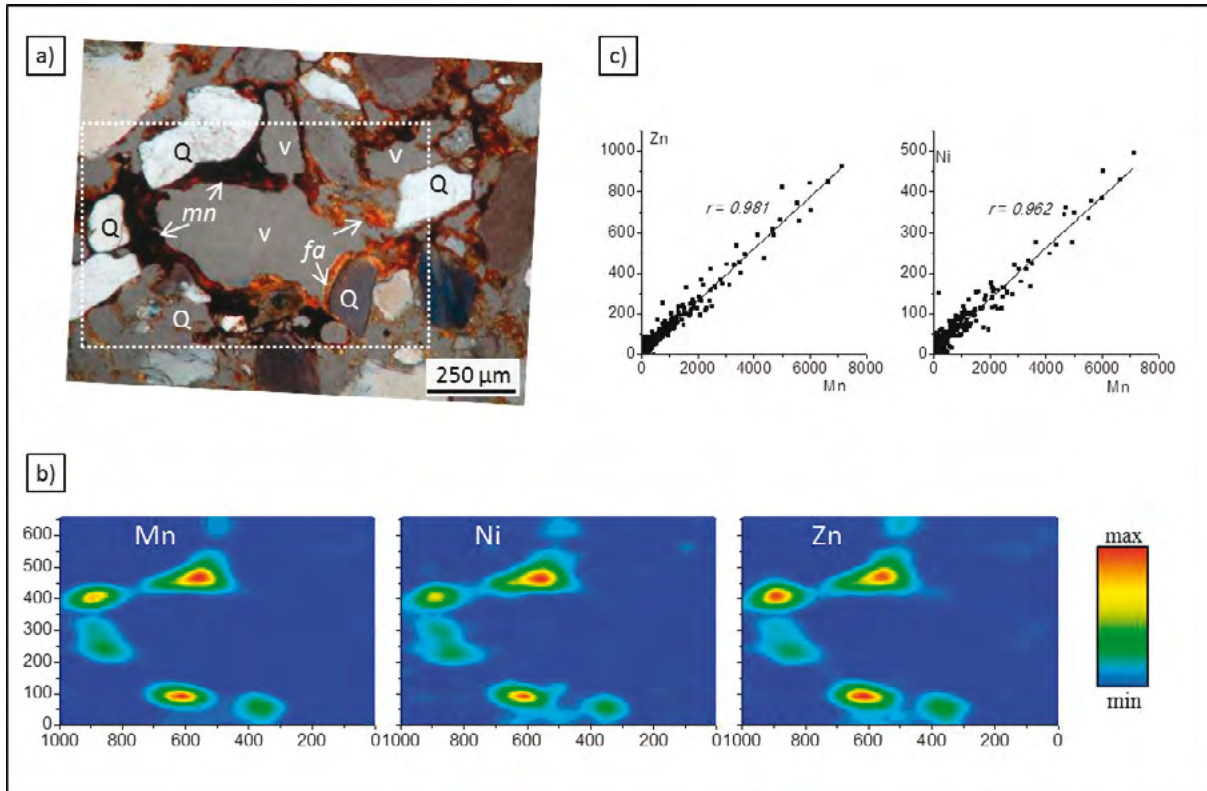


Figure 14 - Distribution des ETM dans les revêtements noirs au fond d'une invagination, au contact de l'horizon BC et le substrat calcaire fragmenté, entre 160 et 170 cm de profondeur. (a) Microscopie optique des revêtements ; (b) Analyse en μ -fluorescence-X de la distribution spatiale du manganèse (Mn), du nickel (Ni) et du zinc (Zn) ; (c) corrélations entre Zn et Mn, et entre Ni et Mn (Coups/temps d'acquisition). v : vide ; Q : quartz ; fa : ferri-argilanes, mn : manganés.

Figure 14 - Distribution patterns metal elements in black pure coatings occurring at the bottom of cryogenic structures, at the contact between the BC and the fragmented limestone substrate, at 160-170 cm depth. (a) Optical microscopy image of manganese and clay-iron coatings; (b) elemental distribution maps performed by micro X-ray-fluorescence analyses for manganese (Mn), nickel (Ni) and zinc (Zn); (c) Correlations between Zn and Mn and between Ni and Mn (counts/acquisition time). v: void; Q: quartz; fa: ferri-argillans; m: mangans.



l'activité anthropique. Ils ont conduit à la formation de nouveaux traits pédologiques, contemporains à la période d'épandage des eaux usées, car absents dans les sols cultivés identiques hors périmètre d'irrigation (van Oort *et al.*, 2008).

Les apports annuels de 2 500 à 3 000 mm d'eau durant un siècle sur des luvisols, sableux en surface mais argileux en profondeur, sont à l'origine d'un processus de destruction de minéraux argileux dans des conditions d'engorgement temporaire (Figure 13): la ferrollyse, un processus couramment observé dans des sols de rizière en milieu tropical (Brinkman, 1970; Brinkman *et al.*, 1973). La ferrollyse nécessite des conditions d'hydromorphie associées à une importante activité microbienne, rendant les eaux de drainage pauvres en oxygène. Le processus comprend deux étapes principales: 1) en conditions réductrices, le fer est réduit en fer ferreux ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$); le Fe^{2+} se solubilise et s'adsorbe alors en partie à la surface des minéraux argileux sur le complexe d'échange, en remplacement d'autres cations; 2) après ressuyage des sols, en conditions

oxydantes, le fer repasse à l'état ferrique, en libérant des ions H^+ : $2 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 4 \text{H}^+$ (Espiau et Pedro, 1983). Lors des alternances des conditions redox, et en milieu drainant, une grande partie du fer est redistribuée en profondeur où il s'accumule sous forme de concrétions ou de revêtements d'oxyhydroxydes de fer. Les protons, produits lors de l'oxydation du fer, s'adsorbent aux argiles en remplaçant du Fe^{2+} . Or, les argiles protonées sont éminemment instables (Bolt et Bruggenwert, 1978) et se transforment rapidement en argiles aluminisées: les ions H^+ attaquent le réseau cristallin et libèrent les ions Al^{3+} de la couche octaédrique, qui s'adsorbent à leur tour à la surface des argiles (Eeckman et Laudelout, 1961). Les études minéralogiques et géochimiques dans les sols de Pierrelaye indiquent que la ferrollyse conduit à la destruction de phyllosilicates ferrifères au contact entre l'horizon E et BT. Des minéraux argileux de type intergrade, avec à terme un comportement de chlorite secondaire (Amatekpor, 1989; Legros, 2007; Abe *et al.*, 2009) se forment et intègrent dans

la structure hydroxy-alumineuse de leurs espaces interfoliaires des quantités notables de zinc (Fujisaki, 2010; Dairon, 2011). La dégradation des smectites ferrifères produit une grande quantité de Fe^{2+} dans les conditions anaérobiques, qui migre vers des zones plus aérées pour y précipiter en formant des revêtements de fer (ferranes) à la surface des pores. Ils constituent des lieux privilégiés d'interception et de précipitation d'ETM, comme en témoignent des coefficients de corrélation exceptionnellement élevés : $R_{\text{Zn/Fe}} \approx 0,98$ et $R_{\text{Pb/Fe}} \approx 0,85$ (van Oort *et al.*, 2017). Ces ferranes s'observent principalement dans la partie supérieure de l'horizon BT et signalent l'approfondissement de l'horizon éluvial sableux E aux dépens de l'horizon illuvial BT (van Oort *et al.*, 2013).

