



CENTRE DE RECHERCHES ET DE FORMATIONS AGRICOLES POUR L'EST DE LA
BELGIQUE

**SERVICE PUBLIC DE WALLONIE DIRECTION GENERALE
OPERATIONNELLE DE L'AGRICULTURE, DES RESSOURCES
NATURELLES ET DE L'ENVIRONNEMENT**

**Département des Sols et des Déchets
Direction de la Protection des Sols**

Convention d'appui scientifique et technique

VALMO

**Évaluation des risques et bénéfices attendus liés à la
valorisation de matières organiques exogènes sur et dans les
sols.**



Avec le soutien de : Wallonie

Mathieu Steffen

DRAFT FINAL

**En Collaboration avec le Centre Wallon de Recherches
Agronomiques.**

Table des matières

Délivrable 1 : Estimation de la vulnérabilité du système sol-plante de manière spatialisée au niveau d'éléments traces métalliques afin d'orienter l'épandage de matières fertilisantes

1) Introduction	6
1.1. Objectifs de l'indice de vulnérabilité et de sa cartographie	6
1.2. Processus et paramètres affectant la mobilité des ETMs	7
1.3. Paramètres affectant la phytodisponibilité des ETMs	12
2) Matériels et méthodes.....	15
2.1. Description de la méthode de type expert et autres exemples.	15
2.2. Facteur M : Mobilité, caractérisation de la mobilité des ETMs en fonction des conditions de l'environnement	17
2.2.1. Facteur Drainage.....	18
2.2.2. Teneur en carbone organique	21
2.2.3. Facteur texture	23
2.2.4. Le pH et le facteur A	27
2.2.5. Pondérations des facteurs pour l'équation de la mobilité	35
2.3. Facteur C : Type de culture, caractérisation de la phytodisponibilité pour les différents types de culture	35
2.3.1. Cadmium	39
2.3.2. Chrome	49
2.3.3. Cuivre	49
2.3.4. Nickel.....	52
2.3.5. Plomb et le mercure	52
2.3.6. Zinc	53
2.3.7. Le cas particulier des prairies.	53
2.3.8. La source des données pour le facteur C	55
2.3.9. Synthèse des données.	58
3) Facteur P : Pollution, définition des concentrations seuils présentant des risques pour le système sol-plante.....	64
3.1. Cadmium	65
3.2. Chrome	67
3.3. Cuivre	69
3.4. Mercure	71
3.5. Nickel	71
3.6. Plomb	74
3.7. Zinc.....	76
4) Clé d'interprétation	79
5) Résultats	81
5.1. Tableur	81

5.1.1.	Propositions de normes de flux d'ETM à ne pas dépasser en fonction de l'indice de vulnérabilité.....	89
5.2.	Cartes finales par facteurs	91
5.2.1.	Le facteur M-Mobilité et ses sous-facteurs.	91
5.2.2.	Le facteur P-Pollution.....	95
5.2.3.	La menace potentielle : P-Pollution + M-Mobilité.....	100
6)	Discussion	104
6.1.	Analyse de la sensibilité de l'indice de vulnérabilité.....	104
6.2.	Analyse de la sensibilité de l'indice en prenant en compte la cartographie.	104
6.3.	Correspondance de l'indice de vulnérabilité avec d'autres méthodologies.	110
6.4.	Impact de l'indice de vulnérabilité sur la gestion de la fertilisation.	113
6.5.	Critiques de l'indice de vulnérabilité.....	120
7)	Conclusions	122
	Annexe 1 : Spatialisation des données de REQUASUD : le carbone organique et le pH KCl.	123
	Annexe 2 : Facteurs de bioconcentration (concentrations du végétal/concentration du sol) dans différentes expériences en plein champs, compilé par (Termel & Feix, 2005).....	125
	Annexe 3 : Teneurs normales des denrées alimentaires (OFEV).....	127
	Annexe 4 : Effet des apports de matière organiques sur la disponibilité des ETMs.	129
	Annexe 5 : Synthèse des analyses des matières fertilisantes réalisées par l'AFSCA.	130
	Annexe 6 : Synthèse de la base de données de (Hoyer, 2013).....	132
	Délivable 2 : Étude de faisabilité de l'intégration la sensibilité au ruissellement et à l'érosion à l'indice de vulnérabilité.	133
1.	Introduction	133
2.	Etat de la qualité des eaux de surface, des sédiments aux niveaux des ETMs principaux.	134
2.1.	Inventaire géochimique des ressources métallifères de la Wallonie	134
2.1.1.	Comparaison avec les données de CAPASOL II	135
2.1.2.	Résultats de l'Inventaire géochimique	136
2.2.	Etat des eaux de surfaces.	138
2.3.	Érosion et ruissellement, l'importance des flux d'ETMs sur la qualité des eaux de surfaces.	150
2.4.	Pertinence de la prise en compte de l'érosion des sols de l'indice de vulnérabilité et remarques finales	158
	Délivable 3 : Étude de la pertinence de la prise en compte de la migration verticale des ETM et de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères.....	159
1.	Généralités.....	159
1.1.	État de lieux : Valeurs des masses d'eau souterraine du fond géochimique en comparaison des teneurs de fond du sol.	161
1.2.	Synthèse bibliographique de la migration des ETMs suite à des épandages de matières fertilisantes.	165

1.2.1.	Reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un Luvisol sableux soumis à 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes	166
1.2.2.	L'expérience de Sukkariyah (Virginie, USA) : Boues et l'évolution des stocks d'ETM dans le sol à long terme	167
1.2.3.	L'expérience de Richards et al. : L'effet du traitement des boues sur la lixiviation.	170
1.2.4.	Expérience de Toriobio et Romanya, la mobilité en sol à substrat calcaire.	173
1.2.5.	Le rôle des cendres volantes dans l'immobilisation à long terme des métaux.	174
1.2.6.	La thèse de J. Degryse 2003 sur la migration du cadmium et du zinc dans les podzols de Flandre.	177
1.3.	Les modèles empiriques d'absorption, une source d'information pour caractériser la mobilité.	181
1.4.	L'approche par modélisation.	185
1.4.1.	Première approche, la résolution analytique.....	185
1.4.2.	Deuxième approche, la résolution numérique	187
1.5.	Évaluation de la vulnérabilité et des risques des aquifères, pistes de réflexion	190
2.	Conclusions	197
Délivrable 4 : Étude de faisabilité de l'amélioration d'un logiciel d'aide à la décision pour la gestion et le rapportage de la gestion des matières organiques en prenant en compte les apports d'éléments traces métalliques et l'indice de vulnérabilité.....		
1.	Sondage	198
1.1.	Le questionnaire.....	198
1.2.	Les résultats et interprétations	201
2.	Recensement des logiciels existants pour l'aide à la décision pour la gestion de la fertilisation.	204
3.	Fonctionnalités envisageables.	210
4.	L'approche bilan	234
4.1.	Impact des dépôts atmosphériques.....	234
4.2.	Présentation des méthodologies possibles :	241
4.2.1.	Bilan statique très simplifié sans flux sortant	242
4.2.2.	Bilan simplifié d'alterra (Hollande) :	242
4.2.3.	L'exemple Autrichien.	245
4.2.4.	L'exemple Suisse, Réseau d'observation des sols et méthode stochastique d'élaboration du bilan.	245
5.	Conclusion.....	249
Références bibliographiques.....		250
Annexe.....		254
Estimateur de la qualité de l'eau : l'estimation du percentile 90.		254

Liste d'abréviations :

- ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
- As : Arsenic
- BCF ou BAF ou FBC : Facteur de bioconcentration
- bs: en base sèche, en prenant en compte seulement la matière sèche
- CNSW : Carte numérique des sols de Wallonie
- CEAEQ : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
- Cd : Cadmium
- Cr : Chrome
- Cu : Cuivre
- CEA : Capacité d'échange anionique
- CEC : Capacité d'échange cationique
- DER : District de l'espace rural
- DTPA : Acide diéthylèneaminepentaacétique
- EC : Effect concentration
- ECHA : European Chemicals Agency
- EPA : Agence américaine de l'environnement
- ECEC : Capacité d'échange cationique effective
- Eh : Potentiel d'oxydo-réduction
- EMEP : European Monitoring and Evaluation Program
- ET : Éléments traces
- ETM : Éléments traces métalliques
- ECHA : European Chemicals Agency
- i.e. : *id est* (lat), c'est-à-dire
- INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques. (Fr)
- HC5 : Hazardous concentration 5%, concentrations protégeant 95% des organismes étudiées.
- Hg : Mercure
- LOEC: Lowest observed effect concentration.
- MES : matières en suspension
- MOD : Matière organique dissoute
- MOS : Matière organique solide
- MS : Matière sèche
- NABO : Nationale Bodenbeobachtung, observatoire national des sols en Suisse
- Ni : Nickel
- NQE : norme de qualité environnementale pour 33 substances prioritaires
- NOEC : Non observed effect concentration,
- Pb : Plomb
- PNOEC : Predicted no observed effect concentration
- pKa:- $\log_{10}$ de la constante d'acidité
- ppm : Partie par million, par exemple mg/kg
- Osec : Ordonnance sur les substances étrangères et les composants (Suisse)
- Osol : Ordonnance sur les atteintes portées aux sols (Suisse)
- R.G.A : Ray grass anglais
- RCR : Risk Characterisation Ratio
- T.B. : Trèfle blanc
- T.H. : titre hydrométrique ($^{\circ}\text{Fh} = \text{mg/l CaCO}_3$)
- WISE : World Inventory of soil emission potential, base de données sol de 10253 profils.
- Zn: Zinc

Lexique¹ :

- **Absorption** : incorporation d'une molécule ou d'un matériau dans la totalité de son volume.
- **Adsorption = sorption** : fixation réversible de particules, molécules ou ions sur les surfaces constituant le complexe d'échange.
- **Advection** : Transport du contaminant dissous à la même vitesse que l'eau
- **Bioturbation** : Phénomène de transfert d'éléments nutritifs ou chimiques par des êtres vivants au sein d'un compartiment d'un écosystème ou entre différents compartiments.
- **Chélation** : Complexation d'un ion ou d'un atome métallique par un ligand, conduisant à un chélate.

¹ D. Baize 2004, Petit lexique de pédologie, Larrouse (web)

- **Coprécipitation** : Action chimique par laquelle une molécule en solution se sépare de son solvant en présence d'un autre composé.
- **Dispersion mécanique** : Variations de la vitesse de transfert des contaminants liées aux hétérogénéités du sol (différence de longueurs de chemins à travers les pores, différences de diamètres des pores)
- **Écoulement hypodermique** : Écoulement comprenant la contribution des horizons de surface partiellement ou totalement saturé en eau ou celle des nappes perchées temporairement au-dessus des horizons argileux. Ces éléments de subsurface ont une capacité de vidange plus lente que l'écoulement superficiel, mais plus rapide que l'écoulement différé des nappes profondes.
- **Fond géopédochimique naturel** : Teneur dans le sol résultant des processus d'héritage (roche-mère), de migration et du cycle bio-géochimique.
- **Hystérèse** : état d'un système dont les propriétés dépendent de son évolution dans le temps et pas uniquement des propriétés décrivant le système au moment donné.
- **Incorporation** : Processus d'agrégation de l'ETM dans la structure minérale donnant une faible mobilité.
- **Krigeage** : Technique d'interpolation spatiale, sans biais, minimisant la variance d'estimation telle que calculée à l'aide du variogramme.
- **Lessivage en surface** : Flux lié à l'entraînement des contaminants sur des particules solides minérales ou organiques
- **Lessivage** : Migration verticale sans prise en compte du processus (migration avec les argiles,...)
- **Lixiviation** : Migration verticale lié à la mise en solution d'un soluté.
- **LOEC** : Concentration minimale pour laquelle un effet significatif a été observé.
- **Migration d'argile ou de limon dans les sols** : Processus de pédogénèse aboutissant à la différenciation d'un horizon d'accumulation plus argileux que la roche mère et que les horizons supérieurs.
- **Migration horizontale** : Mouvement de l'eau, des sédiments et des contaminants via l'érosion ou le ruissellement.
- **Migration verticale** : Mouvement de l'eau, des sédiments (migration des argiles) et des contaminants par le mouvement de l'eau vers le bas.
- **Mobilité** : Aptitude d'un élément à passer dans des compartiments où il est des moins en moins énergétiquement retenu.
- **Néoformation** : Processus de formation d'un minéral qui n'existait pas initialement dans le sol ou dans le matériau parental.
- **NOEC** : Concentration déduite à partir du LOEC ou de EC faibles. Concentrations minimales pour laquelle aucun effet significatif n'a été observé. $NOEC < LOEC$
- **Oxy-Hydroxyde** : Terme général englobant les oxydes et les hydroxydes d'Al, de fer et de Mn hydratée ou non qui sont associés entre eux avec des degrés d'oxydation divers.
- **Phytosidérophore** : Ligand organique de la famille des acides aminés qui est susceptible de complexer le fer. Ce processus, accru lors de carences en fer, a uniquement été visible pour l'instant sur les graminées.
- **Phytométallophores** : Ligand organique de la famille des acides aminés qui est susceptible de complexer divers éléments métalliques.
- **Rendement en sédiment (sediment yield)** : Part des sédiments issus de l'érosion d'un bassin versant qui parvient à un exutoire exprimé en T/ha.
- **Spéciation** : Définition de la forme chimique dans laquelle se trouve un élément ou la phase porteuse à laquelle il est lié (forme ionique, association physique,...). Ces formes peuvent être issues d'un état d'équilibre ou d'une dynamique.

Délivrable 1 : Estimation de la vulnérabilité du système sol-plante de manière spatialisée au niveau d'éléments traces métalliques afin d'orienter l'épandage de matières fertilisantes

1) Introduction

Le sol est une matrice complexe composée de minéraux, de matières organiques, d'eau, d'une phase gazeuse. Il constitue un habitat hétérogène tant sur le plan vertical qu'horizontal. Il représente un support et une source d'éléments nutritifs pour la végétation, la microflore (bactéries, champignons, etc.) et la microfaune (invertébrés, etc.). De plus, il est le lieu de décomposition de la matière organique et du recyclage des éléments nutritifs.

L'accumulation des éléments traces métalliques (ETM) additionnée à leurs présences naturelles peuvent avoir des conséquences négatives à long terme sur les différentes fonctions du sol et du système sol-plante (Pereira, 2006) :

- une augmentation des teneurs en ETM dans le sol peut impliquer un prélèvement accru de ces éléments par les plantes cultivées et le bétail. En fonction de la toxicité et de la mobilité rencontrées, le sol ne pourra plus produire des aliments de qualité suffisante pour satisfaire aux normes de santé publique [réglementation de la commission (CE) No 629/2008 du 2 juillet 2008, mettant à jour la Réglementation (CE) N° 1881/2006 fixant des niveaux maximaux pour certains contaminants dans les produits alimentaires et directive 2002/32/CE du Parlement Européen et du Conseil Européen du 7 mai 2002 sur les substances indésirables dans les aliments pour animaux];
- si les concentrations en ETM deviennent trop élevées, la fertilité même du sol peut être compromise en raison de la toxicité des éléments pour les plantes, la faune et les microorganismes du sol;
- des teneurs élevées en ETM dans les sols peuvent dans certaines conditions migrer verticalement (par infiltration) ou à la surface par érosion et ruissellement. Ces flux peuvent causer une dégradation des milieux aquatiques et réduire la qualité des eaux (délivrable 2).
- des teneurs élevées en ETM peuvent provoquer un ralentissement de l'activité des microorganismes du sol ou inhiber certains mécanismes enzymatiques, ces derniers jouant un rôle important dans le recyclage biogéochimique des éléments nutritifs et dans la dégradation des micropolluants organiques.

Des outils doivent être mis au point afin d'estimer la **vulnérabilité du milieu récepteur**. Ces outils doivent permettre de réduire les risques à long terme. D'autres conventions de recherche se sont attachées aux concentrations existantes dans les sols (CAPASOL I et II) et aux flux d'origine agricole (CONTASOL).

1.1. Objectifs de l'indice de vulnérabilité et de sa cartographie

La cartographie et le calcul de la vulnérabilité du système sol-plante ont pour but d'améliorer la gestion de matières fertilisantes dans des sols présentant un risque pour l'environnement au niveau des éléments traces métalliques. L'épandage de matières fertilisantes peut augmenter de manière lente les quantités d'éléments traces métallique dans le sol. Légalement, l'aptitude à épandre des

matières ne prend pas en compte la vulnérabilité du sol à l'exception des boues de stations d'épuration. Pour ce cas particulier, les concentrations en éléments totaux² en ETMs pour les sols et le critère pH_{eau} sont évaluées.

L'indice peut être soit consulté sous forme de cartes ou calculé à l'aide de l'analyse de sol via un tableur mis à disposition sur internet. L'indice de vulnérabilité donne en fonction de la mobilité attendue des ETMs dans le sol et de leurs quantités, une indication de la vulnérabilité envers ces pollutions. La toxicité des métaux étant fortement dépendante des conditions environnementales, elles sont prises en compte par des paramètres clés. L'office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage de Suisse a créé une méthodologie pour l'évaluation de la menace des sols pollués (Mailänder & Hämmann, 2005). Cette méthodologie est prise comme base et est réadaptée. Cette démarche doit avoir un caractère évolutif en fonction de l'avancée des connaissances. Cet indice ne va pas évaluer les risques de manière quantitative (probabilité) mais décrire la vulnérabilité du milieu récepteur de manière qualitative. Il peut être vu comme un référentiel d'interprétation simple (côte sur 20) des risques liés aux ETMs.

Certaines pratiques agricoles peuvent diminuer les risques de transfert et d'enrichissement des sols en ETMs. Pour certains parcellaires, il serait nécessaire d'épandre les matières fertilisantes contenant beaucoup d'ETMs en prenant en compte la vulnérabilité des différentes parcelles. En fonction de la vulnérabilité, des valeurs limites de flux maximaux d'ETM peuvent être proposées. Ces valeurs limites d'apport sont décroissantes en fonction des indices calculées. En fonction des flux d'ETMs appliqué au sol et de sa vulnérabilité, il peut être proposé des fréquences d'échantillonnage du sol $\pm$ rapprochées.

La cartographie donne également une indication pour l'agence fédérale pour la sécurité de la chaîne alimentaire (AFSCA) des zones où l'échantillonnage peut être conduit préférentiellement pour les ETMs.

Cet indice pourra être intégré dans des outils d'aide à la décision, des logiciels de fertilisation. Des études plus spécifiques peuvent compléter à l'échelle locale la disponibilité des éléments traces métalliques et les risques qu'ils représentent. Pour les sites fortement contaminés, une gestion différenciée selon les usages des terres est une solution plus pertinente.

1.2. Processus et paramètres affectant la mobilité des ETMs.

De nombreux paramètres vont influencer la mobilité de l'élément chimique étudié. Citons notamment d'après Fairbrother *et al.* (2007) :

- les conditions de l'environnement (pH, texture, humidité, potentiel redox, teneurs en matières organiques, capacités d'échange cationique et anionique [CEC et CEA], présence de carbonates, teneurs en fer, manganèse, type de cultures)
- la spéciation (fonction de l'environnement)
- la présence de composés organométalliques
- la matrice dans laquelle se trouve le métal (Compost $\neq$ Boues chaulées)
- taille des particules de la matière

Une augmentation de la mobilité peut entraîner une augmentation de la vulnérabilité intrinsèque du sol et des risques associés.

² L'extraction à l'eau régale est considérée comme une extraction pseudo-totale. Par simplification de langage, nous parlons de concentrations totales.

Les éléments inorganiques ne se dégradent pas. Ils ont la faculté de changer de formes (spéciation) et de se lier à différentes particules minérales ou molécules organiques (Figure 1). Les sources d'ETM dans le système sol plantes ont plusieurs origines : les dépôts atmosphériques, les pollutions ponctuelles issues des activités humaines, d'origine géochimique issues de l'altération des minéraux et provenant des activités agricoles (matières organiques exogènes, engrais de ferme, fertilisants minéraux, pesticides,...).

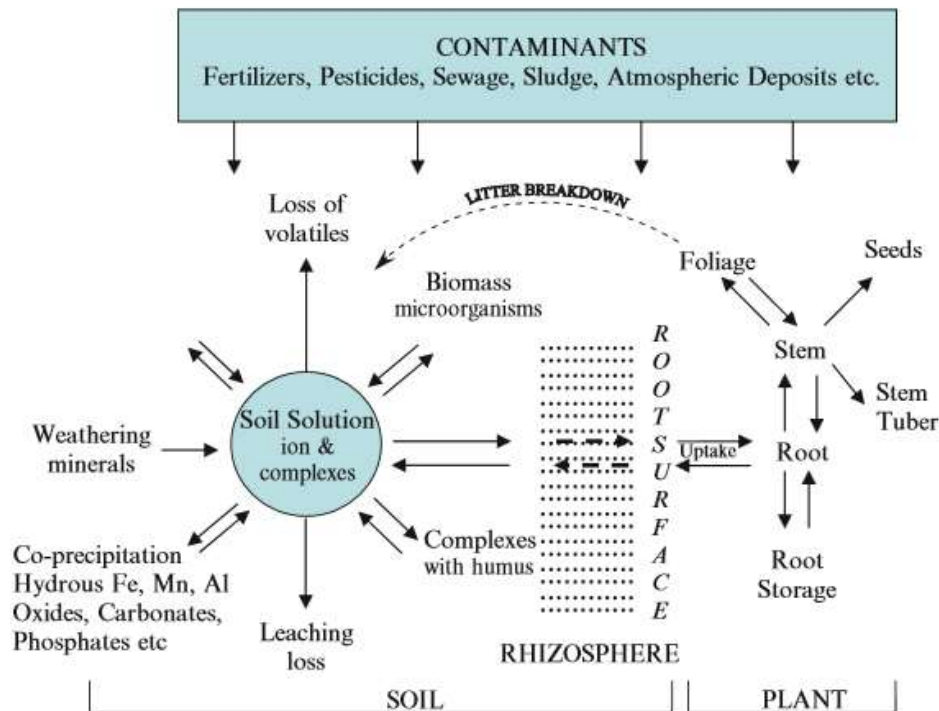


Figure 1 : Dynamique des métaux dans le système solide/solution au sein du sol d'après (Gandois, 2009).

Le pH avec les conditions d'oxydo-réduction sont deux facteurs majeurs qui déterminent la spéciation des ETMs dans le sol. Le pH est souvent considéré comme le paramètre environnemental clé (Fairbrother *et al.*, 2007). Il est pris en compte dans de nombreux processus biogéochimiques, comme la dissolution/précipitation, la complexation, les réactions d'acide-base, la sorption, les équations redox ainsi que dans l'activité biologique. L'augmentation du pH conduit à une augmentation du nombre de charges négatives et à la diminution concomitante des charges positives. La complexation avec des ligands organiques et minéraux peut conduire à des complexes solubles (augmentant la biodisponibilité) ou insoluble (la réduisant). L'augmentation du pH et la présence de fonctions carboxyle, phénols, alcools, carbonyle dans les molécules organiques dissociables augmentent l'affinité des ligands pour les ions métalliques (Kunhikrishnan *et al.*, 2012).

Les échanges ioniques régissant une bonne partie des processus de sorptions sont dépendants de la charge des différents constituants du sol. La charge globale des constituants du sol est généralement négative. Chez les phyllosilicates, l'origine de charges électriques est double:

- 1) les charges non sensibles aux variations de pH sont dues à des substitutions isomorphiques d'un cation par un autre de même coordinence mais de valence inférieure.
- 2) les charges variables dues à la déprotonation des groupements Al-OH en bordure du minéral. La déprotonation génère une charge négative susceptible d'être compensée par des cations échangeables.

Les ETM fixés aux phyllosilicates peuvent être inclus dans le réseau silicaté. Dès lors, ces ETMs sont très peu disponibles. Les matières organiques du sol ne sont constituées que de charges

dépendantes du pH. Les groupes carboxyliques (Humus-COOH) se dissocient dans une large gamme de pH 2 à 8 tandis que les groupements Humus-OH se dissocient de pH 7 à 11. Cela génère une augmentation quasi-linéaire de la charge négative de pH 3 à 10 (Young, 2013).

En sol calcaire, les carbonates de calcium et de magnésium sont des constituants majeurs intervenant dans la fixation des ETMs soit par adsorption, par précipitation d'hydroxyde ou de carbonate ou par insertion dans le réseau cristallin de CaCO_3 . Les sols à charge ou à substrat calcaire ou crayeux représentent 3,4% du parcellaire agricole wallon, majoritairement dans le Condroz et la Famenne. Un sol à substrat ou à charge calcaire n'implique pas nécessairement une grande quantité de calcium dans la terre fine. Les bases associées aux ions Mg et Ca jouent un rôle tampon au niveau du pH.

Différentes phases porteuses sont représentées dans la Figure 2 avec leurs mobilités attendues (Juste, 1995).

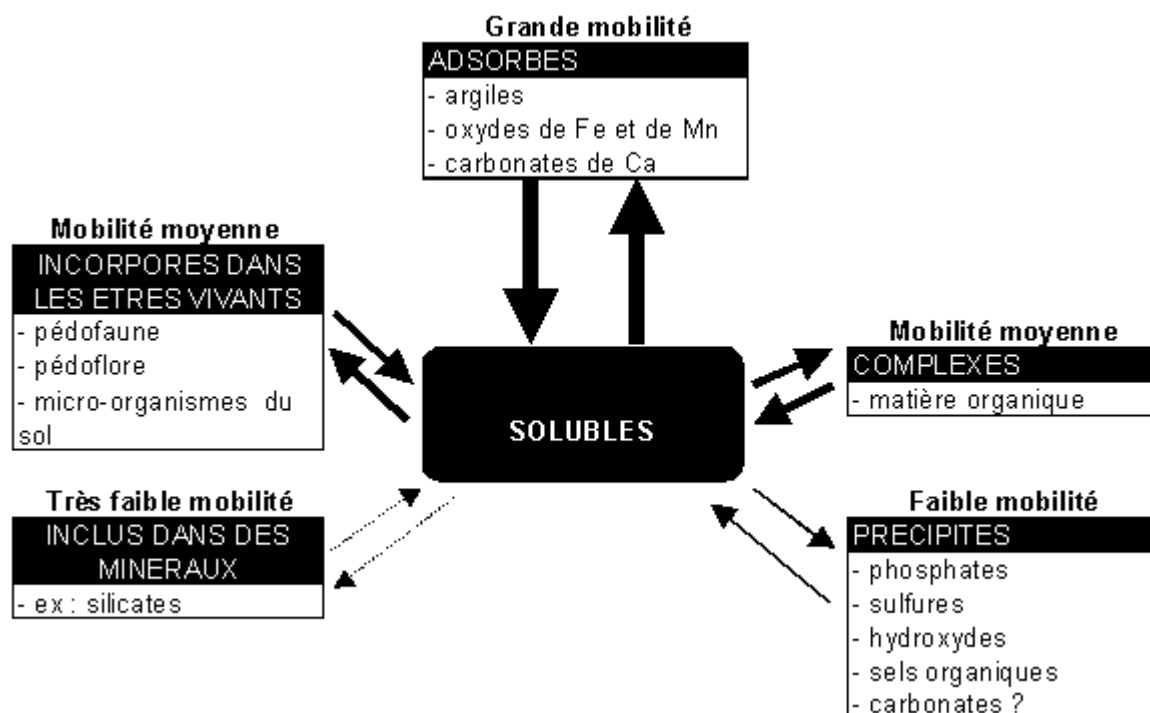


Figure 2 : Localisations des ETMs dans les sols et leurs mobilités attendues sur les différentes phases porteuses (Juste, 1995)

Les migrations des ETMs sont possibles sous forme soluble, colloïdale, particulière par transport avec l'eau ou par érosion. Les quantités d'ions libres décrivent souvent bien la biodisponibilité des ETMs. Les ions d'ETMs peuvent s'absorber sur la matière organique, les oxyhydroxydes, les minéraux amorphes et les phyllosilicates. Sous forme de complexes, il est à distinguer les éléments directement liés aux groupements fonctionnels et ceux où des molécules d'eau se sont intercalées (Park *et al.*, 2011). En solution, les ions libres, peuvent être associé avec des ligands organiques et inorganiques ou liés à des colloïdes minéraux. Les différences de sélectivités observées pour la formation de complexes peuvent s'expliquer en partie par la polarisation, les conditions d'hydratations,... Selon la capacité à se polariser et l'énergie d'hydratation, la sélectivité pour former des complexes organiques pour les métaux divalents est $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Zn} \sim \text{Ni} > \text{Cu}$ selon Landner (2005).

La réaction de complexation a différents effets (Violante & Pigna, 2008):

- 1) l'ion métallique ne peut plus se précipiter.
- 2) les agents de complexation peuvent jouer le rôle de barrière pour la solution du sol.
- 3) la toxicité peut être réduite.

La constante de stabilité des ETMs avec les acides humiques augmentent quand le pH augmente et la force ionique diminue. Les cations peuvent être selon Jackson (1998) classés en 4 catégories. Les premiers Fe, Al et Pb sont complexés quasi totalement à des substances liées aux minéraux. Le Cr et Cu qui sont également fortement complexés mais à des substances qui sont liées plus lâchement aux surfaces des minéraux. Le troisième groupe comprend des cations (Ni, Co, Cd) qui forment des complexes plus faibles. Le quatrième groupe est composé d'ions où il n'y a pas de preuve de la formation de complexe. Le mercure se démarque des autres ETMs car il a tendance à former des liaisons covalentes très stables plutôt que des liaisons ioniques. Les activités des ions dans la solution du sol sont généralement plus contrôlées par les processus de sorption que de précipitations. Les réactions d'acide-base peuvent se dérouler dans la solution du sol (Colinet, 2003). Selon le constante de dissociation ($pK_a = -\log K_a$) :

$$pK_a = \frac{-\log [(MOH)^{(x-1)} + (H^+)]}{[M^{x+}]}$$

Le métal aura tendance à se présenter sous forme de cation si le $pH < pK_a$ et d'hydroxyde si le $pH > pK_a$.

Les anions sont peu retenus par le sol, dès lors les réactions de précipitation déterminent souvent la mobilité de ces ions. Au moins le produit de solubilité est importante, au plus la mobilité attendue est importante. La Figure 3 présente de manière conceptuelle certains mécanismes entre les ETMs et les minéraux.

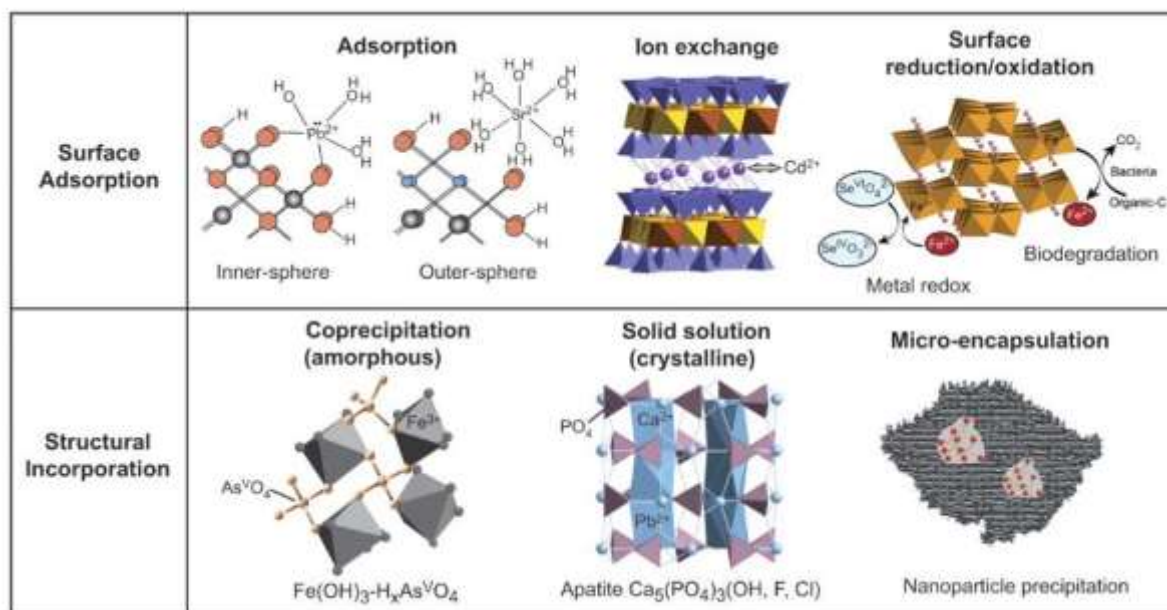


Figure 3 : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption et d'incorporation au sein des minéraux du sol dans Yuan et al. (2013) de O'Day et Vlassopoulos (2010).

Le Tableau 1 donne l'affinité relative des ETMs avec différentes phases porteuses et en relation avec différents processus. De manière relative, il est à remarquer que le Cd est souvent l'élément ayant le moins d'affinité avec les différents constituants. Le Pb et le mercure sont fortement liés aux matières organiques du sol. Les molécules organiques dissoutes se lient facilement avec le cuivre. Le Zn aurait plus tendance à se fixer aux constituants minéraux qu'organiques.

Tableau 1 : Affinité relative des ETMs avec les différentes phases porteuses et en relation avec différents processus (MOS : matière organique solide, MOD matière organique dissoute) tiré de Colinet (2003)

Processus	Affinités spécifiques
- échange cationique	Pas de spécificité
- adsorption spécifique	
+ Fe - MnOOH [1]	Hg > Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Cd
+ -COOH [2]	Cu > Fe = Al > Co > Zn
- co-précipitation [1]	
+ FeOOH	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
+ MnOOH	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
+ CaCO ₃	V, Mn, Fe, Co, Cd
+ argiles	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe
Constituants	Affinités spécifiques
- phyllosilicates <i>s.l.</i> [3]	Zn >> Ni > Cd
- kaolinite [1]	Pb > Cu > Zn = Cd > Ni
- illite [1]	Pb > Cu > Zn > Cd
- smectite, vermiculite [1]	Zn > Mn > Cd > Hg
- FeOOH [1, 3, 6]	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co ou Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd
- MOS [1, 3, 7, 8, 9]	Pb > Hg > Ni > Cu > Cd > Zn
- MOD [2, 4, 6]	Cu >> Co > Zn > Cd

[1]: ALLOWAY, 1990; [2]: CHAIGNON, 2001; [3] TILLER *et al.*, 1984a et b; [4] HODGSON *et al.*, 1965; [5] VAN RIEMSDIJK *et al.*, 1997; [6] NEUBAUER *et al.*, 2002; [7] RANDLE *et al.*, 1995; [8] MORERA *et al.*, 2001; [9] FAGERIA *et al.*, 2002.

MOS: Matière Organique du Sol; MOD: Matière Organique Dissoute.

L'ordre d'affinité pour les matières organiques est légèrement différent selon les auteurs Adriano (2001) et Park *et al.* (2011) est : $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{As (V)} > \text{As (III)}$.

Les méthodes d'investigation de l'affinité des matières organiques sont de plusieurs types :

- avec l'utilisation d'extraits de plus en plus fort;
- ou par comparaison avec les teneurs observées dans les végétaux pour une teneur dans les sols donnés.

Lors de l'établissement de ces comparaisons, il est nécessaire que les autres facteurs contrôlant la mobilité ne varient pas de trop.

L'étude de la distribution verticale par extraction sélective des ETMs en relation avec les quantités et la nature des ETMs sont aussi riches en enseignement mais l'interprétation des résultats garde une certaine subjectivité. Il est difficile de mettre en évidence par ces méthodes les processus prépondérants dans la caractérisation de la mobilité (Staunton, 2002).

Le sol est un milieu en perpétuelle évolution. En plus de l'incorporation des ETMs dans certains êtres vivants du sol, les processus microbiens peuvent altérer certaines phases porteuses. En conditions anaérobiques, les bactéries ferriréductrices agissent à des potentiels redox très faibles (Figure 4).

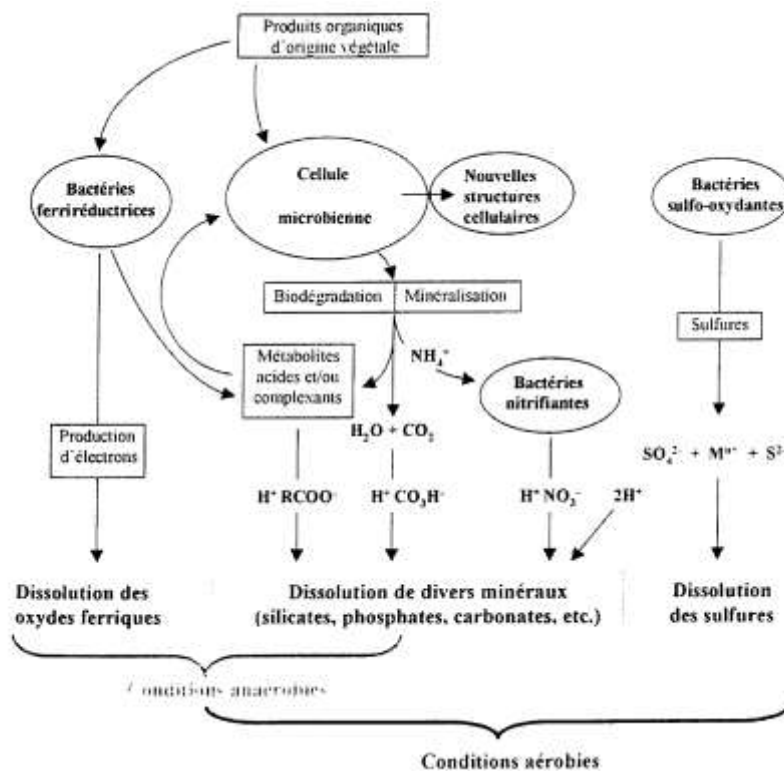


Figure 4 : Principales altérations des phases porteuses des ETM suite à des processus microbiens en condition anaérobique et aérobie (Berthelin, 1998)

Pour résumer, la mobilité des ETMs est fonction de nombreux processus biogéochimiques où les généralisations sont difficiles. Les nombreux constituants du sol et la variabilité de leurs propriétés sont autant de sources de variations. Il est important de bien connaître la nature des sols étudiés afin d'y comprendre les processus en jeu. Certains facteurs comme le pH, la capacité d'échange cationique effective, la teneur de carbone organique, la texture du sol permettent d'estimer cette mobilité.

1.3. Paramètres affectant la phytodisponibilité des ETMs

L'exposition des végétaux aux ETMs emprunte essentiellement 2 voies (Cambier *et al.*, 2009) :

- la voie atmosphérique, incluant les dépôts de particules et d'espèces dissoutes sur les parties aériennes des plantes, et des échanges gazeux pour certains éléments tels que Hg, As, Se.
- et la voie racinaire.

La phytodisponibilité représente la quantité d'ETMs qui peut être transférée dans la plante durant son développement. La plante est un bon révélateur de la biodisponibilité réelle d'un élément car elle intègre l'effet de tous les facteurs qui la déterminent.

La Figure 5 schématise le prélèvement et le transport des ETM dans les plantes. L'élément présent dans le sol est souvent majoritairement fixé à la phase solide. Une partie est dissoute ou redevient disponible dans la solution du sol en fonction des conditions de l'environnement. La plante prélève essentiellement l'élément sous forme ionique. Il a été démontré que les métaux peuvent être prélevés sous formes chélatés ou impliquant les ions chlorures (E. Smolders & McLaughlin, 1996). Le transport dans les cellules racinaires se fait par des $\pm$ voies spécifiques symplasmiques (à travers la membrane plasmique) ou apoplasmique (à l'extérieur de cette membrane) et $\pm$ régulées. Une fois que l'élément atteint le xylème, le transport vers les tissus aériens du végétal peut être effectué par la sève brute (ADEME. & APCA., 2005).

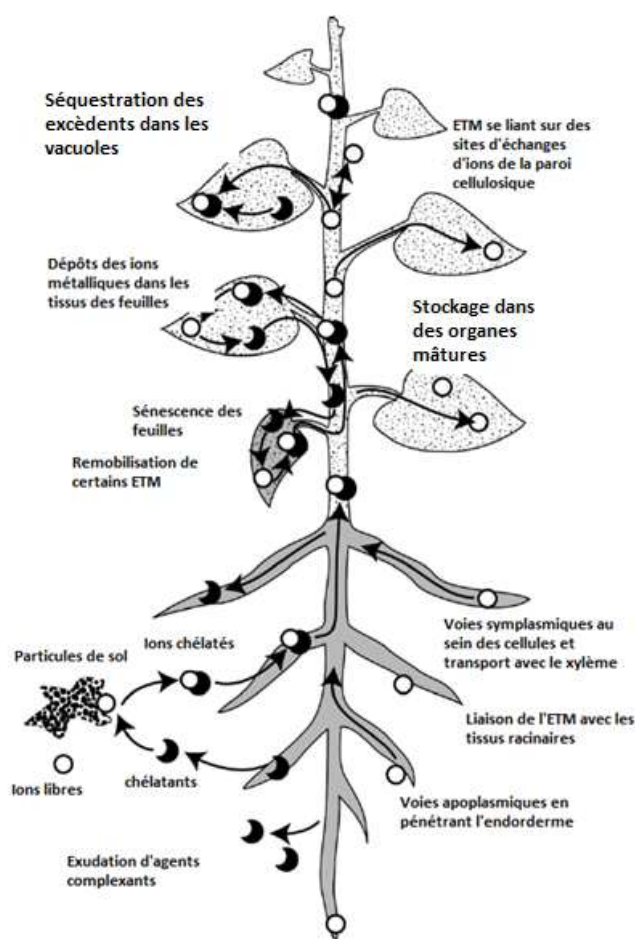


Figure 5 : Schéma du prélèvement des ETMs et descriptions des différentes voies de translocation dans les plantes

La plante peut modifier l'offre du sol, notamment par exsudations racinaires. Le Cd sera souvent pris pour exemple de par la meilleure connaissance des processus s'y référant et du risque de transfert vers les aliments. Sous des conditions de carences nutritionnelles, les plantes sont plus enclines à produire ces phytométallophores. Les exsudats racinaires incluent l'ensemble des substances libérées par les racines dans le sol (Rovira, 1969), c'est-à-dire les ions (H_3O^+ , OH^- , HCO_3^-), les gaz (CO_2 , O_2 , C_2H_4), les composés organiques solubles (acides organiques, phénols, acides aminés, sucres), et les matières organiques particulières (mucilages, résidus cellulaires) (Rovira et al., 1979 ; Dakora et Phillips, 2002). Les processus d'exsudation racinaire sont donc nombreux. Les principaux processus connus susceptibles de modifier la disponibilité du Cd sont : (1) l'acidification de la solution par efflux de protons par les racines, (2) l'efflux de composés réducteurs, (3) la libération d'acides organiques simples capables de modifier à la fois le pH du milieu mais également de complexer le métal, (4) la libération de phytosidérophores ou autres phytométallophores, et enfin par voie indirecte (5) le prélèvement des éléments de la solution du sol.

L'excrétion de H_3O^+ ou de HCO_3^- par les racines compense l'absorption des ions et maintient l'électroneutralité dans la cellule (Marschner, 1995). Ceci est la principale cause des modifications du pH rhizosphérique. L'apport d'azote ammoniacal, dont l'absorption est compensée par l'excrétion de protons, peut ainsi entraîner une augmentation de l'absorption de Cd par rapport à l'apport de nitrates (Marschner et Römhild, 1983 ; Wu, 1989).

Il est à noter que les feuilles peuvent également prélever des ETMs (par exemple : application foliaire de cuivre).

La biodisponibilité des métaux est fortement liée à leur mobilité dans le sol même si d'autres paramètres, spécifiques au végétal, interviennent comme par exemple : l'espèce, la variété végétale

considérée, l'organe et de l'âge de la plante. En règle générale, on observe souvent les tendances suivantes (ADEME., 2013) :

- Espèces : pour le **cadmium** par exemple, les concentrations dans les parties comestibles se classent par ordre décroissant : (épinard, laitues) > carotte > (pêche, pomme) ;
- Variété : au sein d'une même espèce, les concentrations dans les plantes peuvent varier selon la variété. Pour la laitue par exemple, par ordre décroissant : Summer Bibb > Belmay > Romaine ;
- Organe : dans la plante les métaux se stockent dans les différents organes comme suit : concentrations en métaux décroissantes : racines > tiges > feuilles > graines > fruits et tubercules
- Âge (stade phénologique) : en général, les concentrations en éléments traces sont plus fortes dans les jeunes pousses, bien que certains organes mûres peuvent accumuler des ETMs.

De manière légale et au niveau de l'appréciation du risque, ce sont les concentrations en ETM qui prévalent. Les prélèvements (utile pour évaluer le potentiel de phytoremédiation) et les concentrations ne sont pas toujours corrélées, en cause une dilution des ETM liée à la croissance de la plante. Dès lors, il n'est pas rare de voir des fonctions de pédotransfert qui prédisent les concentrations en ETM en prenant en compte la productivité.

Les biodisponibilités par espèces végétales sont détaillées au point 2.3.

Les facteurs de bioconcentrations (BCF [En] aussi sous les acronymes FBC [Fr] et BAF [NI]) sont des relations entre les concentrations dans une composante de l'environnement (par exemple le sol) et l'organisme étudié.

$$BCF = \frac{Teneur_{organisme}}{Teneur_{sol}}$$

Les valeurs reportées dans les sources bibliographiques pour ces BCF peuvent être très variables. Ces coefficients sont parfois exprimés sous la forme de fourchettes qui peuvent couvrir plusieurs ordres de grandeur. La profondeur d'échantillonnage du sol peut fortement influencer les teneurs mesurées. L'analyse de terre est souvent effectuée de 0-20 cm bien que des échantillonnages par horizon peuvent aussi être effectués.

L'indice de transfert (transportation index) est le quotient des concentrations dans les parties racinaires et dans les parties aériennes. Il indique où les ETMs se localisent préférentiellement.

Les concentrations en ETMs dans les végétaux sont difficiles à prédire uniquement à partir des concentrations totales dans le sol. Différentes stratégies peuvent être employées :

- des équations de régression multiple, appelé équations de pédotransfert, entre les quantités **totales** d'ETM du sol, des paramètres environnementaux afin de prédire les quantités totales d'ETM dans la plante;
- des équations de régression multiple, appelé équation de pédotransfert, entre les quantités **labiles** d'ETM du sol, des paramètres environnementaux afin de prédire les quantités totales d'ETM dans la plante;
- des modèles plus mécanistes.

2) Matériels et méthodes

Dans cette partie, la méthodologie va être décrite. Les bases scientifiques pour son élaboration seront en parallèle présentées.

Cette méthodologie qualitative est basée sur des critères et données facilement disponibles. Le poids de différents critères est fonction de leurs importances et des incertitudes liées à leurs définitions.

2.1. Description de la méthode de type expert et autres exemples.

La méthodologie de l'indice de vulnérabilité comprend la définition de 3 facteurs (pollution, mobilité, type de culture) dont la somme forme un indice spécifique pour un élément m.

$$I_m = P_m + M_m + C_m$$

- I indice de **vulnérabilité** pour l'élément trace métallique m
- P facteur **pollution** (entre 0 et 12 points) pour l'élément trace métallique m
- M facteur **mobilité** (entre 0 et 6 points) pour l'élément trace métallique m
- C facteur **type de culture** (entre 0 et 2 points) pour l'élément trace métallique m

L'indice de vulnérabilité global est défini comme la moyenne des indices particuliers.

$$I_g = \frac{\sum_i^n I_m}{n}$$

L'indépendance présumée des facteurs permet d'afficher des cartes et graphes par facteur. Elle n'est pas observée en réalité. La Figure 6 synthétise la méthode employée.

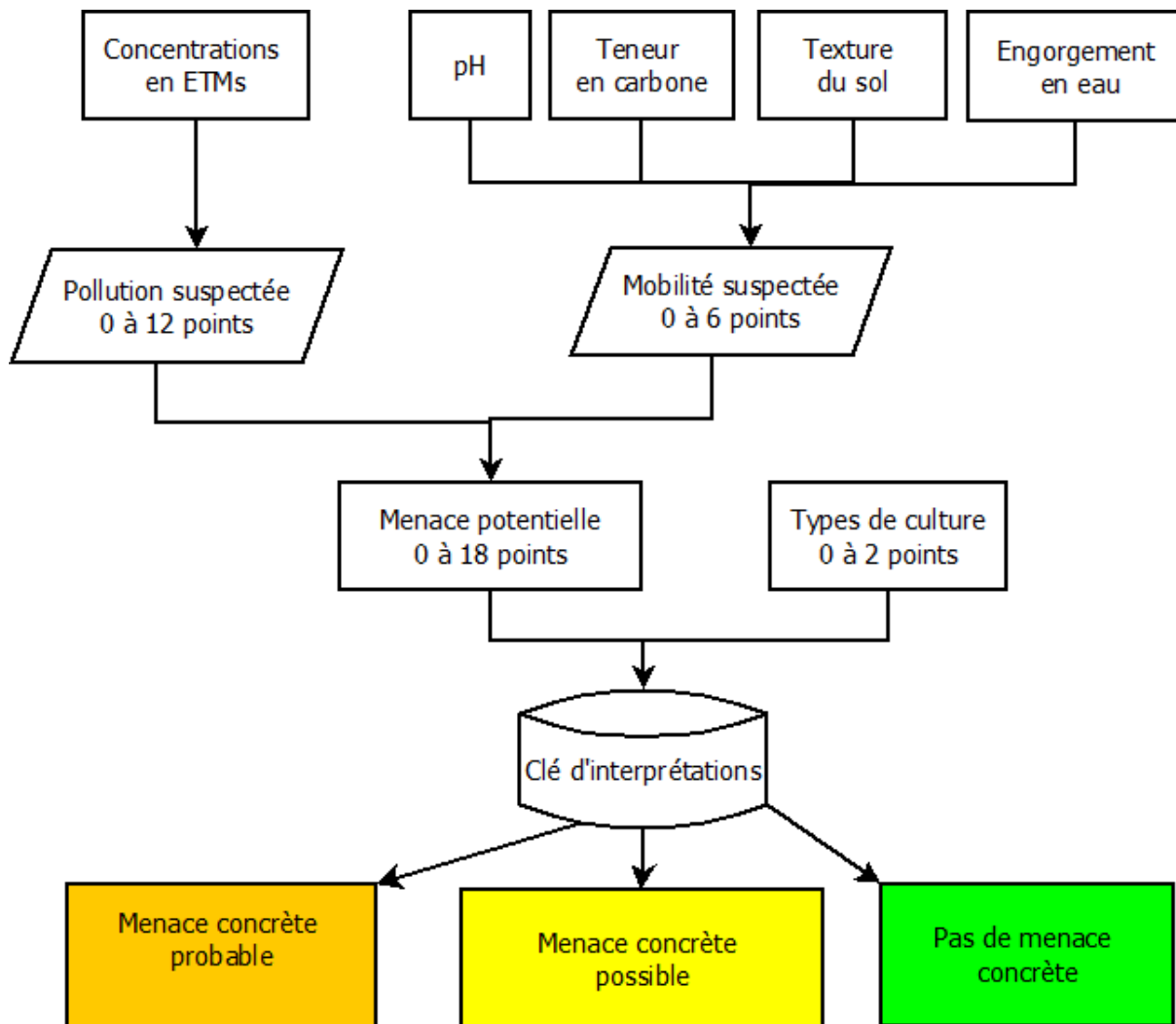


Figure 6 : Diagramme synthétique de la méthodologie

Plusieurs variantes de méthodologies sont envisageables. La vulnérabilité pourrait s'exprimer :

$$I_m = P_m(M_m, C_m) \text{ ou bien } I_m = P_m(M_m(C_m))$$

Ces options stipulent que la valeur limite du sol à ne pas dépasser est fonction de la mobilité dans le sol ou la plante. Des limites mobiles (géographiquement et dans le temps) sont privilégiées par les chercheurs mais sont difficiles à mettre en œuvre en pratique.

Pour les paramètres continus dans Passuello (2011) et Mailänder et Hämmann (2005), la fonction d'utilité est définie entre deux bornes entre lesquelles le facteur varie linéairement. Ce type de fonction sera repris dans le calcul de la vulnérabilité (Figure 7).

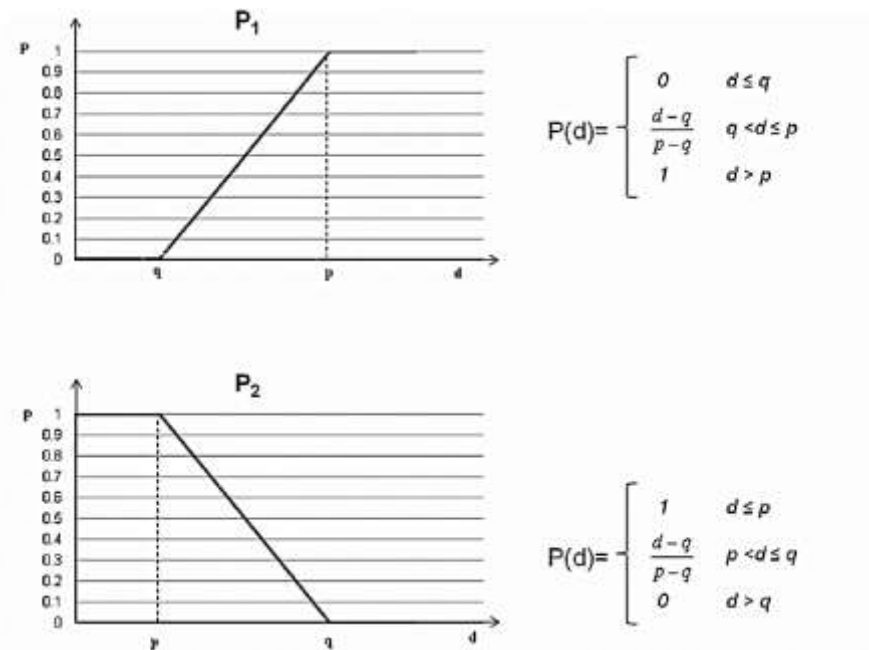


Figure 7 : Formulation des paramètres continus dans (Passuello, 2011) adapté de (Dyer, 2005)

2.2. Facteur M : Mobilité, caractérisation de la mobilité des ETMs en fonction des conditions de l'environnement

Le facteur mobilité pour un ETM m est défini selon :

$$M_m = p_m A_m + q_m Ca + r_m D + s_m T$$

Avec T : facteur texture ; A : facteur du statut acido-basique du sol ; Ca : Facteur « teneur en carbone organique » et D : facteur de drainage; p, q, r, s : coefficients pondérant l'importance de chaque facteur.

L'ensemble des sous-facteurs sont exprimés sur 6 points. En fonction de la pondération (p, q, r, s), la mobilité a une valeur différente par ETM car la sensibilité et l'importance des sous-facteurs est propre à chaque élément.

Bien que les facteurs sont additionnés comme s'ils étaient indépendants. Dans la réalité, ils sont souvent corrélés. EPA-US (2003) propose un tableau d'analyse qualitative de la biodisponibilité des ETMs selon que ce soit des cations ou des anions (Tableau 2). L'arsenic, le chrome, le sélénium, le vanadium sont des ETMs pouvant être présent sous forme d'anions (EPA-US, 2003).

Tableau 2 : Biodisponibilité des ETMs présents dans les sols naturels envers les invertébrés du sol et les plantes (4 pour très élevée, 3 pour élevée, 2 pour moyenne, 1 pour faible, 0 pour très faible) d'après (EPA-US, 2003).

Cations	<1%C _{org}	1<%C _{org} <3	%C _{org} >3
<5.5	4	3	2
7≥pH≥5.5	3	2	1
pH>7	2	1	0
Anions	<1%C _{org}	1<%C _{org} <3	%C _{org} >3
<5.5	2	1	0
7≥pH≥5.5	3	2	1
pH>7	4	3	2

2.2.1. Facteur Drainage

Le facteur drainage prend en compte la modification de la spéciation des ETMs suite aux variations de potentiel Redox, cette dernière peut modifier la mobilité et la toxicité des ETMs. La mobilité est décrite dans le Tableau 3 pour l'espèce ou les espèces les plus souvent rencontrées.

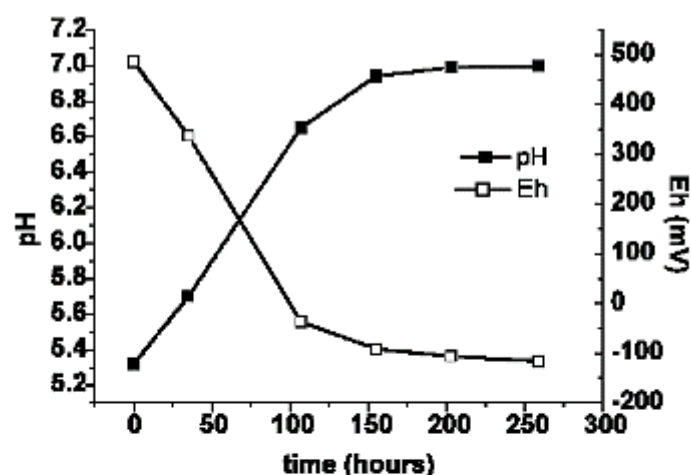
Tableau 3 : Influence relative du pH et du potentiel Redox sur la mobilité de différents éléments dans le sol. En gras, les éléments étudiés dans cette étude selon Förstner, 1985

Mobilité relative	pH		Potentiel Redox	
	Acide	Neutre-Alcalin	Oxydant	Réducteur
Très haute	B	Se, Mo	B	
Haute	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn	As	Mo, Se	
Moyenne	Cu, Al, Pb, Cr	Mn	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd	Mn
Basse	Fe (III), TI	Pb, Fe, Zn, Cd, TI	Pb, TI	Fe, Zn, Co, Ni, TI
Très basse	Mo, Se, As	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb

Les conditions Redox peuvent agir selon trois voies sur la mobilité des ETMs : (i) un changement du nombre d'oxydation de l'élément (ii) un changement du nombre d'oxydation d'éléments se liant aux ETMs et (iii) par la formation (complexation) ou dissolution de phases porteuses notamment des oxy-hydroxydes de fer/manganèse libérant des ETMs associés à ces minéraux (Colinet, 2003). Le système Fe(II)-Fe(III) joue un rôle important dû à l'abondance du fer ainsi que la propension à former des complexes solubles.

Deux expériences vont être décrites pour comprendre le rôle du drainage dans la mobilité des ETMs.

En Bretagne, dans un sol argilo-limoneux fortement organique (15% de matière organique) d'une zone humide, Gybros et al. (2007) ont effectué des incubations pour mettre en évidence la dissolution des phases porteuses et la mise en solution des ETMs sous eau. Le potentiel Redox a diminué de 500 à -40 mV pendant les 110 premières heures de l'expérience. Ensuite, le potentiel redox se réduit de plus en plus lentement jusqu'à atteindre -100mV à la fin de l'incubation (Figure 8a). En parallèle à cette chute de potentiel, les quantités de carbone organique dissout, en fer (II) (Figure 8b) et de certains ETMs dans la solution du sol ont été analysées (Figure 9).



(a)

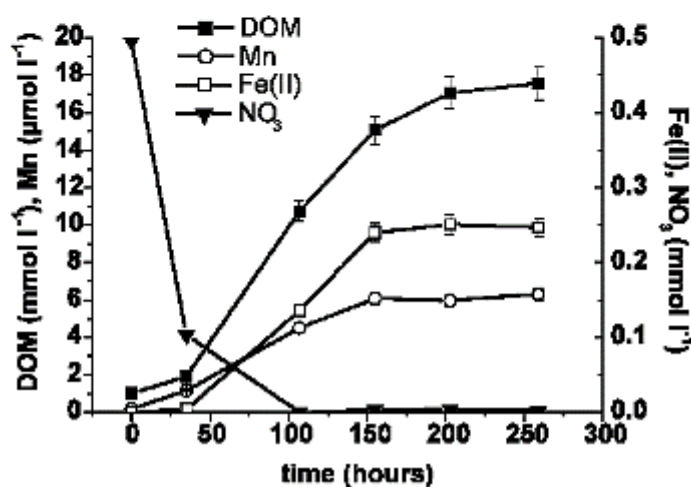


Figure 8 : Au-dessus, modifications des conditions eH-pH en fonction du temps lors de l'expérience en anaérobie et en-dessous, dissolution progressive des phases porteuses liées aux Mn et Fe ainsi que la libération de la matière organique dissoute (DOM).

Les bactéries acceptrices d'électrons ont préférentiellement utilisé les nitrates au début de l'expérience. Ensuite le fer et le manganèse ont commencé à être réduits. Les concentrations en ETM augmentent durant la réduction.

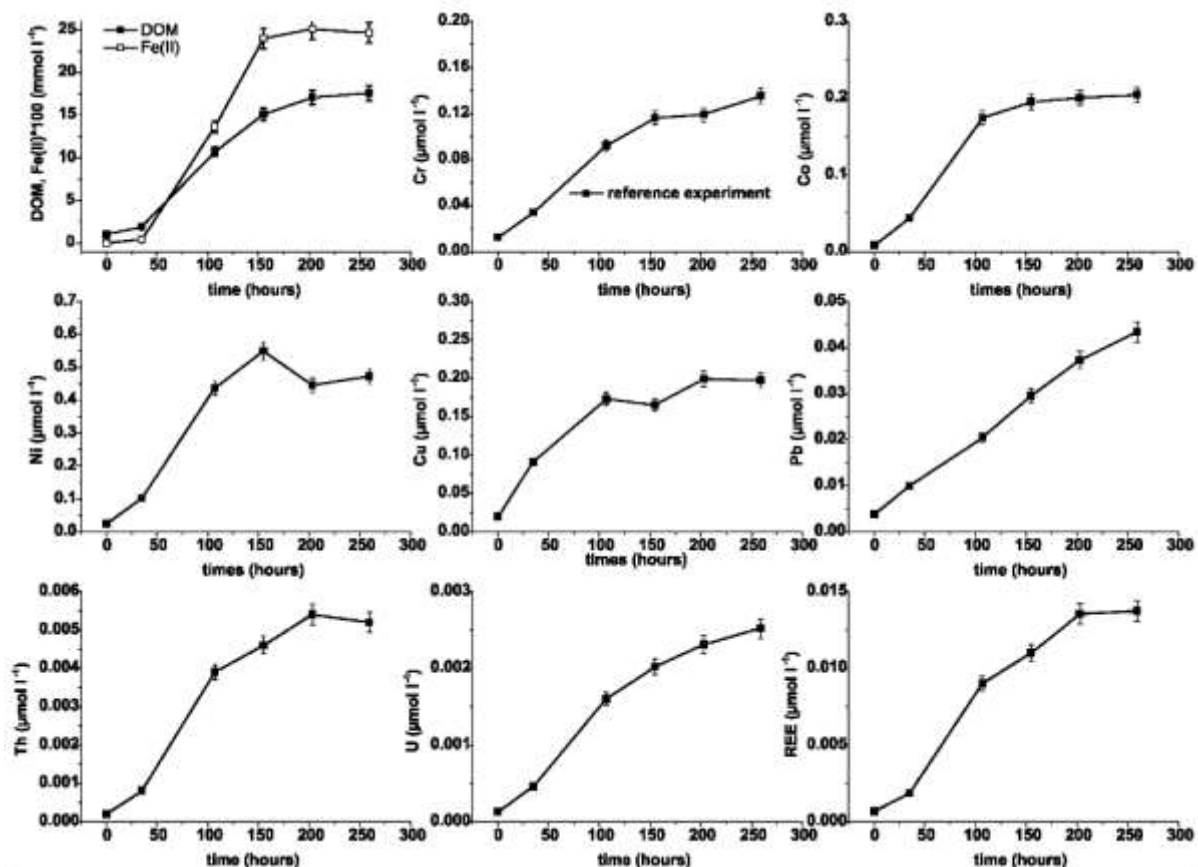


Figure 9 : Evolution temporelle des concentrations de différents ETMs lors de l'incubation. REE : correspond à la somme des ETMs (Grybos et al., 2007).

Une seconde expérience en milieu aérobie a permis de faire la distinction entre les pertes liées à la matière organique dissoute (existant toujours dans ces conditions) et celles liées aux dissolutions des oxy-hydroxydes de manganèse et de fer (marginale dans ces conditions). Pour le sol étudié, le processus dominant était la libération de matière organique dissoute. Ils ont mis en évidence avec le Cu, le Cr et l'uranium, des éléments pouvant être réduits et formés des précipités insolubles. Le Pb et le Ni ont un comportement probablement différent avec une plus grande partie des ETMs liés à des ligands organiques.

Chuan et al. (1996) ont étudié l'influence du pH et du potentiel Redox sur la solubilité du Pb, du Cd et du Zn de sol sablo-limoneux très contaminé. La CEC du sol était faible 2.98meq/100 g. La Figure 10 montre une solubilité croissante du plomb, du cadmium et du zinc divalent avec la diminution du pH et du potentiel Redox.

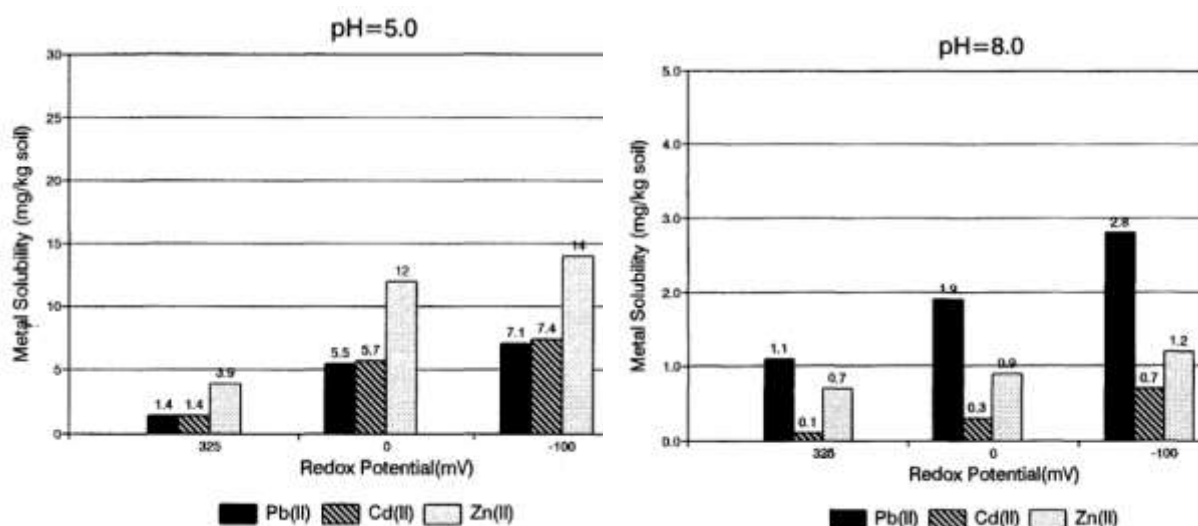


Figure 10 : Influence du potentiel Redox d'un sol contaminé à deux valeurs différentes de pH. De droite à gauche, l'Eh diminue et la quantité de métaux en solution augmente.

L'engorgement permanent influence la mise en solution des ETMs et leurs transferts vers les eaux de surface ou souterraines. La conductivité hydraulique en milieu saturé est supérieure à celle en milieu non saturée toute chose étant égale par ailleurs.

La toxicité des ETMs peut être modifiée par le potentiel Redox. Par exemple le Cr^{VI} est 50 à 100 fois plus toxique que le Cr^{III} . A l'inverse, l' As^{III} est 10 fois plus toxique que l' As^{V} . Les différences de toxicité proviennent notamment de la structure des ions ou molécules concernées, qui interagissent avec les sites tridimensionnels des métallo-protéines (Atteia, 2005). La formation du méthylmercure, potentiellement plus accumulable dans les chaînes trophiques, peut être favorisée dans des conditions réductrices.

Pour toutes ces raisons, les sols hydromorphes ou à hydromorphie temporaire présentent en règle générale une susceptibilité grande. Les mécanismes sous-jacents sont complexes et la mobilité des ETMs est fortement dépendante de la quantité de carbone organique dissoute.

Au niveau de la cartographie, les zones d'engorgement d'eau permanent à horizon réduit sont mises en évidence par les lettres : e, f, g et F, G dans la carte numérique de sols de Wallonie produite par l'unité Sol-Eau de Gembloux Agro-BioTech. Ces zones occupent 2.42 % de la surface agricole en 2008. Elles majorent d'un demi-point l'indice de mobilité. Ces zones sont souvent peu aptes à l'application de matières fertilisantes ainsi qu'à la production agricole. Le PGDA interdit l'épandage sur des zones saturées en eau. Une grande partie de ces zones sont également comprises dans les 6 mètres bordant les cours d'eau. Dans les zones humides les plus polluées, il serait intéressant d'investiguer sur les transferts d'ETMs dans les végétaux.

Dans le tableur, l'utilisateur peut déterminer si sa parcelle est en zone d'engorgement permanent ou pas.

2.2.2. Teneur en carbone organique

La matière organique propose de nombreux sites d'absorptions. La capacité d'échange cationique de la matière organique pure à pH neutre est évaluée entre 100 et 200 méq/100g. Certains sites d'absorption sont occupés pour les liaisons des complexes organo-minéraux ou inaccessible physiquement dans les micropores du sol.

Un métal complexé à la matière organique pourra transiter dans le sol avec une très faible rétention. Cette rétention est d'autant plus faible que la molécule organique complexante est petite et mobile. Les complexes ont tendances à être plus soluble quand le pH est proche de la neutralité.

En plus de la teneur en matière organique, sa nature est très importante. Malheureusement, peu d'indicateurs de la qualité des matières organiques sont disponibles à l'échelle de la région wallonne. La séparation traditionnelle en acides fluviques, acides humiques et humines montrent que certaines molécules organiques sont solubles (acides fluviques en conditions acides et basiques et acides humiques en condition alcaline). Les ETMs sorbés à ces molécules peuvent donc être transportés advectivement. Des séparations granulométriques de la matière organique peuvent définir des fractions ayant des capacités d'échanges distinctes (Halvorson *et al.*, 2011).

Le facteur Ca est défini en fonction de la teneur totale de carbone organique selon la Figure 11. Sa valeur commence à décroître à partir de 0.5%.

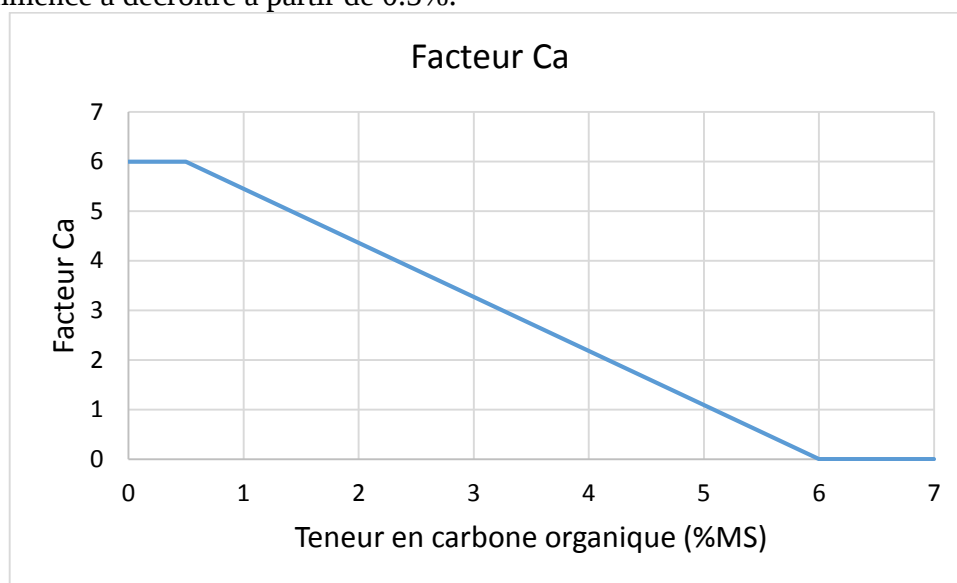


Figure 11 : Relation entre le facteur Ca et la teneur en carbone organique du sol

Le Tableau 4 présente les données de Requasud au niveau des teneurs en carbone en culture et en prairie. La spatialisation de ces données est expliquée à l'annexe 1.

Tableau 4 : Paramètres statistiques de la moyenne du carbone organique. Source : Requasud 2012

Paramètre	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type	
Teneur en carbone en culture	0,7	6,3	1,7	0,8	% M.S
Teneur en carbone en prairie	0,6	8,0	3,6	1,2	% M.S

Afin de mieux comprendre le rôle de la matière organique dans les transferts des éléments traces métalliques, il est nécessaire de mieux caractériser ces macromolécules et leurs capacités d'échanges.

2.2.3. Facteur texture

Les constituants fins jouent un rôle primordial dans la capacité de rétention du sol. La nature de ces constituants influence fortement leurs capacités de rétention.

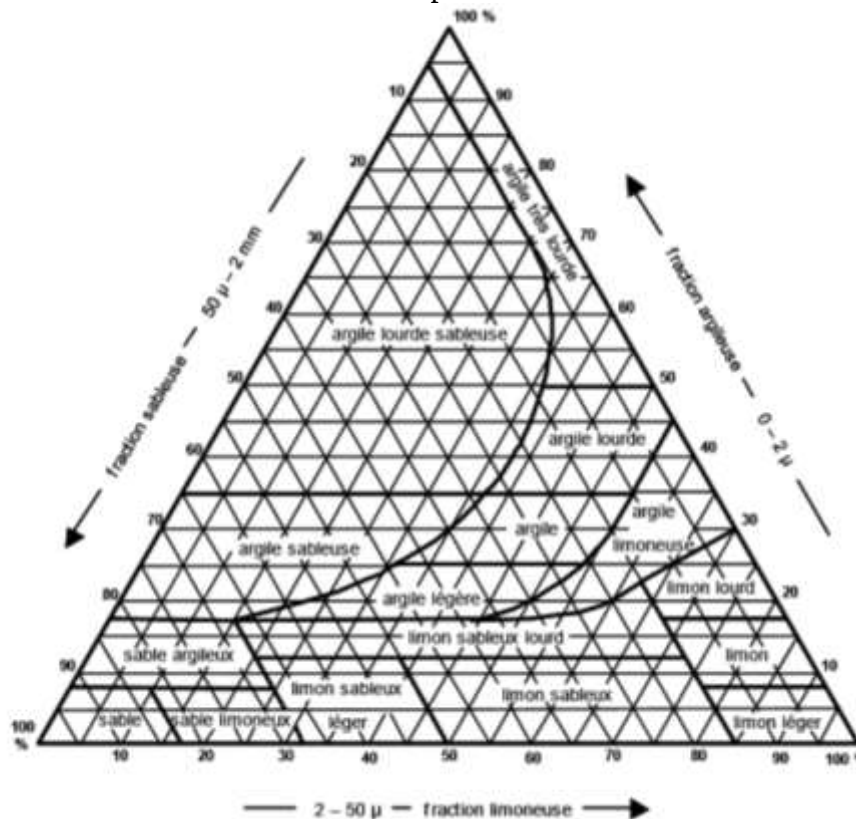


Figure 12 : Diagramme des textures de la carte des sols (Bah et al ,2005)

La composition minéralogique des différentes fractions granulométrique est illustrée par la Figure 13. Les proportions variant évidemment selon les types de sols.

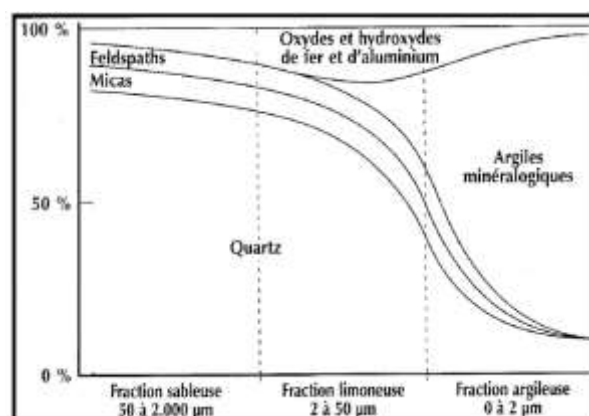


Figure 13 : Composition minéralogique des fractions granulométriques argile – limon – sable (in Soltner, 2003) pour un exemple

Au sein des argiles minéralogique (les phyllosilicates), la force de sorption (corrélée à la capacité d'échange) est très variable (Tableau 5). Ces minéraux servent de support pour des oxyhydroxydes et des substances humiques. Il est à rappeler qu'associer, le sol a une capacité d'échange différente que ses constituants pris isolément (Jackson, 1998).

Tableau 5 : Valeurs de capacités d'échanges cationiques pour principaux types de phyllosilicates. (d'après Chamayou et Legros, 1989)

Minéral	CEC (méq/100 g)	Type de charges dominantes
kaolinite	5 - 15	variable
illite	10 - 40	permanente
smectites	80 - 150	
vermiculite	100 - 150	
chlorite	5 - 15	

La diffraction aux rayons X permettant l'identification du type de minéraux n'est pas employée en routine. La séparation granulométrique permet de bien apprécier la capacité d'échange de ces minéraux. Plus les fractions fines sont représentées, plus la surface spécifique augmente et au plus la capacité d'échange s'en trouvent augmentée (Bigorre *et al.*, 2000).

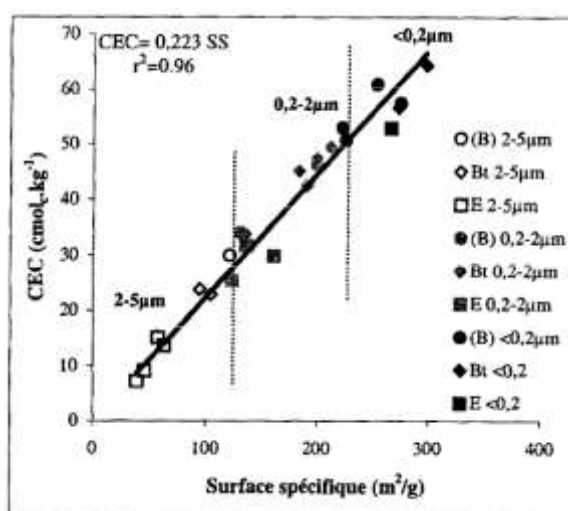
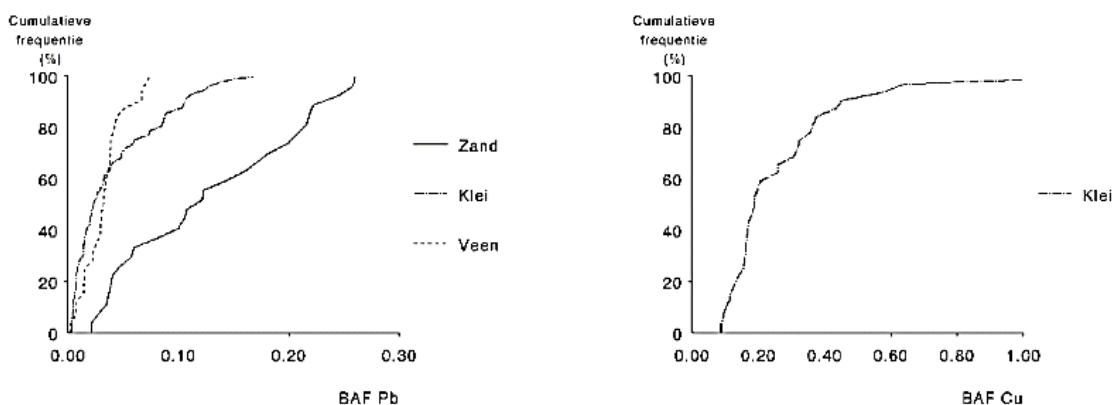


Figure 14 : Capacité d'échange cationique et surface spécifique provenant de 3 fractions granulométrique de différents horizons (Bigorre *et al.*, 2000) sur des néoluvisols de la Lorraine Française.

Quantifier l'importance de la texture, par rapport aux autres facteurs n'est pas une tâche aisée. La Figure 15 montre des différences de capacités de transfert selon le type de sol pour une prairie (De Vries *et al.*, 2008). Les sols sableux ont une faculté en moyenne supérieure de transfert. Dans les équations de pédotransfert, le pourcentage d'argile est souvent repris comme un paramètre significatif. Au plus la teneur en argiles est élevée au moins les concentrations dans les végétaux et dans l'eau porale est élevé.



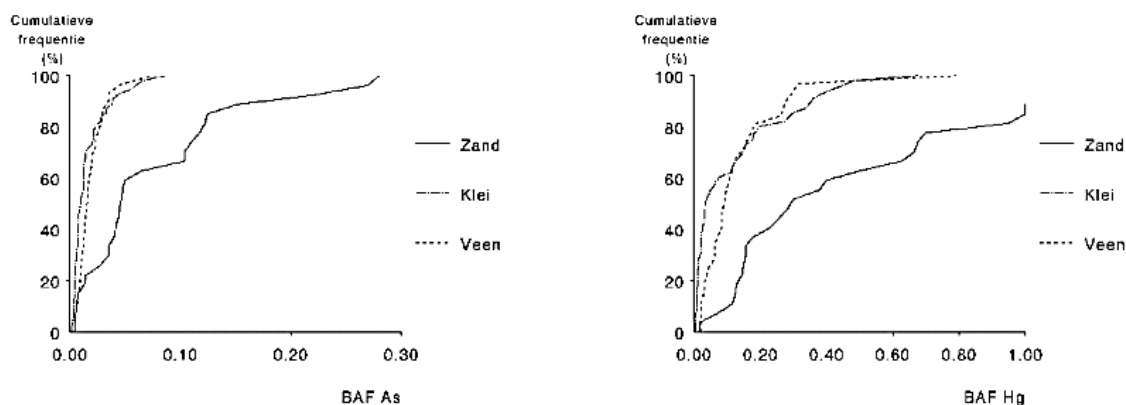


Figure 15 : Influence de la texture du sol sur les facteurs de bioconcentration en prairies. (BAF : facteur de bioconcentration, Zand : sol sableux, Klei : sol argileux, Veen : sol tourbeux)

Les données cartographiques proviennent du projet MetaPEAL ayant utilisé la Carte Numérique des Sols de Wallonie (CNSW) et la base de données d'analyse de sols Aardewerk. La spatialisation de ces données ponctuelles a été obtenue selon des sigles pédologiques (n=1769) de la CNSW de manière déterministe. Les teneurs en argiles correspondent à une moyenne pondérée en fonction de l'épaisseur de chaque horizon (Van Orshoven et al., 1993; Legrain et al., 2005; Bah et al. 2011).

En tout, 3733 profils sous culture pour un nombre total de 15161 horizons pédologiques ont été considérés pour la Wallonie. A cause de variations géomorphopédologiques régionales, l'affectation est différente pour les 24 districts de l'espace rural. Cette cartographie précise permet de couvrir 434153 ha.

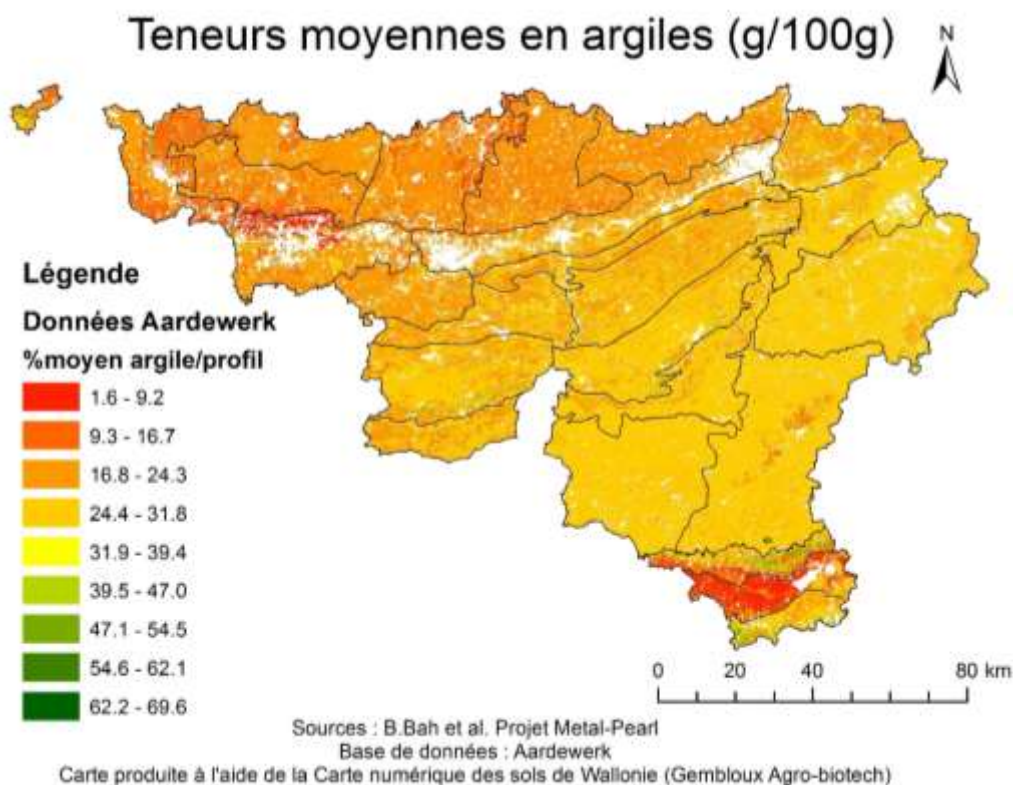


Figure 16 : Carte de la teneur en argiles des sols wallons.

Afin de couvrir plus largement la région wallonne, la moyenne de teneurs en argiles a été calculée par sigle textural et affectée dans les zones non couvertes par la carte précédente. Le sigle textural explique bien les teneurs en argiles, une analyse de la variance montre que le district de l'espace rural est également un facteur hautement significatif. Cependant, l'absence de données pour chaque

texture dans chaque DER demande de recourir à une méthodologie plus simple. Les sols limono-caillouteux (G) ont une grande variabilité relative. Pour les textures complexes, la moyenne des %argiles est sélectionnée.

Le facteur T est décrit de manière linéaire avec deux bornes correspondant au percentile 10 et 90 de % d'argile soit 11,7 et 36,7 respectivement en moyenne sur le profil de sol.

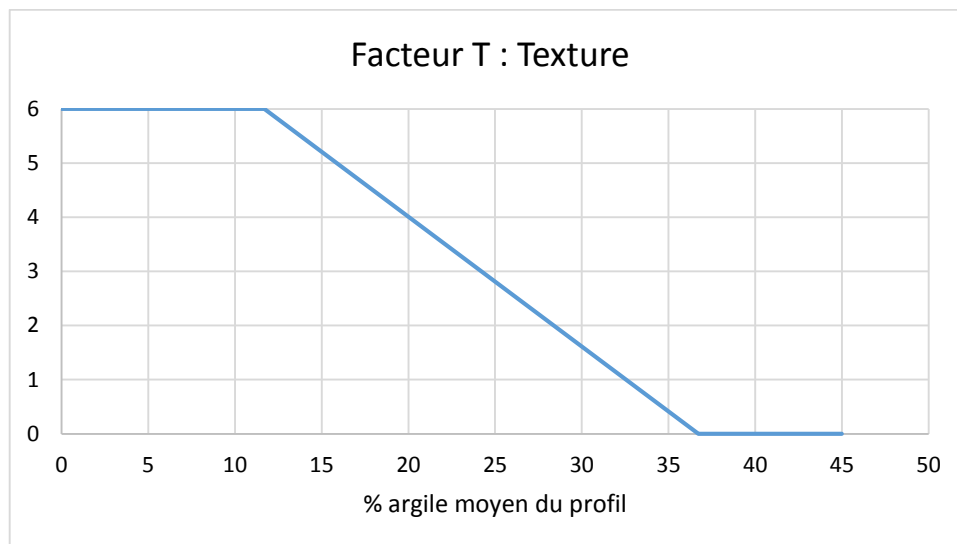


Figure 17 : Facteur texture déduit à partir de l'argile moyen du profil en %.

Le Tableau 6 traduit l'importance de la texture au sein du facteur T. Ce facteur est plus élevé quand la mobilité attendue est plus grande. Pour les textures complexes, l'incertitude sur le facteur est plus importante et dépend de la proportion du mélange.

Tableau 6 : Valeurs du facteur T en fonction sigle de texture de la carte des sols. En jaune, des sigles texturales avec des %argiles très similaires (Données du projet META-PEARL).

Sigle texturale CNSW	Argile Moyenne (%)	Ecart-type	T
Z	1.6	0.6	6.0
S-Z	3.4		6.0
S	5.2	3.2	6.0
P	9.5	3.6	6.0
A-S	11.9		5.9
S-G	14.9		5.2
L	15.4	3.6	5.1
A-G-S	16.2		4.9
E-L-S	17.2		4.7
A-L	17.4		4.6
A	18.6	3.6	4.3
G-L	20.0		4.0
A-G	21.6		3.6
L-E	23.3		3.2
G	24.7	10.3	2.9
(G)	24.7		2.9
A-E	24.9		2.8
A-S-U	25.1		2.8

S-U	28.3		2.0
E	31.1	5.5	1.3
A-U	35.0		0.4
U	51.4	7.0	0.0

Plusieurs possibilités sont offertes pour spécifier ce paramètre dans le tableau. Les valeurs-seuils sont les premiers et troisièmes quartiles du set d'amélioration utilisés par (Genot *et al.*, 2011). Le set d'amélioration contient uniquement des échantillons de l'horizon de labour.

Tableau 7 : Evaluation du facteur T pour le tableau (Genot *et al.*, 2011)

Valeur faible	Valeur moyenne	Valeur élevée
Texture Grossière	Texture Moyenne	Texture fine
CEC<12.7	22≥ CEC ≥12.7	CEC>22
T=6	T=4	T=2

La capacité d'échange cationique prend en compte l'ensemble des charges (à pH 7) échangeables provenant surtout des argiles et des matières organiques. Il y a donc une certaine redondance d'informations avec le facteur Ca (teneur en carbone organique). Dans le tableau, le critère %argile, s'il est spécifié, il est sélectionné, sinon ce sera le critère capacité d'échange cationique. Si ce dernier n'est pas analysé, l'estimation de la texture par le sigle de la carte du sol ou par essai simple (formation de boudins,...) devra être donnée sous les formes : "texture grossière, moyenne, fine". Dans des sols urbains de la région de Séville, ils ont comparé les concentrations trouvées dans les différentes fractions granulométriques. Une manière simple de voir l'affinité pour les particules fines est de calculer le ratio entre les concentrations dans la fraction <2µm et les autres fractions. Le Zn suivi du Cr montrent la plus forte affinité pour la fraction argile. Le Cd et le Mn ne semblent pas se trouver préférentiellement sur cette fraction fine.

Tableau 8 : Rapport des concentrations argiles/ non argiles pour 10 sols (Madrid *et al.*, 2008)

Sol	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	Mn
1	5.09	4.19	3.27	2.24	2.14	1.55	0.34
2	6.4	7.62	5.16	2.68	3.7	1.06	0.67
3	23.3	N.D	6.99	4.77	3.11	3.15	0.27
4	8.67	10.1	3.93	4.27	4.93	2.27	0.39
5	5.91	5.75	2.32	0.47	2.47	1.42	0.94
6	6.22	8.14	2.16	2.83	2.99	1.02	0.76
7	15.7	18.5	2.24	2.03	1.78	0.99	0.5
8	5.1	10.9	1.82	2	8.22	0.59	1.4
9	2.21	3.64	2.17	1.65	2.25	0.83	0.53
10	3.25	3.07	1.85	1.73	3.56	0.89	0.73
Moy.	8.19	7.99	2.77	2.21	2.99	1.18	0.57
E.T.	6.47	4.83	1.13	1.03	0.98	0.5	0.22

Le Zn peut accompagner l'argile dans sa migration et s'accumuler dans l'horizon enrichi en argile (Duchaufour 2001).

2.2.4. Le pH et le facteur A

Les ETMs sont particulièrement solubles aux pH extrêmes (Weng *et al.*, 2001). Les pH acides favorisent la dissolution de nombreux minéraux (carbonates, hydroxydes, phosphates, sulfures...). De plus, les cations hydroniums (H₃O⁺ ou assimilés) neutralisent les sites de surface chargés négativement, voire leurs confèrent une charge positive ce qui diminue la capacité de sorption des

constituants du sol pour les cations métalliques comme Cd^{2+} ou Zn^{2+} . Au contraire, les pH très alcalins favorisent la mise en solution de certains ETM sous forme d'hydroxydes (comme $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$...) et accroissent la stabilité de complexes organo-métalliques solubles. Il est donc essentiel de s'assurer du maintien du pH des sols à des valeurs comprises entre 6,5 et 8,5 (Baïttalard *et al.*, 2013).

2.2.4.1. Les bases scientifiques pour établir le facteur

De manière théorique, l'activité d'un cation divalent dans la solution du sol peut être multipliée jusqu'à un facteur 100 par changement d'une unité de pH. En réalité, l'effet du pH est moins important mais quand même considérable de l'ordre de 3 à 6 fois (Degryse *et al.*, 2009). En Slovaquie, les normes de concentrations pour les sols sont fonction du pH du sol. Ils ont dès lors classé les ETMs en 4 catégories selon les gammes où la mobilité attendue est maximale (Tableau 9).

Tableau 9 : Classification de la mobilité des ETM en fonction de leurs sensibilités au pH du sol selon (Barančíková *et al.*, 2004)

ETM	Gamme de pH KCl où la mobilité est la plus grande
Hg	Très peu sensible au pH
Pb	Peu sensible au pH
Cd, Cr, Zn, Ni	<5
Cu et As	<4,5 et >7

Le coefficient de partage K_d peut montrer l'influence du pH. Weng *et al.* 2001 ont étudié une série de sol assez différenciée. L'EPA a également ajusté des isothermes par l'étude de nombreux sols. La Figure 18 informe de la très forte affinité pour le solide du Pb. Il montre également une baisse de la sorption du chrome hexavalent (pour rappel un anion) avec l'augmentation de pH. La pente de la droite indique la sensibilité aux variations de pH selon l'ordre $\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu}$.

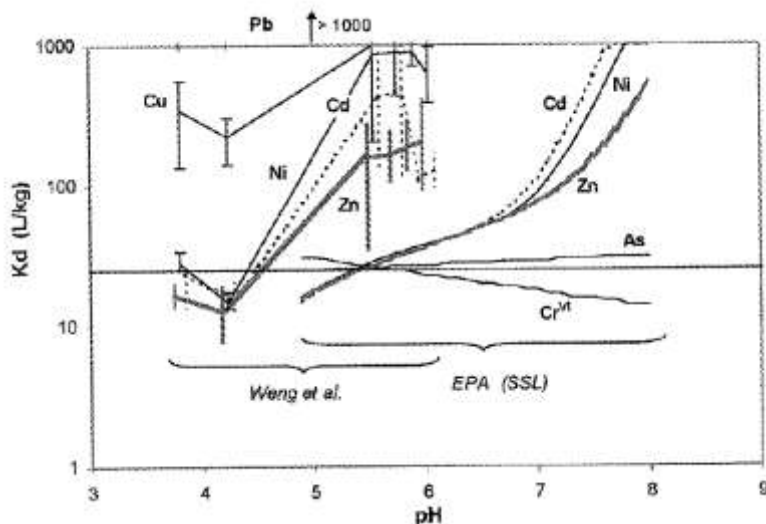


Figure 18 : Quelques isothermes de l'étude comparatives de 15 sols dans (Atteia, 2005)

Bien que peu sensible au pH, certaines études montrent une augmentation de la sorption du Pb avec le pH pour très peu d'échantillons (Figure 19). La sensibilité de la mobilité à ce facteur peut être étudiée en comparant des sols différents ayant des pH variables ou comparer un même sol dont le pH a été modifié.

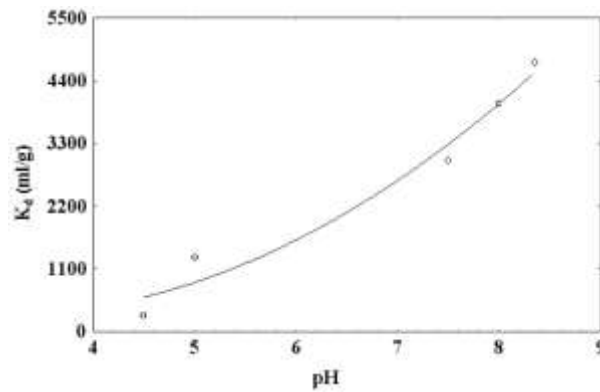
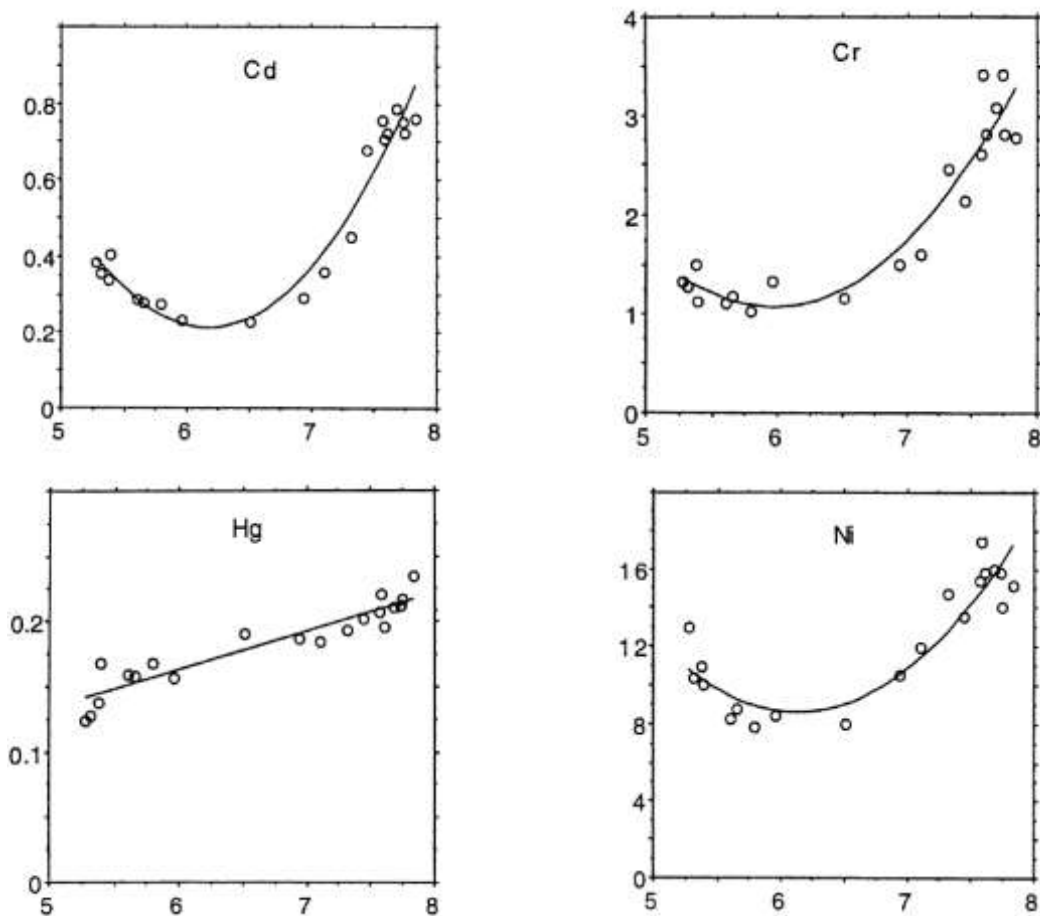


Figure 19 : Relation croissante entre la sorption du Pb et le pH (EPA-US, 1999).

L'expérience de **Tyler et d'Olson** de l'université de Lund apporte des informations intéressantes sur la mobilité des ETM en fonction du pH. Un cambisol modérément acide (0-10 cm avec une teneur en argile de 10% et une teneur en matière organique de 8% a été enrichi en différents sels (55 éléments en tout), ensuite les teneurs dans la solution du sol ont évalués à différentes valeurs de pH de 5.2-7.8 (Tyler & Olsson, 2001). La solution du sol a été extraite par centrifugation à haute vitesse. Le sol avait une teneur en eau équivalente à 60% de la capacité au champ. Ils y ont fait pousser de l'agrostis commun et ont évalué les teneurs dans les parties racinaires et aériennes. Aucune relation n'a été clairement identifiée entre le pH de la solution du sol et la quantité de Pb dans cette solution. La quantité des ETMs en solution en fonction du pH présentent souvent une forme en U (Cd, Cu, Ni). Le maximum de sorption est souvent mesuré à proximité de l'optimum agricole (Figure 20).



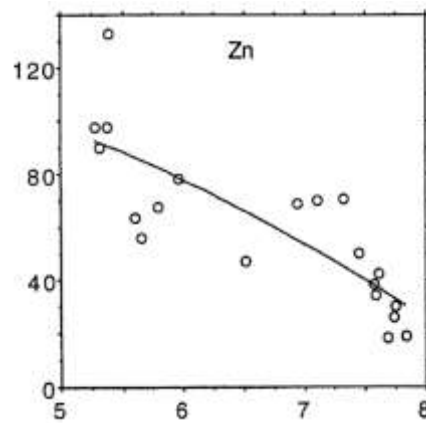


Figure 20 : Les concentrations en éléments métalliques dans la solution du sol en fonction de son pH (Tyler & Olsson, 2001).

Ensuite, les teneurs dans les racines et les parties aériennes du cresson ont été évaluées pour ces sols (Figure 21).

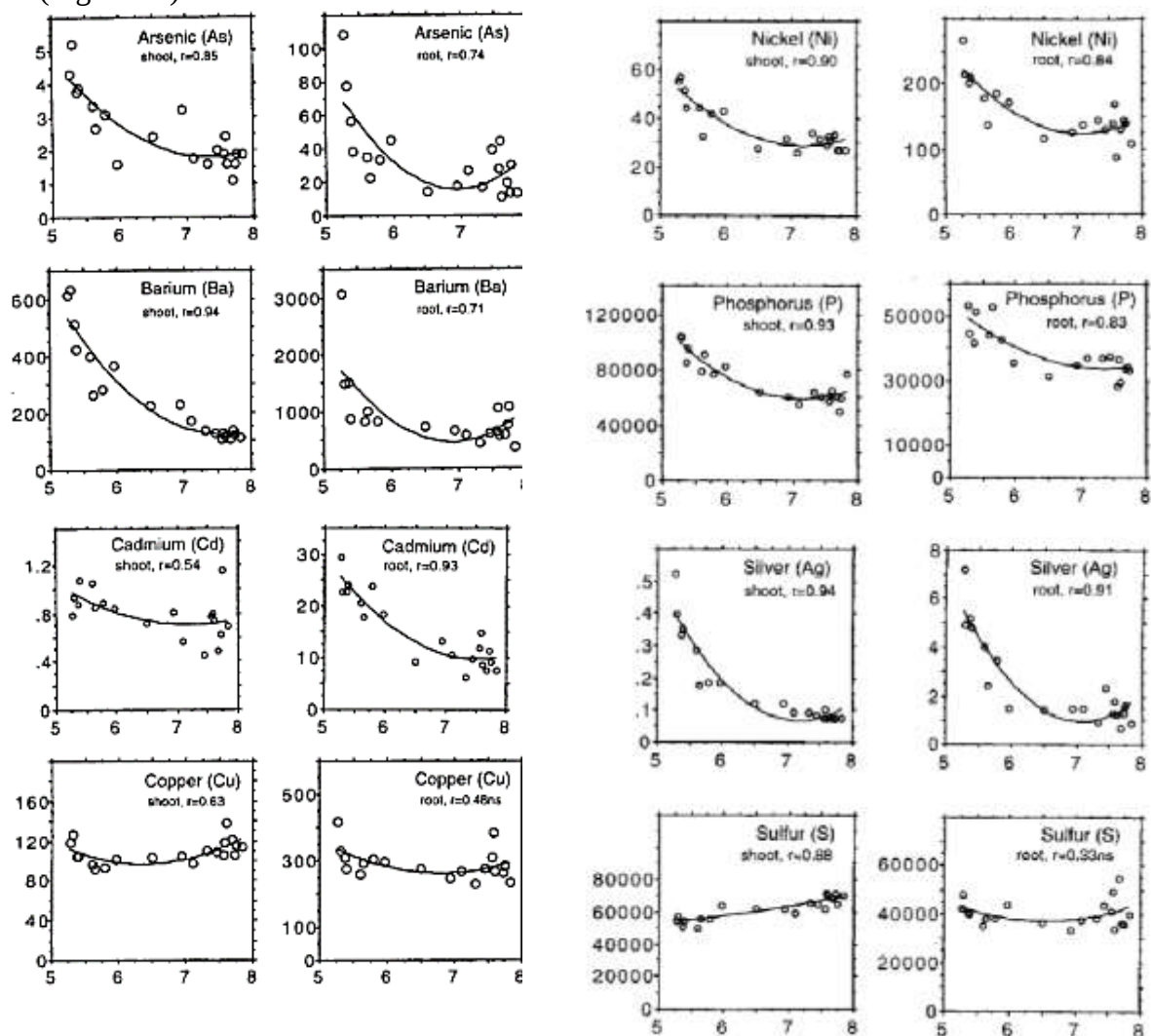


Figure 21 : Concentrations en métaux dans les parties végétales d'*Agrostis capillaris* L. (Tyler & Olsson, 2001)

Dijkshoorn *et al.* (1981) a montré l'influence du pH dans le transfert d'ETM dans du ray-grass suivant l'ordre $Mn > Ni > Cd > Zn > Pb > Cu > Cr$. Ils ont effectué ces expériences en enrichissant le sol avec des boues fortement contaminées, ils avaient observé les mêmes tendances en utilisant des sels.

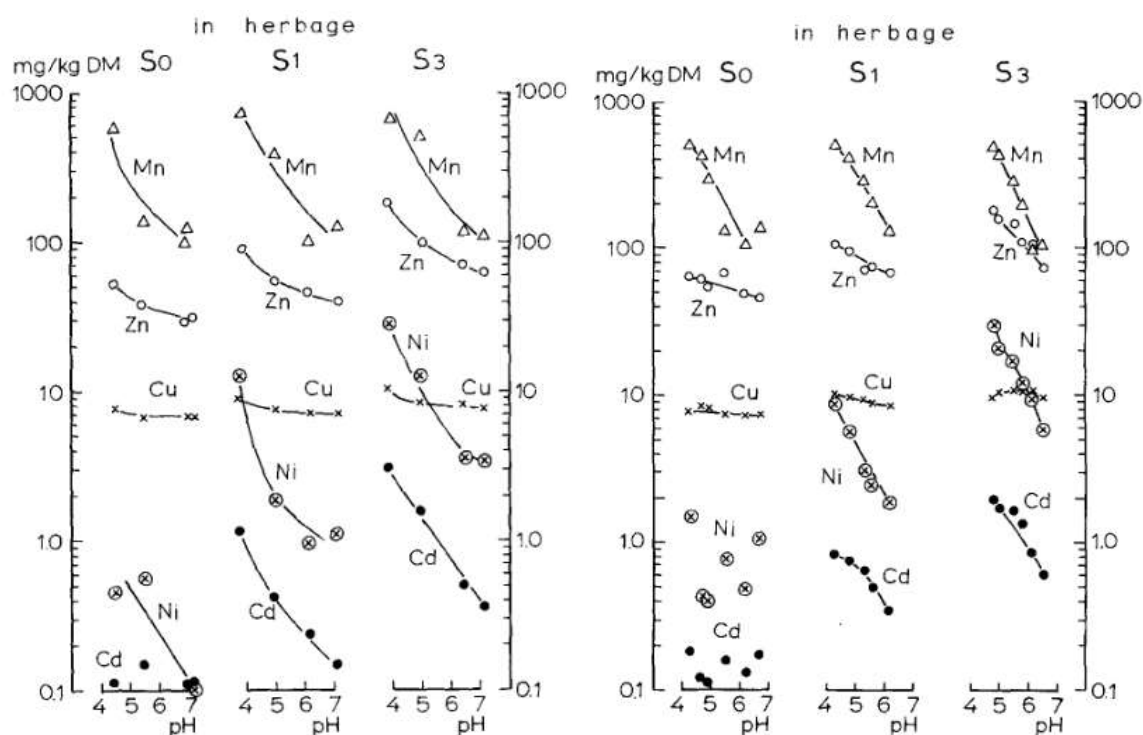


Figure 22 : Influence du pH sur les teneurs retrouvées dans les végétaux ray-grass cultivé sur 3 sols (sol témoin, S0, Sol ayant reçu 6 ans*6T de boues métallifères, S1 et Sol ayant reçu 6 ans*18T de boues métallifères, S3) Chaque point correspond à la moyenne de 3 coupes d'herbes. Le graphe de gauche présente l'expérience A et de droite son réplicat. Tiré de Dijkshoorn et al. (1981)

Le tableau suivant donne l'augmentation des teneurs dans l'herbe des différentes expériences en serre de Dijkshoorn *et al.* (1981). Au plus le seuil de pH pour la précipitation des ETMs en hydroxyde est bas, au moins les concentrations attendues à pH neutre sont élevées.

ETM	pH seuil pour la précipitation d'hydroxyde dans l'eau	Facteurs d'augmentation des teneurs dans les végétaux					
		Exp Boues 1		Exp Boues 2		Exp Sels	
		6T	18T	6T	18T	lég.conta.	fort. conta.
Ni ²⁺	7	10	8	5	5	4	10
Cd ²⁺	7	7	7	3	3	2.5	6
Zn ²⁺	6.5	2	2	2	3	3	10
Pb ²⁺	6					1.5	1.5
Cu ²⁺	5.5	1	1	1	1	1	1
Cr ³⁺	4.5					1	1

L'intensité de la sorption est dépendante du pH. 50 % des ions sont sorbés par la goethite à des pH de 2.81, 3.71, 4.46, 4.5, 5.57, 6.06, 6.22 pour le Hg, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, Cd pour une période de 2h dans Fischer *et al.* (2007). McKenzie (1980) a observé un comportement similaire, le Pb>Cu>Zn>Co>Ni>Mn étant sorbés à des pH croissants. Des mêmes comportements à des pH légèrement supérieurs sont attendus pour d'autres constituants du sol (cf. 1.3 dans les compléments).

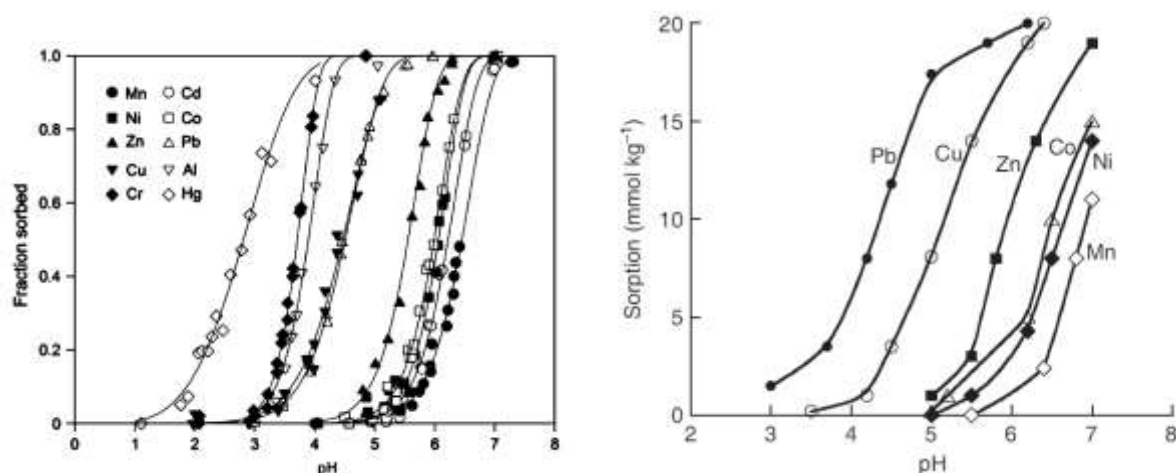


Figure 23: a) Effets du pH sur la sorption de 10 ions métalliques sur de la goethite [oxy-hydroxide de fer (III) polymorphe] (Fischer et al., 2007) et b) effet du pH sur l'hématite (Fe_2O_3) dans (McKenzie, 1980).

2.2.4.2. Passage du pH CaCl_2 au pH KCl et adaptation du facteur A

Dans Mailänder et Hämmann (2005), le paramètre de pH utilisé est le pH CaCl_2 . Ce facteur avait été déterminé à partir des valeurs DVWK (1988) et Scheffer & Schachtschabel (2002) (Tableau 10). En région wallonne, le pH KCl est plus souvent mesuré que ce dernier. Il est également le seul pH disponible sous forme spatialisée. Il faut dès lors se fixer des relations pour passer de manière approximative d'une méthode analytique à une autre.

Tableau 10 : Facteur A du pH repris dans (Mailänder & Hämmann, 2005)

	pH CaCl_2										
Polluants	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5
Cd	5	5	4	4	3	2	2	1	1	0	0
Cr	4	4	3	2	1	1	0	0	0	0	0
Cu	4	4	3	2	1	1	0	0	0	1	2
Hg	4	3	2	1	0	0	0	0	0	0	0
Ni	5	4	4	3	2	2	1	1	0	0	0
Pb	4	3	2	1	0	0	0	0	0	1	1
Zn	5	4	4	3	2	2	1	1	0	0	0

Dans le Tableau 10, il n'y a pas d'augmentation du facteur pour le Cd, Cr et Ni quand le pH devient basique. Tyler et Olsson (2001) ont mis en évidence des augmentations des teneurs en solution. Ces augmentations sont probablement dues à l'augmentation de la stabilité des complexes organo-métalliques et de la solubilité des molécules organiques.

Des équations de pédotransferts permettent de passer du pH KCl au pH CaCl_2 . Pour chaque sol, cette relation est différente selon la garniture du complexe d'échange. Néanmoins ces fonctions donnent en moyenne la relation entre les deux paramètres. Elles ont été établies à partir de la base de données WISE. (ČAPKA et al., 2009) a également réalisé la comparaison entre les différents types de pH dans des sols en Croatie (Figure 24).

$$[1] \text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 0.9761 \cdot \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - 0.427 \quad (R^2 = 0.92, n=1997)$$

$$[2] \text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 1.0572 \cdot \text{pH}_{\text{KCl}} + 0.123 \quad (R^2 = 0.90, n=377)$$

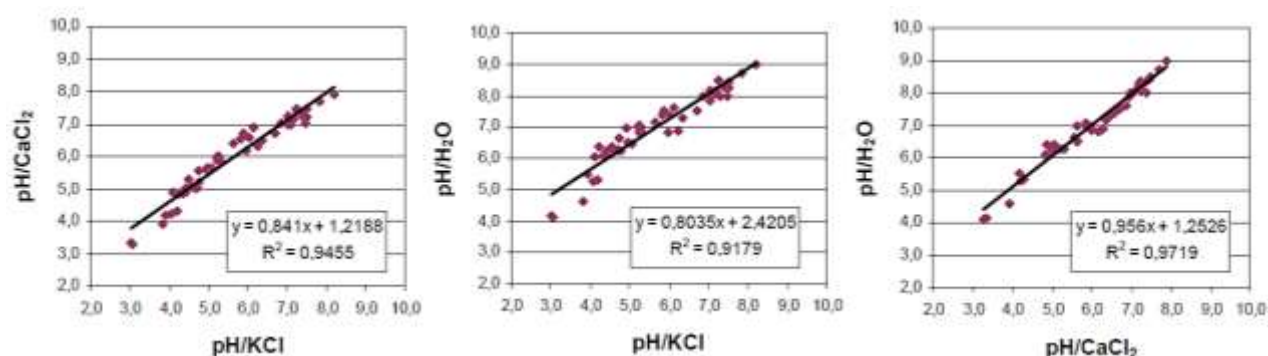


Figure 24 : Relations entre les pH KCl, eau et CaCl₂ dans des sols (ČAPKA et al., 2009).

Le pH KCl est le plus bas, cela s'explique par la mise en solution du sol avec une solution d'1M de KCl avec le sol. La mesure du pH CaCl₂ emploie une solution de 0.01M. Les mesures de pH eau et de pH KCl sont très proches pour des pH basiques, par contre une différence de 0.5 à 1 unité est généralement observée pour les pH acides de par l'acidité d'échange. Cette solution possédant moins de cations que celle avec du KCl, moins d'ions H₃O⁺ sont libérés par le complexe argilo-humique. En région wallonne, il n'y a pas de fonction de pédotransferts pour passer d'un type de pH à un autre. Idéalement pour chaque type de sol, il faudrait effectuer une équation de pédotransfert. Des données spatialisées du pH eau sont disponibles à partir des analyses avant épandage des boues entre 1993 et 2010. Les valeurs moyennes de pH KCl proviennent de REQUASUD et de sa technique propre d'interpolation spatiale (Tableau 11 et Figure 25). Les écart-types de la différence montrent des grandes variations dans les sols observées et la difficulté de mettre une relation unique entre ces deux types de pH. Cette variation est amplifiée du fait que les valeurs ne sont pas forcément de la même année. On remarque néanmoins que la différence diminue en moyenne avec l'augmentation du pH.

Tableau 11 : Relations entre le pH eau et KCl.

Région agricole	Moyenne pH KCl	Effectif de la différence	Moyenne de la différence	Ecart-type de la différence
Région Limoneuse	6.6	2825	0.10	0.60
Région herbagère	6.1	264	0.45	0.59
Condroz	6.5	2541	0.10	0.61
Haute Ardenne	5.3	23	1.21	0.60
Campine Hennuyère	6.3			
Famenne	6.1	755	0.34	0.61
Région Jurassique	5.4	670	1.02	0.70
Région Sablo-Limoneuse	6.5	869	0.17	0.73
Rég. herbagère (Fagne)	6.1	161	0.45	0.55
Ardenne	5.4	1669	1.12	0.68

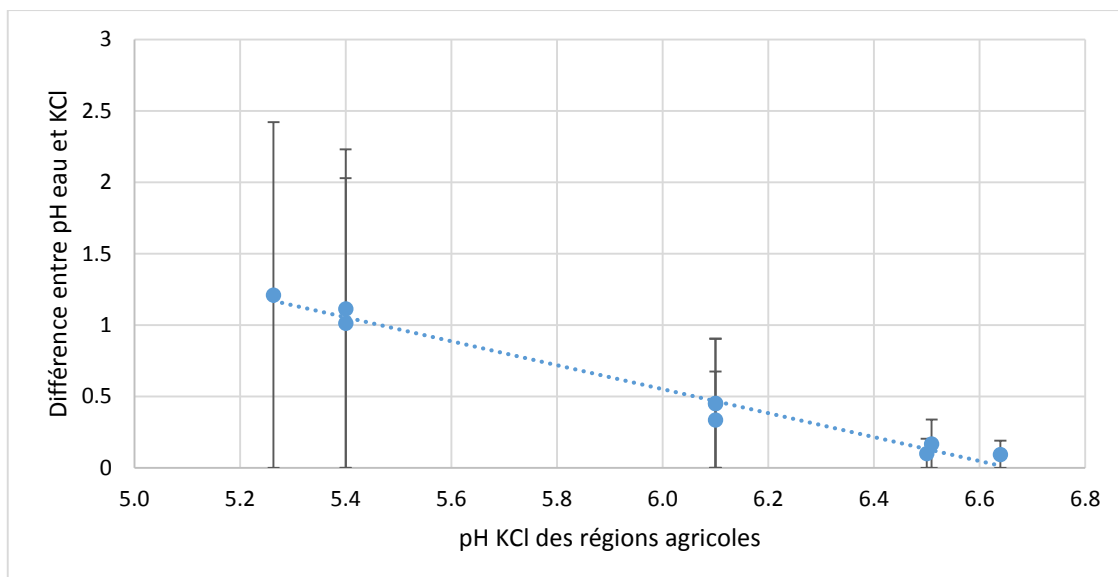


Figure 25 : Relations entre le pH KCl et le pH eau. Chaque point représente une région agricole. Les barres d'erreurs représentent la moyenne $\pm$ un écart-type.

Tableau 12 : Facteurs de conversion moyens retenus pour cette étude

Gamme de pH	pH $\text{CaCl}_2 \rightarrow$ pH KCl	pH eau $\rightarrow$ pH KCl
≤ 4	-0,25	-0,75
$4 < \text{pH} < 7$	-0,125	-0,5
≥ 7	0	-0,25

Pour faciliter son calcul pour la cartographie, il a été évalué par des relations polynomiales. Des explications théoriques complémentaires sur la mobilité de chaque ETM sont données dans **les compléments**. La disponibilité sous forme de "U" est décrite quand elle est observée. Pour le Pb et le mercure, la sorption débute à des pH très faibles.

Tableau 13 : Facteur A pour ce projet

pH KCl	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
2.25	6	6	6	6	6	6	6
2.75	6	6	6	4.5	4.8	4.5	4.8
3.25	4.8	4.5	4.5	3	4.8	3	4.8
3.75	4.8	3	3	1.5	3.6	1.5	3.6
4.375	3.6	1.5	1.5	0	2.4	0	2.4
4.875	2.4	1.5	1.5	0	2.4	0	2.4
5.375	2.4	0	0	0	1.2	0	1.2
5.875	2.4	0	0	0	1.2	0	1.2
6.375	1.2	0	0	0	0	0	0
6.875	1.2	1.5	1.5	1.5	0	1.5	0
>7.0	2.4	3	3	1.5	1.2	1.5	0

2.2.5. Pondérations des facteurs pour l'équation de la mobilité

Pour rappel, le facteur mobilité pour un ETM m est défini selon :

$$M_m = p_m A_m + q_m Ca + r_m D + s_m T$$

Avec T : facteur texture ; A : facteur statut acido-basique du sol ; Ca : Facteur « teneur en carbone organique » et D : facteur de drainage. **p, q, r, s** : coefficients pondérant l'importance de chaque facteur.

Le Tableau 14 comporte deux parties. La partie gauche synthétise l'importance des différents facteurs et cela est traduit dans l'équation dans les coefficients pondérateurs. Par exemple, le Zn a une affinité plus grande pour les phyllosilicates et moins importante pour les matières organiques solides. Dès lors, son facteur de mobilité est plus lié à la variation de pH, au facteur T de texture qu'au facteur Ca de teneur en carbone organique.

Cette équation a un poids de 6/20 sur l'évaluation de la vulnérabilité totale.

Tableau 14 : Pondération des facteurs de mobilité.

	Importance supposée			Poids dans l'équation			
	pH	% C _{org}	Texture	p	q	r	s
Cd	++	+		2.5/6	2/6	1/6	0.5/6
Cr		+	+	1.5/6	2.5/6	1.5/6	0.5/6
Cu		+		2/6	2.5/6	1/6	0.5/6
Hg	--	++		0.5/6	4/6	1/6	0.5/6
Ni	++			2.5/6	2/6	1/6	0.5/6
Pb	-	++		1/6	3.5/6	1/6	0.5/6
Zn			++	1.5/6	1/6	3/6	0.5/6

2.3. Facteur C : Type de culture, caractérisation de la phytodisponibilité pour les différents types de culture

Le facteur C est décrit en 3 modalités en fonction de leurs capacités d'accumuler les ETMs dans les organes consommés : 0 (peu accumulateur), 1 (moyennement accumulateur) et 2 (fortement accumulateur). Au plus ce facteur est élevé, au plus la vulnérabilité est élevée.

De manière schématique, il est possible de distinguer le comportement des plantes au niveau de l'accumulation des ETMs en plusieurs classes. Ce type de réponses dépend des caractéristiques du végétal pouvant être modifiés notamment en fonction de leurs niches écologiques d'origine.

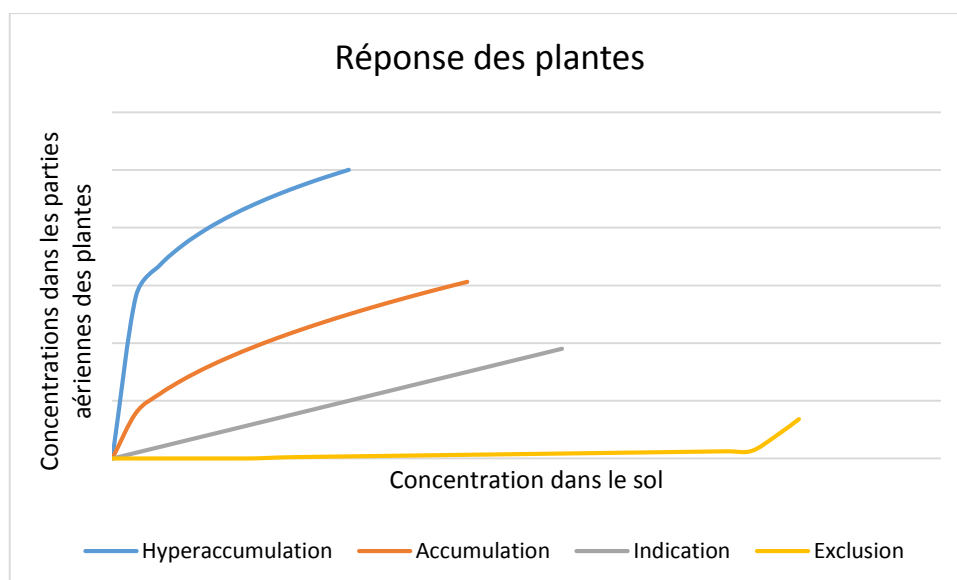


Figure 26 : Réponse schématique des plantes selon (Baker, 1991)

Les plantes excluantes ne transportent pas les contaminants métalliques dans leurs parties aériennes. Cette caractéristique leur permet de croître sur des sols dont la toxicité empêche la majorité des plantes de se développer. En agriculture, les fétuques et dans des contrées plus méridionales l'herbe de Soudan ont ce comportement.

Les plantes indicatrices présentent des teneurs proportionnelles à la concentration du métal dans le sol. La majorité de plantes utilisées en agriculture sont de ce type.

Les plantes accumulatrices montrent souvent de fortes concentrations de métal dans leurs parties aériennes.

Les accumulateurs et les hyperaccumulateurs (Brooks *et al.*, 1977) sont des espèces capables d'accumuler des métaux dans des concentrations jusqu'à 100 fois plus élevées que celles mesurées dans les parties aériennes des plantes non accumulatrices, sans montrer de symptômes de toxicité ; ces concentrations sont de l'ordre de 10 mg kg^{-1} pour le Hg, 100 mg kg^{-1} pour le Cd, 1000 mg kg^{-1} pour le Co, le Cr, le Cu ou le Pb, $10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ pour le Zn ou le Ni (Brooks *et al.*, 1998 et Baker *et al.*, 2000, dans McGrath *et al.*, 2002). Un autre critère du trait hyperaccumulateur est le ratio des concentrations métalliques entre les parties aériennes et racinaires, qui doit être supérieur à 1 (Baker *et al.*, 1994 ; Shen *et al.*, 1997, dans McGrath *et al.*, 2001). Il a été clairement démontré que la capacité d'accumulation était dépendante de la famille végétale (Kuboi *et al.*, 1986). La plupart des espèces connues de plantes accumulatrices appartiennent à la famille des Brassicacées (Kumar *et al.*, 1995 dans Belimov *et al.*, 2005). Les épinards, la chicorée et les laitues peuvent être considérés comme accumulatrices (L. Simon *et al.*, 1996). Les plantes hyperaccumulatrices sont en général trouvées sur des sites métallifères.

Pour le Cd, les plantes cultivées faiblement accumulatrices sont souvent des Fabacées, les plantes moyennement accumulatrices sont des Poacées, Liliacées, Cucurbitacées et Apiacées. Les plantes fortement accumulatrices sont souvent des Chénopodiacées (épinard, betterave), les Brassicacées (chou, navet, radis), les Asteracées (laitue) (Kuboi *et al.*, 1986). Cette échelle d'accumulation peut être différente pour d'autres métaux. Pour certains légumes (salsifis, panais, céleris, raifort)³, il est difficile de respecter les concentrations maximales actuelles. Ces légumes ne sont qu'une faible part de l'exposition alimentaire au cadmium. Pour le nickel, une fabacée

³ http://www.senat.fr/europe/textes_europeens/e9042.pdf

telle que le haricot est plus fortement accumulatrice que la carotte (Apiacée) ou la laitue (Asteracée) (Coullery, 1997).

Ce facteur est difficile à définir de par sa nature multifactorielle (7 ETMs x 30-70 espèces-cultivars importants). Il est à noter que de nombreuses données sont disponibles au niveau des productions horticoles ou jardins de particuliers à l'inverse des grandes cultures. En règle générale, les ETMs comme le Pb et le Hg sont très peu prédictibles à partir de données sol. Les concentrations retrouvées dans les végétaux sont souvent très faibles ou provenant d'apports atmosphériques. Le chrome et le nickel sont peu étudiés.

Les données d'accumulation et de toxicité peuvent avoir des résultats différents en champs par rapport en pots. En pots, les racines sont confinées dans un volume de sol défini, en champ elles peuvent croître où les teneurs en ETM sont plus faibles (Page et Chang, 1978).

Dans cette section, les différents ETMs vont être passés en revue. Ensuite, une synthèse des données disponibles va être présentée. Ce chapitre finira par la définition du facteur C pour les différentes cultures et les différents ETMs.

De manière synthétique, il est observé que l'ordre de phytodisponibilité est le suivant : $Cd > Zn > Cu > Hg$ (mais souvent avec des concentrations très faible dans le sol) $>>> Ni > Pb > Cr$ [Figure 27]. La variabilité étant très importante. Il est toujours privilégié de confronter cette tendance avec une étude spécifique au site en ne s'arrêtant pas à l'échelle de l'espèce mais en renseignant la variété également. Le chrome est très peu présent dans les végétaux avec des BCF similaire au plomb.

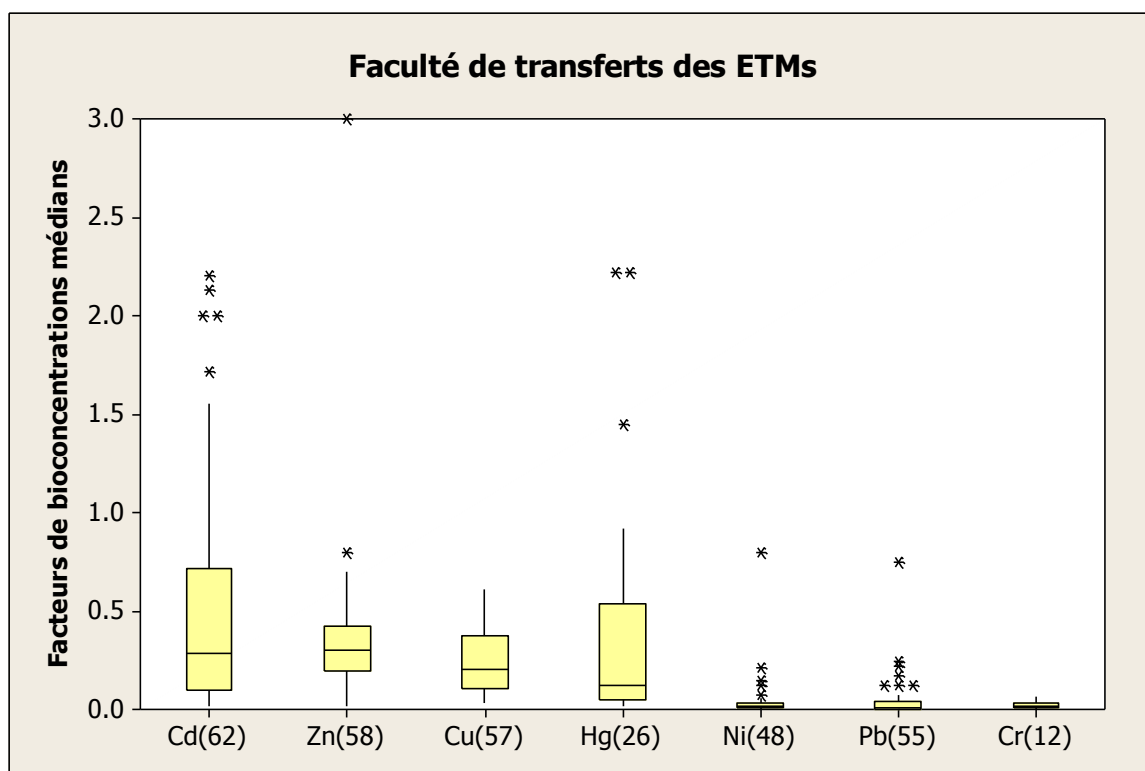


Figure 27 : Facteurs de bioconcentration par ETM. Entre parenthèses, le nombre d'études reprises dans ce graphique.

Le facteur espèce végétale C de Mailänder et Hämmann (2005) donne une base de travail pour l'établissement de ce facteur (Tableau 15 et Tableau 16). Néanmoins dans Mailänder et Hämmann (2005), il a été observé quelques lacunes notamment. Les facteurs sont peu variables en fonction de l'ETM. Certaines plantes sont accumulatrices pour certains ETMs et pas ou peu pour d'autres.

Tableau 15 : Facteur culture C des plantes fourragères selon la procédure de la menace pour les plantes fourragères et de fabrication d'aliments.

Plantes fourragères et de fabrication d'aliments	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	Zn
Orge (grain)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Herbe, général	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Avoine grain	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Pomme de terre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Luzerne	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Maïs (grain)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Seigle (grain)	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Blé (grain)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Betterave sucrière (feuille)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Données tirées de Blume (1992), IPE (1994), Wenk et al. (1997), Delschen & König (1998). En cas de données différentes selon les sources mentionnées, c'est la valeur la plus élevée qui a été sélectionnée

Tableau 16 : Facteur culture C des plantes alimentaires selon la procédure de la menace pour les cultures d'alimentation humaine.

Plantes Alimentaires	A s	C d	C o	C r	C u	H g	N i	P b	T l	Z n		A s	C d	C o	C r	C u	H g	N i	P b	T l	Z n
céréales											légumes à feuilles										
orge (grain)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	chou-fleur	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
avoine (grain)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	brocoli	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0
maïs (grain)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	cresson d'eau	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
seigle (grain)	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	chou chinois	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
blé (grain)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	scarole	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Légumes											rampon	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
racines et tubercules											cresson alénois	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
carottes	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	chou frisé	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
pommes de terre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	laitue	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
céleri-rave	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	lollo rouge	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
chou-rave	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	bette	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
radis noir	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	choux de Bruxelles	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Radis	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	chou rouge	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
betterave rouge	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	épinards	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Salsifis	—	1	—	—	—	—	—	1	1	—	chou de Milan	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bulbes											chou frisé	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oignon	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	légumes-tiges										

Poireau	–	0	–	–	–	–	–	1	0	–	céleri- branche	0	2	0	0	0	0	0	1	1	0
légumes et fruits											légumineus es										
aubergines	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	haricots	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
concombre	–	0	–	–	–	–	–	0	0	–	petits pois	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Courge	–	0	–	–	–	–	–	–	0	–	colza	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
Poivron	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Fruits										
Tomate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	baies, général	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
courgette	–	0	–	–	–	–	–	0	0	–	fruits à pépins, général	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
maïs comestible	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	fruits à noyau général	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

De nombreuses études ont été consultées dans les sections suivantes ETM par ETM pour caractériser l'importance des transferts vers les végétaux. Les études régionales sont souvent confidentielles, il est dès lors nécessaire d'aller rechercher des informations au niveau de divers publications scientifiques.

2.3.1. Cadmium

Le prélèvement de Cd s'effectue dans différents organes. Pour le tabac par exemple, la majeure partie est dans les feuilles (Figure 28). À l'inverse pour le maïs par exemple, le Cd ne se transfère que faiblement dans les parties supérieures. Au niveau des céréales, l'avoine prélève généralement plus de Cd que le blé et que l'orge. Le blé prélève plus de Cd que l'orge.

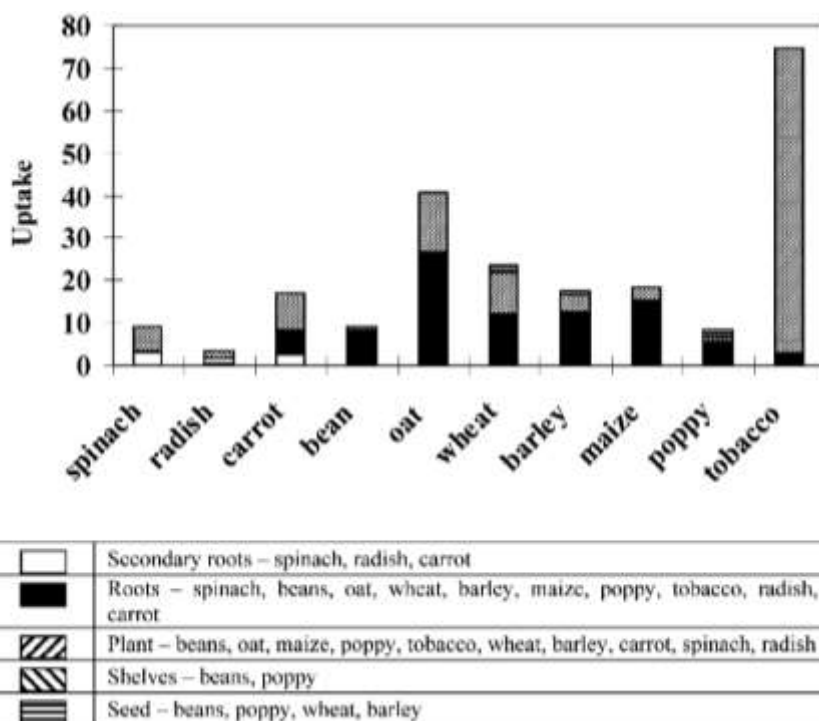


Figure 28 : Prélèvement moyen de Cd par différentes parties de plantes en µg/ pot (Cambier et al., 2009)

De nombreuses études rapportent des valeurs de bioconcentrations. Les taux d'absorption du Cd sont très variables et dépendent de l'espèce et la variété de la plante, de la concentration en Cd du

sol et des caractéristiques du milieu. De manière générale, les BCF sont décroissants dans l'ordre suivant : légumes à feuilles, légumes à racine, céréales, fruits. Les plantes plus vieilles ont tendance à contenir plus de Cd que les plantes jeunes. Adams et al. (2004) ont mis en évidence des concentrations plus importantes pour le même sol dans l'orge que dans le froment sur des expériences à long terme avec des boues résiduaires. Il n'y avait pas de différences significatives entre l'orge de printemps et l'escourgeon.

Etude de Temmerman et al. 2011.

Ces auteurs belges ont étudiés le transfert d'ETMs au niveau de la pomme de terre, du froment et de l'épeautre. Dans différents champs non contaminés de Belgique, des horizons de surfaces (0-25 cm) et leurs cultures correspondantes ont été échantillonnées en 2001. La plupart des données proviennent de Flandre, quelques données au niveau des céréales proviennent du sud du pays.

Tableau 17 : Caractéristiques des sols échantillonnés

Caractéristiques des sols avec Pomme de terre n=58. Les teneurs en métaux dans les sols sont exprimées sur la matière séchée à l'air					
	pH _{eau}	pH _{KCl}	%MO	Cd (mg/kg MS)	Pb (mg/kg MS)
Moyenne	6.8	6	1.9	0.28	17.3
Médiane	6.9	6	1.8	0.26	14.6
Minimum	5.8	4.8	1.1	0.11	9.8
Maximum	7.9	7.3	4.8	0.54	41.4
Caractéristiques des sols avec Froment n=95 et épeautre n=5 Les teneurs en métaux dans les sols sont exprimées sur la matière séchée à l'air					
	pH _{eau}	pH _{KCl}	%MO	Cd (mg/kg MS)	Pb (mg/kg MS)
Moyenne	6.8	6.2	1.9	0.36	21.8
Médiane	6.8	6.3	1.8	0.29	20.4
Minimum	5.6	4.3	1.1	0.11	10
Maximum	7.9	7.4	5.4	2.86	89.3

Pour la pomme de terre, des tests d'épluchage ont montrés une diminution de l'ordre de 10% en Cd. L'enrichissement en Cd dans l'épluchure se trouve dans une couche très mince. Ils ont étudiés les relations entre les teneurs dans les végétaux et dans l'horizon cultivé. Pour le froment, la corrélation est non significative. Ceci est également le cas avec le pH. De nombreux échantillons ont des pH supérieurs à 7 et les variations de pH entre échantillons sont peu importantes.

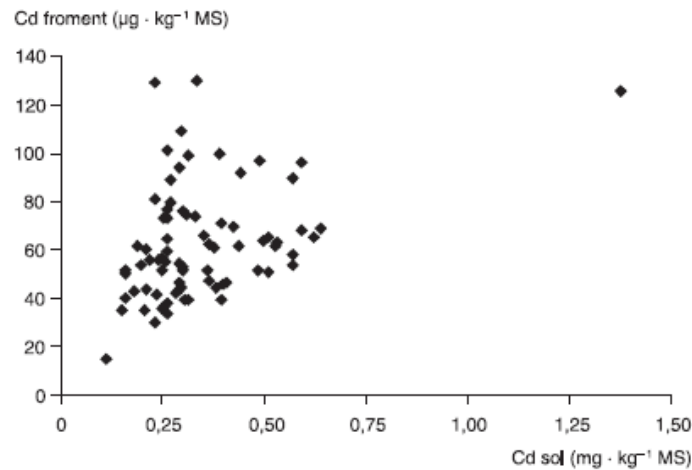


Figure 29 : Relations entre le Cd total dans le sol et dans le froment.

La variabilité est notamment due aux cultivars. Pour un même sol, une expérimentation avec plusieurs cultivars a mis en évidence des écarts importants, pratiquement du simple au double.

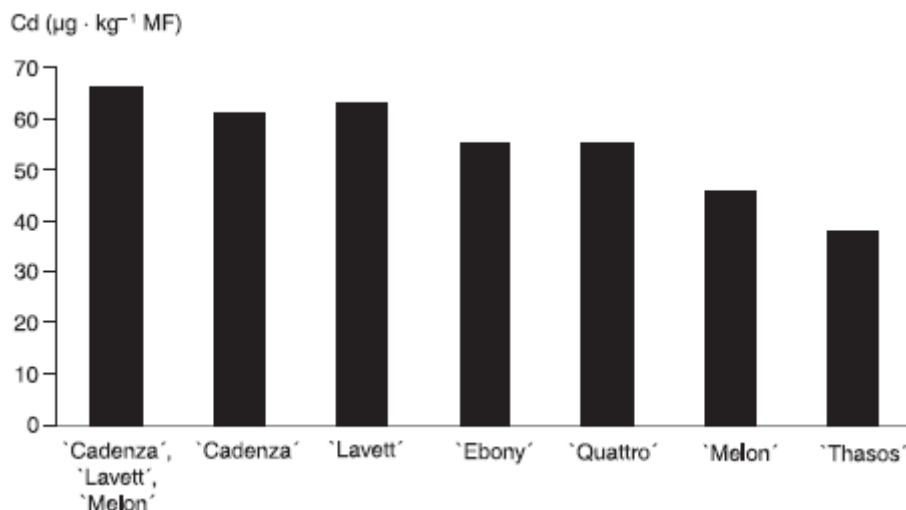


Figure 30 : Comparaison de différents cultivars et d'un mélange de cultivars de froment cultivés sur le même terrain et dans les mêmes conditions.

L'effet "cultivar" peut être important. La concentration en Cd du grain de blé varie selon la variété, dans un rapport de 2 en général pour le blé tendre (allant jusqu'à 4) ou de 3-4 pour le blé dur. Elle varie aussi selon le cultivar chez l'orge, le maïs, la laitue (dans un rapport de 1 à 8), le tournesol, la carotte, le concombre, la pomme de terre, etc. Il peut aussi exister une interaction significative "cultivar x site", elle a été constatée pour la pomme de terre pour Cu et Zn (Gravouille, 1999).

Les auteurs de cette étude ont conclu : "En présence de teneurs normales en Cd dans les sols arables belges, il n'y a pas de risque de dépasser les normes de la directive européenne du 8 mars 2001, ni pour le froment, ni pour les pommes de terre. Une contamination des sols peut entraîner un dépassement de la norme pour cet élément dans les céréales, blé ou épeautre. Nous n'avons pas observé de dépassements de la norme européenne pour les pommes de terre. En ce qui concerne Pb, des échantillons de froment dépassent les normes européennes, mais il est très peu probable que ceci soit lié à une absorption par voie racinaire."

D'après la littérature et les résultats obtenus dans cette étude (la comparaison entre froment et épeautre), les retombées atmosphériques représentent un apport majeur, en particulier en surface

des grains. Malgré le fait que les grains soient protégés dans les glumes, ils peuvent être contaminés pendant le battage par les retombées accumulées durant une longue période sur les parties aériennes et remises en suspension à partir du moment de la récolte.

Ils ont pu mettre en évidence l'importance du pH et de la teneur en matière organique vis-à-vis de l'absorption de Cd par le froment et les pommes de terre.

Il n'y a pas de relations entre les teneurs en Pb dans le sol et dans le froment. L'absorption racinaire de Pb est probablement négligeable. Les teneurs en Hg et en As sont très faibles ; le froment et les pommes de terre représentent une voie peu importante dans le transfert de ces éléments vers la chaîne alimentaire.

Les analyses de l'AFSCA sont également souvent conformes lors de ces dernières années. Dix échantillons de froment ont été analysés par l'AFSCA de 2006 à 2008, ils contiennent en moyenne 0,051 ppm de Cd avec un maximum de 0,099 ppm. Les analyses de l'AFSCA sont majoritairement réalisées sur des produits au niveau de leurs sites de commercialisation ou de transformation de manière non-géoréférencée (Annexe 3).

Etude de Cobb *et al.* (2000) Cd, Pb et Zn.

Cette étude porte sur une région minière des Etats Unis (Bingham Creek), où l'activité a démarré dans les années 1860 et sur la problématique de l'accumulation du Cd depuis le sol dans les radis, tomate, laitue et haricot vert (Cobb *et al.*, 2000). Ces divers végétaux ont été cultivés, en serre, dans des pots, sur des sols aux teneurs différentes.

Les sols correspondent à des mélanges de sol témoin et de déchets issus d'une mine (sol superficiel) dans différentes proportions. Les sols ont globalement un contenu en matière organique de 1,1 % et un pH de 6,5. Le faible contenu en matières organiques a probablement conduit à des quantités prélevées d'ETM supérieures à la plupart des sols. Le sol minier présente des concentrations très importantes.

Tableau 18 : Concentrations en Pb, Zn et Cd des sols dans l'expérience de Cobb.

%Sol Contaminé	Pb	Zn	Cd
Témoin	60.9 ^b (1.76) ^c	72.3 (1.24)	1.38 (0.0320)
	42.0–106 ^d	16.2–90.3	1.00–2.44
25%	3,600 (196)	1,740 (41.2)	6.06 (0.173)
	1,670–10,400	1,230–2,450	2.60–8.34
50%	6,300 (203)	3,220 (199)	10.7 (0.204)
	3,870–12,900	2,010–5,990	7.20–14.1
75%	7,950 (245)	4,870 (164)	14.6 (0.340)
	3,980–10,500	2,940–6,400	11.4–20.2
Sol minier	10,500 (417)	5,250 (196)	18.1 (0.568)
	7,840–18,800	2,600–6,970	13.8–28.7
^b Moyenne ^c Ecart-type. ^d Etendue			

Les tomates et haricots vert ont subi plus d'effets phytotoxiques que la laitue et le radis. Les plantes cultivées dans au moins 50 % du sol contaminé ont présenté des signes de toxicité : mauvaise qualité du fruit, rougissement ou chlorose des feuilles, réduction de la croissance. La faible richesse

en nutriments du sol minier ne favorise pas la survie des plantes quand le mélange s'intensifie en sol contaminé.

Tableau 19 : Proportions ayant survécus dans les différents traitements.

% de survie (n=8)				
%Sol contaminé	Laitue	Radis	Tomate	Haricot vert
Témoin	87.5	100	100	75
25%	100	100	37.5	50
50%	100	100	50	62.5
75%	75	75	37.5	75
Sol minier	100	100	0	25

Les facteurs de bioconcentration (correspondant à la pente de la droite) du Cd dans les divers végétaux (partie comestible) en poids sec ont été calculés à partir de la moyenne géométrique des concentrations relevées dans les végétaux et la moyenne géométrique des concentrations mesurées dans les sols sont présentes dans la Figure 31. Les facteurs de bioconcentrations sont bien moindres pour les haricots verts et les tomates que pour la laitue.

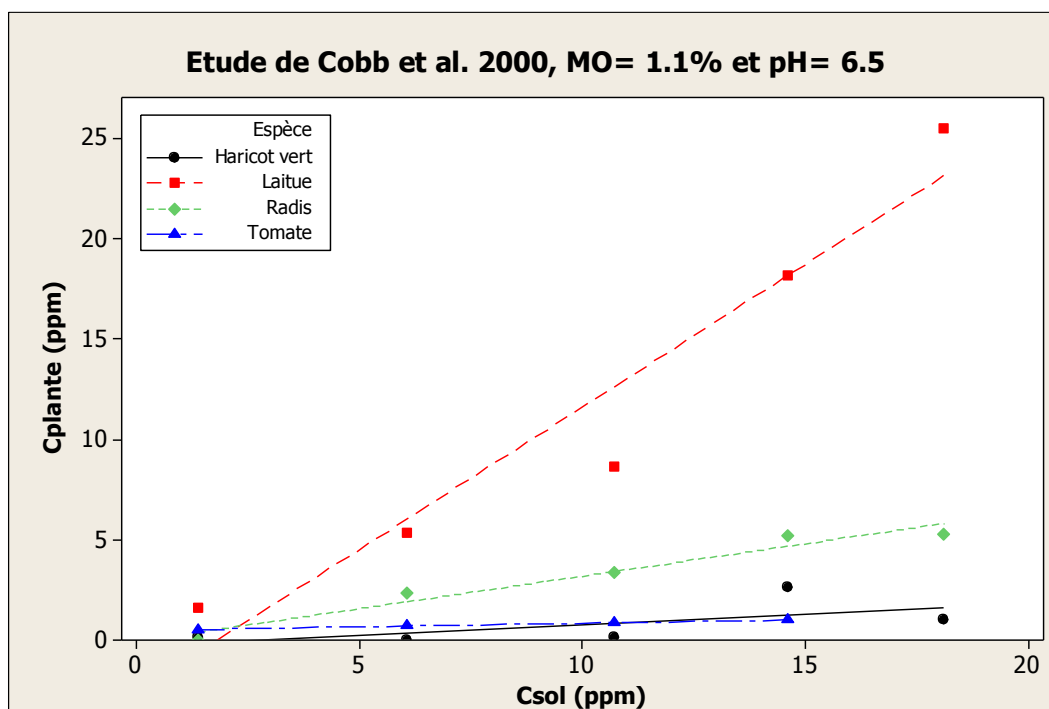


Figure 31 : Concentrations moyennes en Cd de différents légumes dans des sols fortement contaminés.

Les autres résultats de l'expérience sont présentés dans le Tableau 29.

Études de Baize et al. 20xx

Des expériences ont été réalisées en France au niveau du blé tendre. Elles mettent en évidence l'impact de l'épandage des boues sur les concentrations dans les grains. Dans les grains de blé, 12 valeurs sur 36 égalent ou excèdent 0,11 mg/kg MS, concentration maximale recommandée pour le Cd dans les grains de céréales par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France. La norme européenne est fixée à 0,235 mg/kg MS.

Des extractions partielles à l'acide diéthylèneaminepentaacétique où plus couramment appelée DTPA ont été réalisées sur échantillons de sols. Les quantités de Cd extraites dans le sol rendent

assez bien compte des teneurs en Cd mesurées dans les grains quand les concentrations sont faibles (Figure 32).

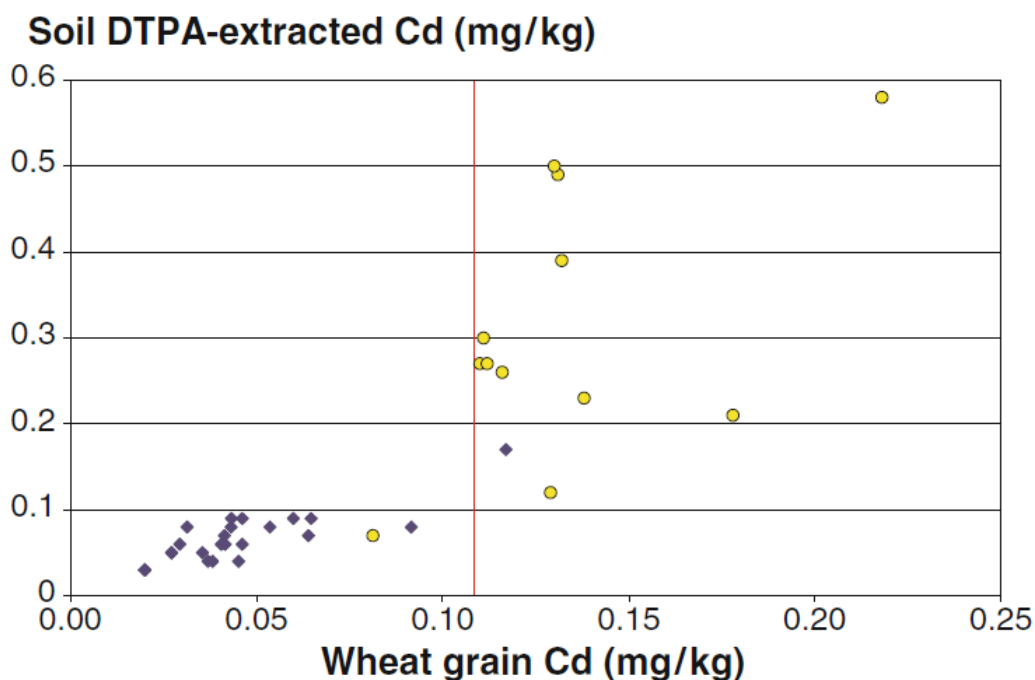


Figure 32 : Relation entre les grains de blés et les concentrations labile de Cd (extrait avec du DTPA) de 36 horizons de labours de sol du limousin ayant reçu des boues. Les ronds jaunes correspondent à des quantités dites importantes de boues à modérés et les points bleus à des quantités limitées (réglementées) dans (Denis Baize, 2009). La ligne rouge correspond à la limite française du Cd dans les grains.

Une autre étude dans l'Indre montre que les concentrations retrouvées dans les grains de blé d'un luvisol dégradé ayant reçu des quantités raisonnables de boues d'épuration. Il n'y a pas de corrélation significative entre les concentrations dans les grains et les quantités apportées. Ses quantités n'ont pas modifié significativement la composition du sol. Le pH semble y jouer un rôle prépondérant (corrélation négative avec la concentration dans les grains).

Projet BeNekempfen

Lors du projet Interreg BeNekempfen, (E. Smolders *et al.*, 2006) ont étudié le transfert du Cd dans les plantes de 13 espèces différentes. Le nord de la Campine a été fortement investigué pour des raisons de pollutions historiques comme la région d'Engis. Les équations produites ne sont pas directement transposables au contexte wallon, elles permettent de manière relative et qualitative d'évaluer les facultés d'accumulation de ces différentes plantes. Certaines de ces équations cachent une importante variabilité. L'ordre est le suivant : les légumes à feuilles (laitues $\approx$ épinard > endive), tomate $\approx$ carotte $\approx$ poireau > salsifis > concombre > haricot. Ces équations sont basées sur la concentration totale en Cd du sol et son pH KCl 1M (à l'exception du concombre uniquement Cd sol) (Figure 33 et Figure 34).

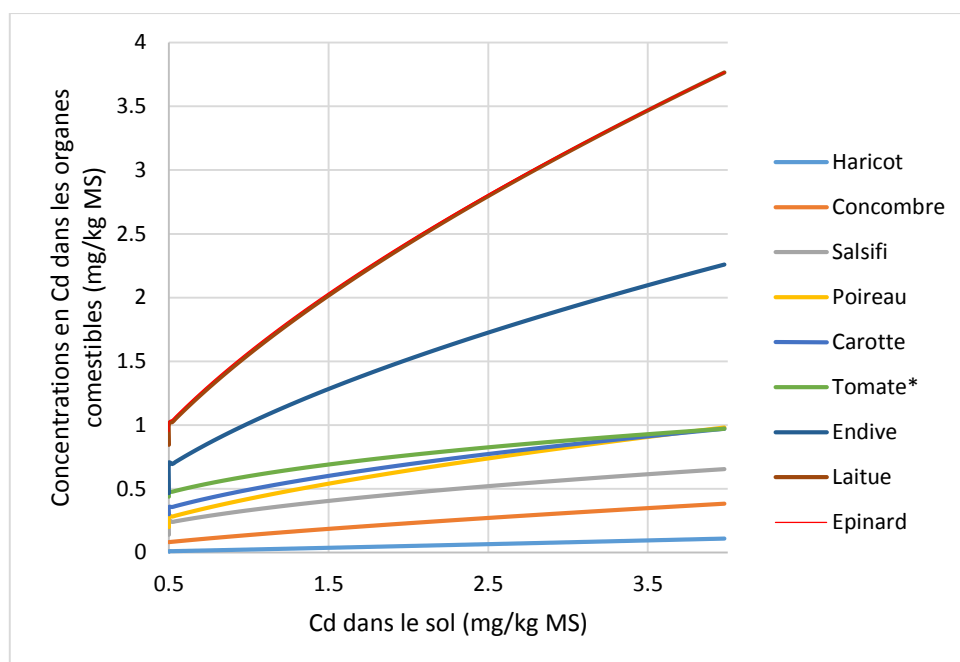


Figure 33 : Estimation des concentrations en Cd dans les organes comestibles de production horticole à partir d'équations de pédotransfert établies dans (E. Smolders et al., 2006) et * (De Vries et al., 2008) à pH KCl de 6,2.

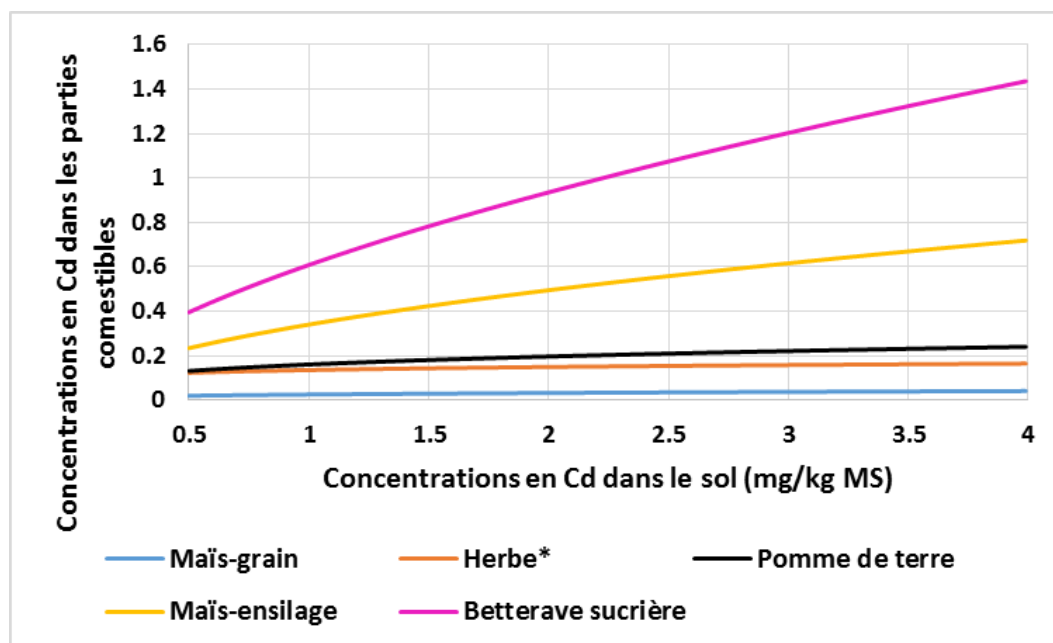


Figure 34 : Estimation des concentrations en Cd dans les organes comestibles de production agricole à partir d'équations de pédotransfert établies dans (E. Smolders et al., 2006) et * (De Vries et al., 2008) à pH KCl de 6,2.

La betterave sucrière possède une capacité d'accumulation intermédiaire entre les légumes et les autres grandes cultures avec un facteur de bioconcentration autour de 0.6. Dans le rapport (E. Smolders et al., 2006), ils ont dérivés des équations de pédotransfert les teneurs en Cd dans le sol de manière tel que la moyenne, 5 ou 10% des végétaux récoltés soient supérieures à la norme européenne 32/2002 (Tableau 20). Au plus ces concentrations en Cd dans les sols sont faibles, au plus la capacité de transfert est importante.

Tableau 20 : Concentrations en Cd à partir duquel les teneurs dans les végétaux dépassent les limites légales en fonction du pH

Concentration de Cd dans le sol (mg/kg MS)	Moyenne=Norme max	10 % des végétaux =Norme max	5% des végétaux =Norme max

pH	4.5	5	5.5	6	6.5	4.5	5	5.5	6	6.5	4.5	5	5.5	6	6.5
Pomme de terre	19	26	34	45	59	1.5	2	2.6	3.4	4.3	0.8	1	1.3	1.7	2.2
Endive	1	1.8	3.5	6.6	12.4	0.3	0.5	0.9	1.7	3.2	0.2	0.3	0.6	1.2	2.3
Céleri-rave	0.2	0.3	0.4	0.6	1.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
Concombre	27.4	9.5	7.2												
Choux	3.9	1.7	1.7												
Oignon	4.7	1.8	1.8												
Pois	1.6	0.8	0.8												
Asperge	5.9	3.4	3.4												
Haricot	4.4	6.3	9	12.7	18.1	1.9	2.7	3.8	5.3	7.4	1.5	2.1	3	4.2	5.8
Salsifis	<0.1	0.1	0.3	1	2.7	<0.1	<0.1	0.1	0.3	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.5
Salade	1.9	2.4	3.1	4	5.1	0.5	0.6	0.8	1	1.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9
Epinard	1.2	1.3	1.5	1.6	1.8	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
Tomate	15.8	19.3	23.5	28.7	34.9	1.6	2.1	2.6	3.3	3.9	0.9	1.1	1.4	1.7	2.2
Carotte	1	1.3	1.7	2.3	3	0.3	0.3	0.5	0.6	0.9	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5
Céleri	0.3	0.4	0.5	0.7	1	<0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.2
Poireau	0.7	1.2	2	3.3	5.6	0.2	0.3	0.5	0.8	1.3	0.1	0.2	0.3	0.5	0.9
Herbe	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
Maïs grain	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
Maïs ensilage	4.9	5.9	7.2	8.7	10.5	0.95	1.15	1.4	1.75	1.9	0.6	0.7	0.9	1.1	1.3

Chaudri *et al.* (2007) ont réalisé une étude sur 3 années sur six champs expérimentaux en Angleterre au niveau des grains de blé sur des sols variés. Les pH_{eau} des sols étudiés variaient entre 5.3 et 7.9, les teneurs en MO entre 0.63 et 4.54 % et les concentrations en Cd du sol entre 0.63-4.54 mg/kg MS. La texture des sols variaient entre sablo-limoneux et limono-argileux. Cette étude possède une gamme de variation des teneurs en matières organiques plus importantes que certaines études flamandes ou néerlandaises. L'importance dans ce facteur dans l'équation de pédotransfert est donc souvent plus importante que dans d'autres études où il n'est parfois pas pris en compte (Adams *et al.*, 2004).

Les majeures conclusions de leurs études sont notamment les suivantes :

- Ils n'ont pas observé de plateau entre les concentrations de Cd dans le sol (dans une gamme de 0,12 à 5,09 mg/kg bs) et les concentrations dans les grains.
- Ils ont observé un effet majeur des conditions climatiques et des différentes variétés de blés.
- Ils n'ont pas observé d'amélioration de la prédiction des concentrations des quantités de Cd dans les grains en utilisant le Cd extrait par du NH₄NO₃ par rapport au Cd pseudo-total extrait à l'eau régale.
- Le taux d'argile n'était pas corrélé avec les quantités de Cd dans les grains.

Suite à leurs expériences, ils ont établis une équation de régression en essayant d'utiliser de nombreux paramètres : Cd total, Zn total, Cu total, pH, carbone organique, oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse, du phosphore et du rendement. Uniquement 3 paramètres ayant une signification statistique (P<0,001) ont été retenues :

$$\log_{10}Cd_{grain}[mg/kg] = 3.9 + 0.86\log_{10}Cd_{sol}[mg/kg] - 0.25pH - 0.75\log_{10}Corg\left[\frac{mg}{kg}\right]$$

n=1408, r²_{adj}=0.78, SEP=0.19

Selon cette équation, le pH joue un grand rôle pour la quantité de Cd dans le grain. La concentration dans le sol (avec une teneur en carbone organique de 2,2% dans le 0-25cm) pour atteindre la limite

européenne dans les grains de 0,235 mg/kg MS serait de 0.85, 1.21, 1.71, 2.39, 3.3 et 4.53 pour des pH respectivement de 5, 5.5, 6, 6.5, 7 et 7.5 (Figure 35). La Figure 36 montre l'influence combiné du pH et de la teneur en carbone organique sur les concentrations en Cd des grains.

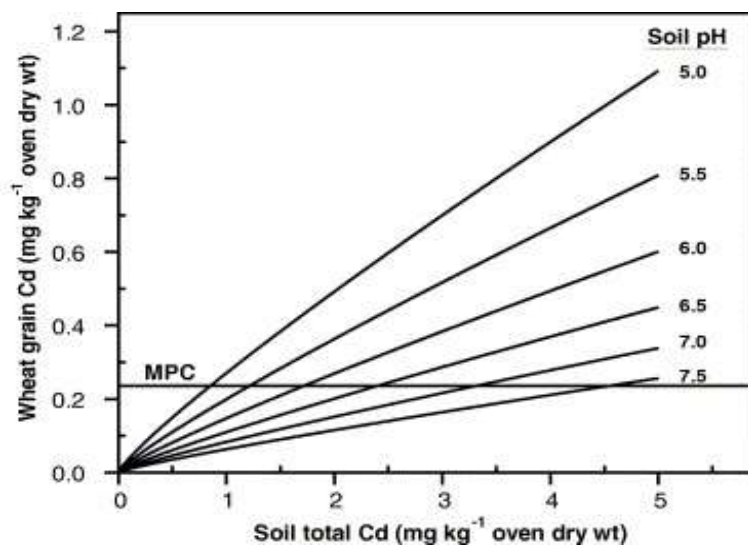


Figure 35 : Effet combiné de la teneur en Cd du sol et du pH sur la concentration dans les grains de blé selon (Chaudri et al., 2007).

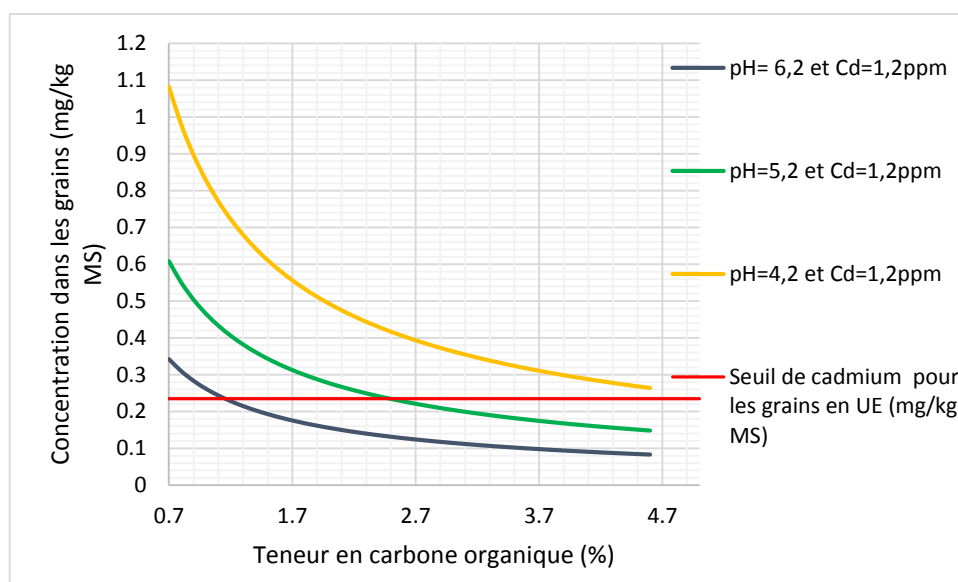


Figure 36 : Influence combinée de la teneur en carbone organique et du pH sur la concentration dans les grains de blé selon (Chaudri et al., 2007)

Vous trouverez dans les compléments l'application de cette équation au parcellaire wallon de 2008 (cf. point 2.1 des compléments).

Etablir ce genre de relations statistiques au niveau wallon peut avoir plusieurs utilités pratiques. Elle permet de :

- mieux orienter l'échantillonnage des grains afin de contrôler leurs qualités;
- mieux comprendre les facteurs de variations;
- mettre en évidence les sols les plus vulnérables.

Angelova et al. (2005) ont étudié les transferts de ETM dans différentes plantes oléagineuses dans un sol à proximité immédiate d'une source de pollution et à 15 km de cette source. Le premier sol est un sol calcaire pollué avec un pH de 7.72, un taux de carbone de 1.27%, une quantité de carbonate de calcium de 7.3% et 29.3 % d'argiles. Le second, moins pollué a un pH de 7.47, un taux de carbone de 0.89 %, une quantité de calcaire de 8.7% et 12.7 d'argiles. Les teneurs totales

et extraites au DTPA ont été effectués ainsi que des analyses des végétaux. Les teneurs dans les graines sont plus fortement corrélées aux teneurs totales que DTPA ($R^2 = 0.77$ contre 0.203). Cette étude montre des capacités de transferts relativement faibles pour des familles de plantes reconnues comme accumulatrices. Les facteurs de transferts sont plus importants au niveau de sol éloigné de la source de pollution.

Tableau 21 : Synthèse des données de l'étude d'Angelova et al, 2005 sur les plantes oléagineuses.

Culture	ETM	Teneurs tot	Teneurs DTPA	Teneurs graines	BCF	DTPA/TOT
		mg/kg			(-)	
Tournesol	Pb	200	39	0.70	3.50E-03	0.20
	Pb	24.6	2.1	0.20	8.13E-03	0.09
Colza	Pb	200	39	2.60	1.30E-02	0.20
	Pb	24.6	2.1	0.70	2.85E-02	0.09
Tournesol	Cu	95.7	6.4	5.90	6.17E-02	0.07
	Cu	16	1.6	6.60	4.13E-01	0.10
Colza	Cu	95.7	6.4	4.60	4.81E-02	0.07
	Cu	16	1.6	5.20	3.25E-01	0.10
Tournesol	Zn	536	20.1	41.90	7.82E-02	0.04
	Zn	33.9	2.4	21.70	6.40E-01	0.07
Colza	Zn	536	20.1	66.90	1.25E-01	0.04
	Zn	33.9	2.4	33.60	9.91E-01	0.07
Tournesol	Cd	12.2	1	0.34	2.79E-02	0.08
	Cd	2.7	0.67	0.12	4.44E-02	0.25
Colza	Cd	12.2	1	0.62	5.08E-02	0.08
	Cd	2.7	0.67	0.22	8.15E-02	0.25

De la même famille et genre que le tournesol, le topinambour (*Helianthus tuberosus* L) est un candidat pour la phytoremédiation des sols pollués au cadmium (Long et al., 2013). Ces rendements importants pour une plante ayant ces caractéristiques (essai d'AGRA-OST 2004-2011 : 8.9 ± 1.7 T MS/ha) et sa capacité d'accumulation et de tolérance intéressantes sont ces principaux avantages. Il sert de légume ou de plante énergétique. Sa deuxième fonction peut être parfois conciliable avec la phytoremédiation.

Selvam et Wong (2009) ont mis en évidence des concentrations supérieures dans les parties supérieures que dans les parties racinaires pour le Cd du colza avec une faculté de transfert de la solution du sol supérieures au maïs. En association, ils sont étudiés dans le domaine de la phytoremédiation. Des facteurs de bioconcentrations assez élevés (1.7) du Cd pour le colza ont été mesurés dans un sol pollué par une cimenterie Lehn et Bopp (1987) et extrêmement élevé pour le thallium. La variabilité de l'intervalle de confiance du BCF du cadmium du cadmium est surtout due aux données relatif au colza en France BCF médian de 19, avec un min et un max de 10-33 (Termel & Feix, 2005). Les grains sont moins riches que les pailles (Termel & Feix, 2005).

Tableau 22 : Facteurs de bioconcentration des essais en plein champs en France

	N	Min	Max	Moyenne	Médiane
colza entier	10	10,00	33,33	20,27	19,09
colza grain	2	0,03	0,30	0,17	0,17

colza paille	2	2,50	3,50	3,00	3,00
--------------	---	------	------	------	------

2.3.2. Chrome

La plupart des sols contiennent du chrome, mais sa disponibilité pour les plantes est très limitée. Les concentrations de chrome dans les portions comestibles demeurent souvent faibles même lorsqu'elles croissent sur des sols fortement contaminés. Sous une forme adsorbée comme liés avec des hydroxydes, le chrome est peu disponible pour les végétaux. Les plantes n'ont pas de systèmes de transports spécifiques pour le chrome. Il est prélevé avec des ions essentiels comme le fer.

La concentration en chrome des végétaux est principalement contrôlée par la concentration de chrome en solution dans le sol. Habituellement, une quantité plus importante en chrome est observée dans les racines > feuilles >> graines (Kabata-Pendias et al., 1992). Les essais montrent une meilleure translocation du chrome vers la tige à partir d'une solution de chrome VI qu'avec une solution de chrome III. Les autres données trouvées dans la littérature (Cary et al., 1977a ; Mortevedt et Giordano, 1975) concernent des plantes cultivées dans des sols, auxquelles une solution de chrome III ou de chrome VI a été ajoutée, quelque temps après la germination. Ces publications montrent que l'ajout d'une solution de chrome au sol pendant cette période de croissance de la plante tend à augmenter largement le prélèvement de chrome par la plante par rapport à un ajout qui aurait été réalisé plusieurs semaines avant la mise en culture.

Peu de données sont satisfaisantes pour dériver des facteurs de bioconcentration du chrome. (Otabbong, 1990) a obtenu des facteurs de bioconcentration pour le chrome VI entre $1.4 \cdot 10^{-4}$ et $2.6 \cdot 10^{-3}$ pour les parties aériennes et entre 0.0122 et $3.9 \cdot 10^{-3}$ pour les racines pour du ray-grass anglais (*Lolium perenne*). Du fait de sa faible propension à être prélevée, le facteur C pour le chrome ne sera pas pris en compte. Le chrome dans les plantes est souvent peu corrélé avec les teneurs dans le sol. Il sera uniquement basé sur le facteur P-pollution et M-mobilité.

2.3.3. Cuivre

L'absorption du cuivre par les plantes est dépendante du pH du sol qui contrôle l'activité des ions Cu^{2+} contenus dans la solution du sol en contact avec les racines. L'absorption au niveau du cresson est faible à pH 6-7 et est peu sensible au pH dans (Tyler & Olsson, 2001). L'absorption du cuivre sous forme anionique n'est pas à exclure (Juste et al., 1995). Le Zn, le calcium, le potassium peuvent exercer un effet antagoniste sur l'absorption du cuivre par les racines (Baker et Senft, 1995 ; Juste et al., 1995). La plus grande partie du cuivre présent dans les racines n'est pas transférée vers les parties aériennes (Adriano, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Baker et Senft, 1995 ; Juste et al., 1995).

Les Figure 37, Figure 39 expliquent l'importance du pH au niveau du système racinaire pour le prélèvement par le blé dur du cuivre dans l'expérience de (Bravin et al., 2009) dans le Sud de la France. Les proportions de cuivre sous forme libre plus biodisponible augmentent avec la diminution du pH. Il a déjà été largement démontré l'influence du pH sur la disponibilité des ETMs. Ce sol de vigne était initialement acide et modérément pollué ($\text{Cu}=184 \text{ mg/kg}$). L'alcanisation par l'apport de nitrates est fonction du pH. Un pH initial du sol faible peut être fortement modifié par l'apport OH^- . Dans les sols de cette étude, la diminution de pH par l'apport mixte est moindre que l'alcanisation.

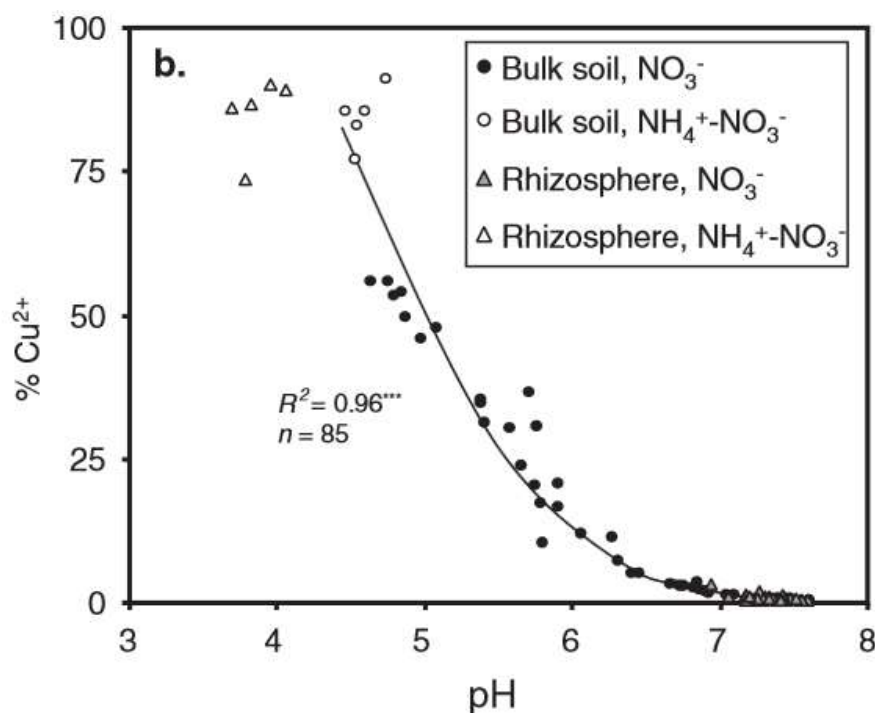


Figure 37 : Proportion du cuivre présent sous forme libre dans le sol et dans la rhizosphère et en fonction de la forme d'azote apportée à du blé dur d'après (Bravin et al., 2009)

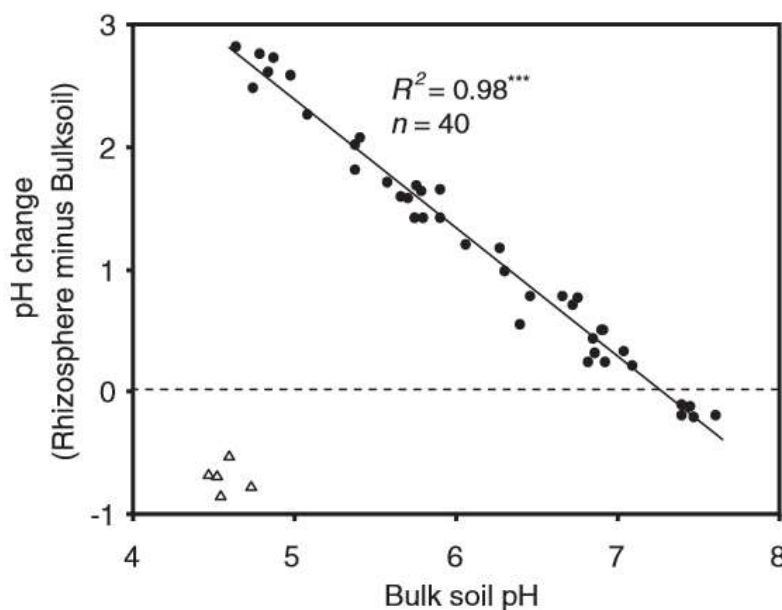


Figure 38 : Variation de la différence de pH entre le sol et la rhizosphère en fonction pH du sol. Les ronds correspondent à un apport N-NO_3^- et les triangles d'un apport mixte NH_4^+ et NO_3^- d'après (Bravin et al., 2009) pour une culture de blé dur.

Cela a montré des quantités prélevées de cuivre plus importantes pour l'apport mixte qui avait le pH le plus bas (cfr Figure 39). Bien qu'ils présentent des pH du sol différents, l'effet alcalisant des apports de NO_3^- conduisent à des pH similaires au niveau de la zone de prélèvement (Figure 39).

Dès lors le pH du sol ne semble pas être un facteur discriminant dans le prélèvement du cuivre même si la quantité sous forme libre augmente avec la diminution du pH. Les prélèvements les plus importants sont observés quand le sol et le pH de la zone racinaire sont bas.

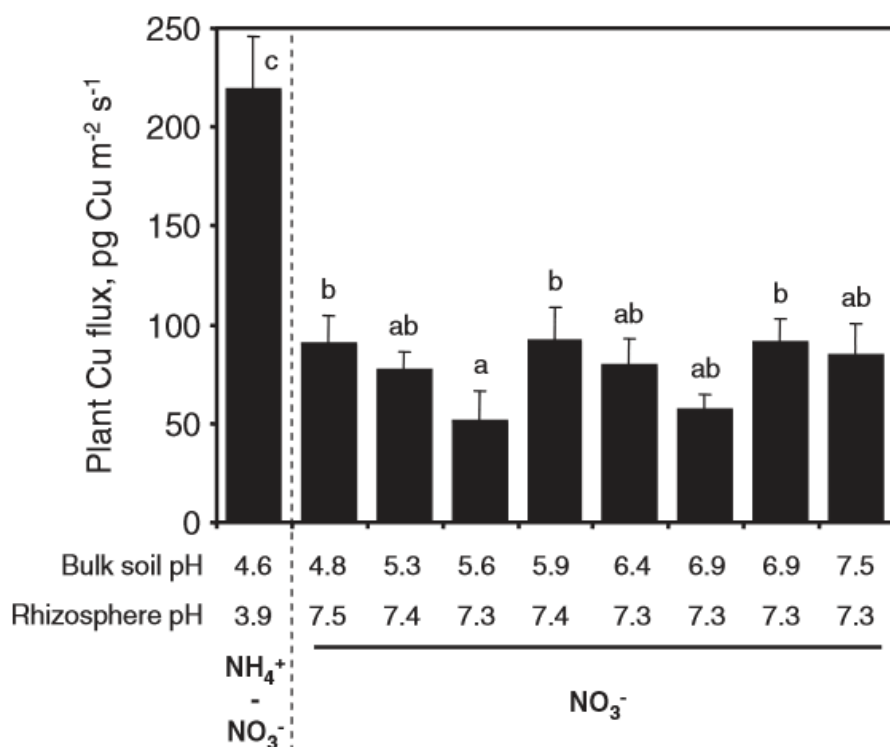


Figure 39 : Prélèvement de cuivre en fonction du pH de la rhizosphère et du sol d'après Bravin et al. (2009)

L'étude de Bunzl et al. (2001) porte sur deux sols artificiellement pollués par des scories d'une usine de pâte à papier, selon un mélange à parts égales d'un sol de référence non pollué (terre agricole) et de scories. Le sol de référence a un pH de 6,1, il contient 1,9 % de matière organique et 18 mg kg⁻¹ de cuivre. Le premier sol pollué a un pH de 7,0, contient 3,4 % de matière organique et 326 mg kg⁻¹ de cuivre. Le second sol pollué a un pH de 6,1, contient 2,3 % de matière organique et 430 mg kg⁻¹ de cuivre. Plusieurs végétaux ont été cultivés sur des lysimètres : pois, chou-rave (*Brassica oleracea* var. *gongylodes* L.), betterave, laitue, carotte, céleri (*Apium graveiolum* var. *dulce*). Des fertilisants (N,P,K) ont été utilisés pour la croissance des plantes. Seule la partie comestible des plantes (la tige pour le céleri) a fait l'objet d'analyses en cuivre total dont les résultats, sont exprimés en poids sec. Le Tableau 23 donne les valeurs de BCF calculées pour le sol de référence et pour les deux sols pollués.

On voit que les concentrations les plus élevées sont au niveau du sol le plus pollué. La laitue et la betterave contiennent plus de cuivre que les autres végétaux. Le chou-rave n'absorbe que très peu cuivre.

Tableau 23 : Synthèse des facteurs des sols artificiellement pollués en cuivre.

Expérience de Bunzl.	Facteurs de bioconcentration			Concentrations moyennes en Cu (mg/kg MS)		
	pH	%MO	Csol (mg/kg MS)	pH	%MO	Csol (mg/kg MS)
pH	6.1	7	6.1	6.1	7	6.1
%MO	1.9	3.4	2.3	1.9	3.4	2.3
Csol (mg/kg MS)	18	326	430	18	326	430
Betterave	0.61	0.05	0.06	10.98	16.3	25.8
Laitue	0.61	0.05	0.12	10.98	16.3	51.6
Céleri	0.42	0.03	0.04	7.56	9.78	17.2
Pois	0.37	0.02	0.02	6.66	6.52	8.6
Carotte	0.28	0.02	0.03	5.04	6.52	12.9
Chou-rave	0.11	0.006	0.009	1.98	1.956	3.87

2.3.4. Nickel

Dans le rapport européen sur l'évaluation des risques environnementaux du nickel, des gammes des facteurs de bioconcentrations ont été proposées (Tableau 24). Sur 111 données (après retrait des expériences avec des sels ajoutés), la médiane des coefficients de transfert était de 0.018, le minimum de 0.00217, la moyenne de 0.749 (très élevée à cause de la présence de plantes hyperaccumulatrices), le percentile 90 de 2.766 et le maximum de 22.21. Les autres données pour cet élément proviennent de la thèse de Coullery (cfr. section 2.3.8).

Tableau 24 : Gamme de variation des facteurs de bioconcentrations de différentes études sélectionnées pour l'évaluation des risques dans le rapport Danois de l'Union Européenne.

Facteur de bioconcentration de différentes études		
Haricots	0.058	0.090
Tomates	0.024	
Pommes de Terre	0.022	0.090
Carottes	0.014	0.018
Chou-fleur	0.009	0.104
Laitues	0.004	0.008
Choux	0.003	0.059

2.3.5. Plomb et le mercure

Les transferts du sol vers les végétaux sont très limités pour ces deux éléments. Les mécanismes d'absorption du Pb par les racines sont passifs. Les concentrations retrouvées sur ces derniers proviennent souvent d'apports atmosphériques. Le coefficient de transfert du sol vis-à-vis des plantes est très faible. Seulement 0.005 à 0.13% dans la solution du sol est disponible pour les plantes (Manceau *et al.*, 1996). L'immobilisation et la rétrogradation du Pb sous forme organique et minérale expliquent qu'il soit difficilement biodisponible sauf dans les cas exceptionnels de végétaux métallophytes (Dahmani-Muller, 1996).

Pour rappel, le mercure élémentaire est très volatile et peu soluble. Le mercure sous forme de sels et organiques est plus soluble et moins volatile. Le Hg organique est beaucoup plus facilement absorbé et transféré vers les parties aériennes que le Hg des sels minéraux.

Avec des concentrations dans le sol de l'ordre de 0.5 ppm (sol argilo-limoneux pollué par ajout massif de boues (2x27 T MS/ha) (Cappon, 1981 ; 1987), le facteur de bioconcentration dans les plantes (prélèvement depuis le sol) varie de 0.01 à 1 pour les composés de Hg organique et de 0.01 à 0.3 pour les composés de mercure inorganique (Figure 40). Ces apports massifs de boues ont augmenté d'un facteur 5 les concentrations de mercure dans le sol. Les végétaux cultivés sur ces sols contaminés par les boues contiennent une proportion de méthylmercure plus importantes que le témoin. Le méthylmercure peut être problématique au vu de son accumulation dans les chaînes trophiques.

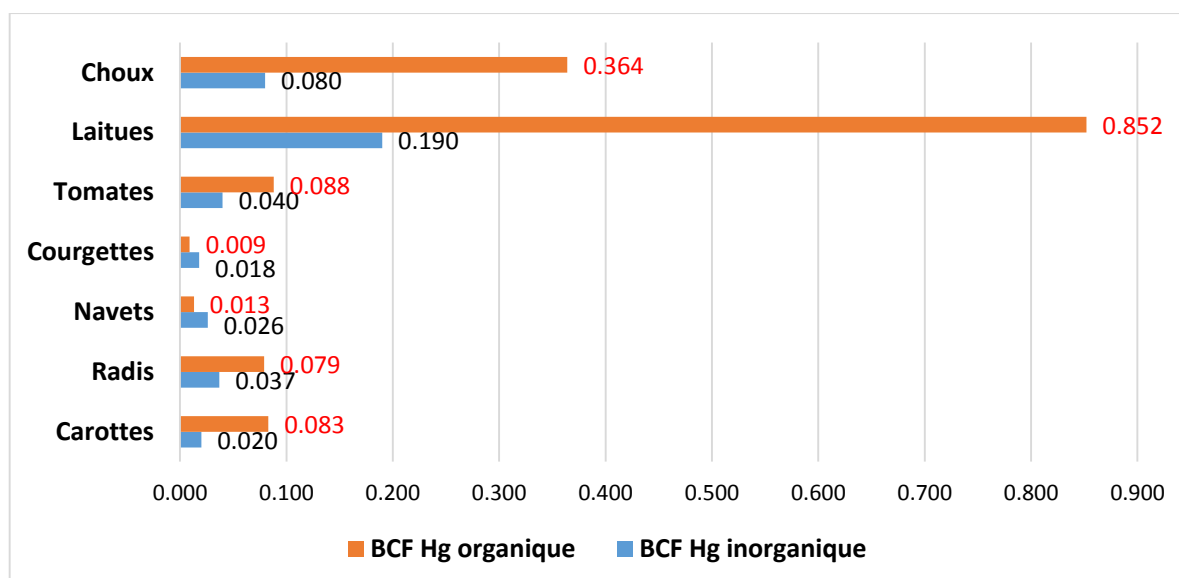


Figure 40 : Transferts du mercure dans les plantes maraîchères tiré des données de Cappon (1981)

Plus récemment, des chercheurs hollandais et portugais ont montré les mêmes tendances (Henriques *et al.*, 2013). Seulement 0,13% du mercure total dans le sol est présent sous forme de mercure organique, mais cette proportion augmente de 0,58% dans les racines et 0,66% dans les organes aériens de moutarde brune et de ray-grass anglais. Ils ont aussi confirmé que le mercure organique se transporte plus facilement dans les organes aériens que ceux provenant des sels. Pour le ray-grass anglais, les racines contiennent la grande majorité du mercure absorbé.

2.3.6. Zinc

Henry et Harrison (cité dans Alloway, 1995) ont classé des légumes en fonction du taux d'absorption de Zn : laitue > carottes > tomates. Les formes de Zn absorbées par les plantes sont surtout le Zn hydraté et Zn^{2+} , et aussi les formes complexées du Zn. Kabata-Pendias et Pendias (1992) ont trouvé que seulement Zn^{2+} était absorbé par les racines de plants de céréales. Plusieurs études déjà citées prenaient déjà en compte le zinc, elles sont synthétisées dans le Tableau 29.