En grande profondeur des sols, un deuxième processus original s'est développé : une activité fongique stimulée par l'oxydation-réduction de manganèse (Figure 13, 14), au contact de la partie inférieure de l'horizon BT argileux humide, et le calcaire fragmenté poreux et sec. Les micro-organismes transfèrent le Mn^{2+} mobile des zones anaérobique vers des zones plus aérées, en les oxydant vers des formes Mn^{3+} ou Mn^{4+} (Ehrlich, 1998). Ces oxydes de manganèse, noirs et opaques, sont localisés au sein des résidus fongiques des pores à l'interface des zones aérées/saturées (Thompson *et al.*, 2005) et forment de véritables revêtements de manganèse (manganes). Ils piègent du Zn et du Ni (Figure 14), comme en témoignent des coefficients de corrélation exceptionnellement élevés : $R_{\text{Zn/Mn}} \approx 0,98$ et $R_{\text{Ni/Mn}} \approx 0,86$ (van Oort *et al.*, 2017).

La distribution des ETM dans les horizons profonds est étroitement liée aux processus en jeu, conduisant le plus souvent à des accumulations localisées dans des traits pédologiques. Ces derniers sont soit issus de la pédogenèse, soit contemporains aux perturbations du fonctionnement du sol par l'activité anthropique. L'identification des traits constitue un atout majeur de l'expertise pédologique qui permet d'accéder à la nature, l'ampleur et l'histoire des processus d'évolution récente des sols.

Dans l'horizon de surface, la variabilité de répartition dépend en premier lieu de l'intensité et de la qualité des eaux épanchées (Figure 7-9), ainsi que de la géométrie du réseau d'irrigation et de la distance du lieu de collecte d'échantillons par rapport aux bouches d'irrigation (Figure 10). D'autres facteurs interviennent également, comme le mode de gestion des intrants (amendements organiques supplémentaires, apports d'ordures ménagères (Baize *et al.*, 2002), la restitution ou prélèvements des résidus de culture), la topographie à l'échelle parcellaire (érosion en haut de pente, accumulation en bas de pente) (Figure 9). Enfin, la reconnaissance pédologique exhaustive du périmètre d'irrigation a soulevé des questions sur le rôle de la nature et l'organisation du matériau parental dans le devenir de polluants métalliques, un facteur généralement difficile à discerner. Grâce à la collaboration d'équipes de géophysique et d'hydrogéologie, le caractère polygonal des sols et les variations

de la composition, de la topographie et de la morphologie des matériaux parentaux et du substrat calcaire ont pu être mis en évidence (Figure 11). Cette variabilité de la subsurface a été intégrée pour affiner les modes de transfert des ETM entre le sol, le substrat et la nappe (Thiry *et al.*, 2010 ; 2013, van Oort *et al.*, 2013, 2017).

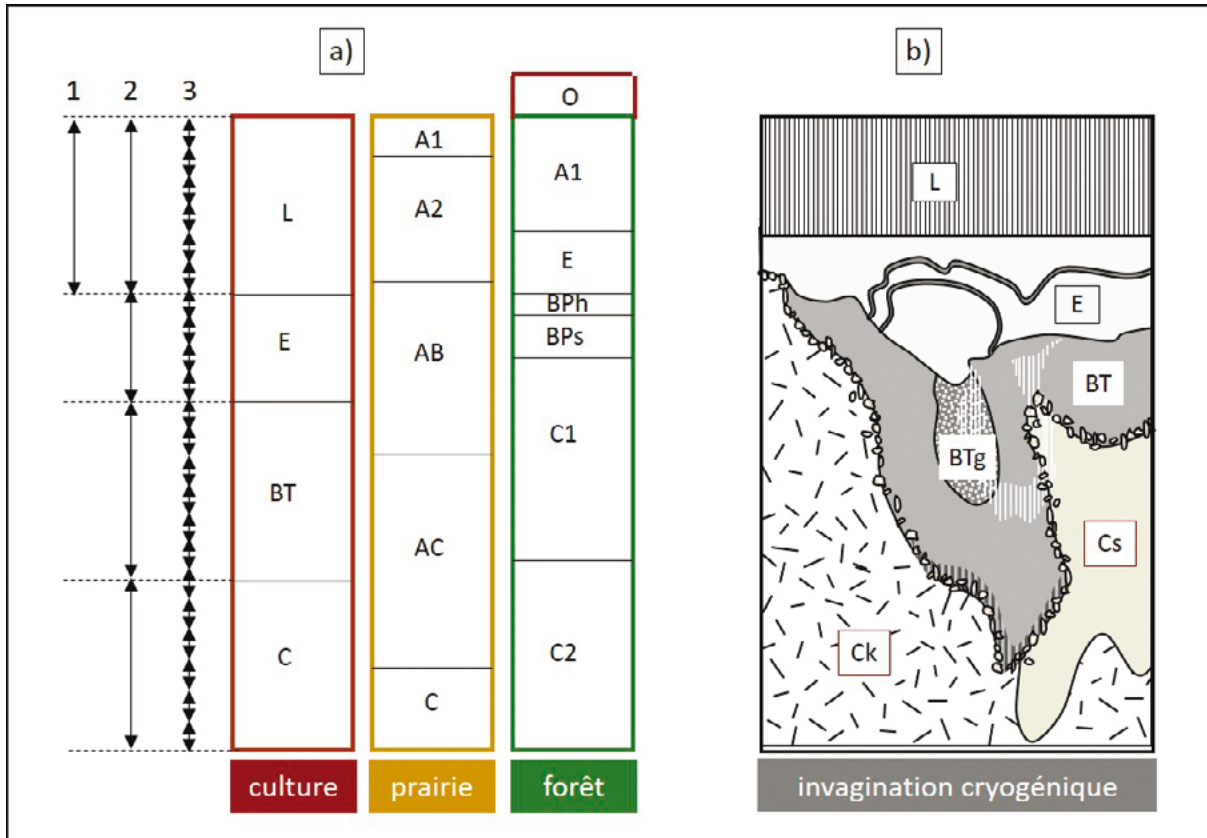
Stratégies d'un échantillonnage raisonné et adapté à un type de pollution et à une échelle d'étude