2.3.7. Le cas particulier des prairies.

Dans la méthodologie suisse, l'indice de menace pour les prairies dépend d'un coefficient C « herbe, en général » unique. Il est nécessaire de regarder les capacités de transfert des différentes espèces la composant pour déboucher sur une méthode de caractérisation de cette communauté plurispécifiques. La Figure 41 recense de nombreux échantillons collectés au Nord du pays. Le nuage des points est caractérisé par une variabilité très importante. La moyenne, le percentile 10 et le percentile 90 sont de 0.12, 0.05 et 0.34 ppm de Cd dans l'herbe. La moyenne, le percentile 10 et le percentile 90 sont de 0.44, 0.22 et 1.32 ppm de Cd dans les sols étudiés. Le pH n'explique pas bien la variabilité observée, la composition en espèces est peut-être une cause de cette variabilité.

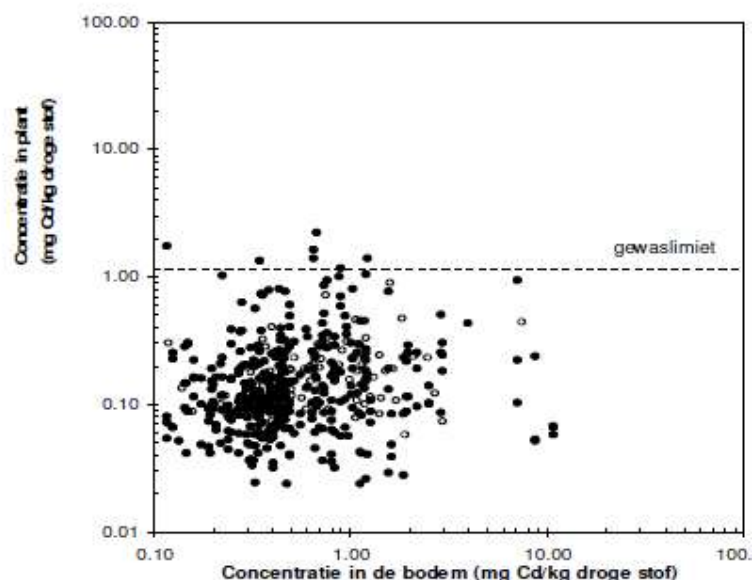


Figure 41 : Concentration en Cd de 900 échantillons d'herbes (fraîche, ensilé ou foin) et dans le sol. Données de 1996 collecté par la KUL. La limite légale (EG 32/2002) est de 1 mg/kg.

Bidar *et al.* (2007) ont étudié le comportement du trèfle blanc (*Trifolium repens*) et du ray-grass Anglais (*Lolium perenne*) dans des sols contaminés en Cd, en Cu et Zn dans la région de Lille. Ces deux espèces sont importantes car elles occupent une place importante dans la composition d'une prairie. Une prairie permanente productive est généralement composée d'au moins 35% de Ray-grass anglais et entre 15 et 20% de trèfle blanc.

Le sol témoin (20,2 % d'argiles, 69,7% de limon et 10,1% de sable) présentent des teneurs en Cd, Pb et Zn de 0.59, 34.55 et 61.6 ppm en moyenne. Les concentrations dans les racines dépassaient les limites de détection avec des facteurs de transfert repris par la Figure 42. Les concentrations dans les parties aériennes étaient moindre de plusieurs ordres de grandeur jusqu'à être inférieure à la limite de détection analytique pour le Cd dans le ray-grass, pour le Pb dans le trèfle et le Zn dans le trèfle. Ces ETMs ne se déplacent que difficilement dans les parties aériennes.

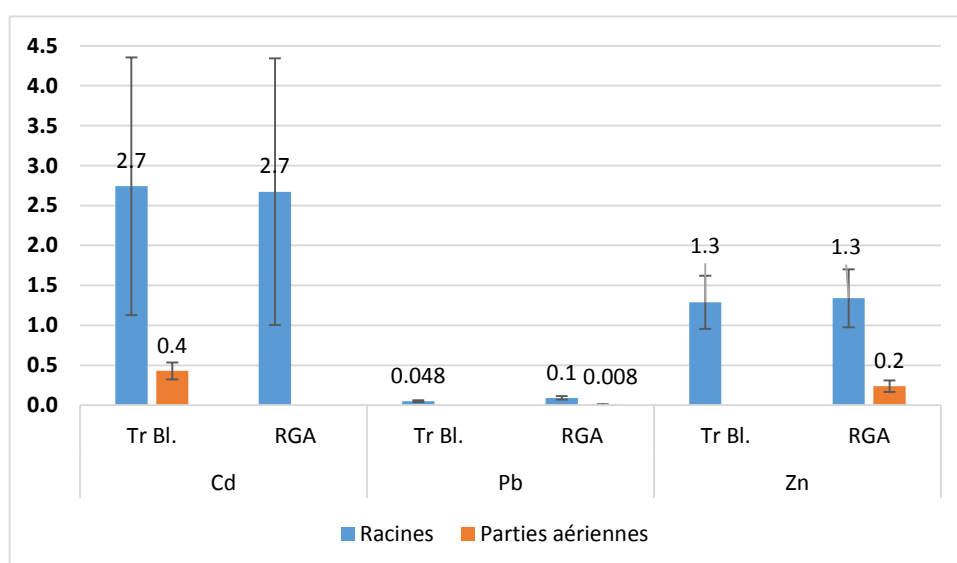


Figure 42 : Facteurs de bioconcentration pour le trèfle blanc et le ray-grass anglais dans un sol non contaminé (Bidar *et al.*, 2007)

Le sol fortement contaminé à proximité d'un site métallurgique à 20 km du témoin présente des teneurs en Cd, Pb et Zn de 25.1, 1182.5 et 1275.5 ppm en moyenne. Les ETMs se stockent préférentiellement dans les racines dans ce sol. Les concentrations sont telles que le fourrage produit ne peut pas être utilisé. Ces concentrations entraînent également des problèmes de phytotoxicité. Néanmoins, cette étude a mis en évidence que ces deux plantes fourragères ne transfèrent pas facilement le Zn et le Pb. Le Cd est plus mobile. Il n'y a également très peu de différences entre les deux espèces malgré le fait que l'une soit une monocotylédone (RGA) et une dicotylédone (T.B). L'appellation « herbe » pour caractériser les risques de transfert en prairie n'est pas forcément si abusive qu'au premier abord. Les racines présentent des capacités de transfert important. Certaines brassicacées et asteracées peuvent posséder des teneurs plus élevées citons par exemple les pissenlits (*Taraxacum spp.*) au niveau du Cd (Coullery, 1997).

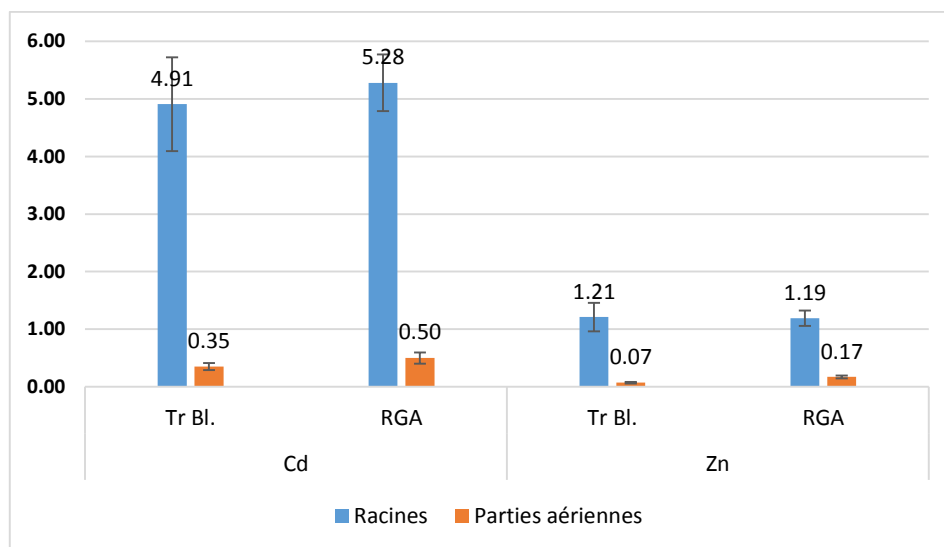


Figure 43 : Facteurs de bioconcentration pour le trèfle blanc et le ray-grass anglais dans un sol non contaminé (Bidar et al., 2007)

2.3.8. La source des données pour le facteur C

Les données de transfert des ETMs dans les plantes sont surtout disponibles au niveau de travaux de recherches et des publications scientifiques. De nombreux rapports restent confidentiels. Dans cette section, les principales sources d'information sont décrites.

Coullery (1997) a étudié le comportement des ETMs de sols agricoles modérément pollués en Suisse Francophone.

Tableau 25 : Valeurs moyennes des sols utilisés pour la thèse de (Coullery, 1997)

	Teneur total extrait à HNO ₃ 2M [mg/kg MS]					
Lieux	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	pH eau
La Chx de FDS	1.19	21	16	43	85	5.3
Collex-Bossy	0.11	30	30	17	67	6.6
Dornach	1.63	487	487	42	666	7.7
Prangins	0.24	334	44	16	56	7.9
Reconvilier	0.51	66	66	28	224	6
	extrait NaNO ₃ 0.1 M [µg/ kg MS]					
La Chx de FDS	6.8	50	11	<1	81	
Collex-Bossy	0.6	27	122	<1	<5	
Dornach	1.1	669	9	<1	40	
Prangins	<0.3	450	<5	<1	<5	
Reconvilier	2.3	187	33	<1	315	

Nous allons employer les résultats de la Chaux-de-fonds, de Reconvilier et de Prangins pour la détermination du facteur C. Le sol de Chaux-de-fonds est un cambisol sur cambisol calcarique assez profond (71-100 cm). Ce site est surtout pollué par le Cd. L'aération est bonne. L'horizon de labour (0-20 cm) contient 32% d'argiles et 3.3 % C_{org}. Le pH_{eau} est assez acide (5,3). À Prangins, il est question d'un sol brun calcaire. L'horizon de labour contient 22% d'argiles et 1.16 % C_{org}. Ce site est surtout pollué par du cuivre. À Reconvilier, c'est un gleysol avec une nappe entre 60 et 100 cm. Le 0-15 cm est riche en argile (40 %) et en carbone organique (3.6%). Ce site est pollué par du Cu et du Zn. À Collex-Bossy, c'est un luvisol sur sable avec de fortes teneurs en Ni. L'horizon (5-15 cm) contient 1.6 % C_{org}. Le site de Dornach est pollué par du Cd, du Cu et du Zn. C'est une ancienne prairie avec 2.65% C_{org} sur un fluvisol calcarique limono-argileux. Les espèces et variétés du Tableau 26 ont été cultivées pendant deux années avec de nombreuses répétitions (entre 4 et 30). Certains sols ne correspondent pas à la majorité des sols wallons par leurs pH élevé dus aux substrats calcaires et la présence de calcaire dans la terre fine. Ils ont des pollutions variées parfois assez importantes. Dans la section 6.3, la correspondance entre l'indice de vulnérabilité et les teneurs dans les végétaux est observée.

Tableau 26 : Plantes sélectionnées dans cette étude

blé de printemps Albis	<i>Triticum aestivum L.</i>
blé de printemps Frisal	<i>Triticum aestivum L.</i>
blé d'automne Arina	<i>Triticum aestivum L.</i>
blé d'automne Galaxie	<i>Triticum aestivum L.</i>
orge de printemps Michka	<i>Hordeum vulgare L.</i>
orge de printemps Hockey	<i>Hordeum vulgare L.</i>
orge d'automne Rebelle	<i>Hordeum vulgare L.</i>
seigle Danko	<i>Secale cereale L.</i>
triticale de printemps Sandro	<i>x Triticosecale Wittm.</i>
triticale d'automne Brio	<i>x Triticosecale Wittm.</i>
pomme de terre Matilda	<i>Solanum tuberosum L.</i>
laitue batavia Marius	<i>Lactuca sativa L. var. capitata L. nidus jaggeri Helm.</i>
laitue pommée Sorraya	<i>Lactuca sativa L. var. capitata L.</i>
carotte Nandor	<i>Daucus carota L.</i>
haricot Calvy	<i>Phaseolus vulgaris L. var. nanus (L.) Aschers</i>
petit pois Douce Provence	<i>Pisum sativum L. convar. sativum (grains ronds)</i>
oignon Copra	<i>Allium cepa L.</i>
bette à côtes Berac	<i>Beta vulgaris L. var. cyclo f. crispa</i>
poireau Primor	<i>Allium porrum L.</i>
trèfle blanc Milkanova	<i>Trifolium repens L.</i>
dactyle Prato	<i>Dactylis glomerata L.</i>
dent-de-lion	<i>Taraxacum officinale Wiggers</i>

Une autre source d'information est une base de données française, BAPPET produite et mise à jour par l'ADEME, INERIS et d'autres institutions dont l'objectif est de regrouper sur un support unique des informations documentaires relatives à la contamination des plantes potagères par les éléments traces métalliques dans différents contextes de pollution. Ces informations sont issues principalement des publications scientifiques récentes.

En Hollande, des importants travaux d'échantillonnages et d'analyses ont été effectués dans les jardins des habitations individuelles (Versluijs & Otte, 2001). Ces travaux débouchent notamment sur le calcul de facteurs de bioconcentration entre les plantes et les concentrations totales dans le sol. Certaines données de ce rapport proviennent aussi de la littérature. Etant donné leurs origines, elles ne reprennent pas les grandes cultures et les prairies qui occupent la plus grande partie du territoire. Les sols étudiés présentent les propriétés suivantes :

Tableau 27 : Propriétés des sols étudiés dans (Versluijs & Otte, 2001)

Etendue (Per. 5 et Per. 95)	Concentrations mg/kg MS	pH	% Carbone organique	%Argile
Cd	0,12-3,2	5,4-7,5	0,9-13	3-33
Cu	21-45	5,2-8,4	1,6-3,5	12-16
Hg	0,01-0,2	5,1-7,5	0,8-3,7	2-45
Ni	19-44	6,8	2,9-3,7	12-16
Pb	10-359	5-7,5	0,9-13	1,7-33
Zn	57-748	5,2-8,4	0,5-2,9	6-16

L'annexe 2 reprend les données d'une dizaine d'expérimentation en France en plein champs repris dans (Termel & Feix, 2005).

Dans les compléments section 4, des tableaux qualitatifs sont présentées.

2.3.9. Synthèse des données.

Étant donnée la grande variabilité rencontrée dans les différentes études, la classification des plantes en tant que peu accumulatrice, moyenne accumulatrice et fortement accumulatrice est difficile. Elle est la plupart du temps effectuée de manière qualitative, sans méthodologie définie. Afin de pouvoir classer les différentes plantes, dans des classes de facteur C [0, 1, 2] la méthodologie suivante a été mise au point :

- 1) Ajustée une distribution de probabilité au BCF médian par élément.
- 2) Définir les limites par les percentiles 25 et 75
- 3) Toutes valeurs médianes inférieures aux percentiles 25 possèdent un facteur C de 0, toutes valeurs supérieures aux percentiles 75 possèdent un facteur C de 2, les valeurs intermédiaires sont des cultures dont le facteur C peut être fixé à 1.

Les percentiles de 25 et 75 ont été sélectionnés afin de mieux mettre en évidence les cultures avec une faible ou forte capacité de transferts que si les percentiles 33.3 et 66.6 auraient été utilisés. Dans le cas où une culture a été étudiée à plusieurs reprises, la valeur du facteur C la plus grande est retenue. La médiane est retenue afin de prendre une valeur moyenne moins sensible à certaines valeurs extrêmes.

Comme déjà signalé à la Figure 27, l'ordre de facilité de transfert sol-plante est Cd>Zn>Cu>Hg>>Ni>Pb>Cr (Tableau 28). L'espèce végétale est qualifiée de fortement accumulateur pour chaque ETM spécifique, pour le chrome, le nickel et le plomb les coefficients de transferts sont toujours très faibles.

Tableau 28 : Limites supérieures des facteurs de bioconcentrations basées sur les percentiles 25 et 75 de médianes de différentes études afin de définir le facteur C-Type de culture.

Facteurs de bioconcentration	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Nb de données	62	57	26	48	55	58
Faible (0)	0.12	0.13	0.059	0.0092	0.0035	0.16
Moyen (1)	]0.12- 0.75[	]0.13- 0.32[	]0.059- 0.417[	]0.0092- 0.0423 [	]0.0035- 0.0316[	]0.16- 0.46[
Elevé (2)	0.75	0.32	0.157	0.0423	0.0316	0.46
Médiane	0.3	0.212	0.09	0.02	0.0105	0.271

Tableau 29 : Synthèse des facteurs de bioconcentration. Sans indice : (Versluijs & Otte, 2001),¹(Cobb et al., 2000), ²(De Vries et al., 2008),³ (Otabbong. & Erasmus., 1990),⁴(Bunzl et al., 2001),⁵(Bidar et al., 2007), ⁶(Coullery, 1997)

ETM	Cultures	Étendue (5p-95p) ou (min-max pour Cobb)	Médiane BCF	Moyenne géométrique
Cd	Toutes	0.09-46	0.55	0.55
	Haricots verts ¹	0.0016-0.18	0.059	
	Poireau	0.04-0.27	0.13	0.12
	Tomates ¹	0.08-0.38	0.157	
	Choux frisés	0.08-0.42	0.23	0.22
	Haricots	0.07-18	0.24	0.42
	Pommes de terre	0.07-0.93	0.27	0.28
	Radis ¹	0.007-0.38	0.31	
	Betteraves rouges	0.1-0.82	0.32	0.31
	Endives	0.17-2.4	0.63	0.68
	Radis	0.5-0.77	0.71	0.66
	Laitues	0.24-2	0.73	0.74
	Laitues ¹	0.8-1.41	1.17	
	Carottes	0.33-6.6	1.3	1.3
	Epinards	0.7-7	2.2	2.27
	Pomme ²		0.018	
	Herbe ²		0.17	
	Maïs ensilage ²		0.5	
	Blé ²		0.2	
	Pomme de terre ²		0.25	
	Betterave sucrière ²		0.058	
	Trèfle blanc ⁵	Moy.+E.T.	Sol sain 0.4 et pollué 0.35 ±0.062	
	Ray-grass anglais ⁵		Sol sain≈0 et pollué 0.5± 0.097	
Angelinova et al. 2005	Tournesol	0.0279-0.0442	0.036	
	Colza	0.0508-0.0815	0.066	
Long et al. 2005	Topinambour (tubercule)	0.44-7.88	1.1	1.33
Coullery, 1997	Blé de printemps Albis	0.13-0.53	0.296	0.294
	Blé de printemps var Frisal	0.086-0.29	0.23	0.2
	Carotte	0.33-1.38	0.633	0.656
	Dactyle	0.166-0.484	0.313	0.313
	Pissenlit	0.835-4.13	1.7119	1.886
	Haricot	0.0167-0.052	0.029	0.0288
	Laitue Battave	0.475-3.71	1.497	1.407
	Orge de printemps Hockey	0.0307-0.05	0.0422	0.0405
	Orge de printemps Michka	0.05-0.21	0.086	0.0909
	Petits pois	0.02-0.23	0.092	0.071
	Poireau	0.389-0.623	0.551	0.519
	Pomme de terre	0.056-0.548	0.153	0.171

	<i>Trèfle blanc</i>	0.012-0.084	0.0311	0.0332
Cu	<i>Toutes</i>	0.09-0.8	0.29	0.28
	<i>Choux rouge et blanc</i>	0.07-0.16	0.09	0.01
	<i>Chou-fleur</i>		0.12	
	<i>Carottes</i>	0.14-0.39	0.23	0.23
	<i>Haricots</i>	0.16-0.9	0.24	0.32
	<i>Laitues</i>	0.3-0.48	0.33	0.35
	<i>Pommes de terre</i>	0.16-0.56	0.37	0.33
	<i>Tomates</i> ³	0.44-0.8	0.55	0.59
	<i>Herbe</i> ³		0.19	
	<i>Maïs</i> ³		0.14	
	<i>Betterave sucrière</i> ³		0.32	
	<i>Pomme de terre</i> ³		0.2	
	<i>Blé</i> ⁴		0.18	
	<i>Pois</i> ⁴		0.37	
	<i>Chou</i> ⁴		0.11	
	<i>Laitue</i> ⁴		0.61	
	<i>Bettes</i> ⁴		0.61	
	<i>Céleri</i> ⁴		0.42	
Angelinova et al. 2005	<i>Tournesol</i>	0.061-0.4125	0.036	
	<i>Colza</i>	0.048-0.0815	0.066	
Coullery,1997	<i>Blé de printemps Albis</i>	0.03-0.209	0.104	0.08
	<i>Blé de printemps var Frisal</i>	0.023-0.116	0.06	0.053
	<i>Carotte</i>	0.0173-0.334	0.084	0.073
	<i>Dactyle</i>	0.02-0.6	0.183	0.1356
	<i>Pissenlit</i>	0.042-0.59	0.209	0.174
	<i>Haricot</i>	0.03-0.523	0.125	0.125
	<i>Laitue Battave</i>	0.024-0.396	0.158	0.113
	<i>Orge de printemps Hockey</i>	0.218-0.492	0.386	0.356
	<i>Orge de printemps Michka</i>	0.0149-0.345	0.115	0.0813
	<i>Petits pois</i>	0.02-0.55	0.103	0.102
	<i>Poireau</i>	0.279-0.382	0.343	0.334
	<i>Pomme de terre</i>	0.0188-0.0324	0.1133	0.0865
	<i>Trèfle blanc</i>	0.0355-0.618	0.151	0.143
Bappet	<i>Pomme de terre</i>	0.0162-0.4959	0.0896	0.0916
Cr	Ray-grass anglais ³	1.4.10 ⁻⁴ -2.6.10 ⁻³		
Bappet	Haricots	0.0012-0.1126 (min-max)	0.0066	0.0076
	Epinaud	0.0057-0.8353 (min-max)	0.1153	
	Laitue	2.45.10 ⁻⁴ -1.5	0.0577	0.0627
	Chou-fleur (seul. 2 études)	7.8.10 ⁻⁴ -2.2.10 ⁻³	1.5.10 ⁻³	

	Pomme de terre	0.0026-0.0453	0.0175	0.0144
	Pommier	0.004-0.165	0.0052	0.0126
Hg	Toutes	0.02-3	0.33	0.28
	<i>Pommes de terre</i>	0.01-0.5	0.11	0.1
	<i>Epinards</i>	0.08-4	0.4	0.43
	<i>Herbe</i> ²	x-0.91	0.12	
	<i>Maïs ensilage</i> ²	x-0.78	0.2	
	<i>Betterave sucrière</i> ²	x-4.3	0.85	
	<i>Blé</i> ²	x-0.29	0.033	
	<i>Pomme de terre</i> ²	x-0.54	0.091	
	<i>Laitue</i> ²	x-0.78	0.18	
	<i>Endive</i> ²	x-0.39	0.12	
	<i>Pomme</i> ²	x-0.2	0.059	
	<i>Carottes</i>	0.1-1.4	0.45	0.53
Hogg, 1976	<i>Bromes</i>	0.05-0.06	0.055	
	<i>Orge et blé</i>	0.04-0.11	0.063	
Cappon, 1981 sels inorganiques	<i>Carottes</i>		0.02	
	<i>Radis</i>		0.037	
	<i>Navets</i>		0.026	
	<i>Courgettes</i>		0.018	
	<i>Tomates</i>		0.04	
	<i>Laitues</i>		0.19	
	<i>Choux</i>		0.08	
Ni	<i>Toutes</i>	0.01-0.15	0.025	0.029
	<i>Pommes de terre</i>	0.009-0.024	0.015	0.015
	<i>Carottes</i>	0.013-0.1	0.021	0.03
	<i>Choux rouge et blanc</i>	0.009-0.037	0.021	0.019
	<i>Tomates</i>	0.017-0.08	0.029	0.033
	<i>Laitues</i>	0.02-0.043	0.035	0.031
	<i>Chou-fleur</i>		0.06	
	<i>Haricots</i>	0.03-0.34	0.19	0.11
((Danemark), 2008)	<i>Haricots</i>	0.058-0.09		
	<i>Tomates</i>	0.024		
	<i>Pommes de terre</i>	0.022-0.09		
	<i>Carottes</i>	0.014-0.018		
	<i>Chou-fleur</i>	0.009-0.104		
	<i>Laitues</i>	0.004-0.008		
	<i>Choux</i>	0.003-0.059		
Coullery,	<i>Blé de printemps Albis</i>	0.0036-0.0094	0.0063	0.00623
	<i>Blé de printemps var Frisal</i>	0.0025-0.00647	0.00438	0.00415
	<i>Carotte</i>	0.0035-0.52	0.019	0.014
	<i>Dactyle</i>	0.018-0.0589	0.0263	0.0298

1997	<i>Pissenlit</i>	0.0074-0.0327	0.0023	0.0178
	<i>Haricot</i>	0.0366-0.2237	0.123	0.0948
	<i>Laitue Battave</i>	0.005-0.02	0.0102	0.0117
	<i>Orge de printemps Hockey</i>	0.00125-0.005	0.0031	0.00276
	<i>Orge de printemps Michka</i>	0.00138-0.0143	0.00507	0.004475
	<i>Petits pois</i>	0.011-0.078	0.0256	0.0273
	<i>Poireau</i>	0.0156-0.0368	0.0234	0.0237
	<i>Pomme de terre</i>	0.00442-0.0236	0.0101	0.0097
	<i>Trèfle blanc</i>	0.0151-0.0524	0.02	0.0255
Pb	<i>Toutes</i>	0.02-0.08	0.015	0.015
	<i>Betterave rouge</i>	0.0011-0.01	0.003	0.004
	<i>Poireau</i>	0.002-0.012	0.0048	0.005
	<i>Pommes de terre</i>	0.002-0.01	0.005	0.005
	<i>Chou-fleur</i>		0.008	
	<i>Oignons</i>	0.006-0.016	0.0095	0.009
	<i>Choux rouge et blanc</i>	0.0024-0.02	0.012	0.009
	<i>Epinards</i>	0.013-0.1	0.012	0.37
	<i>Tomates</i>	0.001-0.07	0.015	0.01
	<i>Laitues</i>	0.005-0.11	0.018	0.02
	<i>Laitues¹</i>	0.05-0.48	0.12	
	<i>Carottes</i>	0.008-0.08	0.03	0.028
	<i>Choux frisés</i>	0.01-0.06	0.03	0.027
	<i>Endives</i>	0.007-0.04	0.038	0.016
	<i>Radis</i>	0.01-2.6	0.12	0.14
	<i>Haricots</i>	0.0015-0.05		0.009
	<i>Herbe²</i>		0.037	
	<i>Maïs ensilage²</i>		0.065	
	<i>Betterave sucrière²</i>		0.07	
	<i>Pomme de terre²</i>		0.0044	
	<i>Pomme²</i>		0.013	
	<i>Trèfle blanc⁵</i>	Moy.+E.T.	Sol sain≈0 et pollué 0.03 ±0.004	
	<i>Ray-grass anglais⁵</i>		Sol sain=0.008 et pollué 0.04 ± 0.009	
Angelinova et al. 2005	<i>Tournesol</i>	0.0035-0.00813	0.0058	
	<i>Colza</i>	0.013-0.0284	0.0207	
Coullery, 1997	<i>Blé de printemps Albis</i>	0.0007-0.0075	0.0015	0.00183
	<i>Blé de printemps var Frisal</i>	0.001-0.002	0.0011	0.0013
	<i>Carotte</i>	0.00257-0.0077	0.004	0.0039
	<i>Dactyle</i>	0.005-0.0219	0.0104	0.0114
	<i>Pissenlit</i>	0.004-0.017	0.0098	0.0089
	<i>Haricot</i>	0.00094-0.0049	0.00249	0.00225

	<i>Laitue Battave</i>	0.0025-0.0135	0.00856	0.0073
	<i>Orge de printemps Hockey</i>	0.00065-0.0019	0.00144	0.00126
	<i>Orge de printemps Michka</i>	0.0006-0.0029	0.001596	0.00145
	<i>Petits pois</i>	0.0049-0.00137	0.001	0.0009
	<i>Poireau</i>	0.00289-0.00485	0.004	0.0039
	<i>Pomme de terre</i>	0.00045-0.00193	0.00093	0.000897
	<i>Trèfle blanc</i>	0.00565-0.01662	0.0085	0.00848
Zn	<i>Carottes</i>	0.09-0.46	0.19	0.18
	<i>Choux rouge et blanc</i>	0.12-0.31	0.2	0.19
	<i>Laitues</i>	0.22-1.1	0.37	0.41
	<i>Laitues¹</i>	0.004-0.075	0.014	
	<i>Chou-fleur</i>		0.49	
	<i>Tomates</i>	0.22-13	0.55	0.86
	<i>Haricots</i>	0.28-1.3	0.8	0.68
	<i>Radis¹</i>	0.03-0.32	0.089	
	<i>Herbe²</i>		0.11	
	<i>Trèfle blanc⁵</i>	Moy.+ -E.T.	Sol sain ≈0 et pollué 0.07 ±0.013	
	<i>Ray-grass anglais⁵</i>		Sol sain =0.2 et pollué 0.17± 0.025	
	<i>Pomme de terre²</i>		0.18	
	<i>Pomme²</i>		0.11	
	<i>Oignon⁴</i>		0.171	
	<i>Carottes⁴</i>		0.062	
	<i>Choux de Bruxelles⁴</i>		0.059	
	<i>Laitues⁴</i>		0.197	
Angelinova et al. 2005	<i>Tournesol</i>	0.078-0.64	0.359	
	<i>Colza</i>	0.0124-0.99	0.557	
Coullery, 1997	<i>Blé de printemps Albis</i>	0.298-0.605	0.317	0.376
	<i>Blé de printemps var Frisal</i>	0.248-0.411	0.326	0.322
	<i>Carotte</i>	0.155-0.287	0.216	0.214
	<i>Dactyle</i>	0.15-0.391	0.298	0.2839
	<i>Pissenlit</i>	0.24-0.845	0.456	0.445
	<i>Haricot</i>	0.177-0.733	0.4634	0.3823
	<i>Laitue Battave</i>	0.225-1.79	0.39175	0.421
	<i>Orge de printemps Hockey</i>	0.473-0.518	0.479	0.487
	<i>Orge de printemps Michka</i>	0.314-0.505	0.401	0.404
	<i>Petits pois</i>	0.19-0.62	0.41	0.377
	<i>Poireau</i>	0.244-0.311	0.263	0.269
	<i>Pomme de terre</i>	0.0645-0.169	0.127	0.115
Bappet	<i>Pomme de terre</i>	0.0097-0.56	0.081	0.0876

Tableau 30 : Facteur C pour les différentes cultures

Plantes fourragères	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fruits et légumes	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Brome			1				Bette	2	1		1	1	2
Dactyle	1	1		1	1	1	Carotte	2	1	2	1	2	1
Prairies	1	1	1		2	1	Choux autres que chou-fleur	1	0	1	1	2	1
Luzerne	2	2		2	2	2	Chou-fleur		0		1	1	2
Maïs ensilage	1	1			2		Endive	2		1		2	
Ray-grass angl.	1		2		0	1	Epinard	2		0		1	
Trèfle blanc	0	1		1	1	1	Haricot	0	1		2	0	2
Grandes cultures							Laitues	2	2	2	2	2	1
Avoine	2	1	1	0	0	1	Oignons	1	0		1	1	1
Betterave sucrière	2	2	1		2	1	Pissenlit	2	1		0	1	1
Blé	1	1	0	0	0	1	Poireau	2	2	2	1	1	2
Chicorée	2						Pomme	0		1		1	0
Colza	0	0			2	2	Radis	2		0		2	0
Epeautre	1				2		Tomates	1	2	0	1	1	2
Maïs grain	0												
Orges	0	2	1	0	0	2							
Pois	0	2		1	0	1							
Pomme de terre	1	2	1	1	1	1							
Seigle	1	0		0		2							
Tabac	2												
Triticale	1	2		0		2							
Topinambour	2												
Tournesol	2	0			1	1							

La luzerne est parfois étudiée pour ces capacités d'immobilisation et de prélèvements des ETMs (Gardea-Torresdey *et al.*, 1998).

3) Facteur P : Pollution, définition des concentrations seuils présentant des risques pour le système sol-plante

Le facteur de pollution est fonction du rapport entre la **concentration en ETM du sol** et une valeur limite à ne pas dépasser. Ce facteur a le plus de poids (12/20) dans l'évaluation de l'indice de vulnérabilité. Il est plafonné à une valeur seuil.

Quand la concentration est inférieure à la norme, le facteur est calculé par la relation suivante :

$$P = 12 * \frac{Conc_{sol} - Valeur\ seuil}{Valeur\ limite - Valeur\ seuil}$$

Avec : $Conc_{sol}$: Concentration mesurée dans le sol ou prédit par krigeage, Valeur seuil basée sur la plus basse NOEC ou PNEC (Non observed effect concentration ou Predicted no effect concentration) ; concentration où aucun effet adverse ne peut être observé, Valeur limite ; concentration à partir de laquelle, selon l'état des connaissances, les organismes du système sol-plantes peuvent être menacés. Le facteur P-pollution est plafonné à des concentrations non souhaitables pour un sol moyen.

Pour chaque élément, une synthèse brève des valeurs retrouvées dans des études écotoxicologiques est présentée. Les données reprises dans les paragraphes suivants proviennent essentiellement des rapports de l'union européenne sur l'évaluation des risques (ECHA). La qualité des études retenues y est évaluée sur de nombreux critères. Les deux critères principaux sont la fiabilité des tests (qualité intrinsèque du test, et la façon dont les résultats et la méthodologie sont décrits) et la pertinence (adéquation du test à l'évaluation du risque).

Une explication des **facteurs de variations** des **normes seuils** en écotoxicologie se trouvent dans les compléments section 2.

3.1. Cadmium

Le Cd est toxique à des teneurs inférieures aux autres éléments. La toxicité de Cd vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce et de la variété étudiée. De façon générale les racines de plantes sont affectées dès le seuil de 1mg.kg^{-1} de Cd dans le sol et les symptômes de toxicité apparaissent souvent à partir de 5ppm (Adriano, 2001). Les symptômes de toxicité chez les plantes se traduisent par la chlorose en fer des plantes et une diminution de la croissance pouvant aller jusqu'à la nécrose. Dans les sols et la litière la pollution en Cd s'accompagne d'une inhibition de la faune et flore du sol et donc d'une diminution de la décomposition de la matière organique. Il est à noter que la voie principale d'exposition au Cd pour la santé humaine est l'absorption racinaire et son transfert dans la chaîne alimentaire.

Pour le Cd, de multiples études d'écotoxicologie ont été conduites. Les organismes à risques sont par ordre croissant : la faune et microfaune du sol, les plantes et les mammifères (UE., 2007) (Tableau 31). Les valeurs de référence du CEAEQ (2012) proposent les valeurs de 65 ppm pour les invertébrés du sol (correspondant à une EC_{20}) et de 13 ppm pour les plantes. L'ordonnance sur le sol de Suisse est plus restrictive en posant son seuil à risque à partir de 2 ppm de total et 0.02 ppm de soluble.

Tableau 31 : Paramètres écotoxicologique du Cd selon (UE., 2007). NOEC : Non observed effect concentration. LOEC : Lowest effect concentration EC_{50} : Percentile 50 d'un effet déterminé (souvent mortalité).

Teneur du sol en mg/kg ms	NOEC		LOEC		EC_{50}		Effectif
Cd	Min	Médiane	Min	Médiane	Min	Médiane	
Microflore	3.6	50	7.1	50	7.1	285	21
Faune du sol	5	32	5	59	27	102	12
Plantes	1.8	10	2.5	40	2.8	100	41

Les taupes et les petits mammifères en général sont considérés comme les organismes les plus sensibles. Une concentration critique de $400\text{ }\mu\text{g}$ de Cd/g MS dans les reins (risque d'insuffisance rénale) a été observée à des concentrations du sol de 0,4 ppm dans un sol sableux acide (pH de 4.2). Il est à constater que les valeurs critiques du sol pour les mammifères sont en moyenne (3,3ppm) plus élevées. L'union européenne a proposé une valeur de 0,9 ppm correspond à la concentration à risque du sol pour 5% de la population de huit espèces de mammifère suite à une concentration trop importante dans les reins (UE., 2007).

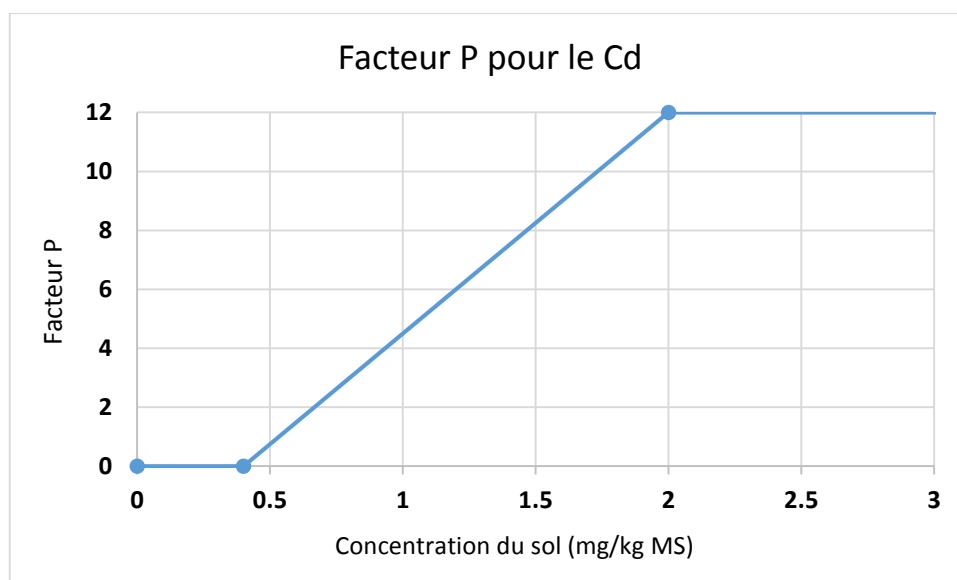


Figure 44 : Caractérisation du facteur P pour le cadmium

Tableau 32 : Synthèse de tests écotoxicologiques (BISSON et al., 2011) (1/2)

	Espèce	substance testée	Critère d'effet	Valeur (en µg/g, poids sec)	Référence
Végétaux	<i>Picea sitchensis</i>	CdCl ₂	HOEC (100 j)	1,8	Burton et al., 1984
	<i>Glycine max</i>	CdCl ₂	HOEC (28 j)	5-10	Miller et al., 1976
	<i>Raphanus sativus</i>	CdCl ₂	HOEC (42 j)	10	Khan et Frankland, 1983
	<i>Triticum aestivum</i>	CdOAc	HOEC (28 j)	7,1 - 29	Reber, 1989
	<i>Lactuca sativa</i>	Cd(HO ₃) ₂	HOEC (42 j)	3	Jasiewicz, 1994
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	CdSO ₄	HOEC (maturité)	20	Bingham et al., 1975
	<i>Glycine max</i>			2,5	
	<i>Triticum aestivum</i>			20	
	<i>Zea mays</i>			10	
	<i>Lycopersicon esculentum</i>			80	
	<i>Cucurbita pepo</i>			80	
	<i>Brassica oleracea</i>			120	
	<i>Lactuca sativa</i>			5	
	<i>Lepidium sativum</i>			5	
	<i>Brassica rapa</i>			10	
	<i>Raphanus sativus</i>			40	
	<i>Daucus carota</i>			10	
	<i>Oryza sativa</i>			160	
	<i>Lactuca sativa</i>	CdSO ₄	HOEC (63 j)	40	Mahler et al., 1978
	<i>Beta vulgaris</i>			20	
	<i>Lactuca sativa</i>			40	
	<i>Beta vulgaris</i>			20	
	<i>Lactuca sativa</i>			10	
	<i>Beta vulgaris</i>			40	
	<i>Lactuca sativa</i>			20	
	<i>Beta vulgaris</i>			40	

Tableau 33 : Synthèse de tests écotoxicologiques (BISSON et al., 2011) (2/2)

	Espèce	substance testée	Critère d'effet	Valeur (en µg/g, poids sec)	Référence
	<i>Lactuca sativa</i>			20	
	<i>Beta vulgaris</i>			40	
	<i>Lactuca sativa</i>			2,5	
	<i>Beta vulgaris</i>			20	
	<i>Lactuca sativa</i>			5	
	<i>Beta vulgaris</i>			40	
	<i>Lactuca sativa</i>			10	
	<i>Beta vulgaris</i>			80	
Faune terrestre	<i>Eisenia fetida</i>	Cd(NO ₃) ₂	NOEC (56 j)	5	Spurgeon et al., 1994
	<i>Dendrobaena rubida</i>	Cd(NO ₃) ₂	NOEC (270 j)	10	Bengtsson et al., 1986
	<i>Eisenia andrei</i>	CdCl ₂	NOEC (21 j)	10	Van Gestel et al., 1993
	<i>Folsomia candida</i>	CdCl ₂	NOEC (42 j)	50	van Gestel et Hensbergen, 1997
	<i>Plectus acuminatus</i>	CdCl ₂	NOEC (21 j)	32	Kammenga et al., 1996
	<i>Lumbricus rubellus</i>	CdCl ₂	NOEC (42j)	150	Ma, 1982
	<i>Folsomia candida</i>	CdCl ₂	NOEC (42 j)	80-320	van Gestel et van Diepen, 1997
	<i>Folsomia candida</i>	CdCl ₂	NOEC (35 j)	71-148	Crommentuijn et al., 1994
	<i>Caenorhabditis elegans</i>	CdCl ₂	NOEC (1 j)	112-225	Donkin et Dusenbery, 1994
Autres	Microorganismes	CdOAc.	NOEC (84 min)	3,6-14,3	Reber, 1989
	Microorganismes	CdSO ₄	NOEC (56 j)	5	Cornfield 1977
	<i>Rhizobium leguminosarum</i>	CdSO ₄	NOEC (540 j)	4	Chaudri et al., 1992
	Microorganismes	CdCl ₂	NOEC (33 j)	10-100	Dušek, 1995
	Microorganismes	Cd(NO ₃) ₂	NOEC (1 j)	14,3	Walter et Stadelman, 1979
	Microorganismes	CdCl ₂	NOEC (45 j)	10	Khan et Frankland, 1984
	Microorganismes	CdCl ₂	NOEC (28 j)	50	Saviozzi et al., 1997
	Microorganismes	CdCl ₂	NOEC (1-2 j)	55-150	Haanstra et Doelman, 1984
	Microorganismes	CdCl ₂	NOEC (42-70 j)	150 -500	Doelman et Haanstra, 1984

En plus des effets toxiques, le Cd ne peut pas dépasser certaines valeurs fixées par le règlement européen au niveau des denrées alimentaires. Dans le cadre de cette cartographie, la PNEC est fixée à 0.4ppm et la valeur limite à 2 ppm. Ces valeurs minimales observées dans de nombreux tests sont très restrictives. De plus, les transferts des ETM (section 2.3.1) dans les denrées alimentaires encouragent la définition d'un facteur pour le cadmium assez bas.

3.2. Chrome

Déterminer la toxicité du chrome envers le système sol-plante n'est pas simple vu qu'il présente deux formes (III et VI) ayant des toxicités très différentes. Ces effets délétères sont multiples : diminution du rendement, altération de la germination, croissance racinaire, des organes supérieurs. Cela est dû à des dommages causés à des processus comme la nutrition minérale, le prélèvement de l'eau, certaines activités enzymatiques causant un stress oxydatif et la diminution de la photosynthèse (Shanker et al., 2005).

Les données disponibles en région wallonne concernent essentiellement le chrome total. L'étude POLLUSOL a étudié le chrome VI dans certains sols. En règle générale, le chrome VI est bien plus toxique et mobile que le chrome III. La NOEC la plus basse trouvée dans (UE., 2005) pour les plantes était par exemple de 0,35mg/kg b.s. de Cr VI.

Le Tableau 34 synthétise une série d'études sur la toxicité de cette espèce. Il est fort probable que durant ces tests le chrome VI s'est transformé partiellement en chrome III.

Tableau 34 : Ecotoxicité du Chrome VI dans (BISSON et al., 2005b)

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg Cr/kg sol sec)	Référence
Végétaux	Petits pois	LOEC (56 j)	452	Miller et al., 1980
	maïs	NOEC (56 j)	452	Miller et al., 1980
	Ivraie	LOEC (30 j)	50	Otabbong, 1990
	Avoine	CE ₅₀ (14 j)	30	Guenther et Pestemer, 1990
	Avoine	NOEC (14 j)	3,5 - 11	Adema et Henzen, 1989
	Avoine	CE ₅₀ (14 j)	7,4 - 31	Adema et Henzen, 1989
	Laitue	NOEC (14 j)	0,35 - >11	Adema et Henzen, 1989
	Laitue	CE ₅₀ (14 j)	1,8 - >11	Adema et Henzen, 1989
	Tomates	NOEC (14 j)	3,2 - 10	Adema et Henzen, 1989
	Tomates	CE ₅₀ (14 j)	6,8 - 21	Adema et Henzen, 1989
	Navet	CE ₅₀ (10 j)	8,25	Guenther et Pestemer, 1990
	Cresson	CE ₅₀ (3 j)	30	Guenther et Pestemer, 1990
Annélides	<i>Enchytraeus albidus</i>	CL ₅₀ (28 j)	146	Römbke, 1989 ; Römbke et Knacker, 1989
	<i>Eisenia fetida</i>	CE ₅₀ (14 j)	792	Cabridenc et al., 1984
Micro-organismes	nitrification	LOEC (28 j)	3,2	Ueda et al., 1988

Les essais de Guenther et Pestemer (1990) consistent en l'exposition de jeunes plants d'avoine et de navets à du chrome VI pendant 10-14 jours. L'effet sur le cresson est un effet sur la germination. Les essais d'Adema et Henzen (1989) ont été conduits selon la ligne directrice OECD 208 sur différents types de sol. Les expériences ont été conduites jusqu'à 14 jours après germination. Dans l'essai de Miller et co-auteurs (1980), 452 mg/kg correspondent à la plus petite concentration testée. Il est donc possible que des effets auraient été observés si des concentrations plus basses avaient été usitées. Les processus microbiens conduisant à la nitrification sont vite affectés par la présence de chrome VI.

Otabbong. et Erasmus. (1990) a étudié l'effet de l'ajout de silicate Si(OH)₄ au niveau du prélèvement du chrome (VI) (25 ppm avec Si, 50 sans) par le ray-grass (*Lolium perenne*). Sans Si(OH)₄, l'inhibition de la croissance était légère. Avec la silice, elle était plus importante. Cette augmentation de toxicité est probablement à attribuer à la capacité de la silice à inhiber la réduction du chrome VI dans les tissus des plantes. L'absorption concomitante de la silice et du chrome perturbent certains processus physiologiques.

La toxicité du chrome III est en général moindre avec une NOEC minimale de 32mg/kg pour les vers de terre (d'autres études sont comprises entre 100 et 330 ppm). Différentes études sur les plantes font références à une toxicité débutant à partir de 100 ppm. Les concentrations les plus faibles de chrome total dans les sols pour lesquelles des effets phytotoxiques ont été observés sont de 21 et 31 mg·kg⁻¹. Ces concentrations ont produit des réductions de 50 % des récoltes de tomates et d'avoine, respectivement. La germination des graines de radis et de laitue est réduite de 50 % à des concentrations allant de 81 à 397 mg/kg.

Le CEAEQ (2012) a retenu les valeurs suivantes :

Tableau 35 : Effet du chrome sur les microorganismes, les invertébrés du sol et les plantes.

Chrome	EC 20	EC 50
	mg/ kg MS	
Microorganismes	276	545
Invertébrés	42	95
Plantes	88	115
Plantes Cr VI	4.8	9.4

Les valeurs suivantes correspondent à une synthèse de résultats au niveau du chrome trivalent.

Tableau 36 : Ecotoxicité du Chrome III dans (BISSON et al., 2005b)

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg Cr/kg sol sec)	Référence
Végétaux	Blé	LOEC	100	Moulinier et Mazoyer, 1968
Annélides	<i>Eisenia andrei</i>	NOEC (21 j)	32	Van Gestel et al., 1993
Micro-organismes		HC5 (50 %)	5,9	Crommentuijn et al., 1997

La LOEC du chrome sera fixée dans ce travail à **5.9** ppm correspondant à une inhibition partielle de microorganismes dans le sol. La valeur limite est fixée à **88** ppm du CEAEQ. Les effets délétères pour les plantes apparaissant souvent autour des 100 ppm.

3.3. Cuivre

Le cuivre entre dans la composition de différents enzymes. Il favorise la synthèse des hydrates de carbone et des protéines et évite une dégradation précoce de la chlorophylle. Les carences induisent chlorose et blanchissement de la pointe des feuilles et la torsion des feuilles.

Le cuivre a été étudié par un nombre assez importants d'études surtout au niveau des microorganismes. Les plantes ne sont pas aussi sensibles.

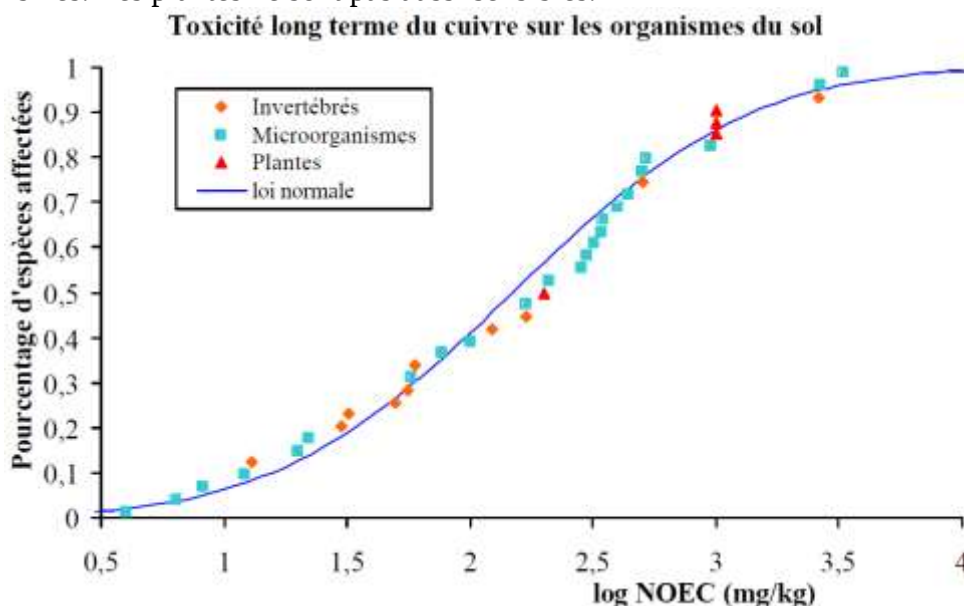


Figure 45 : Courbe de répartition de la toxicité à long terme sur les invertébrés, les microorganismes et les plantes (BISSON et al., 2005a) en log base 10.

Les vers de terre sont les invertébrés étudiés les plus sensibles (à partir de 13 ppm). Van Sprang *et al.* (2009) déclarent que la PNEC du sol est comprise entre 73.1 and 172.8 mg/kg sur base de l'étude de nombreuses espèces et types de sol. Cette grande variation de toxicité est prédite à partir des percentiles 10 et 90 de propriétés du sol de cette étude européenne.

Dans le cadre de ce travail, la PNEC sera **de 2.7 ppm** et la valeur limite de **75 ppm** coïncidant avec le début de l'apparition d'effet délétère chez les plantes notamment l'EC20 moyen pour les végétaux selon (CEAEQ, 2012). Au regard des toxicités observées et des valeurs seuils prises par les autres pays, l'AGW 1995 boues a adopté une norme fort basse pour le cuivre.

Tableau 37 : Synthèse de l'apparition d'effets écotoxicologiques chez des différents organismes vivants (Van Sprang *et al.*, 2009).

Espèce ou processus	NOEC normalisé (mg/kg)	Espèce ou processus	NOEC normalisé (mg/kg)	Espèce ou processus	NOEC normalisé (mg/kg)	Espèce ou processus	NOEC normalisé (mg/kg)	Espèce ou processus	NOEC normalisé (mg/kg)	Espèce ou processus	NOEC normalisé (mg/kg)
Suède – Sol sableux acide		Pays-Bas – Sol limoneux		Pays-Bas – Sol tourbeux		Allemagne- Sol sableux acide		Grèce – sol argileux		Espagne-sol limoneux.	
Denitrification	20.0	P. acuminatus	86.3	P. acuminatus	119.4	P. acuminatus	42.9	P. acuminatus	121.3	P. acuminatus	66.6
P. acuminatus	25.2	Glutamic acid	109.2	E. andrei	189.9	Denitrification	52.9	E. andrei	193.1	Glutamic acid	98.5
N-mineralisation	25.8	E. andrei	137.3	L. rubellus	201.1	N-mineralisation	68.1	L. rubellus	204.4	E. andrei	106.0
P. peltifer	40.0	L. rubellus	145.3	H. vulgare	305.8	E. andrei	68.3	Respiration	246.5	L. rubellus	112.2
E. andrei	40.1	Respiration	149.3	C. sphagnetorum	310.2	L. rubellus	72.3	Glutamic acid	259.3	Denitrification	118.2
L. rubellus	42.5	Microbial biomass	154.5	E. fetida	340.9	H. vulgare	90.6	MR	268.3	Microbial biomass	139.3
H. vulgare	48.1	MR	162.5	Denitrification	343.3	P. peltifer	96.4	H. vulgare	311.8	N-mineralisation	152.0
Glutamic acid	59.3	Denitrification	189.7	L. perenne	378.7	C. sphagnetorum	111.5	C. sphagnetorum	315.3	H. vulgare	152.8
L. perenne	59.6	H. vulgare	207.8	N-mineralisation	441.5	L. perenne	112.2	E. fetida	346.6	C. sphagnetorum	173.1
C. sphagnetorum	65.6	C. sphagnetorum	224.2	S. vulgaris	502.8	E. fetida	122.6	Denitrification	353.7	L. perenne	189.2
Nitrification	66.3	N-mineralisation	244.0	P. peltifer	523.9	Glutamic acid	139.0	Microbial biomass	366.9	E. fetida	190.2
I. viridis	67.7	SIR	244.1	P. annua	568.6	S. vulgaris	148.9	L. perenne	386.1	P. peltifer	199.5
E. fetida	72.1	E. fetida	246.4	P. convolvulus	660.2	I. viridis	163.1	N-mineralisation	454.9	SIR	220.1
S. vulgaris	79.1	L. perenne	257.4	A. integrifolia	728.3	P. annua	168.4	S. vulgaris	512.7	S. vulgaris	251.2
Microbial biomass	83.9	P. peltifer	306.2	A. sativa	792.7	Nitrification	175.2	P. peltifer	538.3	P. annua	284.0
L. esculentum	85.3	S. vulgaris	341.7	Glutamic acid	864.9	P. convolvulus	195.5	SIR	579.6	Respiration	299.5
P. annua	89.5	P. annua	386.5	I. viridis	886.7	Microbial biomass	196.7	P. annua	579.7	MR	326.0
P. convolvulus	103.9	P. convolvulus	448.8	L. esculentum	1117.4	L. esculentum	205.5	P. convolvulus	673.2	P. convolvulus	329.8
H. aculeifer	107.7	A. integrifolia	495.0	Nitrification	1135.9	A. integrifolia	215.7	A. integrifolia	742.6	I. viridis	337.6
A. integrifolia	114.6	I. viridis	518.2	H. radicata	1221.7	A. sativa	234.8	A. sativa	808.3	A. integrifolia	363.8
F. candida	118.8	A. sativa	538.8	Microbial biomass	1223.7	H. aculeifer	259.5	I. viridis	911.0	Nitrification	391.1
A. sativa	124.8	Nitrification	627.7	H. aculeifer	1410.5	F. candida	286.2	L. esculentum	1148.0	A. sativa	396.0

SIR	132.5	L. esculentum	652.9	F. candida	1555.8	SIR	310.7	Nitrification	1170.4	L. esculentum	425.4
F. fimetaria	174.1	H. aculeifer	824.2	SIR	1933.3	H. radicata	361.8	H. radicata	1245.7	H. aculeifer	537.0
H. radicata	192.3	H. radicata	830.4	Respiration	1999.9	F. fimetaria	419.6	H. aculeifer	1449.2	F. candida	592.3
Ammonification	262.9	F. candida	909.2	MR	2176.5	Ammonification	694.4	F. candida	1598.5	H. radicata	610.3
Respiration	268.6	F. fimetaria	1333.0	F. fimetaria	2281.1	Respiration	2125.9	F. fimetaria	2343.7	F. fimetaria	868.5
MR	292.3	Ammonification	2487.9	Ammonification	4502.5	MR	2313.7	Ammonification	4639.0	Ammonification	1550.2

3.4. Mercure

Henriques *et al.* (2013) signale à juste titre que de nombreuses études sur le transfert de mercure dans la chaîne alimentaire en milieu aquatique ont été réalisées et très peu au niveau terrestre. Sa toxicité varie beaucoup selon la forme organique, inorganique et élémentaire. La proportion de mercure sous forme méthylé est souvent assez faible. Aucun rapport européen sur l'évaluation du risque lié au mercure n'est disponible pour l'instant. Le nombre de données écotoxicologiques est donc un peu moindre. INERIS a collecté les résultats de différentes études toxicologiques dans le Tableau 38

Tableau 38 : Synthèse des données écotoxicologiques pour le mercure inorganique.

	Espèce	Substance traitée	Critère d'effet	Valeur (en mg.kg ⁻¹ de sol standard, poids sec)	Référence
Végétaux					
Annélides	<i>Eisenia foetida</i>	CH ₃ HgCl	84 j-NOEC	3,7	Beyer <i>et al.</i> , 1985
Autres	microorganismes (respiration)	HgCl ₂	3 j-NOEC	79	Tu, 1988
		HgCl ₂	28 j-NOEC	9	Landa et Fang, 1978
		HgCl ₂	28 j-NOEC	110 ⁵	Landa et Fang, 1978
			28 j-NOEC	12	Spalding, 1979
			1 j-NOEC	31	Pancholi <i>et al.</i> , 1975
			6 h-NOEC	784	Landa et Fang, 1978
	microorganismes (ammonification)		42 j-NOEC	84	Van Faassen, 1973
	microorganismes (nitrification)		42 j-NOEC	84	Van Faassen, 1973
	microorganismes (amylase)		3 j-NOEC	79	Tu, 1988
	microorganismes (phosphatase)		3 h-NOEC	2406	Tyler, 1981
	microorganismes (ATP)		48 j-NOEC	1,4	Zelles <i>et al.</i> , 1985

L'INERIS ne propose de PNEC pour le sol par contre, elle propose la valeur de 1.1ppm sous forme organique dans les sédiments afin de réduire les risques d'empoisonnement secondaires. L'AGW boues, l'OSOL, prennent comme valeur 1 ppm.

Dans le cadre de ce travail, la valeur limite sera de **1 ppm** et la valeur seuil de **2 ppm**. Ces valeurs sont inférieures à l'apparition d'effets délétères révélés par la toxicologie.

3.5. Nickel

L'étude des données d'écotoxicité du compartiment terrestre a mis en évidence deux phénomènes :

- La toxicité mesurée est fortement dépendante du type de sol, et
- la toxicité mesurée est dépendante du temps. Le nickel est affecté par un facteur de vieillissement et de lessivage (aeging effect). En général, la toxicité du nickel en condition en champs est observée à des doses bien supérieures qu'en conditions contrôlées.

L'étude européenne a sélectionné 63 valeurs de EC10/NOEC de 11 différentes espèces végétales comprises de 11 ppm pour la tomate jusqu'à 1127 ppm pour l'orge (Figure 46). L'effet constaté est majoritairement une chute de rendement. Pour l'orge, l'effet est la longueur des racines. Cette synthèse donne les caractéristiques environnementales (pH, %Corg, %argiles, capacité d'échange cationique) des différents tests. Dans le cas où la mesure de la CEC au pH du sol est manquante, elle est évaluée selon une équation de pédotransfert : $CEC_{effective}[cmol/kg] = (30 + 4,4pH) \%argile/100 + (51pH - 59)\%Corg/100$ (Helling *et al.*, 1964).

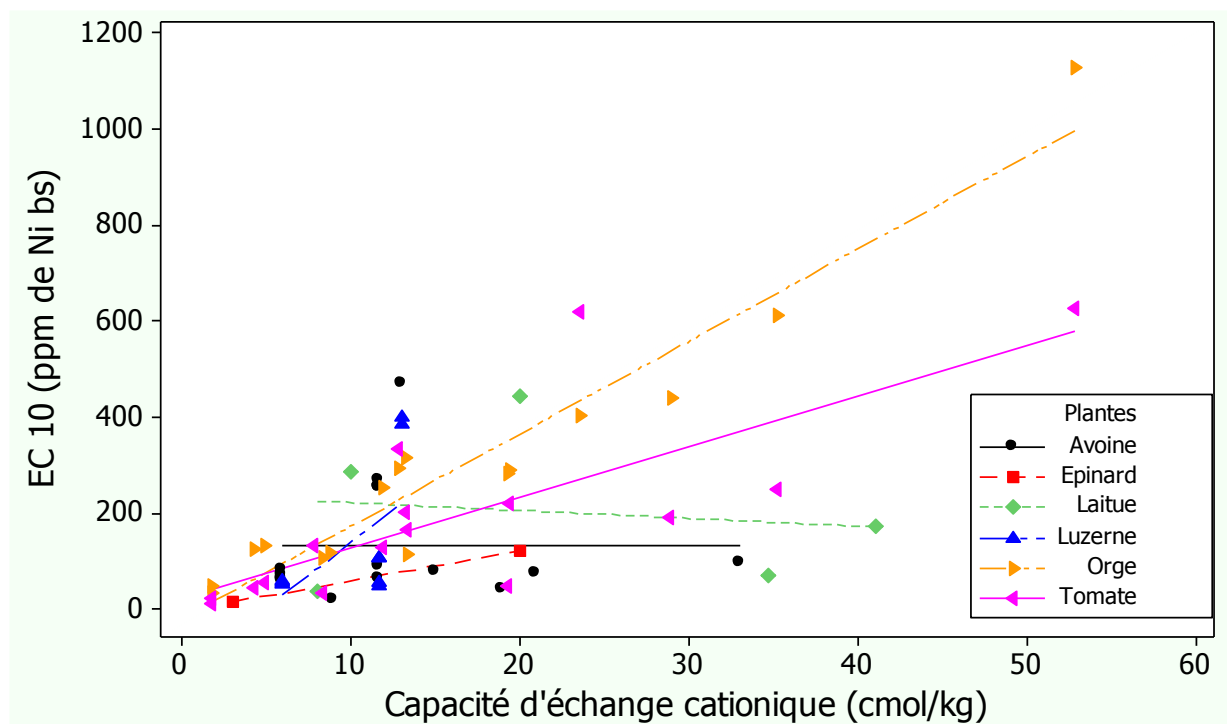


Figure 46 : Effet toxicologique du nickel : EC 10 en fonction de la CEC au pH du sol de différentes espèces cultivées.

La Figure 46 montre bien cette grande variabilité au sein de chaque système sol-plante. La capacité d'échange est le paramètre le plus corrélé à l'effet toxicologique suivi par le pH. Le percentile 10 de ces études vaut 62 ppm. Pour les invertébrés du sol, les effets toxicologiques (reproduction) sont en moyenne plus élevés $EC_{10\text{ reproduction}}=342\text{ ppm}$ et le premier quartile à 133ppm. Cette valeur est prise comme valeur limite. Elle est légèrement supérieure aux valeurs de Crommentuijn *et al.* (2000) et de l'arrêté boue mais souvent inférieure à l'apparition d'effet toxicologique.

Suite à un travail de normalisation et de prise en compte de l'effet de vieillissement, les auteurs du rapport européen sur le nickel proposent des valeurs de HC 5 pour différents sols en fonction de la capacité d'échange cationique. Les sols moyens wallons sont compris entre les sols de référence pour l'Allemagne et la Hollande.

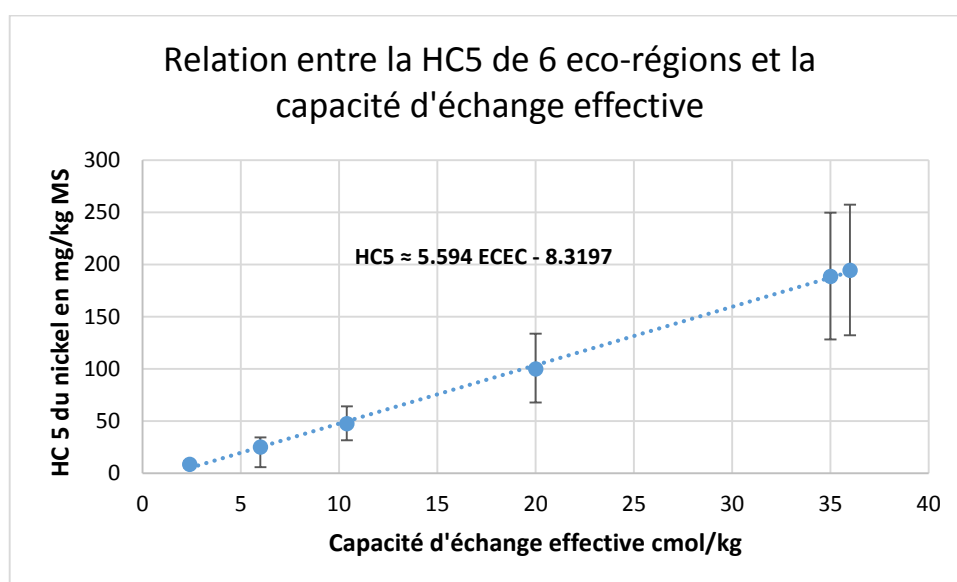
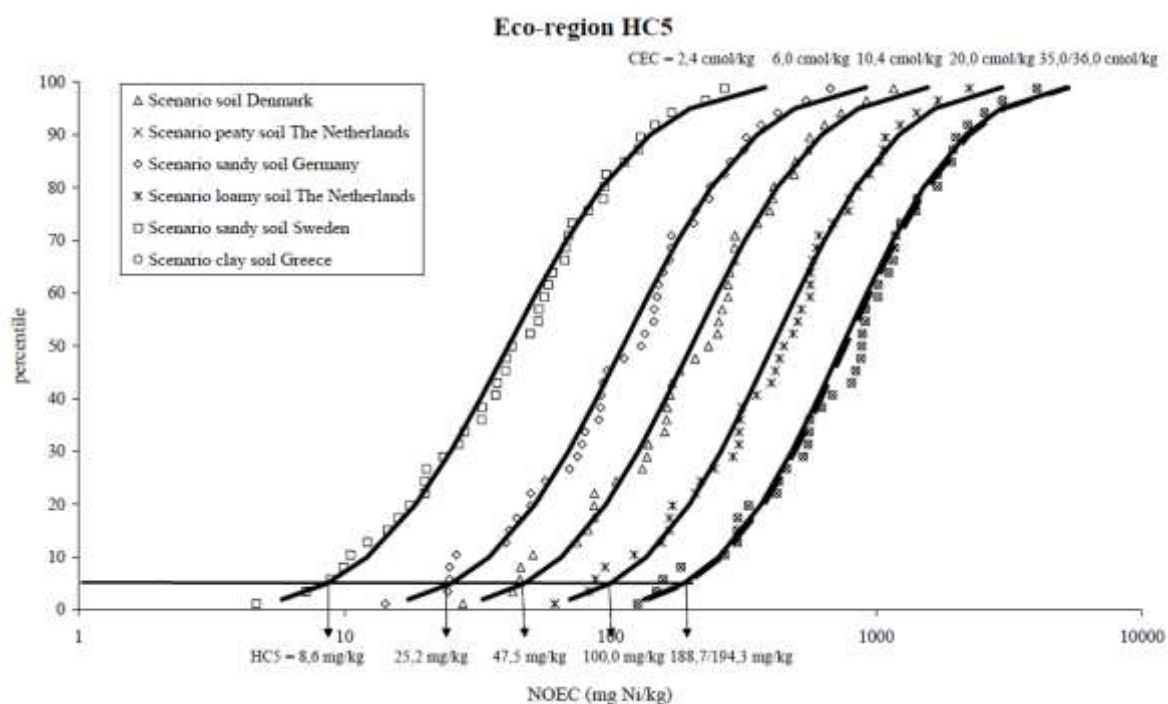


Figure 47 : En haut, courbe de répartition des effets toxicologiques pour les différentes éco-régions. En bas, estimation de l'HC5 à partir de la capacité d'échange effective.

Dans le cadre de ce travail, la PNEC sera **de 11 ppm** pour les premiers effets sur la tomate et la valeur limite correspondra à la valeur retenue par le code wallon des bonnes pratiques du décret-sol partie environnement **avec 63 ppm**. Cela correspond à un sol ayant une capacité d'échange effective de 12,7 cmol/kg, ce pourrait être par exemple à un sol de pH 6, d'une teneur en carbone organique de 1,5% et en argile de 16 % selon la relation de (Helling *et al.*, 1964). Ce qui est proche des valeurs moyennes en région wallonne évaluées à 15.7 ± 2.9 cmol/kg. Si on applique cette approche éco-région à la région wallonne, la plupart du territoire a des concentrations inférieures à l'HC5 déduit par l'équation. Certains sols (quelques centaines ha) en Lorraine ont des teneurs attendues plus élevés que ceux qu'elles pourraient accueillir ($RCR > 1$).

3.6. Plomb

Les données de ce paragraphe proviennent de l'étude volontaire du risque pour les oxydes de plombs de l'ECHA.

La toxicité du Pb est dépendante de la forme de ce métal. Les plus toxiques sont les formes les plus solubles. Les formes les moins solubles (comme le $Pb_{(s)}$, les oxydes de Pb) peuvent se transformer dans le sol sous des formes plus solubles comme le sel de Pb (Pb^{2+}) (Astrup et al., 1999, Xifra et al., 2002). Les tableaux qui suivent montrent l'effet du Pb selon ces formes pour la croissance du radis (Khan and Frankland, 1983; Khan and Frankland, 1984). Ils ont étudiés des sols bruns contaminés en $PbCl_2$ (gamme de 100 à 5000 $mg\ kg^{-1}$) ou en PbO (gamme de 1000 à 10000 $mg\ kg^{-1}$). L'expérience a été réalisée sur une durée de 42 jours. L'oxyde de Pb produit un effet d'inhibition de la croissance racines uniquement à de très fortes concentrations. Le chlorure de Pb est toxique plus rapidement. De manière générale, les racines sont plus affectées que les parties aériennes. Une seconde expérience a été mise en place par les mêmes auteurs avec du blé. Le Pb a également réduit l'activité microbienne appréciée par la décomposition de la cellulose ($PbCl_2 > PbO$). Le carbonate de Pb semble avoir une toxicité intermédiaire entre le chlorure et l'oxyde de Pb.

Tableau 39 : Effets du Pb et de sa forme sur la croissance aérienne et des racines du radis (*Raphanus sativa* L.).

Type de Pb	Traitement ($mg\ kg^{-1}$)	Masse sèche ($g\ plante^{-1}$)	
		Parties aériennes	Racines
-	Contrôle	1.07	1.29
$PbCl_2$	100	0.98	1.11
$PbCl_2$	500	1.01	0.98*
$PbCl_2$	1000	0.91	0.89**
$PbCl_2$	5000	0.00**	0.00**
PbO	1000	1.13	0.94*
PbO	5000	0.82	0.87**
PbO	10000	0.59**	0.84**

* Effet significatif avec 5%; ** Effet significatif avec 1%

Tableau 40 : Effets du Pb et de sa forme sur l'activité microbienne et croissance racinaire du blé.

Type de Pb	Traitement ($mg\ kg^{-1}$)	% décomposition de la cellulose	Biomasse racinaire sèche ($mg\ g^{-1}\ plante$)
-	Contrôle	49.8	297
$PbCl_2$	1000	38.9*	197**
$PbSO_4$	1000	44.2	275
$PbCO_3$	1000	48.4	259*
PbO	1000	50.5	277

* Effet significatif avec 5%; ** Effet significatif avec 1%;

La toxicité du Pb vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce considérée et du substrat de culture dans une fourchette de 25 ppm pour la tomate à plus de 2000 ppm pour le riz (Adriano, 2001). L'avoine, le radis et le blé ont notamment des NOEC relativement faible de 100 ppm (Tableau 41). Le Pb a une écotoxicité très variable.

Tableau 41 : Test de toxicité du Pb pour certains végétaux.

	Organisme	Substance testée	Durée d'exposition	NOEC(mg Pb/kg sol sec)	Référence
Végétaux	<i>Avena sativa</i>	Pb(CH ₃ COO) ₂	170 j	≥ 800	De Haan <i>et al.</i> , 1985
		PbCl ₂	42 j	100	Khan et Frankland, 1984
	<i>Lolium perenne</i>	Pb(CH ₃ COO) ₂	6-8 s	≥ 1050	Dijkshoorn <i>et al.</i> , 1979
	<i>Plantago lanceolata</i>	Pb(CH ₃ COO) ₂	6-8 s	≥ 1050	Dijkshoorn <i>et al.</i> , 1979
	<i>Raphanus sativa</i>	PbCl ₂	42 j	100	Khan et Frankland, 1983
	<i>Trifolium repens</i>	Pb(CH ₃ COO) ₂	6-8 s	≥ 1050	Dijkshoorn <i>et al.</i> , 1979
	<i>Triticum aestivum</i>	PbCl ₂	42 j	100	Khan et Frankland, 1984

D'une façon générale, le Pb est 20 fois moins toxique que le Cd (Adriano, 2001). L'excès de Pb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance (Bazzaz et al., 1974). Cette toxicité vis-à-vis de la flore et faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification. Les premiers effets sont observés à des concentrations assez faibles. Très peu d'effets écotoxicologiques ont été observées à faible dose de Pb (Bisson *et al.*, 2003). La méthode statistique proposée par Aldenberg et Jaworska (2000) à l'aide des données repris dans (Bisson *et al.*, 2003 et {Smolders, 2009 #223}), donnent des intervalles de confiance et les concentrations critiques à 5%. Les plantes présentent souvent les LOEC ou NOEC les plus faibles avec les invertébrés.

Tableau 42 : Concentrations critiques (mg/kg bs) et intervalle de confiance pour des sols dopés au plomb.

Types	HC5	IC 90%-95%*
Invertébrés et plantes (n=12)	36.2	9.8;79.5
Microorganismes (n=42)	55.7	30.1;89.3
Organismes terrestres (n=54)	51.2	30.9;76.5
Plantes+invertébrés+microorganismes+activité enzymatique (n=62)	92	61;142*

Des différences sont attendues entre les sols dopés au laboratoire et les essais aux champs. (E. Smolders & Waegeneers, 2009) recommandent un facteur de vieillissement et de lessivage de 4.2. Néanmoins, l'incertitude sur ce facteur est élevée car il n'y a pas beaucoup d'études de toxicité qui ont été opérées en champs. L'étude IBRACS pourrait préciser les limites à adopter dans le futur. Contrairement à d'autres éléments, les concentrations à risque sont assez similaires selon le type d'êtres vivants étudiés.

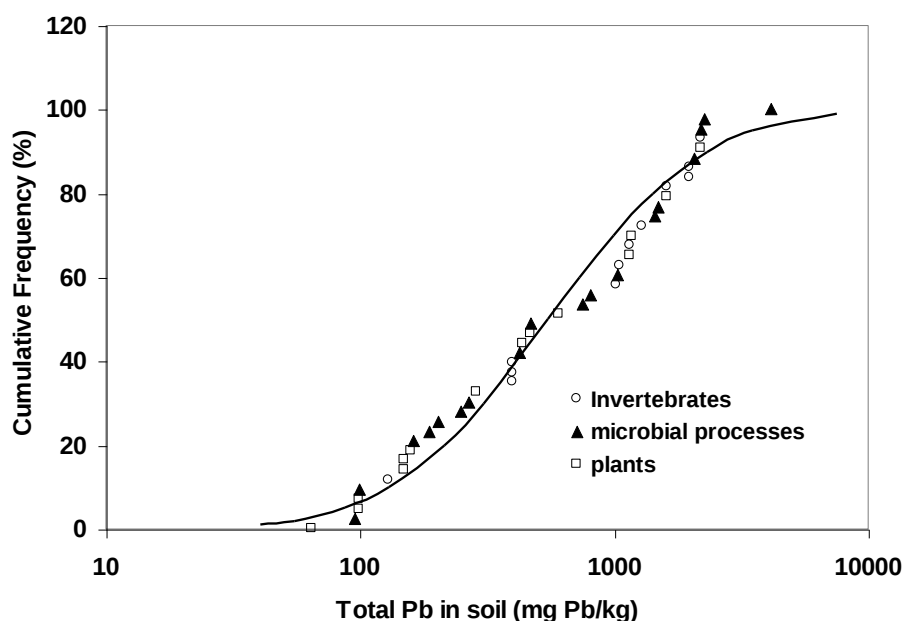


Figure 48 : Distribution de fréquences cumulées de 44 NOEC pour le Pb (E. Smolders & Waegeneers, 2009)). La distribution ajustée est de type log-normale.

Le CEAQ (2012) utilise des valeurs de référence pour l'effet à 10% pour les milieux sensibles de 16,7 ppm pour les végétaux. L'effet à 20 % pour les végétaux est plus élevé (172ppm). Dans le cadre de cette cartographie, la PNEC est fixée à **16,7 ppm** et la valeur limite à **92 ppm**. Les effets délétères pour les plantes apparaissant souvent autour des 100 ppm.

3.7. Zinc

La toxicité du Zn vis-à-vis des plantes se traduit par une réduction progressive de la croissance racinaire et du développement foliaire par une chlorose (mimant une carence en Mn) pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus. Le Zn étant antagoniste du Mn, son excès inhibe les enzymes ayant comme cofacteur le Mn.

Sa toxicité touche tous les organismes vivants (flore et faune du sol). La toxicité en Zn est accentuée par l'acidité du milieu. Les apports excessifs de boues contaminées en Zn peuvent conduire à une diminution de l'activité microbienne, à une réduction de la décomposition de la litière, à une diminution de la fixation symbiotique de l'azote, se traduisant par une diminution de la croissance des plantes (Adriano, 2001). La Figure 49 montre la distribution de concentrations sans effet sur l'activité enzymatique, la minéralisation du carbone et de l'azote. Les activités microbiennes liées à la minéralisation de l'azote et du carbone sont assez sensibles à des quantités peu importantes.

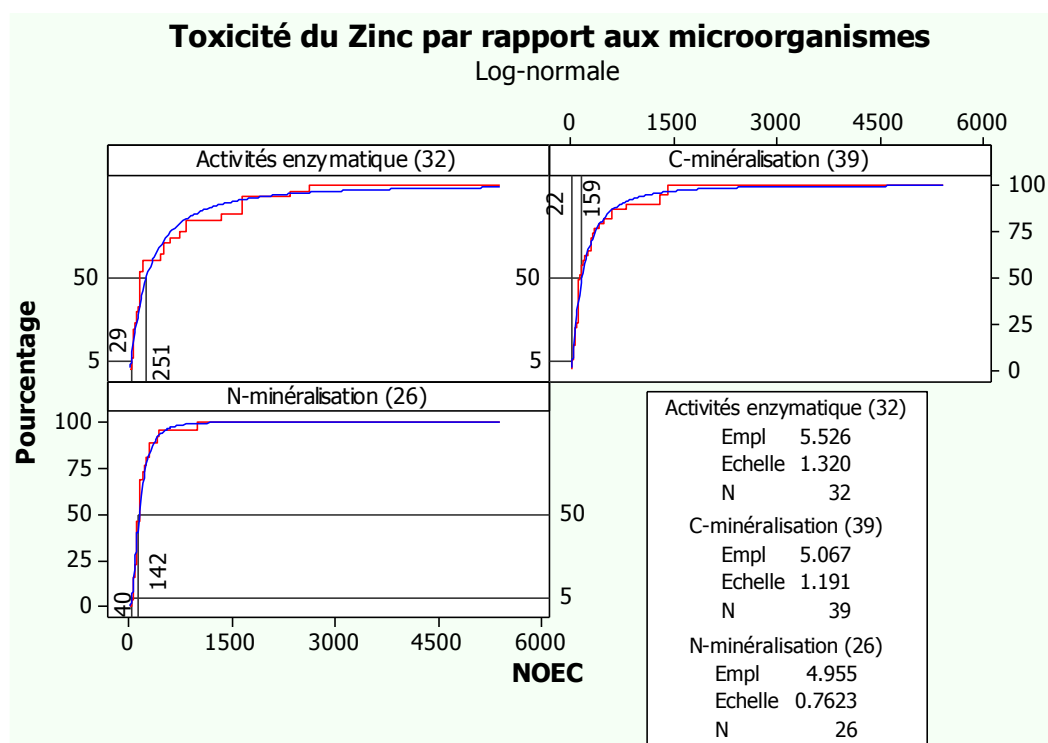


Figure 49 : Ajustement log-normal et courbes de répartition empirique de la toxicité du Zn envers les microorganismes(JRC, 2008) entre parenthèses le nb d'études retenues.

Le Tableau 43 renseigne des valeurs de NOEC de différentes études sur les invertébrés et les plantes. L'effet phytotoxique recensé le plus limitant est les diminutions de rendements et la diminution du développement racinaire. Les effets délétères sur la germination sont souvent observés à des valeurs bien plus supérieures. Par exemple, le trèfle voit son rendement altéré à partir de 45 ppm mais l'effet sur la germination débute à 300 ppm.

Tableau 43 : Synthèses des études recensées pour l'établissement d'une valeur seuil pour les organismes macroscopiques, les valeurs moyennes par espèces sont des moyennes géométriques (JRC, 2008).

Groupes taxonomiques	Valeurs individuelles de NOEC	Valeurs moyennes par espèces
Oligochètes (n=27)	85; 97; 100; 115; 161; 180; 180; 180; 183; 199; 223; 237; 320; 320; 320; 350; 350; 350; 414; 484; 553; 560; 560; 560; 600; 1000; 1000	280; 320; 600
Insectes (n=18)	32; 100; 275; 300; 300; 300; 300; 314; 320; 320; 320; 320; 366; 399; 560; 620; 1000; 1000	320
Plantes supérieures (n=29)	32; 32; 32; 32; 32; 33; 83; 84; 100; 100; 100; 100; 100; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 215; 300; 300; 300; 400; 400; 400; 400	32; 45; 89; 100; 140; 170; 200; 200; 200; 200; 200; 300; 300; 400; 400; 400

Le chlorure de zinc semblent être les plus toxique, à l'inverse le nitrate de zinc a des teneurs NOEC relativement élevés. Les fabacées semblent plus sensible. Pour étudier l'effet réel du zinc sur les rendements, certaines espèces les plus sensibles devraient être ciblées en priorité.

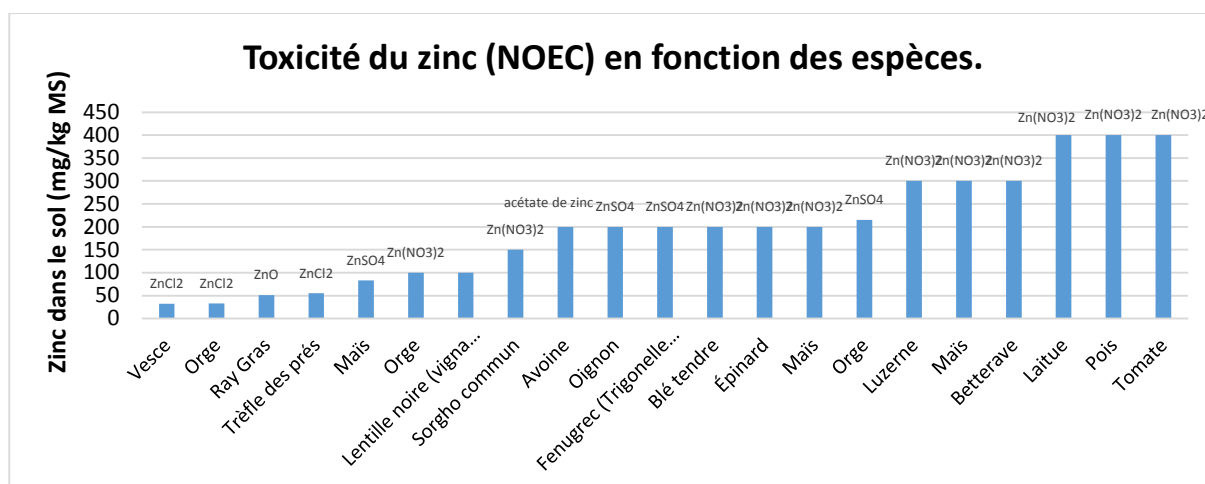


Figure 50 : Toxicité du zinc en fonction des espèces et du type de zinc ajouté.

Les auteurs de ce rapport ont fixé les valeurs seuils selon la HC5% d'une distribution log-normale : elle aurait comme valeur médiane 52 ppm avec un intervalle de confiance compris entre 39-65 ppm (JRC, 2008).

INERIS a employé pour ses fiches un grand nombre de données en commun avec le rapport européen. Cette institution présente les données suivantes :

« HC5 = 21 mg/kg sol sec (IC₉₀ % = [13 ; 30]) pour les microorganismes

HC5 = 60 mg/kg sol sec (IC₉₀ % = [36 ; 86]) pour les plantes et les invertébrés

Il n'existe pas encore de consensus concernant le choix du facteur d'incertitude dans le cadre du règlement (CEE) 793/93. Pour l'instant, compte tenu de la base de données existantes, un facteur d'incertitude de 1 sur la HC5 pour les microorganismes est proposé, ce qui conduit à la PNEC suivante : PNEC ajoutée_sol = 21 mg/kg sol sec. »

Ces valeurs sont faibles et reflètent peut-être les différences entre les conditions contrôlées et les conditions réelles. Il serait non opportun d'utiliser ces valeurs pour évaluer l'indice de vulnérabilité. La valeur seuil sera de 21 ppm. Par défaut, la valeur du décret-sol environnement est retenue comme valeur limite à hauteur de 117 ppm. Les valeurs de vieillissement (ageing effect) s'étalonnant de 1 à 50, il ne faut pas être étonné d'avoir des sols avec des teneurs élevées en Zn total ne présentant pas d'effet phytotoxique ou délétère pour les microorganismes. L'évaluation des risques pour le Zn devrait se baser préférentiellement sur les teneurs en Zn « ajouté » ou « disponible » spécifiquement ajustés pour un contexte agropédoclimatique donné.

Synthèse sur le facteur P

Tableau 44 : Tableau de synthèse du facteur P-pollution

Sous-Facteur P-pollution	Valeurs seuils	Valeurs limites	AGW Boues
Cadmium	0.4	2	2
Chrome	5.9	88	100
Cuivre	2.7	75	50
Mercure	1	2	1
Nickel	11	63	50
Plomb	16.7	92	100
Zinc	21	117	200

4) Clé d'interprétation

Pour simplifier l'interprétation, une clé permet la séparation de trois classes de vulnérabilité : élevée, moyenne et basse.

La vulnérabilité élevée (feu orange) se définit de deux manières.

- Un dépassement de M-Mobilité+P-Pollution d'une valeur fixée.
- Un dépassement de la concentration du sol aux limites fixées par le Tableau 45

Sans ce deuxième point, un sol très peu mobile mais très pollué pourrait être classés comme peu à risques. Ces valeurs proviennent de la démarche Suisse et sont similaires à des recommandations pour les sols peu sensibles dans (E. Smolders *et al.*, 2009).

Tableau 45 : Seuil de concentrations entrainant le classement en vulnérabilité élevée

ETMs	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Seuil de concentrations pour la classe de vulnérabilité élevée (mg/kg MS)	200	150	4.4	200	200	250
Surface concernée (ha)	5	0	0	0	0	3110

Trois modalités traduisent la vulnérabilité.

Intitulé	Conditions	Type de feu
Vulnérabilité faible	$P+M < 12$ À l'exception du Cadmium < 8	
Vulnérabilité moyenne	$14 < P+M < 12$ À l'exception du Cadmium $12 < P+M < 8$	
Vulnérabilité élevée	$P+M > 14$ À l'exception du Cadmium $P+M > 12$ Ainsi que le dépassement des valeurs du Tableau 45.	

Une note de M+P 12 correspond à des concentrations du sol relativement faibles avec une mobilité moyenne. Une note de 14 indique un facteur p-pollution proche de la valeur limite ou bien d'une pollution un peu moindre avec une mobilité plus élevée. Le cadmium a été abaissé car il peut déjà entraîner des problèmes au niveau des denrées alimentaires à des concentrations faibles et sous la norme (cfr. 2.3.1). Le réseau d'observation de Fribourg prend en compte une valeur indicative de 0.8mg/kg comme concentration pouvant présenter certains risques. De plus, le paramètre P du cadmium est le plus sensible, une erreur de 0.2 mg/kg entraîne une variation de P de 1.52. Abaisser son seuil permet de se donner une certaine marge de sécurité.

Le sol et ses propriétés ne donnent pas toutes les informations concernant le risque réel. Cette analyse peut être complétée par une analyse du végétal ou de l'aliment.

Tableau 46 : Concentrations maximales de 2006/1181/CE. Les limites pour les fourrages et autres aliments pour bétail font références à la directive européenne 2005/87/CE.

Substance	Denrée alimentaires	Teneurs maximales autorisées mg/kg MF
Cd	Son, germe, blé et riz légumes-feuilles, fines herbes, champignons cultivés et céleri-rave	0.2
Cd	Céréales, à l'exclusion du son, du germe, du blé, légumes-tiges, légumes-racines et pommes de terre	0.1
Cd	autres légumes et fruits	0.05
Cd	fourrages ou aliments pour bétail	1
Pb	Brassicacées (choux), légumes-feuilles et champignons cultivés	0.3
Pb	Céréales, légumineuses, légumes à cosses, Baies et petits fruits	0.2
Pb	autres légumes et fruits	0.1
Pb	fourrages ou aliments pour bétail	30

Tableau 47 : Catégorie de risques pour les denrées alimentaires.

Pollution	Catégorie de risque
$C_{\text{mesurée}} < (C_{\text{normal}} + C_{\text{valeurmax}}) / 2$	pas de menace concrète
$(C_{\text{normal}} + C_{\text{valeurmax}}) / 2 \leq C_{\text{mesurée}} < C_{\text{valeurmax}}$	menace concrète potentielle
$C_{\text{mesurée}} \geq C_{\text{valeurmax}}$	menace concrète

Les valeurs normales Suisse ainsi que des données provenant de l'AFSCA sont présentées dans l'annexe 2. A l'heure actuelle, les concentrations normales sont celles de la Suisse, elles peuvent être modifiées pour prendre en compte les données belges.

5) Résultats

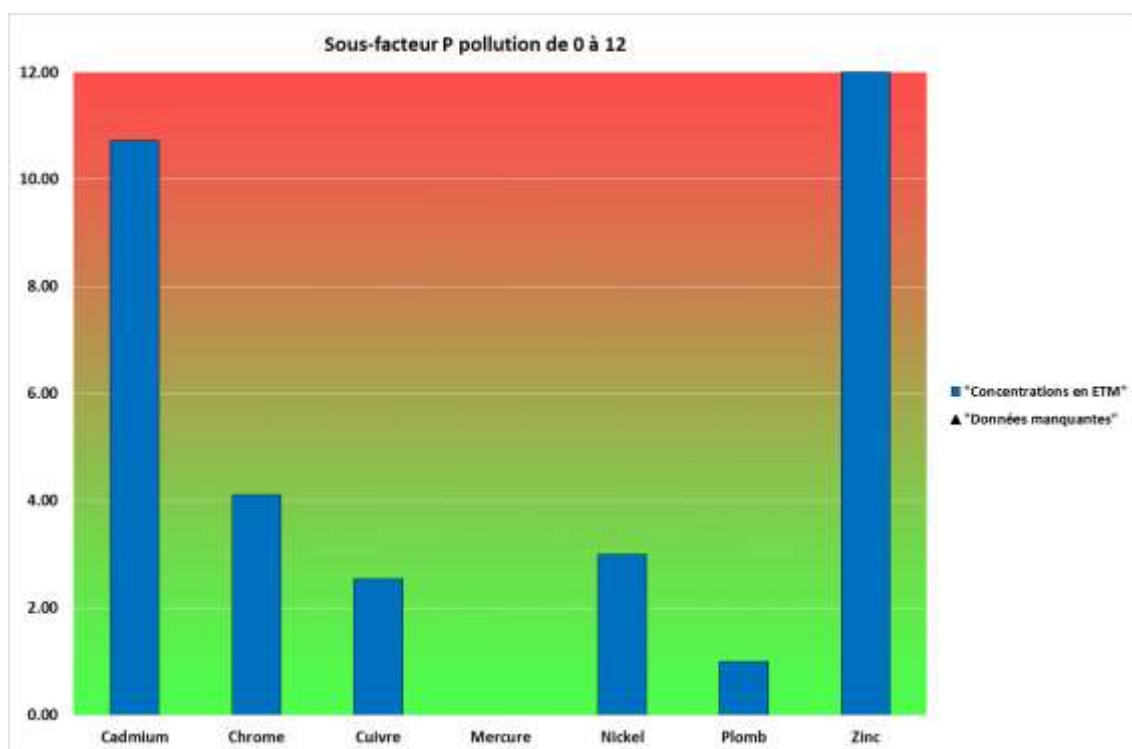
Un paragraphe sur les relations entre les variables initiales est disponible dans les compléments section 3.1.

5.1. Tableur

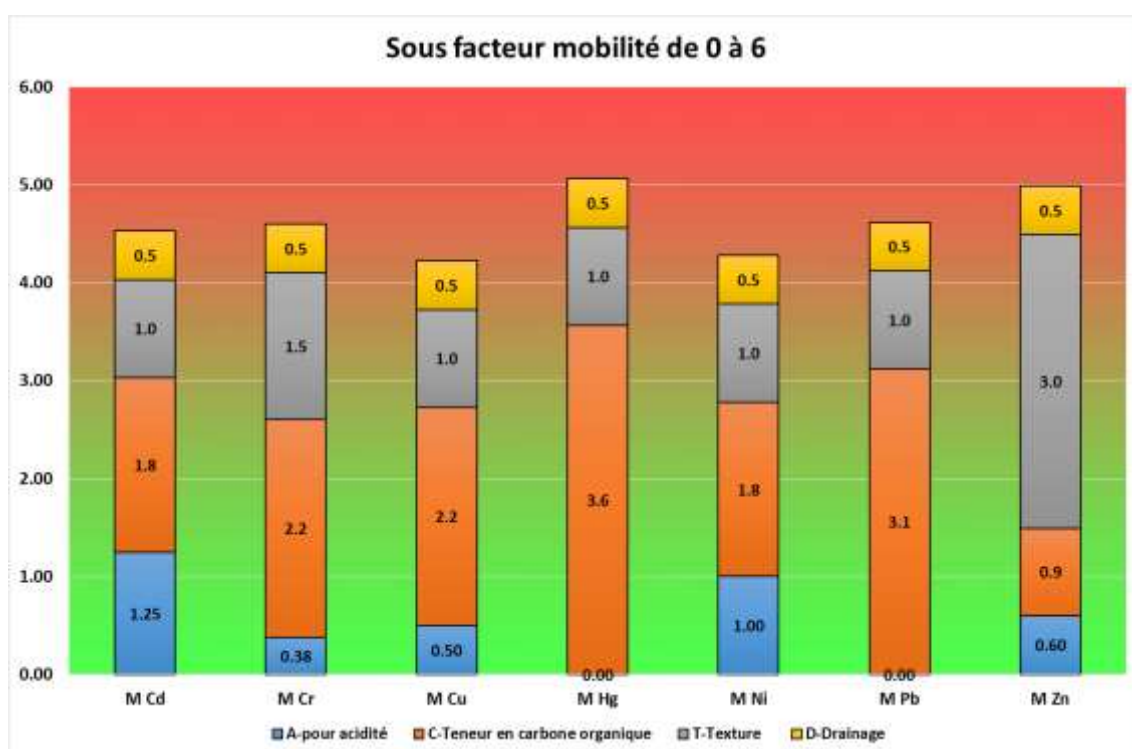
La première feuille Excel comprend le tableau où il faut introduire les données. Les données textes sont entrées par des menus déroulants. Cette feuille donne une première information, la conformité de l'échantillon avec l'AGW 95 relatif à l'épandage des boues. Les cellules effectuant des opérations sont verrouillées sans mot de passe. Nous allons montrer un exemple fictif.