Une bonne réflexion sur la finalité de recherches environnementales menées sur les sols doit toujours précéder les prélèvements d'échantillons. En pédologie, une condition indispensable pour garantir la pertinence des études est d'assurer la représentativité des échantillons par rapport à la géométrie et l'étendue de la couverture pédologique (Baize, 2018). Mais dans le cas des sols contaminés, des perturbations du milieu par l'activité anthropique et des redistributions temporelles et spatiales des ETM dues à la différenciation de leurs cycles biogéochimiques des ETM en fonction de l'usage et de l'occupation des sols complexifient la stratégie d'échantillonnage. Il est conseillé d'utiliser des outils sans peinture et, en cas d'outils métalliques, de s'assurer que ceux-ci ne contiennent pas d'ETM recherchés dans les sols contaminés (ne pas favoriser systématiquement les aciers inoxydables). Une première étape de reconnaissance pédogéochimique à l'échelle du périmètre de pollution permet d'apporter des informations essentielles pour adapter la stratégie aux caractéristiques de la pollution et aux échelles d'investigation, et de répondre aux questions de recherche, aussi bien sur la variabilité spatiale des teneurs en ETM sur le terrain, que sur la physicochimie des ETM à l'interface solide-liquide (Thiry et van Oort, 1999b). Bien que longue, laborieuse et suspendue aux ressources financières disponibles, cette étape est néanmoins cruciale pour interpréter et extrapoler valablement des résultats d'analyses.

Les retombées atmosphériques de poussières industrielles affectent l'ensemble des sols à proximité avec des occupations différentes : cultures, prairies et bois. La stratégie d'échantillonnage exploratoire vise donc à évaluer et comparer les apports d'ETM et leur devenir dans des sols avec des fonctionnements biogéochimiques différents. Si une approche « à masse constante » est préférable, celle-ci nécessite de mesures de la masse volumique des sols et n'est applicable qu'à petite échelle (Balabane *et al.*, 1999 ; van Oort *et al.*, 2002a). À Mortagne-du-Nord, la stratégie d'échantillonnage pour l'étape de reconnaissance a donc consisté à prélever une épaisseur identique en surface, en faisant abstraction de l'occupation et la nature des sols et de faire ainsi coïncider la profondeur unique des prélèvements avec l'épaisseur de la couche travaillée des sols cultivés, où le labour annuel mélange et homogénéise les apports d'ETM au sein de l'horizon L (Figure 15a-1). En revanche,

Figure 15 - Présentation schématique de différentes stratégies d'échantillonnage pour l'étude des sols pollués. (a) Sols sous différentes occupations : culture, prairie centenaire et forêt ; (1) prélèvements effectués à une profondeur constante pour toute occupation, raisonnée ici par rapport à l'épaisseur de l'horizon de labour du sol de culture ; (2) échantillonnage par horizons pédologiques, illustré ici pour le sol de culture ; (3) échantillonnage détaillé par incrémentation systématique, ici 5 cm. (b) Organisation en volumes complexes des horizons pédologiques requérant une stratégie d'échantillonnage par prélèvements sélectifs ; dessin d'après Thiry et al. (2010).

Figure 15 - Schematic sketch of different sampling strategies that can help to get insight into metal dynamics in polluted soils. (a) Soils under different land use: arable land, centenary grassland and forest stand. (1) Sampling at a constant soil depth for all types of land use, corresponding in our example to the thickness of the plough layer of the arable land soil. (2) Sampling according pedological horizons, illustrated here for the arable land soil. (3) Systematic increment sampling, here per 5 cm. (b) Complex volumes of soil horizons call for adapted selective sampling schemes; sketch from Thiry et al. (2010).



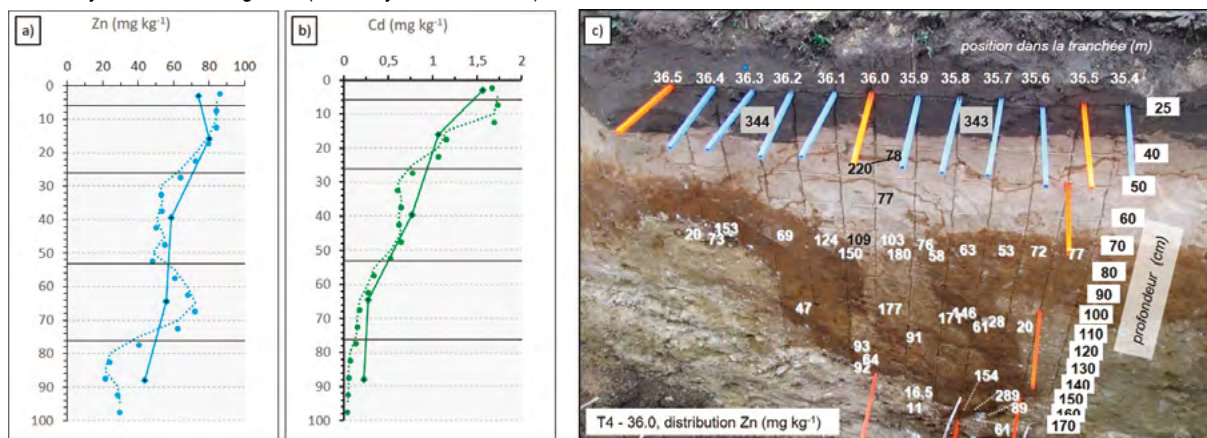
la contamination des sols agricoles par des produits résiduels organiques d'origine urbaine, comme celle engendrée par l'irrigation des sols avec des eaux usées, consiste en des apports gérés à l'échelon de parcelles, ou îlots agricoles. Par conséquent, une première stratégie d'échantillonnage visant la reconnaissance générale du périmètre peut se limiter à des prélèvements de l'horizon labouré. L'épaisseur de cet horizon peut cependant varier considérablement à l'échelle de la parcelle (Figure 10).