Données d'entrée	Votre parcelle		Unités	Conformité épandage de boues
pH eau (optionnel)	5.4			Non
pH KCl	4.8		-	Légende
Teneur en carbone organique	1.1		%	Bleu= à compléter
Texture			-	Votre analyse a la priorité !
% Argiles (optionnel)	7		%	Il peut exister une forte variation autour de la concentration moyenne!!
CEC (optionnel)			cmol/kg	
Engorgement d'eau permanent	Oui			Orange = à sélectionner
Type de culture	Blé		-	
Commune	Anthisnes			
Concentrations en ETM (mg/kg MS)	Votre analyse	Médiane de la commune	Ecart-type de la commune	Conformité épandage de boues
Cadmium	1.83	0.85	0.3	Oui
Chrome	34	26.88	7.7	Oui
Cuivre	18	12.32	3.2	Oui
Mercure	0.50	0.03	0.03	Oui
Nickel	24	13.06	4.62	Oui
Plomb	23	21.73	6.03	Oui
Zinc	133	55.91	15.56	Oui

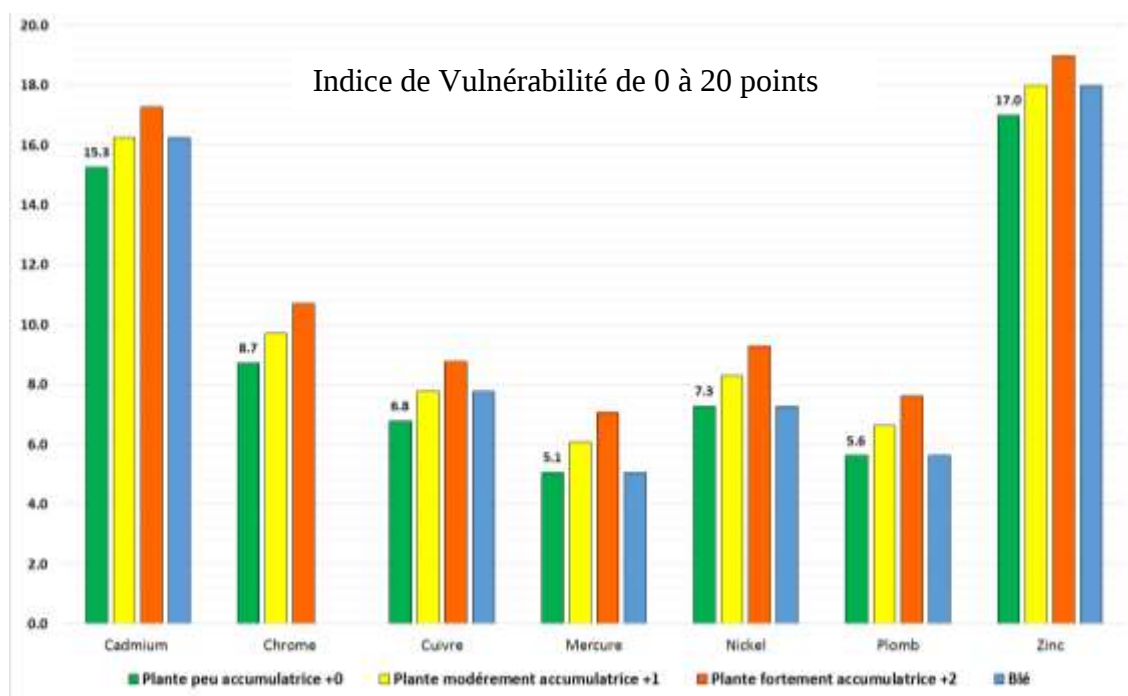
La deuxième feuille reprend le facteur P-Pollution de manière graphique. Dans notre cas, l'échantillon présente des concentrations importantes en cadmium et zinc.



La troisième feuille indique le degré de mobilité de l'échantillon et la valeur de chaque sous-facteur. Ce sol sableux, acide et humide, présente une mobilité importante.



Le dernier graphique nous donne l'indice de vulnérabilité sur 20 points en indiquant en bleu la valeur du type de culture sélectionné au départ. L'absence de barre bleue provient de l'absence de données.



Le dernier tableau pour le sol reprend les conclusions et les recommandations.

<u>ETMs</u>	<u>Vulnérabilité</u>
Cadmium	Vulnérabilité élevée
Chrome	Vulnérabilité faible
Cuivre	Vulnérabilité faible
Mercure	Vulnérabilité faible
Nickel	Vulnérabilité faible
Plomb	Vulnérabilité faible
Zinc	Vulnérabilité élevée
<u>Recommandations</u>	
Sur le statut organique	Apports de matières organiques faiblement contaminées
Sur le statut acido-basique	Chaulage obligatoire
Type d'engrais	Eviter les engrais à équivalent-base fortement négatif
Type de plantes (Cd)	Eviter les plantes fortement accumulatrices (C=2)

Les recommandations (cf. section 6.4.) sont pour le statut organique soit une gestion normale si le sol a une teneur supérieure à 1.1 % C_{org} , sinon le tableur encourage l'apport de matières organiques faiblement contaminées. Au niveau du statut acido-basique, il y a trois modalités. En dessous d'un pH KCl de 5, le chaulage est obligatoire. En dessous de 6, le chaulage est recommandé sinon il est conseillé de suivre l'évolution du pH du sol. Le type d'engrais peut modifier le pH au niveau de la rhizosphère. Le conseil d'éviter les engrais à équivalent-base fortement négatif est donné quand le pH KCl du sol < 6 et que la vulnérabilité moyenne des trois plus grandes valeurs est supérieures à 12. Dans le cas contraire, le tableur rappelle d'effectuer une fertilisation raisonnée. Dans le cas d'une vulnérabilité élevée pour le cadmium, le tableur conseille d'éviter les plantes fortement accumulatrices.

Deux feuilles s'occupent de la caractérisation des matières organiques. En bleu, les paramètres que peut rentrer l'utilisateur. Une appréciation des valeurs est effectuée sur les paramètres agronomiques en 5 classes (très élevées, élevées, moyennes, faibles, très faibles) basé sur les percentiles (>95, >75, <75 et > 25, <25, <5) de la convention UTILMO. Une valeur économique basée sur le prix des engrais minéraux est calculée. L'exemple est un compost de déchet vert. L'efficacité de l'azote pour estimer la valeur économique de l'azote est modifiable par l'utilisateur. Le critère de rapidité (action rapide, lente) basé sur la clé de décision de Destain et Thirion (2004) est calculé, ainsi que les doses selon l'azote et 2000 VN. La dose inscrite par l'utilisateur a la priorité. La présence d'une feuille à intérêt agronomique élargit l'attrait de l'application.

Valeurs agronomiques	Valeurs moyennes	Votre analyse	Appréciation	Valeur économique théorique (€/t)	Légende
Choix de la matière	Composts de déchets verts				BI: Boues industrielles
pH	8.1	8.1	Valeurs moyennes		bleu=à compléter
VN	3.4	3.0	Valeurs moyennes		MS = masse sèche
M.S. (%MB)	58.6	56.0	Valeurs élevées		MB= masse brute
M.O. (%MB)	29.1	29.0	Valeurs élevées	23.6	Dose azote
N total (%MB)	1.0	1.3	Valeurs élevées	2.2	>170 kg/ha Z.V.
NH ₄ ⁺ (%MB)	0.0	0.00	Valeurs faibles		>230 kg/ha
P ₂ O ₅ (%MB)	0.4	0.5	Valeurs moyennes	7.4	Votre analyse a la priorité
K ₂ O (%MB)	0.5	0.7	Valeurs moyennes	4.3	Orange = à sélectionner
MgO (%MB)	0.4	0.3	Valeurs moyennes	1.8	
CaO (%MB)	2.4	2.4	Valeurs moyennes	2.4	
C/N	16.3	19.0	Valeurs élevées		
Critère de rapidité (1=action rapide), (0=action lente)	0	0	Somme avec carbone	41.7	
Efficacité de l'azote (défaut)		0.15	Somme sans carbone	15.7	
	Dose (T/ha)		Azote total	Azote disponible	
Pour 230 kg/ha	17.7		kg/ha		
Pour 2000 V.N	66.7				
Votre dose	15.0		195.0	29.3	
Dose retenue pour le calcul de flux d'ETMs	15.0				

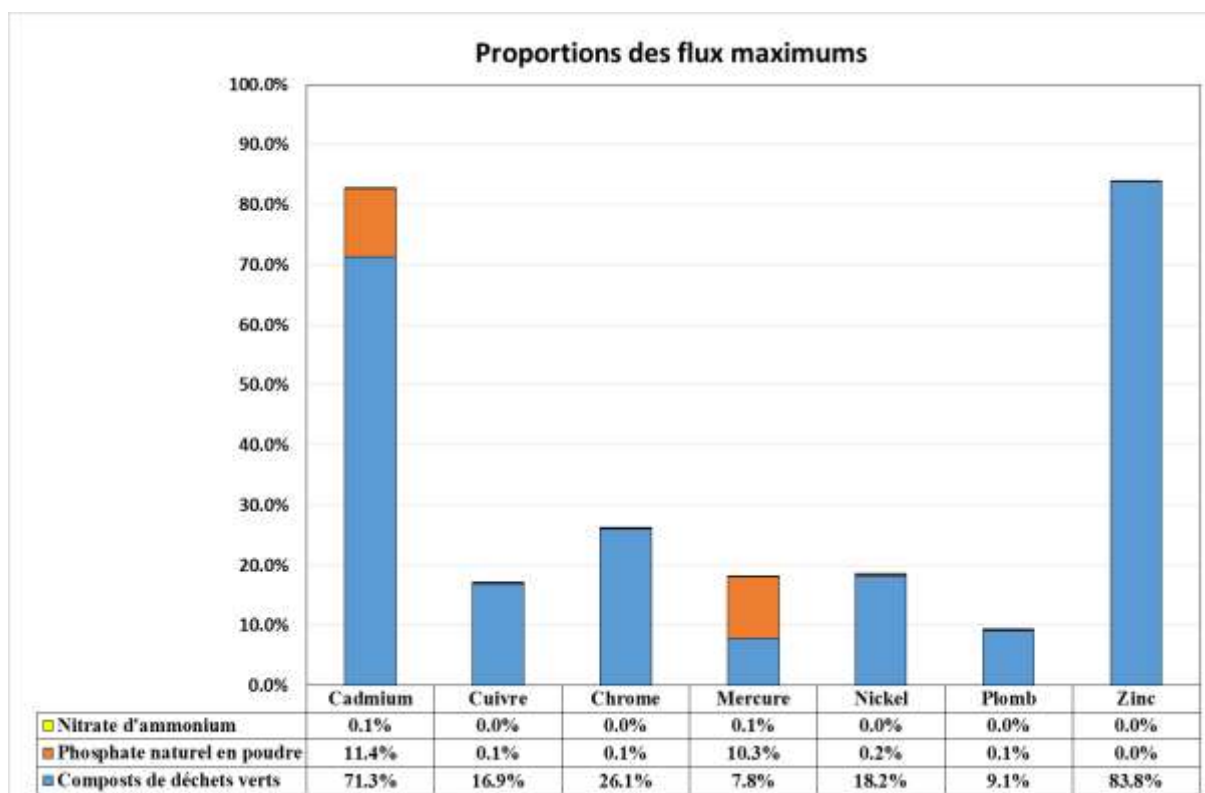
Dans le cadre du projet CONTASOL, une série d'analyses a été effectuée sur les engrais minéraux (ETMs et éléments fertilisants). La feuille "complément minéral" propose deux listes d'engrais. L'utilisateur y écrit la dose nécessaire. Les concentrations moyennes des engrais en ETM (laboratoire Carah et Sarm) sont employés pour calculer les flux. Un récapitulatif de la fertilisation est donné pour les éléments majeurs. L'équivalent-base de chaque engrais est fourni, pour les matières organiques, la relation est simplifiée : $\text{Equivalent-base kg CaO} = (1\% \text{CaO} + 1.4\% \text{MgO} + 0.6\% \text{K}_2\text{O}) - (0.4\% \text{P}_2\text{O}_5 + 1\% \text{N})$. La valeur neutralisante est calculée à partir des teneurs en CaO et MgO, elle n'a du sens pour les matières organiques que quand il y a eu ajout de bases neutralisantes.

La nécessité du chaulage et de la forme du chaulage (entretien ou redressement) se trouve dans la cellule "type de chaulage". Ce diagnostic est fonction du pH KCl. Le nombre de valeurs neutralisantes en fonction du facteur t-texture est indiqué pour l'augmentation du pH d'une unité, tout comme les besoins d'entretiens. Les doses pour l'augmentation d'une unité sont de 1250 en sol léger, 1750 en sol moyen et 2500 en sol fin. Les laboratoires de référence donnent des conseils de fumure plus précis. Le code couleur bleu indique un manque de VN par rapport au conseil et une valeur rouge indique une surestimation de la correction du pH pour un seul épandage (tolérance de 20%). Quand les apports azotés dépassent les 350 kg/ha, un code rouge le fait remarquer. S'il est recommandé de ne pas appliquer d'engrais à équivalent base fortement négatif, un code jaune survient quand c'est inférieur à 20 et rouge < à 30. Dans notre exemple, il a été choisi d'utiliser du phosphate naturel en poudre et du nitrate d'ammonium.

	Type d'engrais	Dose (kg/ha)	Légende			
Engrais minéral 1	Phosphate naturel en poudre	150.0	Bleu=à compléter			
Engrais minéral 2	Nitrate d'ammonium	100.0	Orange = à sélectionner			
Vos apports totaux (kg/ha)	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Eq.Base (kg CaO/100 kg)
Composts de déchets verts	156	57	72	367	64	2.1
Phosphate naturel en poudre	0	45	0	0	0	-12
Nitrate d'ammonium	27	0	0	0	0	-27
Totaux	156	102	72	367	64	
Statut acido-basique			V.N. total	0		
Type de chaulage :	Chaulage de redressement ou d'entretien en fonction du type de culture					
Redressement : + 1 unité pH :	1250	Valeurs Neutralisantes				
Entretien :	1000 à 1500 V.N./3 ans					

Concentrations de la matière organique en ETMs (mg/kg MS)	Moyenne	Votre analyse	Conformité B1	Conformité B2	Normes B1	Normes B2	
Arsenic	4.14		Oui		10		
Cadmium	0.91		Oui	Oui	1.5	5	
Chrome	24.1		Oui	Oui	100	500	
Cuivre	37.1		Oui	Oui	100	600	
Mercure	0.11		Oui	Oui	1	5	
Nickel	13.0		Oui	Oui	50	100	
Plomb	13.0		Oui	Oui	100	500	
Zinc	268.4		Oui	Oui	400	2000	
				Masse de terre kg/Ha			2800000
Flux en ETMs	g/ha*an	Concentrations du sol après 100 épandages selon une balance statique (mg/kg MS) [formule protégée]		Changement relatif (%)	Flux maximal conseillé	Respect du flux max	Concentration après 100 épandages : Nous vous invitons à introduire ces valeurs dans la première feuille
Arsenic	37.7				g/ha*an		
Cadmium	10.9	2.2		121.3	11	Oui	2.2
Chrome	228.3	42.2		124.0	1250	Oui	42.2
Cuivre	331.0	29.8		165.7	1250	Oui	29.8
Mercure	1.0	0.5		107.0	13	Oui	0.5
Nickel	116.9	28.2		117.4	625	Oui	28.2
Plomb	114.5	27.1		117.8	1250	Oui	27.1
Zinc	2382.2	218.1		164.0	2813	Oui	218.1
La balance statique ne prend pas en compte les pertes par l'exportation via les récoltes, le lessivage, la lixiviation. Ce bilan ne prend pas en compte aussi les dépôts atmosphériques, les autres sources d'ETMs agricoles (pesticides,...)				Un enrichissement annuel de 1% de la valeur moyenne est considéré comme une pollution du sol par la société publique des déchets de la Région flamande (OVAM)			

Les flux maximaux sont exprimés relativement en fonction de leurs origines, minérales ou organiques dans la feuille suivante. Certains ETMs n'ont pas pu être mesurés dans les engrais minéraux (surtout azotés et potassiques) car les teneurs étaient en dessous de la limite de quantification. Dans notre exemple, on remarque que les flux d'ETM en Cd et Zn d'origine organique sont assez importants. Il ne faudrait pas utiliser les phosphates naturels comme source de P car ils augmentent encore les quantités apportées de Cd au sol. Dans l'annexe 5, les analyses 2012 de l'AFSCA sur les engrais et amendements de sols sont présentées. L'annexe 6 reprend une grosse base de données sur les ETMs dans les engrais compilés par {Hoyer, 2013 #843}



La dernière feuille renseigne de la menace liée aux denrées alimentaires, si ces dernières ont été analysées (cf. point 4).

Menace estimée à partir des données sur les denrées alimentaires et fourrage		Légende	
Denrées alimentaires	Blé (grain)	orange = à sélectionner	
Catégories pour cadmium	Son, germe, blé et riz légumes-feuilles, fines herbes, champignons cultivés et céleri-rave	bleu = à compléter	
Catégories pour plomb	Céréales, légumineuses, légumes à cosses, Baies et petits fruits	Pollution	Catégorie de risque
Concentrations mesurées		$C_{\text{mesurée}} < (C_{\text{normal}} + C_{\text{valeur max}})/2$	pas de menace concrète
cadmium (mg/kg MF)	0.18	$(C_{\text{normal}} + C_{\text{valeur max}})/2 \leq C_{\text{mesurée}} < C_{\text{valeur max}}$	menace concrète potentielle
plomb (mg/kg MF)	0.02	$C_{\text{mesurée}} \geq C_{\text{valeur max}}$	menace concrète
Concentrations moyennes			
cadmium (mg/kg MF)	0.06		
plomb (mg/kg MF)	0.2		
Type de menace			
cadmium	menace concrète possible		
plomb	pas de menace concrète		

5.1.1. Propositions de normes de flux d'ETM à ne pas dépasser en fonction de l'indice de vulnérabilité.

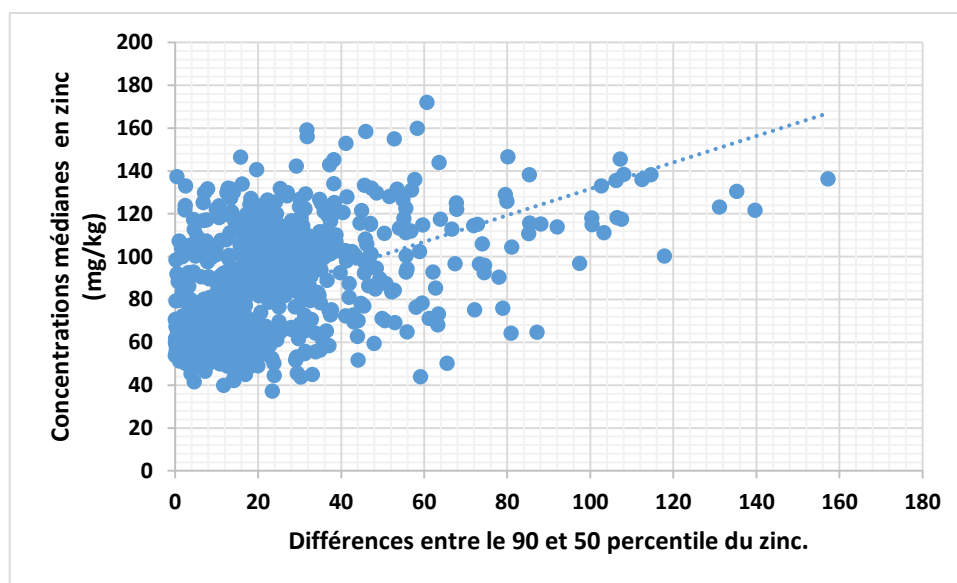
Après avoir renseigné les concentrations de la matière en ETM, le tableur vérifie la conformité. L'utilisateur peut apprécier la distance avec les valeurs réglementaires. Le flux pour la dose retenue est calculé. L'effet sur la concentration du sol est effectué après 100 épandages. Dans (Broos & Quaghebeu, 2011) : " La réglementation actuelle en Flandre sur l'utilisation de matières premières secondaires comme engrais ou produits d'amendement du sol se fonde sur la pollution marginale des sols, définie comme les valeurs les plus sévères résultant de la combinaison d'un enrichissement annuel de 1 % de la valeur moyenne du sol ou comme une augmentation de la concentration du percentile 50 jusqu'au percentile 90 sur une période de 100 ans."

La première condition est une suite géométrique d'équation :

$$Conc_{finale} = Conc_{initiale} * 1.01^{(n-1)}$$

En résolvant l'équation, il faut 71 années pour que la concentration finale soit le double de la concentration initiale. Cette solution est mauvaise car elle autorise de polluer plus sur un sol plus contaminé.

La deuxième condition est critiquable car l'écart entre le percentile 50 et le percentile 90 augmente souvent quand les concentrations augmentent. Cela équivaut également à pouvoir apporter plus dans les sols les plus critiques.



Dans le cas de flux plus importants que les flux conseillés (Tableau 48), la cellule se colore en rouge. L'utilisateur est convié à réintroduire les valeurs de concentrations du sol dans la première feuille pour voir l'évolution de l'indice de vulnérabilité après les 100 épandages.

Pour rappel, cette notion de flux est déjà limitée par le PGDA et la limite administrative B1, B2 sur les concentrations et l'arrêté boues. Elle est fondamentale quand l'on voit qu'on parle de plus en plus non pas de concentrations seuils mais de concentrations ajoutées posant problèmes.

Tableau 48 : Flux maximaux conseillés

	Flux maximaux conseillés (g/ha*an)		
	Vulnérabilité faible	Vulnérabilité moyenne	Vulnérabilité élevée
Cadmium	20.0	15.0	11.3
Cuivre	1250.0	937.5	703.1
Chrome	1250.0	937.5	703.1
Mercure	12.5	9.4	7.0
Nickel	625.0	468.8	351.6
Plomb	1250.0	937.5	703.1
Zinc	5000.0	3750.0	2812.5

Si on part d'un sol moyen de mobilité=3, sans perte ou autres apports que ceux des matières organiques, voici l'évolution de la concentration du sol selon les flux maximaux recommandés. Le sol a pour épaisseur 20 cm et une densité de 1400 kg/m³.

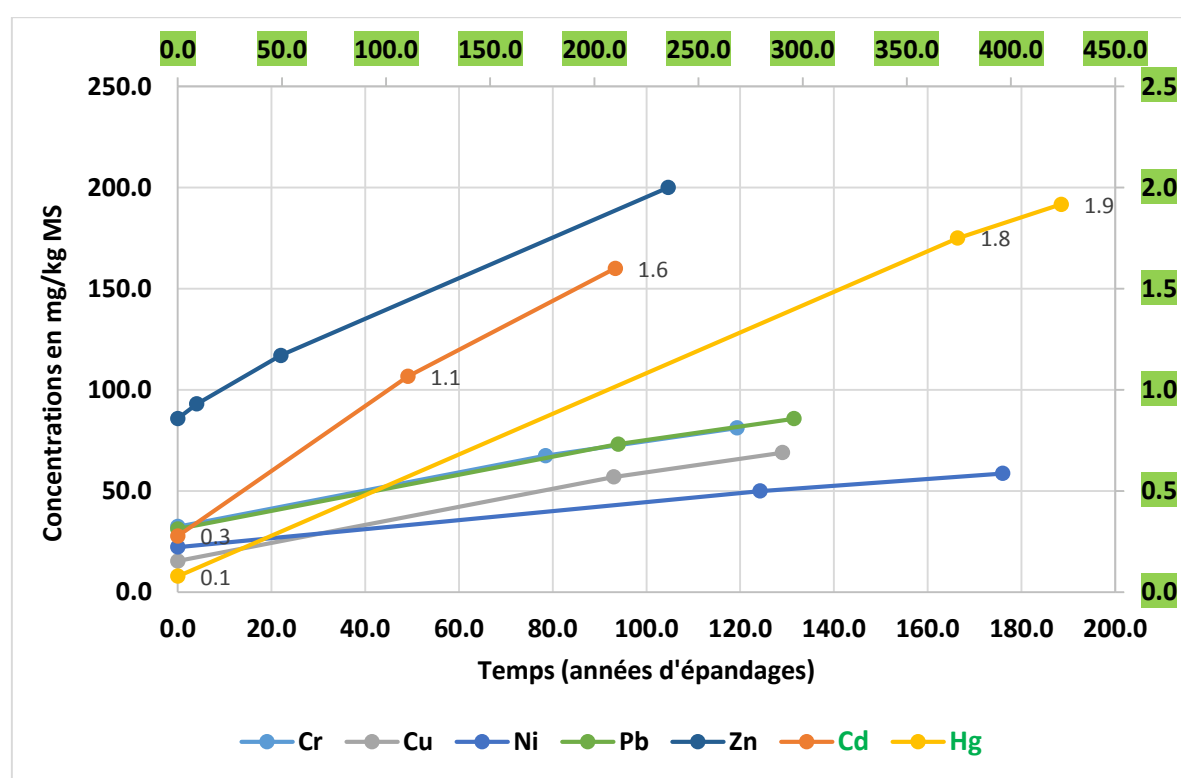


Figure 51 : Évolution de la concentration en fonction du temps en partant d'un sol moyen et en respectant les flux recommandés. Le deuxième point de la courbe correspond au passage à une vulnérabilité moyenne et le troisième point à une vulnérabilité élevée. L'axe secondaire vert reprend le Cd et le Hg présent à de plus faibles concentrations.

Le mercure très peu présent dans les sols prend énormément de temps pour atteindre des concentrations à risque probable. Le Cr, Cu, Pb atteignent ces valeurs ± en même temps, autour des 120 années d'épandages. Le zinc est en moyenne à des valeurs assez élevées, en ±100 ans la valeur limite de l'AGW boues est atteinte. En négligeant les pertes d'ETM dans le sol et

surtout en faisant l'hypothèse que chaque épandage atteint la limite de flux, le risque d'enrichissement est fortement surestimé.

5.2. Cartes finales par facteurs

5.2.1. Le facteur M-Mobilité et ses sous-facteurs.

Le pH KCl est cartographié en Wallonie. Dans le Tableau 49, les données sont présentées par région agricole.

Tableau 49 : Paramètres statistiques du pH KCl 2012, (Min, minimum, E.T. écart-type, Per. Percentiles Moy. Moyennes)
source : Requasud.

Région Agricole	Min	E.T.	Per. 5	Per. 25	Médiane	Moy	Per. 75	Per. 95
Ardenne	4.0	0.6	4.6	4.9	5.3	5.4	5.7	6.2
Campine hennuyère	4.5	0.6	5.1	5.7	6.0	6.1	6.4	6.8
Condroz	4.7	0.4	5.5	5.8	6.2	6.4	6.5	6.9
Famenne	4.3	0.5	4.9	5.2	5.5	5.6	5.9	6.3
Haute Ardenne	4.1	0.3	4.6	4.9	5.1	5.2	5.4	5.9
Herbagère	4.3	0.7	4.7	5.2	5.6	5.7	6.1	6.7
Herbagère (Fagne)	4.3	0.5	5.2	5.7	6.0	6.0	6.3	6.7
Jurassique	4.2	0.6	4.6	5.0	5.4	5.5	5.9	6.5
Limoneuse	4.2	0.5	5.2	5.8	6.3	6.5	6.6	7.0
Sablo-limoneuse	3.6	0.8	4.8	5.5	5.9	5.9	6.3	6.6

Le pH KCl en prairies permanentes est de 6.12 ± 0.47 (moyenne $\pm$ écart-type) et le carbone organique est de 3.66 ± 0.92 . Le pH KCl en cultures est de 6.71 ± 0.56 et le carbone organique est de 1.97 ± 0.55 . La moyenne est la moyenne de chaque **unité typologique de sols régionales** (UTSR) et l'écart-type est la moyenne de chaque écart-type d'UTSR. Les pH moyens sont élevés (Figure 52 & Figure 53). Ils sont souvent compris dans les zones maximales de sorption et minimales de disponibilité pour les plantes. Les percentiles 5 ou 25 (selon les régions) montrent des valeurs de pH favorable à la mobilité.

En cultures, les pH sont plus élevés qu'en prairie. Les tendances régionales sont les suivantes : le Condroz et la région Limoneuse ont les pH les plus élevés. Les régions pouvant favoriser la mobilité des ETMs sont les régions d'Ardenne, de Haute-Ardenne ainsi que la Lorraine avec leurs pH plus bas.

N.B. : la région agricole Jurassique devrait être appelé la Lorraine car elle comprend des substrats géologiques d'âges différents comme le Trias.

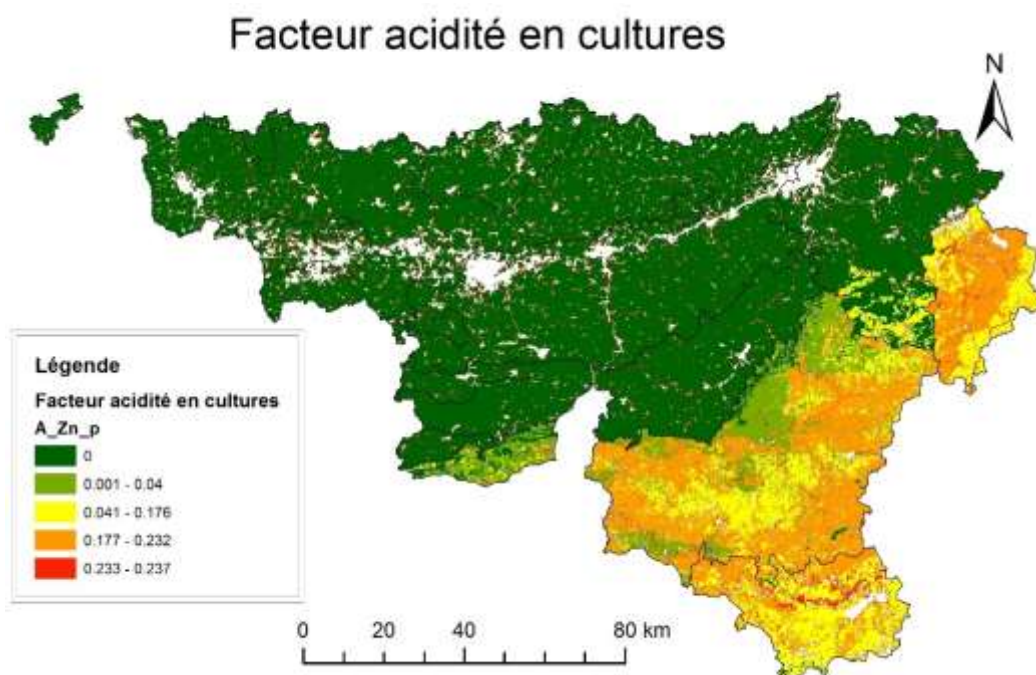


Figure 52 : Facteur acidité du zinc en cultures Données REQUASUD, 2012

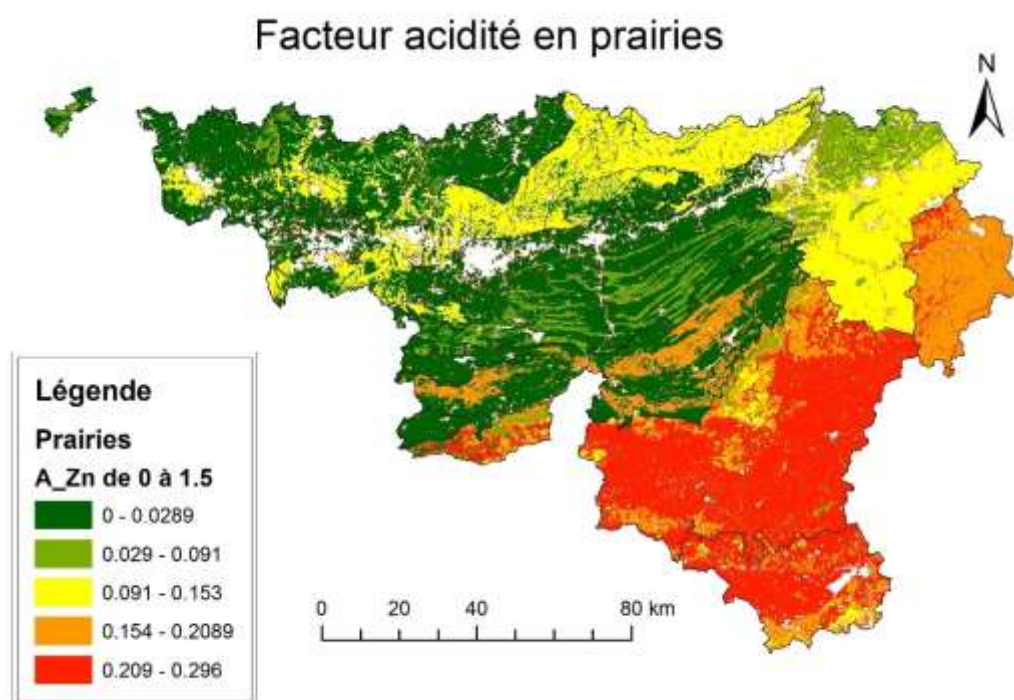


Figure 53 : Facteur acidité du zinc en prairies. Données REQUASUD, 2012

Le facteur Ca est pour rappel une réinterprétation des teneurs de carbone organique observées en culture et en prairie. Au plus la teneur en carbone est élevée au moins la mobilité attendue des ETMs est grande.

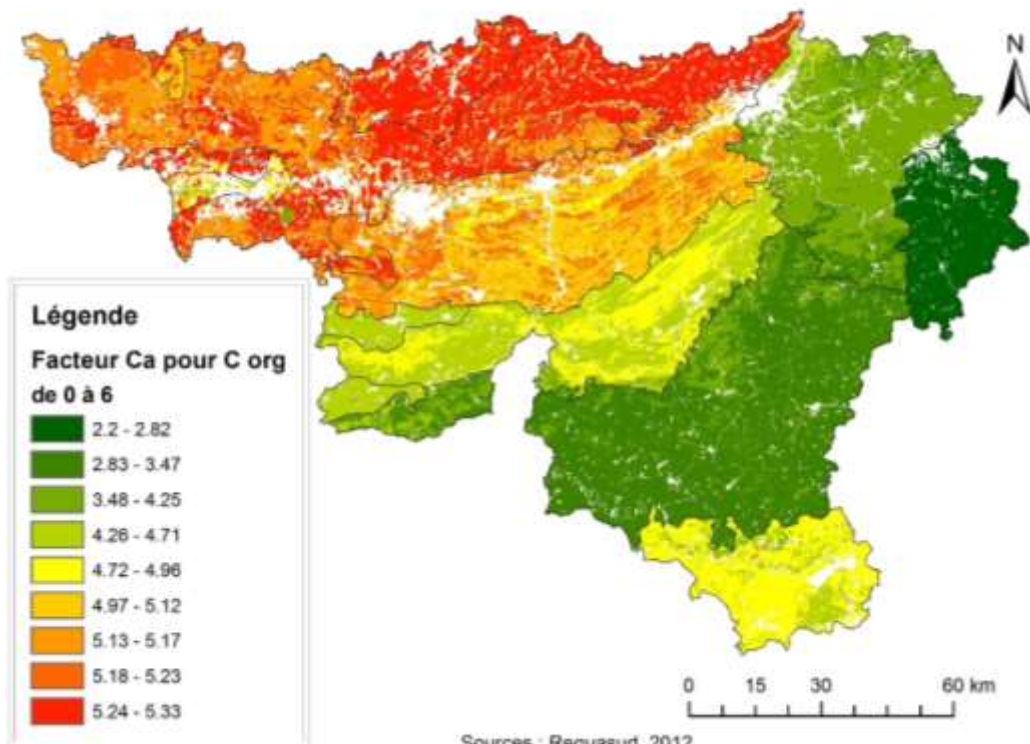
Tableau 50 : Paramètres statistiques du carbone organique (C_{org}) entre 2003-2008, source : Requasud

Statistiques des données 2003-2008										
Région	N	Moyenne	Ecart-type	P95	P90	P75	P50	P25	P10	P5
Ardenne	1396	3,1	0,74	4,3	4,0	3,5	3,1	2,7	2,3	1,9
Campine hennuyère	282	1,1	0,35	2,0	1,6	1,2	1,1	0,9	0,9	0,8
Condroz	13377	1,4	0,38	2,2	1,9	1,6	1,3	1,2	1,1	1,0
Fagne	321	1,8	0,62	3,2	2,7	2,0	1,7	1,4	1,2	1,1
Famenne	1243	2,0	0,69	3,3	2,9	2,4	1,8	1,5	1,3	1,2
Haute Ardenne	127	3,7	0,92	5,4	5,0	4,2	3,5	3,1	2,8	2,8
Herbagère	1924	2,2	0,85	3,7	3,4	2,7	1,9	1,5	1,3	1,2
Jurassique	718	1,7	0,72	3,0	2,6	2,0	1,6	1,3	1,0	0,9
Limoneuse	33882	1,2	0,30	1,8	1,6	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9
Sablo-Limoneuse	12324	1,2	0,39	2,0	1,7	1,3	1,1	1,0	0,9	0,9
Toutes régions	65594	1,4	0,52	2,5	1,9	1,5	1,2	1,1	1,0	0,9

Pour le carbone, le tableau s'inverse. La région de Campine Hennuyère, Limoneuse et Sablo-limoneuse présentent les teneurs en carbone organique les plus faibles. Ce paramètre est fort variable même à courtes distances. Le nombre de données est assez faible pour la Haute-Ardenne. Elles sont notamment représentées par une unité de sol (n°7110_14) de grandes dimensions (113km²). Une unité typologique de sols régionaux couvre 14.4 ha (valeur médiane).

Le facteur de texture (Figure 56) met en évidence des sols peu argileux dans la Famenne et la de la Lorraine. Cette dernière, avec ces cuestas, alterne des sols à substrats sableux et marneux. Les sols argileux de cette région souvent constitués d'argiles 2/1 gonflantes sont très peu propices à la mobilisation des ETMs. La Famenne et la région Herbagère (Fagne) ont également des sols assez argileux..

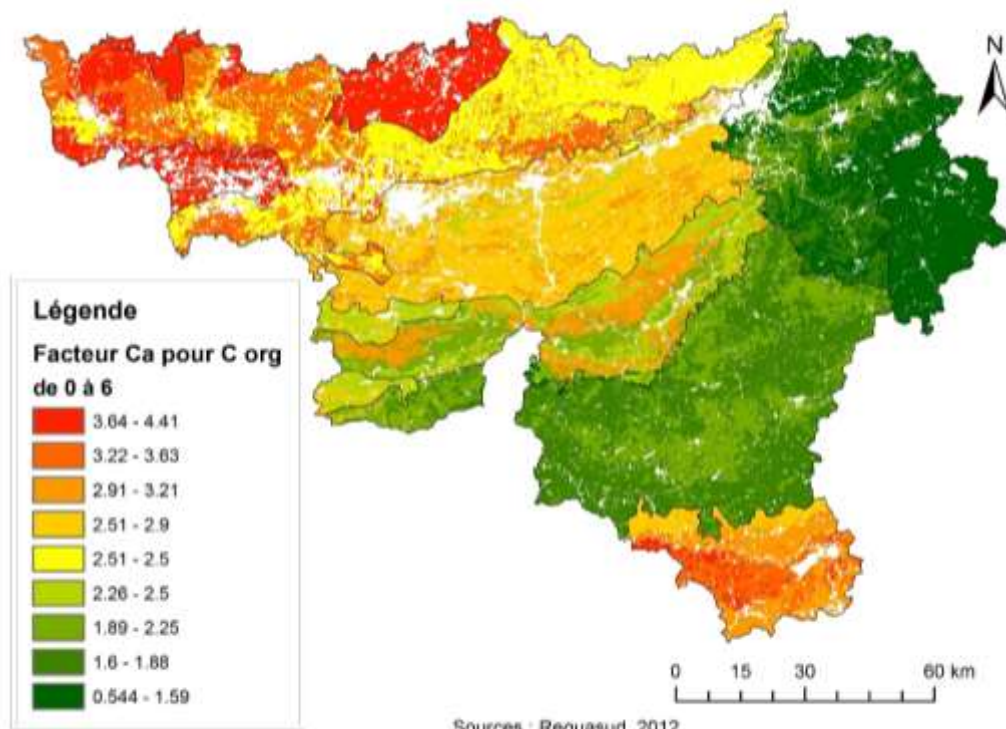
Facteur Ca en cultures



Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 54 : Facteur Ca en cultures. Représentation selon les déciles

Facteur Ca en Prairies



Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 55: Facteur Ca en prairies Représentation selon les déciles

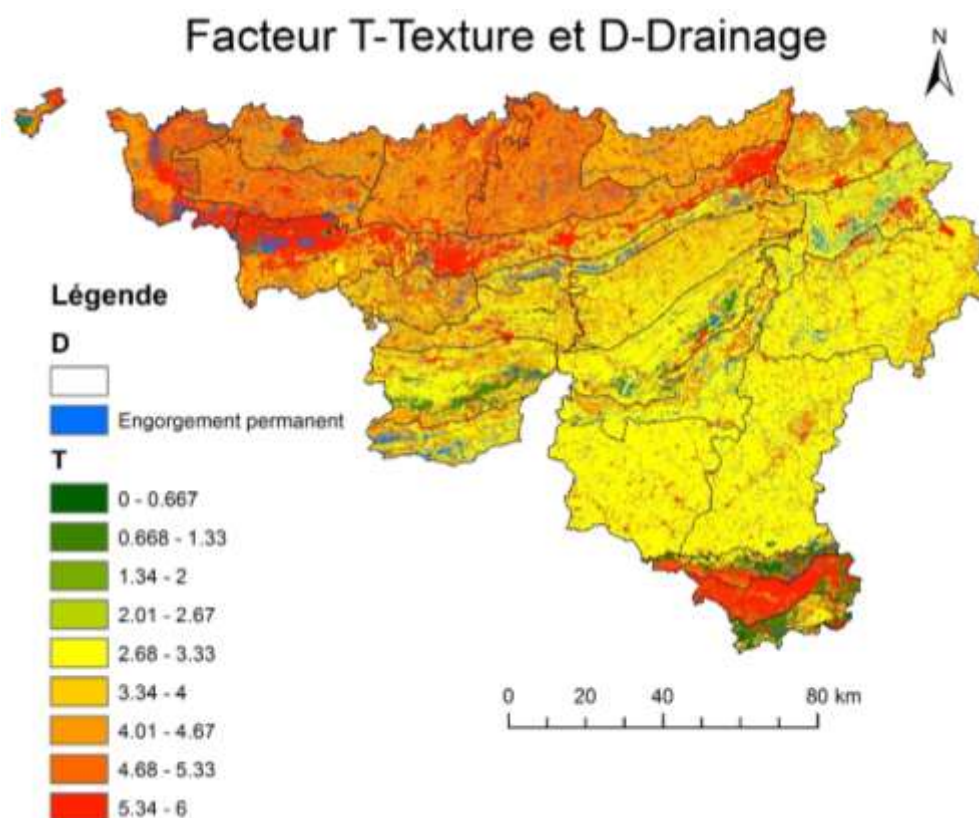


Figure 56 : Carte du facteur texture et drainage.

5.2.2. Le facteur P-Pollution

Les cartes P-Pollution sont une réinterprétation des données médianes de CAPASOL. Pour le cadmium une petite partie de la surface dépasse la concentration de 0.4 mg/kg MS. Afin de mieux percevoir la variabilité des données, les limites de classes de couleur sont définies selon les déciles. Le 90 percentile n'a un facteur P que de 4,06/12 (Figure 57). La convention CAPASOL II fournit également une carte des valeurs extrêmes liées au percentile 90 (Figure 59). La zone de concentrations élevées est toujours la même i.e. les bords de Meuse de Huy à Liège. La ceinture limoneuse et la Lorraine contiennent en moyenne peu de Cd.

La présence de teneurs élevées en chrome semble liée au socle Ardennais. La Lorraine a également des sols riches en Cr (Figure 59). Le percentile 90 a un facteur P que de 6.03/12 avec un maximum de 228.3 ppm bien supérieure à la valeur limite de 88 ppm. Le cuivre présente des concentrations plus faibles par rapport à la valeur limite (Figure 60). Le mercure a des concentrations faibles qui ne devraient pas portées atteintes à l'environnement. Le percentile 90 ne dépasse que rarement la valeur seuil de 1 ppm. Le nickel est corrélé positivement avec le fer et la teneur en argile (SONNET *et al.*, 2013) (Figure 62). En Wallonie, les sols agricoles ne sont pas touchés par des pollutions atmosphériques de proximité en Ni. L'Ardenne et la formation d'Aubange (Lorraine) présente les concentrations les plus fortes. Le chapitre 6 de CAPASOL II explique les facteurs de variations des concentrations en Ni. Les concentrations moyennes en plomb sont assez faibles. La toxicité du zinc total est difficile à estimer. En prenant une valeur limite de 117 ppm, est dépassé sur 12.4 % de la surface wallonne. La concentration maximale médiane est de 439ppm.

Facteur P : Cadmium

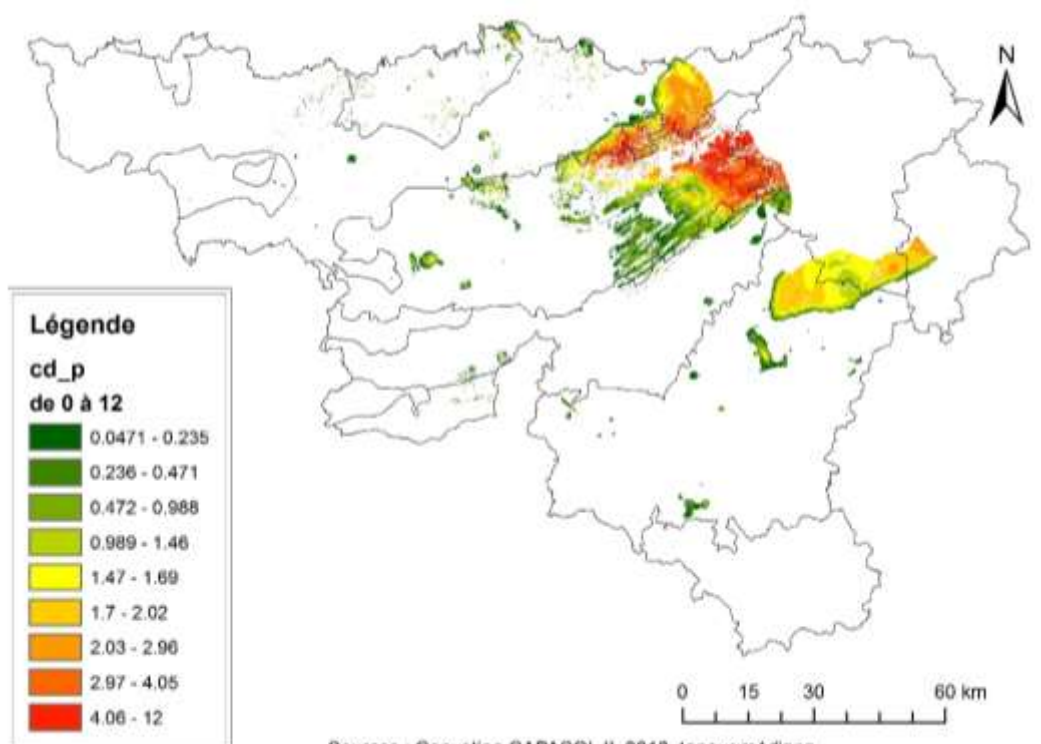


Figure 57 : Facteur p-pollution le cadmium.

CAPASOL II, Percentile 90 : cadmium

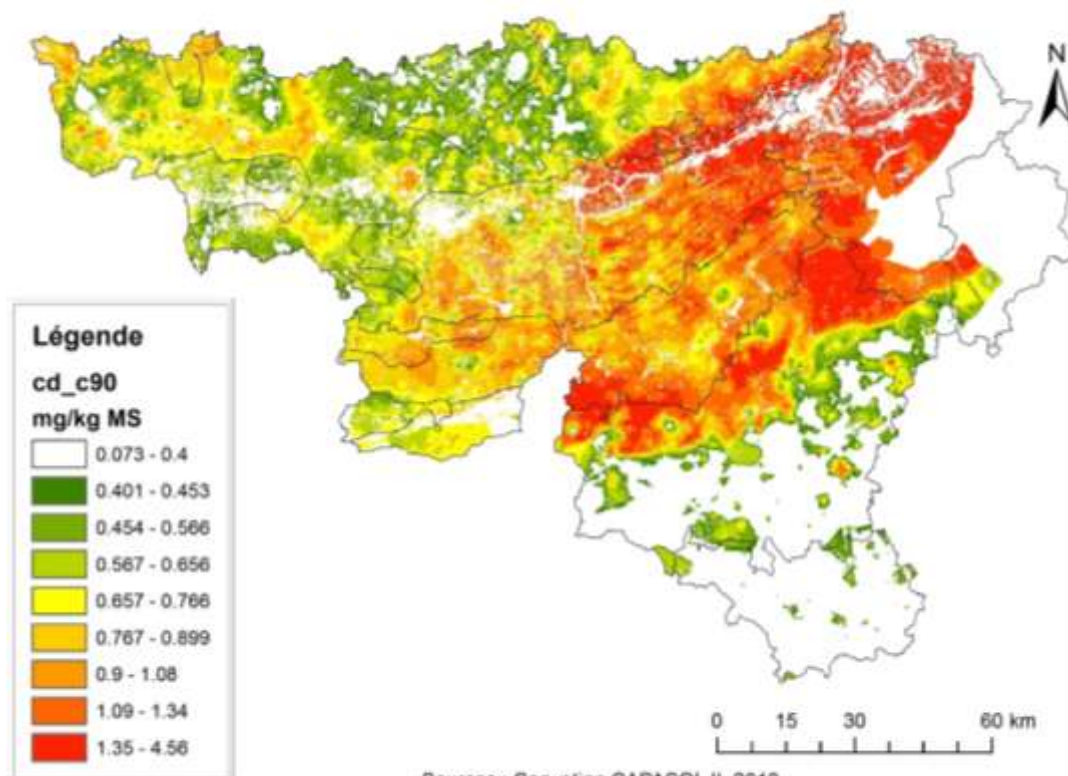
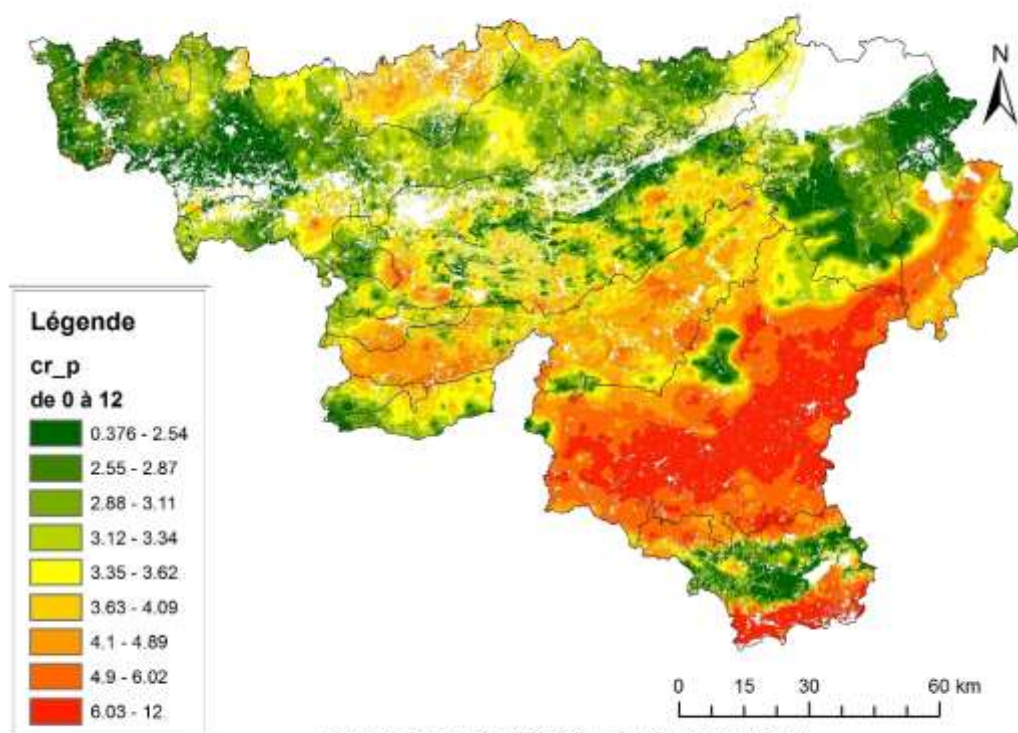


Figure 58 : Percentile 90 du cadmium. Il y a une probabilité de 10% de retrouver ces concentrations dans le sol.

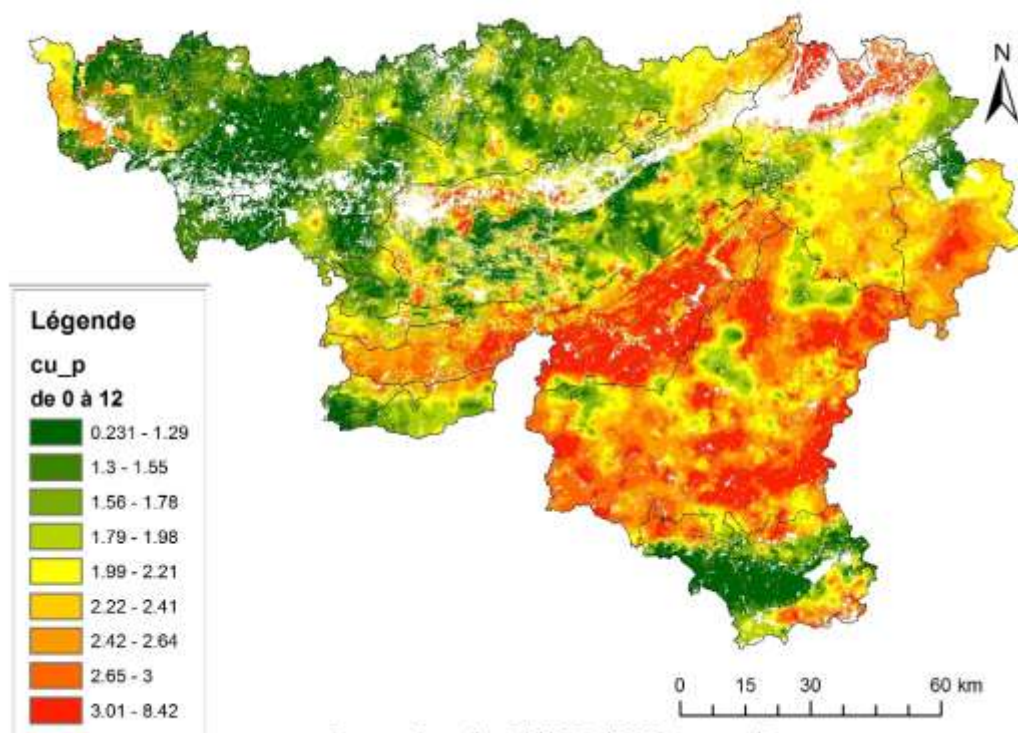
Facteur P : Chrome



Sources : Convetion CAPASOL II, 2012, teneur médiane
Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 59 : Facteur p-pollution le chrome

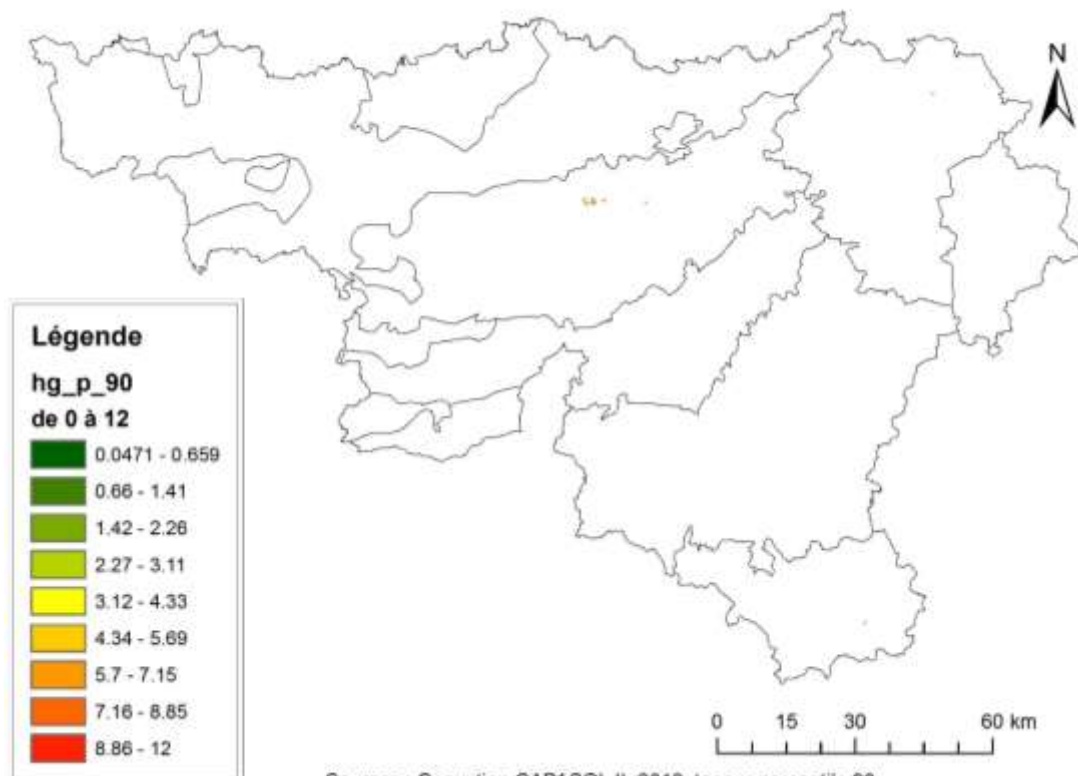
Facteur P : Cuivre



Sources : Convetion CAPASOL II, 2012, teneur médiane
Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 60 : Facteur p-pollution le cuivre.

Facteur P : Mercure

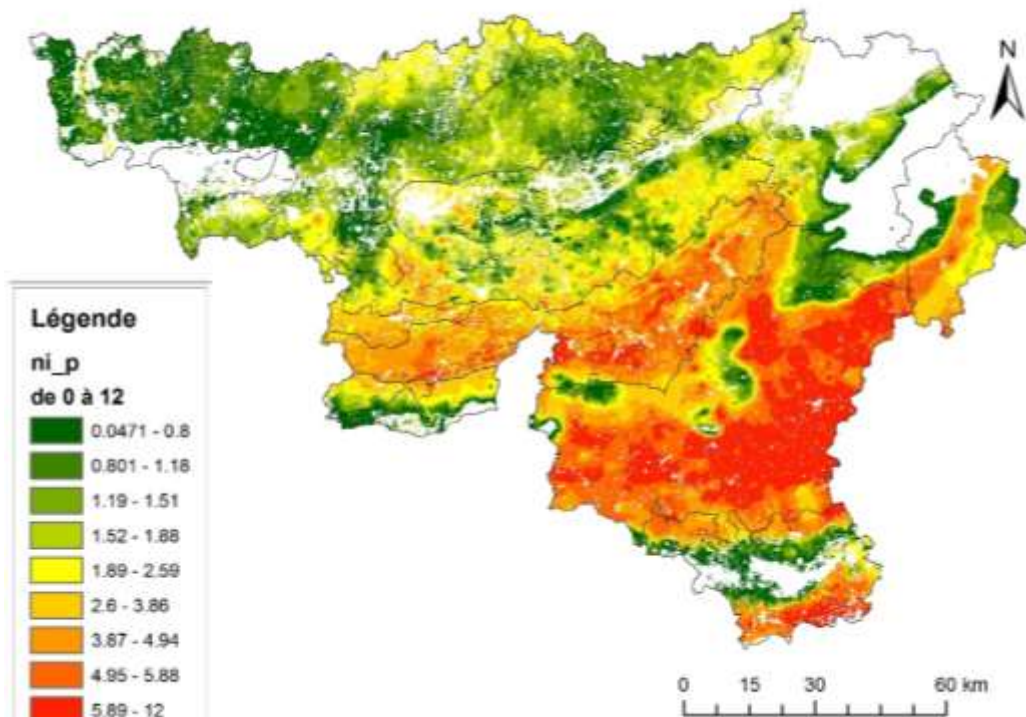


Sources : Convetion CAPASOL II, 2012, teneur percentile 90

Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 61 : Facteur p-pollution le mercure

Facteur P : Nickel

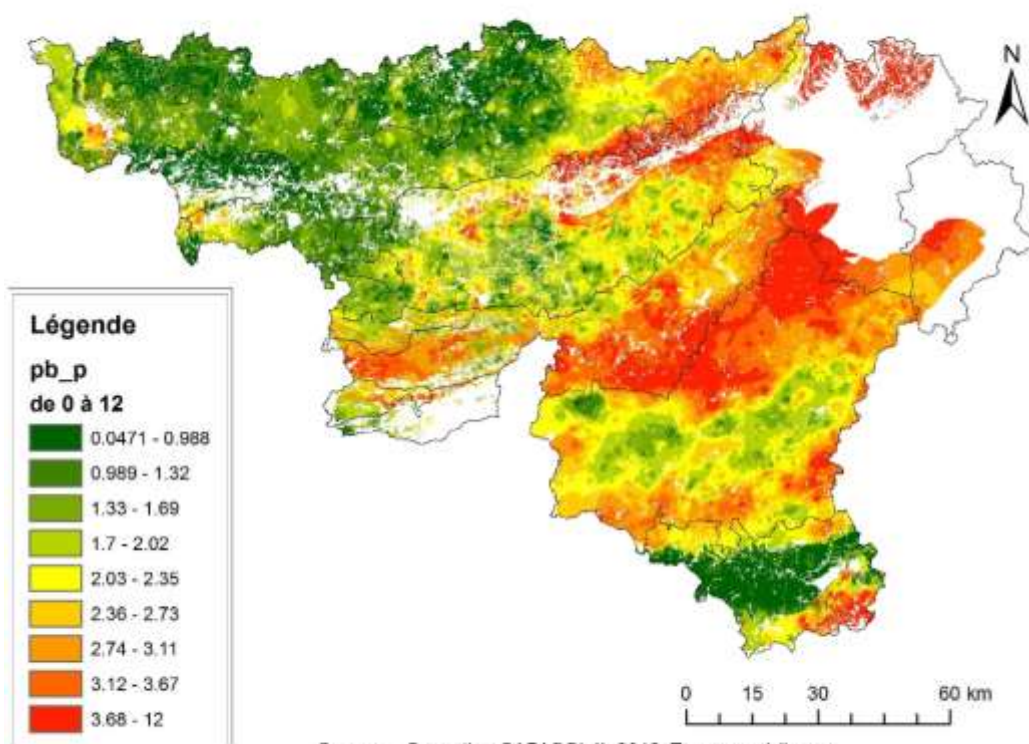


Sources : Convetion CAPASOL II, 2012, teneur médiane

Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 62 : Facteur p-pollution le nickel

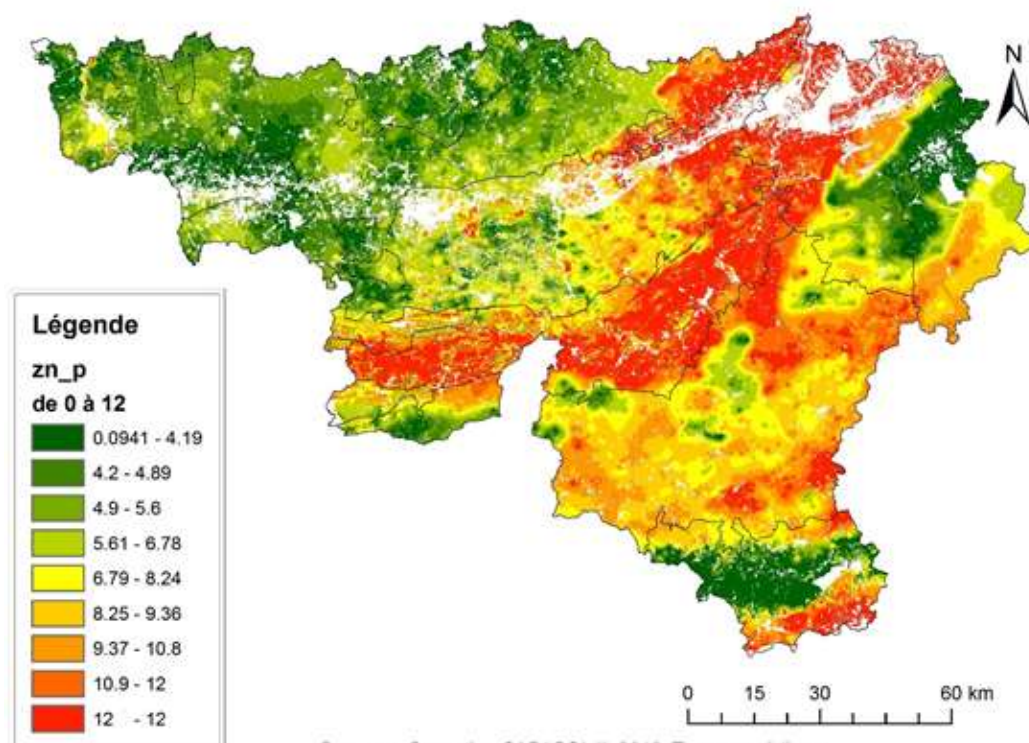
Facteur P : Plomb



Sources : Convetion CAPASOL II, 2012, Teneurs médianes
Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 63 : Facteur p-pollution le plomb

Facteur P : Zinc



Sources : Convetion CAPASOL II, 2012, Teneurs médianes
Carte produite à l'aide de la carte numérique des sols de Wallonie mise en oeuvre par Gembloux AgroBiotech

Figure 64 : Facteur p-pollution le zinc

5.2.3. La menace potentielle : P-Pollution + M-Mobilité

Les cartes qui suivent donnent les menaces potentielles moyennes, somme des facteurs mobilités et pollutions. Les zones blanches correspondent à des zones de données insuffisantes (essentiellement des zones bâties et des cours d'eau).

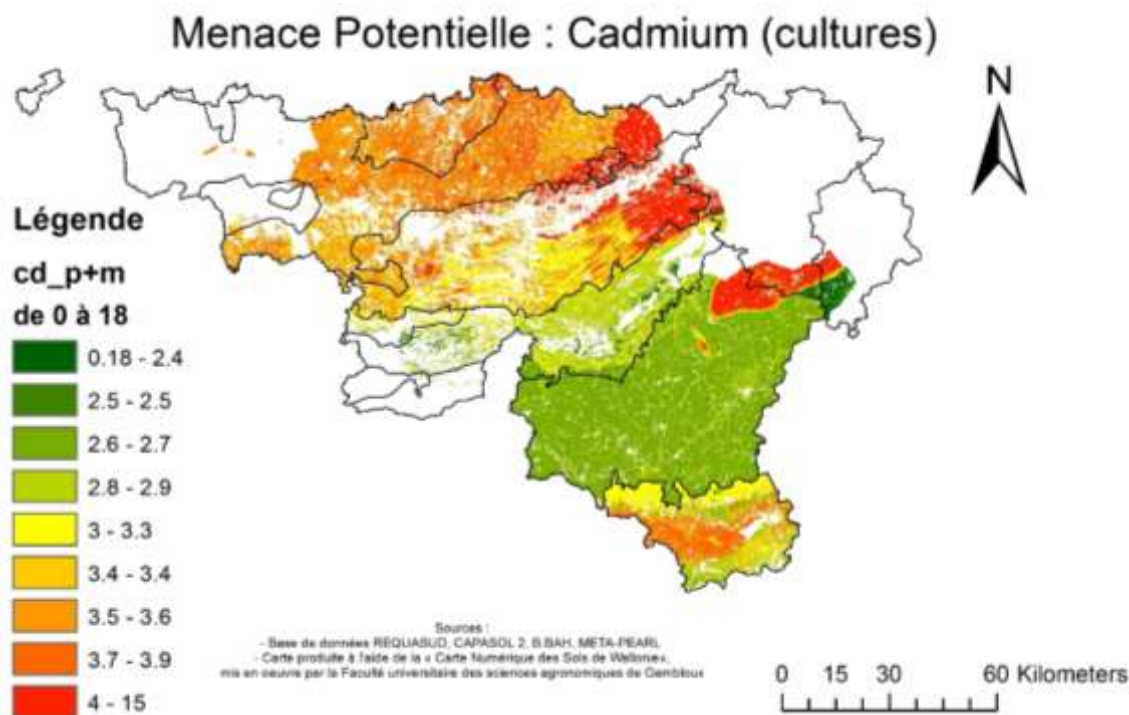


Figure 65 : Menace potentielle pour le cadmium dans les terres de cultures.

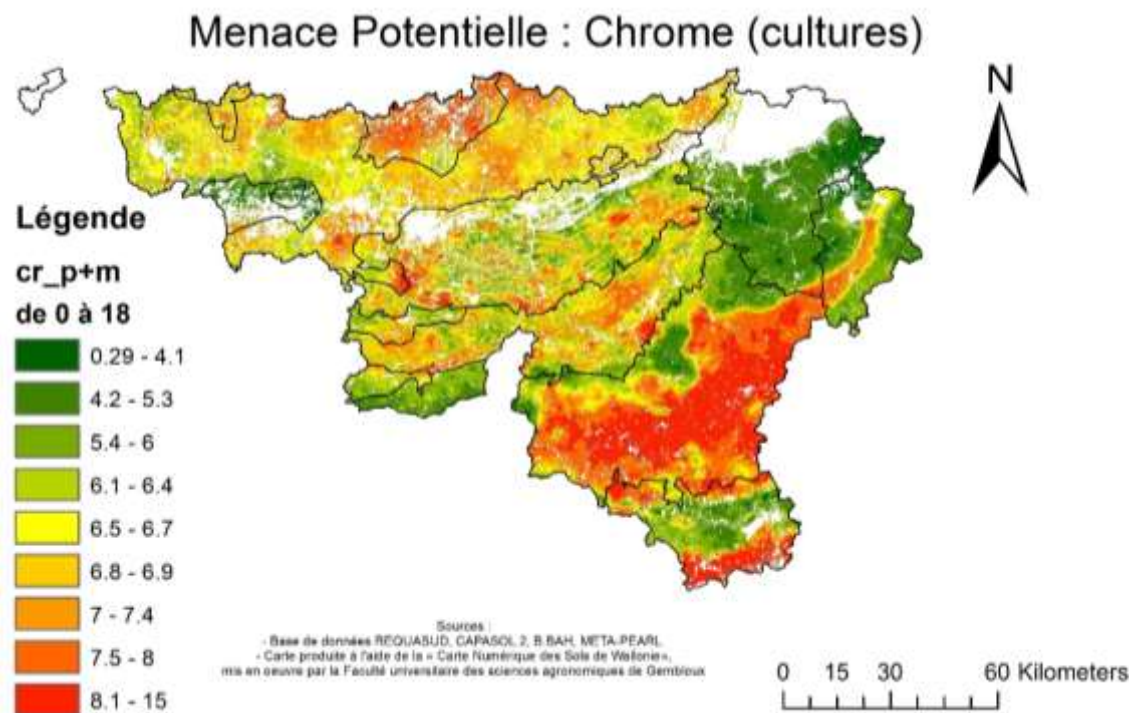


Figure 66: Menace potentielle pour le chrome dans les terres de cultures.

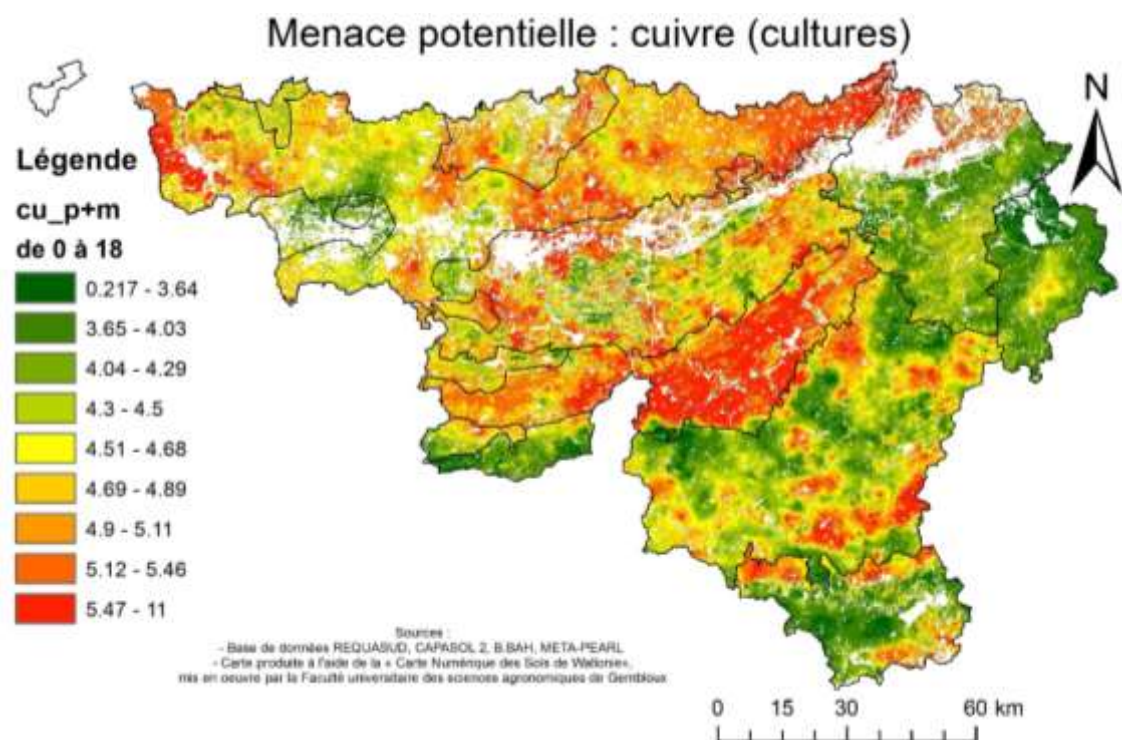


Figure 67 : Menace potentielle pour le cuivre dans les terres de cultures.

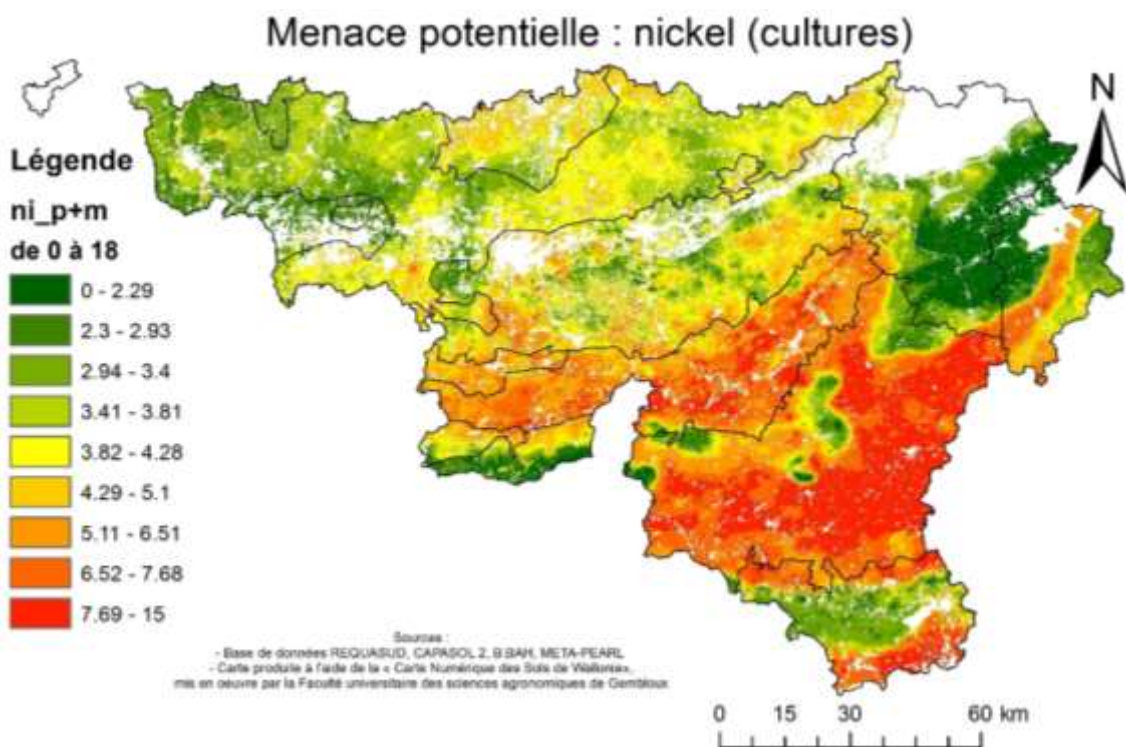


Figure 68 : Menace potentielle pour le nickel dans les terres de cultures.

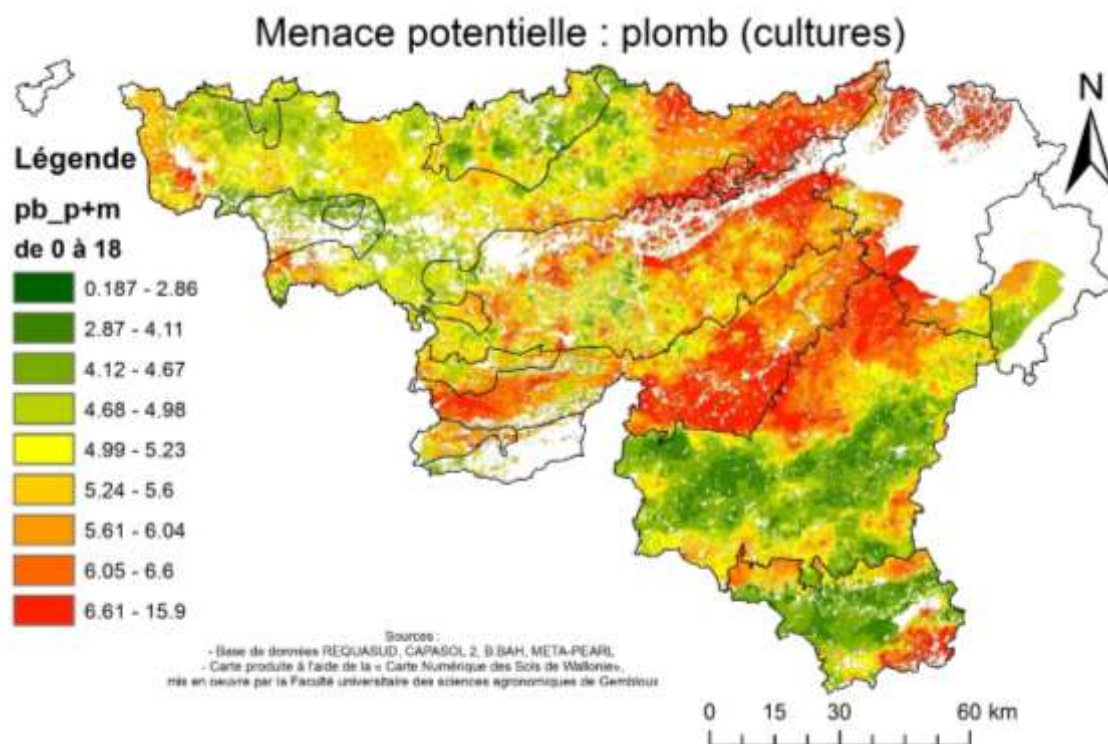


Figure 69: Menace potentielle pour le plomb dans les terres de cultures

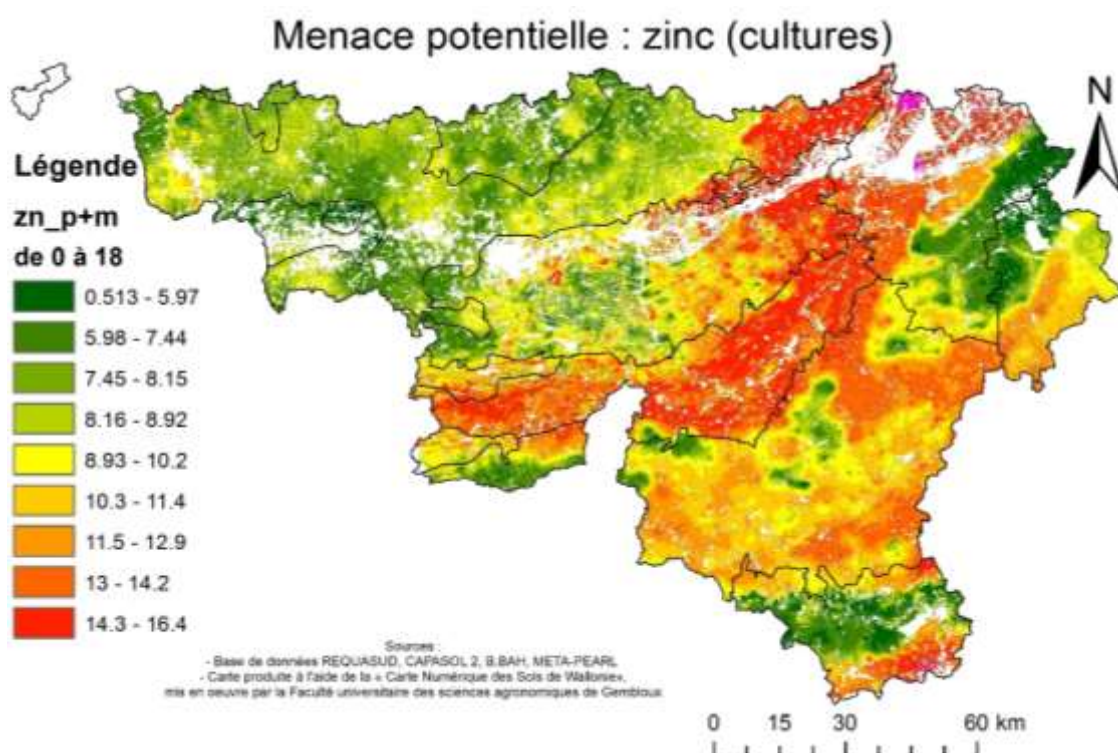


Figure 70 : Menace potentielle pour le zinc dans les terres de cultures. En violet le dépassement de 250 ppm.

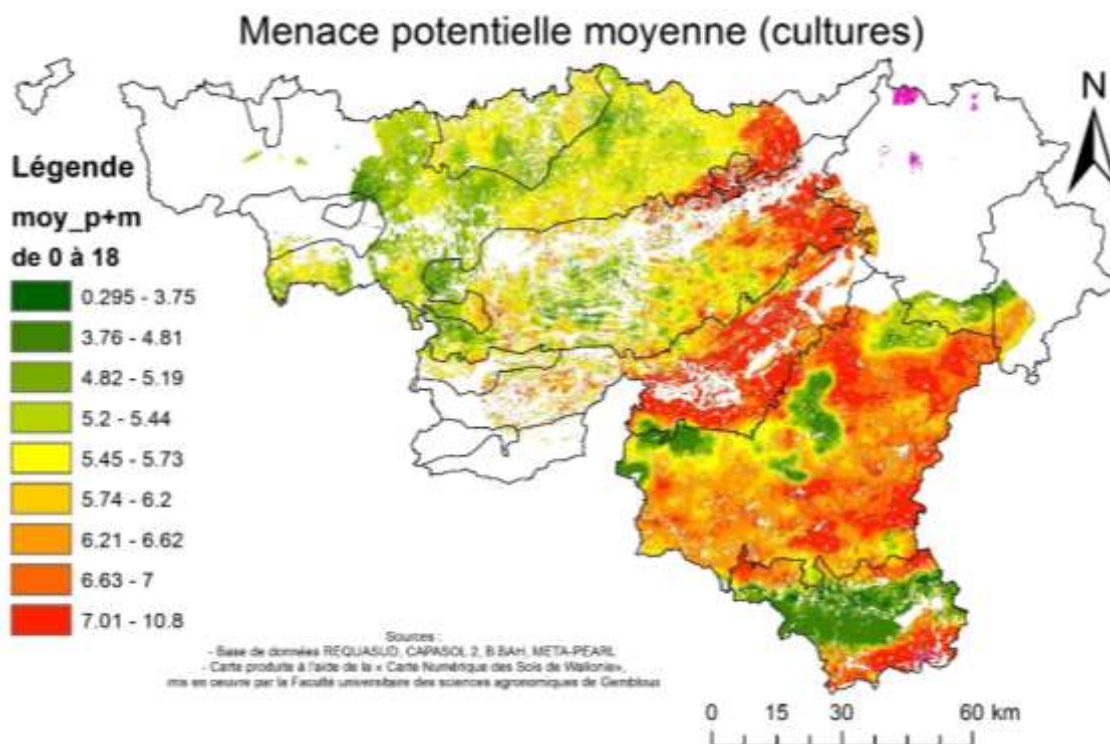


Figure 71: Menace potentielle moyenne à l'exception du mercure dans les terres de cultures

Le mercure a une valeur de vulnérabilité faible, il n'a pas été pris en compte dans le calcul de la moyenne. Le Tableau 51 reprend les résultats de la clé d'interprétation expliquée au point 4.

Tableau 51 : Affectation des surfaces dans les classes "vulnérabilité moyenne" et "vulnérabilité élevée".

ETM	Vulnérabilité moyenne (ha)	Vulnérabilité élevée (ha)	Surface avec une vulnérabilité moyenne (%)	Surface avec une vulnérabilité élevée (%)
Cadmium	4062.5	30.4	0.55%	0.41%
Chrome	840.5	620.8	0.008%	0.006%
Cuivre	0	0	0	0
Mercure	0	0	0	0
Nickel	434.2	1697.2	0.004	0.016
Plomb	4847	5308	0.32%	0.35%
Zinc	199873	209244	6.82%	7.14%

Le cuivre et le mercure ne dépassent pas la classe de vulnérabilité faible selon la méthodologie définie et les données disponibles. Le cadmium ne peut poser problème que ponctuellement, notamment au niveau de Soheit-Tinlot qui accueille des cultures maraîchères. Le chrome dépasse le seuil de vulnérabilité moyenne et élevée à l'extrême Sud de la Lorraine au niveau de Mussy-la-Ville à Halanzy. Le nickel peut être problématique à la même zone que le chrome. La menace pour le plomb est surtout présente dans le Nord de la région Herbagère Liégeoise au Nord d'Eupen. La zone affectée de vulnérabilité moyenne pour le zinc est plus étendue. Nous rappelons que la toxicité du zinc est très variable (cfr. point 3.7). Au Nord de Warsage (région herbagère Liégeoise), les concentrations sont fort élevées. Certaines zones de Lorraine,

d'Ardenne sont également classées dans la classe de vulnérabilité moyenne. Il faut noter le fait que la concentration moyenne du zinc est négativement corrélée avec le facteur mobilité.

6) Discussion

Les cartes donnent des données moyennes ayant une vulnérabilité plus importante à une échelle assez fine. Il est nécessaire d'insister sur cette notion de moyenne car les paramètres entrants ont des degrés de variation assez importantes.

6.1. Analyse de la sensibilité de l'indice de vulnérabilité

Afin de mieux comprendre quels sont les facteurs qui font varier l'indice de vulnérabilité selon la situation rencontrée en Wallonie. Une analyse de sensibilité a été réalisée. Elle permet de connaître l'importance relative des différents paramètres d'entrées sur les facteurs de sorties. Elle a permis dans une étape de conception d'obtenir des histogrammes et des indicateurs de sensibilité (cfr. Point 3.2. du complément du rapport).

6.2. Analyse de la sensibilité de l'indice en prenant en compte la cartographie.

Au niveau de la cartographie, il faut regarder si la qualité des données permet une bonne prédiction de la vulnérabilité à partir des concentrations en ETMs et des autres paramètres initiaux sur de petites distances. La bonne prédiction à courtes distances permet de bien décrire au sein du parcellaire d'une exploitation les parcelles les ± vulnérables.

A la consultation de la carte, il convient d'avoir à l'esprit les points suivants (SONNET *et al.*, 2013) :

1. La carte fournit une information pertinente à l'échelle du 1:000.000.
2. C'est le résultat d'un modèle, utilisant des analyses réalisées sur des sols agricoles et forestiers. Il n'est donc pas recommandé de l'utiliser pour avoir des valeurs de référence sur d'autres types de sol (potager, parc, etc.)
3. Les teneurs renseignées sont valables pour une parcelle :
 - qui n'a pas été touchée par de la pollution locale
 - qui est localisée à l'écart de sources majeures de pollution atmosphérique (actuelles ou du passé)
 - pour laquelle il n'existe pas de situation géologique locale particulière expliquant des teneurs inhabituelles en ETM dans le matériau parental du sol (anomalie géochimique).

Le paramètre P entre les deux bornes est défini comme entre VS et VL :

$$P = 12 * \frac{Conc_{sol} - Valeur\ seuil}{Valeur\ limite - Valeur\ seuil}$$

Et donc sa dérivée

$$\frac{dP}{dConc} = \frac{12}{(Valeur\ limite - Valeur\ seuil)}, Inc_{facteurP} = \frac{dP}{dConc} * S_{validation}$$

CAPASOL 2 nous donne une variance (étape 5 de la figure 4.9 du rapport final CAPASOL 2) du krigeage (fourni par A. Vandeuren). Cela nous permet d'avoir une vue spatialisée de l'incertitude de la concentration et donc du facteur p-pollution. Les cartes sont représentées

selon des intervalles constants de la fonction de répartition. La répartition des points où il y a eu une analyse et leurs nombres influencent fortement cette variance. La zone entre la Famenne et l'Ardenne est souvent marquée par une hausse de cette variance. La région herbagère et de Haute Ardenne est également désignée par une variance importante.

Définissons l'erreur absolue comme le produit de la dérivée du facteur P avec l'écart-type sur la concentration.

Tableau 52 : Sensibilité du facteur P-Pollution

Les paramètres de dispersions sont présentées médiane $\pm$ écart-types.

Facteur P-pollution	$\frac{dP}{dConc}$	Ecart-type mg/kg MS	Erreur absolue
Cadmium	7.5	0.2 $\pm$ 0.17	1.52 $\pm$ 1.28
Chrome	0.146	9.8 $\pm$ 1.28	1.43 $\pm$ 0.65
Cuivre	0.166	3.7 $\pm$ 1.9	0.69 $\pm$ 0.32
Nickel	0.231	7.3 $\pm$ 3.7	1.69 $\pm$ 0.86
Plomb	0.159	5.9 $\pm$ 8.7	1.05 $\pm$ 1.4
Zinc	0.125	21 $\pm$ 16	1.99 $\pm$ 1.99

L'erreur absolue est en soi assez faible. Le zinc possède l'erreur absolue la plus importante. La médiane du facteur P pour le zinc étant la plus élevée l'erreur relative diminue comparativement. Le Pb suivi du Ni sont les plus sensibles. Pour les valeurs hautes, l'erreur de prédiction des concentrations est souvent plus importante (mis en évidence dans CAPASOL 1 par cross-validation + corrélation positive entre erreur et facteur-P). Il est à noter que l'écart-type de la concentration suit souvent une distribution asymétrique gauche (théoriquement une chi-carré) avec quelques données extrêmes (Figure 72).

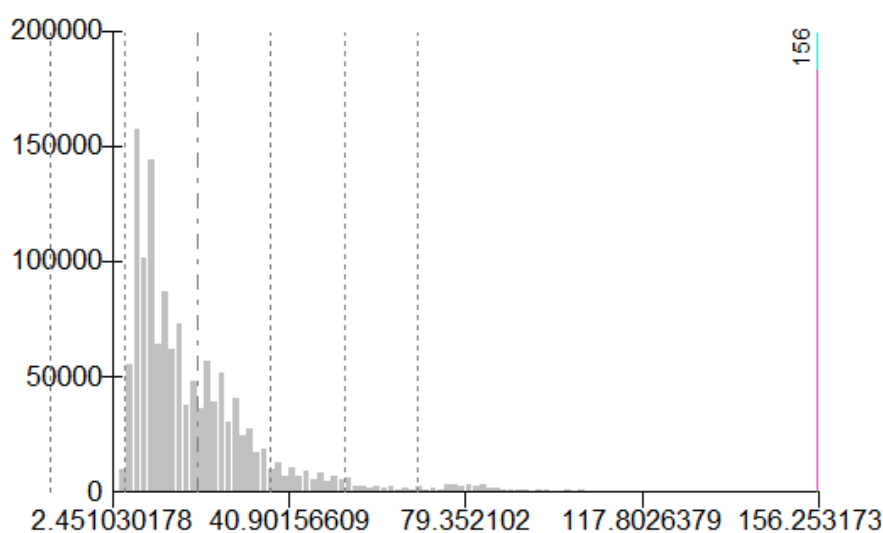
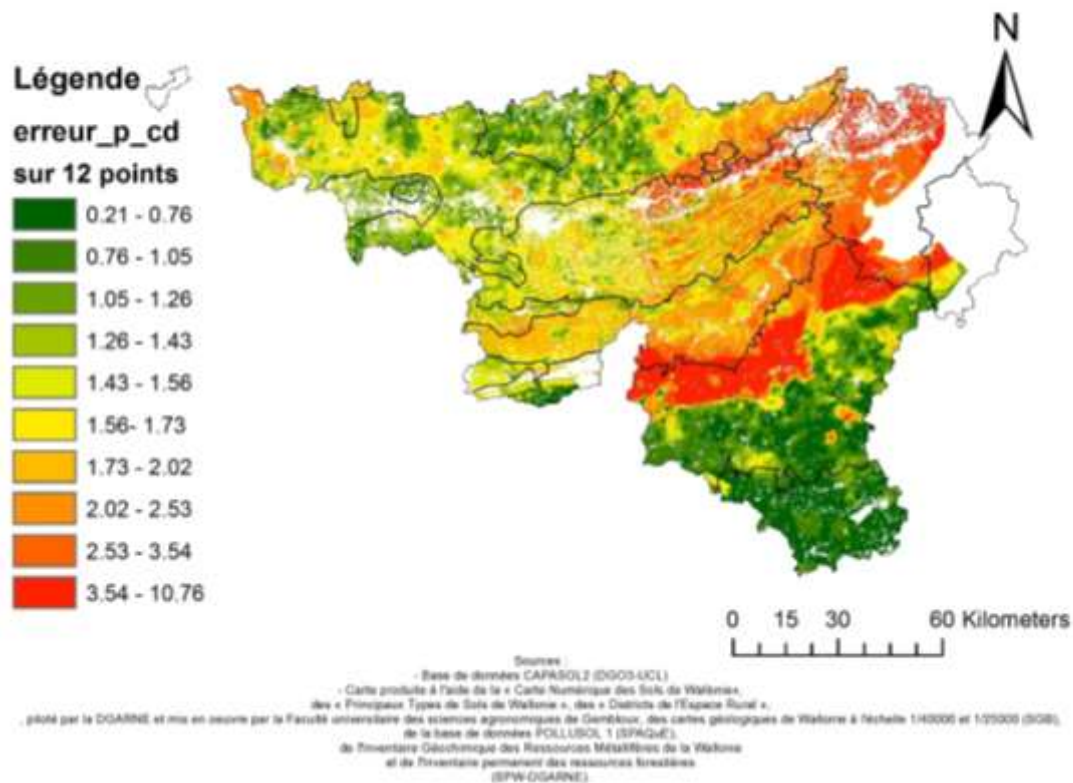
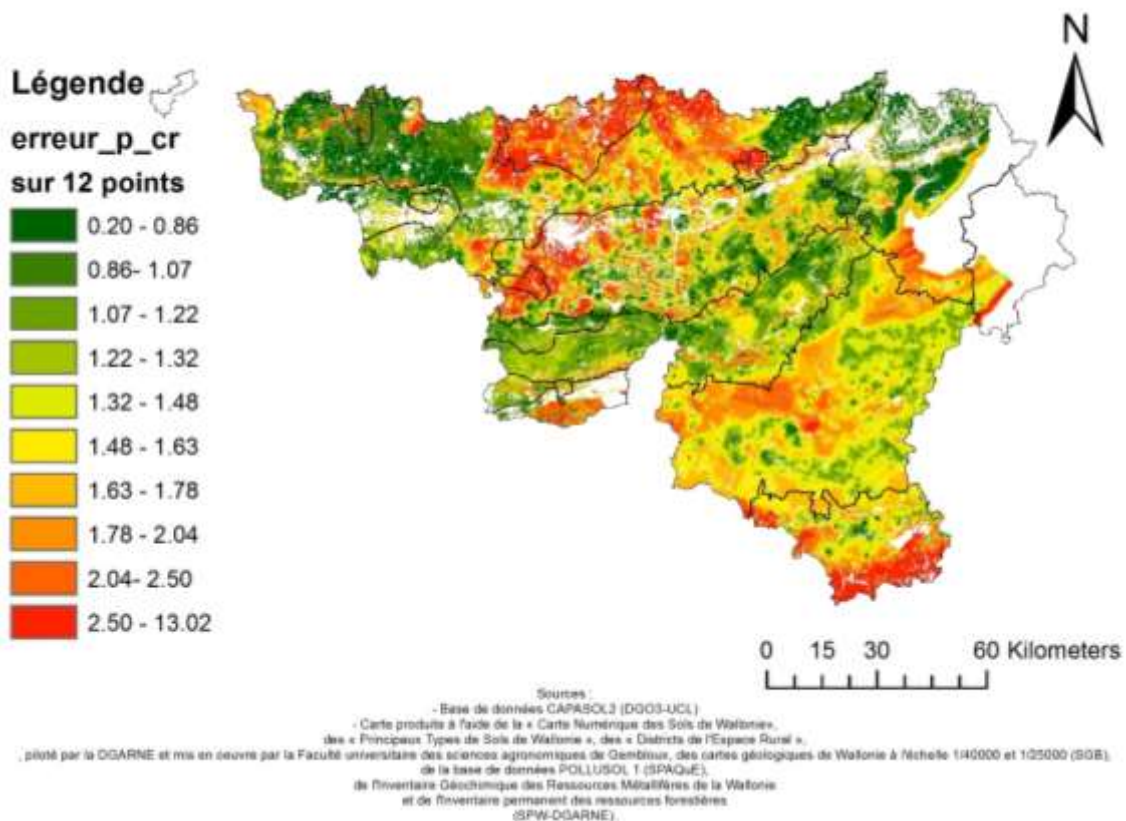


Figure 72 : Histogramme de l'écart-type de la concentration en zinc

Incertitude sur le facteur P : cadmium



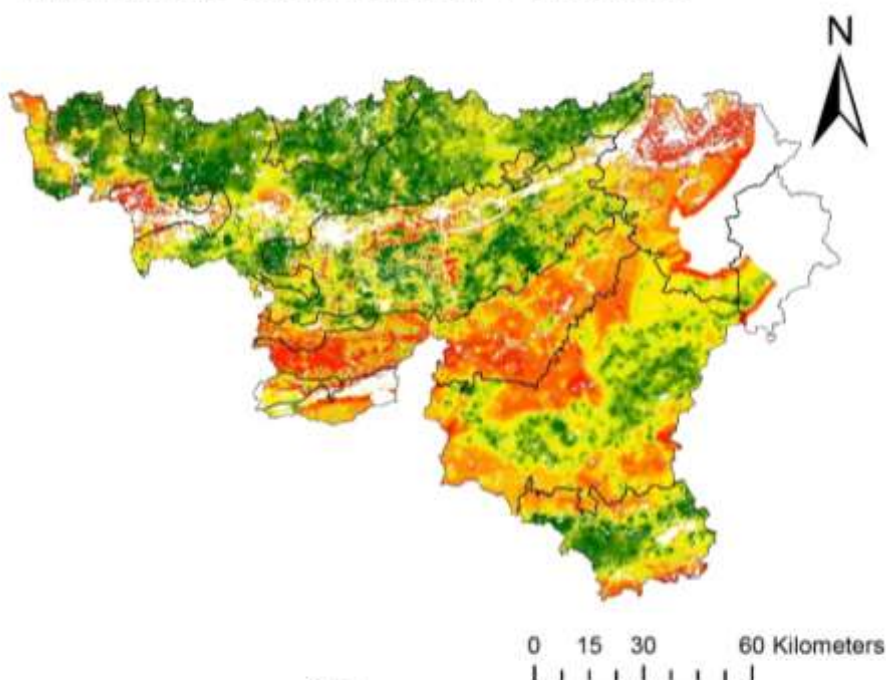
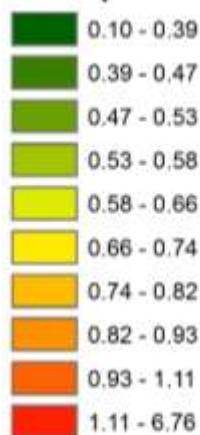
Incertitude sur le facteur P : Chrome



Incertitude sur le facteur P : Cuivre

Légende

erreur_p_cu
sur 12 points

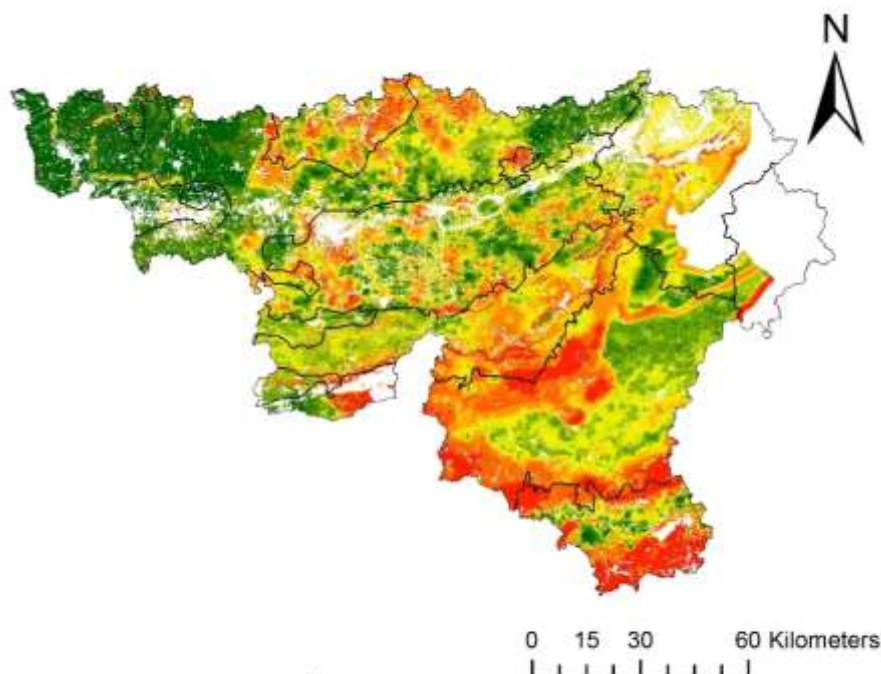


Sources :
- Base de données CAPASOL2 (DGO3-UCL)
- Carte produite à l'aide de la « Carte Numérique des Sols de Wallonie »,
des « Principaux Types de Sols de Wallonie », des « Districts de l'Espace Rural »,
pilote par la DGARNE et mis en œuvre par la Faculté universitaire des sciences agronomiques de Gembloux, des cartes géologiques de Wallonie à l'échelle 1/40000 et 1/25000 (SOB),
de la base de données POLLUSOL 1 (SPAQuE),
de l'inventaire Géochimique des Ressources Métallifères de la Wallonie
et de l'inventaire permanent des ressources forestières
(SPW-DGARNE).

Incertitude sur le facteur P : Nickel

Légende

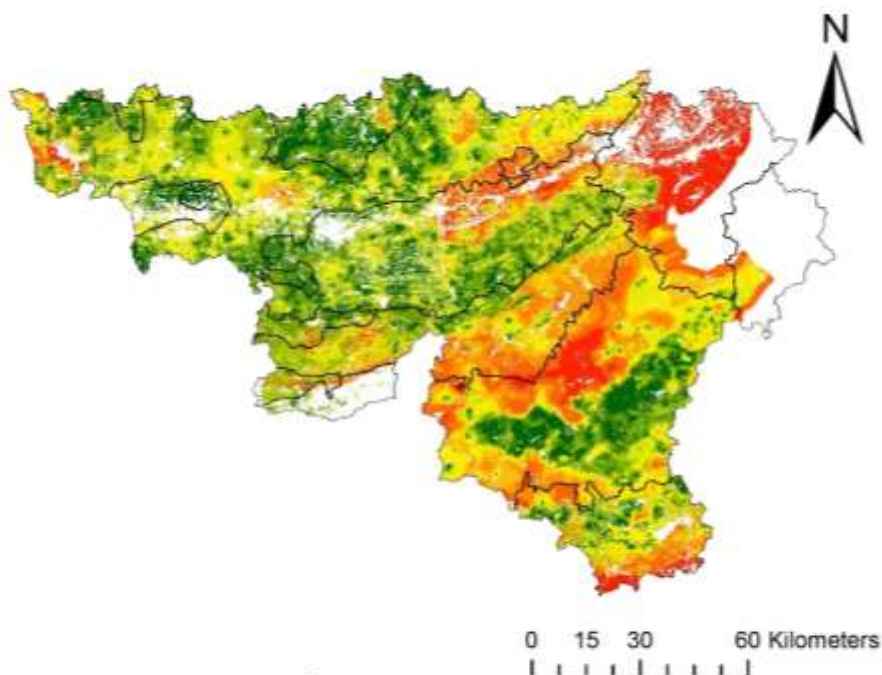
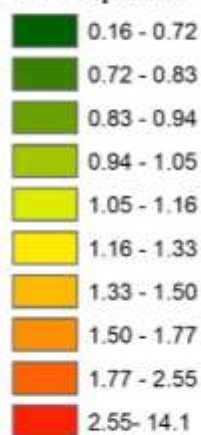
erreur_p_ni
sur 12 points



Sources :
- Base de données CAPASOL2 (DGO3-UCL)
- Carte produite à l'aide de la « Carte Numérique des Sols de Wallonie »,
des « Principaux Types de Sols de Wallonie », des « Districts de l'Espace Rural »,
pilote par la DGARNE et mis en œuvre par la Faculté universitaire des sciences agronomiques de Gembloux, des cartes géologiques de Wallonie à l'échelle 1/40000 et 1/25000 (SOB),
de la base de données POLLUSOL 1 (SPAQuE),
de l'inventaire Géochimique des Ressources Métallifères de la Wallonie
et de l'inventaire permanent des ressources forestières
(SPW-DGARNE).

Incertitude sur le facteur P : Plomb

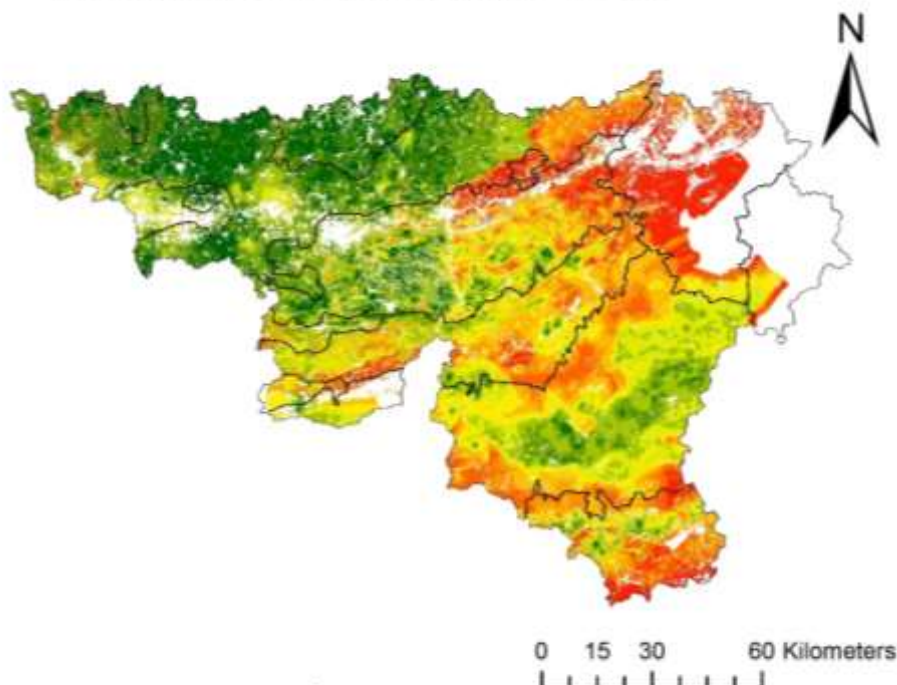
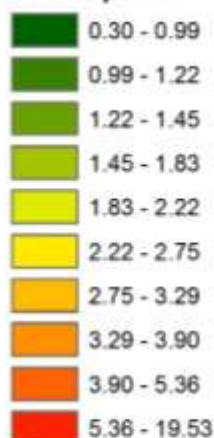
Légende
erreur_p_pb
sur 12 points



Sources :
 - Base de données CAPASOL2 (DGO3-UCL)
 - Carte produite à l'aide de la « Carte Numérique des Sols de Wallonie », des « Principaux Types de Sols de Wallonie », des « Districts de l'Espace Rural », piloté par la DGARNE et mis en œuvre par la Faculté universitaire des sciences agronomiques de Gembloux, des cartes géologiques de Wallonie à l'échelle 1:40000 et 1:25000 (SGB), de la base de données POLLUSOL 1 (SPARQuE), de l'Inventaire Géochimique des Ressources Métallifères de la Wallonie et de l'Inventaire permanent des ressources forestières (SPW-DGARNE).

Incertitude sur le facteur P : Zinc

Légende
erreur_p_zn
sur 12 points



Sources :
 - Base de données CAPASOL2 (DGO3-UCL)
 - Carte produite à l'aide de la « Carte Numérique des Sols de Wallonie », des « Principaux Types de Sols de Wallonie », des « Districts de l'Espace Rural », piloté par la DGARNE et mis en œuvre par la Faculté universitaire des sciences agronomiques de Gembloux, des cartes géologiques de Wallonie à l'échelle 1:40000 et 1:25000 (SGB), de la base de données POLLUSOL 1 (SPARQuE), de l'Inventaire Géochimique des Ressources Métallifères de la Wallonie et de l'Inventaire permanent des ressources forestières (SPW-DGARNE).

Les données de REQUASUD sont moyennées par **Unités Typologiques de Sols Régionales**. Au sein de chaque unité, il y a un écart-type qui est calculée. Il est en moyenne de 0.55 pour le pH des cultures et de 0.46 pour le pH des prairies. Nous avons appliquées la même méthodologie à savoir qu'au sein d'une unité typologique de sols régionales, l'erreur sur la mobilité y est définie selon :

$$dy = s_x * f'(x)$$

Les fonctions polynomiales ont été employées pour A(pH) afin d'avoir une fonction continue. Les 4 cartes suivantes donnent une image de la variabilité des données d'entrée Corg et pH KCl en prairie et en cultures. Les coefficients de variation sont trois fois supérieures en moyenne pour le carbone organique que pour le pH. Ces cartes mettent en évidence des variabilités plus grandes pour la région Jurassique.

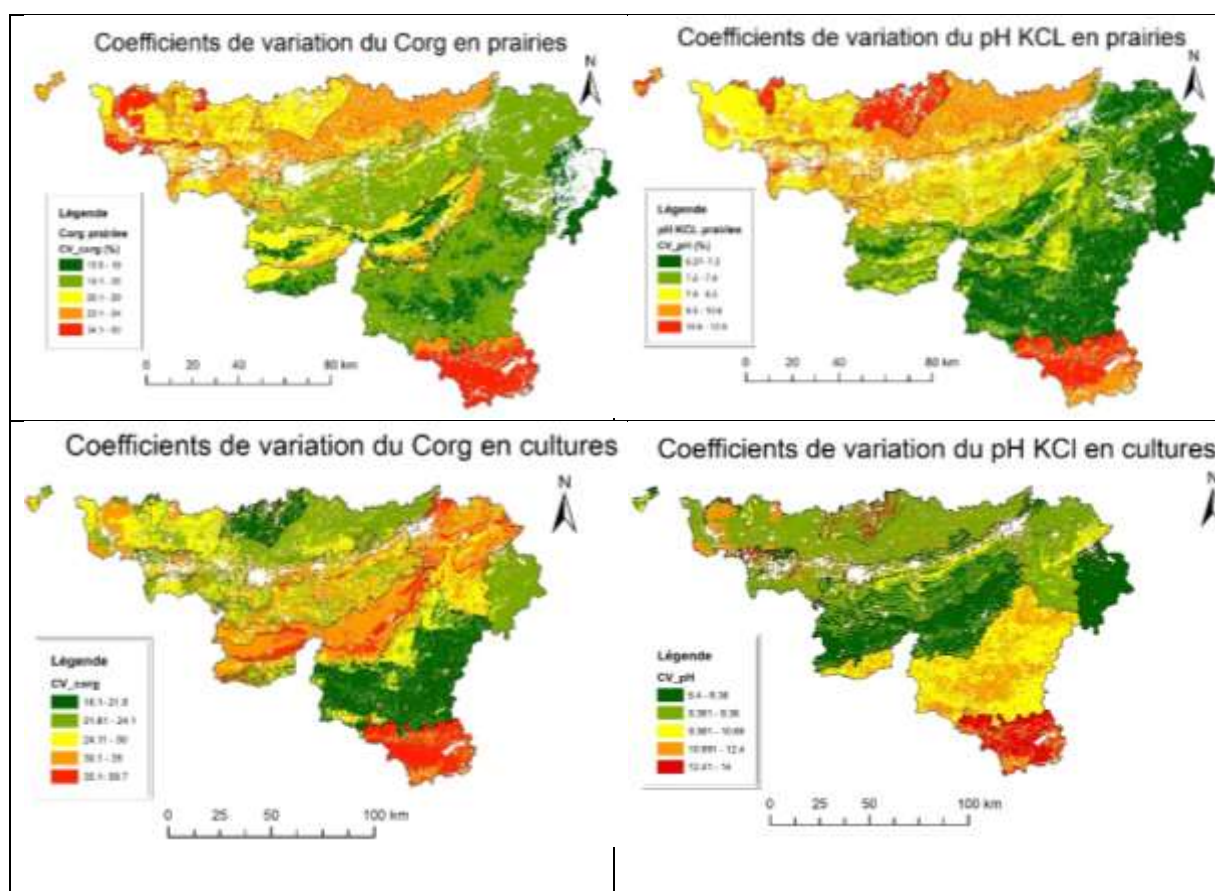


Figure 73 : Coefficients de variations (100*écart-type/moyenne) pour le pH KCl et Corg en cultures et en prairies.

L'erreur attendue lié au carbone organique dépend du coefficient pondérateur q. N'ayant pas d'indicateur fiable de la qualité des données texturales, elles ont été estimées à 2 fois l'écart-type du facteur T. L'erreur sur la présence de l'engorgement permanent ou pas n'a pas été évaluée. **Il faut rappeler que cette étude de sensibilité ne met en évidence que la variation attendue pour une erreur évaluée d'un écart-type des différents paramètres d'entrée.** Elle ne permet pas d'analyser l'incertitude sur le concept et la formulation de l'indice de vulnérabilité.

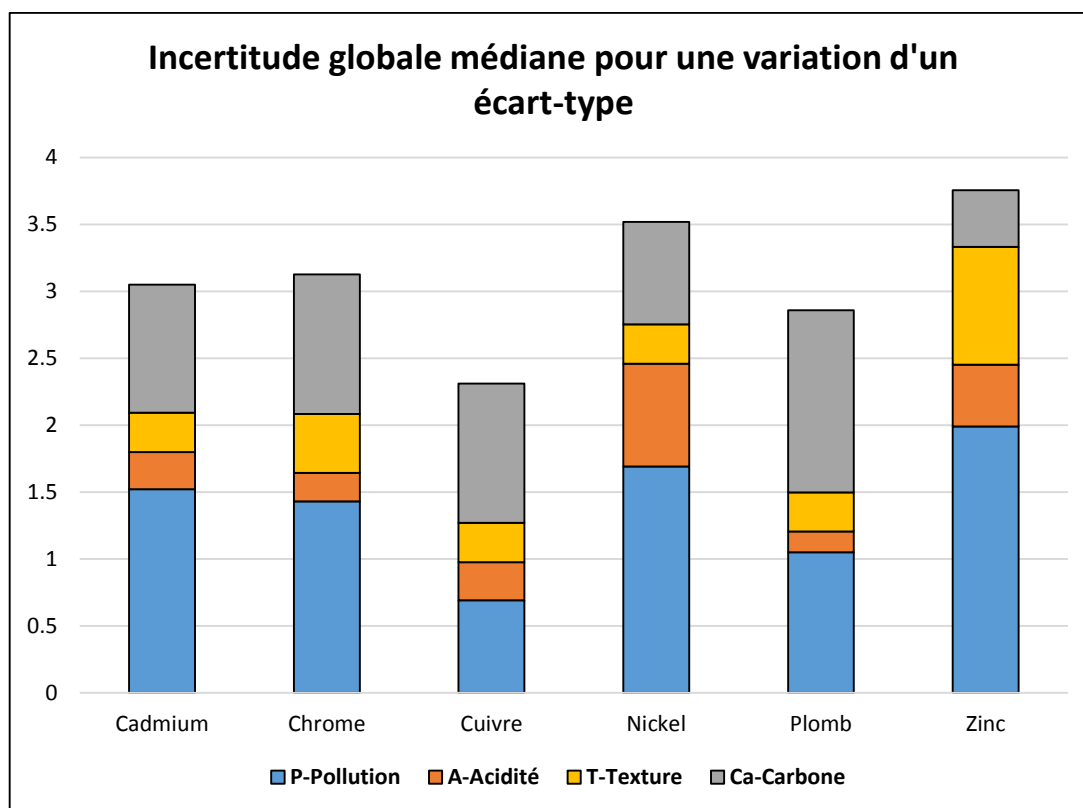


Figure 74 : Estimation de l'incertitude globale médiane en cultures

6.3. Correspondance de l'indice de vulnérabilité avec d'autres méthodologies.

La mobilité des ETMs influence la toxicité. Warne *et al.* (2008) a comparé des 11 essais de toxicologie du froment avec des sels ajoutés en laboratoires et en champs sur le zinc en Australie. Chaque sol était décrit dans cette publication avec les propriétés nécessaires pour le calcul de la mobilité du zinc. Ces résultats permettent de voir si le facteur mobilité pour le zinc explique bien une concentration pour un effet de 10%. Les effets mesurés étaient la croissance de la biomasse en 8 semaines et le rendement en grain à la récolte. L'effet toxicologique en champs est en médiane moins rapidement observé qu'au laboratoire : Médiane EC 10 Champs/EC 10 labo = 1.8; IC 95% de la médiane de [0.63-6.88]. La Figure 75 illustre une assez bonne capacité du facteur-mobilité $R^2 > 0.8$ à prédire l'effet de toxicité du zinc. Cette publication met en avant une variabilité de l'apparition de la toxicité du zinc en fonction du sol.

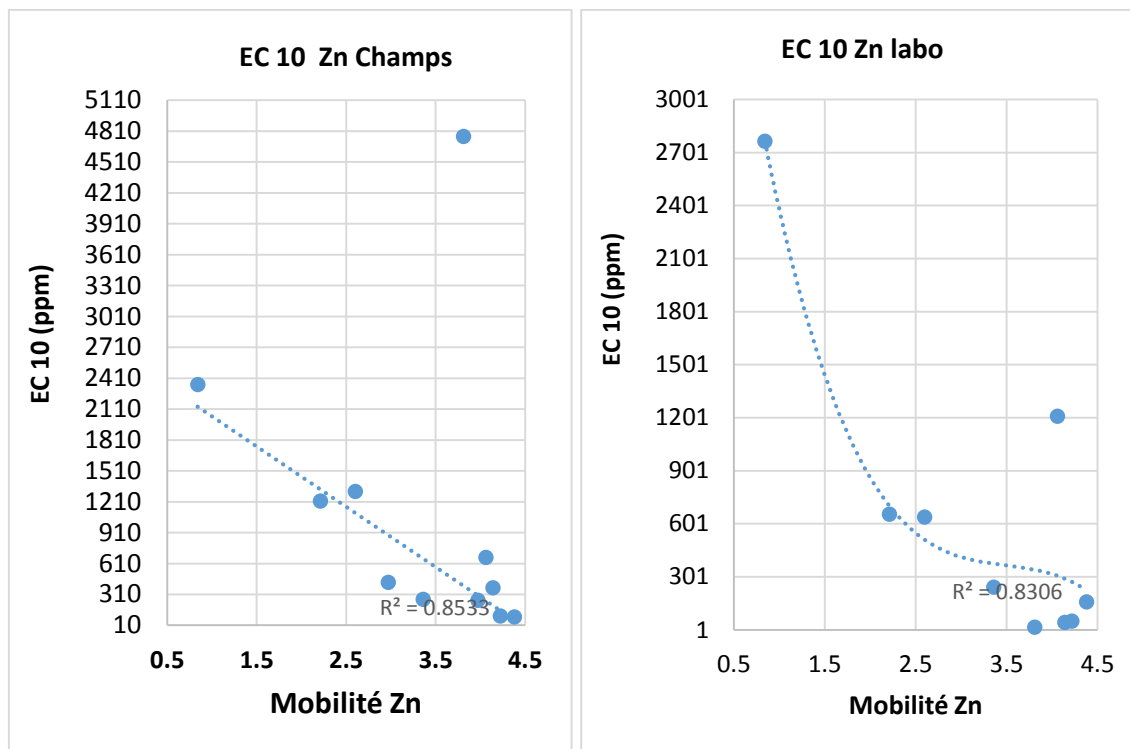


Figure 75 : Capacité du facteur mobilité du zinc à prédire les effets toxiques du zinc. Un sol sodique avait une tolérance bien plus grande au zinc et ne semble pas influencé par les propriétés du facteur de mobilité.

E. Smolders *et al.* (2009) partant du constat que les teneurs totales en ETMs n'expliquaient pas bien les données écotoxicologiques. Ils ont mis au point une méthodologie pour prédire les concentrations sans effets pour 95 % des récepteurs biologiques prenant en compte :

- les propriétés du sol (eCEC, pH, Corg, % arg)
- le facteur de vieillissement et de lessivage

L'indice de vulnérabilité a été calculé en prenant comme paramètres d'entrée les paramètres de 3 sols très contrastés. D'après cette méthodologie, les variations des PNEC en fonction des paramètres du sol pour le Ni et le Zn sont très marquées. L'indice de vulnérabilité ne coïncide pas totalement avec ces travaux. L'augmentation de la mobilité du sol "non sensible à sensible" ne contrebalance pas suffisamment la diminution du facteur pollution liée à la diminution de la PNEC. Le fait de fixer une valeur à ne pas dépasser (Tableau 45) entraîne une "vulnérabilité élevée" pour le sol non sensible au niveau zinc.

Tableau 53 : Correspondance entre une méthodologie de norme mobile et l'indice de vulnérabilité. Le code couleur correspond à vulnérabilité élevée (orange), moyenne (jaune) et faible (vert).

	Valeur de la PNEC mg/kg MS selon Smolders et al. 2009				
	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb
Sol sensible	30	8	28	[1.1;2.2]	166
Sol moyen	93	36	111	[1.1;2.2]	166
Sol non sensible	162	93	286	[1.1;2.2]	166
	Indice de vulnérabilité calculé pour la PNEC sur 18 points				
Sol sensible	8.3	3.8	5.3	9.4-16.2	16.2
Sol moyen	14.5	8.4	14.7	8.4-15.1	14.8
Sol non sensible	13.1	12.5	12.8	5.3-12.5	12.3

Au niveau de la section 2.3, nous avons utilisé les données de la thèse de Coullery (1997) pour la définition du facteur C de quelques cultures. Afin de juger de la faculté de l'indice de vulnérabilité d'évaluer où les teneurs en végétaux vont être plus importants, les corrélations entre les teneurs moyennes d'une espèce et de l'indice de vulnérabilité potentielle (P+M) ont été calculées.

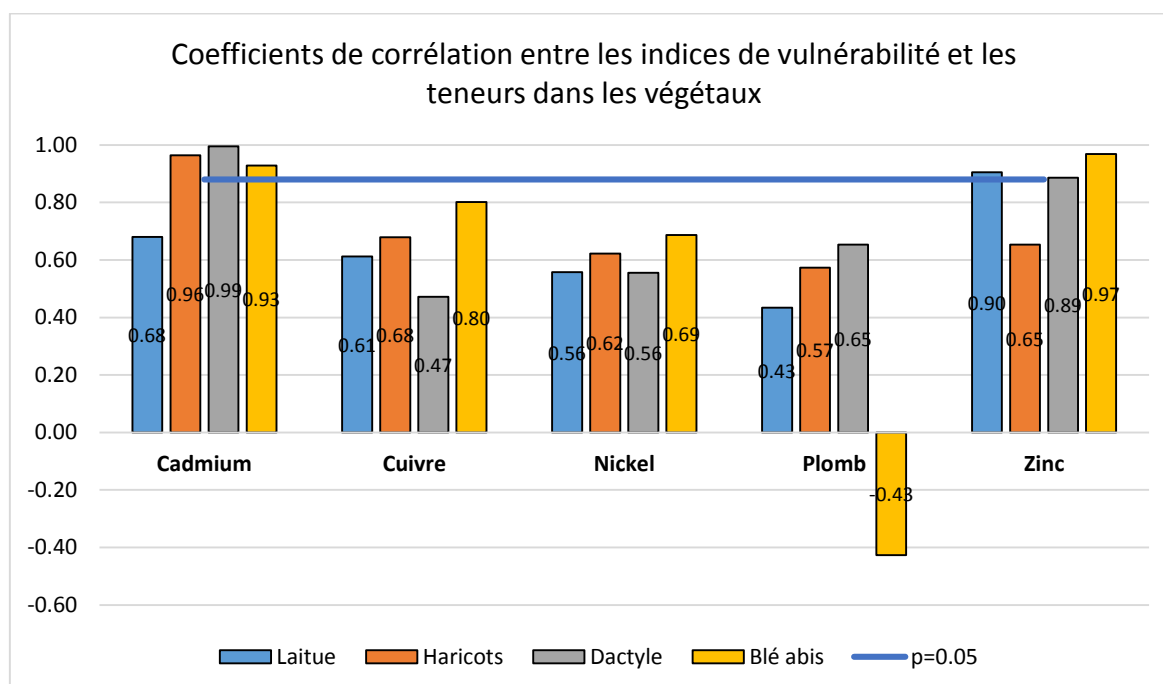


Figure 76 : Corrélations entre les teneurs en végétaux moyennes et l'indice de vulnérabilité. La p-value (signification statistique) de 0.05 demande une corrélation de 0.878.

L'indice de vulnérabilité indique bien quand le Cd et le Zn sont transférés dans les plantes. Les relations sol-plantes sont reconnues moins faciles à prédire pour le Cu et Ni et faible pour le Pb. Pour ces éléments, les corrélations sont moindres.

Suivant la même méthodologie, une étude Est-Canadienne a été sélectionnée (Murray *et al.*, 2009). Elle reprend 4 sols modérément pollués à l'exception du zinc pour 4 cultures différentes. Les résultats montrent des différences significatives entre les espèces de plantes. La carotte est celle qui accumule le plus de métaux et le cadmium représente l'élément le plus mobile. Dans l'ensemble, ces résultats renforcent le besoin d'inclure les caractéristiques des sols lorsqu'on établit des guides de seuils critiques pour les teneurs en métaux des sols agricoles.

Au niveau des corrélations, on remarque que les teneurs Cd et le Cu sont bien corrélés avec l'indice de vulnérabilité. Le zinc est le moins corrélé, cela peut s'expliquer par le fait que les valeurs s'échelonnent de 135 à 1211 ppm. Toutes ces valeurs ont un facteur p-pollution évalué à 12/12. Par contre la mobilité est mieux corrélée aux facteurs de bioconcentrations sauf pour le blé (0.8;0.84;0.87;-0.58) pour les carottes, les radis, la laitue et le blé.

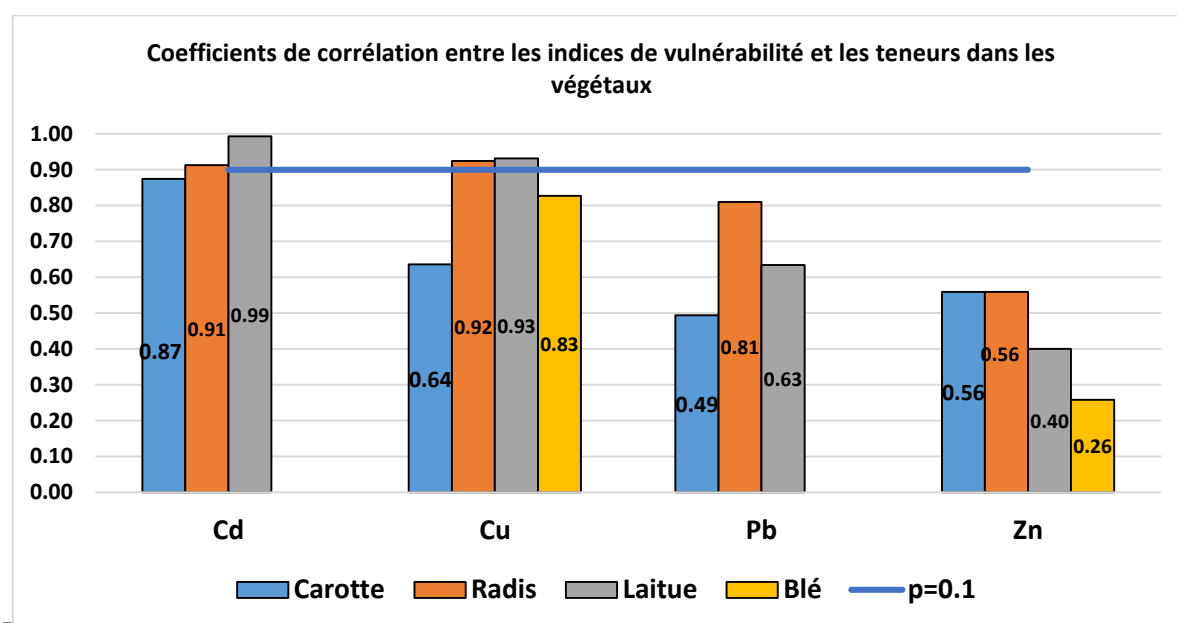


Figure 77: Corrélations entre les teneurs en végétaux moyennes et l'indice de vulnérabilité. La p-value de 0.1 demande une corrélation de 0.9.

6.4. Impact de l'indice de vulnérabilité sur la gestion de la fertilisation.

Le tableau effectue des recommandations en fonction de l'indice de vulnérabilité et des différents paramètres entrants. Dans les sols contaminés, plusieurs pratiques influencent la biodisponibilité des ETMs et leurs risques associées que ce soit à court à moyen ou à long terme (Tableau 54) ou en fonction du rôle principal de la culture (Tableau 55).

Tableau 54 : Échelle de temps des pratiques pour gérer les risques écotoxiques liés à l'exposition des végétaux à Zn et Cd (McLaughlin, 2003).

Court	Intermédiaire	Long
Choix du cultivar	Composition floristique des pâtures	Amélioration végétale
Cultures alternatives	pH du sol et chaulage	Réduction de la salinité
Usage différent du sol	Augmentation de la capacité de sorption	Qualité et quantité des intrants
Compétition entre éléments (Cd/Mn, Cd/Zn)	Fumure organique et engrais	Qualité de l'irrigation
Inactivation <i>in situ</i>	Électromigration	Phyto-extraction

Tableau 55 : Représentations des stratégies, des mécanismes, des actions et des systèmes d'évaluation des sols contaminés en fonction de leurs rôles principales (Tang et al., 2012).



Dans les sols pollués (à vulnérabilité élevée), il convient de promouvoir certaines pratiques. Trois pratiques se dégagent :

- le chaulage ;
- l'apport de matières organiques non contaminées ;
- le choix de la forme d'azote sous-entendant d'éviter les engrais à équivalent-base négatif.

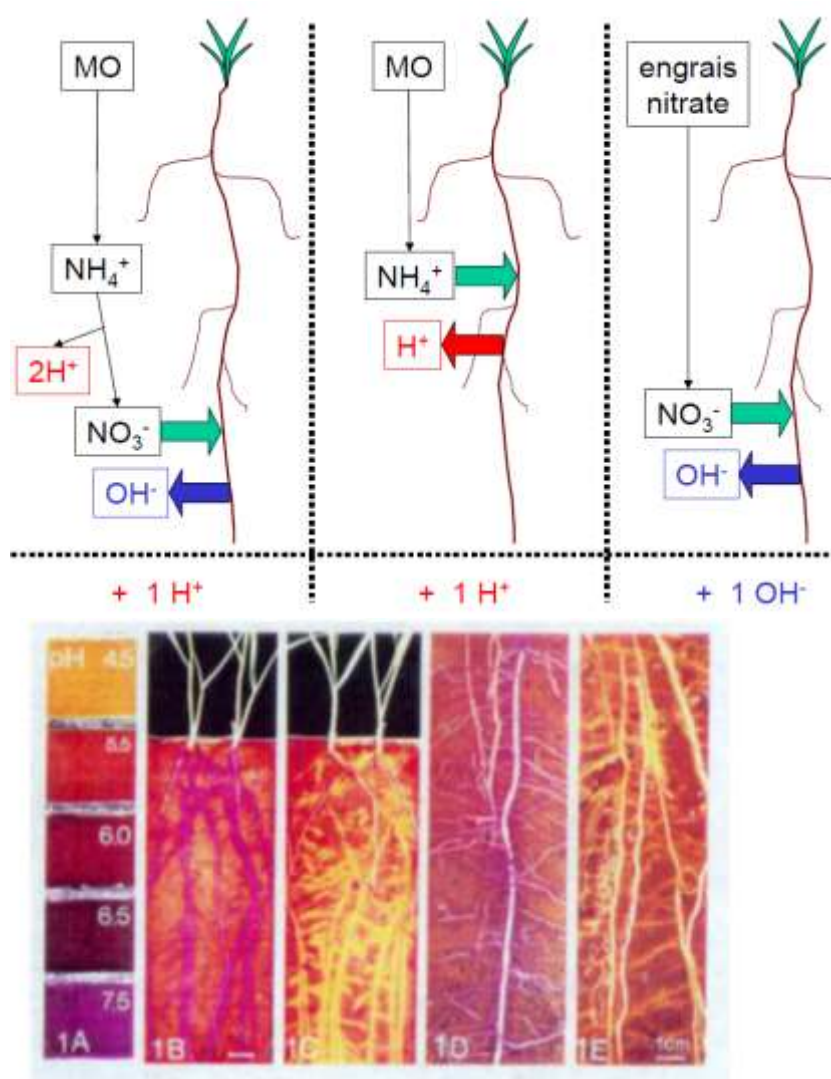
Il convient aussi d'éviter :

- d'implanter des plantes fortement accumulatrices;
- d'apporter des flux trop importants d'ETM par la fertilisation soit par une diminution de la fréquence d'utilisation ou par la limitation des doses.

Phytodisponibilité : l'acidification et alcalinisation rhizosphérique.

Le pH est reconnu comme un facteur majeur de la mobilité et de la toxicité des ETMs. Les plantes et les pratiques culturales peuvent influencer l'acidité au niveau de la rhizosphère. Le pH au niveau de la rhizosphère peut varier de deux unités avec le pH du sol. Le facteur le plus important de ces modifications est lié aux prélèvements de nutriments et aux transferts concomitants de protons.

Le système racinaire a la capacité d'augmenter l'acidité au niveau de la zone de prélèvement pour améliorer les processus de prélèvement (notamment dans le cas de carence en fer). Cette capacité est variable selon les espèces, par exemple le pois peut solubiliser et prélever plus de métaux que l'orge. En règle générale, les dicotylédones prélèvent plus de métaux que les monocotylédones. Le prélèvement des ETMs est notamment affecté par la forme d'azote utilisée pour la fertilisation. Lors du prélèvement, du NH_4^+ un ion H^+ sera échangé dans la zone racinaire pouvant conduire à une acidification à proximité des racines (Dufey, 2008). Les mécanismes d'échanges ioniques (de manière simplifiée) sont présentés à la Figure 78.



Influence de la forme d'azote ($\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$) sur le pH de la rhizosphère de plants de blé en boîtes de plexiglas et en climat contrôlé (B/C) et de plants de maïs de 2 mois en plein champ (D/E). A: échelle de couleur de pH; B: 66 mg N- NO_3^-/kg sol (env 200 kg N/ha); C: 66 mg N- NH_4^+/kg sol; D: 200 kg N- NO_3^-/ha ; E: 200 kg N- NH_4^+/ha .

Figure 78 : Acidification et alcalinisation rhizosphérique.

Il est nécessaire de conseiller dans les milieux agricoles contaminés de limiter une acidification au niveau de la rhizosphère afin de ne pas augmenter fortement les quantités d'ETMs exportés. La notion équivalent-base estime le pouvoir acidifiant ou alcalisant des engrais minéraux :

Equivalent-base kg CaO = $(1 \cdot \%CaO + 1.4 \cdot \%MgO + 0.6 \cdot \%K_2O + 0.9 \cdot \%Na_2O) - (0.4 \cdot \%P_2O_5 + 0.7 \cdot \%SO_3 + 0.8 \cdot \%Cl + n \cdot \%N)$ avec $n=0.8$ prairie et $n=1.1$ culture (Destain, 2011).

Il donne la quantité de kg de CaO qu'il faut apporter pour compenser l'application de 100 kg d'engrais. Un engrais à EB négatif provoque un déplacement du Ca (ou autres cations) du complexe argilo-humique vers la solution du sol, les cations déplacés sont souvent lixiviés. L'effet acidifiant commence à être marqué quand l'équivalent base est ≤ -5 . Les engrais azotés possèdent souvent les équivalents-bases les plus faibles. Les matières organiques n'ont pas d'effet acidifiant très marqué. Ils contiennent souvent des minéraux comme le calcium et le magnésium. Le phosphore joue aussi un rôle dans ce calcul.

Les formules d'engrais complexes solides N-P-K sont très nombreuses. Leurs contenus en N sont souvent pour moitié ammoniacal moitié nitrique, le contenu en P est soit soluble presque entièrement à l'eau, soit soluble dans le citrate. Le potassium est le plus souvent sous la forme KCl sauf dans les engrais pauvres en chlore (K_2SO_4). Les plus fortes concentrations d'engrais ternaires sont ceux avec les équivalents-bases les plus négatifs.

Tableau 56 : Equivalent-base de quelques matières fertilisantes (Destain, 2011) et (Dufey, 2008).

Nom	Titre	Formule		Equivalent-Base
				kgCaO/100 kg
Sulfate de potassium	48	K_2SO_4		-1
Superphosphate	18	$Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$		-2
Nitrate d'ammoniaque	27	NH_4NO_3		-12
Engrais N-P-K	>15	variables		≈ -15
Solution azotée	30	$NH_4NO_3 + CO(NH_2)_2$		-30
Urée(Granulé)	46	$CO(NH_2)_2$		-46
Ammoniac liquéfié	82	NH_3		-82
Lisier de bovin	-	-		-0.2
Lisier de porcin	-	-		-0.6
Fientes de poules	-	-		-0.5

Il peut être déconseillé dans les zones de vulnérabilité élevée d'éviter des engrais comme la solution azotée, l'urée ou l'ammoniac liquéfié pouvant acidifier la rhizosphère et améliorer le prélèvement de certaines ETMs. Il est préférable d'utiliser des formes organiques, ou d'autres engrais minéraux comme la cyanamide calcique (+40), $NaNO_3$ (+17), KNO_3 (+12). Ceci devrait idéalement être reconfirmé par un essai en Wallonie. La notion de dose d'engrais augmentant ces flux prélevés est peu présente dans la littérature.

Une expérience chez les agriculteurs du Sud de la France a montré l'influence du lisier sur l'accumulation de cadmium, arsenic et cuivre dans le tournesol. Le tournesol est reconnu comme une plante accumulant les ETMs. Les sols étaient majoritairement limoneux à argileux. Il y a eu une application de 28 à 50 m³ de lisiers de porcs sur les parcelles traitées.

Les pH des parcelles en tournesol allaient de 5,6 à 8,4, mais avec une majorité de neutre à basique (%CaCO₃ >>). Sur 13 parcelles, 5 avaient un pH<7. La matière organique des sols allait de 1 à 5,7%. Les sols étaient limono-argileux à argileux (21-49 % d'argiles). Les teneurs totales en Cd allaient de 0,1 à 0,8 mg/kg, et en Cd disponible par DGT de 0,002 à 0,071 µg/l. Pour le Zn, teneurs totales de 34 à 120 mg/kg, et en Zn disponible par DGT de 0,3 à 18 µg/l. Il n'y a pas de variation importante de teneurs en ETMs entre les sols.

Echanti.	Teneurs 0-30 (mg/kg)							DGT (µg/l)			
	Cu	As	Cd	Pb	Zn	Mn	Fe	Cu	Cd	Pb	Zn
a3p2	72.31	13.78	0.36	25.49	88.04	620	28797	4.4	0.006	<ld	2.64
a3p3	20.54	11.92	0.19	24.88	47.27	1080	18987	2.09	0.063	0.111	6.36
a3p4	51.29	20.81	0.49	26.84	88.74	614	29241	1.99	0.015	0.04	4.15
a6p1	11.29	12.11	0.23	21.79	64.61	655	23438	0.61	0.002	0.018	4.11
a6p2	10.38	6.99	0.21	13.14	45.71	424	13800	2.3	0.015	<ld	0.32
a10p1	30.34	6.35	0.12	15.24	34.31	321	9651	23.85	0.059	0.178	8.36
a10p2	22.28	6.21	0.1	15.08	38.69	229	8961	37.22	0.064	0.596	17.86
a11p1	14.85	15.71	0.28	20.08	71.43	496	21929	0.95	0.005	0.27	0.94
a12p1	12	9.8	0.4	14.10	37.8	329	15064	1.13	0.019	0.062	4.71
a12p2	20.6	13.5	0.7	27.50	73.4	494	26392	1.45	0.014	0.036	4.89
a13p1	16.8	22.6	0.8	53.40	119	1515	24545	1.32	0.052	0.214	4.71
a14p1	14.33	26.99	0.71	60.05	120.2	1756	29242	0.88	0.044	0.016	9.8
a15p1	15.03	10.23	0.26	25.58	77.42	437	24257	1.62	0.071	0.156	4.7
CV (%)	75.5	47.3	62.7	54.7	41.6	68.4	34.1	182.5	78.9	109.9	79.3

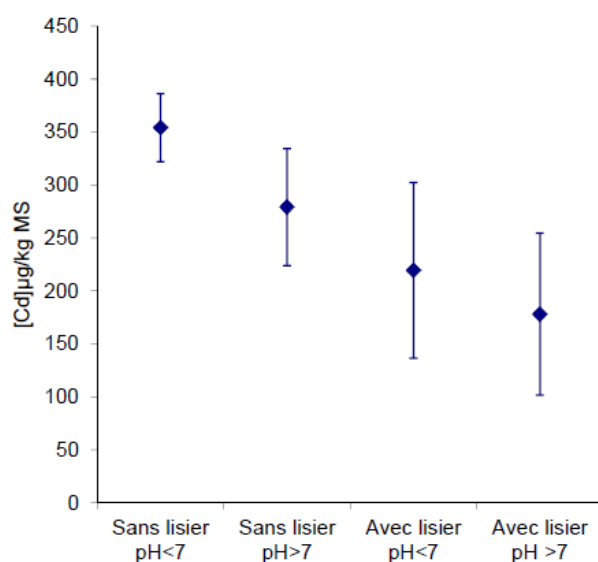
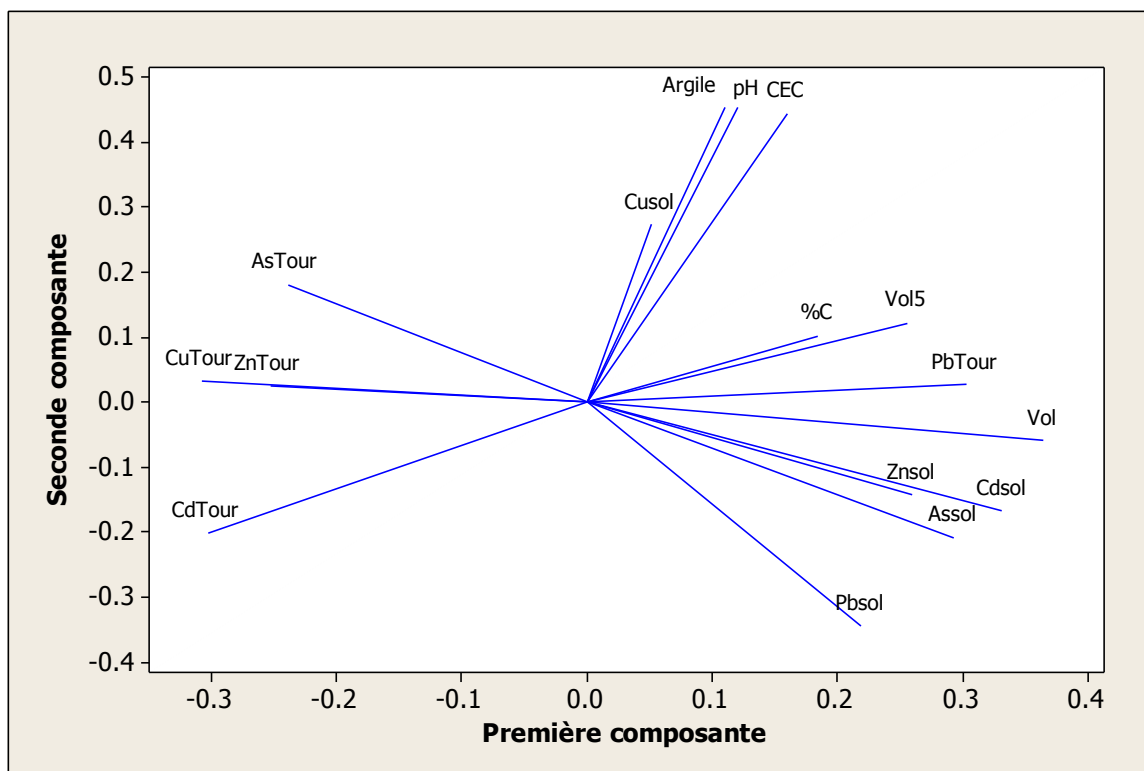


Figure 79 : Influence du pH et de l'apport de lisier sur le cadmium présent dans les grains de tournesol.

Une analyse en composante principale permet de plus facilement comprendre le transfert des ETMs dans le tournesol. 62 % de la variance est expliquée grâce aux deux premières composantes. Le lisier (vol et vol 5) sont opposé aux teneurs en ETMs dans le tournesol à l'exception du Pb. Une forte seconde composante et une première positive sous-entend une mobilité du sol moindre.



Dans une approche de régression multiple sur les meilleurs sous-ensembles. On voit que les concentrations dans le tournesol étaient expliquées par l'apport de lisier sur les 5 dernières années.

					A r g i l e p H C E C					C C e H l t l 5					C i s d V o					
Vars	R carré	R carré (ajust)	Cp de Mallows	S	C	C	e	H	l	t	l	5	C	C	e	H	l	t	l	5
1	58.9	55.1	0.2	61.522																X
1	51.1	46.7	1.9	67.068																X
2	73.9	68.6	-1.2	51.425									X							X
2	69.1	62.9	-0.1	55.910									X							X
3	79.9	73.2	-0.5	47.544									X							X X
3	77.4	69.9	0.1	50.425									X X							X
4	81.1	71.7	1.2	48.900									X X							X X

Le second exemple montre que le cuivre dans le tournesol sera surtout expliqué par l'apport de lisier et le carbone organique.

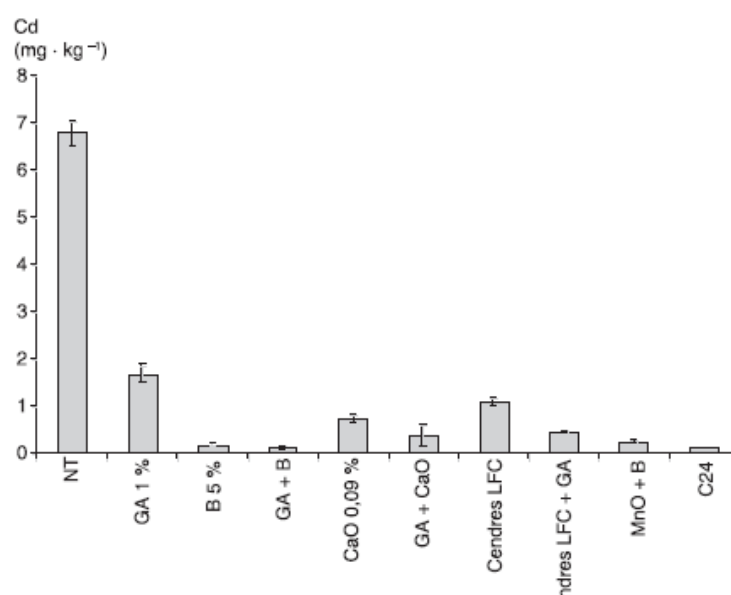
					C i s d V o
					E l p o g o l
Vars	R carré	R carré (ajust)	Cp de Mallows	S	C C e H l t l 5
1	70.7	68.0	9.8	2.0688	
1	20.2	12.9	42.1	3.4144	X
2	77.8	73.4	7.2	1.8878	
2	74.1	68.9	9.6	2.0398	
3	82.0	75.9	6.6	1.7950	
3	81.2	74.9	7.1	1.8332	
4	86.2	79.3	5.8	1.6655	X
4	85.4	78.1	6.4	1.7135	

Notons que la mobilité et le prélèvement du cadmium peut être augmenté par la présence de chlorure dans la solution du sol (Oporto *et al.*, 2009). Cette constatation est souvent réalisée pour des sols salins (Ozkutlu *et al.*, 2007); (López-Chuken *et al.*, 2012).

L'effet du chaulage et l'apport d'autres minéraux

L'une des solutions les plus efficaces est la correction du pH. Si nécessaire, elle doit être la première à être mise en œuvre. L'effet du pH a été fortement mis en évidence dans la section 2.2.4. Un essai français utilisant des matières amendantes non classiques est illustré par la suite. Les cendres et les boues amendantes apportent des particules solides qui peuvent augmenter les capacités de sorption ou de co-précipitation (Mench *et al.*, 1999). Les matériaux alcalins ou libérant de la silice, combinés avec la néoformation d'oxydes de fer et Mn, diminuent la solubilité de Cd et Zn. La persistance de l'efficacité à moyen terme (>5 ans) est prouvée avec des jardins contaminés en As, Cd et Zn par la métallurgie. Il faut utiliser ces amendements avec précautions, car tout excès peut causer des déséquilibres non intentionnels comme des déficiences (Mench *et al.*, 2006). Un sol phytotoxique a été traité à l'aide de multiples amendements (Figure 80). Les résultats suggèrent que l'effet ne se limite uniquement à l'augmentation du pH mais provient probablement de la présence de Mg (compétition), de phyllo-manganates (sorption), de sulfates (nutritions et métabolisme de thiols), la libération et la reprécipitation de la silice (co-précipitation).

Cette dynamique complexe devrait être étudiée pour les cendres de bois de Wallonie de très bonne qualité.



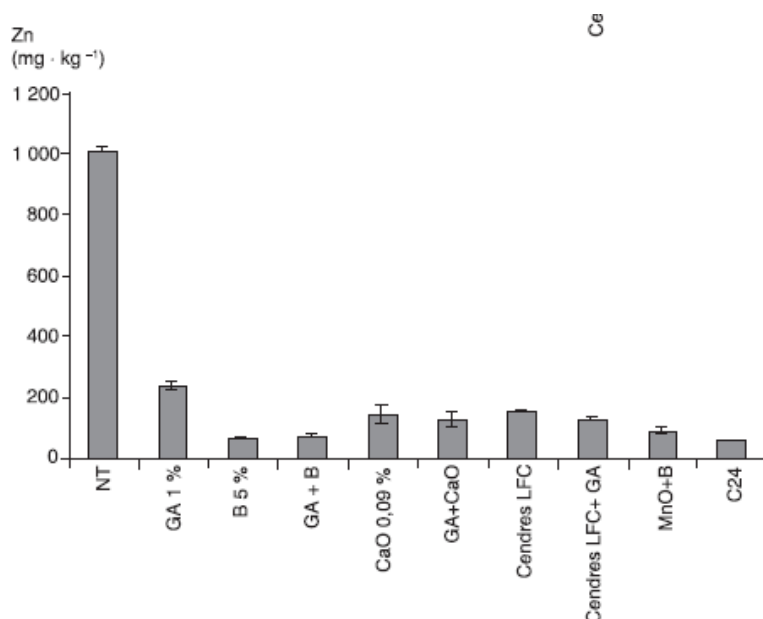


Figure 80 : Concentrations en Cd et Zn dans les feuilles primaires du haricot cultivés sur un sol moyennement pollués avec ou sans amendement. NT : témoin/ CaO : oxyde de calcium/ Cendres LFC : cendres volantes lit fluidisé / GA : Grenailles d'acier/ B : cendres volantes type beringite/ MnO: oxyde de Mn / C24 : sol non pollués. / % pourcentage par rapport à la masse de sol séché à l'air.

Les concentrations en Cd et Zn ont fortement diminué par rapport au témoin. Du maïs 'Volga' a été cultivé sur les mêmes sols, avec ou sans amendement. La biomasse mesurée varie moins qu'avec le haricot et le meilleur résultat est obtenu avec 0,07 % de CaO.

6.5. Critiques de l'indice de vulnérabilité

Cette approche met en évidence les zones qui en moyenne sont plus vulnérables. Elle n'a pas de portée réglementaire due à ces incertitudes tant au niveau conceptuel qu'au niveau de la qualité des données d'entrées. Le choix de valeurs seuils d'écotoxicologie dans les sols est fortement variable. Il est conseillé de lire la section 2 des compléments pour plus d'information.

Différents ETMs peuvent se comporter de manière différente dans un même sol et un ETM en particulier peut avoir une mobilité variable dans différents sols (McBride, 2003). Cette mobilité est décrite de manière simple avec des variables-clés facilement disponibles à l'échelle wallonne. Il faut néanmoins rappeler que cette mobilité est bien plus complexe. Certains mécanismes ont été occultés de la réflexion. La compétition, la co-précipitation, la quantification des phases porteuses autres que celles dépendantes de la texture et de la matière organique, la présence de carbonate de calcium et de sols basiques en sont des exemples.

Lors de l'établissement du facteur C-Culture, les valeurs de BCF ont montré une forte variabilité. La faculté de prévoir les concentrations dans les végétaux n'est pas possible pour certains ETMs dont les apports sont majoritairement d'origines atmosphériques. Les grandes cultures ont été moins étudiées que les cultures maraîchères et les sols urbains.

Nous avons pu apercevoir que la majorité des sols wallons présentent des concentrations en moyenne peu dangereuses (surtout vrai pour le Cu et Hg). Les conditions de mobilité moyenne des ETMs sont assez faibles notamment grâce à un pH moyen relativement élevé et de sols

assez fins. Il est nécessaire d'insister sur cette notion de moyenne, car tant les concentrations en ETMs, que les propriétés physico-chimiques des sols sont fortement variables. La distribution verticale des concentrations en ETMs et des propriétés du sol peuvent également affecter leurs comportements et les risques associés.

Le tableur est un outil de vérification d'une pratique de fertilisation, il n'indique pas les doses à apporter. Le tableur donne des concentrations du sol à l'échelle communale (ou ancienne commune). Cette échelle dissimule une certaine variabilité au sein des communes. L'intérêt du tableur est fortement augmenté quand une ou plusieurs analyses sont disponibles. Les données normales des teneurs en ETM des plantes sont basées sur des analyses Suisse. Elles devraient être réalisées sur des valeurs belges.

Malgré tout, les outils cartographiques et le tableur sont utiles afin de mieux appréhender la notion de risques liés aux éléments traces métalliques dans le système sol-plante.

7) Conclusions

L'indice de vulnérabilité a été défini comme un référentiel d'interprétation de la menace liée aux éléments traces métalliques dans le sol. A l'aide de paramètres-clés, des cartes de la mobilité attendue et de l'importance de la pollution ont été établies. Un tableur permet de croiser l'analyse de sol, ses propriétés et l'épandage futur afin d'analyser la vulnérabilité du système sol-plante. Les premières recommandations peuvent être données afin de limiter les risques.

Le livrable suivant va juger de la pertinence de prendre en compte l'érosion (risque érosif) et les pertes par ruissellement et infiltration (vulnérabilité intrinsèque des aquifères) dans l'indice de vulnérabilité. Cette étude de la prise en compte ou non de paramètres supplémentaires pour la cartographie de l'indice de vulnérabilité a pour but d'affiner ces notions de zones favorables à l'épandage des matières organiques exogènes. Le dernier livrable aura pour objectif d'étudier la faisabilité de l'intégration d'un volet environnemental à un logiciel d'aide à la décision pour la gestion des matières organiques.

Annexe 1 : Spatialisation des données de REQUASUD : le carbone organique et le pH KCl.

Environ 20 000 échantillons de terre sont prélevés et analysés chaque année en Wallonie par les laboratoires membres du réseau REQUASUD.

Elles sont une source d'information très intéressante pour mieux appréhender la variabilité spatiale et temporelle des horizons cultivés en Wallonie et suivre l'état de fertilité de ces terres au cours du temps. Elles contribuent également à la création de référentiels régionaux très intéressants pour évaluer le potentiel de fertilité d'une terre.

Pour des raisons de représentativités spatiales et du non géoréférencement (X,Y) des certaines données de Requasud et du caractère privé des analyses de sol, une technique d'interpolation spatiale décrite ci-après a été développée par R. Oger (CRA-W).

Le principe général des représentations cartographiques de l'état des sols repose sur le couplage des résultats des analyses enregistrées dans la base de données de REQUASUD avec la carte des Principaux Types de Sols de Wallonie au 1/250.000, qui est une version généralisée de la carte Numérique des Sols de Wallonie (Legrain et al., 2007). La carte des Principaux Types de Sols a été construite à partir de trois caractéristiques majeures des sols qui sont la texture, le drainage naturel et la charge caillouteuse. La légende de cette carte a été conçue d'une part à partir de regroupements logiques des sols en fonction de ces trois caractéristiques et d'autre part sur base de statistiques identifiant les combinaisons les plus pertinentes de ces trois critères en terme de surface.

Afin de tenir compte de l'impact possible des pratiques agricoles propres à chaque région sur l'état des sols, la carte des Principaux Types de Sols a été croisée avec la carte des régions agricoles pour définir des unités cartographiques correspondant à des **Unités Typologiques de Sols Régionales (UTSR)** dont les caractéristiques sont plus homogènes et mieux adaptées aux spécificités des différentes régions.

Pour un type d'occupation du sol, les résultats disponibles pour un code postal sont d'autant plus représentatifs d'une UTSR que la surface correspondant à l'occupation du sol au sein de l'UTSR est importante par rapport à la surface totale de cette occupation du sol au sein de l'entité liée au code postal.

Par ailleurs, au sein d'une région agricole, les données statistiques liées à chaque code postal auront un poids d'autant plus important que le nombre d'échantillons est élevé. Dans ce cas, le facteur de pondération choisi est la racine carrée du nombre d'échantillons car la précision d'une moyenne est proportionnelle à la racine carrée de l'effectif de la population. Ces facteurs de pondération sont utilisés pour calculer la valeur à attribuer à chaque UTSR au sein d'une région. Cette valeur est la moyenne pondérée des statistiques déterminées pour chaque commune.

Finalement, l'information retenue pour chaque UTSR est une combinaison des données disponibles pour les deux types de référencement (code postal ou coordonnée géographique) disponibles pour la période 2003-2008 en privilégiant autant que possible les données avec les coordonnées géographiques (X,Y). Par convention, lorsqu'une UTSR comporte plus de 30 observations référencées par les coordonnées géographiques, la moyenne de ces observations (mréf) est affectée à l'UTSR.

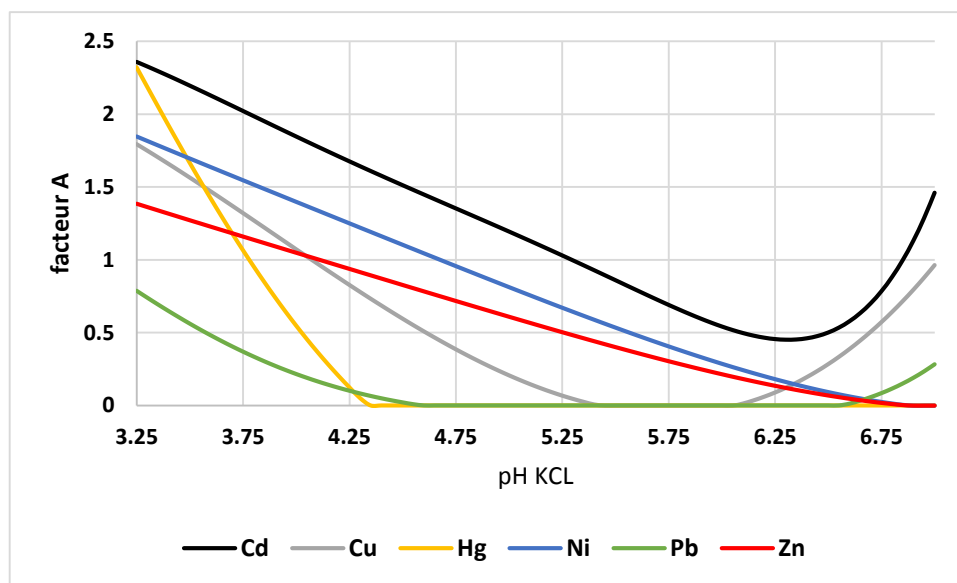
Dans le cas contraire, si aucun échantillon localisé à la parcelle n'est disponible pour l'UTSR, la moyenne calculée à partir des données désagrégées (mcp) est affectée à l'UTSR. Dans les situations intermédiaires, une moyenne pondérée est calculée en utilisant la relation suivante :

$$M_{UTSR} = mréf.n/30 + mcp.(30 - n)/30$$

avec n l'effectif des échantillons pour lesquels les coordonnées (X,Y) sont disponibles

Lorsque, pour une UTSR, le nombre de données associées, dans le système de référencement par code postal est inférieur à 30, plusieurs UTSR de la région sont regroupées de manière à obtenir suffisamment de données pour calculer des statistiques robustes. Lorsque, pour une région agricole, le nombre de données est inférieur à 30 dans les deux systèmes de géoréférencement, aucune valeur ou statistique n'est attribuée à la région qui sera représentée en gris sur la carte. Afin d'avoir le facteur A, sous forme continue, des fonctions polynomiales ont approché le Tableau 13 : Facteur A pour ce projet. Ces fonctions polynomiales ont permis de calculer la sensibilité du facteur A.

ETM	Equation de type polynomiale pour prédire le facteur A(x=pH) Si $A < 0, A = 0$
Cd	$y = 0.0137x^6 - 0.3328x^5 + 3.266x^4 - 16.428x^3 + 44.124x^2 - 60.216x + 38.988$
Cu	$y = 0.2456x^3 - 2.8678x^2 + 8.6034x - 1.4993$
Hg	$y = 0.0132x^6 - 0.3226x^5 + 3.0838x^4 - 14.549x^3 + 35.303x^2 - 44.046x + 29.93$
Ni	$y = 0.0662x^6 - 1.7959x^5 + 19.765x^4 - 112.8x^3 + 351.47x^2 - 567.44x + 376.72$
Pb	$y = 0.0132x^6 - 0.3226x^5 + 3.0838x^4 - 14.549x^3 + 35.303x^2 - 44.046x + 29.93$
Zn	$y = 0.0382x^6 - 1.0501x^5 + 11.705x^4 - 67.629x^3 + 213.2x^2 - 348.61x + 236.96$



Annexe 2 : Facteurs de bioconcentration (concentrations du végétal/concentration du sol) dans différentes expériences en plein champs, compilé par (Termel & Feix, 2005)

facteurs de bioconcentration		n	min	max	moy	med		ETM	n	min	max	moy	med
bette limbe	Cd	10	1	7	2.8	2							
bette nervure	Cd	10	0.5	3	1.19	0.9	blé grain	Ni	59	0	0.13	0.02	0.02
betterave	Cd	6	0.11	0.49	0.38	0.41	blé paille	Ni	35	0	0.23	0.07	0.03
blé grain	Cd	30	0.02	7.6	0.73	0.25	carotte	Ni	5	0.01	0.03	0.01	0.01
blé paille	Cd	30	0.1	19.1	1.7	0.51	colza entier	Ni	3	0.02	0.06	0.04	0.03
carotte	Cd	5	0.2	1.4	0.76	0.9	colza grain	Ni	12	0.01	0.06	0.02	0.01
céleri	Cd	8	1.69	2.6	2.11	2.13	colza paille	Ni	2	0.06	0.06	0.06	0.06
chou	Cd	10	0.07	0.48	0.29	0.32	dactyle	Ni	17	0.02	0.06	0.04	0.03
colza entier	Cd	10	10	33.33	20.27	19.09	haricots	Ni	8	0.04	0.4	0.18	0.15
colza grain	Cd	2	0.03	0.3	0.17	0.17	laitue	Ni	13	0.01	0.39	0.17	0.21
colza paille	Cd	2	2.5	3.5	3	3	maïs	Ni	4	0.4	1.2	0.8	0.8
dactyle	Cd	17	0.1	1	0.38	0.3	nectarine	Ni	2	0.02	0.03	0.03	0.03
haricots	Cd	8	0.02	0.1	0.04	0.04	oignon	Ni	5	0.01	0.03	0.02	0.01
laitue	Cd	29	0.6	11.2	2.39	1.4	orge grain	Ni	16	0	0.01	0	0
maïs	Cd	4	0.03	0.3	0.13	0.1	orge paille	Ni	16	0	0.02	0.01	0.01
nectarine	Cd	2	4.7	5.1	4.9	4.9	pêche	Ni	6	0.01	0.6	0.12	0.02
oignon	Cd	5	0.2	0.5	0.38	0.5	petits pois	Ni	5	0.01	0.05	0.03	0.02
orge grain	Cd	16	0.04	0.4	0.15	0.1	poireau	Ni	1	0.02	0.02	0.02	0.02
orge paille	Cd	16	0.2	0.7	0.43	0.4	pomme de terre	Ni	15	0	0.25	0.07	0.01
pêche	Cd	5	0.01	6.5	1.44	0.1	ray-grass	Ni	1	1.5	1.5	1.5	1.5
petits pois	Cd	5	0.03	0.2	0.1	0.09	seigle grain	Ni	4	0	0.01	0.01	0
poireau	Cd	9	0.5	2.1	1.52	1.55	seigle paille	Ni	4	0	0.04	0.01	0.01
pomme de terre	Cd	15	0.03	1	0.35	0.37	trèfle	Ni	17	0.02	7.1	0.45	0.03
ray-grass	Cd	1	3.1	3.1	3.1	3.1	triticale	Ni	2	0	0.08	0.04	0.04
seigle grain	Cd	4	0.05	0.2	0.13	0.13	triticale grain	Ni	2	0.01	0.01	0.01	0.01
seigle paille	Cd	4	0.2	0.6	0.33	0.25	triticale paille	Ni	2	0.24	0.3	0.27	0.27
trèfle	Cd	17	0.01	8.2	0.56	0.05	bette limbe	Pb	4	0	0.01	0.01	0.01
triticale	Cd	2	0.07	0.3	0.19	0.19	bette nervure	Pb	4	0	0.01	0	0
Colza	Cd	5				0.48	betterave	Pb	8	0.01	0.06	0.04	0.04
Moutarde blanche	Cd	5				0.42	blé grain	Pb	14	0	0.03	0.01	0
triticale grain	Cd	2	0.1	0.4	0.25	0.25	blé paille	Pb	25	0.01	0.2	0.06	0.03
triticale paille	Cd	2	0.3	1.3	0.8	0.8	carotte	Pb	5	0	0.01	0	0
betterave	Cr	10	0.01	0.04	0.02	0.02	céleri	Pb	8	0.05	0.08	0.06	0.06
blé grain	Cr	9	0.007	0.02	0.011	0.01	chou	Pb	10	0.02	0.08	0.04	0.04
blé paille	Cr	15	0.01	0.1	0.05	0.03	colza entier	Pb	10	0.05	0.24	0.13	0.12
colza grain	Cr	2	0.01	0.02	0.02	0.02	colza grain	Pb	12	0.01	0.03	0.02	0.02
colza paille	Cr	2	0.04	0.04	0.04	0.04	colza paille	Pb	2	0.1	0.1	0.1	0.1
laitue	Cr	8	0.03	0.06	0.04	0.04	dactyle	Pb	8	0.01	0.02	0.01	0.01
maïs	Cr	4	0.01	0.04	0.02	0.02	haricots	Pb	5	0	0	0	0
nectarine	Cr	2	0.001	0.002	0.002	0.002	laitue	Pb	29	0.01	1.4	0.18	0.17
pêche	Cr	6	1E-04	0.02	0.004	3E-04	maïs	Pb	4	0.3	1.8	0.9	0.75

pomme de terre	Cr	5	0.03	0.05	0.04	0.04	nectarine	Pb	2	0.07	0.4	0.24	0.24
ray-grass	Cr	1	0.1	0.1	0.1	0.1	oignon	Pb	1	0	0	0	0
trèfle	Cr	1	0.4	0.4	0.4	0.4	orge grain	Pb	8	0	0	0	0
bette limbe	Cu	10	0.04	1	0.31	0.2	orge paille	Pb	8	0.01	0.03	0.02	0.02
bette nervure	Cu	10	0.02	0.6	0.18	0.2	pêche	Pb	6	0	0.4	0.07	0
betterave	Cu	14	0.24	3.5	0.83	0.35	petits pois	Pb	4	0	0	0	0
blé grain	Cu	59	0.02	0.64	0.22	0.21	poireau	Pb	9	0	0.48	0.23	0.22
blé paille	Cu	33	0.01	1.4	0.23	0.09	pomme de terre	Pb	7	0	0.01	0	0
carotte	Cu	5	0.01	0.2	0.08	0.08	ray-grass	Pb	1	0.9	0.9	0.9	0.9
céleri	Cu	8	0.32	0.49	0.42	0.44	trèfle	Pb	8	0.01	0.7	0.1	0.01
chou	Cu	10	0.08	0.12	0.1	0.1	triticale	Pb	1	0.02	0.02	0.02	0.02
colza entier	Cu	10	0.2	0.88	0.58	0.59	batavia	Zn	5	0.1	0.4	0.32	0.4
colza grain	Cu	10	0.27	0.53	0.39	0.39	bette limbe	Zn	10	0.3	2.3	1.07	0.5
dactyle	Cu	17	0.02	0.5	0.2	0.2	bette nervure	Zn	10	0.1	0.8	0.36	0.2
haricots	Cu	8	0.02	0.5	0.27	0.3	betterave	Zn	14	0.18	1.5	0.45	0.25
laitue	Cu	29	0.03	1.1	0.49	0.46	blé grain	Zn	59	0.09	0.9	0.33	0.2
maïs	Cu	4	0.2	0.5	0.38	0.4	blé paille	Zn	33	0.1	2	0.32	0.2
nectarine	Cu	2	0.4	0.4	0.4	0.4	carotte	Zn	5	0.06	0.2	0.17	0.2
oignon	Cu	5	0.01	0.2	0.11	0.1	céleri	Zn	8	0.47	0.67	0.58	0.58
orge grain	Cu	16	0.02	0.4	0.15	0.1	chou	Zn	10	0.07	0.27	0.15	0.13
orge paille	Cu	16	0.01	0.2	0.1	0.08	colza entier	Zn	10	0.11	0.26	0.18	0.17
pêche	Cu	6	0.1	0.6	0.35	0.35	colza grain	Zn	10	0.24	0.36	0.32	0.32
petits pois	Cu	5	0.02	0.4	0.15	0.1	dactyle	Zn	17	0.2	0.6	0.31	0.3
poireau	Cu	9	0.3	0.6	0.49	0.5	haricots	Zn	8	0.06	0.6	0.37	0.4
pomme de terre	Cu	15	0.02	0.56	0.23	0.2	laitue	Zn	29	0.1	1.17	0.7	0.68
ray-grass	Cu	1	1.2	1.2	1.2	1.2	maïs	Zn	4	2.8	3.3	3.03	3
seigle grain	Cu	4	0.01	0.4	0.16	0.11	nectarine	Zn	2	0.1	0.2	0.15	0.15
seigle paille	Cu	4	0.01	0.1	0.05	0.05	oignon	Zn	5	0.06	0.3	0.19	0.2
trèfle	Cu	17	0.02	1.9	0.29	0.2	orge grain	Zn	16	0.1	0.9	0.45	0.4
triticale	Cu	2	0.08	0.1	0.09	0.09	orge paille	Zn	16	0.1	0.6	0.26	0.2
triticale grain	Cu	2	0.4	0.4	0.4	0.4	pêche	Zn	6	0.06	0.2	0.18	0.2
triticale paille	Cu	2	0.2	0.2	0.2	0.2	petits pois	Zn	5	0.1	0.5	0.32	0.4
céleri	Hg	8	0.18	0.5	0.28	0.22	poireau	Zn	9	0.3	0.77	0.59	0.57
chou	Hg	10	1.82	5	2.79	2.22	pomme de terre	Zn	15	0.03	0.37	0.19	0.2
laitue	Hg	16	0.18	2.5	0.88	0.92	ray-grass	Zn	1	5.1	5.1	5.1	5.1
nectarine	Hg	2	0.9	2	1.45	1.45	seigle grain	Zn	4	0.2	0.9	0.63	0.7
pêche	Hg	3	0.4	4.1	1.77	0.8	seigle paille	Zn	4	0.1	0.2	0.15	0.15
poireau	Hg	8	1.82	5	2.8	2.22	trèfle	Zn	17	0.06	9.5	0.78	0.3
bette limbe	Ni	10	0.008	0.1	0.043	0.04	triticale	Zn	2	0.2	0.3	0.25	0.25
bette nervure	Ni	10	0.003	0.05	0.017	0.015	triticale grain	Zn	2	0.6	0.8	0.7	0.7
betterave	Ni	10	0.03	0.1	0.06	0.06	triticale paille	Zn	2	0.2	0.5	0.35	0.35

Annexe 3 : Teneurs normales des denrées alimentaires (OFEV)

Tableau 57 : Teneur en polluants des plantes alimentaires propres (en mg/kg poids frais). Données de (Mailänder & Hämmann, 2005) tirées de IPE (1994), BLUME (1992), WENK et al. (1997), DELSCHEN & KÖNIG (1998), Gisi et al. (1990) ; conversion de matière sèche (MS) en poids frais par utilisation de la teneur en eau de plantes alimentaires selon OFEFP (1997a ; p. 95 et ss).

Concentration mg/kg MF	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Orge (grain)	0.05	0.29	4.8	0.02	0.5	0.1	38
Herbe, général	0.01	0.03	0.5	0.001	0.1	0.1	4
Avoine (grain)	0.06	0.43	7.2	0.03	0.8	0.2	58
Pommes de terre	0.04	0.29	4.5	0.017	0.4	0.4	37
Luzerne	0.01	0.03	0.5	0.001	0.1	0.1	4
Maïs (grain)	0.04	0.17	2.5	0.004	0.4	0.4	21
Seigle (grain)	0.03	0.14	2.4	0.01	0.2	0.1	19
Blé (grain)	0.06	0.43	7.2	0.03	0.8	0.2	58
Betterave sucrière (feuille)	0.01	0.05	0.8	0.001	0.1	0.1	6
carotte	0.01	0.05	0.9	0.004	0.09	0.02	7
pomme de terre	0.009	0.07	1.1	0.004	0.1	0.03	9
céleri-rave	0.007	0.05	0.8	0.003	0.08	0.02	7
chou-rave	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3
radis noir	0.003	0.02	0.4	0.001	0.04	0.01	3
radis	0.002	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	3
betterave rouge	0.004	0.03	0.6	0.002	0.06	0.01	4
salsifis	0.008	0.03	0.5	0.002	0.05	0.03	4
poireau	0.002	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	2
aubergine	0.001	0.02	0.2	0.001	0.02	0.01	1
concombre	0.001	0.01	0.1	0.001	0.01	0.01	1
courge	0.002	0.01	0.2	0.001	0.02	0.01	2
poivron	0.002	0.01	0.2	0.001	0.02	0.01	2
tomate	0.001	0.01	0.2	0.001	0.02	0.01	2
courgette	0.001	0.01	0.1	0.001	0.01	0.01	1
maïs doux (grain)	0.005	0.04	0.6	0.003	0.06	0.02	5
chou-fleur	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3
brocoli	0.004	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	2
cresson d'eau	0.004	0.03	0.5	0.002	0.05	0.01	4
chou chinois	0.002	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	2
scarole	0.004	0.03	0.5	0.002	0.05	0.01	4
mâche	0.004	0.03	0.5	0.002	0.05	0.01	4
cresson alénois	0.008	0.06	1	0.004	0.1	0.02	8
chou frisé	0.006	0.04	0.7	0.003	0.07	0.02	6
laitue	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3
lollo rouge	0.006	0.05	0.8	0.003	0.08	0.02	6
bette	0.005	0.04	0.6	0.002	0.06	0.01	5
choux de Bruxelles	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.02	3
chou rouge	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3
épinard	0.005	0.04	0.6	0.002	0.06	0.01	5
chou blanc	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3
chou de Milan	0.004	0.03	0.5	0.002	0.05	0.01	4

céleri-branche	0.004	0.01	0.2	0.001	0.02	0.01	1
haricots	0.002	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	2
petits pois	0.005	0.04	0.6	0.002	0.06	0.01	5
colza	0.002	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	2
Baies, général	0.003	0.02	0.3	0.001	0.03	0.01	3
Fruits à pépins ,général	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3
Fruits à noyau, général	0.003	0.02	0.4	0.002	0.04	0.01	3

L'agence fédérale pour la sécurité alimentaire réalise annuellement des analyses sur les denrées alimentaires. Les échantillons ont été prélevés à différents stades de la chaîne alimentaire (production primaire, transformation, distribution).

Tableau 58 : Aperçu des différentes matrices dans lesquelles la quantité de cadmium (Cd) a été déterminée par l'AFSCA en 2006, 2007 et 2008 (Nombre d'échantillons analysés, nombre d'échantillons < limite de quantification (LOQ), % échantillons < LOQ, concentration minimale, maximale, moyenne, médiane (P50) en cadmium en mg/kg MF.

Matrices	n	< LOQ	% < LOQ	Min (mg/ kg)	Max (mg/ kg)	Médiane (mg/ kg)
Pain	40	1	3	0.005	0.051	0.019
Pâtes	38	0	0	0.011	0.13	0.06
Froment	10	0	0	0.025	0.099	0.051
Pommes de terre	88	21	24	0.005	0.14	0.023
Ail	7	3	43	0.005	0.048	0.014
Courgette	7	5	71	0.005	0.047	0.012
Tomate	10	7	70	0.005	0.021	0.008
Pois	15	15	100	0.05	0.05	0.05
Oignon	33	18	55	0.005	0.059	0.014
Carotte	96	13	14	0.005	0.084	0.025
Radis	5	4	80	0.005	0.014	0.007
Scorsonères	34	0	0	0.014	0.081	0.045
Poireau	30	10	33	0.005	0.15	0.03
Céleri	29	3	10	0.005	0.24	0.044
Céleri-rave	18	3	17	0.005	0.18	0.068
Salades	59	24	41	0.005	0.087	0.022
Epinard	50	0	0	0.017	0.29	0.079
Fenouil	10	8	80	0.005	0.026	0.008
Persil	16	3	19	0.005	0.11	0.032
Endive	6	4	67	0.005	0.023	0.009
Choux (choux blanc, choux fleurs,...)	56	52	93	0.002	0.005	0.005
Champignons cultivés		39	71	0.005	3	0.098
Groseille	9	9	100	0.005	0.005	0.005
Fraise	11	11	100	0.005	0.005	0.005
Raisin	6	6	100	0.005	0.005	0.005
Fruits secs - bombyx de pin		0	0	0.106	0.153	0.128
Melon	9	8	89	0.005	0.012	0.006

Annexe 4 : Effet des apports de matière organiques sur la disponibilité des ETMs.

Tableau 59 : Effet d'apports de matières organiques dans des sols pollués (Park et al., 2011)

Amendments	Substrate	Metal(loid)s	Observations	References
Poultry compost	Soil (Alfisol) from barren farm land spiked with Cd	Cd	Application of poultry manure compost transformed 47.8–69.8% of soluble/exchangeable Cd to the organic-bound fraction and consequently decreased Cd uptake of plants by 56.2–62.5% compared to the control.	[201]
Green waste, municipal solid waste-derived compost	Highly acidic clay-loam soil contaminated with As, Cu, Pb and Zn from mine site	As, Cu, Pb	Either green waste or municipal solid waste-derived composts reduced plant metal uptake by binding metal to organic matter.	[74]
Coir, green waste compost and wood bark	Metal-contaminated mine waste	Pb, Cu, Zn	Application at the rate 10% and 20% significantly reduced the plant availability of Pb, Cu and Zn because of the ability of the waste to immobilize metals in soil.	[202]
Compost	Soil (Ferralsol) spiked with Cd	Cd	Compost application decreased exchangeable Cd by 70% and was effective in reducing the phytotoxicity of Cd.	[203]
Sewage sludge, municipal solid waste compost, garden waste compost	Metal-contaminated mine soil from a pyrite mine	Zn	Application of organic amendment reduced 0.01 M CaCl ₂ extractable Cu, Zn and Pb concentration.	[204]
Bio-sludge, bio-fertilizers	Black cotton (calcareous) soil spiked with As, Cr and Zn	As, Cr, Zn	A significant reduction in the metal uptake in plant, when amended with biosludge and bio-fertilizer, which is attributed to the stabilization of heavy metal(loid)s in the soil.	[205]
Green waste compost	Soil from a dismantled zinc smelter	Cd, Zn	The green waste compost reduced the leaching of Cd and Zn up to 48% in soil.	[206]
Organic manures	Soil from metal contaminated sites in Bangladesh	Mn, Cr, Ni	Organic manures reduced Mn, Cr, and Ni uptake.	[207]
Biosolid	Variable charge soils in New Zealand	Cu, Cr ⁶⁺	Organic amendments are effective in reducing phyto availability of Cu and Cr(VI) by formation of organic metal complexes and reduction to immobile form, respectively.	[16]
Municipal biosolids, woody debris, wood ash, pulp and paper sludge, compost	High metal waste materials from historic mining site	Zn, Pb, Cd	Surface application of biosolids mixed with wood ash or other amendments resulted in significant decreases in acidity and Ca(NO ₃) ₂ extractable Zn in the subsoil. The amendments were able to restore a vegetative cover to the metal contaminated materials.	[208]
Cyclonic ashes, biosolids, water treatment residuals	Fine fraction of mine tailings	Cd, Pb, Zn	All amendments reduced soil solution and NH ₄ NO ₃ extractable metals	[209]
Vermi compost	Waste water	Zn	Vermicompost adsorbed a maximum of 2.49 mg Zn g ⁻¹ at pH 2 from kaolin wastewater; The fine soil particle contained in vermicompost reduced the adsorption capacity of the organic matter of vermicompost.	[210]
Coir fibre	Aqueous solution	Ni, Zn	Modification of coir fibre by oxidation with hydrogen peroxide resulted in an increase in metal adsorption (The modified coir fibres adsorbed 4.33, 7.88 and 7.49 mg g ⁻¹ Ni, Zn and Fe, respectively, against 2.51, 1.83 and 2.84 mg g ⁻¹ for the unmodified coir fibres).	[211]
Carbon from coconut coirpith	Aqueous solution	Cd	The adsorption capacity of activated carbon (250–500 µm) prepared from coirpith was 93.4 mg Cd g ⁻¹ at pH 5.0.	[212]
Citric acid treated soya bean straw	Aqueous solution	Cu	The maximum Cu adsorption capacity at pH 6 was 0.64 mmol g ⁻¹ for the base washed and citric acid modified soybean straw.	[213]
Hemp fibers	Aqueous solution	Pb, Cd, Zn	The maximum adsorption capacity of hemp fibers for Pb, Cd and Zn ions from single solutions was the same (78.0 mmol kg ⁻¹) but varied in ternary mixture (74.0, 35.0 and 35.0 mmol kg ⁻¹ , respectively).	[214]
Coconut shell powder	Aqueous solution	Cd	The maximum adsorption capacity of coconut shell powder was 285.7 mg g ⁻¹ for Cd.	[215]
Olive stone waste	Aqueous solution	Pb, Ni, Cu, Cd	The maximum adsorption of metals by olive stone waste was 68.8, 44.7, 36.3 and 31.9 mmol kg ⁻¹ for Cd, Pb, Ni and Cu, respectively.	[216]
Cattle-manure-compost based activated carbons	Aqueous solution	Cu	The maximum adsorbed metals by cattle-manure-compost based activated carbons ranged 44.0–95.0 mmol kg ⁻¹ for Cu and 20.0–44.0 mmol kg ⁻¹ for Pb.	[217]

Annexe 5 : Synthèse des analyses des matières fertilisantes réalisées par l'AFSCA.

La connaissance de l'origine des phosphates et du type d'engrais serait une plus-value pour l'évaluation des risques. Les concentrations trouvées dans contasol étaient en moyenne plus faibles. La médiane valait 31 mg/ kg P2O5.

Tableau 60 : Résultats des analyses de l'AFSCA de 2010 à 2013 du cadmium dans les engrais phosphatés

Type d'engrais	Teneurs en Cd	Unité
Engrais simples	63	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	35	mg Cd/kg P2O5
Engrais composés	75	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	71	mg Cd/kg P2O5
Engrais composés	35	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	31	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	34	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	44	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	34	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	49	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	44	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	54	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	50	mg Cd/kg P2O5
Engrais composés	36	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	65	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	36	mg Cd/kg P2O5
Engrais simples	76	mg Cd/kg P2O5
médiane	44	mg Cd/kg P2O5
max	76	mg Cd/kg P2O5
Min	31	mg Cd/kg P2O5

Tableau 61 : Synthèse des résultats des amendements de sols analysés par l'AFSCA.

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
n	60	72	71.0	31.0	70.0	74	69	73	70
Min	0.5	0.2	1.8	1.1	6.2	0.016	1.70	2.5	15
Percentile 5	1.7	0.3	4.9	1.3	14.6	0.033	4.34	6.7	41.4
Percentile 25	3.3	0.4	16.0	1.8	25.0	0.072	8.70	24.5	147.0
Percentile 50	4.0	0.6	19.0	2.0	30.0	0.092	11.00	38.0	181.0
Percentile 75	4.8	0.8	23.0	2.5	40.0	0.110	14.00	48.0	239.0
Percentile 95	7.7	1.3	32.0	4.2	77.0	0.160	19.30	86.5	351.2
Percentile 97.5	8.4	1.4	38.3	4.4	102.3	0.194	20.00	97.5	390.9
Max	10.0	1.5	41.0	4.8	172.0	0.250	22.00	111.0	475.0
Norme B1	10.0	1.5	100.0	-	100.0	1.000	50.00	100.0	400.0

Tableau 62 : Synthèse des résultats des boues de stations d'épuration analysés par l'AFSCA.

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
n	60	74	69	15	72	74	73	73	69
Min	0.2	0.2	2.4	1.1	3.8	0.050	1.10	2.3	13
Percentile 5	0.3	0.2	3.8	1.5	6.1	0.057	2.57	2.7	25.4
Percentile 25	0.8	0.5	11.0	2.5	20.0	0.074	6.25	4.9	75.8
Percentile 50	1.7	0.9	19.0	3.5	48.0	0.135	12.00	14.0	207.0
Percentile 75	3.4	1.4	28.3	4.5	87.0	0.3	18.00	39.0	439.5
Percentile 95	9.1	2.5	55.5	6.2	176.4	0.932	29.00	80.9	751.6
Percentile 97.5	18.4	2.6	61.6	6.5	199.0	1.045	41.72	94.4	998.1
Max	32.0	3.2	72.0	6.7	266.0	1.6	63.00	117.0	1263.0
Norme B1	10	1.5	100	-	100	1	50	100	400
Norme B2	-	5	500		600	5	100	500	2000

Tableau 63 : Synthèse des résultats des digestats analysés par l'AFSCA.

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
n	45	47	47	4	47	47	47	47	47
Min	0.1	0.2	3.2	2.3	4.1	0.052	2.40	2.4	43
Percentile 5	0.4	0.3	4.4		26	0.052	5.38	3.0	151
Percentile 25	0.8	0.3	7.9		39	0.056	6.53	3.8	201
Percentile 50	1.0	0.4	11.0	4.0	62	0.100	8.40	5.2	267
Percentile 75	1.4	0.5	14.0		136	0.205	12.00	6.5	512
Percentile 95	2.3	1.1	19.8		363	0.705	17.50	8.9	1201
Percentile 97.5	2.4	1.2	20.9		477	0.793	18.00	10.0	1510
Max	3.1	1.4	24.0	5.5	550	0.880	35.00	10.0	1869
Norme B1	10	1.5	100	-	100	1	50	100	400
Norme B2	-	5	500		600	5	100	500	2000

Tableau 64 : Synthèse des substrats de cultures analysés par l'AFSCA.

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
n	18	59	20.0	14.0	57.0	57	55	58	55
Min	0.4	0.2	2.1	1.3	4.0	0.017	1.10	2	8.2
Percentile 5	0.6	0.2	2.2	1.5	4.7	0.026	1.52	2.4	12.2
Percentile 25	0.8	0.2	4.1	2.6	9.9	0.031	2.30	3.7	18.0
Percentile 50	1.0	0.3	5.4	3.2	13.0	0.036	3.90	5.0	27.0
Percentile 75	2.4	0.5	7.8	3.7	15.5	0.050	6.90	10.3	45.0
Percentile 95	3.6	0.7	12.0	4.4	22.6	0.155	9.48	25.0	146.2
Percentile 97.5	3.6	0.7	12.0	4.5	27.3	0.198	11.28	25.7	150.8
Max	3.6	0.7	12.0	4.6	38.0	0.310	27.00	31.0	152.0
Norme B1	10.0	1.5	100.0	-	100.0	1.000	50.00	100.0	400.0

Annexe 6 : Synthèse de la base de données de (Hoyer, 2013)

Ce type de bases de données permettrait de cibler en fonction de la provenance des engrais les ETMs à surveiller. Ces données proviennent de publications diverses. Les données seront présentes dans le DVD-ROM du projet. Les données pour le cadmium montrent une très forte variabilité avec des concentrations très hautes dans les phosphates Sénégalais et Togolais. Les phosphates russes, Hongrois, égyptien, certains de Chine et d'Afrique du sud contiennent très peu de cadmium. Ce ne sont pas des phosphates d'origine sédimentaires. Les engrais NP, attaqués à l'acide nitrique semble enrichir les engrais en cadmium.