Pour l'étude du devenir des ETM à l'échelle du solum, il convient de procéder par des prélèvements dans les horizons pédologiques (Figure 15a-2), en respectant leurs limites reconnaissables sur le terrain (Baize, 1997). Cette approche multi-échelle fournit des informations sur les phases solides et

leurs organisations pour la reconstitution des flux de matière passés que ceux-ci soient d'origine naturelle ou anthropique. Toutefois, les fronts de progression de transfert des ETM en profondeur peuvent diverger par rapport aux limites des horizons pédologiques, car la pollution et donc la dynamique d'incorporation sont récentes par rapport à la formation des sols. Par conséquent, en complément aux prélèvements par horizon pédologique, un échantillonnage détaillé par incrémentation systématique permet de cerner plus précisément la progression des ETM dans les horizons profonds (Figure 15a-3). Cette divergence entre profils de teneurs et limites pédologiques mise en évidence par l'échantillonnage par incrémentation de 5 cm est illustrée pour le Zn et le Cd (Figure 16a, b) dans le sol sous prairie centenaire de Mortagne-du-Nord (Fernandez-

Figure 16 - Profils de teneurs en ETM réalisés selon un échantillonnage par horizon (ligne continue) ou par incrémentation de 5 cm (ligne en pointillée) dans un sol sous prairie centenaire à environ 3 km de distance de l'ancien site de métallurgie de Mortagne-du-Nord affecté par des retombées atmosphériques. (a) Zn et (b) Cd. (c) Distribution de teneurs en Zn établie selon un échantillonnage sélectif des organisations complexes d'horizons au niveau d'une invagination cryogénique dans des sols polygonaux sous épandage centenaire d'eaux usées dans la plaine de Pierrelaye-Bessancourt.

Figure 16 - Metal content profiles established for Zn (a) and Cd (b) following a sampling scheme per soil horizon (full line) or per 5-cm increment dotted line in a centenary grassland soil contaminated by metallurgical fallout, at a distance of ≈ 3 km NE of the former zinc smelter complex of Mortagne-du-Nord. (a) Zn and (b) Cd. (c) Distribution pattern of Zn contents according a selective sampling strategy applied in the case of complex horizon volumes with deep bending Bt horizons in a cryogenic sink hollow position of soils under centenary wastewater irrigation (Pierrelaye-Bessancourt).



Cornudet, 2006; Fernandez *et al.*, 2007). Le profil détaillé de la teneur en Zn (*Figure 16a*) montre plus particulièrement une accumulation entre 60 et 75 cm de profondeur, qui coïncide avec une augmentation de la teneur en argile, aujourd'hui peu visible sur le terrain, car masquée par l'action intense des vers de terre (Nahmani *et al.*, 2003a, b). Rappelons que ce site est éloigné de plus de trois km par rapport à l'emplacement de l'ancienne fonderie de zinc de Mortagne-du-Nord, et que le degré de pollution ne semble peu ou pas avoir affecté l'activité lombricienne. Le profil détaillé de la teneur en Cd (*Figure 16b*), d'allure proche à celle du carbone organique, suggère une incorporation liée à l'activité des vers de terre.

Lorsqu'un horizon est constitué de volumes pédologiques différents, ou de traits pédologiques suffisamment distincts pour être séparés, il est souvent utile d'avoir recours à des prélèvements sélectifs (Baize, 2018), comme cela a été réalisé pour le cas des invaginations cryogéniques dans les sols sous épandage d'eaux usées (*Figure 15b*). Les teneurs en zinc ainsi déterminées montrant des valeurs très élevées jusqu'à de grandes profondeurs (*Figure 16c*) ont permis de mieux comprendre le rôle des conditions hydrodynamiques particulières dans les transferts d'ETM dans les sols polygonaux (Thiry *et al.*, 2013).

CONCLUSIONS ET ENSEIGNEMENTS

Des pollutions centenaires de sols, étudiées dans deux sites majeurs en France, se caractérisent par une grande variabilité dans les distributions des teneurs en ETM. Cette variabilité, se manifestant à toutes les échelles d'étude, dépend d'un grand nombre de facteurs, externes ou intrinsèques aux sols. Certains facteurs sont directement liés au type et à la durée de l'activité anthropique polluante, à la nature des polluants, aux voies de dissémination dans l'environnement et à la composition et l'aménagement de l'espace réceptrice de la pollution; d'autres sont liés, de manière plus indirecte, aux activités anthropiques accompagnant la pollution. Parmi les facteurs intrinsèques, la nature, la composition, l'organisation et le fonctionnement des sols gouvernent l'incorporation et la rétention des polluants dans l'horizon de surface et les redistributions en profondeur.

La pollution par l'industrie métallurgique a été générée à partir d'une source unique et les retombées atmosphériques recouvrent l'ensemble de l'espace environnant. La variabilité principale des teneurs en ETM concerne leur diminution avec la distance par rapport à la source d'émission. Des facteurs annexes de variabilité sont liés à l'utilisation ou l'entreposage temporaire de déchets de la métallurgie donnant lieu à des pollutions localisées concentrées (hotspots). L'étude du devenir des ETM dans les sols nécessite de comparer leurs distributions

dans des sols de différentes natures et occupations. Ainsi, dans les sols agricoles cultivés, l'immobilisation des ETM dans l'horizon de surface est favorisée par les pratiques de chaulage et de fertilisation; sous prairie, l'activité lombricienne incorpore les ETM à plus grande profondeur. Dans les sols acides de la forêt, les ETM peu mobiles s'accumulent en surface alors que les ETM mobiles sont en majorité lixiviés hors du solum. Par ailleurs, la canopée des arbres a intercepté davantage de poussières métallifères par rapport au parcellaire agricole proche. Les conditions physicochimiques induites par l'occupation et l'utilisation des sols par l'homme jouent donc un rôle prépondérant dans la redistribution des ETM au cours du temps, entre la surface et la profondeur des sols.

Dans le cas des épandages d'eaux usées, la pollution est issue de sources multiples et orientée délibérément vers un type de sol en particulier, des luvisols de texture grossière en surface. La variabilité principale est conditionnée à l'échelle des « îlots » d'irrigation par la configuration du réseau de distribution des eaux usées. D'une parcelle à une autre, les quantités et la qualité des eaux épandues génèrent donc un niveau de variabilité supplémentaire. Enfin, au-delà des apports centenaires d'ETM avec les eaux usées en surface, d'autres facteurs à l'origine de variabilité des teneurs des ETM dans les sols ont été révélés. D'abord, grâce aux contributions d'équipes de géologues/géophysiciens, le rôle crucial, et inattendu, de la composition et l'organisation du sous-sol et des substrats calcaires dans les conditions hydrodynamiques de l'écoulement des eaux et des ETM a été précisé. D'autre part, sous l'effet des apports massifs d'eau alternant avec des périodes de dessiccation, des processus originaux se sont développés, la ferrolyse entraînant la destruction d'argile au contact entre l'horizon E et la partie supérieure de l'horizon BT et une activité fongique basée sur la réduction/oxydation du manganèse en grande profondeur des sols, au contact entre la partie inférieure de l'horizon BT et le substrat calcaire fragmenté. Ces processus sont à l'origine de la formation de traits pédologiques contemporains aux pratiques d'épandage et fortement impliqués dans l'interception et la rétention des ETM dans les horizons profonds.

Au vu des multiples facteurs intervenant dans la variabilité des teneurs en ETM dans les sols pollués, l'extrapolation d'analyses géochimiques d'échantillons collectés en surface ou dans les horizons profonds est délicate. Pour évaluer les impacts de la pollution et des activités anthropiques associés sur les sols, l'identification d'éventuels changements dans la morphologie, la composition ou l'organisation des sols, notamment de l'horizon de surface, lieu primaire d'incorporation des ETM, est essentielle. Pour cela, il faut rechercher et définir des situations de comparaison avec des conditions édaphiques et une exposition aux apports de polluants comparables ou des sols témoins, identiques sur tous les plans, mais hors périmètre de pollution.

Sur le terrain, l'identification dans des horizons profonds du solum d'aspects morphologiques localisés, de couleur ou

d'assemblage distincts, les traits pédologiques, fournissent des informations précieuses sur les flux de matières, passés ou contemporains. Des études en microscopie optique et par microanalyse sur des lames minces ont montré qu'un grand nombre de traits pédologiques étaient prioritairement impliqués dans la rétention et/ou l'interception des ETM qui migrent sous forme dissoute ou colloïdale dans la solution du sol. L'interprétation de ces traits permet d'identifier les processus à l'origine. Une telle approche, certes d'emploi moins courant, se révèle pourtant comme un outil très performant pour la mise en évidence de migrations d'ETM dans les sols, dont les analyses pédogéochimiques seules ne permettent pas toujours de juger, comme cela a été souligné dans l'exemple de la *figure 6*.

L'expertise du pédologue constitue un atout majeur pour la conception de stratégies d'échantillonnage, adaptées à la nature de la pollution des sols et à l'échelle d'étude. En effet, les approches pédologiques reposent sur l'analyse multi-échelle de l'organisation de la couverture pédologique, des horizons, de la phase solide et de ses organisations et des traits pédologiques. Ces outils permettent de juger l'ampleur des impacts d'une pollution sur les sols, de définir le volume des travaux de reconnaissance pédogéochimique et la pertinence des échelles spatiales à explorer. L'expertise pédologique garantit la représentativité des échantillons et une plus grande pertinence de l'évaluation des risques en fonction du type de sol, de la nature et de la stabilité des associations polluants-phases porteuses et permet d'anticiper les risques de transfert des ETM à partir de la connaissance des processus en jeu. Enfin, si la pédologie a apporté beaucoup à l'étude des sols pollués, elle gagne aussi de l'utilisation d'outils nouveaux de la géophysique permettant une description continue de la couverture pédologique en 2D ou 3D et à être intégrée dans une approche interdisciplinaire.

REMERCIEMENTS

Les programmes de recherche présentés dans ce travail ont reçu des soutiens financiers de : ministère de l'Environnement, DRIAF, Conseil régional IDF, Conseil général Val d'Oise, Agence de l'Eau Seine Normandie, SIAAP. Les travaux ont bénéficié de l'aide d'un grand nombre de personnes des unités de Science du Sol de Versailles et d'Orléans, du centre de Géosciences de Fontainebleau, pour avoir assuré le prélèvement, la préparation, le conditionnement, l'archivage et l'analyse des échantillons. Un grand merci également aux nombreux étudiant(e)s qui ont fait leur DEA, Master ou thèse dans le cadre des deux programmes de recherches sur les sols pollués. Nous remercions Eddy Foy du CEA de Gif-sur-Yvette pour la réalisation de cartographies élémentaires par micro-fluorescence-X et Hocine Bourennane d'INRAE d'Orléans pour la réalisation des cartes de répartition spatiale des ETM dans les deux régions d'étude. Merci à Olivier Crouzet pour l'utilisation de données analytiques présentées dans la *figure 10a*. Merci à Remigio Paradelo-Núñez de

l'Université de Santiago de Compostela pour la traduction du résumé en espagnol. F. van Oort est « dankbaar » à Toine Jongmans, collègue retraité de l'Université Agronomique de Wageningen, pour son aide lors de la traduction du résumé en néerlandais : après 44 ans de carrière à l'Inra, aujourd'hui INRAe, la maîtrise de la langue natale lors de l'écriture du « samenvatting » s'est révélée un peu plus ardue que prévue... Un grand merci aux deux relecteurs, pour leurs remarques et propositions constructives. En particulier, les suggestions de David Montagne ont permis d'améliorer le manuscrit en mettant davantage en avant les atouts de l'expertise pédologique dans la problématique des sols pollués. Enfin, une fois de plus, nous tenons à remercier Florence Héliès et Nicole Cornec, pour leur remarquable travail de relecture finale et de mise en forme !