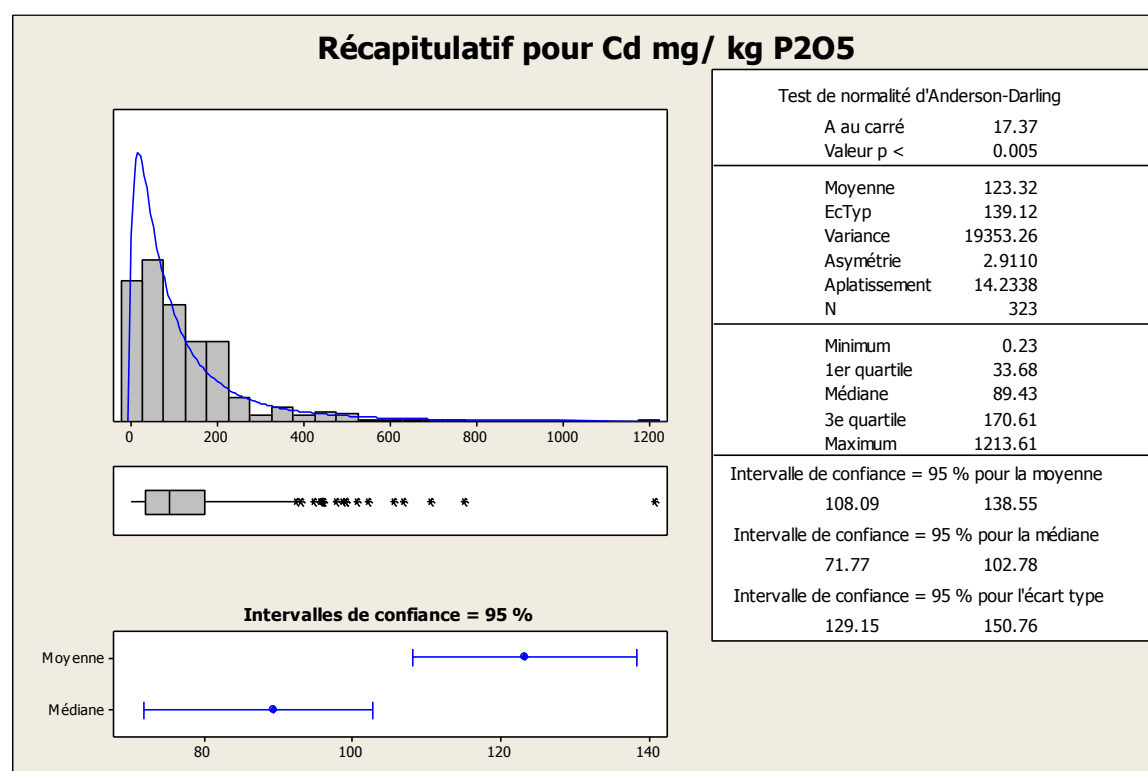


Figure 81 : résumé statistique des données en cadmium dans les phosphates.

Les phosphates hongrois sont très riches en cuivre. Les phosphates d'Arabie Saoudite, du Maroc et de Syrie sont très riches en chrome.

Délivrable 2 : Étude de faisabilité de l'intégration la sensibilité au ruissellement et à l'érosion à l'indice de vulnérabilité.

1. Introduction

Les éléments traces métalliques ont la faculté d'être mobilisés par les flux d'eau et de sédiments (Figure 82). La première partie de ce livrable va s'atteler aux transferts horizontaux par ruissellement et érosion. La seconde partie évalue les transferts verticaux et les risques sur les eaux souterraines. Le premier livrable avait mis au point un indicateur environnemental lié au danger des contaminations en ETMs du système sol-plante. Nous allons juger de la pertinence de prendre en compte des paramètres supplémentaires liés à ces migrations verticales et horizontales. Nous pouvons distinguer trois compartiments, l'horizon labouré, la présence d'un ou plusieurs horizons profonds et un ou des matériaux parentaux. La roche mère et les horizons profonds peuvent enrichir l'horizon labouré en ETMs via des transferts verticaux et à l'altération des roches. Cet horizon, objet de l'étude, peut également perdre des ETMs par ruissellement et érosions, par écoulement hypodermique et par transferts verticaux. Selon la sensibilité à la battance et le travail du sol, les premiers cm du sol peuvent jouer un rôle hydrologique important.

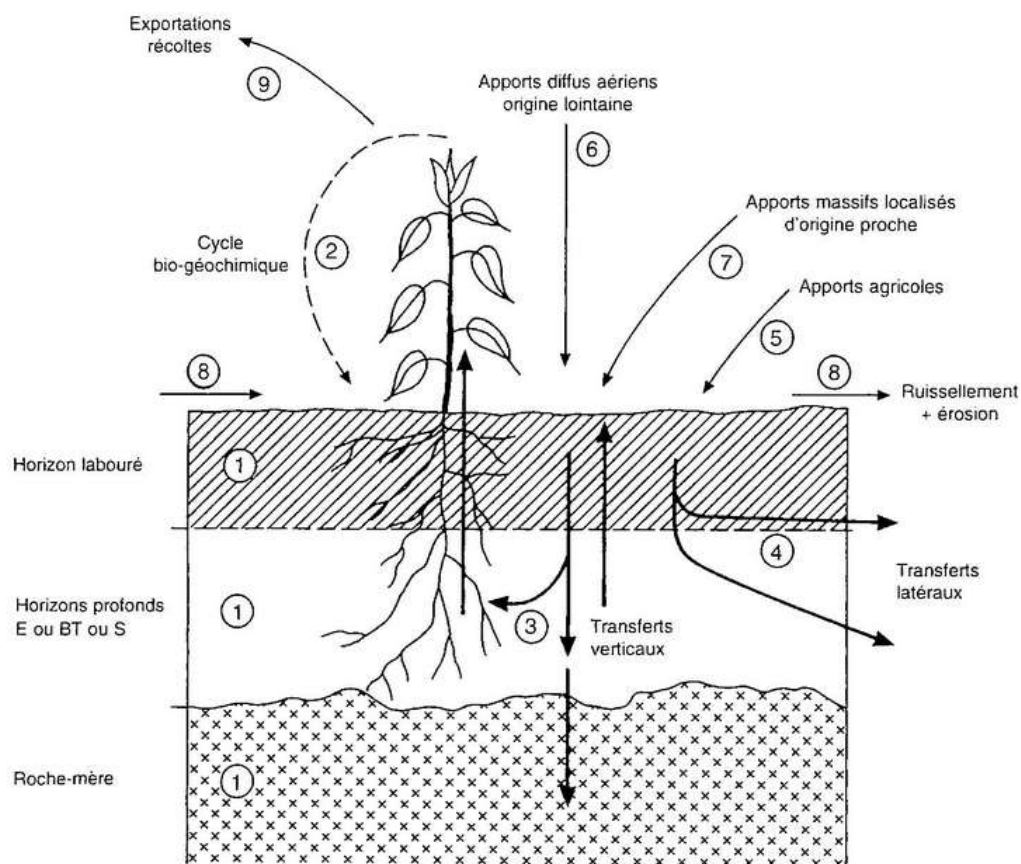


Figure 82 : Origine et processus de transferts des ETMs dans les sols dans (D. Baize, 2006)

2. Etat de la qualité des eaux de surface, des sédiments aux niveaux des ETMs principaux.

2.1. Inventaire géochimique des ressources métallifères de la Wallonie

L'auteur de ce paragraphe est le Pr. Philippe Sonnet, il décrit l'inventaire géochimique des ressources métallifères de la Wallonie qui a été réalisé par l'équipe du Pr. Henri Martin (UCL) entre 1979 et 1985. La base de données concerne 10163 échantillons prélevés le long des ruisseaux et qui ont été analysés pour 20 éléments en trace. L'échantillonnage couvre environ 80% des ruisseaux de la Wallonie. La densité moyenne de l'échantillonnage est d'un échantillon par km². Les ruisseaux dont la vallée ne s'encaissait pas dans le substratum paléozoïque n'ont pas été échantillonnés, ainsi que les zones urbaines et les abords immédiats des fleuves ou des grandes rivières. La superficie concernée par l'échantillonnage couvre 12000 km². L'étude avait pour objectif la recherche de nouveaux gîtes métallifères au sein du territoire wallon.

La méthode mise en œuvre pour l'inventaire géochimique a donc été d'analyser les concentrations en éléments traces métalliques dans des matériaux de surface afin de détecter et de cartographier les auréoles de dispersion (les anomalies géochimiques) et de mettre ainsi en évidence la présence probable d'un gîte métallifère en profondeur. Pour cela, il a été décidé d'échantillonner les matériaux de surface que l'on pensait être le plus apte à collecter les éléments traces métalliques. Le choix s'est porté sur les sédiments présents le long des cours d'eau (alluvions, colluvions et berges). L'échantillonnage a donc systématiquement recherché les matériaux pour lesquels il y avait des raisons de penser qu'un processus naturel avait pu entraîner une concentration des métaux présents dans le bassin versant. Chaque ruisseau drainant un bassin versant, il était naturel de penser que les gîtes métallifères présents en amont dans ce bassin versant avaient pu influencer les concentrations en éléments traces métalliques dans les berges. Les mécanismes par lesquels s'exercent cette influence peuvent être les suivants :

1. Les berges sont formées d'alluvions qui sont représentatives des zones en amont du bassin et de colluvions qui sont représentatives des flancs des vallées. Les alluvions et les colluvions permettent de détecter des concentrations minérales dans la mesure où elles concentrent des minéraux peu altérables et résistants à l'usure et à la fragmentation qui seraient caractéristiques des gîtes métallifères recherchés ainsi que des minéraux argileux et des colloïdes sur lesquels les métaux se seraient adsorbés.
2. Par ailleurs, les berges constituent les points bas où sont collectées les eaux de ruissellement et d'infiltration. Ces eaux peuvent s'être chargées en métaux dans le bassin versant et venir les déposer dans les berges où elles débouchent à la surface (adsorption de métaux sur des précipitations d'hydroxydes de Fe et Mn).

Le prélèvement a généralement été effectué à la tarière pédologique, à l'intersection du bord inférieur de la berge et du lit vif, dans la zone de battement du niveau d'eau. Dans le cas de berges trop rocailleuses, le prélèvement est effectué en bordure du lit vif, dans les zones à faible courant où se déposent les particules les plus fines."

Contrairement aux normes en vigueur actuellement en Région Wallonne, les analyses chimiques de l'Inventaire Géochimique n'ont pas été obtenues par attaque des échantillons à l'eau régale (mélange 1:3 en volume HNO₃-HCl). La méthode a été l'attaque triacide (mélange d'acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique).

L'objectif de l'attaque triacide est de parvenir à mettre quasiment toutes les phases solides en solution sans qu'il subsiste de résidu (analyse totale). Elle se distingue en cela de l'attaque à l'eau régale qui laisse dans la plupart des cas un résidu solide (analyse pseudototale). Pour certains métaux, particulièrement ceux qui se trouvent au sein de minéraux résistants, les résultats d'analyses de l'Inventaire Géochimiques ne sont donc pas équivalents à ceux qui sont obtenus actuellement en Région Wallonne (Colinet, 2003). La Figure 83 illustre les résultats de l'inventaire pour le nickel, avec en arrière fond selon une échelle de couleur de bleu à rouge les concentrations médianes dans le sol.

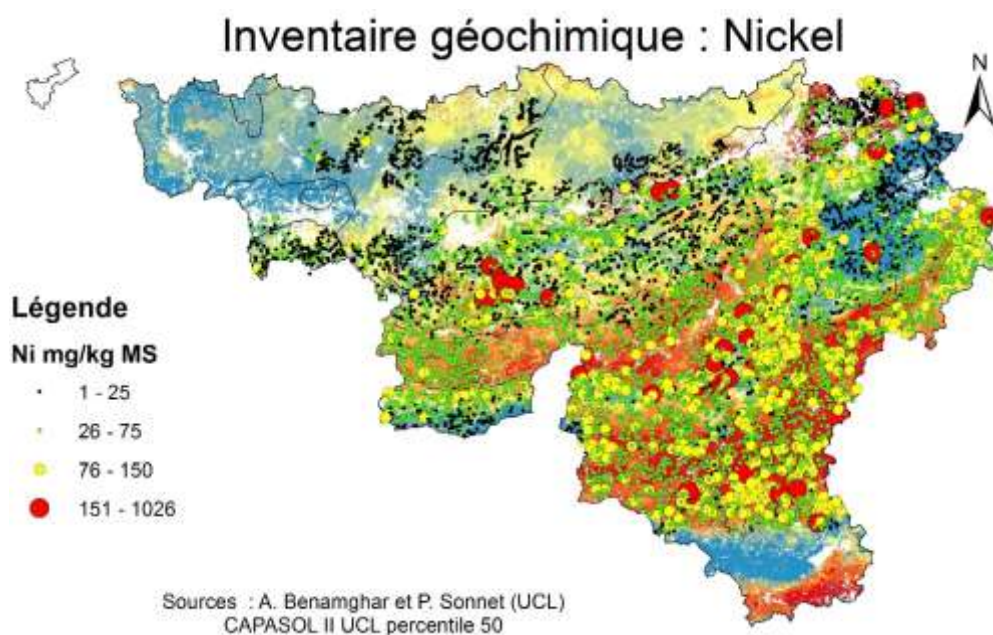


Figure 83 : Inventaire géochimique des ressources métallifères. Les concentrations élevées sont situées essentiellement au Sud du sillon Sambre-Meuse.

2.1.1. Comparaison avec les données de CAPASOL II

Pour une majorité des points (5575), il est possible de comparer les données de Capasol II (majoritairement issu de sols agricoles) et de l'inventaire. De par leurs natures, les données de l'inventaire géochimique ont eu une asymétrie très marquée. La matrice de corrélation a été calculée sur des données transformées via un logarithme népérien. Le nickel est bien corrélé entre les deux sources de données. A l'inverse il n'y a pas de relation entre le cadmium retrouvé dans l'inventaire et le cadmium des sols de Capasol.

Tableau 65 : Matrice de corrélation entre les logarithmes népériens des données de l'inventaire géochimique et les données médiane de CAPASOL II.

Matrice de corrélation	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	0.10				
Cu	-0.03	0.38			
Ni	-0.07	0.31	0.61		
Pb	0.10	0.29	0.40	0.29	
Zn	-0.03	0.29	0.45	0.13	0.36

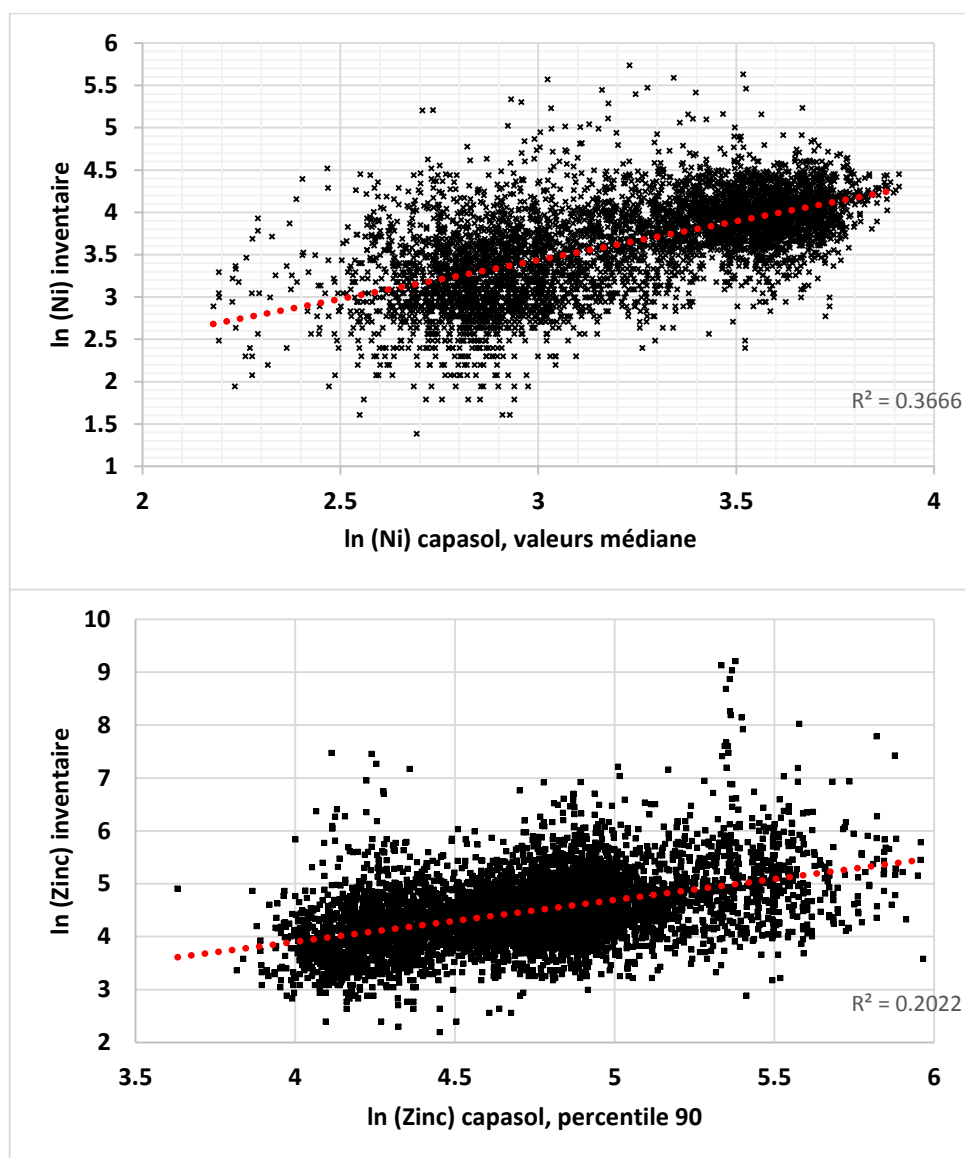


Figure 84 : Relations entre les données de Capasol et l'inventaire géochimique.

Il est intéressant de connaître les résultats de l'inventaire géochimique afin d'être conscient des anomalies d'origine géologique sur le territoire wallon.

2.1.2. Résultats de l'Inventaire géochimique

La contamination du réseau hydrographique se traduit par une association zinc-cuivre-plomb caractéristique. Celle-ci se marque également d'ailleurs par l'existence de points anomaux conjointement en ces trois éléments. Cette contamination est du reste assez limitée dans la mesure où les anomalies sont de faible amplitude et facilement repérables du fait de leur position en aval de localités. Dans un seul cas, une pollution industrielle importante est apparue. Il s'agit d'une traînée anormale en de nombreux métaux (zinc, cadmium, arsenic, molybdène, cobalt, cuivre, plomb, antimoine) observée le long de la Thyle et de son affluent le ruisseau de Gentissart entre Tilly et Court-St-Etienne, dans le Brabant wallon. Ces anomalies proviennent d'une usine de traitement de métaux située en amont. Il s'agit cependant là d'une exception, ce

qui permet de conclure que d'une part le mode de prélèvement est bien adapté et que, d'autre part, la contamination industrielle se marque assez peu dans les sédiments des ruisseaux. Cela résulte sans doute de l'action tampon des sols qui accumulent, voire même résorbent, la pollution provenant des poussières, des fumées ou des précipitations et protègent ainsi le réseau hydrographique.

En ce qui concerne les anomalies de type "minéralisations sulfurées" repérées, certaines ont fait l'objet d'un suivi par prospection détaillée dans les sols avec parfois un complément géophysique :

- Tihange (20 échantillons anomaux en Pb-Zn)
- Horion-Hozémont: 40 anomalies en Zn, parfois Pb, Cd, As ou Cu
- Hermalle-sous-Huy: une vingtaine de points anomaux en Zn et parfois Cd
- Kettenis-Raeren: 7 anomalies en Zn avec Pb, Cd
- Prayon-Trooz: 4 anomalies en Zn avec Cd, Ba et As
- Fontaine-l'Evêque: Zn-Pb-Cd-As
- Borzée (La Roche en Ardenne): Zn-Pb et parfois Cd
- Bassin de la Masblette: Zn, Pb, Ni, Cd
- Herbeumont: Zn-Pb.

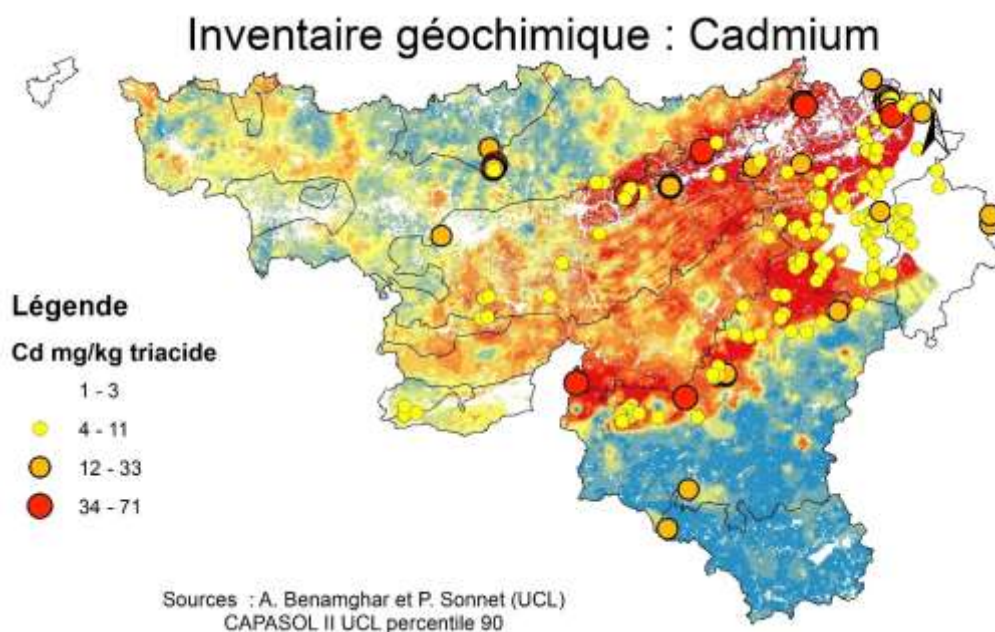


Figure 85 : Comparaison entre les teneurs élevées en cadmium dans les sédiments et les teneurs dans les sols. 96 % des sédiments ont une valeur inférieure à la limite de quantification de 1 mg/kg MS.

D'autres types d'anomalies ont été reconnus :

- en barium entre Gembloux et Fleurus, dans le Devillien du Massif de Brabant et le Salmien du Massif de Stavelot ou dans le Dévonien inférieur entre Liège et Verviers et au Sud de Chimay;

- en arsenic à la bordure des massifs cambriens de Stavelot, Serpont, Rocroi, la Croix-Scaille; elles sont probablement liées à la présence d'or au niveau de la discordance gedinnienne;
- en terres-rares (lanthane-cerium) dans le Famennien du Condroz;
- en molybdène (avec parfois cuivre) aux environs de Horrues, dans le Siegenien au sud de Ferrière (Harre) et d'Houffalize (Tavigny);
- en antimoine au sud-est de Bastogne, aux environs de Vaux-sur-Sûre et d'Anlier (Rulles).

Le cas des zones d'anciennes exploitations minières pose toujours le difficile problème de la contamination soit par le gisement lui-même, soit par les laveries et fonderies souvent proches. Ce problème a été peu abordé au cours de cette étude, car les méthodes géochimiques sont mal adaptées dans ces conditions. Dans le cas d'une laverie ou d'un teruil, il est impossible de distinguer l'anomalie d'une anomalie "naturelle" puisque les matériaux sont les mêmes.

2.2. Etat des eaux de surfaces.

La base de données AQUAPHIC reprend 12.000 cours d'eau répertoriés auxquels s'ajoutent les réserves artificielles constituées par les barrages et les petits étangs. Depuis les années 2000, c'est près de 183156 analyses concernant les principaux ETMs. Le nombre d'analyse par station et par année est souvent compris entre 6 et 13. On distingue trois types de transport des ETMs au sein des cours d'eau, le transport de fond, en solution et en suspension.

En Wallonie et selon les normes de qualités environnementales, les éléments traces métalliques ne sont que très rarement non conformes. Une note en annexe est disponible sur l'influence du nombre de données sur l'estimation du percentile 90 dans une distribution asymétrique. Ce paramètre statistique est souvent retenu pour l'évaluation de la qualité de l'eau (grille Seq-Eau). L'état des eaux de surface est décrit par la moyenne interannuelle de ce percentile 90.

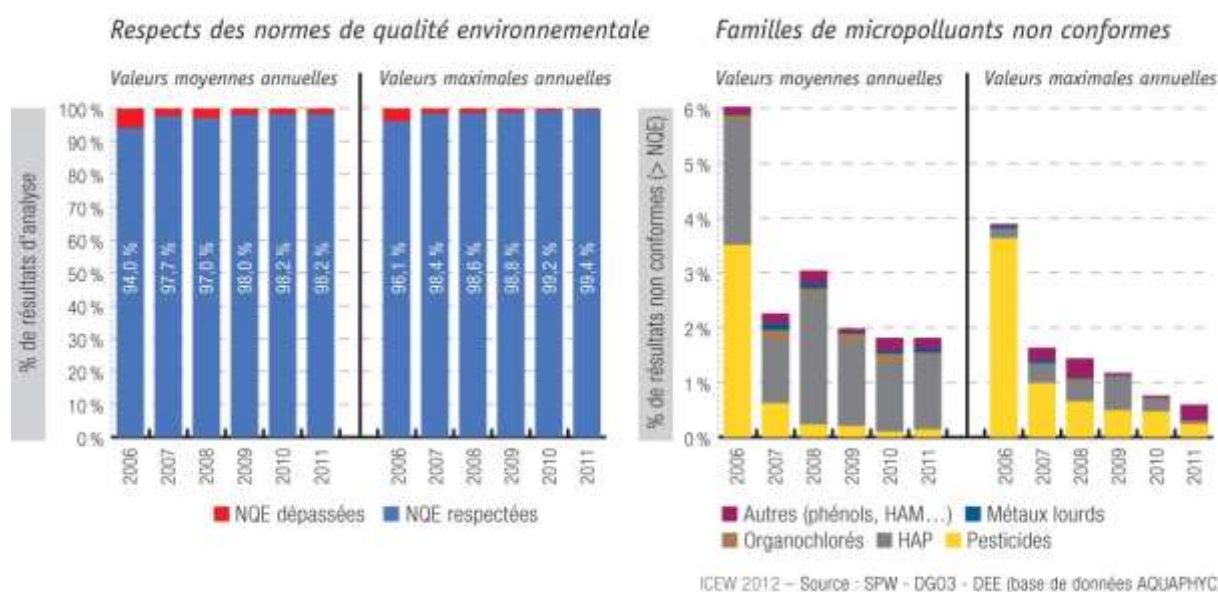


Figure 86 : Illustration du respect des normes de qualités environnementale (NQE) du tableau de bord de l'environnement 2012

L'état chimique des eaux de surface est une thématique complexe et est défini par de nombreux facteurs : qualité des sédiments, débits, matières en suspensions, qualité des eaux de ruissellement, pollutions ponctuelles, ... L'érosion hydrique des sols est la source principale de matières en suspension (MES) dans les eaux de surface. Les concentrations en MES dans l'eau dépendent fortement des débits et de leurs variations dans le temps. Le percentile 90 moyen année 2012 valait 67.2 mg/L contre 31.3 mg/L MES en 2013 par exemple. Les quantités en suspension varient également en fonction de la typologie et de l'affectation des sols du bassin hydrographique, qui déterminent leur sensibilité à l'érosion. Les concentrations en MES sont ainsi plus élevées dans les cours d'eau situés en régions limoneuse et sablo-limoneuse (Figure 87 et Figure 88). Une proportion non négligeable des matières en suspensions provient également de la remise en suspension des sédiments.

Selon le tableau de bord de l'environnement, en 2008, la présence de certains polluants dans les matières en suspensions apparaissait plus marquée dans les MES de l'Espierres à Estaimpuis, la Dendre à Ath, la Senne à Tubize, la Sambre à Pont-de-Loup, la Meuse à Visé et la Vesdre à Vaux-sous-Chèvremont.

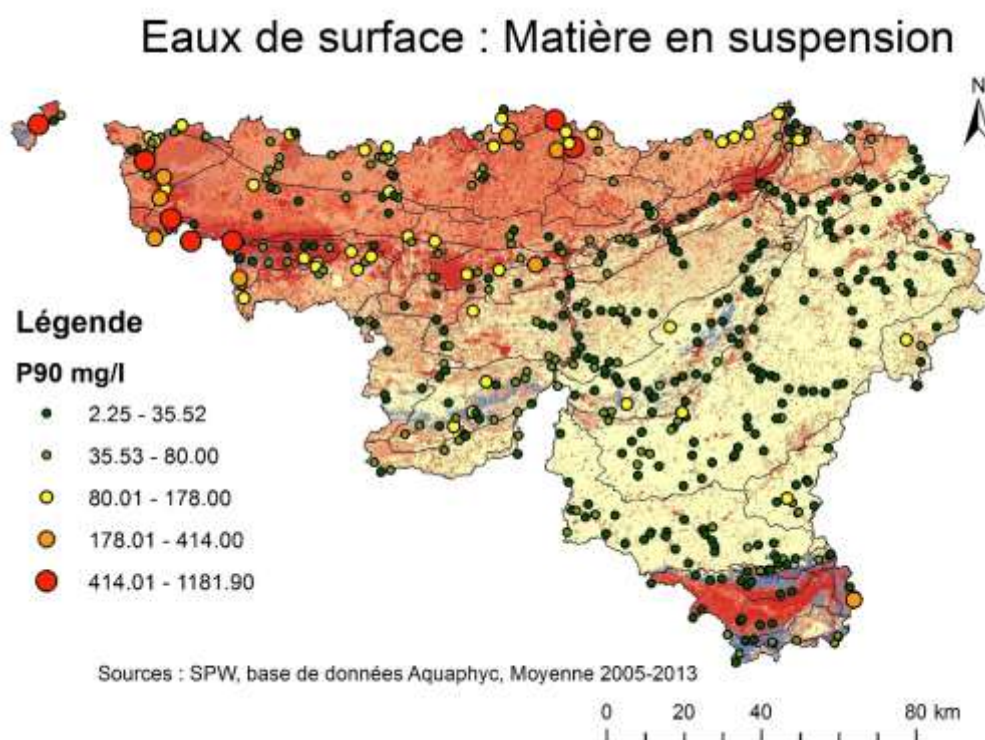


Figure 87 : Répartitions des percentiles 90 des teneurs en matières en suspension dans les eaux de surfaces sur 497 stations. Le fond correspond au facteur T de l'indice de menace (Bleu fort argileux, rouge plus sableux).

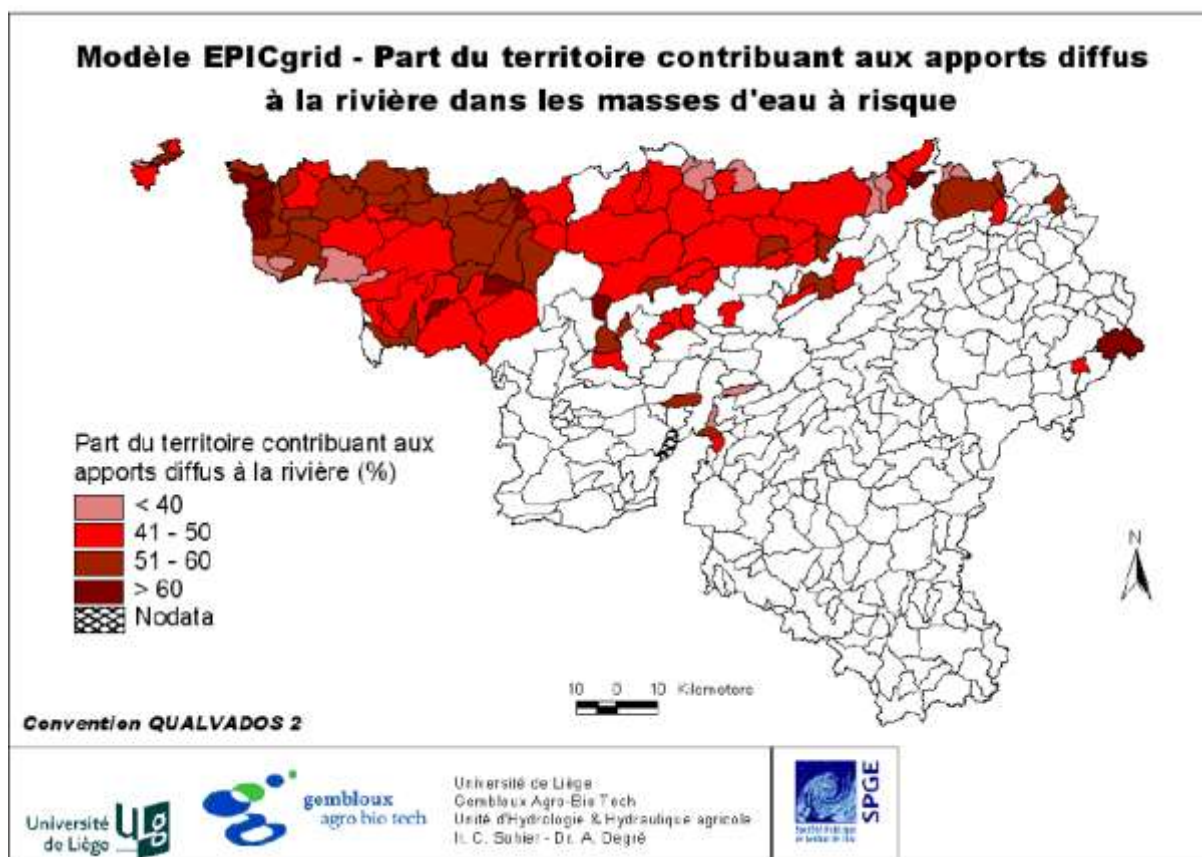


Figure 88 : Le modèle EPIC-GRID peut estimer les masses d'eau à risque où les apports de sédiments sont plus importants.

La qualité de l'eau au niveau des ETMs (Cu et Pb) est fortement dépendante de la quantité de matières en suspension. Les relations Cu-Pb et Pb-Zn étaient également fortes au niveau des sols. Le cadmium est relativement indépendant des autres paramètres. Au niveau des données de CAPASOL, on aperçoit que les concentrations en ETMs sont négativement corrélées avec les teneurs en matières en suspensions. Pour chaque station de mesure, les moyennes interannuelles des différents paramètres ont été employées. La qualité de l'eau varie fortement selon les séries chronologiques des pluies et des débits.

Tableau 66 : Matrice de corrélations entre les percentiles 90 des ETMs extractibles dans les eaux de surface et les matières en suspension (n=320)

	MES	Cu	Cr	Pb	Zn
Cu	0.622				
Cr	0.299	0.523			
Pb	0.492	0.772	0.415		
Zn	0.189	0.383	0.218	0.627	
Cd	0.064	0.185	0.142	0.297	0.336

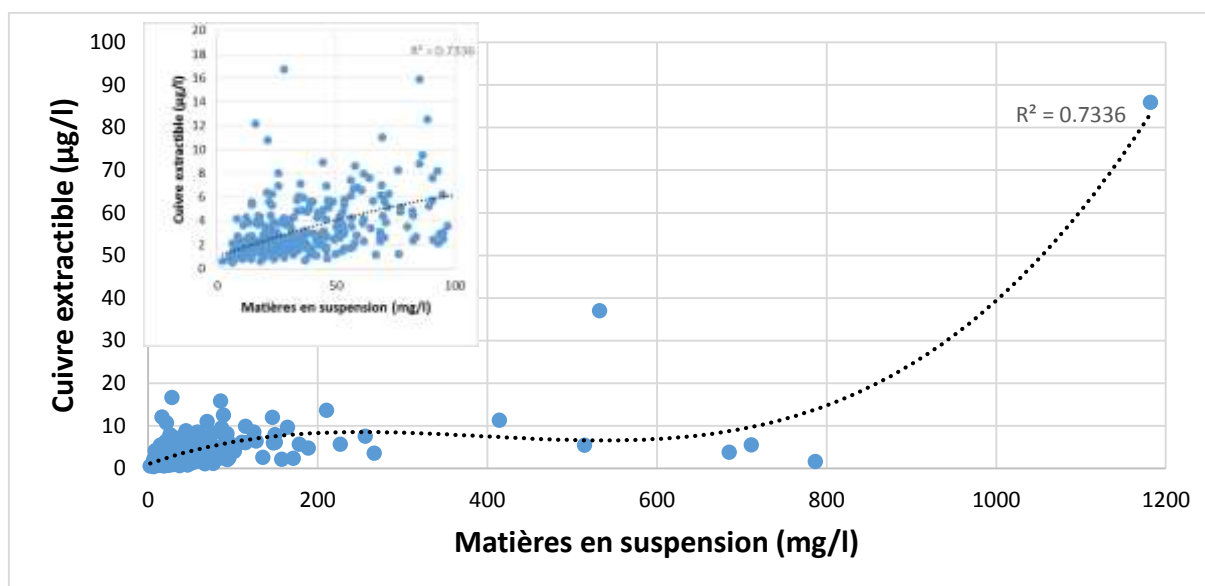


Figure 89 : Relations entre les percentiles 90 du cuivre extractible et les matières en suspension.

La Grille du logiciel SEQ-EAU donne une idée de l'importance des teneurs rencontrées dans les eaux de surface. Ce logiciel se base sur le paramètre statistique percentile 90 afin de qualifier l'état des masses d'eau. La dureté de l'eau influence la biodisponibilité des métaux. Les seuils d'aptitude sont donc croissants en fonction de la dureté de l'eau. Des normes de qualité environnementales sont d'application en Wallonie (AGW établissant des normes de qualité environnementale en vue de la protection des eaux de surface et modifiant le Livre II du Code de l'Environnement, contenant le Code de l'eau). Ces normes très similaires à l'approche SEQ-EAU n'ont pas été retenues car elles ne prennent pas en compte le zinc.

Remarque : la fraction extractible d'un métal correspond à la fraction dissoute dans l'eau à laquelle s'ajoute une partie de la fraction insoluble qui peut facilement se dissoudre dans les conditions du milieu ambiant.

Tableau 67 : Grille du logiciel français SEQ-EAU.

		Bleu (très bonne)	Vert (bonne)	Jaune (moyenne)	Orange (médiocre)
Classe d'aptitude	→				
Indice d'aptitude	→	80	60	40	20
MICROPOLLUANTS MINÉRAUX SUR EAU BRUTE					
Arsenic (µg/l)		1	10	100	270
Cadmium (µg/l)					
Dureté faible		0,001	0,01	0,1	0,37
Dureté moyenne		0,004	0,04	0,37	1,3
Dureté forte		0,009	0,09	0,85	3
Chrome total (µg/l)					
Dureté faible		0,04	0,4	3,6	70
Dureté moyenne		0,18	1,8	18	350
Dureté forte		0,36	3,6	36	700
Cuivre (µg/l)					
Dureté faible		0,017	0,17	1,7	2,5

Dureté moyenne	0,1	1	10	15
Dureté forte	0,27	2,7	27	40
Dureté faible	TH ≤ 5 °F		CaCO ₃ ≤ 50 mg/l	
Dureté moyenne	5 < TH ≤ 20 °F		50 < CaCO ₃ ≤ 200 mg/l	
Dureté forte	TH > 20 °F		CaCO ₃ > 200 mg/l	
Plomb (µg/l)				
Dureté faible	0,21	2,1	21	100
Dureté moyenne	0,52	5,2	52	250
Dureté forte	1	10	100	500
Zinc (µg/l)				
Dureté faible	0,23	2,3	23	52
Dureté moyenne	0,43	4,3	43	98
Dureté forte	1,4	14	140	330

La qualité physico-chimique des eaux de surface ne sont que localement altérés pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. Comme pour les sols, le zinc est présent à de hautes concentrations sur une proportion plus importante du territoire.

Tableau 68 : Nombre de dépassement du percentile 90 de la limite d'aptitude médiocre en fonction de la dureté de l'eau.
Uniquement les concentrations extractibles ont été prises en compte

	Nombre de percentiles 90 disponibles	Dépassement de la limite médiocre, dureté faible	Dépassement de la limite médiocre, dureté moyenne	Dépassement de la limite médiocre, dureté élevée
Cd	1117	221	51	25
Cr	1273	3	0	0
Cu	1454	874	23	3
Pb	1428	2	2	0
Zn	1427	428	148	28

La Figure 90 illustre la distribution du cadmium dans les eaux de surface. Comme cité plus haut, pour cet élément, les teneurs dans les eaux ne sont pas liées aux quantités de matières en suspension.

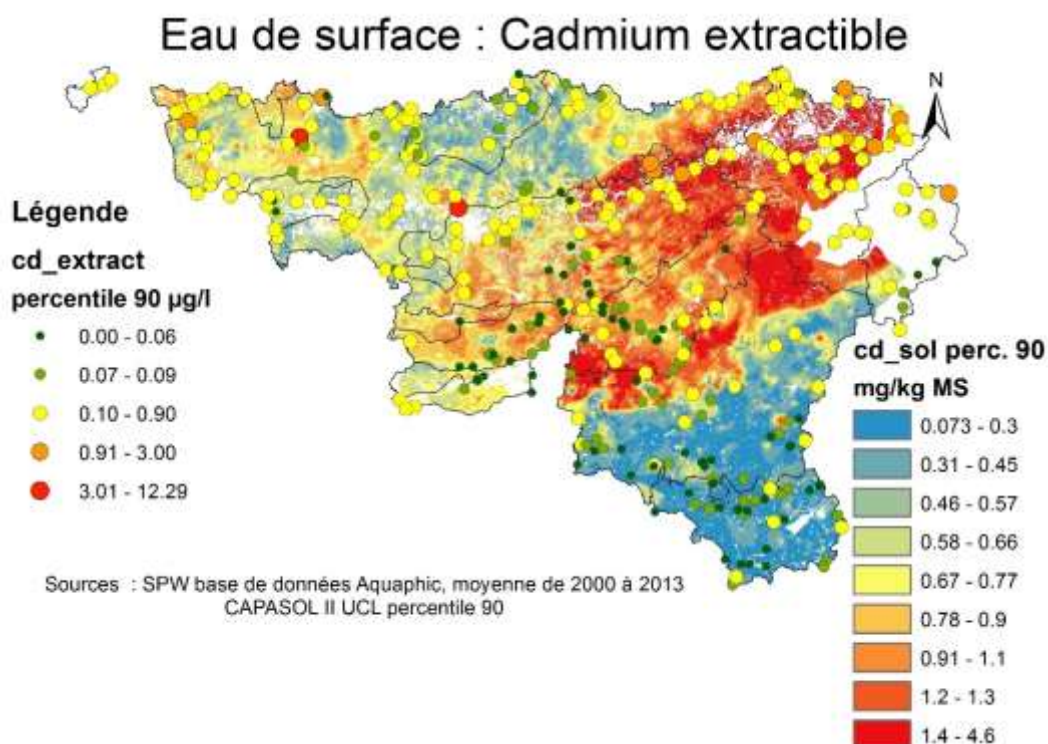


Figure 90 : Répartitions des percentiles 90 des teneurs en cadmium dans les eaux de surfaces sur 349 stations ayant un percentile supérieur à la limite de quantification.

On voit qu'en règle générale les zones ayant des teneurs dans les sols élevés ont également des eaux de surface plus riches en cadmium. Dans l'extrême Est de la région limousine, des points avec peu de cadmium dans le sol ont des concentrations élevées dans les eaux (Le Rieu du Pas à Wasme). On voit également la tendance inverse à la Houille à Fellenne, avec des teneurs élevées dans les sols, faibles dans les eaux.

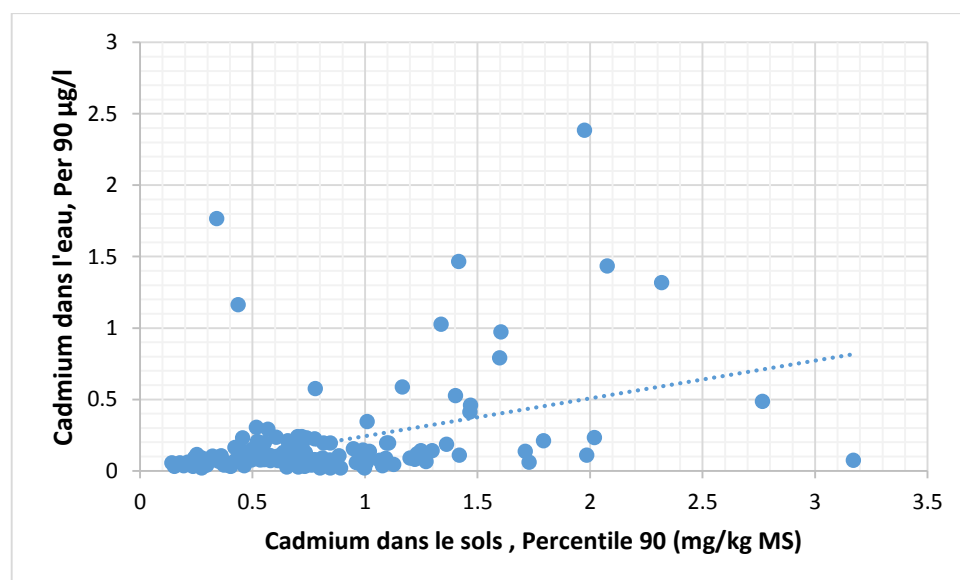


Figure 91 : Relations entre le cadmium du sol et des eaux souterraines ($\rho=0.39$, $n=148$, $p_{\text{value}}0.000$)

Le cadmium total a été mesuré jusqu'en 2010 à certains endroits. Le cadmium total montre des concentrations élevées dans la Meuse au pont de Fragnée à Liège et dans l'Escaut à Pottes.

Eaux de surface : Cadmium total

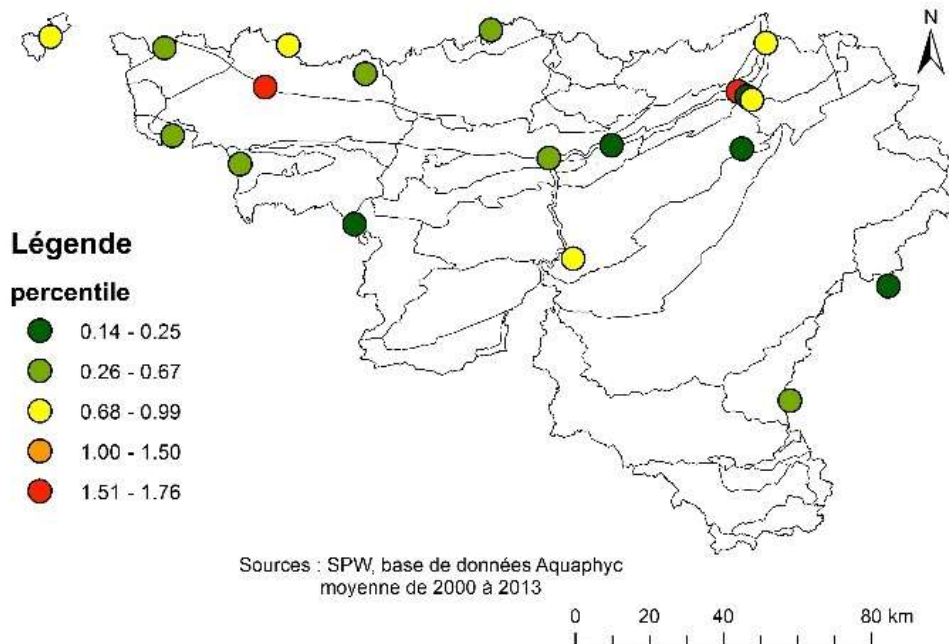


Figure 92 Le percentile 90 du cadmium total mesuré avant 2010.

Les concentrations en cadmium soluble sont essentiellement élevées à Engis et dans le bassin de la Vesdre et la Gueule. Ces zones sont également les zones riches en cadmium dans les sols (Figure 93 et Figure 94).

Eaux de surface : cadmium soluble

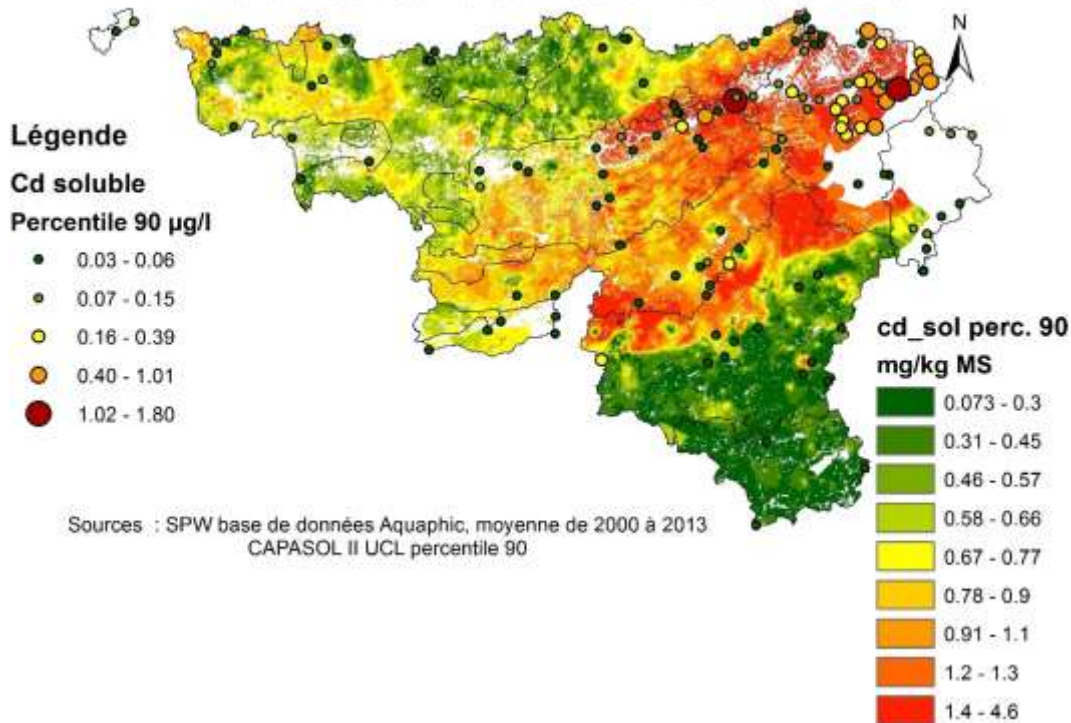


Figure 93: Les concentrations en cadmium soluble (n=140)

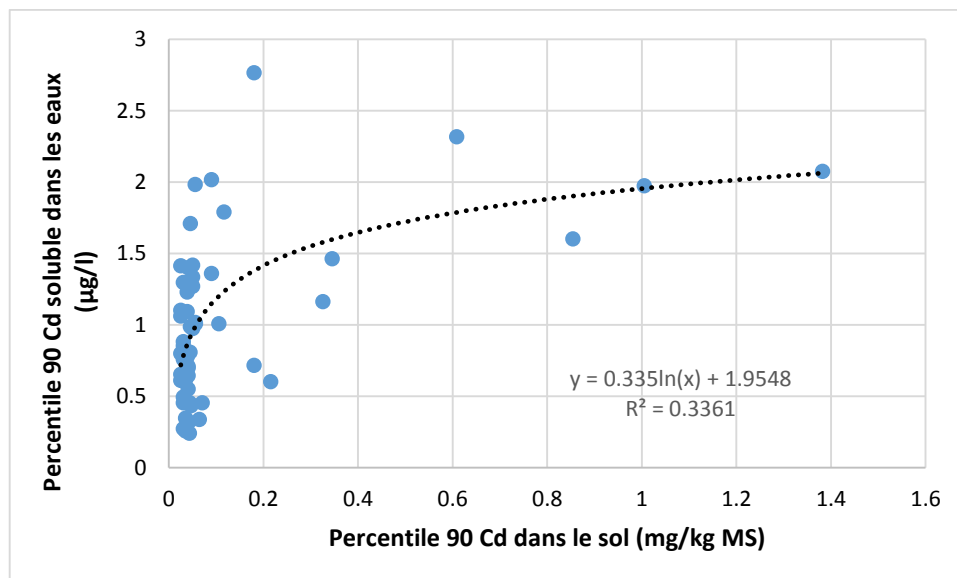


Figure 94 : Relations entre le cadmium soluble et le cadmium dans le sol.

Notons encore que pour le cadmium, les concentrations maximales peuvent être fortement supérieures au percentile 90. Les cas de concentrations maximales très élevées sont surtout observés dans la Dendre à Ath, la Meuse à Engis et à Liège, pont de Fragnée. Bien que les concentrations dans le sol sont probablement faibles dans la région d'Ath, les poussières sédimentables sont présentes en grandes quantités et riche en cadmium. Cette contamination est principalement concentrée autour des deux industries de métaux non ferreux (La Floridienne et Höganäs) présentes à Ath. Une étude de l'institut scientifique de santé publique n'a pas révélé de problème de santé publique majeure lié aux ETMs en 2009 à Ath.

La présence de chrome dans les sols était localement importante dans le Sud de la Lorraine et dans le massif ardennais. Il n'y a pas de corrélations entre les teneurs du sol et les concentrations dans les eaux. Les concentrations sont faibles dans les eaux comparées à la grille SEQ-EAU (Figure 95).

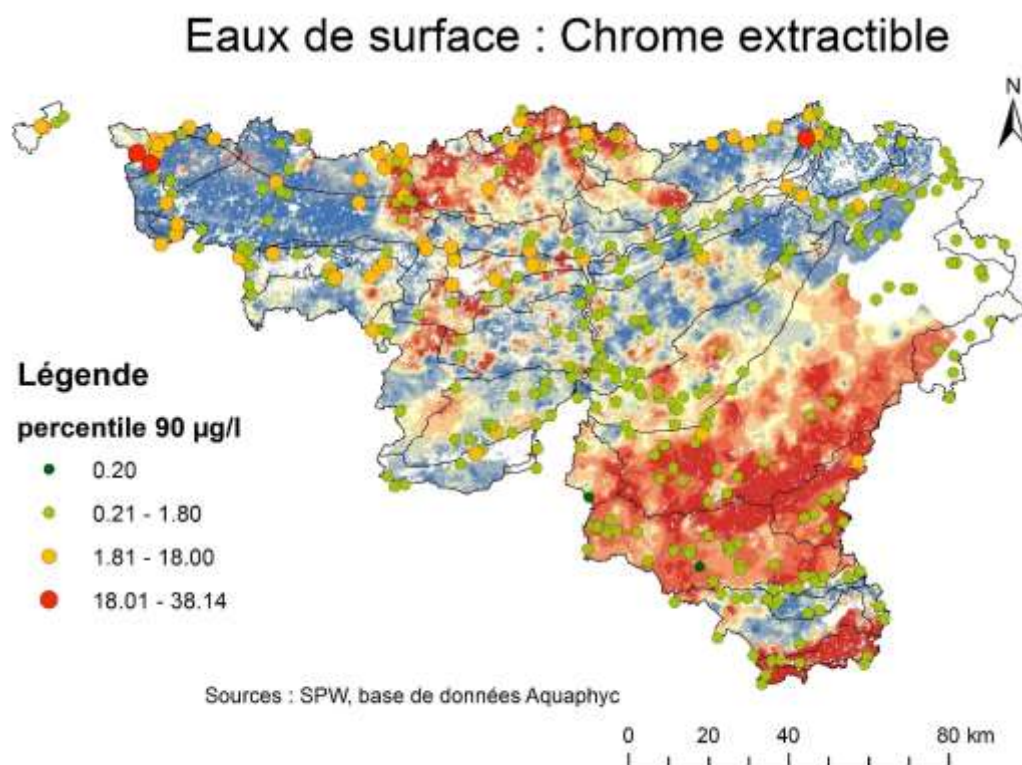


Figure 95 : Moyenne interannuelle du percentile 90 du chrome extractible dans les eaux de surfaces (353 stations de surveillance).

La concentration la plus élevée se trouve à l'extrême Ouest. Ces concentrations sont corrélées avec les matières en suspension.

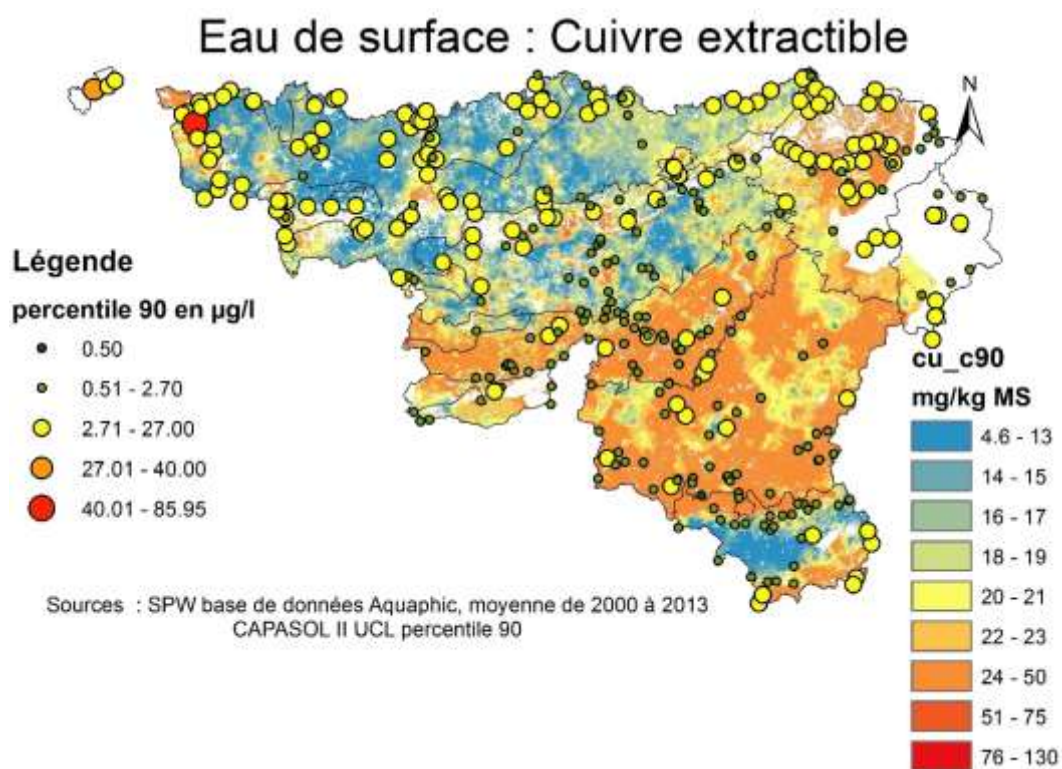


Figure 96 : Moyenne interannuelle du percentile 90 du Cuivre extractible dans les eaux de surfaces (355 stations de surveillance).

La majorité de la variabilité du cuivre est expliquée par les quantités de matières en suspension. La concentration du sol est un facteur significatif dans l'établissement d'une équation de régression multiple.

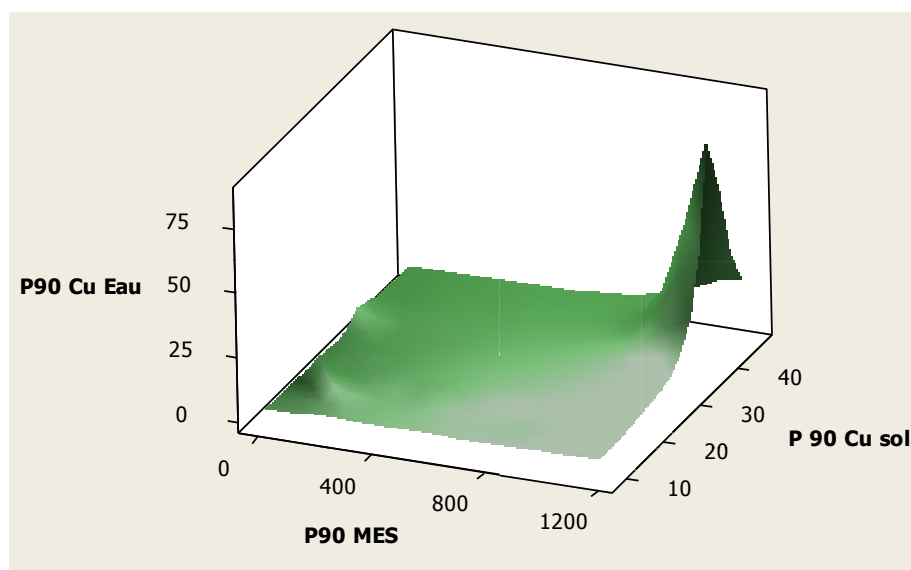


Figure 97 : Graphe surfacique du cuivre extractible.

Les sols à fortes concentrations en plomb sont dans des régions où les eaux ont une faible charge en sédiments. Citons une pollution probable de la Sambre à Mornimont en 2002 et de l'Orneau à Moustier-sur-Sambre en 2000 avec des percentiles 90 respectivement de 437 et 357 $\mu\text{g/l}$. La Gueule à Sippenaeken [région de plombière] a des concentrations médianes élevées. La Meuse à Engis est régulièrement dans les stations avec les valeurs maximales les plus hautes. Les concentrations moyennes en Pb extractibles sont positivement corrélées avec la densité de population des communes ($\rho = 0.26$ avec une p-value de 0.002).

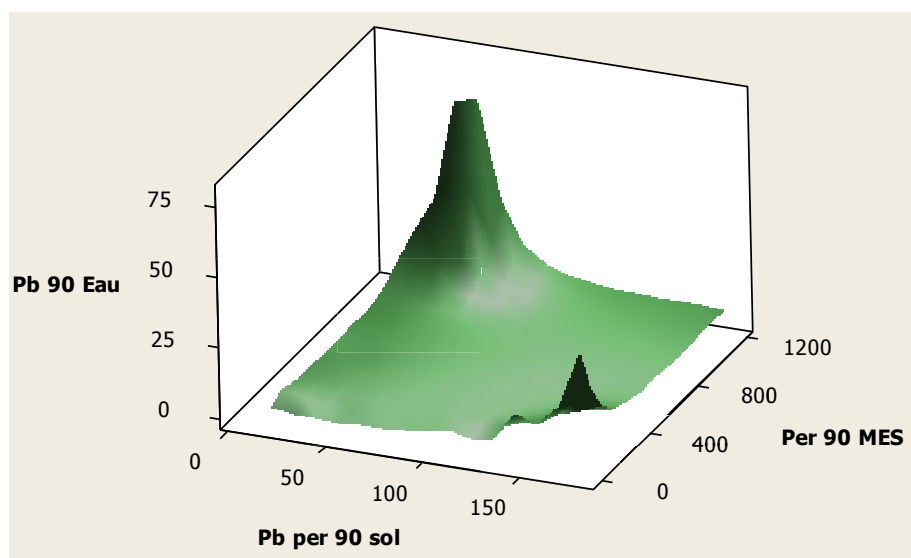


Figure 98 : Graphe surfacique du plomb extractible.

Eaux de surface : Plomb extractible

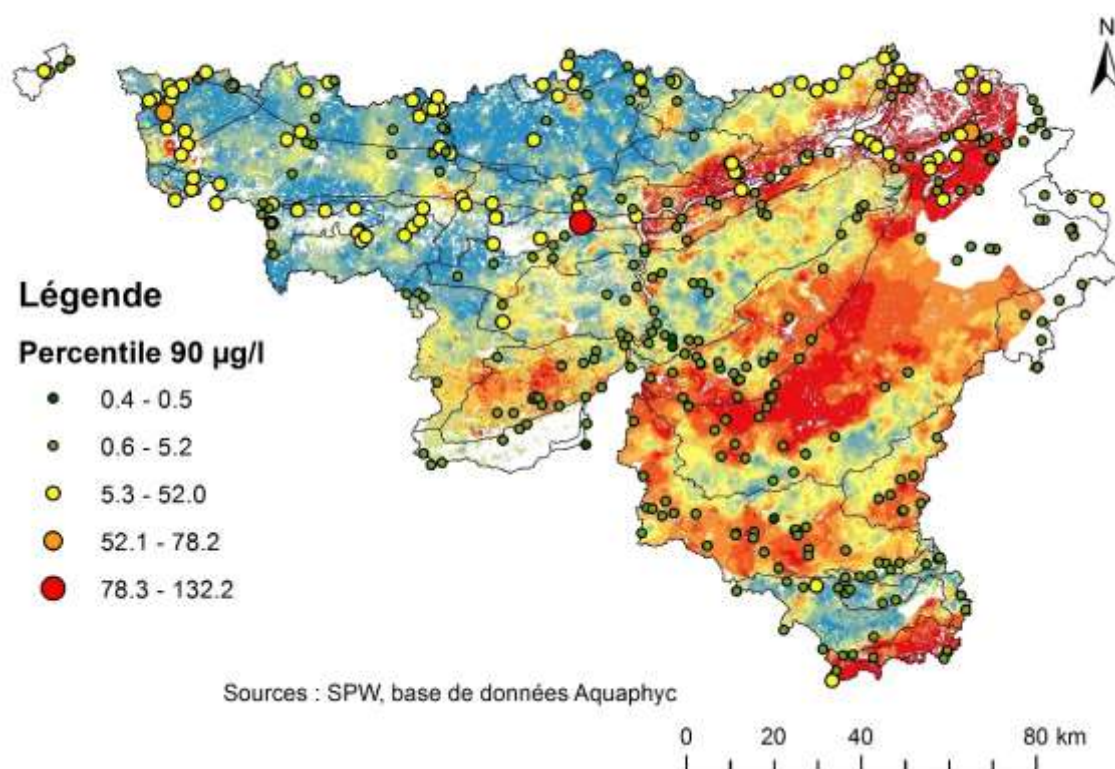


Figure 99 : Moyenne interannuelle du percentile 90 du plomb extractible dans les eaux de surfaces (353 stations de surveillance).

Eau de surface : Zinc extractible

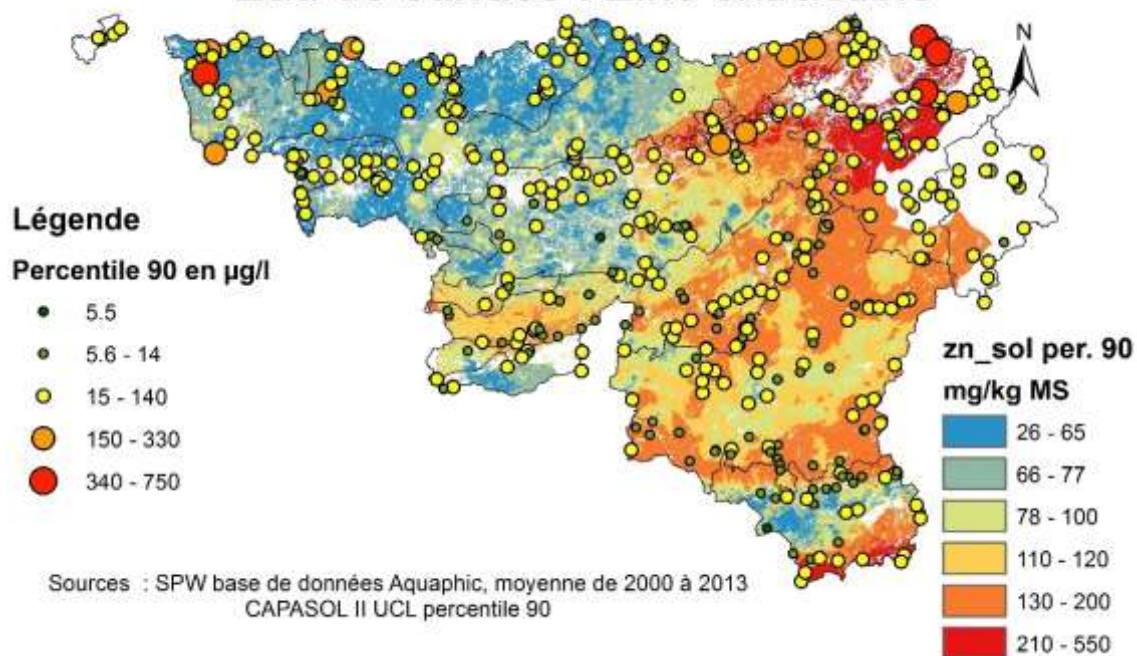


Figure 100 : Moyenne interannuelle du percentile 90 du zinc extractible dans les eaux de surfaces (430 stations de surveillance).

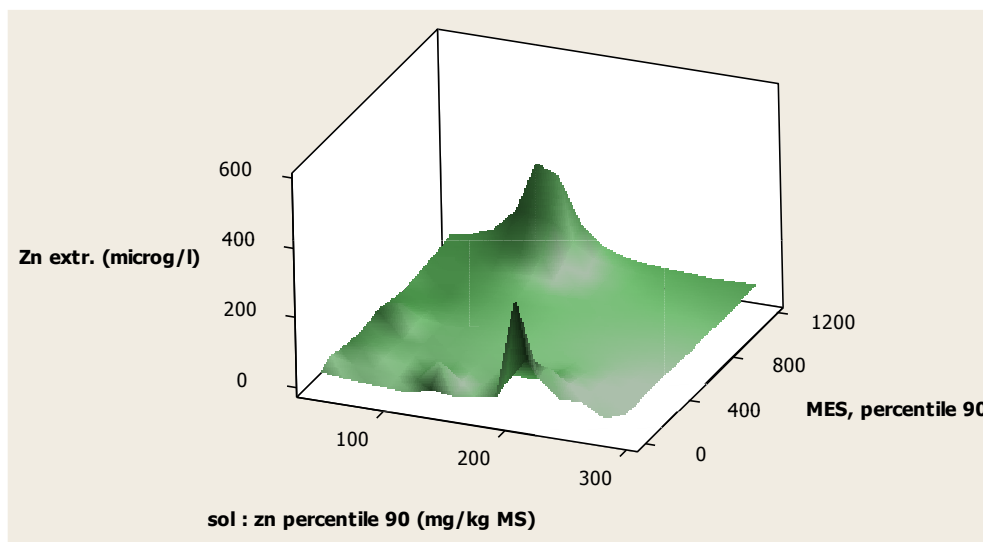


Figure 101 : Graphe surfacique du zinc extractible.

L'inventaire géochimique explique également une partie de la variabilité de la qualité de l'eau. Pour comparer ces résultats, les données de l'inventaire ont été croisées avec celle d'AQUAPHYC avec une tolérance géographique de 200 m.

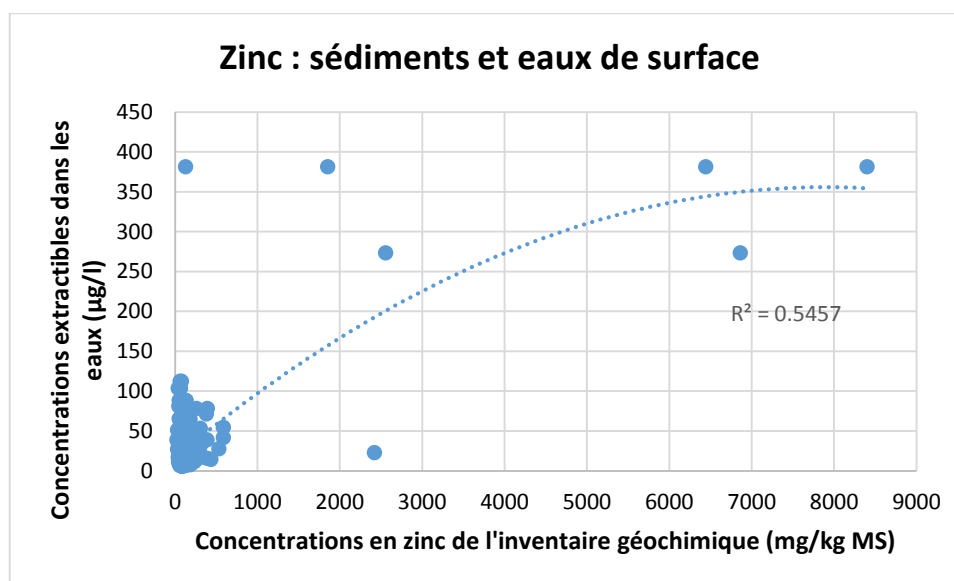


Figure 102 : Relation croissante entre le zinc triacide de l'inventaire et les concentrations dans les eaux.

Sur l'état des eaux de surface, nous pouvons conclure que :

- Tant les concentrations de l'inventaire, que les teneurs de Capasol expliquent partiellement les concentrations dans les eaux de surface. Ceci est logique car les teneurs en ETM dépendent des sédiments arrivant dans les eaux de surface, ainsi de l'équilibre qui règne entre les sédiments et les eaux de surface.

La prise en compte du débit et de la relation pluie-débit expliquerait probablement mieux les variations de la qualité des eaux.

- Les matières en suspensions sont en moyenne élevées dans des zones peu riches en ETMs, ce qui réduit l'ampleur des pollutions.
- Les concentrations des eaux de surface sont fonction des matières en suspensions (sauf Cd).

Ce qui implique que le contrôle de l'érosion est un levier pour l'amélioration des eaux de surface.

- Les pollutions au niveau des ETMs sont limitées à des endroits spécifiques. La conformité des normes des qualités environnementales est élevée.

Cette approche descriptive ne donne pas d'indication sur les mécanismes en jeu, le comportement "puits" ou "sources" des sédiments.

2.3. Érosion et ruissellement, l'importance des flux d'ETMs sur la qualité des eaux de surfaces.

Nous avons observé que les quantités de matières en suspension dans l'eau expliquent en partie les concentrations dans les eaux de surface (cfr. 1.1.2). Un contrôle de l'érosion peut donc limiter les pollutions métalliques de l'eau. Nous allons rappeler quelques notions de base sur l'érosion, ensuite quelques points clés de la littérature seront mis en évidence.

L'érosion hydrique est le processus de détachement et de transport de particules du sol par des agents érosifs. Ces agents sont les gouttes de pluie et le ruissellement de surface (Ellison, 1944). L'impact des gouttes de pluie est un facteur majeur du détachement des particules du sol et contribue sur une petite distance au transport du sol. Le ruissellement peut également arracher des particules du sol et conduit au transfert des sédiments.

L'érosion peut être définie comme inter-rigole quand elle résulte de l'arrachement et du transport des particules de sol par l'effet du ruissellement diffus de surface. Lorsque le ruissellement se concentre, l'érosion en rigole peut apparaître. Les incisions du sol peuvent être ± importantes, au-dessus de 900 cm² de section, l'érosion forme des ravines. Cette forme extrême d'érosion entraîne des modifications irréversibles du relief par le labour.

Distinguons encore deux notions, la **perte en sol**, quantité spécifiques de sédiments susceptibles de quitter la parcelle ou de se déposer en bordure de celle-ci et le **rendement en sédiment** (sediment yield) part des sédiments issus de l'érosion d'un bassin versant qui parvient à un exutoire. Cette deuxième notion est la plus pertinente afin d'évaluer le risque de transfert de pollution de sol vers les eaux de surfaces. Malheureusement cette notion est très difficile à modéliser car il est difficile de prévoir la connectivité entre les parcelles et au sein du bassin-versant (Van Rompaey A. *et al.*, 2003). Un élément du paysage comme une route peut bloquer l'avancée d'un flux de sédiment et favoriser la déposition en bordure de celle-ci. La mesure du rendement en sédiment dans un point du cours d'eau va prendre en compte les apports provenant du bassin versant ainsi que les flux de sédiments provenant de la remobilisation des sédiments du cours d'eau et de l'érosion des berges.

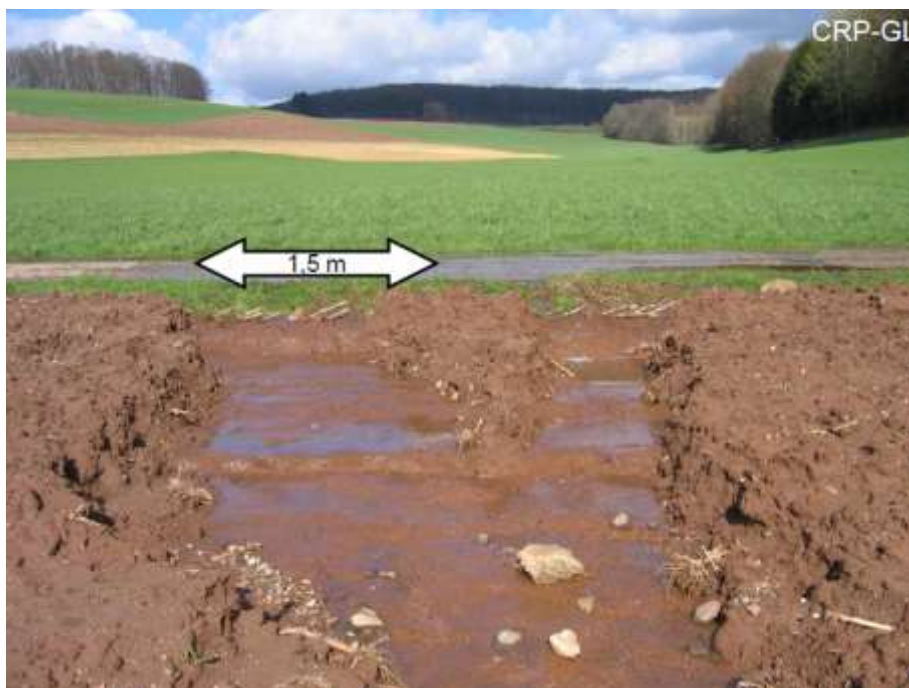


Figure 103 : Une parcelle fortement touchée par l'érosion estimée à 45 T/ha dans le bassin versant de l'Attert. Ces sédiments ne sont pas ou peu transmis à l'exutoire.

Il existe plusieurs manières de quantifier l'érosion, les mesures et les recours à des modèles. A l'échelle de travail (la région wallonne), la modélisation permet de quantifier spatialement les pertes en sol. Il faut distinguer les modèles événementiels qui calculent les pertes en terre et en eau pour un événement pluvieux défini et les modèles donnant des valeurs moyennes pluriannuelles. La région wallonne emploie le modèle Erruisol qui est un modèle basé sur la RUSLE (Revised universal soil loss equation).

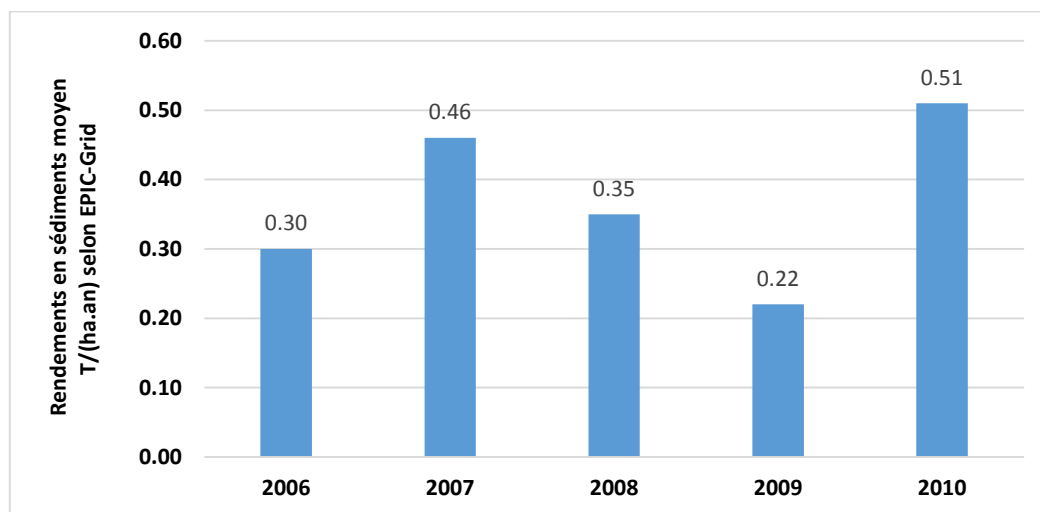


Figure 104 : Rendements en sédiment moyen selon EPIC-GRID en région Wallonne.

L'érosion engendre une série d'effets négatifs sur les parcelles agricoles à court et à long terme (Biielders, 2012) ainsi que des dégâts importants en dehors du parcellaire. Le Tableau 69 reprend l'ensemble des conséquences de l'érosion. La charge solide des eaux de ruissellement peut dépendre du volume ruisselé (Figure 105).

Tableau 69 : Conséquences de l'érosion d'après Gillijns et al. (2005)

CONSÉQUENCES SUR LES PARCELLES

à court terme	à long terme
• perte de rendement par: - entraînement des semences - perte d'engrais et de pesticides - arrachement des plants. - dépôts de sédiments recouvrant les plantes • croissance variable sur une même parcelle (Causes: profondeurs variables, redistribution des nutriments, dépôts,...) → complique le traitement des cultures • Accès et libre circulation de la parcelle entravée. (Ravine)**	• perte de la couche arable et tri granulométrique* → baisse de rendement • Affleurement possible du substrat → risque de dommage lors des opérations culturales. → faible profondeur exploitable par les racines

CONSÉQUENCES EN AVAL

à court terme	à long terme
• excédent d'eau et de boue → dommages touchant les particuliers (meubles, électroménagers, automobiles,...) → dommages aux infrastructures publiques (égouttage, routes, ...) → Recours aux pompiers, protection civile ... → stress et mécontentement chez les personnes touchées	• Equilibre sédimentaire perturbée dans les cours d'eau → problèmes de navigabilité des cours d'eau → augmentation du risque d'inondations → dragage fréquent (coûteux) • pollution des eaux de surface par sédiments et substances polluantes érodées en même temps, (Pesticides, Engrais, Matières Organiques, ETMs...) → eutrophisation et contamination des cours d'eau

* La partie superficielle du sol est la partie la plus riche, l'érosion la modifie. Un tri granulométrique peut dégrader la qualité du sol. Les particules de dimensions moyennes offrant une cohésion faible et une masse peu importante ont tendance à être préférentiellement déplacées.

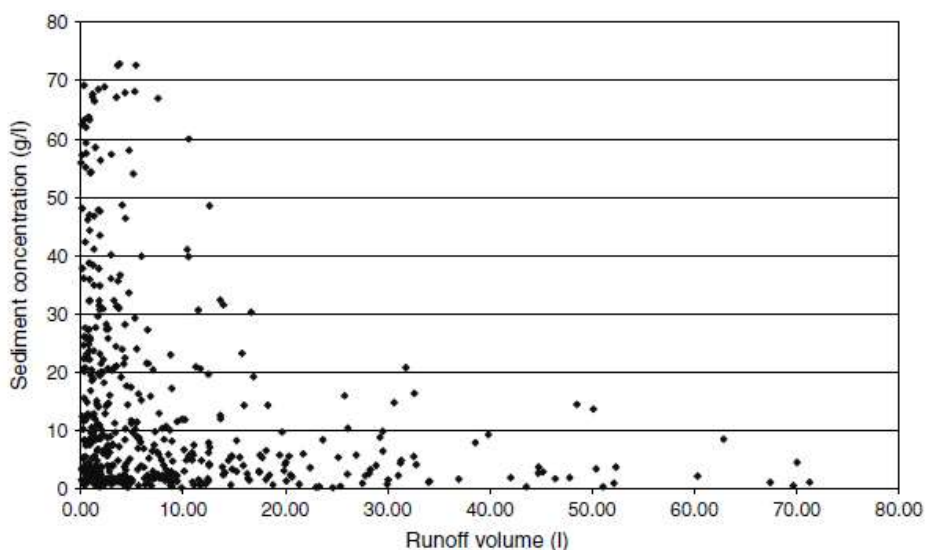


Figure 1. Sediment concentration in the flow versus runoff volume for 500 natural rainfall-runoff events at the plot scale. (Plot size ranging from 10 to 500 m²; the volumes have been normalized for an area of 20 m²)

Figure 105 : Concentrations en sédiment en fonction du volume ruisselé, de faibles pluies peuvent causer un flux de sédiment équivalent à des pluies plus importantes (Cerdan et al., 2002).

Les particules érodées sont majoritairement de dimension moyenne à fine, ces sédiments ont une surface spécifique importante qui augmente l'absorption des éléments traces métalliques.

Une expérience de référence a été réalisée à Woburn (UK) sur 8 parcelles en pente de 7-13% de 0.1 ha (Quinton & Catt, 2007). Ces parcelles ont été soumises à un monitoring de 6 années afin de mesurer le ruissellement, la perte en terre et les flux de Cr, Cu, Ni et Pb. Les concentrations en ETMs dans les sédiments étaient en moyenne 3.98 fois supérieures à la concentration du sol. La sélectivité de l'érosion était importante pour les petites pertes en terre, les concentrations étaient jusqu'à 13,5 fois plus importantes que le sol. **Au niveau de l'étude des flux d'ETM, cela peut avoir des répercussions : une faible perte en sol avec des concentrations élevées dans les particules érodées pourraient être similaire à une forte perte en sol sans sélectivité.** Cet enrichissement sous-entend que l'estimation des flux ne peut pas être un simple produit entre la concentration du sol en ETM (pseudo-total ou labile) et le rendement en sédiment.

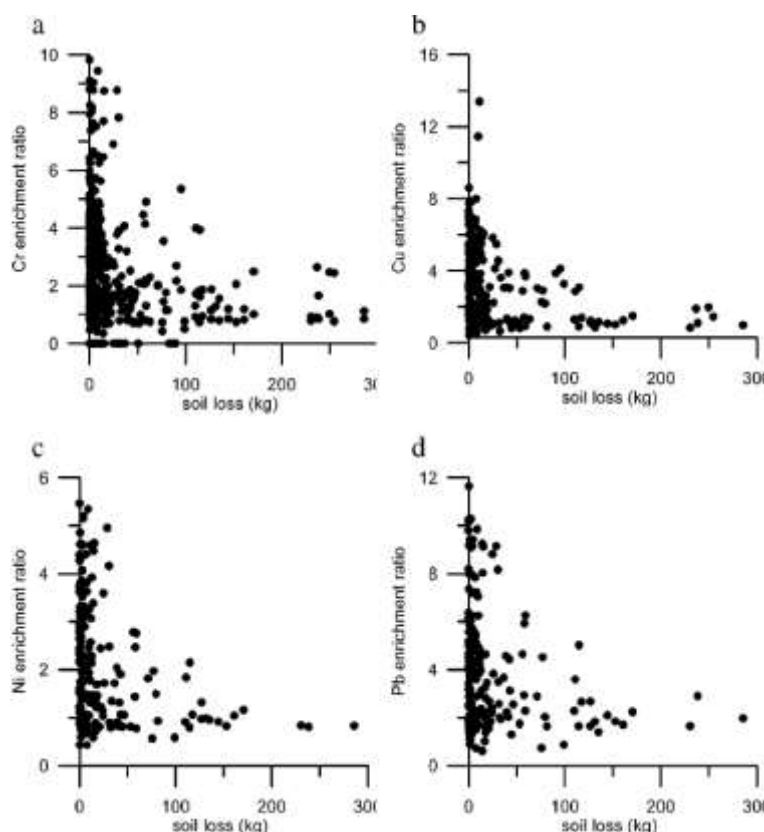


Figure 106 : Les petites pertes en terre sont plus sélectives, dès lors les concentrations dans les sédiments ont tendance à être bien plus importante pour ces événements (Quinton & Catt, 2007).

Les sédiments sont d'autant plus riches en ETMs qu'ils sont riches en matières organiques et en argiles (Figure 107).

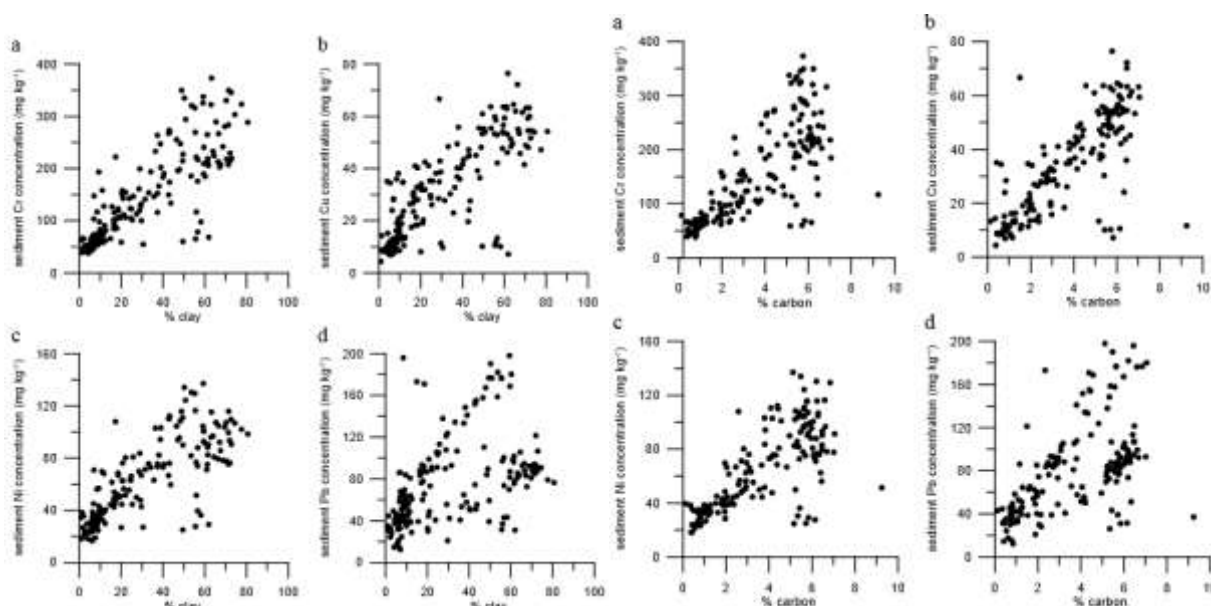


Figure 107 : Corrélations positives ($p < 0,01$) entre les teneurs en argile et en carbone organique des sédiments et de leurs concentrations en Cr, Cu, Ni, Pb dans l'expérience de Quinton et Catt (2007).

Liénard et Colinet (2014) ont montré une certaine mobilité des ETMs par fractionnement chimique dans une toposéquence aux alentours de Sclaigneux (affectée par des retombées atmosphériques de l'industrie du zinc). Les sols et les sédiments ont été échantillonnés en privilégiant la proximité géographique (max 3m) afin de garder des propriétés similaires. Dans les sédiments également contaminés, ils ont remarqué l'absence de fraction échangeable dans les sédiments pour le cadmium et zinc. Cette fraction échangeable a probablement contaminé les eaux de surface environnantes.

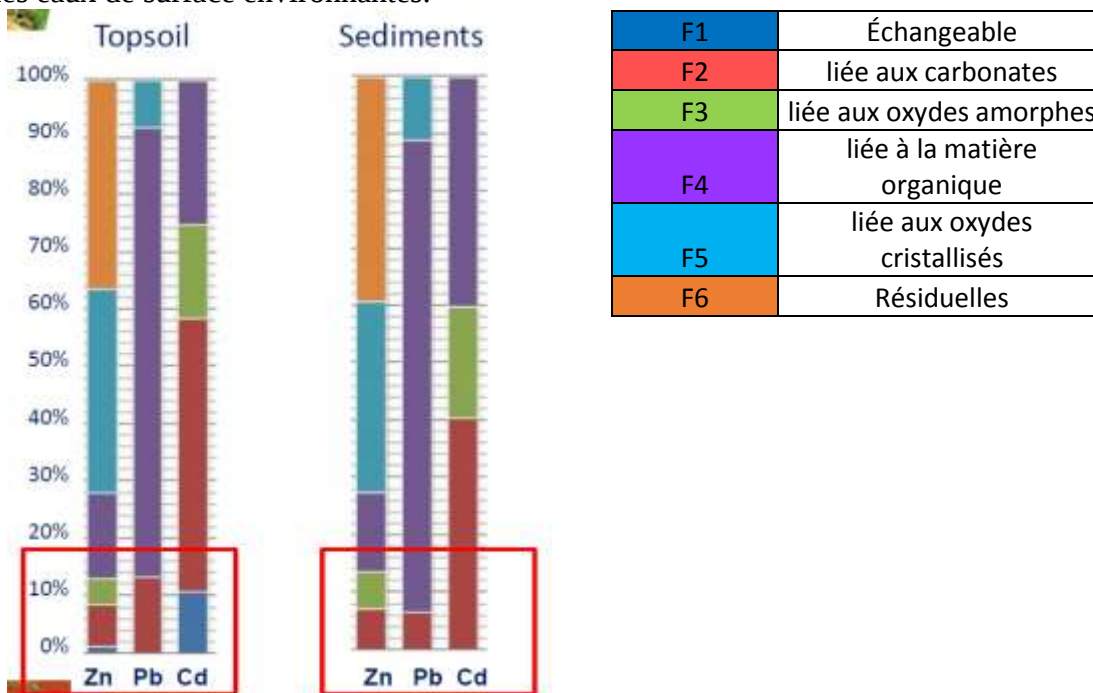


Figure 108: Comparaison du fractionnement chimique de l'horizon de labour du sol d'une toposéquence avec les sédiments correspondants (Liénard & Colinet, 2014).

Il faut être conscient que les sols, les sédiments et les eaux de surfaces ont un fractionnement chimique des ETMs différents et donc une biodisponibilité et une toxicité différente.

Les sources d'ETMs dans les eaux de surface ne sont pas uniquement agricoles et liés à l'érosion. Le ruissellement des zones urbanisées peuvent contribués à une bonne partie de la pollution. Le secteur du transport est connu pour être un grand émetteur de certains métaux. Ces émissions enrichissent le sol à proximité et se retrouvent dans les eaux de ruissellement. La Direction générale opérationnelle des Routes et des Bâtiments ne dispose pas de publications sur la thématique en question. Les ETMs ont des origines diverses (Tableau 70) qui peuvent conduire à un enrichissement du sol à proximité des voies principales (Figure 109)

Tableau 70 : Sources de pollution du secteur du transport.

ETMs	Sources
Zinc	Pneus, glissières d'autoroutes, huile et graisse
Plomb	Usure des pneus, huile de lubrification
Cuivre	Plaquette de freins, placage des métaux
Cadmium	Usures des pneus
Chrome	Plaquette de freins, enrobés
Nickel	Huile de lubrification, asphalte, enrobés

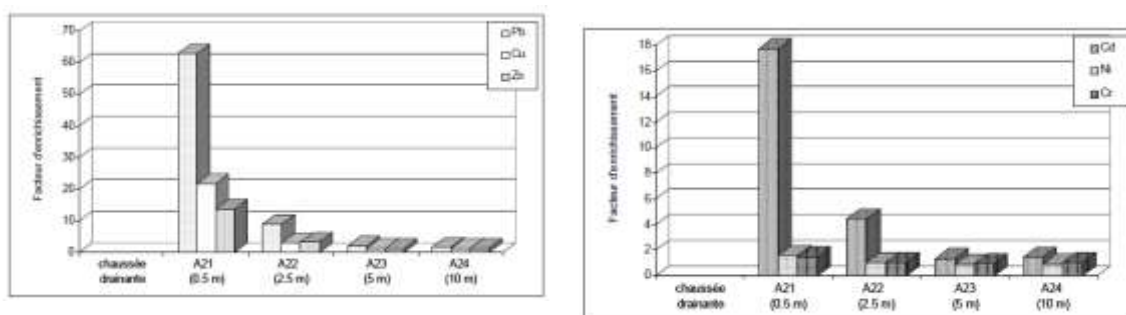


Figure 109 : Evolution des facteurs d'enrichissement avec la distance à la chaussée, en surface (RN12, côté en direction de Paris) d'après la thèse de Pagotto, 1999

En Suisse, un travail important a été réalisé sur les pollutions le long des voies de communication (Bühler *et al.*, 1992). Ce travail indique également certaines précautions à prendre au niveau des cultures le long de ces axes et l'utilisation de cette biomasse pour produire des composts. Une décroissance exponentielle des teneurs apparait rapidement avec la distance.