BIBLIOGRAPHIE

- Abe S.S., Oyediran G.O., Masunaga T., Yamamoto S., Honna T., Wakatsuki T., 2009 - Soil Development and Fertility Characteristics of Inland Valleys in the Rain Forest Zone of Nigeria: Mineralogical Composition and Particle-Size Distribution. *Pedosphere*, 19, 505-514.
- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., Barberis R., 2002 - Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*, 119, 177-193.
- Académie des Sciences, 1998 - Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n° 42, Lavoisier Tech-Doc, Paris, 440 p. ISBN : 2-7430-0291-3.
- Afnor, 2004 - Evaluation de la qualité des sols. 1. Méthodes d'analyse chimique. Afnor, Saint Denis La Plaine, France.
- Afnor, 2005 - Qualité du Sol. Echantillonnage – Partie 5. Lignes directrices pour la procédure d'investigation des sols pollués en sites urbaines et industriels NF ISO 10381-5. Afnor, Saint Denis La Plaine, France.
- Alloway B.J., 1995 - Soil processes and the behaviour of metals. *In: Heavy metals in soils.* (B.J. Alloway, ed.), Blackie Academic and Professional Publishers, Glasgow, UK, 11-37.
- Amatekpor J.K., 1989 - The effect of seasonal flooding on the clay mineralogy of a soil series in the Volta Lake drawdown area, Ghana. *Land Degradation and Development*, 1, 89-100
- Baize D., 1997 - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Éditions, Paris. ISBN : 2-7380-0747-3.
- Baize D., 2010 - Teneurs totales en plomb en fonction de la profondeur de sols « naturels ». Le point de vue d'un pédologue. *ArchéoSciences, revue d'archéométrie*, 34, 127-135.
- Baize D., 2018 - Guide des analyses en pédologie. 3^e édition revue et augmentée. Éditions Quæ, Versailles. ISBN : 978-2-7592-2836-2.
- Baize D., 2020 - Réflexions à propos des analyses de terre et de sols. *Etude et Gestion des Sols*, 27, 351-359.
- Baize D., Isambert M., Lestel L., 2001 - Plaine de Pierrelaye-Bessancourt. Etude des sols. Détermination des fonds pédogéochimiques naturels et des teneurs habituelles en éléments traces métalliques. Estimation des niveaux de pollution. Recherche d'autres sources polluantes. Inra-Orléans, Rapport de contrat DIREN Ile de France, 52 p.
- Baize D., Lamy I., van Oort F., Dère C., Chaussod R., Sappin-Didier 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. *Transactions 17th World Congress of Soil Science, Bangkok, Thailand*, 204, 1-10.
- Baize D., van Oort F., 2014 - Potentially harmful elements in forest soils. A pedological viewpoint. *In: Potential harmful elements in the environment*, (C. Bini, J. Bech, eds), pp. 151-198. Springer Science + Business Media: Dordrecht, The Netherlands. ISBN 978-94-017-8964-6.
- Baize D., van Oort F., Nédélec H., 2016 - Un facteur majeur de la pédogenèse après décarbonatation dans le cas des formations calcaires redistribuées au Quaternaire : la nature des résidus non carbonatés. *Étude et Gestion des Sols*, 23, 173-192.
- Balabane M., Faivre D., van Oort F., Dahmani-Muller H., 1999 - Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metal fate in a metallophyte grassland. *Environmental Pollution*, 105, 45-54.
- Balabane M., van Oort F., 2002 - Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 1513-1516.
- Bergkvist B., Folkesson L., Berggren D., 1989 - Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water Air and Soil Pollution*, 47, 217-286.
- Blum W.E.H., Brandstetter A., Wenzel W.W., 1997 - Trace element distribution in soil as affected by land use. *In: Biogeochemistry of trace metals. Collection "Advances In Environmental Science"*, (eds DC. Adriano, ZS. Chen, SS. Yang, IK. Iskandar), pp. 61-73. Science Reviews, Northwood.
- Boisset M., Juste C., 1999 - Note sur la contamination des légumes par des métaux lourds liée à l'épandage des eaux usées brutes dans le Val d'Oise et les Yvelines. Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (CSHPF), Paris, 20 p.
- Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M., 1978 - Soil Chemistry. A. Basic Elements. *Developments in Soil Science 5A*, 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam, 281 p.
- Bourennane H., Dère C., Lamy I., Cornu S., Baize D., van Oort F., King D., 2006 - Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography. *Science of the Total Environment*, 361, 229-248.
- Brinkman R., 1970 - Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, 3, 199-206.
- Brinkman R., Jongmans A.G., Miedema R., Maaskant P., 1973 - Clay decomposition in seasonally wet soils: micro-morphological, chemical, and mineralogical evidence from individual argillans. *Geoderma*, 10, 259-270.
- Cattle J.A., McBratney A.B., Minasny B., 2002 - Kriging method evaluation for assessing the spatial distribution of urban soil lead contamination. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1576-1588.
- Chemin M., 2008 - Etude géophysique. Site de Pierrelaye. Rapport Géocarta du 17/04/2008, 8 p.
- Citeau L., 2004 - Etude des colloïdes naturels circulant dans les eaux gravitaires de sols contaminés : nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux. Thèse de docteur, INAPG, Paris-Grignon.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., 2009 - Suivi *in situ* de la composition des eaux gravitaires de sols sableux contaminés : déterminisme de la mobilité de Zn et Pb. *In: Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-urbains.* (P. Cambier, C. Schwartz, F. van Oort, coord), pp. 45-66. Éditions Quæ, Versailles,
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F., 2001 - Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude *in situ*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 332, 657-663.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F., 2003 - Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces, A, Physicochemical Engineering Aspects*, 217, 11-19.
- Cotter-Howells J.D., 1996 - Lead phosphate formation in soils. *Environmental Pollution*, 93, 9-16.
- Dahmani-Muller H., Gélie B., Balabane M., van Oort F., 2000 - Strategies for metal accumulation in metallophytes. *Environmental Pollution*, 109, 231-238.