Tableau 71 :Dépassements des valeurs indicatives de l'Osol en fonction de la distance le long de voies de communication selon (Bühler *et al.*, 1992)

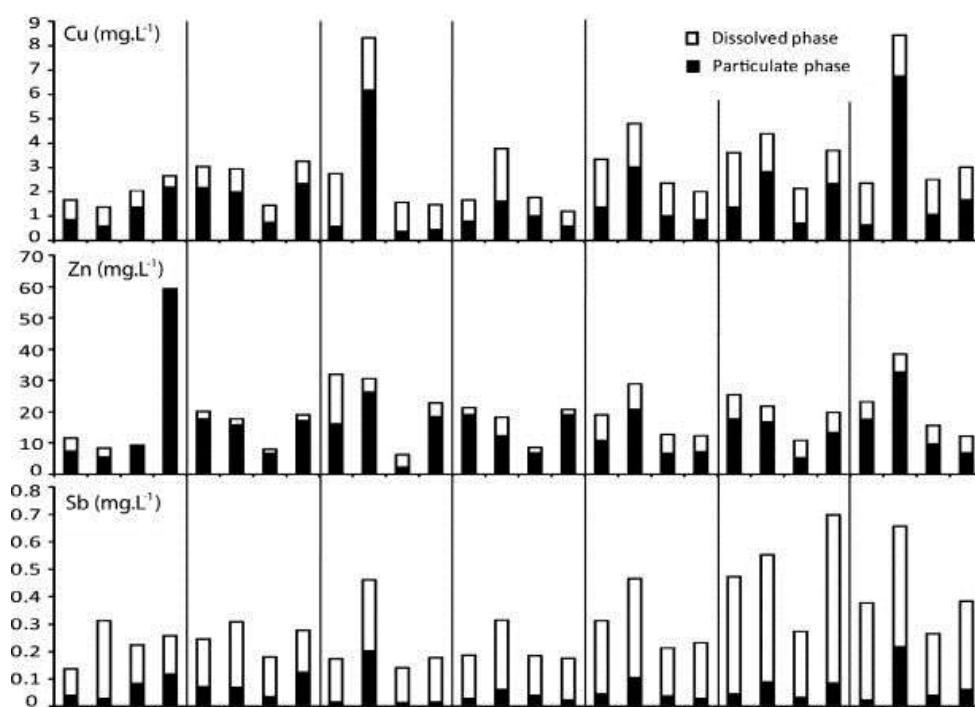
<u>Routes</u>	Dépassement des valeurs indicatives 0-20 cm		Augmentations constatées 0-5 cm
	Systématique	Ponctuels	
Cd (>0.8 ppm)	Jusqu'à 1m	Jusqu'à 6m	Jusqu'à 10 m
Pb (>50 ppm)	Jusqu'à 8 m	Jusqu'à 12 m	Jusqu'à 8 m
Zn (>200 ppm)	aucun	Jusqu'à 5 m	Jusqu'à 8 m
Cu (>40 ppm)	Pas d'augmentation significative		
<u>Lignes ferroviaires</u>			
Cu (>40 m)	Jusqu'à 7m	Jusqu'à 10 m	

L'eau ruisselant sur les toitures selon les matériaux va également s'enrichir en différents ETMs. Les tôles ondulées sont souvent galvanisées et donc riches en zinc.

Tableau 72 : Caractéristiques des eaux de toitures d'après (Quek & Förster, 1993).

Echantillons	pH	Cd $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cu $\mu\text{g.L}^{-1}$	Pb $\mu\text{g.L}^{-1}$	Zn $\mu\text{g.L}^{-1}$
Pluie	3,9	1,2-0,3	6-18	24-33	66-105
Feutre bituminé	3,8-4,6	0,2-1,1	8	36-38	95-112
Tuile	4,6-5,5	0,2-0,6	235-475	15-62	49-58
Ciment amiante	7,3-7,4	0,1-0,2	8-13	8-41	33-117
Tôle ondulée	6,5-6,8	0,8-1,7	20-32	18-58	43406-43929
Gravier	6,8-7,1	0,04-0,1	2-8	1-5	8759-9479
Toitures (Mottier, 1994)	6-7	0,3-3,5	14-200	76-2468	582-12357

Le Pape *et al.* (2012) ont étudié le comportement et la distribution spatiale (selon un gradient d'urbanisation) d'éléments traces métalliques sur la Orge en Seine Maritime. L'augmentation de la densité de la population en amont a contribué à augmenter la phase soluble d'éléments comme le Pb, Zn, Cu et Sb. Les concentrations étaient d'un facteur 10 supérieures aux concentrations habituellement rencontrées dans le bassin de la Seine. Ces chercheurs insistent sur le contrôle en parallèle des concentrations dissoutes et particulaires. Une analyse en composantes principales a permis de distinguer les limites de l'influence urbaine.



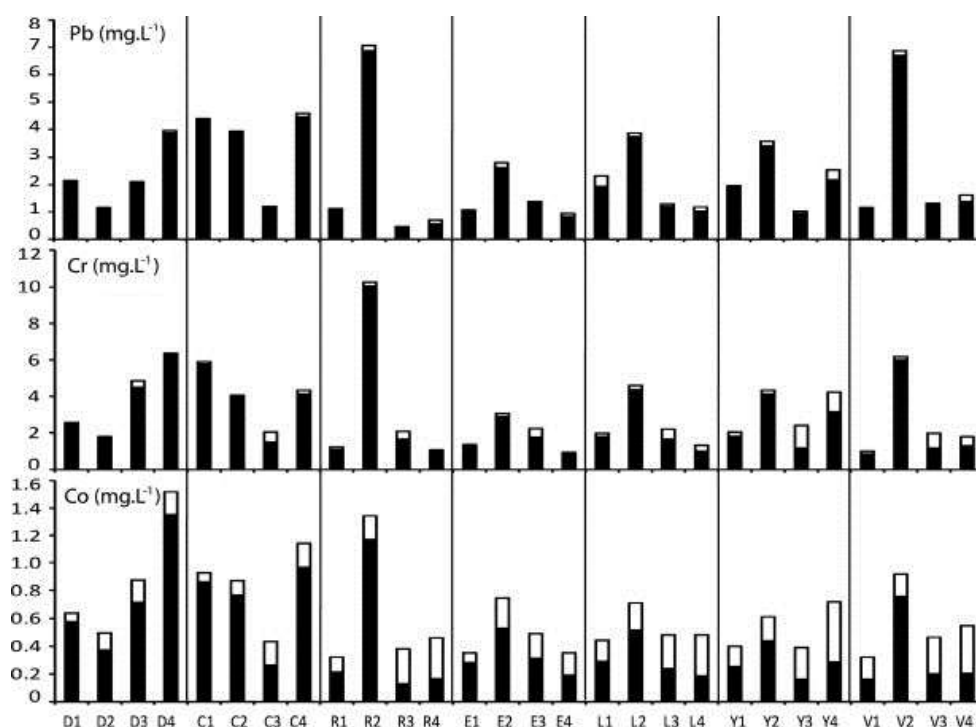


Figure 110 : Partition des ETMs entre les phases particulaires et dissoutes pour chaque campagne d'échantillonnage, représenté pour le Cu, Zn, Sb, Pb, Cr, Co exprimé en mg de métal par litre d'eau.

Les outils intégrés de gestions des flux à l'échelle du bassin versant sont peu nombreux et peu développés. Deux études ont été effectuées par AQUAPOLE et financé par INERIS sur la modélisation d'ETM dans le bassin-versant de la Meuse-Rhin et Adour-Garonne. Le modèle PEGASE a réussi à partiellement restituer les données observées (Deliège *et al.*, 2012). Les rejets industriels surtout sur le zinc doivent être sous-estimés. En effet, le modèle prédit une superposition des courbes avec ou sans rejet ponctuel.

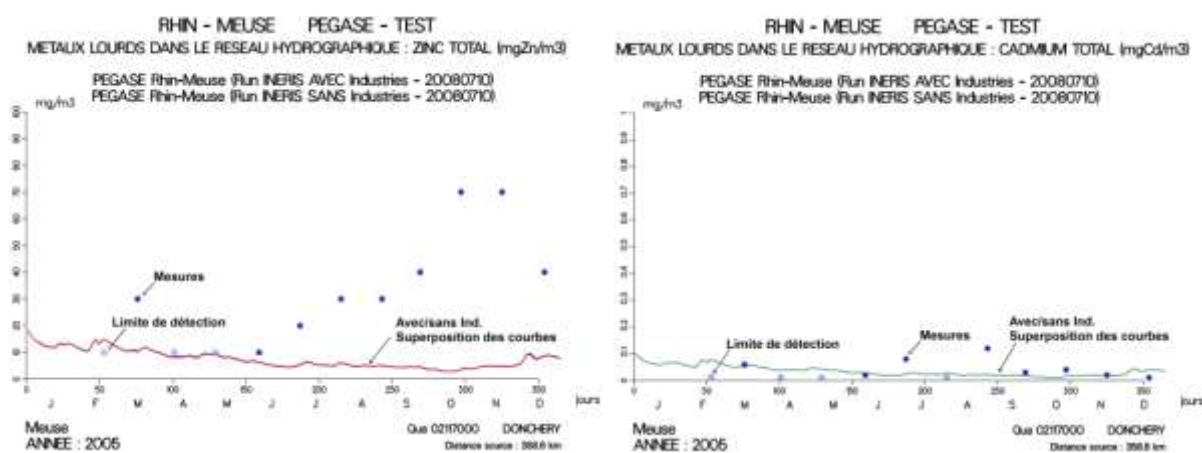


Figure 111 : concentrations calculées et mesurées en cadmium et zinc sur la Meuse à Donchéry (Fr)

2.4. Pertinence de la prise en compte de l'érosion des sols de l'indice de vulnérabilité et remarques finales

Bien que le ruissellement et l'érosion des sols agricoles soient des processus majeurs des transferts des ETMs vers les eaux de surface, les prendre en compte dans un indice de vulnérabilité n'est pas forcément nécessaire. La qualité des eaux de surfaces est détériorée par la présence d'ETMs dans de rares cas (Figure 86 : Illustration du respect des normes de qualités environnementale (NQE) du tableau de bord de l'environnement 2012). Certains points critiques doivent être surveillés avec attention, notons le cas de la Dendre à Ath qui a des concentrations importantes en ETMs dans les eaux mais peu dans les sols environnants. Les apports atmosphériques et les activités industrielles à proximité semblent expliquer ces concentrations élevées.

La prise en compte du **rendement en sédiments** (T de terre /ha arrivant à l'exutoire), des concentrations médianes en ETM de l'horizon de labour et du débit spécifique ($\text{m}^3/\text{s.km}^2$) par **sous-bassin versant** permettrait d'évaluer en première approche les zones où l'érosion peut impacter la qualité des eaux de surfaces. Néanmoins, la sélectivité du processus érosif complexifie l'étude de cette thématique. Des approches intégrées comme le modèle PEGASE ou EPIC-GRID, peuvent après des adaptations et des améliorations jugées de la vulnérabilité de certains bassin-versants.

D'autres sources ponctuelles ou diffuses contribuent aussi à la pollution des eaux de surfaces. Les émissions atmosphériques sont souvent sous des formes facilement mobilisables. Les sédiments sont parfois riches en ETMs dus à leurs géologies, un relargage de ces ETMs est possible dans certaines conditions.

Délivrable 3 : Étude de la pertinence de la prise en compte de la migration verticale des ETM et de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères

1. Généralités

Afin d'étudier la pertinence de la migration verticale des ETMs, des questions-clés doivent être posées.

- Quels sont les temps de parcours des ETMs à la surface du sol jusqu'à la nappe ? jusqu'au captage ?
- Quels sont les flux d'ETMs atteignant la nappe ?
- Quelles répercussions ont ces flux sur la qualité de l'eau souterraine ?
- Quels sont les facteurs majeurs qui influencent le temps parcours et les flux verticaux ? Peut-on les spatialiser ?

La migration verticale des ETMs est dans la plupart des situations un phénomène lent. Un sol pollué n'implique pas automatiquement la pollution de l'aquifère sous-jacent. En effet, les propriétés chimiques et physico-chimiques du/des polluant(s) ainsi que les propriétés du sol et du sous-sol : propriétés hydrogéologiques (porosité, perméabilité, milieu karstique, milieu fissuré, transmissivité), propriétés physico-chimiques (minéralogie, teneur en eau,...) et biologiques sont des facteurs déterminants dans la migration d'une pollution. Les oxy-hydroxydes d'Al, Fe et Mn ainsi que la matière organique ajoutée au sol suite à un épandage de boues peut augmenter la capacité de sorption du sol (Corey et al., 1987). La composition de la solution du sol (présence de ligands, concentrations en calcium,...) et les propriétés physico-chimiques de celle-ci ont également un rôle important.

Dans la zone non-saturée, des flux hypodermiques peuvent alimenter directement les eaux de surface. L'importance relative de ces flux peut dans certains bassins être significatif, ce qui a pour conséquence une recharge faible à négligeable pour certaines nappes souterraines (Sohier, 2011). Les macropores, les chemins préférentiels (fingering), la migration des argiles jouent un rôle difficile à prévoir. Les macropores⁴ peuvent être continus sur plusieurs mètres (Beven & Germann, 1982). La fraction de macropores dans le flux d'eau peut atteindre jusqu'à 90 % du flux total. Ce bypass peut rendre la sorption par la matrice du sol moins importante que prévue. La macroporosité ne joue pas un rôle important dans les sols sableux, moyen (entre 30-40 %) dans les sols limoneux et de 40-70 % dans les sols les plus fins (Tableau 73). L'activité biologique et la bioturbation modifie également la distribution verticale de ces contaminants.

⁴ La définition d'un macropore n'est pas unique, il peut être défini selon son potentiel hydrique en unité de pression ou la définition de diamètre équivalent (forme non régulière) en mm.

Tableau 73 : Synthèse de résultats provenant de (Hellweg et al., 2005) montrant l'importance des macropores dans la circulation de l'eau des sols à texture fine.

Type de sol	Texture	Épaisseur	Taux d'infiltration et autres conditions d'expérience h et θ	Fraction du flux par macropores
Sol Limoneux	Composition: 8–18% sable, 47–74% limon, 18–35% Argile	50 cm	Taux d'infiltration: 0.12, 0.6, et 3 mm/min;	32–43%
	Silty-loam (USDA)	35 cm	Taux d'infiltration: 30 mm/jour	40–50%
	Limon fin (36% limon, 31% Argile)	20 cm	Taux d'infiltration: 0.03 et 0.06 mm/min pour 50 et 25 min; Succion, $h=-1000$ et -200 cm	45% à $h=-1000$ cm, 70% à $h=-200$ cm
	Sablo-limoneux (24–26% sable, 55–56% limon, 15–20% Argile)	1 m	Condition saturée	Plus de 99%
Sol argileux	Argile légère à lourde (31–44% Argile)	1 m	Très humide (surface de la nappe : 0.5–1.4 m)	41%
	Argile (surtout >50% smectites)	43 cm	Saturation du sol entre 35% et 95%	35%
	Argile très fine, mixte d'illite–montmorillonite (52–69% <2 μ m)	0.77 m (sol avec drainage)	Précipitation naturelle entre 0 et 23 mm/jour; teneur en eau du sol entre 33% et 60%	0–80% dépendant de l'humidité du sol et l'intensité des pluies
	Argile très lourde	1.8 m	Régime de précipitation naturelle (Taux d'infiltration 330 mm/an)	30–40%
	Argile très fine, mixte d'illite–montmorillonite (51–60% <2 μ m)	1.2–1.4 m (sol avec drainage)	Régime de précipitation naturelle	Grande proportion sous toutes les conditions sèches
	Argile-limoneuse (25–35% Argile) et Argile (entre 50 et 100% Argile)	20 cm	Intensité: 250 mm/jour, pression initiale : 25 kPa	64% (Argile limoneuse), 79% (Argile)

Notons que dans les champs drainés (rare en Wallonie), la dispersion dans l'environnement peut être accéléré. En Hollande, il a été observé que ± 90 % des flux d'ETM passaient par les tuyaux de drainage et seulement 10% par les eaux souterraines (Rozemeijer et al., 2010).

Tableau 74 : Surface drainée en ha en Wallonie (source DGARNE 2006)

	Surface drainée en 2006	SAU en 2006	% de la SAU drainée
Sablo-limoneuse	1990	45200	4.4
Limoneuse	23100	270000	8.56
Herbagère Liège	547	54900	1
Campine Hennuyère	103	1330	7.74
Condroz	3.1	135000	2.3
Haute Ardenne	0.04	27000	0
Herbagère Fagne	48.5	15000	0.32
Famenne	1080	63000	1.71
Ardenne	614	113000	0.54
Jurassique	153	32500	0.47
Wallonie	30.736	756930	4.06

Pour un sol moyen, le code wallon des bonnes pratiques a défini des valeurs seuils pour le sol au niveau des risques pour les eaux souterraines (Tableau 75). Ces concentrations ont été établies à partir d'un modèle analytique simplifiée du transport de contaminant. Les concentrations admissibles sont en règle générale bien plus élevées que pour les risques liés aux écosystèmes. Le cadmium avec un coefficient de partage eau-sol assez bas présente également un risque à des concentrations dans le sol faibles.

Tableau 75 : Valeurs seuils; risque pour les eaux souterraines

Valeurs seuils, usage naturel (mg/kg MS)	
Arsenic	926
Cadmium	2.7
Chrome	5543
Cuivre	362
Mercure	177
Nickel	194
Plomb	581
Zinc	721

Pour aborder cette thématique, un état de lieux a été rédigé, ensuite des expériences clés ont été décrites, finalement des outils de modélisation sont présentés.

1.1. État de lieux : Valeurs des masses d'eau souterraine du fond géochimique en comparaison des teneurs de fond du sol.

Un document appelé l'état des nappes à caractériser les valeurs de référence dans les eaux souterraines:

"Pour caractériser les valeurs extrême des ETM dans les eaux souterraines, l'approche retenue est statistique et consiste à déterminer la valeur « percentile 95 ou 90 » pour chaque masse d'eau souterraine superficielle (premier horizon aquifère rencontré) ; en raison du caractère hétérogène et changeant de la composition des eaux souterraines.

L'aquifère surexploité des Calcaires du Tournaisis (Aq06) peut localement se révéler particulièrement affecté par des minéraux en trace qui se libèrent vraisemblablement par drainage acide et dissolution de roches sulfurées. Les aquifères des craies du Pays de Herve (Aq15) et des calcaires de la Vesdre (Aq14) semblent affectés par une pollution diffuse en métaux lourds. Les craies de Mons (Aq03) sont particulièrement affectées par le sélénium, sans qu'on puisse conclure à une origine naturelle ou anthropique (passif des charbonnages). Cette étude ne permet pas de distinguer l'origine naturelle ou anthropique du fond géochimique observé."

Le rapport annuel de 2011 sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine vérifie la conformité des analyses fournis par les distributeurs (Tableau 76). La conformité est rarement mise à défaut, preuve de l'absence de pollution à l'échelle régionale. Néanmoins à une échelle plus fine, des tendances sont à surveiller.

Tableau 76 : Taux de conformité des analyses en éléments traces dans les eaux de consommation (Rouelle et al., 2011).

	Taux de conformité		
	2007	2008	2009
Arsenic	100.00%	100.00%	100.00%
Cadmium	100.00%	99.53%	99.88%
Chrome	100.00%	100.00%	100.00%
Cuivre	99.80%	99.40%	99.92%
Mercure	100.00%	100.00%	100.00%
Nickel	99.61%	99.74%	99.72%
Plomb	98.48%	98.98%	99.20%

Les limites de SEQ-ESO (systèmes d'évaluation de la qualité des eaux souterraines) permettent d'évaluer la qualité de l'eau.

Tableau 77 : Limites pour les différentes altérations selon le système SEQ-ESO

en µg/l	S1 Très bonnes	S2 Bonnes	S3 Passables	S4 Mauvaises	Ligne directrice OMS
Cadmium	0.25	1	5	20	3
Chrome	2.5	25	50	100	50
Cuivre	15	40	100	1000	2000
Nickel	10	15	20	80	70
Plomb	2.5	5	10	50	10
Zinc	90	120	200	5000	3000

Il faut être prudent par rapport à ces comparaisons sols-eaux souterraines. De nombreux facteurs rentrent en jeu dans la migration verticale. De plus, l'origine des teneurs peut provenir d'horizons plus profonds et de processus géochimiques au sein de l'aquifère. Pour le cadmium, la relation n'est pas facile à établir car peu de masses d'eau ont une teneur renseignée ($p=0.497$ entre les deux percentiles 90 et 95 avec $p=0.05$ et $n=17$ masses d'eaux). Les valeurs du percentile 90 ont été moyennées par masse d'eau. Pour le cadmium, les concentrations sont très faibles, avec 87 % des percentiles 95 des masses d'eau inférieures à 0.25 µg/l (très bonne qualité).

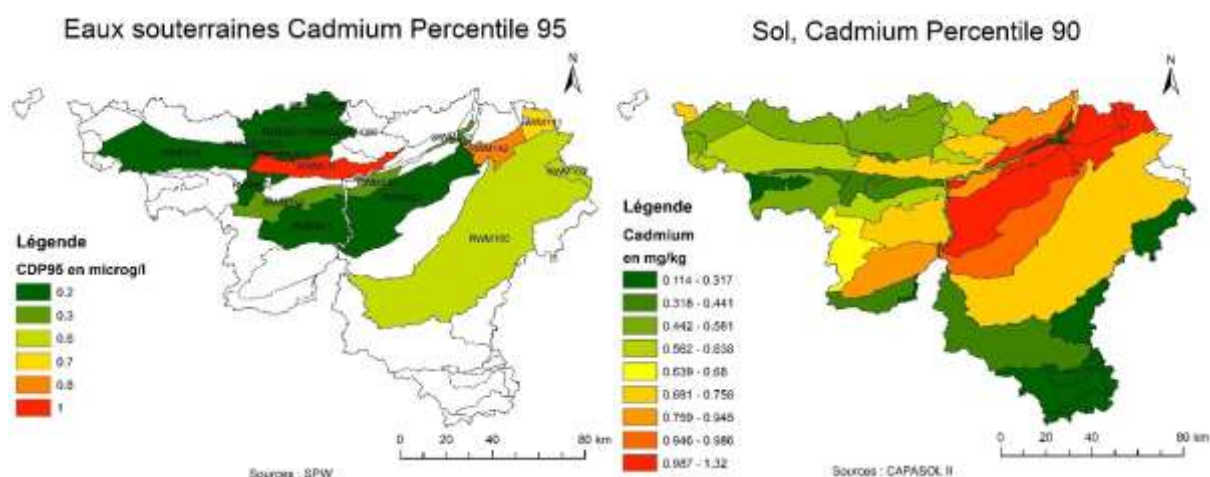


Figure 112 : Comparaison entre les teneurs en cadmium, sol et eaux souterraines.

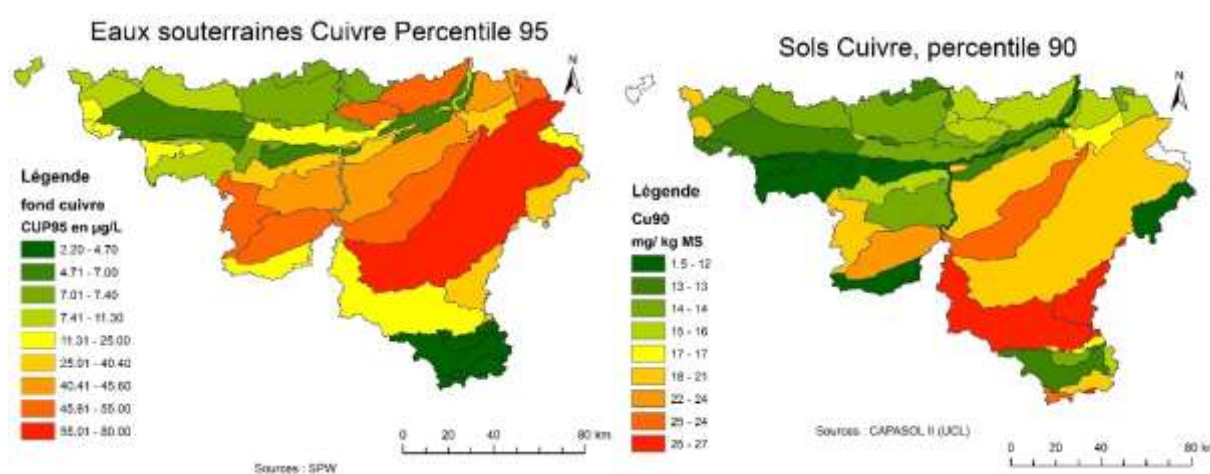


Figure 113 : Comparaison entre les teneurs en cuivre, sol et eaux souterraines.

Pour le cuivre, il y a également une faible corrélation linéaire significative ($\rho=0.3$ entre les deux percentiles 90 et 95 avec $p=0.019$ et $n= 56$ masses d'eaux). Les concentrations en médianes sont faibles et ne posent pas de problèmes.

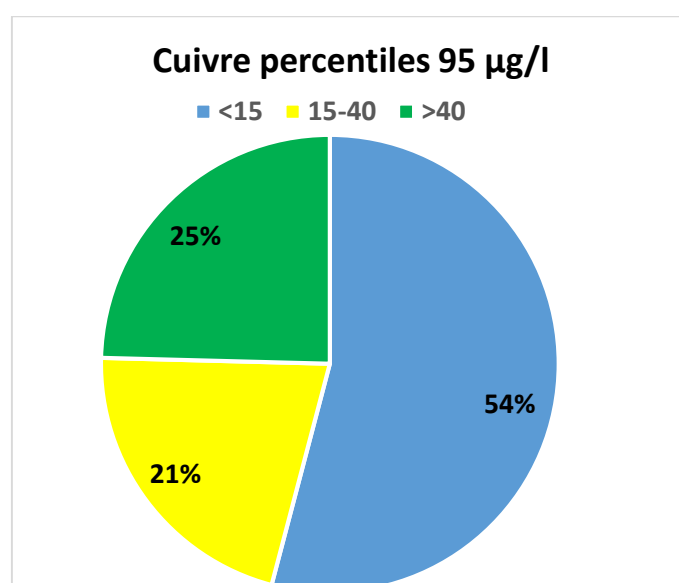


Figure 114 : Diagramme du percentile 95 selon les limites d'altérations retenues par le logiciel SEQ-ESO (Très bonnes, bonnes, passables)

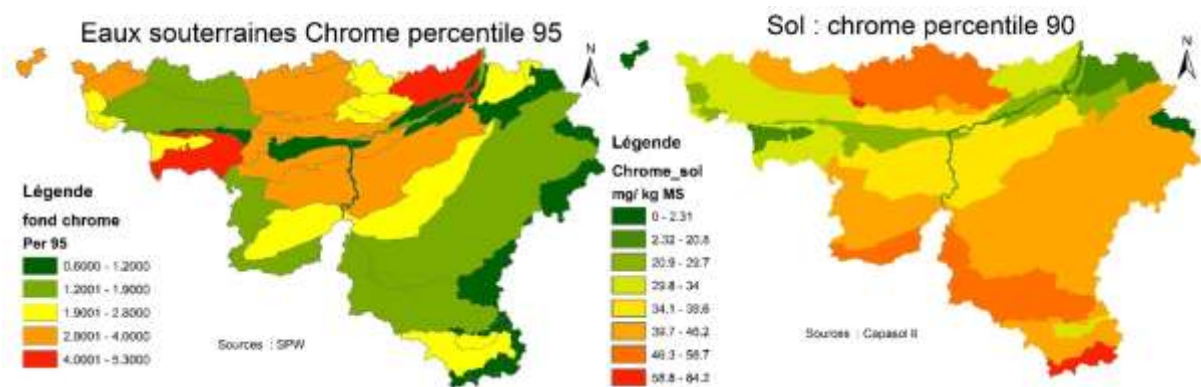


Figure 115 : Comparaison entre les teneurs en chrome, sol et eaux souterraines.

Le nickel dans les eaux souterraines n'est pas du tout corrélé avec les teneurs observées dans les sols. Pour le plomb et le zinc, le même constat est à observer. L'échelle d'observation (masse d'eau) limite certainement les relations entre les eaux souterraines et les sols. Notons que pour le zinc, 5 masses d'eau dépassent ou égalent 120 µg/l, cela indique peut-être une altération par rapport à l'état naturel mais n'est en rien dangereux pour la santé.

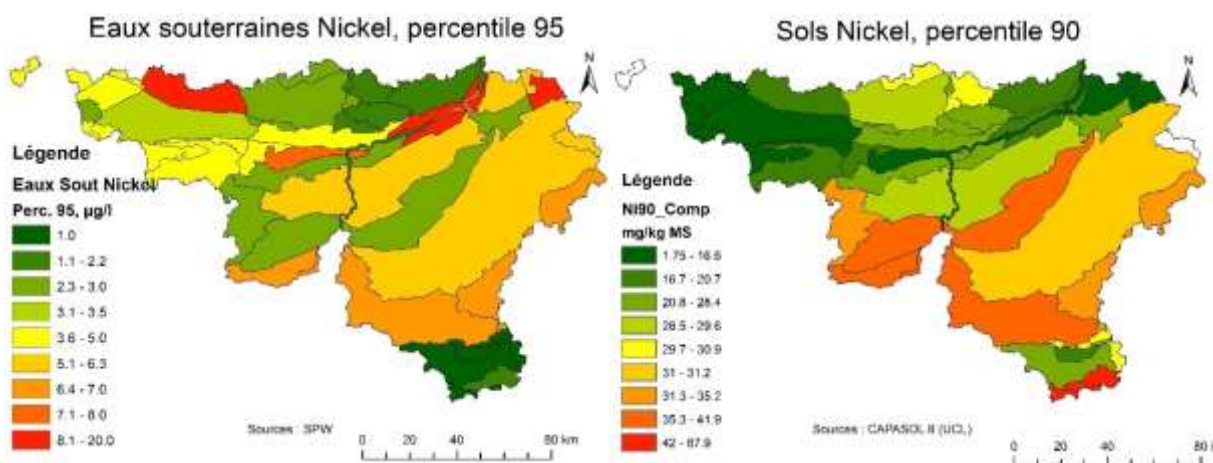


Figure 116 : Comparaison entre les teneurs en Nickel, sol et eaux souterraines.

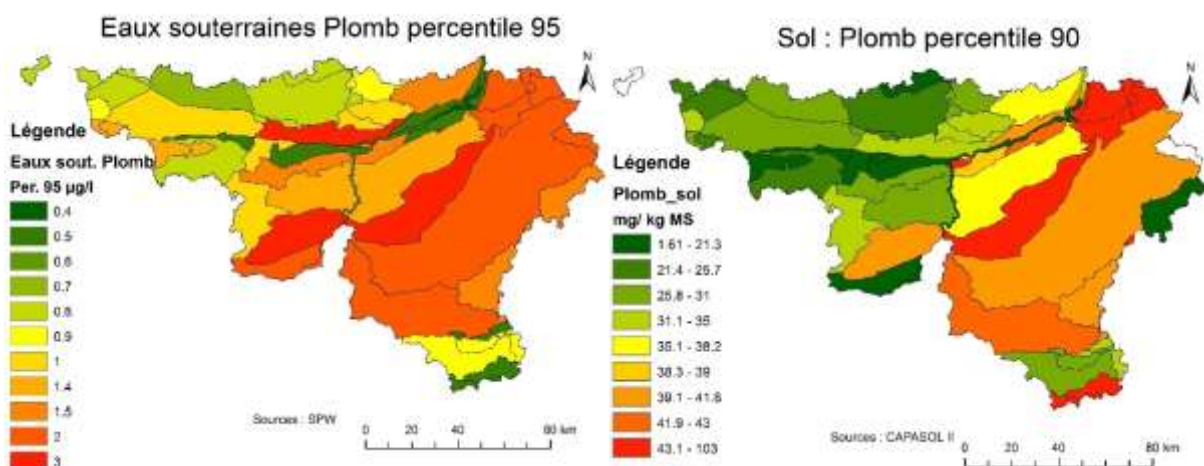
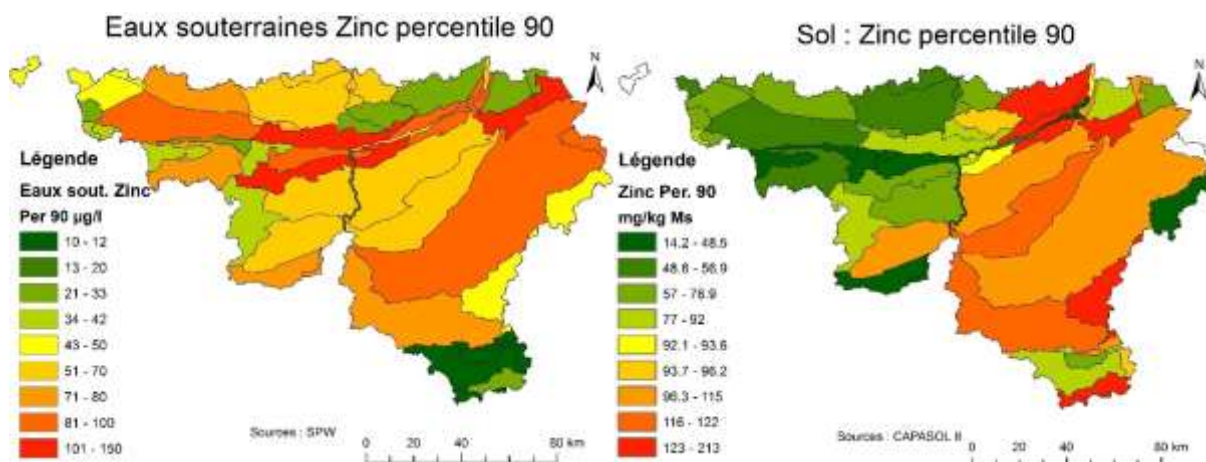


Figure 117 : Comparaison entre les teneurs en Plomb, sol et eaux souterraines.



Nous ne pouvons pas confirmer la présence de relation directe et claire entre les teneurs de l'horizon de labour et les concentrations au sein des aquifères à l'échelle étudiée. Pour ce faire, il faudrait consulter ou réaliser des études plus spécifiques à l'échelle des pompages problématiques. Il n'y a pas d'indications de pollutions diffuses. Le bassin de la Vesdre est à surveiller pour le zinc. Le mercure n'a pas été représenté car il est le plus souvent sous la limite de quantification dans les eaux.

Une pollution ayant pour origine les matières fertilisantes peut être identifiée de différentes manières. Les nitrates et leurs évolutions temporelles peuvent donner un indice de l'intensité de l'agriculture du bassin. Le bore et le fluor sont également des marqueurs de l'emploi de phosphates (Knolle, 2008).

La vitesse de transfert pouvant être lente, les pollutions industrielles passées (industrie du zinc par exemple) n'ont pas encore atteintes certaines ressources en eau. Dans la région de Nordenham au Nord de l'Allemagne à proximité d'une fonderie de zinc, une simulation numérique prévoit des concentrations médianes de la zone dépasserait la limite de l'OMS en 2066 (Beyer *et al.*, 2009). Cette augmentation des teneurs est prévue d'être bien supérieure dans certaines parcelles.

Le risque de pollution souterraine est une thématique complexe dépendant de nombreux facteurs. L'indice de vulnérabilité en prenant en compte le taux d'argiles et les teneurs en carbone organique (lié au Kd et à la conductivité hydraulique) et le pH (liés au Kd) donne une indication vague par rapport aux risques régionaux de pollutions métalliques. Les concentrations de fond ne donnent pas une indication sur les pollutions locales.

Des approches plus spécifiques sont nécessaires avec la prise en compte de la distribution des activités économiques polluantes passés et actuelles sur le territoire. Les spécificités hydrodynamiques de la zone non saturée et saturée doivent être connues. Les modèles numériques peuvent prendre en compte cette masse d'informations.

1.2. Synthèse bibliographique de la migration des ETMs suite à des épandages de matières fertilisantes.

Une synthèse bibliographique de la migration verticale des ETMs suite à des épandages de matières fertilisantes a été rédigée. Elle permet de voir les facteurs importants ainsi que la vitesse de migration des différents ETMs dans les sols. Les deux grandes techniques pour

déterminer ces migrations sont soit des mesures de **stocks** des ETMs par couches prédéfinies ou des mesures des **flux** des ETMs (souvent via des lysimètres). Les mesures de stocks peuvent être sujettes à une forte variabilité. Ces fortes variations peuvent être expliquées par la variabilité de la densité apparente, aux migrations verticales (lessivage, exportations via récoltes) et horizontales (dont l'érosion aratoire), à une mauvaise estimation des stocks initiaux, à des extractions chimiques incomplètes, à des dépôts atmosphériques non négligeables.

La grande difficulté de l'évaluation de la migration verticale des ETMs peu mobile est le temps d'observation (entre une dizaine d'années et plusieurs siècles). Les données de terrain sur de longues périodes manquent, le recours à la simulation permet de combler partiellement ce déficit (Seuntjens, 2002).

1.2.1. Reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un Luvisol sableux soumis à 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes

L'expérience de Christelle Dère *et al.* (2006b) au Nord-Ouest de Paris est présentée pour sa durée importante de la contamination. A la suite d'une irrigation massive par des eaux usées brutes (1899 à 2002), le Luvisol étudié présente une contamination importante de l'horizon de surface en Zn, Pb, Cu, Cd, Cr et Ni. L'étude des stocks d'ETM dans les horizons E, B_T, C₁ et C₂ indique qu'une migration verticale importante de Ni, Zn, Cu, et Cd a eu lieu, dans des proportions qui n'ont pas souvent été rapportées dans le cadre de pollutions par des eaux usées brutes ou d'autres effluents organiques (Figure 118). Les mesures se basant sur une évaluation des stocks, les origines des pertes d'ETMs dans le solum (exportation ou lessivage) ne peuvent être connues. Pour le zinc, il a été montré que les concentrations de l'horizon de labour étaient dépendantes de la proximité de l'évacuation des eaux usées et de la pente de la parcelle (C. Dère *et al.*, 2006a).

De plus, malgré les approximations faites pour reconstituer les apports, il semble que les quantités de Ni, Cd et Cu ayant quitté l'horizon de surface contaminé dépassent largement les quantités présentes dans les horizons inférieurs (i.e. refixées), ce qui indiquerait une exportation massive de ces ETM hors du profil, avec une incidence forte sur les plantes et/ou les eaux de subsurface de la région. La zone a été cultivée par des plantes maraîchère jusque 1970 puis avec du maïs.

Les stocks observés en bas de profil montrent que le B_T ne constitue pas une barrière étanche, mais fonctionne plutôt comme un filtre qui retient partiellement Ni, Zn et Cd. Cet effet filtre est dû à la présence accrue d'argiles avec une fraction <2 µm de 18%. L'horizon agit comme un filtre chimique d'une part (adsorption plus importante des ETMs du fait du nombre de sites de fixation plus important) et comme un filtre physique, d'autre part, en bloquant d'éventuels transferts particuliers. Pb et Cr sont entièrement présents dans l'horizon de surface. Ces deux éléments sont relativement peu mobiles; il est donc probable qu'ils n'ont pas migré.

Dans l'horizon de surface, la matière organique joue un rôle important dans la rétention des ETMs. Le fractionnement chimique a révélé la présence de zinc et de cuivre exogènes à la base du solum. Pour le cuivre, les auteurs mentionnent les complexes organométalliques solubles (C. Dère *et al.*, 2007) et pour le zinc le rôle des oxyhydroxides de fer et de manganèse. La migration a peut-être été importante à cause de la saturation ± progressive des sites de sorption.

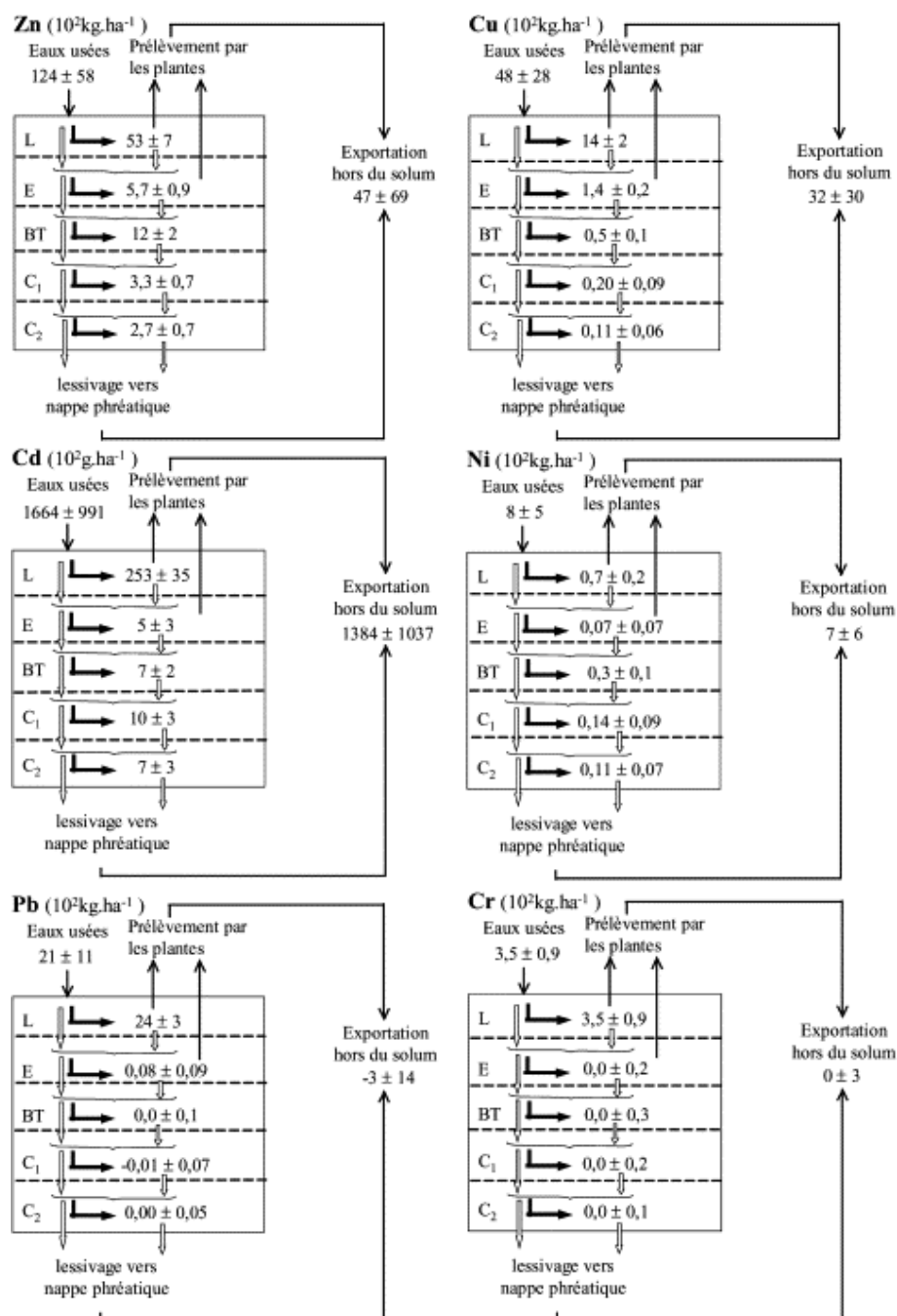


Figure 118 : Stocks de métaux exogènes apportés, présents, et exportés, le long du solum contaminé.

1.2.2. L'expérience de Sukkariyah (Virginie, USA) : Boues et l'évolution des stocks d'ETM dans le sol à long terme

L'expérience de Sukkariyah *et al.* (2005) est une étude du mouvement des ETMs suite à l'épandage de boues selon 5 niveaux. Ces résultats illustrent bien la lenteur de la migration verticale des ETMs qui peut être observée dans certaines conditions. 85 % du Cu et Zn appliqués par l'épandage de boues 17 ans après est toujours dans la couche d'incorporation 0-15 cm. La parcelle n'a pas été labourée. Le sol argilo-limoneux n'a pas une capacité d'échange importante. Les teneurs en carbone organique sont assez faibles et un pH_{eau} légèrement acide (Tableau 78). Les blocs de sol de $2.3 \times 1.5 \times 0.3$ m ont été isolés afin de ne pas avoir de migrations horizontales. Les proportions d'argiles pouvant être dispersés étaient faibles. Le fait d'avoir ajouté des boues

n'a pas changé les quantités d'argile dispersables. Les teneurs dans le 0-20 cm étaient plus importantes que dans les horizons plus profonds.

Tableau 78 : Caractéristiques principales du sol

pH	Matière organique	CEC	Oxy-hydroxydes			Granulométrie		
			Al	Mn	Fe	Sable	Limon	Argile
	g kg ⁻¹	cmolc/kg	g kg ⁻¹					
5.7	18	12.5	4.74	1.28	42.5	153	471	376

Le Tableau 79 reprend les quantités épandues des différentes variantes. Les quantités sont largement supérieures aux recommandations agronomiques. Du maïs grain a été cultivé en tant que monoculture. Un chaulage régulier a été effectué pour maintenir le pH autour de 5,7 et 6.

Tableau 79 : Quantité de boues épandues et nutriments équivalents.

Quantité de boues	N	P	Cd	Cu	Ni	Zn
T ha ⁻¹	kg ha ⁻¹					
42	670	1380	0.9	152	8.6	124
84	1340	2760	1.8	304	17.2	248
126	2010	4140	2.7	456	25.8	372
168	2680	5520	3.6	608	34.4	496
210	3350	6900	4.5	760	43	620
Flux cumulatif autorisé USA			39	1500	420	2800

17 ans après l'application, on observe un enrichissement jusqu'à 35 cm dans les variantes à quantités de boues élevées.

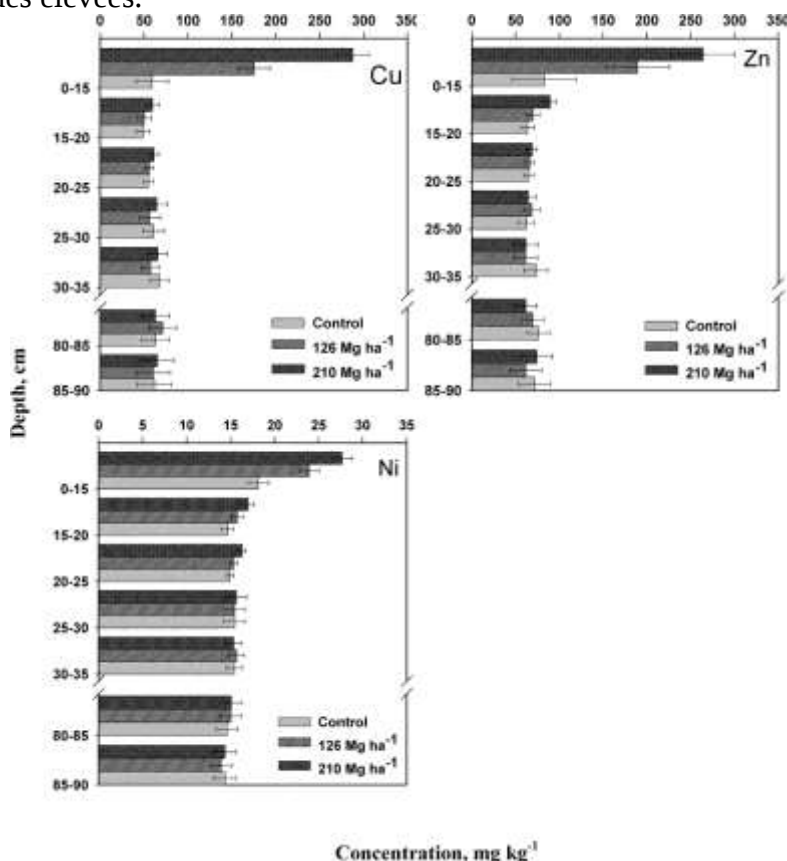


Figure 119 : Profil des concentrations en Cu, Ni, Zn pour 3 variantes.

Les boues ont augmentés les quantités totales et extractibles. La majorité du Cu, Zn et Ni est associée aux oxy-hydroxydes. Le cadmium est sorbé spécifiquement ou sous forme échangeable.

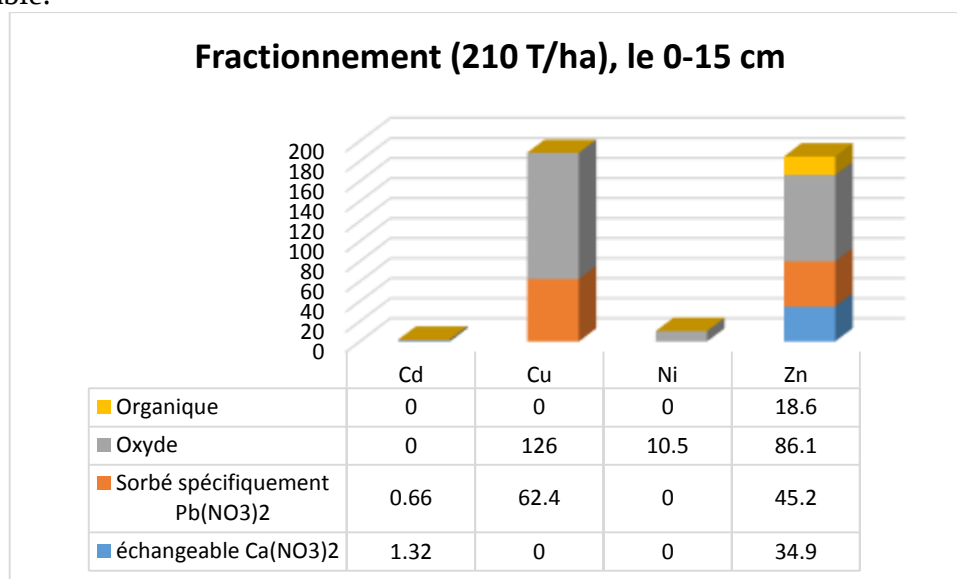


Figure 120: Fractionnement du ETMs dans la variante 210 T/ha dans l'horizon de surface.

La balance massique n'a pas été calculée pour le cadmium. Les auteurs n'ont pas estimés les quantités qui ont été lixiviés.

Tableau 80 : Balance massique 0-25 cm après 17 ans

	Cu		Ni		Zn	
	kg ha ⁻¹	Relatif†	kg ha ⁻¹	Relatif†	kg ha ⁻¹	Relatif†
Traitement 126 T ha ⁻¹						
0–15 cm	395	87.0%	21.2	0.82	304	82.0%
15–25 cm	20	4.0%	2.8	0.11	28	7.0%
Prélèvement plante	0.39	0.1%	ND‡	ND	4.25	1.0%
Perte suite à l'échantillonnage de la densité apparente	18.7	4.0%	0.8	0.03	13.6	4.0%
Total	434	95.0%	24.8	0.96	350	94.0%
Traitement 210 T ha ⁻¹						
0–15 cm	679	89%	40.2	93.0%	493	80.0%
15–25 cm	26	4%	5.7	14.0%	56	9.0%

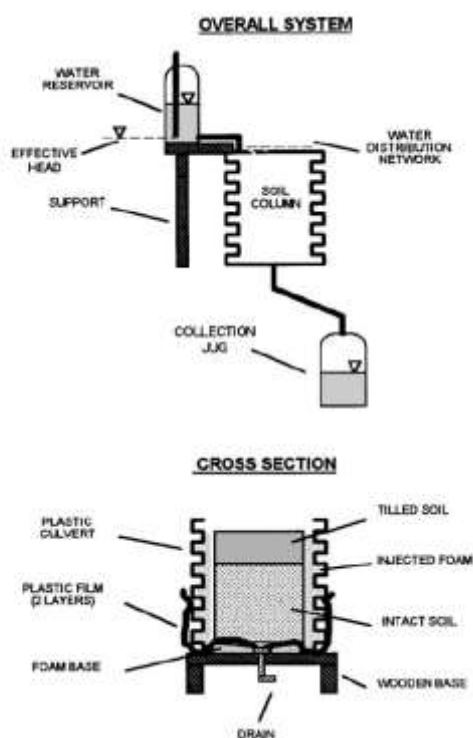
Prélèvement plante	0.49	0%	ND‡	ND	3.32	0.5%
Perte suite à l'échantillonnage de la densité apparente	32.7	4%	1.48	3.0%	22.6	4.0%
Total	738	97%	47.4	110.0%	575	93.0%

Les mesures avec différences de stocks n'observent pas le lessivage, selon la nature chimique la réabsorption est parfois peu importante dans les horizons profonds.

1.2.3. L'expérience de Richards et al. : L'effet du traitement des boues sur la lixiviation.

Cette expérience de lixiviation a comparé l'effet de boues biométhanisées, en pellets, chaulés, composté et sous forme de cendres. Deux types de sols ont été testés, un sol limoneux (Husdon silt loam) et un sol sablo-limoneux (Akport), avec chacun un pH de 5 et 7. Les boues ont été appliquées en suivant des cycles culturels accélérés avec des quantités croissantes. Des plantes ont été cultivées afin d'avoir un régime hydrique plus réaliste. Cela a également permis de donner une indication sur la biodisponibilité et la phytotoxicité. L'avoine a été remplacée pour le cycle 7 pour des raisons de phytotoxicité. L'expérience a été effectuée sous serre dans des colonnes de sol (Tableau 81). Cette expérience est très utile pour comprendre les différences entre les sols, l'effet du pH et le type de boues. Elle a été effectuée avec des quantités bien supérieures aux recommandations agronomiques. Ces apports correspondent à l'équivalent d'au moins 30 années d'épandages (Tableau 82).

Tableau 81 : Dispositif expérimental et caractéristiques de l'expérience.



Cycle	Dates	Quantités appliquées t MS /ha	Cultures
0	7/94–10/94		
1	11/94–2/95	7.5	Avoine
2	4/95–7/95	7.5	laitue romaine
3	9/95–12/95	100	Avoine
4	1/96–4/96	100	laitue romaine
5	5/96–8/96	0	Avoine
6	1/97–3/97	0	Laitue Romaine
7	10/97–1/98	0	Trèfle des prés
8	4/98–7/98	0	Laitue romaine

Durant le cycle 0, les concentrations dans les lixiviats pour les deux sols étaient non détectables (à l'exception du zinc). Les quantités ont été calculées pour essayer d'avoir les mêmes quantités d'ETMs dans les variantes. Les boues utilisées seraient de peu non conforme en Cd à la norme B2 wallonne. Une expérience préalable a été réalisée avec des lysimètres en champs durant plusieurs années. Les résultats sont comparables. Les concentrations ont été juste évaluées au niveau des ETMs solubles et pas le mouvement associé aux particules.

Tableau 82 : Apports d'ETMs selon les variantes

Type de boues	Digérées	Pellets	Composts	Chaulées	Cendres
<i>Quantités apportées</i>					
T MS/ha	212	221	249	663	98
<i>Flux d'ETMs et nutriments (kg/ha)</i>					
Ca	9020	8360	9670	215620	10290
Cd	1.19	1.05	1.42	1.05	0.35
Cr	27.6	30.2	29.7	26.7	21.3
Cu	124	117	134	79	119
Fe	14390	12950	15330	9570	11230
K	255	457	261	1450	416
Mg	1270	1330	1340	7990	1660
Mn	72	120.3	77.5	162.4	81.3
Mo	6.13	4.73	7.09	3.78	5.39
Ni	7.59	8.08	8.38	8.41	7.3
P	5700	5130	6110	3240	7020
Pb	28	27.1	30.1	est 28-30	14.1
Zn	116	114	125	76	94

Le pH des percolats a chuté fortement pour les boues digérées et en pellets lors des cycles 3 et 4. Rappelons que ces apports étaient très importants 2x100 T MS. Cette tendance à l'acidification peut être liée aux quantités importantes d'azote et de soufre. Les boues chaulées ont sans surprise produit une variation positive des pH.

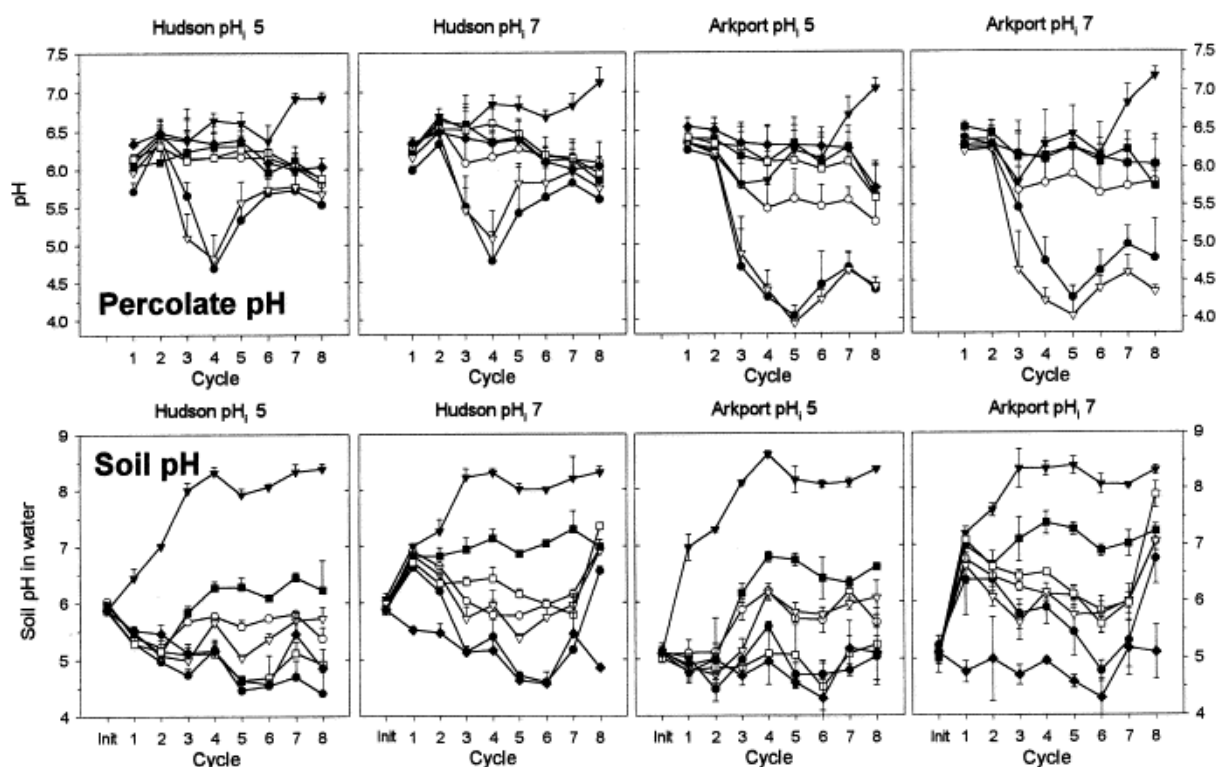


Figure 121 : pH des lixiviats et du sol dans les différentes colonnes. Légende •, Digérées ; ○, compostées ; ▽, chaulées ; ▽, pellets ; ■, cendres □, témoins; ♦, témoins sans contrôle du pH.

La première chose frappante était la différence dans les résultats entre les sols. Le sol sablo-limoneux Arkport (limite RW 0,005 mg/l de Cd dans les eaux souterraines) perd des quantités plus importantes d'autant plus si son pH est acide (Figure 122 et Figure 123). Remarquons que ces tendances de pH et de texture étaient déjà valables pour le transfert vers les végétaux. Les boues digérées suivi des pellets provoquent les concentrations en Cd et Zn les plus fortes. Les cendres contenaient de moindres quantités de Cd à la base.

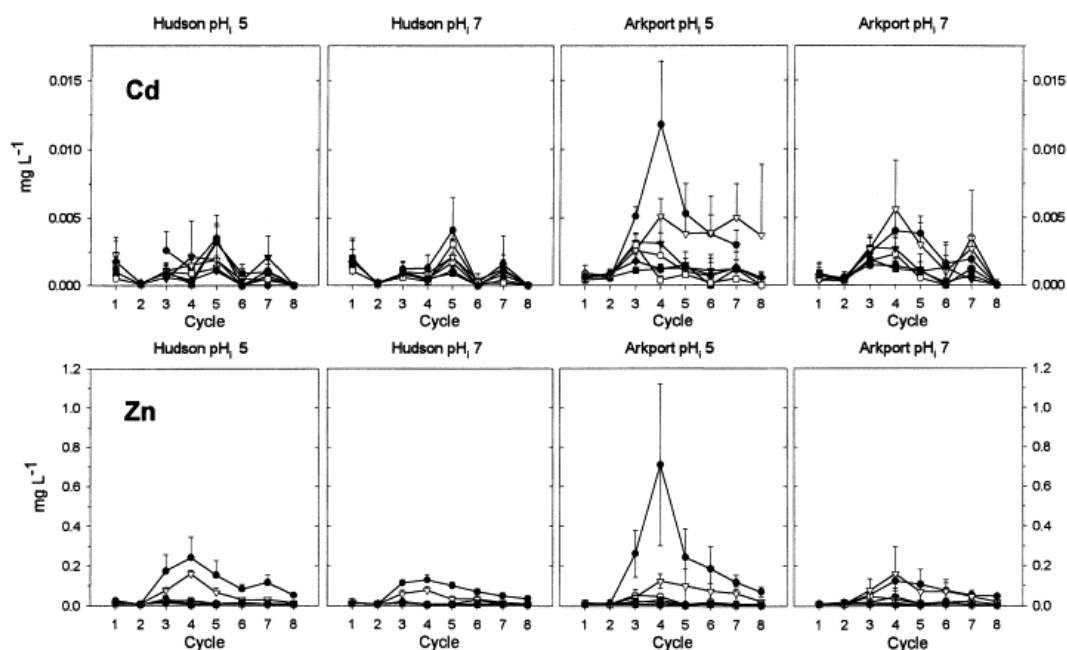


Figure 122 : Concentrations dans les percolats en Cd et Zn; Légende •, Digérées ; ○, compostées ; ▽, chaulée ; ▽, pellets ; ■, cendres □, témoins; ♦, témoins sans contrôle du pH.

Les boues chaulées entraînent des concentrations plus importantes de cuivre, cela est sans doute dû à la présence de complexes organométalliques favorisé par le pH élevé. On remarque également pour le Ni que l'arrière effet est plus marqué dans le sol d'Arkport.

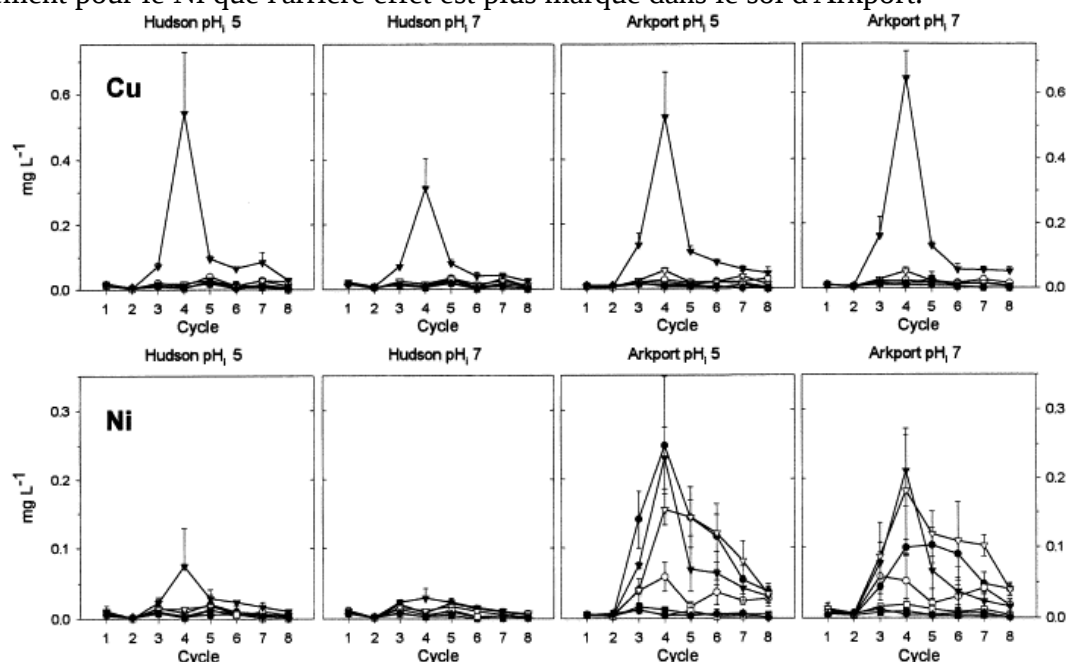


Figure 123 : Concentrations dans les percolats en Cu et Ni; Légende •, Digérées ; ○, compostées ; ▽, chaulée ; ▽, pellets ; ■, cendres □, témoins; ♦, témoins sans contrôle du pH.

Lors d'une expérience précédente (Richards *et al.*, 1998) avait montré que les percolats pouvaient avoir des teneurs élevées malgré l'absence d'un enrichissement notable des horizons en profondeur. Les flux préférentiels et la complexation organo-métalliques avait permis le lessivage des ETMs à l'exception du plomb.

1.2.4. Expérience de Toribio et Romanya, la mobilité en sol à substrat calcaire.

L'expérience de Toribio et Romanya (2006) a suivi les quantités d'ETMs migrant verticalement. L'expérience comprend 5 réplicats, 3 sols : un sol argileux basique (Calcaric Regosol dérivé de colluvions et de marnes), un sol limoneux basique (rendzic leptosol dérivé de calcaire) et un sol acide limoneux (Cambisol eutrophe dérivé de grès rouge) ainsi que 2 amendements (une boue réglementaire et une boue légèrement enrichi) et un témoin. Les sols contenaient initialement très peu d'ETMs. Cet exemple est détaillé car la mobilité des ETMs dans les sols calcaires est peu étudiée. Rodriguez-Rubio et al (2003) a par exemple montré que les carbonates de calcium étaient la propriété la plus importante pour la compréhension de la sorption du Cu (apporté par des boues d'oliveraies et de la vinasse) en sol calcaire.

Tableau 83: Caractéristique des sols et calcul de l'indice de la mobilité (Toribio & Romanya, 2006).

Type de sol	Sable	Limon	Argile	CaCO ₃	CEC	pH H ₂ O	Carb _{org}
[matériaux parentaux]	%	%	%	%	cmol/kg		%
Argileux basique [calcaire]	23	34	43	15	10	8.4	2.4
Limoneux acide [grès]	43	40	17	3.9	3.9	5.9	0.4
Limoneux basique [marne]	40	40	20	51	3.8	8.4	2.8
Type de sol	Mobilité Cu	Mobilité Ni	Mobilité Zn				

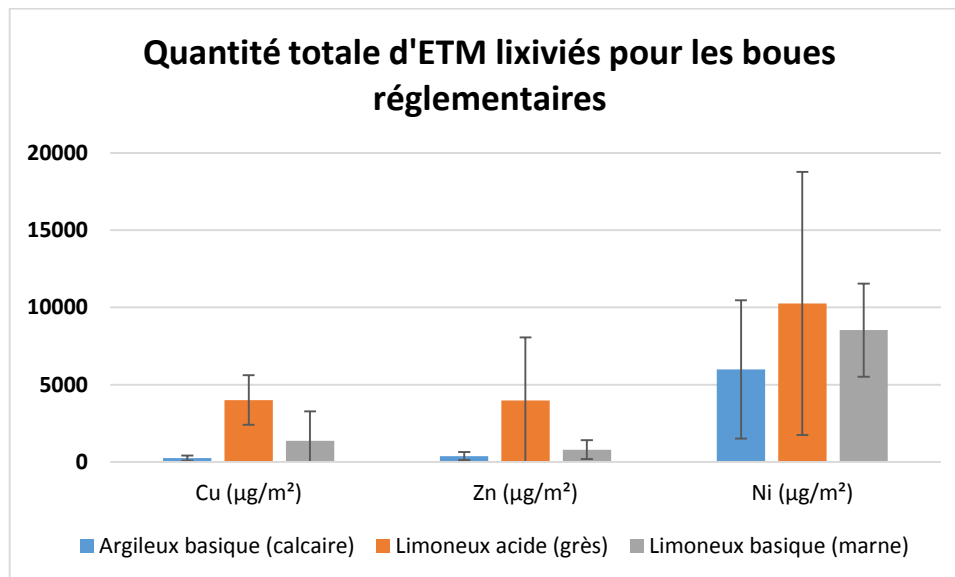
Sur 6 points

Argileux basique [calcaire]	2.64	1.81	0.65
Limoneux acide [grès]	3.29	3.29	3.66
Limoneux basique [marne]	3.12	2.33	2.59

Tableau 84 : Évolution des teneurs en ETM suite à l'application de 60 T MS/ha.

Teneurs dans les sols après application	Argileux basique (calcaire)			Limoneux acide (grès)			Limoneux basique (marne)		
	Témoin	Boues réglementaires	Boues enrichies	Témoin	Boues réglementaires	Boues enrichies	Témoin	Boues réglementaires	Boues enrichies
Cu (mg kg ⁻¹)	12	16	45	7	13	27	1.6	3.2	24
Ni (mg kg ⁻¹)	29	31	38	16	17	19	6.3	6.5	12
Zn (mg kg ⁻¹)	52	58	123	10	15	61	13	17	66

Les pertes par lessivage pour le cuivre et le zinc ont surtout lieu au début de l'expérience (premiers 600 mm sur 1200 mm d'eau ajouté). Au total, on voit que le nickel a été récolté en plus grandes quantités. **Les sols se classe selon la mobilité suivante : limoneux acide, limoneux basique, argileux basique.** Ce classement est en correspondance avec le calcul de l'indice de mobilité. La tendance est identique avec les sols où des boues riches en ETMs ont été utilisées.



L'addition des boues n'a pas conduit à une augmentation significative des pertes en matières organiques dissoutes sauf dans le sol limoneux acide.

1.2.5. Le rôle des cendres volantes dans l'immobilisation à long terme des métaux.

En **Campine**, une expérience de lixiviation sur une colonne de 25 cm a été entreprise pour comparer l'immobilisation à long terme des métaux entre un sol traité avec des cendres de

combustion de résidus de schistes/charbon issus de l'ancienne mine de Beringen et de la chaux (Ruttens *et al.*, 2010). 26 années de précipitations ont été simulées avec un cycle accéléré.

Le sol sableux de Lommel était situé à 500 m au N-E d'un site de production de zinc. Il en résulte des concentrations élevées en ETMs.

Sable	Limon	Argile	pH KCl	Cd	Pb	Zn
%	%	%		mg/kg	mg/kg	mg/kg
86	9	5	4.3	6.3	240	226

Pour rappel, le chaulage peut agir sur plusieurs mécanismes :

- 1) l'augmentation des charges négatives des constituants des sols,
- 2) formation des liaisons hydroxydes avec les métaux qui sont alors plus fortement sorbés,
- 3) précipitations des métaux comme les hydroxydes et les carbonates et
- 4) l'augmentation de la séquestration des métaux due à une activité microbienne améliorée.

Le pH acide au départ a fortement augmenté par l'ajout de cendres ou de chaux. L'augmentation du pH semble plus permanente avec les cendres.

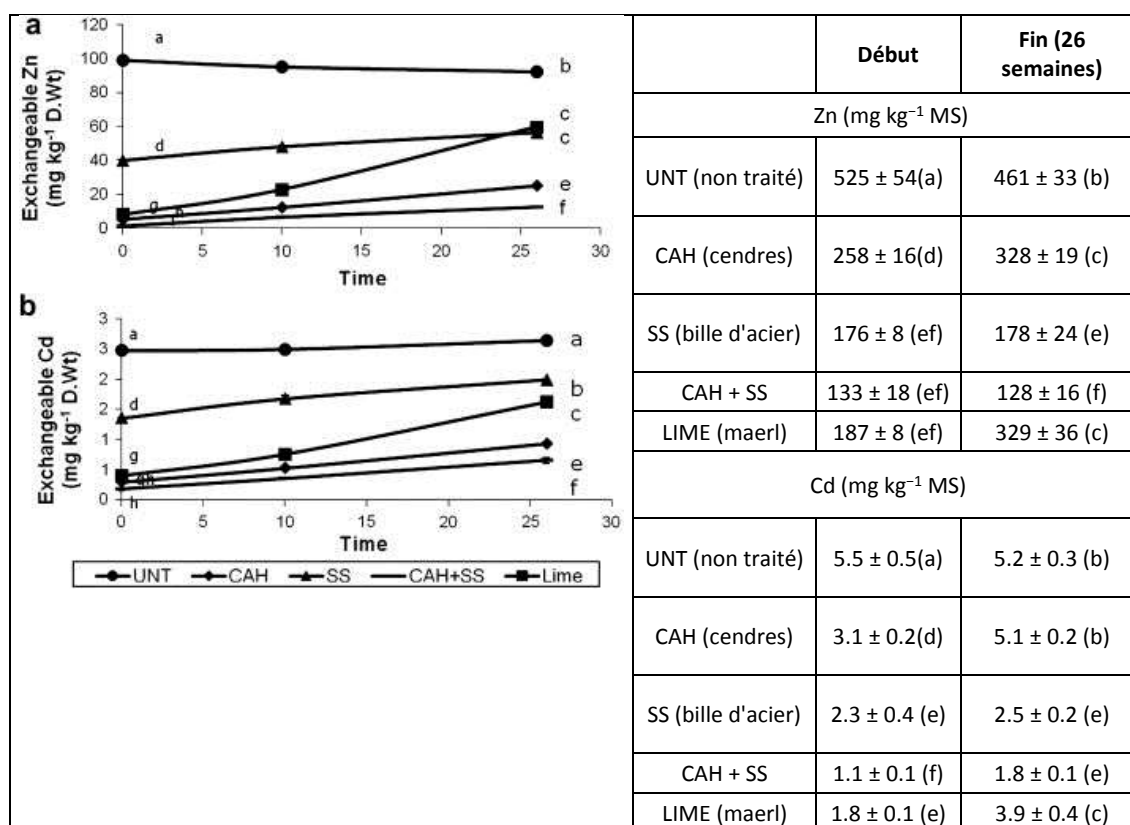
Tableau 85 : évolution du pH KCl durant l'expérience (SS pour steel shots, CAH cyclonic ashes)

pH-KCl	Début	Fin (26 semaines)
UNT (non traité)	4.3 ± 0.2 (d)	4.5 ± 0.0 (cd)
CAH (cendres)	6.8 ± 0.1 (a)	5.4 ± 0.0 (b)
SS (grenailles d'acier)	5.2 ± 0.1 (b)	4.7 ± 0.0 (c)
CAH + SS	6.8 ± 0.1 (a)	5.4 ± 0.0 (b)
LIME (maerl)	7.0 ± 0.0 (a)	5.1 ± 0.1 (b)

Les concentrations échangeables estimées par l'extractant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en Zn et en Cd ont été fortement réduites au départ de l'expérience. Les concentrations à la fin sont croissantes selon la séquence $\text{CAH} + \text{SS} < \text{CAH} < \text{LIME} \leq \text{SS}$. Du ray-grass a été cultivé en pots pour évaluer le potentiel de bioaccumulation. Le zinc dans les plantes a un comportement très proche des concentrations échangeables. Le cadmium n'est pas diminué par la présence de cendres seules. En combinaison avec les billes d'aciers, les concentrations en cadmium sont les plus basses

Pour toutes les variantes, les fourrages produits ne seraient pas d'une qualité suffisante par rapport à la législation européenne. Rappelons que la concentration en cadmium était très haute (6.3 ppm) dans un sol favorable à la mobilité. Même si des mesures rendent moins disponibles les métaux dans certains sols, ces mesures ne sont pas toujours suffisantes.

Tableau 86 : Évolution des concentrations échangeables avec le temps à gauche et à droite concentrations dans le ray-grass (3 réplicas).



Le traitement du sol a conduit à une diminution significative de Cd et zinc dans l'eau porale à 10 et 25 cm. Les concentrations étaient décroissantes selon la séquence UNT > SS ≥ LIME > CAH > CAH + SS.

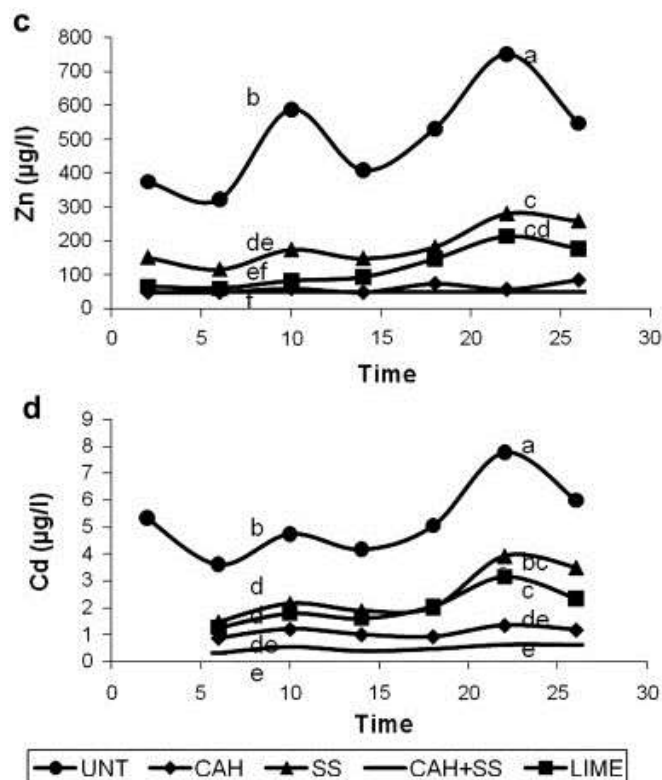


Figure 124 : Évolution des concentrations en Cd et Zn de l'eau porale pour les différents traitements

L'utilisation d'un déchet industriel peut conduire à un effet d'immobilisation des métaux plus importants que la chaux. Il ne faut pas uniquement se focaliser sur les flux d'éléments totaux qu'un amendement peut apporter mais aussi sur son influence sur les autres propriétés du sol.

1.2.6. La thèse de J. Degryse 2003 sur la migration du cadmium et du zinc dans les podzols de Flandre.

Degryse (2003) a réalisé une thèse avec un travail en laboratoire ainsi que sur le terrain. Les sols étudiés (podzols) ne sont pas très fréquents en Wallonie (37.5 km² avec un développement de profil g "développement humique et ferrique distinct" dont 10.4 km² de la série Zag de la carte numérique des sols) majoritairement dans le Brabant Wallon. Ces sols sont acides filtrants, ils sont propices à la mobilité des ETMs. En Campine, ces sols sont localement pollués par les fonderies de zinc du siècle passé.

En laboratoire, ce travail a permis de paramétrer des fonctions de pédotransferts pour prédire le coefficient de partage eau-sol (cfr.3.4). Avec une augmentation du pH d'une unité, le K_d était en moyenne multiplié par 5.

Il a étudié l'effet du chaulage sur les concentrations du Cd et Zn de l'eau porale dans des sols incubés. C'était deux sols (un pollué par la fonderie, l'autre enrichi en sels jusqu'à une contamination équivalente) très acides, avec une CEC faible.

Le temps d'incubation a augmenté les teneurs en Ca et nitrates dans la solution du sol et à l'inverse diminué les concentrations en carbone dissout (Tableau 87). Le cadmium et le zinc étaient linéairement liés au pH de la solution du sol. L'effet initial du chaulage sur les concentrations en ETM était fort marqué. En semaine 9, le pH a diminué ce qui explique probablement l'augmentation des teneurs en Cd et Zn dans la solution.

Tableau 87 : Effet du chaulage et de l'incubation des sols sur la composition de la solution du sol (T, témoin, C1, chaulage modéré, C2 chaulage important)

Temps d'incubation (en semaine)	pH solution du sol			Cd (µg/l)			Zn (mg/l)			Ca mM			NO ₃ ⁻ (mM)			Carbone organique dissouts (mg/l)		
	T	C1	C2	T	C1	C2	T	C1	C2	T	C1	C2	T	C1	C2	T	C1	C2
Sol enrichi																		
1	3.7	4.4	5.6	47	25	7	3.2	2	1.1	0.8	1.9	3.6	2.8	2.7	3.2	101	107	95
4	3.8	4.2	5.1	35	23	7	3.2	2.3	1.1	0.9	2.7	4.3	4.3	6.7	7.2	55	49	55
9	3.8	3.9	4.6	48	67	23	6.2	8.9	3.6	1.5	8.6	12.1	7.9	23.4	26.7	54	47	50
Sol pollué																		
1	3.5	4.4	5.5	54	13	5	6.1	1.7	0.5	0.3	1.1	1.6	2.8	3.1	3.3	53	68	114
4	3.2	3.9	4.6	96	44	17	12.7	5	1.6	0.6	3.5	4.1	4.9	8	8.1	38	34	45
9	3.2	4.1	4.5	200	53	24	20.4	6.7	2.5	0.6	5.3	6.7	8.1	12.5	14.8	35	32	38

En colonne, après 4 mois, la quantité de cadmium ayant migrée est deux fois moins importante que pour les sols non traités.

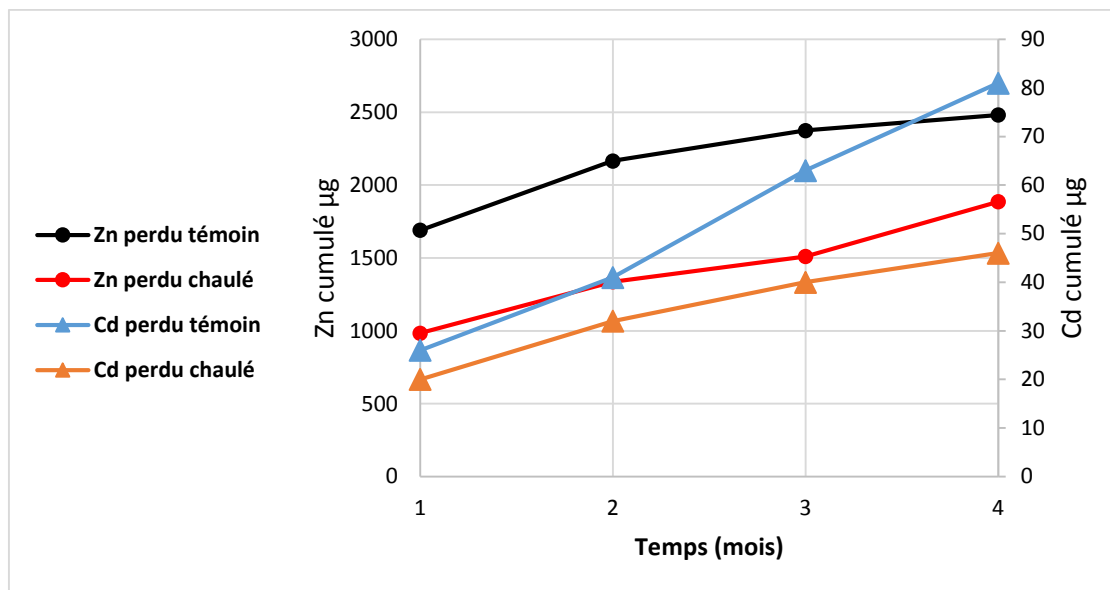


Figure 125 : Pertes par lixiviation de Zn et Cd (µg) sur des colonnes de sol chaulé ou pas. Les triangles pour le cd et les ronds pour le zinc.

A l'échelle du champ, il évalue que l'eau de d'infiltration restera $> 5 \mu\text{g/l}$ en cadmium pour les 170 années futures. L'effet de chaulage sur la qualité de l'eau d'infiltration est plus limité (Figure 126). Le chaulage a surtout un effet sur l'horizon de labour et peu sur les horizons profonds. Le cadmium d'origine sidérurgique a déjà migré en grande quantité sous cet horizon. Les flux d'eau étaient plus bas en été (canicule de 2003). Les concentrations ne montrent pas de composantes cycliques. Les concentrations en cadmium de l'eau d'infiltration du sol pollué étaient bien trop supérieures aux seuils de potabilité de $5\mu\text{g/l}$ malgré le fait que la concentration à la surface du sol n'était que 1 mg Cd/kg .

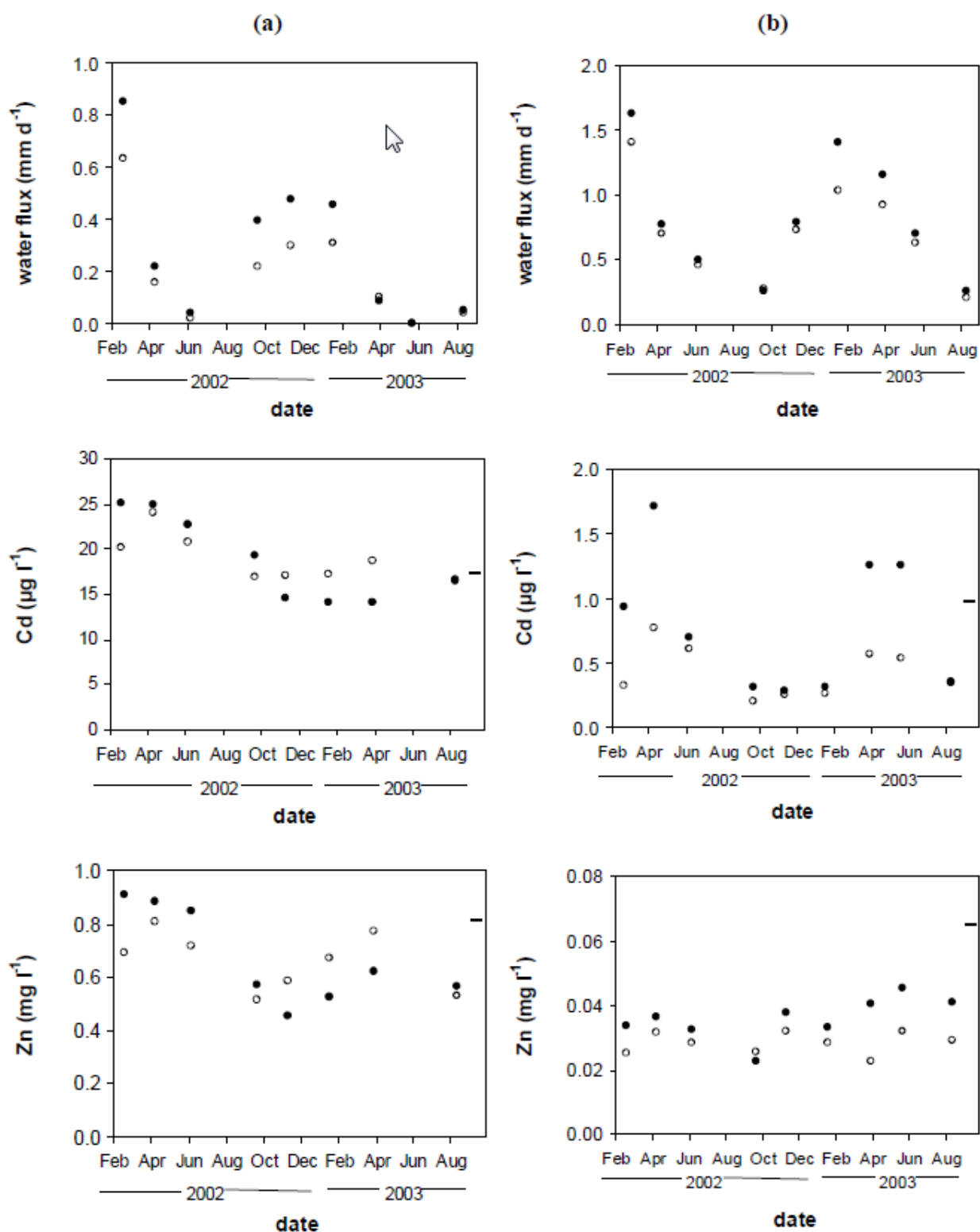


Figure 126: Flux d'eau et concentrations en Cd et Zn mesurés par des échantillonneurs passifs à 70 cm de profondeur dans a) podzol pollué à gauche b) non pollué à droite.

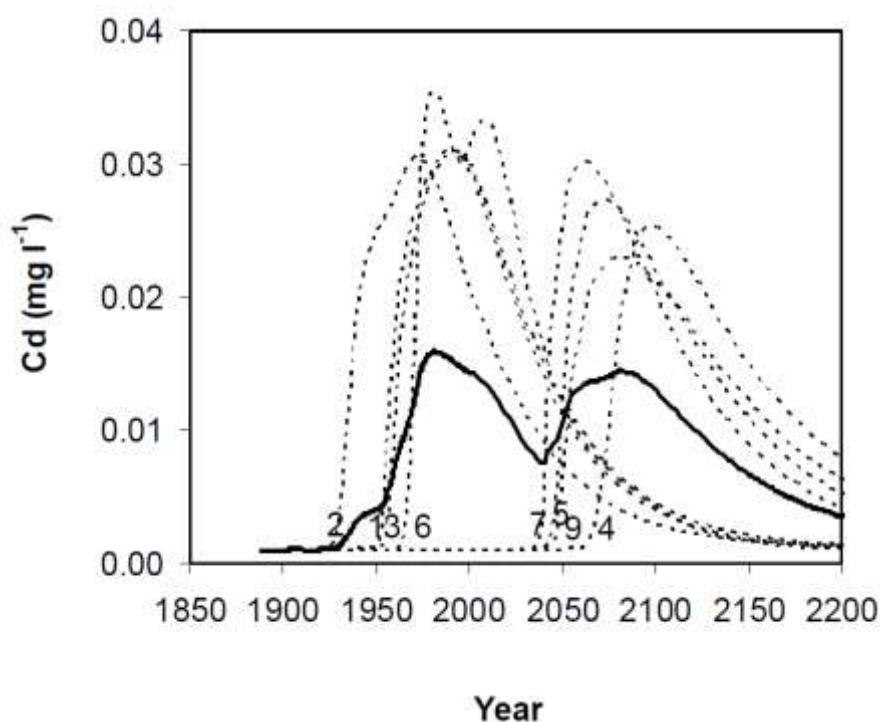


Figure 127 : Simulation de l'évolution temporelle du cadmium dans l'eau d'infiltrations des différents profils; en ligne continue la courbe moyenne. La présence de deux pics de cette courbe s'explique par la présence de profils ayant une capacité de rétention faible (profil 1 2 3 6) ainsi que des sols moins vulnérables (4-5-7-9)

La Figure 128 indique l'effet probable du chaulage sur les concentrations en Cd de l'eau en bas du profil. L'effet n'est pas très important car des teneurs non négligeables se trouvent en profondeur dans le profil.

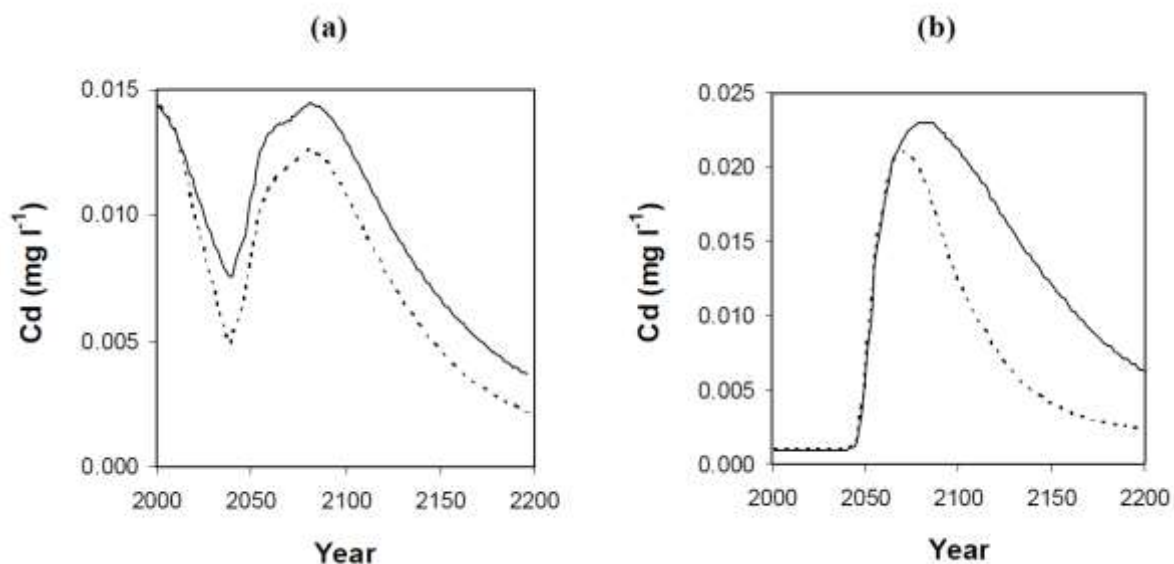


Figure 128 : Simulation du chaulage aux champs a) moyenne des courbes et b) pour le profil numéro 9

Dans le cas de pollution "ancienne" et de risque de potabilité de l'eau, il est nécessaire de ne pas uniquement caractériser l'horizon de labour mais tout le profil de sol afin de mieux prévoir l'évolution temporelle de la contamination et choisir des techniques de remédiation ad hoc.

1.3. Les modèles empiriques d'absorption, une source d'information pour caractériser la mobilité.

Le coefficient de partage d'un contaminant M entre l'eau porale et la phase solide du sol à une température donnée peut être définie par :

$$K_d = \frac{M_{sol}}{M_{eau}}$$

Ce coefficient est un indicateur de la mobilité des ETMs et est inclus dans le facteur de retard de l'équation de transport d'advection-dispersion des contaminants par l'eau. Ce coefficient est principalement mesuré à partir d'expériences en laboratoire. 4 méthodes sont généralement utilisées : en batch, en colonne, en batch en champs, par modélisation inverse en champs (EPA-US, 1999).

Cette relation linéaire est souvent acceptée tant que les concentrations sont faibles. Au fur et à mesure que les sites de fixation du sol sont occupés, il est attendu à voir une augmentation non linéaire des concentrations en contaminants dans la fraction soluble. Quand les concentrations augmentent, d'autres relations empiriques (Freundlich, Langmuir) doivent donc être préférées. Ce concept de K_d ne prend pas en compte la cinétique des équations régissant la sorption. La dissociation des complexes et les échanges lents entre les phases porteuses labiles et non-labiles sont deux phénomènes mettant à mal cette hypothèse d'équilibre entre la phase liquide et solide du sol. La courbe concentration (eau ; sol) est affectée par des phénomènes d'hystérèse. La sorption est généralement plus rapide que la désorption.