- Dairon R., 2011 - Impact d'un siècle d'irrigation par des eaux usées sur la pédogenèse et la contamination métallique des sols : le cas des LUVISOLS sableux de la plaine de Pierrelaye. Rapport M2, master ECH UPMC-AgroParisTech, 35 p.
- Daniels R.B., 1988 - Pedology, a field or laboratory science. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 1518-1519.
- Denaix L., Semlali R.M., Douay F., 2001 - Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution*, 114, 29-38.
- Eeckman J.P., Laudelout H., 1961 - Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Colloid and Polymer Science*, 178, 99-107.
- Ehrlich H.L., 1998 - Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth Science Reviews*, 45, 45-60.
- Espagnol S., 1997 - Etude de la Distribution Spatiale de Teneurs en Métaux Polluants d'Origine Atmosphérique dans le Périmètre Agricole d'une Friche Industrielle. Mémoire de DAA-GE, ENSA, Rennes, 52 p.
- Espiau P., Pedro G., 1983 - Etude du phénomène de ferrolyse par voie expérimentale. Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux. *Science du Sol*, 3-4, 173-184.
- Ettler V., 2016 - Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review. *Applied Geochemistry*, 64, 56-74.
- Fernandez C., Labanowski J., Cambier P., Jongmans A.G., van Oort F., 2007 - Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn and Pb distributions in soil profiles. *European Journal of Soil Science*, 58, 547-559.
- Fernandez C., Labanowski J., Jongmans T., Bermond A., Cambier P., Lamy I., van Oort F., 2010 - Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 2. Assessing the role of biological activity on micro-scale Zn and Pb distributions in A, B, and C-horizons. *European Journal of Soil Science*, 61, 514-524.
- Fernandez C., Monna F., Labanowski J., Loubet M., van Oort F., 2008 - Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb-isotopic compositions. *Environmental Pollution*, 156, 1083-1091.
- Fernandez-Cornudet C., 2006 - Devenir du Zn, Pb, et Cd issus de retombées atmosphériques, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse, INA-PG, Paris-Grignon, 171 p.
- Filipe D., 1999 - Etude de la localisation et essai de spéciation des métaux Pb, Zn, Cu, Cd dans un sol podzolique sous forêt acide. Mémoire de DAA-GE, Sols et Aménagement, ENSAR, Rennes, 64 p.
- FitzPatrick E., 1970 - A technique for the preparation of large thin sections of soils and unconsolidated material. In: *Micromorphological Techniques and Applications* (D.A. Osmond, P. Bullock, eds), pp. 3-13. Technical Monograph 2. Soil Survey of England and Wales, Lawes Agricultural Trust, Harpenden.
- Fujisaki K., 2010 - Impacts des pratiques agricoles sur la pédogenèse : le cas des LUVISOLS sableux irrigués avec des eaux usées dans le Bassin Parisien. Rapport M2, master MT2E, Université de Tours, pp. 39.
- Godin P.M., Feinberg M.H., Ducauze C.J., 1985 - Modeling of soil contamination by airborne lead and cadmium around several emission sources. *Environmental Pollution*, 10, 97-114.
- Isambert M., Baize D., 2001 - Carte des sols agricoles de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt. Inra Orléans, Rapport de contrat DIREN Ile de France, 6 p + carte.
- Kabata-Pendias A., 2011 - Trace elements in soils and plants. 4ème édition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca raton (Fl) USA, 520 p. ISBN 978-1-4200-9368-1
- Krishna A.K., Govil P.K., 2008 - Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. *Environmental Geology*, 54, 1465-1472.
- Labanowski J., Sebastia J., Foy E., Jongmans A.G., Lamy I., van Oort F., 2007 - Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout. *Environmental Pollution*, 149, 59-69.
- Lamy I., Denaix L., Chaussod R., Schwartz C., Baize D., Bermond A., 2004 - Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées: bilan environnemental et possibilités de reconversions végétales. Rapport final du programme EPANDAGRI, Unité de Science du Sol, INRA, Versailles, 33 p.
- Lamy I., van Oort F., Dère C., Baize D., 2006 - Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science*, 57, 731-740.
- Lamy I., Sterckeman T., Cambier P., Jaffrezic A., van Oort F., Baize D., Chaussod R., Denaix L., Cornu S., 2005 - Présence et impacts des éléments en trace dans les sols. In: *Sols et Environnement* (MC Girard, C. Walter, J.C. Rémy, J. Berthelin, J.L. Morel, coord), pp. 469-490. Dunod, Paris.
- Lang Burak D., van Oort F., Becquer T., Foy E., Fontes M.P., 2013 - Unraveling zinc and lead distributions in dolomitic and metapelite soils of the Brazilian Central Plateau: insight from physical fractionation, optical microscopy and X-ray micro-fluorescence. *European Journal of Soil Science*, 64, 131-144.
- Legros J.P., 2007 - Les grands sols du monde. Presses Polytechn. Univ. Romandes, Lausanne, 574 p.
- Leguédou S., van Oort F., Jongmans A.G., Chevallier P., 2004 - Morphology, chemistry and distribution of neoformed mineral species in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environmental Pollution*, 130, 135-148.
- Le Mot Y., 1998 - Localisations des éléments métalliques et identification de leurs phases porteuses dans les sols du périmètre agricoles d'une friche industrielle. Région Nord - Pas de Calais. Mémoire de DEA-STE, Université Paris XII-Val de Marne, 45 p.
- Li P., Lin C., Cheng H., Duan X., Lei K., 2015 - Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 391-399.
- Mallmann F.J.K., Rheinheimer dos Santos D., Cambier P., Labanowski J., Lamy I., Santanna M.J., Tessier D., van Oort F., 2012 - Using a 2 site-reactive model for simulating one century changes of Zn and Pb concentration profiles in soils affected by metallurgical fallout. *Environmental Pollution*, 162, 294-302.
- McGrath S.P., Loveland P.J., 1992 - The soil geochemical atlas of England and Wales. Blackie Academic & Professional, London, UK, 101p
- Mench M., Chartier S., Girardi S., Solda P., van Oort F., Baize D., 2009 - Exposition de végétaux aux éléments traces, évaluation et gestion des risques. In: *Devenir et Effets des Contaminations Métalliques dans les Agrosystèmes et Écosystèmes Terrestres Péri-industriels* (P. Cambier, C. Schwartz, F. van Oort, coord), pp 85-116. Éditions Quæ, Versailles.
- Nahmani J., van Oort F., Lapied E., Rouland C., Lavelle P., 2003a - Les métaux et leurs effets sur les communautés biologiques des sols. *Biofutur*, 230, 40-42.
- Nahmani J., Lavelle P., Lapied E., van Oort F., 2003b - Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. *Pedobiologia* 47, 663-669.
- van Oort F., 2003 - Distribution verticale des teneurs en métaux : transect hectométrique de Zn. In: *Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversions végétales*. (I. Lamy, coord), pp 100-104. Rapport Unité Science du sol, Inra, Versailles, 204 p.
- van Oort F., 2010 - L'épandage centenaire des eaux usées dans la plaine de Pierrelaye-Bessancourt: impacts sur la couverture pédologique et sur le devenir des ETM. Rapport de fin de contrat Inra-MinesParisTech n° 11000258, 88 p.
- van Oort F., Balabane M., Dahmani-Muller H., Jongmans A.G., Nahmani J., 2002a - Approche intégrée du fonctionnement d'un système sol-plante

- fortement pollué en métaux : la pelouse métallicole de Mortagne-du-Nord. *In: Un point sur... Les Eléments métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales*, (D. Baize, M. Tercé, coord), pp. 313-330. INRA-Éditions, Versailles,
- van Oort F., Foy E., Labanowski J., Leguédou S., Jongmans A.G., 2018 - Soil Processes, Pedofeatures and Microscale Metal Distributions: Relevant Study of Contaminant-Dynamics Calls for Pedology-Based Soil-Depth Sampling Strategies. *Soil Systems*, 2, 17.
- van Oort F., Gaultier J.P., Hardy R., Bourennane H., 2002b - Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. *In: Les Eléments métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales*, (eds. D. Baize & M. Tercé), INRA-Éditions, pp. 283-298.
- van Oort F., Jongmans A.G., Citeau L., Lamy I., Chevallier P., 2006 - Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science*, 57, 154-166.
- van Oort F., Jongmans A.G., Foy E., 2013 - Les structures des sols analysées en microscopie optique et par des techniques submicroscopiques. *In: Les sols et leurs structures. Observations à différentes échelles*. (D. Baize, O. Duval, G. Richard, coord), pp. 187-201. Éditions Quæ, Versailles.
- van Oort F., Jongmans A.G., Lamy I., Baize D., Chevallier P., 2008 - Impacts of long-term waste-water irrigation on the development of sandy Luvisols: consequences for metal pollutant distributions. *European Journal of Soil Science*, 59, 925-938.
- van Oort F., Labanowski J., Jongmans A.G., Thiry M., 2007 - Le devenir des polluants métalliques dans les sols : révélateur d'impacts de l'activité humaine sur la pédogenèse? *Etude et Gestion des Sols*, 14, 287-303.
- van Oort F., Monna F., Garnier S., 2020a - Soil surface Zn/Pb concentration ratios emphasize spatiotemporal metal dynamics. *Water, Air and Soil Pollution*, 231, 109-120.
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Baize D., Foy E., Guérin A., 2020b - En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles d'INRAE de Versailles : les impacts de fertilisations centenaires en profondeur du Néoluvisol de l'œss. *Etude et Gestion des Sols*, 27, 163-187.
- van Oort F., Thiry M., Foy E., Fujisaki K., Delarue G., Dairon R., Jongmans A.G., 2017 - Impacts of one century of wastewater discharge on soil transformation through ferrolysis and related metal pollutant distributions. *Science of the Total Environment*, 590-591, 1-13.
- van Oort F., Thiry M., Foy E., Fujisaki K., Van Vliet-Lanoë B., 2013. Pédogenèse polyphasée et transferts de polluants métalliques contraints par des structures cryogéniques - le cas des sols sous épanrages massifs d'eaux usées dans la plaine agricole de Pierrelaye. *Etude et Gestion des Sols*, 20, 7-26.
- van Oort F., Thiry M., Jongmans A.G., Bourennane H., Cambier P., Lamy I., Citeau L., Nahmani J., 2009 - Pollutions métalliques : distributions hétérogènes du Zn, Pb, Cd, et Cu et relations avec l'usage des sols. *In: Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-urbains*. (P. Cambier, C. Schwartz, F. van Oort, coord.), Éditions Quæ, Versailles, France, pp. 15-44.
- Rate A.W., 2021 - Spatial analysis of trace element contaminants in urban public open space, Perth, western Australia. *Soil Systems*, 5, 46.
- Risler E., 1897 - *Géologie Agricole IV*, pp. 162-169. Berger-Levrault Imprimerie, Nancy, France.
- Rheinheimer dos Santos D., Cambier P., Mallmann F.J.K., Labanowski J., Lamy I., Tessier D., van Oort F., 2013 - Prospective modelling with Hydrus-2D of 50 years Zn and Pb movement in metal-contaminated agricultural soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 145, 54-66.
- Roque J., 2003 - *Référentiel régional pédologique de l'Ile de France à 1/250 000*. Éditions INRA, Paris.
- Sarrazin M., Desbourdes S., Rousset L., Hardy R., 2002 - Carte des sols d'un périmètre d'étude centré sur la friche industrielle de Mortagne-du-nord - Thun Saint Amant. 1:10.000ème SESCOF, INRA, Unité de Science du Sol, Orléans.
- Semlali R.M., 2000 - Localisation, dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols. Thèse de l'ENGREF, Paris.
- SIAAP, 1999 - Cahier des charges d'une étude scientifique des sols en vue de la reconversion végétale des terrains agricoles. Rapport, DRAF-IdF, 4 p.
- Steinnes E., Eidhammer T., Donisa C., Brånvall M.L., 2005 - Quantification of pollutant lead in forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 1399-1404.
- Stoops G., 2003 - Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections. SSSA Inc.: Madison WI, USA, 184 p. ISBN 0-8911-842-8.
- Tamtam F., van Oort F., LeBot B., Dinh T., Mompelat S., Chreuveil M., Lamy I., Thiry M., 2011 - Assessing antibiotic contamination in metal contaminated soils four years after cessation of long-term waste water irrigation. *Science of the Total Environment*, 409, 540-547.
- Thiesson J., Tabbagh A., Guérin R., Dabas M., Thiry M., van Oort F., 2010. Geophysical assessment of soil volumes polluted with metal elements from long-term wastewater irrigation. Paper B04, session Investigations of landfills, Near Surface, 16th European meeting of environmental and engineering geophysics, 6-8 September 2010, Zurich, Switzerland.
- Thiry M., Huet-Taillanter S., Schmitt J.M., 2002 - La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) - I. Prospection du site, composition des scories, hydrologie et estimation des flux. *Bulletin de la Société Géologique de France* 173, 369-381.
- Thiry M., van Oort F., 1999a - Les phases majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : état d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. *In: Spéciation des métaux dans les sols. Les cahiers des Clubs Crin*, Editions Ecrin, pp. 108-135
- Thiry M., van Oort F., 1999b - De l'échantillonnage à la spéciation : pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des Rayons-X dans les sites et sols pollués par des métaux. *In: Spéciation des métaux dans les sols. Les cahiers des Clubs Crin*. Editions Ecrin, pp. 96-107.
- Thiry M., van Oort F., Lamy I., Thiesson J., Tabbagh A., Tamtam F., 2010 - Etude d'évaluation du risque de mobilité des métaux dans l'agrosystème contaminé de Pierrelaye-Bessancourt : prospections du site, fonctionnement des sols et tests de lixiviation. Rapport technique No R111125MTHI, Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 169 p.
- Thiry M., van Oort F., Thiesson J., van Vliet-Lanoë B., 2013 - Periglacial morphogenesis in the Paris Basin: insight from geophysical prospection and impacts on the fate soil pollution. *Geomorphology*, 197, 34-44.
- Thompson A., Huber D.M., Guest C.A., Schulze D.G., 2005 - Fungal manganese oxidation in a reduced soil. *Environmental Microbiology*, 7, 1480-1487.
- Védry B., Gousailles M., Affholder M., Lefaux A., Bontoux J., 2001 - From sewage water treatment to wastewater reuse. One century of Paris sewage farms history. *Water Science and Technology*, 43, 101-107.
- Verner J.F., Ramsey M.H., Helios-Rybicka E., Jędrzejczyk B., 1996 - Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland. *Applied Geochemistry*, 11, 11-36.
- Wei C., Wang C., Yang L., 2009 - Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1230-1236.
- Wu S., Zhou S., Li X., 2011 - Determining the anthropogenic contribution of heavy metal accumulations around a typical industrial town: Xushe, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 110, 92-97.
- Žibret G., Šajn R., 2008 - Modelling of atmospheric dispersion of heavy metals in the Celje area, Slovenia. *Journal of Geochemical Exploration*, 97, 29-41.