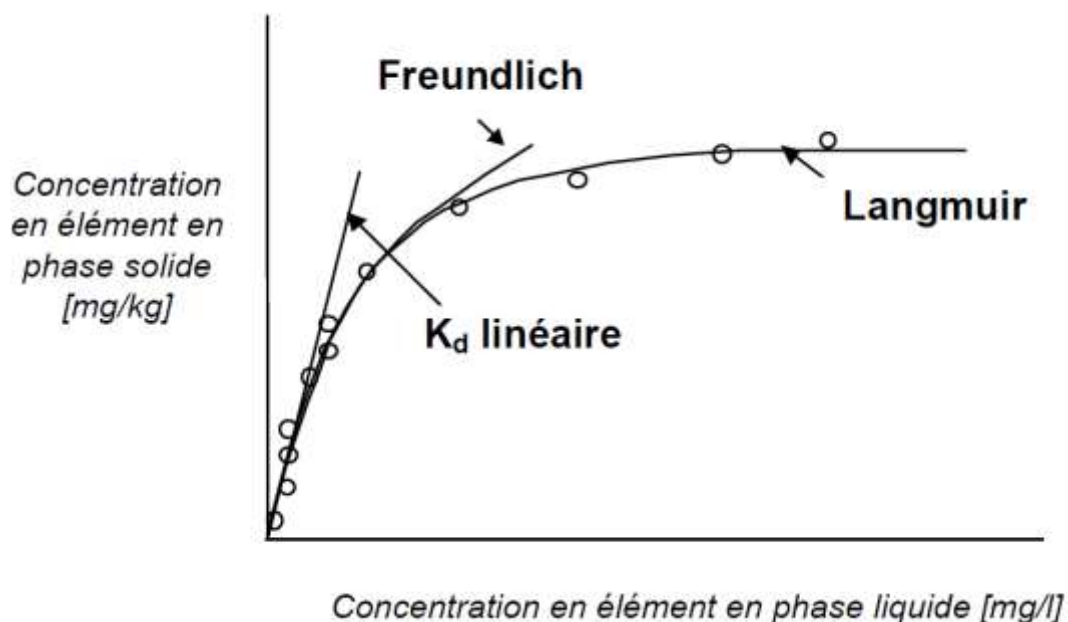


Figure 129 : Représentation schématique des différentes isothermes d'adsorption

Le Tableau 88 reprend une grande collection de coefficients de partage d'une synthèse bibliographique (Sauvé *et al.*, 2000). Ce paramètre est considéré comme très sensible. Les variations observées entre les études sont très importantes. Les caractéristiques du sol (pH, carbone organique,...) expliquent une partie de cette variation.

Tableau 88 : Valeurs de K_d moyenne en (l/kg^{-1}), écart-type, coefficient de variation (CV), médiane, minimum et maximum repris de (Sauvé et al., 2000) lors d'une synthèse bibliographique. En vert, les ETMs retenus.

Elément	K_d (moy.)	Ecart-type	CV (%)	Médiane	Minimum	Maximum	$\log_{10} K_d$	Effectif
Pb	171214	304089	178	102410	60.56	2304762	5.23	204
Hg	8946	5641	63	7500	4286	16500	3.95	4
Cr	14920	16899	113	4778	125	65609	4.17	64
Ba	3434	3152	92	2455	1414	14375	3.54	15
Ni	16761	45350	271	2333	8.9	256842	4.22	139
Cu	4799	9875	206	2120	6.8	82850	3.68	452
As	13119	65086	496	1825	1.6	530000	4.12	66
Zn	11615	30693	264	1731	1.4	320000	4.07	302
Cd	2869	12246	427	390	0.44	192000	3.46	830
B	160	96	60	136	61	389	2.2	12
Sr	137	42	31	130	89	195	2.14	10
Mo	36	19	52	38	14	52	1.55	4
Se	43937	119534	272	15	1.6	600000	4.64	63

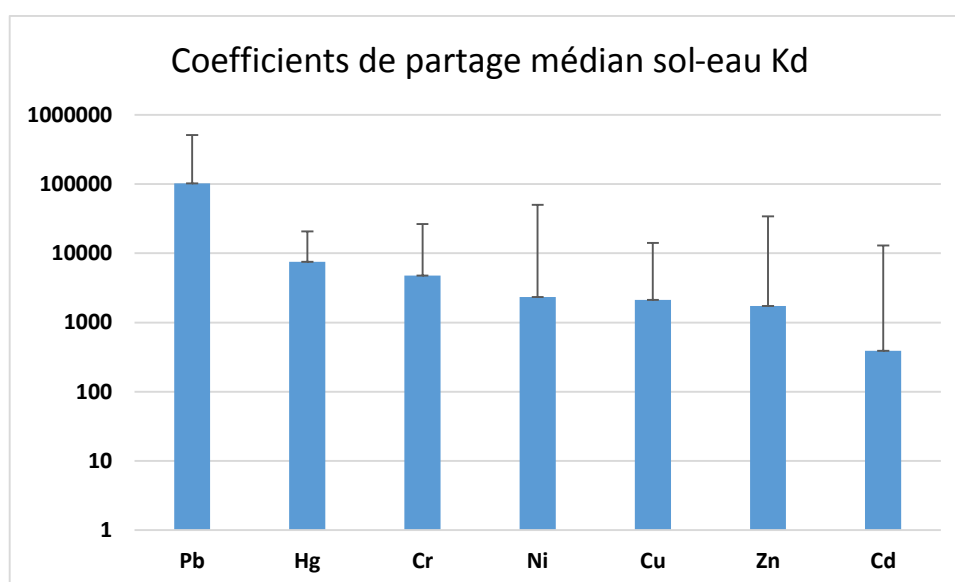


Figure 130 : Coefficients de partage médian avec une **échelle logarithmique en base 10**. La barre d'erreur positive représente 1 écart-type, la barre d'erreur négative n'est pas représentée car elle entraîne des valeurs négatives repris de (Sauvé et al., 2000)

Le plomb est l'élément ayant la plus grande affinité avec la phase solide, le mercure et le chrome (III) sont aussi peu mobiles. Le cadmium et le zinc sont à l'inverse fort mobiles. Des relations de pédotransferts prédisent le coefficient de partage sol/eau en fonction du pH et des concentrations en carbone organique. Ces fonctions sont valables dans les conditions dans lesquelles elles ont été obtenues et sont souvent peu transposables à d'autres conditions. Elles donnent néanmoins une indication intéressante sur la sensibilité de la force de sorption en fonction du pH et de la teneur en carbone organique. Les fonctions de pédotransfert peuvent se présenter sous la forme :

$$K_d = 10^{inter} * 10^{apH} * b C$$

Avec K_d , coefficient de partage solide/liquide [l/kg], inter, constante, a et b coefficients de l'équation de régression. pH, pH_{eau} du sol, C, teneur en carbone organique du sol (%).

Le Tableau 89 reprend des équations de pédotransferts que Degryse *et al.* (2009) a retenu. Parfois certaines variables ont un poids moins importants dans l'équation de régression parce que dans le contexte où l'équation est calibrée, ce paramètre n'a pas une variabilité suffisante or que ce paramètre peut jouer un rôle important dans les processus de transfert.

Tableau 89 : Fonctions de pédotransferts prédisant le Kd retenues dans (Degryse *et al.*, 2009). Le Kd lab correspond à la fraction labile des ETMs de la phase solide.

Eléments		Coefficients de l'équation de régression			Effectif	R ²	Sources
		inter	a	b			
Cd	Kd tot	-1.04	0.55	0.7	123	0.72	de Groot <i>et al.</i> 1998, Degryse <i>et al.</i> 2003, Zhao
	Kd lab	-1.7	0.62	0.61	86	0.71	
Cu	Kd tot	0.45	0.34	0.67	87	0.44	de Groot <i>et al.</i> 1998, smolders <i>et al.</i> 2000 Nolan 2003b; Vulkan <i>et al.</i> 2000 Weng <i>et al.</i> 2001 Römken <i>et al.</i> 1999
	Kdtot	-1.88	1.05	0.65	32	0.97	
Pb	Kd tot	1.32	0.4	0.5	78	0.66	de Groot <i>et al.</i> 1998, smolders <i>et al.</i> Weng <i>et al.</i> 2001
Zn	Kd tot	-1.77	0.66	0.79	143	0.65	
	Kd lab	-2.48	0.69	0.67	97	0.71	de Groot <i>et al.</i> 1998, Degryse <i>et al.</i> 2003, Zhao

La variation du coefficient de partage en fonction de ces paramètres d'entrées (pH et carbone organique) est intéressante à observer. La Figure 131 donne l'importance relative des deux paramètres selon les équations de pédotransferts sélectionnées. Afin d'évaluer la sensibilité de chaque facteur, le changement relatif correspondant à une modification d'un écart-type (en culture) à la moyenne a été calculé (soit 6.71→6.15 pour le pH et 1.97→1.42 pour le %C_{org}).

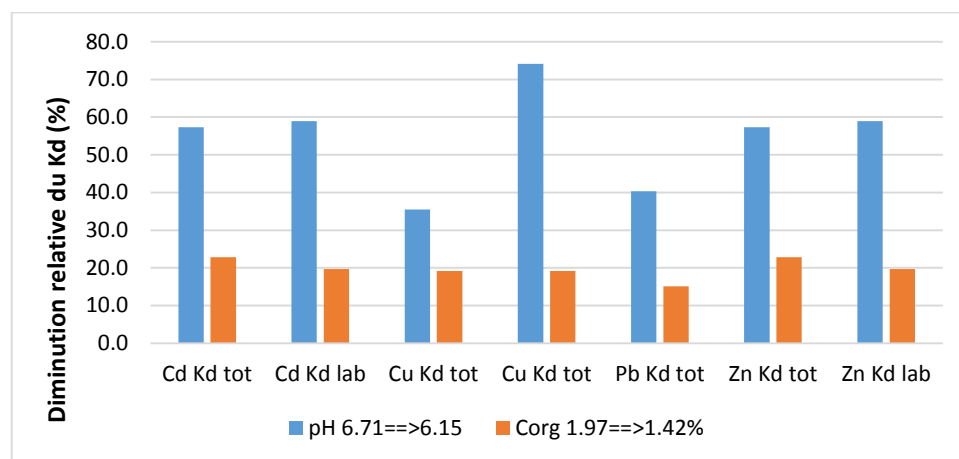


Figure 131 : Sensibilité relative du coefficient de partage (Kd) en fonction d'une variation d'un écart-type pour le pH et le carbone organique.

Les conditions physico-chimiques de détermination de l'isotherme sont spécifiques et leurs validités ne sont plus assurées en dehors de ces conditions. Les conditions expérimentales pour la détermination des coefficients de partage Kd expliquent une partie de la grande variabilité observée.

Ces modèles ne prennent pas en compte les variations temporelles des conditions physico-chimiques. L'isotherme ne permet pas d'identifier le processus responsable de la rétention de l'élément : précipitation, complexation, adsorption (McLean et Bledsoe, 1992).

La solution du sol est souvent reprise comme un meilleur indicateur de la fraction labile et donc du prélèvement des ETMs. Perriguet (2006) a réalisé des mesures de cadmium dans la solution du sol selon différents protocoles et techniques. La centrifugation extrait plus d'ETMs que la percolation. Les différences entre les mesures effectuées par percolation (réalisée avec un sol à la capacité au champ) et centrifugation (réalisée avec un degré de saturation de 70%) proviennent probablement des différences de teneurs en eau pour les deux méthodes de mesures. D'autres auteurs ont également montré que la concentration dans la solution du sol diminue à mesure que la saturation en eau augmente (Wu *et al.*, 2004).

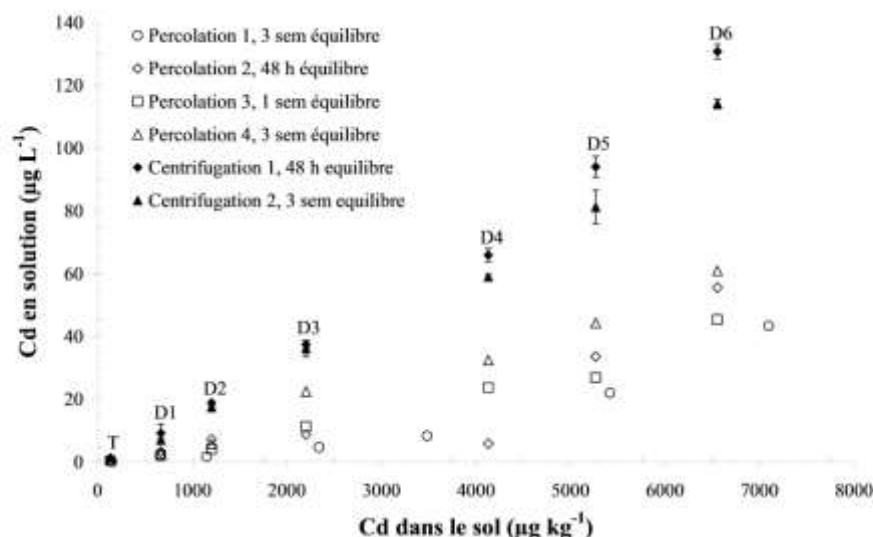


Figure 132 : Concentrations en cadmium en solution en fonction des traitements et des différentes techniques de mesure. Les formes vides correspondent à la percolation et les formes pleines par centrifugation (Perriguet, 2006).

Dans les choix méthodologiques, il pourrait être question de définir la vulnérabilité des sols de la manière suivante: M(P(M)). Des fonctions de pédotransfert représentent dans la synthèse de Sauvé *et al.* (2000) montrent ces dépendances pour déterminer les teneurs dans la solution du sol.

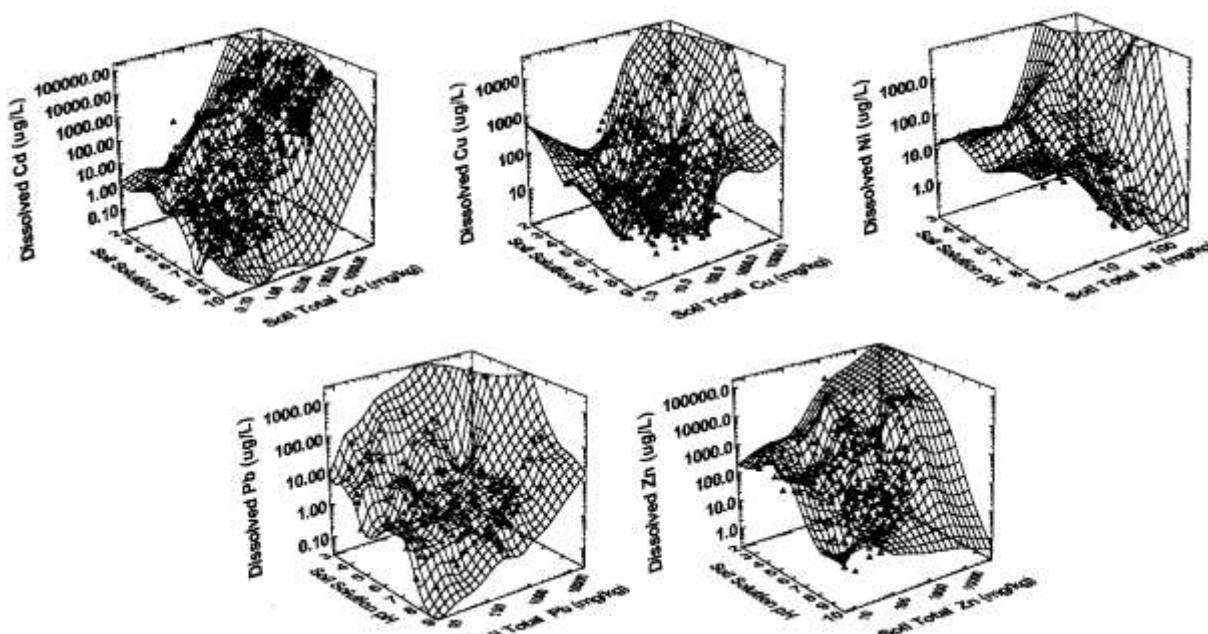


Figure 133: Prédiction des ETMs dissouts en fonction du pH et de la quantité totale d'ETM (Sauvé *et al.*, 2000)

1.4. L'approche par modélisation.

La modélisation des transferts de contaminants en zone non saturée donne des indications aux niveaux de plusieurs points :

- les temps de parcours des ETMs de la surface du sol à la nappe dans différents cas théoriques.
- l'importance du flux d'ETMs atteignant la nappe.

Les cas théoriques peuvent varier en fonction de l'épaisseur de la couche non-saturée, du type de sol, de l'importance du facteur de retard. L'étude du transfert de contaminants dans cette zone est complexe.

1.4.1. Première approche, la résolution analytique.

En faisant appel à de nombreuses hypothèses, il est possible d'étudier la migration de l'écoulement dans la zone non-saturée avec des équations simples (Dragun, 1988).

$$v = \frac{I}{R\theta_m}$$

Avec v: vitesse approximative moyenne du polluant au sein de la zone non-saturée, I : infiltration efficace annuelle, θ_m , teneur en eau volumique moyenne de la zone non-saturée, R coefficient de retard.

Le temps moyen pour atteindre la nappe dépend de l'épaisseur (E) de la couche non-saturée.

$$T_m = \frac{ER\theta_m}{I}$$

Les hypothèses sous-jacentes sont nombreuses : stationnarité, isotropie, homogénéité ce qui implique un flux d'eau vertical constant, une teneur en eau constante, pas de variations hydrodynamiques verticales ainsi que l'absence de diffusions moléculaires et l'absence de dispersion mécanique.

Le coefficient de retard R permet de caractériser la différence de vitesse de déplacement en le flux d'eau et le flux de contaminants. Selon l'isotherme d'absorption, il peut être formulé de différentes manières.

$$\begin{aligned} R_{linéaire} &= 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta_m} \\ R_{Freundlich}(C) &= 1 + \frac{NC^{N-1} \rho_b K_d}{\theta_m} \\ R_{FLangmuir}(C) &= 1 + \frac{\rho_b}{\theta_m} \left(\frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \end{aligned}$$

Dans le cas de concentrations modérées dans le sol, l'isotherme linéaire est une bonne approximation du partage des ETMs entre la phase liquide et solide. Un simple calcul va être effectué avec des hypothèses fixes.

Si on prend les hypothèses suivantes : $\rho_b = 1.4 \text{ kg/l}$, $\theta_m = 0.26 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Les gammes de K_d pour les différents ETMs proviennent de la synthèse bibliographique de Sauvé *et al.* (2000).

L'infiltration moyenne efficace est fixée à 350 mm/an. On remarque que la vitesse d'avancement moyen du contaminant est très réduite sous ces hypothèses (Figure 134).

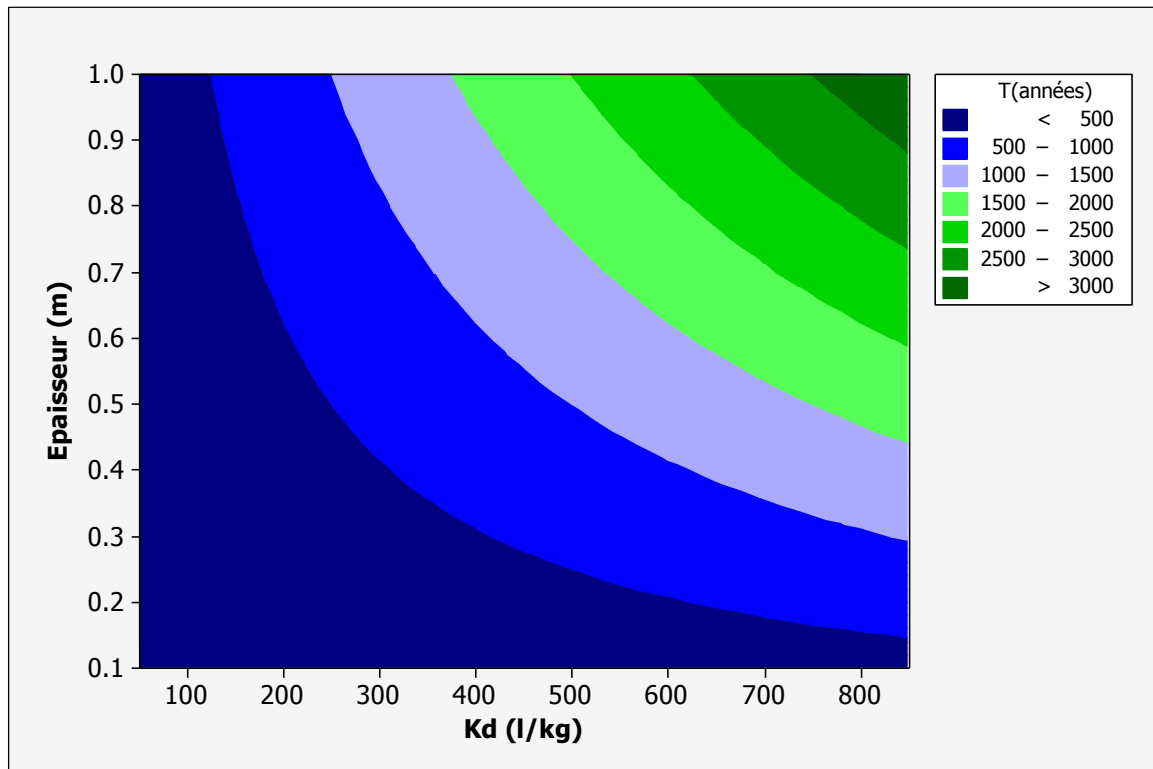


Figure 134 : Temps approximatifs pour atteindre la nappe en fonction de la profondeur et du coefficient de partage eau-sol

Le flux massique arrivant à la nappe peut être approximé par :

$$F = C_{ep} v_{pol} \text{ avec } C_{ep} = \frac{C_{sol}}{Kd} * \frac{E_{conta}}{E_{ZNS}}$$

Avec F : flux massique $[M/L^2T]$, C_{ep} concentration dans l'eau porale $[M/L^3]$, v_{pol} , vitesse du polluant $[L/T]$, C_{sol} , concentration du sol $[M/L^3]$, Kd , coefficient de partage eau-sol $[L^3/M]$, E_{conta} épaisseur enrichi en ETM $[M]$ et E_{ZNS} épaisseur de la zone non-saturée.

Le facteur de dilution (E_{conta}/E_{ZNS}) revient à considérer, en quelque sorte, une « moyennisation » des concentrations en polluants sur le profil vertical de la zone non saturée. Lors de son transfert au travers de celle-ci, la concentration en polluant dans l'eau porale de la zone contaminée (C_{ep}) est réduite d'un facteur, donné par le rapport de l'épaisseur de sol contaminé sur l'épaisseur de zone non saturée (Connor et al., 1997). En fixant le facteur de dilution à 0.4, la Figure 135 montre les quantités arrivant à la nappe. Sous ces hypothèses, on voit que le flux est plus une fonction de la mobilité des ETMs (le Kd modifiant la vitesse des polluants et leurs quantités) que des concentrations dans le sol.

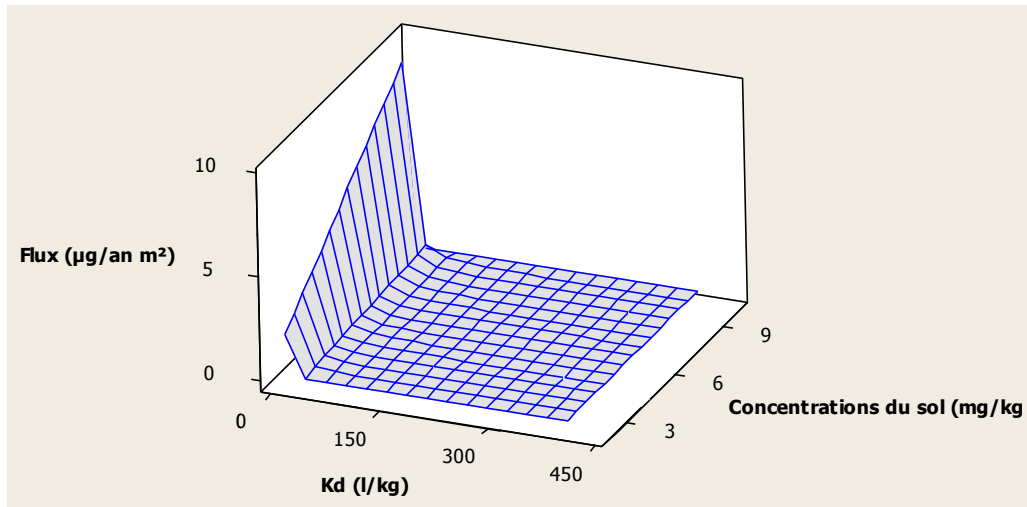


Figure 135 : Flux annuel par m² approximatif atteignant la nappe en fonction de la concentration du sol et du coefficient de partage (eau-sol).

Cette résolution analytique a permis de définir des valeurs seuils pour le décret sol.

1.4.2. Deuxième approche, la résolution numérique

Afin de pouvoir prendre en compte la variabilité temporelle des composantes du cycle hydrologique, de mieux modéliser les mécanismes de la zone de non-saturée, de mieux caractériser la complexité des conditions, le recours à des méthodes numériques sont nécessaires. Cette approche est surtout présentée pour comprendre les phénomènes dans des conditions d'écoulement transitoire. Cette approche se base sur la discrétisation de l'espace et du temps ainsi qu'à l'application des lois de conservation (quantités de mouvement et de masse). Ces équations de base forment un système d'équation aux dérivées partielles à résoudre à la fois dans le temps et l'espace.

Nous nous sommes servis du logiciel de modélisation Hydrus 1D spécialisé dans l'analyse des flux d'eau et le transport de soluté dans les milieux poreux (Simunek J., Sejna M. & Van Genuchten M. Th., 1998). Ce code permet de simuler, selon une direction, le mouvement de l'eau, de la chaleur et de solutés dans les milieux poreux saturés, partiellement saturés en eau, en régime hydraulique permanent ou transitoire.

Les équations régissant l'écoulement de l'eau (équation de Richards pour l'écoulement de l'eau en condition insaturée) et le transport de solutés (équations du type advection-dispersion) sont résolus numériquement par la méthode des éléments finis (type Galerkin linéaire) pour l'aspect géométrique et par la méthode de Crank-Nicholson (implicite de type T+ΔT/2) pour l'aspect temporel.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \frac{\partial h}{\partial z} - K(h) \right] - S$$

Avec h , le potentiel hydrique [L], θ teneurs en eau volumétrique (L³/L³), K , t le temps [T], z la profondeur [L], K la conductivité hydraulique en [L/T] et S , le terme puits L³L⁻³ T⁻¹.

Les propriétés hydrodynamiques du sol sont décrites par l'intermédiaire des courbes caractéristiques de rétention d'eau $h(\theta)$ et de conductivité hydraulique $K(\theta)$ définies par les équations de pédotransfert de Van-Genuchten, Mualem (1980).

Quand le sol est non saturé : $h < h_s$ $\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m}$ et $h \geq h_s$ $\theta(h) = \theta_s$

$$K(h) = K_s S_e^l [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2$$

Avec : l'indice s pour saturée, r pour résiduel S_e = saturation effective, les autres paramètres sont des paramètres de forme.

Sous sa forme la plus simple (condition permanente), l'équation d'advection-dispersion s'exprime selon :

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z}$$

Des déviations par-rapport à la réalité proviennent souvent de la difficulté à modéliser les effets d'hystérèses notamment pour la courbe de rétention de l'eau. Les données $K(\theta)$, $h(\theta)$ et les paramètres de transports sont souvent mesurées sur des échantillons réduits en laboratoire qui peuvent être différents des conditions réelles. La surface superficielle du sol est d'une grande hétérogénéité (macroporosité).

Les données météorologiques d'Elsenborn de 2006-2013 ont été employées. L'évapotranspiration a été calculée selon la méthode de Penman-Monteith. Les données ont été agrégées par décade. L'ensemble des précipitations sont supposés efficaces. L'ETP est maximale en été avec une périodicité annuelle (Figure 136). Les pluies sont réparties plus aléatoirement avec des quantités importantes quand l'ETP est faible, favorisant la recharge des eaux souterraines.

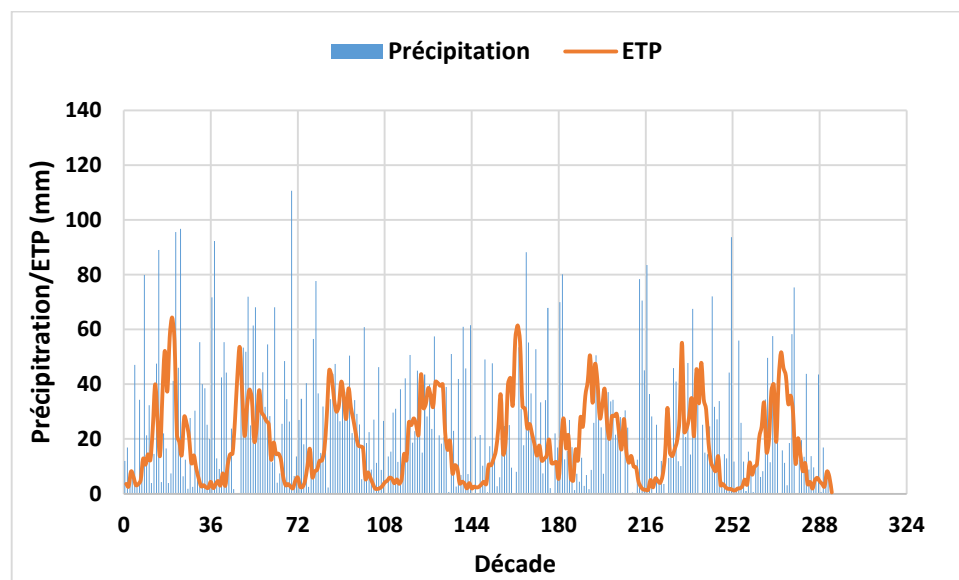


Figure 136: Les conditions météorologiques de la période modélisée

Le sol pris en compte est limoneux (loam). La conductivité à saturation est plus souvent exprimée en m/j ou m/s : 0.249 m/j et $2.88 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$. Son épaisseur est d'un mètre.

Tableau 90 : Valeurs des paramètres de l'équation de Van Genuchten.

Type du sol	θ_r [-]	θ_s [-]	α [cm^{-1}]	n [-]	K_{sat} [cm/j]	λ [-]
Loam	0.078	0.43	0.036	1.56	24.96	0.5

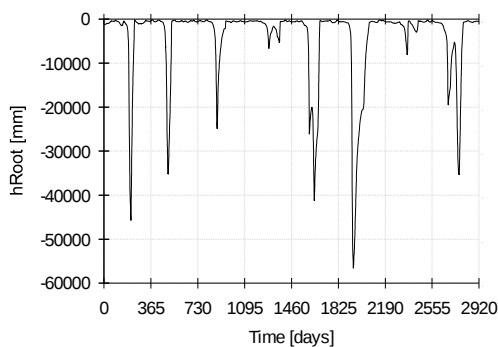
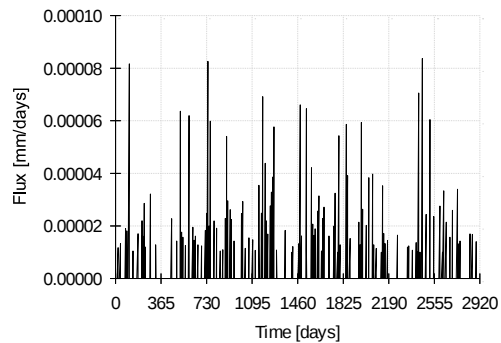
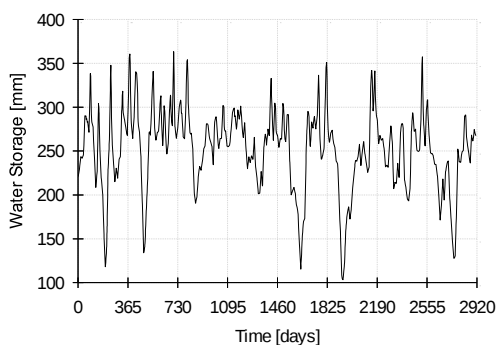
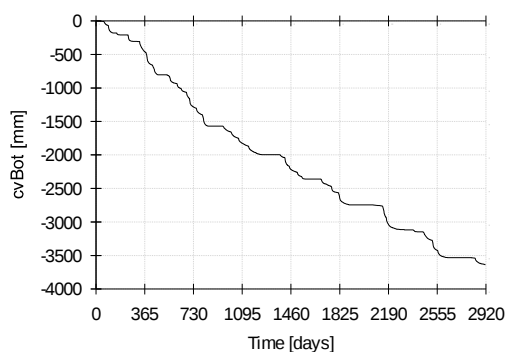
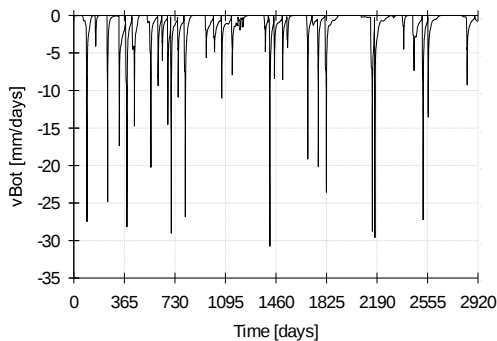
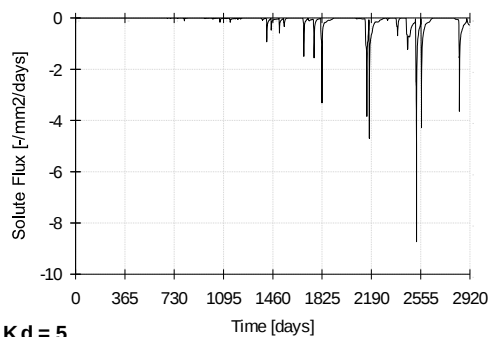
Root Zone Pressure Head**Surface Run-Off****Soil Water Storage****Cum. Bottom Flux****Bottom Flux****Bottom Solute Flux****Kd = 5**

Figure 137 : En haut à gauche, la succion au niveau racinaire, les pics correspondant à des moments de faibles disponibilités en eau pour les racines. En haut à droite, les volumes ruisselés. Au milieu à gauche, la variation du volume d'eau stocké dans le sol, la réserve en eau est corrélée avec la succion dans la zone racinaire. Au milieu à gauche à droite, le flux cumulé d'eau à la base du sol. En bas à gauche, les flux d'eau et à droite les flux de contaminant pour un coefficient de partage eau-sol de 5 l/kg. Sans mesure sur le terrain, il est préférable de montrer les résultats de la modélisation sans les quantités de contaminants.

Le bilan en eau est décrit dans le tableau suivant. Une prairie [paramétré en 1991 par Wesseling] arrive à prélever la quasi-totalité de l'eau potentiellement évapotranspirable (évapotranspiration "réelle" $\approx$ évapotranspiration potentielle) On voit un pic de la succion racinaire en été et il est corrélé avec une diminution de l'eau stocké dans le sol. Le déficit en eau a été marqué en 2010 et 2011 et très peu en 2009 et 2012. Le ruissellement est faible, ceci est lié à l'agrégation des données en décades, lissant les précipitations extrêmes.

Tableau 91 : Bilan en eau de la modélisation

en mm	Précipitation	ETP	ETR	Infiltration	Ruissellement
sur 8 ans	7887	4861	4193	3635.9	58.3
moyenne annuelle	986	608	524	454	7

L'augmentation du coefficient de partage (K_d) a comme pour la résolution analytique deux conséquences sur le flux : un allongement de temps de première arrivée de l'ETM au fond du profil (déplacement de la courbe vers la droite) et une diminution importante des concentrations des lixiviats (écrasement de la courbe vers le bas).

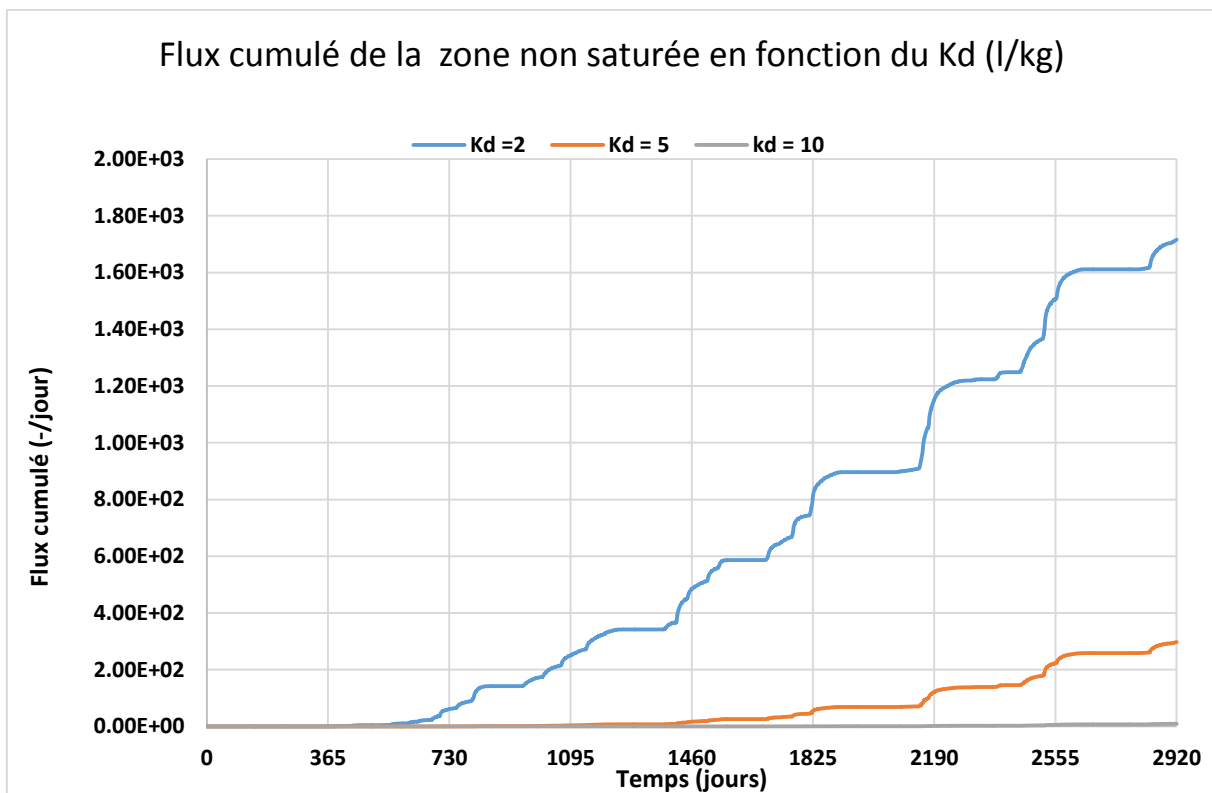


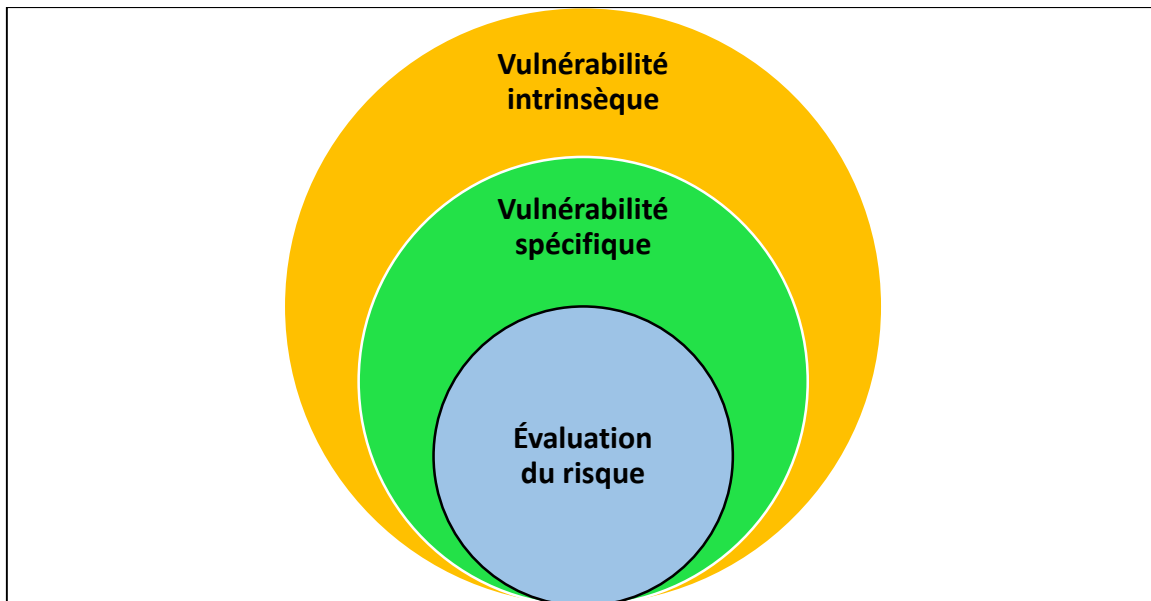
Figure 138 : flux cumulé en fonction du coefficient de partage eau-sol.

Bien que difficile à paramétrer, la modélisation géochimique couplée aux équations de l'hydrodynamique sont des voies prometteuses pour analyser les fixations (ou relargage) éventuelles des ETMs durant leurs migrations et ainsi prévoir les risques de pollution de certains aquifères.

1.5. Évaluation de la vulnérabilité et des risques des aquifères, pistes de réflexion

Distinguons d'abord quelques notions : la **vulnérabilité intrinsèque** reflète la capacité du milieu à réduire naturellement toute contamination, indépendamment de la nature et de la quantité de contaminant, de ses propriétés, du mode d'émission (instantané ou permanent, ponctuel ou diffus) et de la probabilité d'occurrence. Son évaluation repose sur les caractéristiques géologiques, géographiques, hydrologiques et hydrogéologiques du bassin étudié. La **vulnérabilité spécifique** ajoute à l'analyse précédente la prise en compte des interactions chimiques, physiques ou microbiennes possibles entre le milieu souterrain et le contaminant (dégradation, sorption – désorption, ...). De façon générale, le **risque** tient compte

des scénarios possibles de pollution dans le bassin (distribution spatiale et temporelle du polluant : pollution ponctuelle ou diffuse, instantanée ou continue...), de la probabilité d'occurrence des événements polluants et de l'ampleur des conséquences de cette pollution.



Distinguons encore la **vulnérabilité de la ressource** où l'aquifère et uniquement le trajet vertical des couches sus-jacents sont pris en compte et la **vulnérabilité de la source** qui prend en compte le trajet complet du polluant jusqu'à l'endroit de captage (Popescu *et al.*, 2008).

De nombreuses méthodes de détermination de la vulnérabilité des eaux souterraines ont été développées dans le monde, des plus simples (méthodes de pondération entre différents critères affectant la vulnérabilité) aux plus complexes avec des modèles prenant en compte les processus physiques, chimiques et biologiques dans la zone saturée. L'échelle d'étude, la disponibilité des données, les conditions du milieu, l'objectif de l'étude sont d'autant de points qui rendent en compte dans le choix du type de méthode à adopter. Notons qu'il est préférable de réaliser ces cartographies avec des méthodologies différentes en fonction que l'on soit dans un sous-sol étant perméable par sa porosité ou par ses fissurations.

Tableau 92 : Caractéristiques (non exhaustives) influençant la vulnérabilité intrinsèque (source BRGM)

VULNERABILITE INTRINSEQUE		
Sol	Zone non saturée (ZNS)	Zone saturée
Topographie (pente)	Profondeur de la nappe libre ou épaisseur de la ZNS	Type de nappe (libre ou captive)
Pédologie (perméabilité verticale des sols, nature et texture des sols)	Temps de transfert (perméabilité verticale)	Temps de résidence (dépend de l'hydrodynamisme des formations aquifères)
Bilan hydrique (ruissellement et infiltration efficace)		Relation eaux souterraines/eaux superficielles
	Structure de la ZNS (variation de faciès, épaisseur des discontinuités de faciès, position dans le profil vertical, texture, teneur en matière organique et argile)	Piezométrie (sens et direction d'écoulement et évolutions selon la période du cycle hydrologique)
	Présence ou non d'un horizon moins perméable et position de celui-ci	Epaisseur de l'aquifère (quantité de réserve)
		La recharge (recharge annuelle nette)
		Type de système hydrogéologique (caractères plus ou moins capacitif et transmissif)
	Battement de nappe	
	Fracturation (directions et densité)	

La modélisation des transferts d'eau et de contaminants dans la zone non-saturée jusqu'à la nappe de base nécessite de connaître le cadre géologique et hydrogéologique ainsi que de nombreuses propriétés hydrodynamiques.

Cette caractérisation concerne les paramètres suivants :

- la succession des formations géologiques ;
- la profondeur de la nappe de base ;
- des plages de valeurs de paramètres hydrogéologiques homogénéisés à l'échelle de la maille.

Ce travail a été réalisée dans le cadre de différentes conventions, respectivement, par :

- le Professeur Monjoie (LGIH-ULG) dans le cadre du projet MOHICAN ;
- le Professeur Rorive (HG-FPMS) pour la Dyle et la Gette (bassin de l'Escaut) dans le cadre du projet PIRENE ;
- le Professeur Hallet du Département de Géologie des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix pour le bassin de l'Escaut (hormis le sous-bassin Dyle-Gette), le bassin de la Meuse, les formations au droit de la région condruzienne et certaines mailles des bassins de la Chiers et de la Meuse aval, et ce dans le cadre de la convention QUALVADOS (Hallet et Barbier, 2007).

Ainsi, dans le projet QUALVADOS par exemple, chaque profil hydrogéologique est caractérisé par la nature et l'épaisseur des substrats rencontrés entre la zone racinaire et la nappe de base et chaque substrat est caractérisé par deux paramètres hydrogéologiques : la conductivité hydraulique verticale et la porosité efficace. Ces paramètres étant souvent fortement variables et en outre généralement connus avec une faible précision, les données transmises sont des gammes de valeurs et non pas des valeurs uniques.

Une manière d'évaluer la vulnérabilité de migration verticale dans la zone non-saturée de manière simple est de se baser sur des paramètres facilement disponibles (Figure 139). Ce genre d'arbre de décision permet d'éliminer les masses d'eau à vulnérabilité attendue faible.

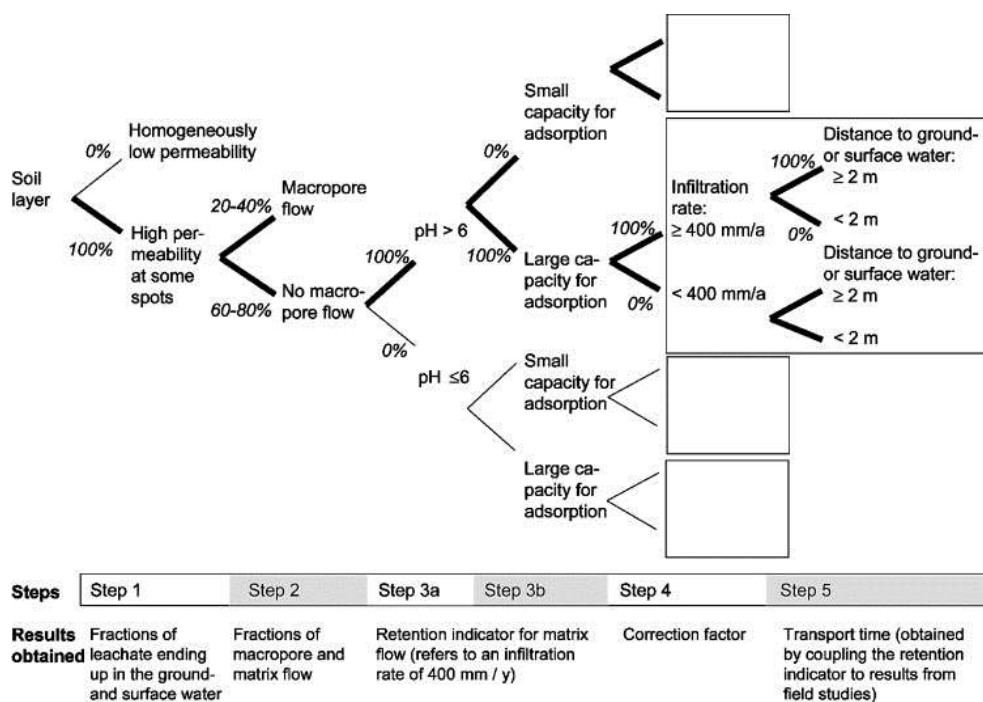


Figure 139 : Exemple d'arbre de décision (logic tree) pour le transport de contaminant dans une couche de sol d'un site d'enfouissement technique. (Hellweg et al., 2005).

Une des premières méthodes d'indexation et de pondération des facteurs et une des plus utilisées dans le monde est **DRASTIC**, développée pour le U.S. Environmental Protection Agency (EPA) par Aller et al(1987). Malgré leurs utilisations répandues, on peut citer des nombreux inconvénients associés à ces méthodes d'indexation et de pondération : la subjectivité des systèmes de combinaison et du choix des valeurs pivots, l'empirisme des équations, le choix, différent d'une méthode à l'autre, des paramètres et facteurs qui doivent être pris en considération, mais surtout la difficulté de valider et interpréter les résultats et donc d'utiliser en pratique de telles cartes. Beaucoup de pays ont développé leur propre méthode, adaptée aux conditions et sensibilités locales, éventuellement en liaison avec la législation locale, en s'inspirant éventuellement de l'une ou l'autre méthode existante. Appliqué à la même masse d'eau, les résultats et les pratiques de gestion peuvent être différentes.

En Wallonie, trois approches ont été proposées pour l'évaluation de la vulnérabilité des aquifères.

Dans le cadre de la convention RW – UMonS – UCL « Caractérisation des masses d'eau souterraine du bassin de l'Escaut en Région Wallonne à partir des connaissances disponibles sur les aquifères », l'Unité de Génie Rural de l'Université catholique de Louvain a proposé une méthode DRASTIC modifiée. (Sulmon et al., 2006). Les paramètres « type de sol » et « recharge » de la méthode initiale ont été fusionnés en un seul paramètre, qui résulte d'un modèle conceptuel, AF/RF (« attenuation factor / retardation factor »). Ce modèle est une simplification de deux équations de phénomènes de transfert des pesticides dans le sol (Rao et al., 1985).

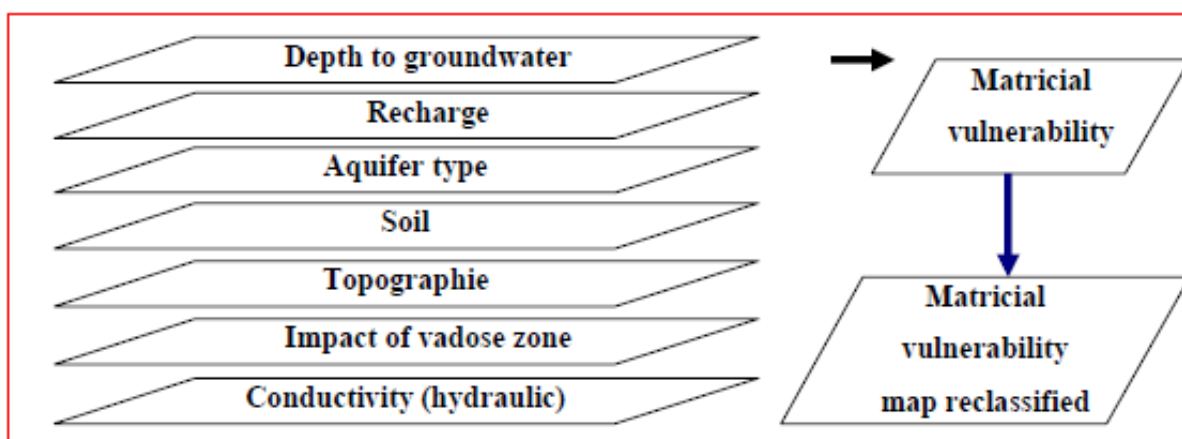


Figure 140 : Facteurs de la méthodologie DRATIC

La deuxième approche est liée aux modèles EPIC-GRID (à ne pas confondre avec EPIK) avec un modèle spatialement (grille 1x1 km) distribué à base physique. La zone racinaire et la vadose sont décrites. On évalue dès lors une vulnérabilité de la ressource et non de la source (Sohier, 2011). Dans le cadre de la convention RW – SPGE – FUSAGx « Évaluation des mesures prises pour réduire les incidences de la pollution diffuse d’origine agricole et domestique sur la qualité des masses d’eau de surface et souterraines de la Région wallonne à l’aide du modèle EPICgrid - projet Qualvados I et II », la recharge annuelle a été considérée comme un critère de classement de vulnérabilité. Cette méthodologie peut être considérée comme une première approximation. En effet, le devenir d’une éventuelle pollution dépend de la recharge de la nappe, qui est le vecteur principal de mobilité verticale des polluants vers la ressource en eau souterraine.

Pour caractériser la vulnérabilité, ce modèle a des lacunes. Il faut tenir compte de la capacité d’atténuation du milieu souterrain entre la surface et le toit de la nappe d’eau souterraine, voire en son sein. En outre, pour une meilleure comparaison entre les masses d’eau souterraines, à l’évaluation de la recharge on peut ajouter celle des **réserves** (plus les réserves sont importantes, moins la nappe est vulnérable), voire le taux de renouvellement. Ces données ne sont pas facilement disponibles à l’échelle de la région wallonne. De plus, pour le transfert d’ETMs, la recharge n’est pas le critère le plus important pour caractériser leurs mobilités.

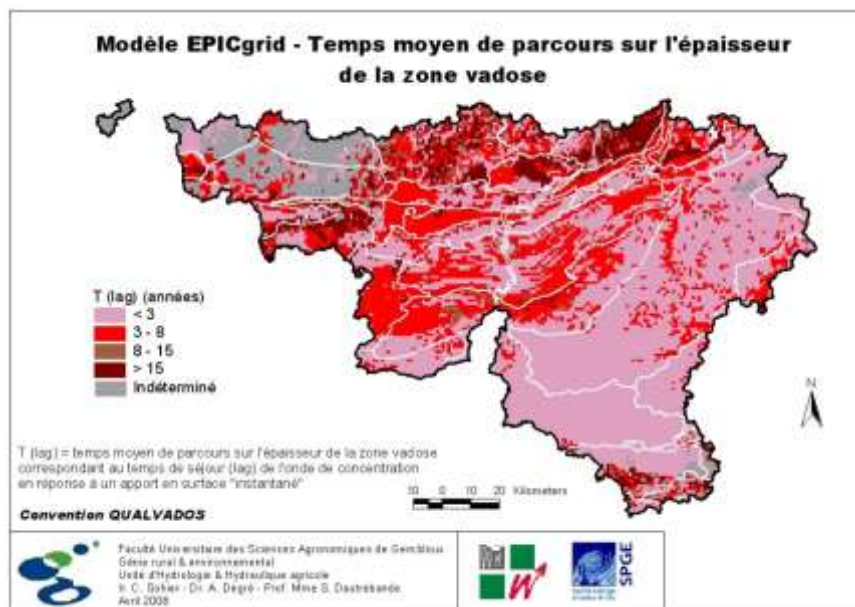
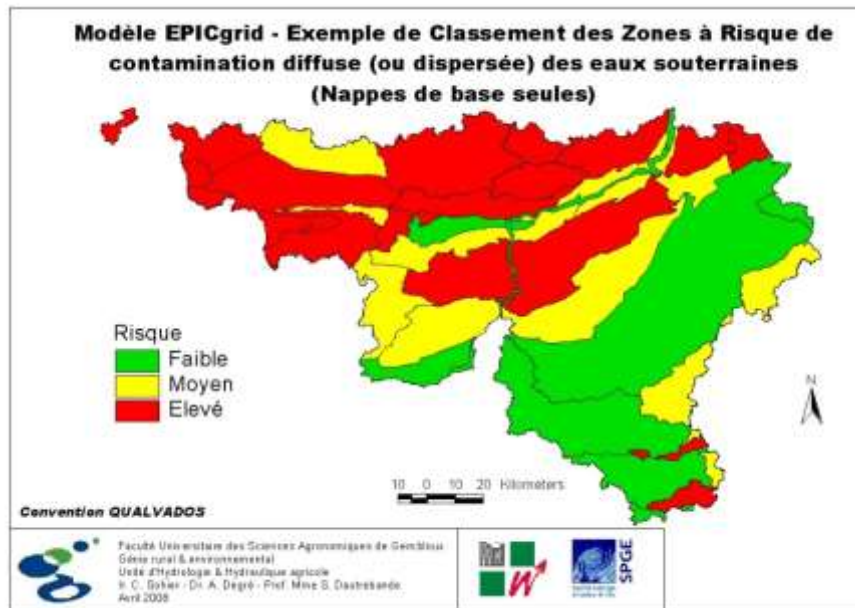


Figure 141 : Exemple des résultats de la Convention calvados repris de Sohier (2011)

Dans le cadre de la convention RW – ULG « Tests d'une méthode de cartographie de la vulnérabilité intrinsèque applicable aux nappes aquifères de la Région Wallonne », une autre technique a été proposée (Popescu et al., 2004). Elle a été nommée ultérieurement Apsû* (protection des aquifères par évaluation de leur sensibilité – vulnérabilité). En considérant le manque de clarté de la définition du concept de vulnérabilité par des méthodes multicritères, l'approche repose sur trois questions et trois critères associés reflétant objectivement et de manière physiquement basée la sensibilité de l'eau souterraine aux pollutions :

(1) si une pollution se produit, combien de temps mettra-t-elle pour arriver à la nappe d'eau souterraine (temps de transfert) ?

(2) si elle l'atteint, quel sera le niveau potentiel de contamination (niveau de concentration) ?
et

(3) combien de temps cette contamination sera-t-elle susceptible de durer (durée potentielle de pollution) ?

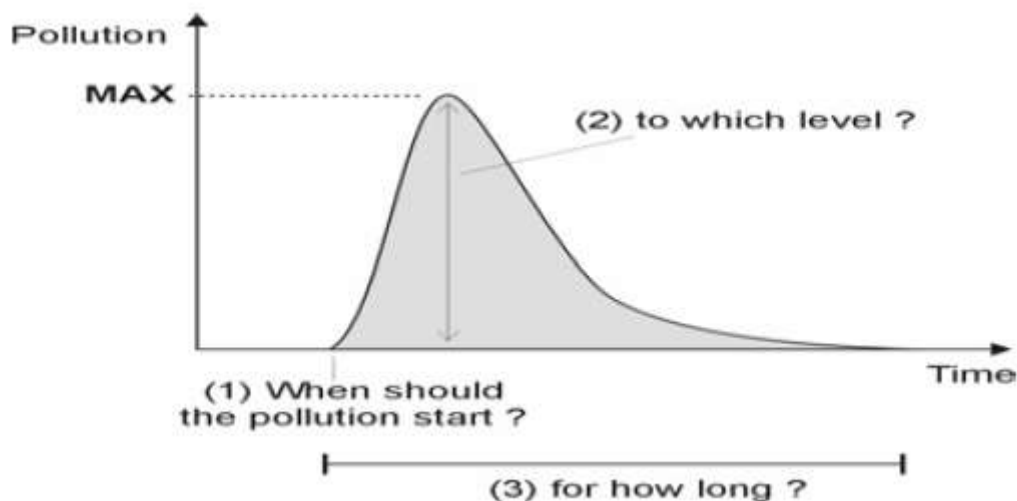


Figure 142 : Critères de l'évaluation de la vulnérabilité intrinsèque selon l'apsû.

La pollution théorique est celle d'un polluant conservatif, ponctuel et instantané. La méthode tient compte des conditions d'infiltration – ruissellement et de possibilités de by-pass de la zone non-saturée (dangerosité de la surface du sol). Pour l'évaluation de la vulnérabilité intrinsèque, seul le critère de temps de transfert dans la zone non-saturée est retenu. Les classes de temps de transfert ont été établies en analogie avec les zones de prévention et le cycle hydrologique :

Vulnérabilité	Très élevée	Elevée	Modérée	Faible	Très faible
Temps de transfert	< 24 h	24 h – 50 jours	50 j – 1 an	1 an – 10 ans	> 10 ans

A l'inverse des autres méthodes, elle se veut lier à une cible définie comme un point de captage. Elle demande une description et une simulation du polluant dans la zone non-saturée et saturée. Une étape de validation par l'emploi de traceur peut être réalisée.

Selon nos connaissances, il n'y a pas de méthodologies couramment employé pour connaître la vulnérabilité spécifique des aquifères envers les différents ETMs. Des modèles comme **géo-pearl** existe au niveau des pesticides et aurait des points de similitudes probables avec une pollution métallique diffuse.

2. Conclusions

Cette étude de pertinence a débuté par un état des lieux de la qualité des eaux souterraines envers les ETMs. La qualité de l'eau est très souvent conforme à la législation. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la lenteur en règle générale de la migration verticale des ETMs. Tout comme pour les denrées alimentaires solides, le cadmium est l'élément (dans la majorité des cas) le plus critique pour les eaux souterraines. Sa mobilité est grande à moyenne et sa toxicité est importante. Les zones touchées par des pollutions atmosphériques de proximité montrent souvent des sols avec une accumulation d'ETM. Néanmoins cette accumulation n'a pas eu de conséquence à l'échelle de la masse d'eau (quelques captages en particulier sont peut-être contaminés). Vu le temps de transfert prédit par des auteurs (Beyer *et al.*, 2009) ; (Degryse, 2003) et (van der Grift & Griffioen, 2008) dans de conditions similaires, une élévation des teneurs peut-être prévue dans les 50-150 ans à venir autour des zones proches des activités sidérurgiques et de l'industrie du zinc. Les zones touchées par les pollutions atmosphériques de proximité, souvent urbaines et rurales ont déjà été étudiées dans le cadre du projet pollusol II.

Les apports de matières fertilisantes au sol peuvent influencer les migrations verticales. Les cas de migrations importantes ont été rapportés pour des apports massifs de boues ou d'eaux usées. La législation et les mesures administratives en région wallonne semblent diminuer le risque de contamination en ETMs des eaux souterraines.

Délivrable 4 : Étude de faisabilité de l'amélioration d'un logiciel d'aide à la décision pour la gestion et le rapportage de la gestion des matières organiques en prenant en compte les apports d'éléments traces métalliques.

La fertilisation mixte (organique et minérale) des cultures est une thématique complexe. Par ailleurs, les prix des engrais minéraux ont fortement augmenté au niveau mondial, ce qui grève le revenu des agriculteurs. Ceux-ci ont donc tout intérêt à calculer les doses de matière organique et d'engrais minéral à apporter pour valoriser aux mieux leurs ressources. Par la même, ils peuvent réaliser une économie d'engrais minéraux et réduire les atteintes à l'environnement. L'informatique peut faciliter le calcul de ces doses. La thématique du carbone a été abordée préalablement. Cette étude exploratoire comprend plusieurs parties, un sondage, un recensement des logiciels existants ainsi que des pistes de réflexion sur un éventuel futur logiciel.

1. Sondage

Un sondage a été envoyé aux agriculteurs afin de connaître leurs attentes par rapport à un logiciel d'aide à la décision pour la fertilisation. Ce formulaire internet (via Google Drive) en allemand et en français a été envoyé par mail. Cet envoi par mail limite le nombre de réponses aux agriculteurs ayant un P.C. connecté à internet.

Les exploitations repris dans les bases de données d'Agra-Ost, NatAgriWal (Province de Liège), FUGEA, Grüne Kreis, Fédération des Jeunes Agriculteurs (groupe facebook) ont été contactées.

1.1. Le questionnaire

Fertilisation : les outils d'aide à la décision

Dans le cadre du projet VALMO financé par la direction de protection des sols (SPW), nous étudions la faisabilité de lancer un nouveau logiciel conseil pour la fertilisation des cultures. Nous voulons connaître votre avis afin d'orienter nos recherches. Nous vous remercions de votre participation.

1) Dans quelle région agricole habitez-vous ? *

- ☐ Ardenne
- ☐ Campine Hennuyère
- ☐ Condroz
- ☐ Fagne
- ☐ Famenne
- ☐ Haute Ardenne
- ☐ Région Herbagère
- ☐ Lorraine
- ☐ Limoneuse
- ☐ Sablo-limoneuse (Brabant-Wallon)

- ☐ Autre :

2) Quel type d'exploitation avez-vous ? *

- ☐ Grandes cultures
- ☐ Élevage laitier
- ☐ Élevage allaitant
- ☐ Mixte culture-élevage
- ☐ Horticole
- ☐ Production animale hors-sol
- ☐ Autre :

3) Etes-vous un agriculteur bio?

- ☐ Oui
- ☐ Non

4) Réalisez-vous des analyses de sol ?

- ☐ Jamais
- ☐ Rarement
- ☐ Parfois
- ☐ Régulièrement

5) Connaissez-vous la notion de capacité d'échange cationique ?

- ☐ Non
- ☐ Oui
- ☐ Oui et je la demande avec mon analyse de sol

6) Faites-vous appel à un conseiller en fertilisation ?

- ☐ Oui, régulièrement
- ☐ Oui, parfois
- ☐ Non, jamais

7) Avez-vous déjà utilisé un logiciel (ou une application sur un site internet) pour raisonner la fertilisation de vos cultures ?

- ☐ Oui
- ☐ Non

8) Si oui, quel était le logiciel et quel était votre avis sur cet outil ?



9) Le futur logiciel doit-il fournir les besoins en chaulage ?

1 2 3

Pas intéressant ☐ ☐ ☐ Très intéressant

10) Le logiciel doit-il fournir un calcul économique des coûts et bénéfices de la fertilisation ?

1 2 3

Pas intéressant ☐ ☐ ☐ Très intéressant

11) Utilisez-vous des matières organiques exogènes (composts de déchets verts, boues d'épuration, digestats) ?

- ☐ Jamais
- ☐ Parfois
- ☐ Régulièrement

12) Quel est votre taux de liaison au sol interne à l'exploitation (LS1) ?

Le taux de liaison au sol est le rapport entre l'azote organique à épandre et la capacité d'épandage

- ☐ Inférieur à 0.3
- ☐ Entre 0.3 et 0.7
- ☐ Entre 0.7 et 0.9
- ☐ Supérieur à 0.9

13) Le logiciel doit-il calculer un bilan humique ?

Le bilan humique permet de prévoir l'évolution de la quantité de matières organiques (humus) dans le sol.

1 2 3

Pas intéressant ☐ ☐ ☐ Très intéressant

14) Le logiciel doit-il estimer les quantités d'engrais de ferme produit par l'exploitation et leurs compositions ?

Cette fonctionnalité nécessite l'encodage du nombre, du type de bétail, du type de litière ainsi que le type et la durée d'hébergement.

1 2 3

Pas intéressant ☐ ☐ ☐ Très intéressant

15) Etes-vous intéressés de connaître les quantités épandues d'oligo-éléments et de métaux lourds par vos matières fertilisantes ?

1 2 3

Pas intéressant ☐ ☐ ☐ Très intéressant

16) Etes-vous intéressés par un logiciel qui répartit de manière optimale vos engrais de ferme sur votre parcellaire ?

Cette fonctionnalité nécessite l'encodage des parcelles et de leurs caractéristiques.

1 2 3

Pas intéressant ☐ ☐ ☐ Très intéressant

17) Avez-vous des remarques, des idées supplémentaires sur cette thématique ?

1.2. Les résultats et interprétations

Nous avons eu 45 réponses du côté francophone et 10 réponses côté germanophone. A la question 1, on voit que la majorité de nos répondants se situent à proximité d'Agra-Ost. Bien que nous ayons des réponses d'une bonne partie de la Wallonie. 22% des agriculteurs font de l'agriculture biologique. La plupart était des agriculteurs mixtes (54 %, élevage-grande cultures), éleveurs (36 %), le reste était constitué de personnes ne faisant que des grandes cultures.

Fagne	2
Famenne	1
Condroz	4
Sablo-limoneuse (Brabant-Wallon)	3
Région Herbagère	7
Ardenne	9
Limoneuse	13
Haute Ardenne	15

La majorité effectue des analyses de sols avec une fréquence moyenne.

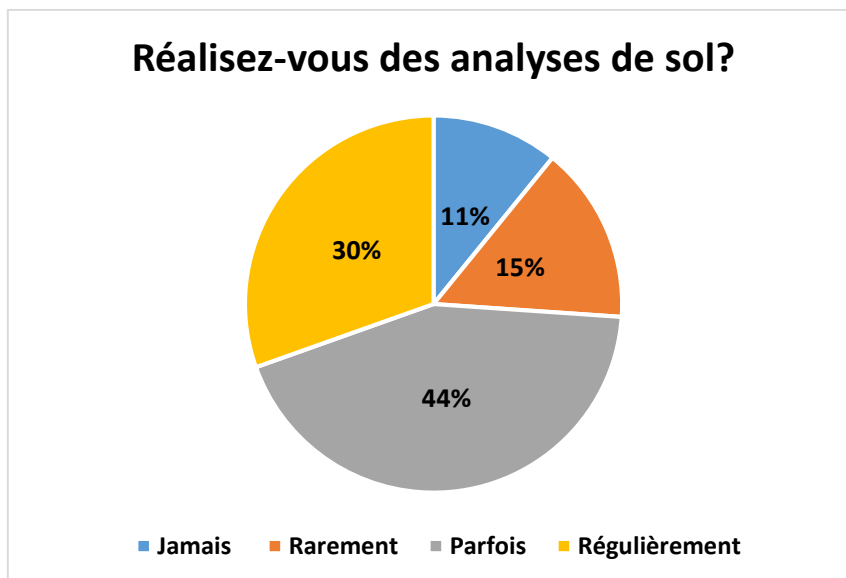


Figure 143 : fréquences des analyses de sols

La capacité d'échange cationique, intéressante pour mieux estimer les besoins en chaux, la fertilisation en "bases" et les interactions entre éléments, est connue par la moitié des répondants. Elle est très peu demandée au niveau de l'analyse du sol et ne fait pas partie du menu classique d'analyse dans les laboratoires du réseau REQUASUD.

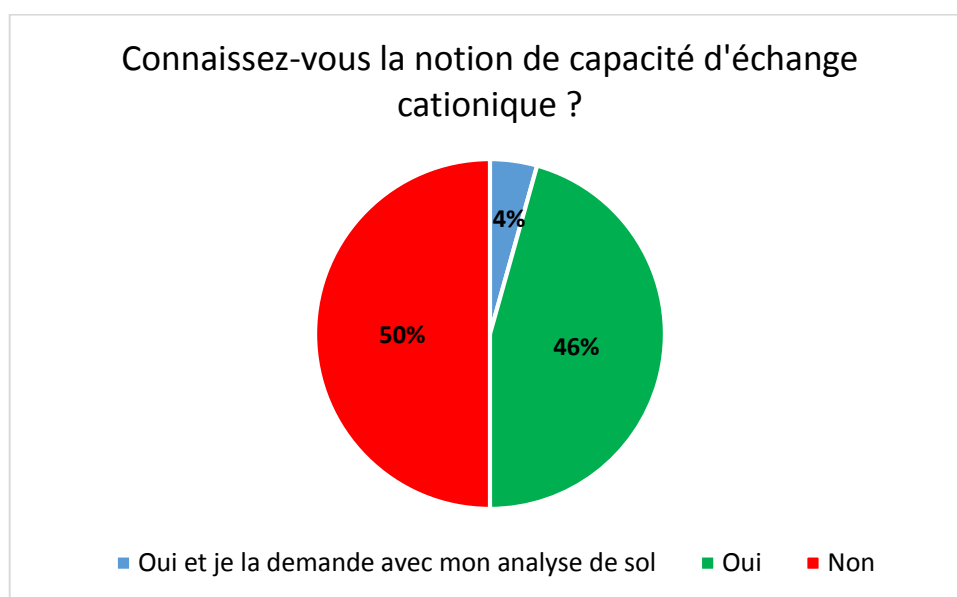


Figure 144 : Proportion des répondants qui connaissent la notion de CEC.

Les conseillers en fertilisation sont des aidants complémentaires et nécessaires à des outils informatiques. Ils ont été en contact avec 46% des répondants.

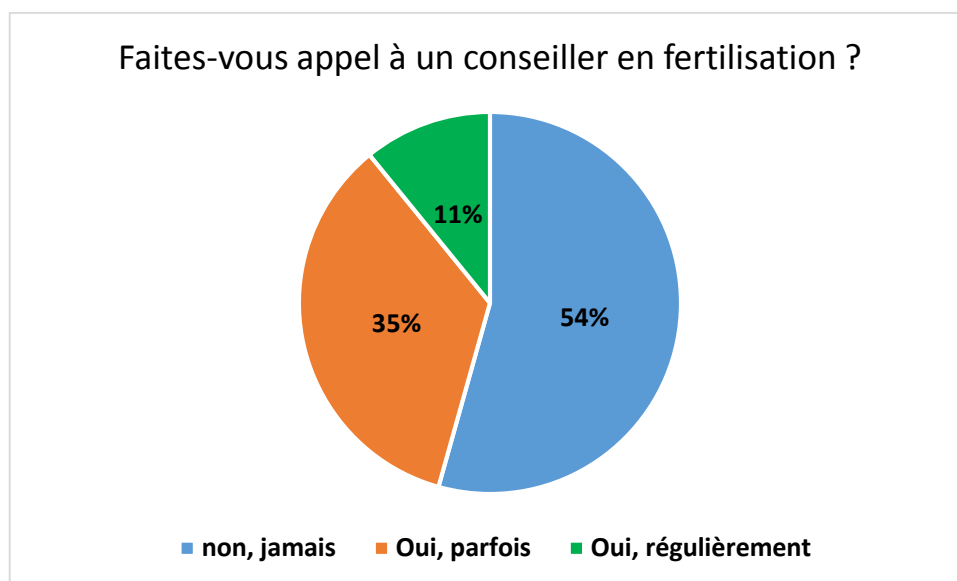


Figure 145 : proportion des agriculteurs faisant appel à un conseiller.

La proportion de personnes ayant utilisé un logiciel pour raisonner la fertilisation de vos cultures est assez faible.

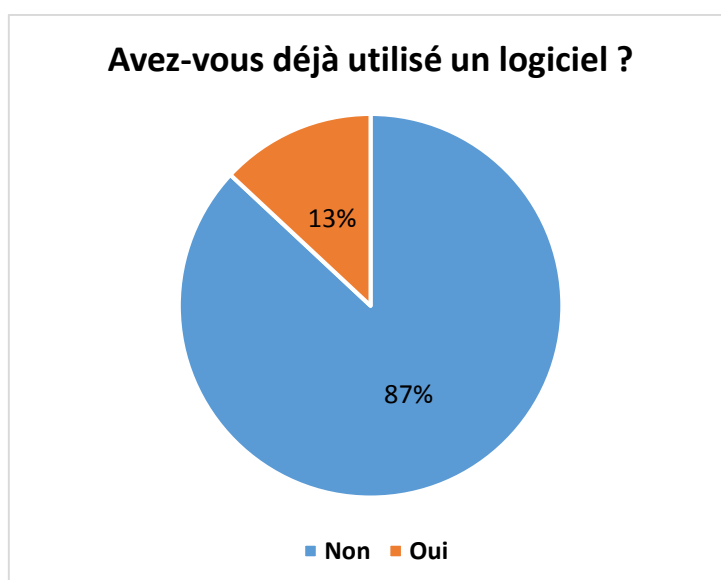


Figure 146 : Réponse à la question sur l'utilisation d'un logiciel d'aide à la décision pour la fertilisation des cultures.

Dans les réponses affirmatives, on a un témoignage pour VALOR "Unübersichtlich und kein brauchbares Endergebnis". Ce qui signifie qu'à l'utilisation, le programme est confus, peu clair et qu'il ne donne pas de résultats finals utilisables. Un des problèmes de VALOR est de donner des résultats par groupe de parcelles. Au final, l'agriculteur doit encore réaliser des calculs pour connaître les doses à épandre à la parcelle. Un autre a utilisé FERTIVAL (ancienne version) et VALOR, il regrette le côté "pas assez intensif". Ces logiciels donnent des conseils dans les limites du PGDA. Un ardennais n'applique pas les recommandations de VALOR car elles ne sont pas adaptées à son matériel. VALOR voudrait qu'il épande chaque année 11 t/ha de fumier sur une prairie pâturée. Cette dose faible ne peut pas être épandue sans table d'épandage. L'agriculteur épand donc 30 t tous les 3 ans. Les quatre autres répondants ont utilisés les feuilles de calcul "Nitrawal, Irbab", ils sont décrits comme de bons outils.

Au niveau des fonctionnalités, les idées sont acceptées avec plus de 50% des propositions jugées "très intéressantes". Le chaulage et l'intérêt économique sont les plus demandés. Le bilan humique, le moins, mais cela est biaisé vu la forte présence d'éleveurs ayant répondu aux questionnaires.

Tableau 93 : Intérêt de différentes fonctionnalités proposées par le questionnaire.

Fonctionnalités Intérêt en %	Chaulage	Calcul économique	Bilan humique	Quantité et composition des engrais de ferme	Oligo- éléments et métaux lourds	Répartition optimale
Pas d'intérêt	4	2	9	7	7	9
Intérêt moyen	18	24	38	36	33	29
Très intéressant	78	74	53	58	60	62

Dans les remarques très variées, les agriculteurs mettent l'accent sur la prise en compte:

- Un programme **simple et clair**
- Un programme avec **plusieurs niveaux de complexité**.
- Calcul des besoins et apports en **P et K**.
- Avoir un calcul de répartition des engrais à l'échelle de temps de la **rotation**,
- des **interactions** entre les éléments. Les déséquilibres, la sur-offre de certains nutriments bloquent le prélèvement des autres.
- le **choix de l'intensification** voulue.
- Une interface **cartographique**, relié à la **déclaration de superficie**, permettant le **calcul de superficie** et la gestion des **mesures agri-environnementales**.
- Une interface **cartographique** pour pouvoir mieux connaître les épandages réalisés par un tiers (ouvrier, entrepreneur).
- Une interface cartographique pour mieux prendre en compte toutes les **contraintes** à l'épandage "inventées" par les administrations (R10-R15), bords de cours d'eau, Natura 2000.
- Prendre en compte les **apports atmosphériques**.
- Prendre en compte l'influence du **matériel** d'épandage sur l'efficacité des apports organiques.
- Encourager les agriculteurs à échantillonner et **analyser leurs matières organiques** car ils sont fort **variables**.

Les répondants ont également fait remarqué : "Le logiciel est une aide (2x), l'agriculteur, homme de terrain, avec son expérience connaît son métier, sa terre."

La fertilisation minérale et organique sont des activités ayant des optimums économiques. Dans la mesure du possible, le conseil fournit par le logiciel doit être fonction de ces optimums et non d'optimum de production.

2. Recensement des logiciels existants pour l'aide à la décision pour la gestion de la fertilisation.

Le public cible est les exploitants agricoles ainsi que les conseillers dans le domaine de la fertilisation. Les dispositions réglementaires font que dans chaque pays des spécificités apparaissent. Pour la France, un plan de fumure prévisionnel et un enregistrement de l'épandage

des produits phytosanitaires est demandé. L'utilisation de l'ordinateur dans l'exploitation (selon les résultats du sondage) se fait sur des tranches horaires assez réduite en moyenne : avant le repas de midi et après 20h30. Ceci est à prendre en compte si l'accès à un serveur (données cartographiques) est nécessaire. Cette spécificité peut entraîner des problèmes de vitesse d'utilisation, c'est observé par le logiciel TELEPAC, déclaration de superficie, PAC en France.

Au niveau de la région wallonne : citons VALOR, les fiches de fertilisation provenant de Nitrawal, de l'IRBAB (betterave), CIPF (maïs). Requaferti a été un logiciel développé par REQUASUD il y a quelques années dont l'utilisation est peu répandue.

En France, les méthodes de calculs des doses sont très variées. De nombreux logiciels du plus simple au plus complexes ont été développés. Certains sont liés à la vente de produits spécifiques et ont pour but unique de mettre en évidence cette gamme de produit (par exemple logifertil). Les dispositions réglementaires font que dans chaque pays des spécificités apparaissent.

Les logiciels complexes comme culture PAC 3 (société Biosoft) ou ISAMARGE (développé par Isagri), Terra pro Web sont onéreux et ont un rôle d'accompagnement transversal au niveau de nombreux points de l'exploitation :

Tableau 94 : Exemple de fonctionnalités d'un logiciel de traçabilité, déclaration PAC, plan de fumure prévisionnel du logiciel culture PAC 3

Propositions : Registre parcellaire (Ilôts, superficies épanchables selon produits, ZNT, types de sols, analyses) Parcellaire graphique avec calculs de distances et superficies Fiches de matériels (caractéristiques, coûts d'utilisation, suivi d'entretien) Fiches d'Interventions (travail du sol, épandages, etc.) Fiches de Semences et Plants – Besoins des cultures, exportations Fiches d'Amendements et Engrais (composition, périodes d'apports autorisées, achats et stocks) Fiches de Produits phytosanitaires (matières actives, cibles, cultures, ZNT, DAR, achats et stocks) Fiches de Charges diverses (fermages, impôts, assurances, etc.) Fiche administrative d'exploitation Enregistrements : Assolement graphique, Assolement en liste Gestion des matières organiques (cheptel, entrées/sorties) Plans prévisionnels de fertilisation et d'épandages - Bilans, restitutions Journal des Interventions et Apports Bloc-notes, Observations, Rendez-vous, Agenda Consultations : Cahiers d'épandages Fiches parcellaires et traçabilité Gestion des stocks et emballages Charges et revenus, marges brutes, marges nettes Déclarations de surfaces Outils (sauvegardes, récupérations, transferts vers mobile, etc.) Liaison permanente Internet, mail

Citons encore le logiciel SMART qui a d'intéressantes fonctionnalités, surtout pour l'agriculture irriguée (risque de salinité, fertigation,...). Il interprète les valeurs d'analyse de sol, des teneurs dans les végétaux. Ils proposent des mélanges en bulk des engrais en rapport avec les besoins des plantes tant pour les macros et micronutriments. Il est adapté à l'agriculture américaine mais est un bon outil pour s'inspirer au niveau de la conception d'un logiciel.

Manure manager planner, un autre logiciel américain, est aussi très complet, ayant un module spécifique au phosphore et sur le risque d'érosion

En plus des logiciels et sites, de nombreuses applications mobiles font leurs apparitions régulièrement. Beaucoup sont consacrés aux réglages de l'épandeur, l'arpentage est également développé par un grand nombre d'applications.

Tableau 95 : Liste non-exhaustive des applications mobiles. Sources : La France agricole 3519/3520 : les 100 meilleurs applis pour smartphones et le journal de web agricole

NOM	EDITEUR	DOMAINE	SYSTEME D'EXPLOITATION	TELECHARGEMENT iOS (iPhone, iPad)	TELECHARGEMENT ANDROID
AgriGPS	Softconsulting	Mesure GPS de parcelles agricoles	iOS	http://itunes.apple.com/fr/app/agrigps/id421762248?mt=8	
Agr'eau	Nitrawal and Co	Réglementation agricole en rapport avec la fertilisation	iOs,Android		
Amaconnect	Amazon	Réglage de l'épandeur d'engrais	iOS Android	http://itunes.apple.com/fr/app/id426417173?mt=8&affid=1578782	http://tinyurl.com/cc03xkn
Fertitest	Sulky	Réglage de l'épandeur d'engrais	Android		http://tinyurl.com/9a6fqr
Mes parcelles	Chambres d'Agriculture	Pilotage des parcelles et cultures	Toutes plates-formes	http://www.mesparcelles.fr	
Nitrogen loading calculator	Ministère de l'agriculture en UK	Production d'azote de l'exploitation et détermination de la quantité à exporter	iOS		
Spreading Charts	Kverneland	Réglage de l'épandeur d'engrais	iOS android	http://itunes.apple.com/nl/app/spreading-charts/id480122002?mt=8	http://tinyurl.com/bqs3ogd
Yara CheckIT	Yara	Diagnostic de carences en nutriments des plantes	iOS, android	http://itunes.apple.com/gb/app/yara-checkit/id532565813?mt=8	
Yara ImageIT	Yara	Aide à la fertilisation azotée	iOS Android	http://itunes.apple.com/gb/app/yara-imageit/id532580332?mt=8	http://tinyurl.com/8upy9uz

Tableau 96: exemple de plan de fumure en France.

Plan prévisionnel de fertilisation azotée (PPF) Campagne 20__ / 20__

validé par le
Groupe Régional
d'Expertise
Nitrates (GREN)
Rhône-Alpes

Le PPF doit être établi pour chaque îlot cultural exploité en zone vulnérable qu'il reçoive ou non des fertilisants azotés.
C'est un plan prévisionnel.

A conserver durant au moins 5 campagnes.

Identification et caractérisation de l'îlot PAC			Culture prévue en année N						En cas d'analyse de sol : Valeur du reliquat azoté mesuré (en kg/ha) ou Teneur en matière organique (en %) ou Quantité d'azote totale	Pour le colza : Azote absorbé par la culture en sortie d'hiver en kg/ha	Apport d'azote par l'eau d'irrigation (en kg/ha)			Dose d'azote totale à apporter à la culture (kg/ha) après l'ouverture du bilan (cf référentiel régional)	Dose d'azote totale par type de fertilisant						
N° îlot PAC	Nom	Type de sol (cf Tableau de classification des sols de Rhône-Alpes)	Culture principale avec ou sans engrais ou Culture dérobée recevant des engrais minéraux	Surface de la culture	Date d'ouverture du bilan Céréales d'automne, colza, cultures pérennes : janvier Cultures de printemps : avril	Objectif de rendement (Q ou T/ha)* Mode d'exploitation de la prairie	Période d'implantation ou Année d'implantation des cultures pérennes	En cas d'association graminée / légumineuses : % de légumineuses			Volume d'eau prévu (mm)	Teneur en NO3- de l'eau d'irrigation (mg/l) (résultat d'analyse ou 40 mg/L par défaut)	Apport d'azote (kg/ha)		Fertilisants (organiques et minéraux)	Teneur en azote (pour les engrais organiques : résultat d'analyse ou référentiel régional)	Qté à apporter (kg,T,m3/ha)	Dose d'azote totale (kg/ha)	Dose d'azote disponible (kg/ha) (dose d'azote totale * Keq défini dans le référentiel)	Surface concernée par l'apport	Période d'apport prévue

Identification et caractérisation de l'îlot PAC		Culture prévue en année N		Date d'ouverture du bilan <i>Céréales d'automne, colza, cultures pérennes : janvier Cultures de printemps : avril</i>	En cas d'analyse de sol : Valeur du reliquat azoté mesuré (en kg/ha) ou Teneur en matière organique (en %) ou Quantité d'azote totale	Pour le colza : Azote absorbé par la culture en sortie d'hiver en kg/ha	Apport d'azote par l'eau d'irrigation (en kg/ha)			Dose d'azote totale à apporter à la culture (kg/ha) après l'ouverture du bilan <i>(cf référentiel régional)</i>	Apports prévus par type de fertilisant										
							Volume d'eau prévu (mm)	Teneur en NO3- de l'eau d'irrigation (mg/l) <i>(résultat d'analyse ou 40 mg/L par défaut)</i>	Apport d'azote (kg/ha)		Fertilisants (organiques et minéraux)	Teneur en N, P, K (U/t, U/m3 ou U/kg) <i>(pour les engrais organiques : résultat d'analyse ou référentiel régional)</i>			Qté à apporter (kg, T, m3/ha)	Dose totale (Kg/ha)			Dose d'azote disponible (kg/ha) <i>(dose d'azote totale * Keq défini dans le référentiel)</i>	Surface concernée par l'apport (ha)	Période d'apport prévue
												N	*P	**K		N	*P	**K			
N° îlot PAC		Culture principale ou Culture dérobée recevant des engrais minéraux																			
Nom		Surface de la culture																			
Type de sol <i>(cf Tableau de classification des sols de Rhône-Alpes)</i>		Objectif de rendement (Q ou T/ha) Mode d'exploitation de la prairie																			
		Période d'implantation ou Année d'implantation pour les cultures pérennes																			

3. Fonctionnalités envisageables.

Au moins 12 fonctionnalités seraient utiles à investiguer afin de concevoir un logiciel pour la fertilisation.

1. Estimer les besoins en nutriments des différentes cultures
 2. Fournir les compositions moyennes (ainsi que leurs variabilités) des différentes matières fertilisantes
 3. Prendre en compte la date d'épandage et les conditions d'épandages des matières organiques afin d'évaluer leurs efficacités.
 4. Fournir les doses organiques et minérales calculées par le logiciel
 5. Clé d'interprétation de l'analyse de sol
 6. Clé d'interprétation des valeurs des différents éléments dans les produits de récolte (indice de nutrition P-K, Oligo-éléments, Rapport N/S)
 7. Calcul des quantités d'engrais de ferme produit par le cheptel, aide pour la gestion des stocks
 8. Proposer des mélanges de matières fertilisantes, ou signaler la non compatibilité d'engrais avec certaines cultures.
 9. Prendre en compte les apports atmosphériques.
 10. Estimer les restitutions (N, P, K) au pâturage.
 11. Calculer le chaulage de redressement
 12. Estimer l'évolution du complexe d'échange du sol
-

Thème 1 : Estimer les besoins en nutriments des différentes parcelles

Les besoins sont fonction des rendements visés ou forfaitaires. Cette fonctionnalité est déjà réalisée par de nombreux logiciels ou fiches de calcul (Nitrawal). Une attention particulière doit être réalisée au niveau de la source des données. Le copier-coller de besoins dans un autre contexte agropédoclimatique est une pratique non souhaitable. Il est nécessaire de donner des balises à l'utilisateur sur les rendements réalisables par régions agricoles. Ces balises sont surtout pratiques dans le cadre d'une nouvelle spéculation.

Thème 2: Fournir les compositions moyennes (ainsi que leurs variabilités) des différentes matières fertilisantes.

Pour ce point, il est nécessaire de réunir les bases de données de REQUASUD et de la direction de protection des sols. Dans un deuxième temps, il faudrait contacter d'autres organismes (centre pilote, université,...). Ils peuvent réaliser des essais avec des matières fertilisantes peu répandus et avoir des résultats d'analyses. Il était prévu d'essayer de mettre en évidence les matières organiques pour lesquelles les données étaient manquantes ou peu fiables. La direction de protection des sols ne nous a pas communiqué les données récentes. Ce travail n'a pas pu être réalisé.

La prévision des flux d'ETM d'origine agricole demande une bonne connaissance des teneurs en matières fertilisantes épandues tant minérales qu'organiques. L'Office fédéral de l'environnement pour les parcelles NABO en Suisse a également analysé des engrais minéraux. Cette source d'information pourrait compléter nos données. Le nombre d'échantillons sont faibles (2 à 6). Il est à signaler que certains pesticides (surtout des fongicides) peuvent contenir

des ETMs surtout du cuivre et du Zn, ils sont repris dans ce réseau de surveillance. La base de données d'Hoyer (2013) est également intéressante pour améliorer la connaissance des teneurs des engrais en fonction du pays d'origine. La Figure 147 montre qu'une dose modérée de digestat apporte la plupart du temps de faible quantité de cadmium, néanmoins certains digestats seront bien plus riches en cadmium.

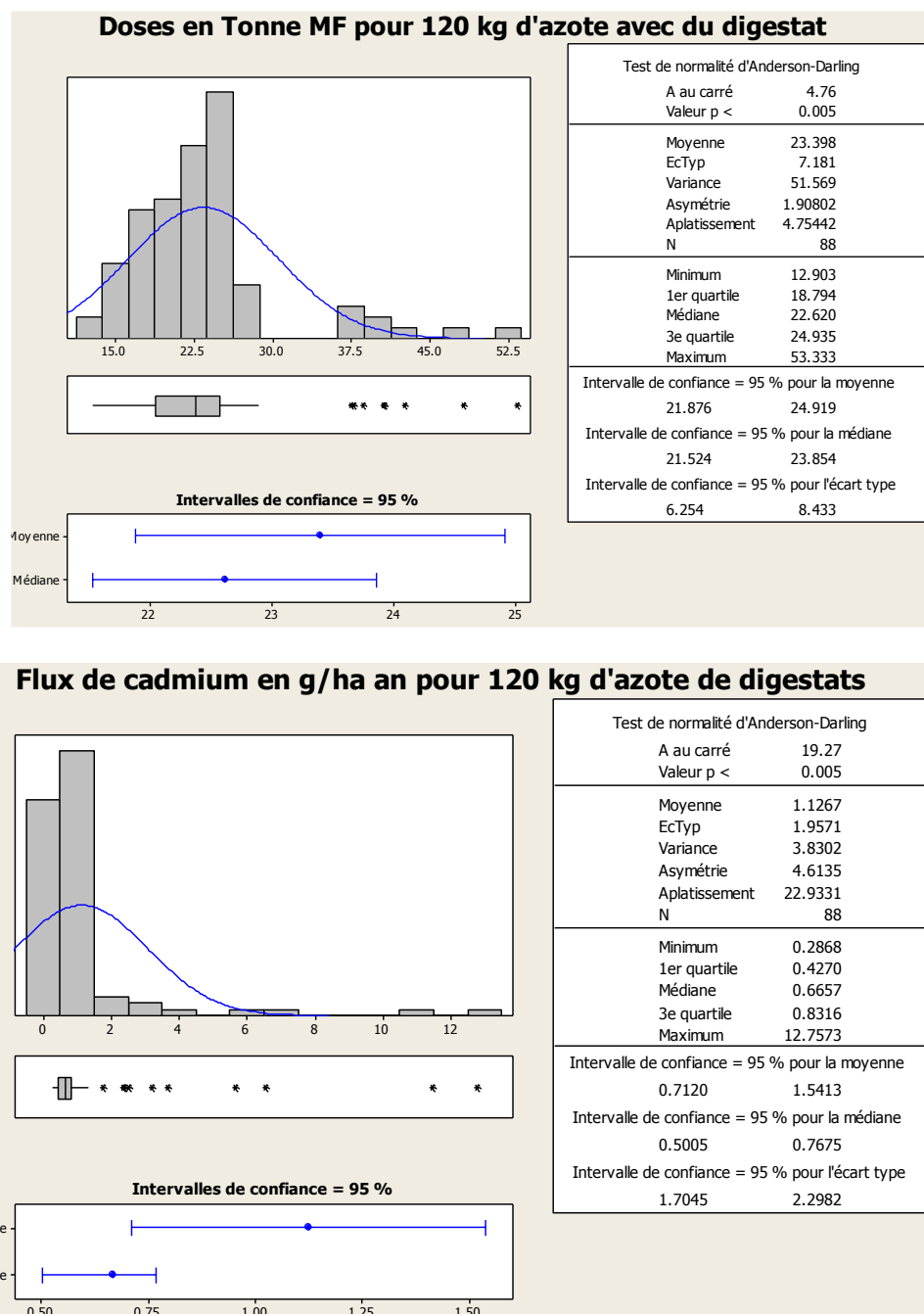


Figure 147 : Récapitulatif statistique de deux grandeurs : la dose en matière fraîche pour les digestats et les flux en Cd. La variabilité du flux en cadmium est supérieure à la variabilité des deux paramètres nécessaires à son calcul.

Thème 3 : Prise en compte de la date d'épandage et des conditions d'épandages des matières organiques afin d'évaluer leurs efficacités.

Agra-Ost a effectué deux essais : l'essai ERGU (lisier + azote minéral à différentes dates) et des essais à ^{15}N . Ces essais pourraient servir de base pour modéliser l'efficacité d'un engrais organique à action rapide en fonction de la période d'épandage en prairie.

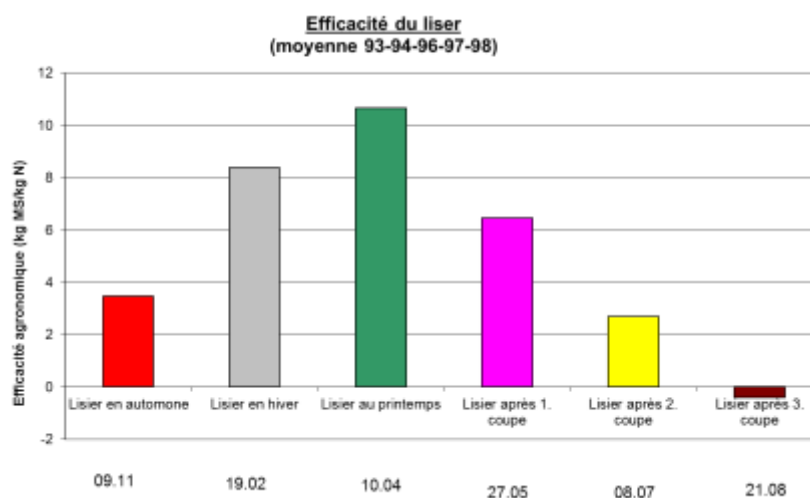
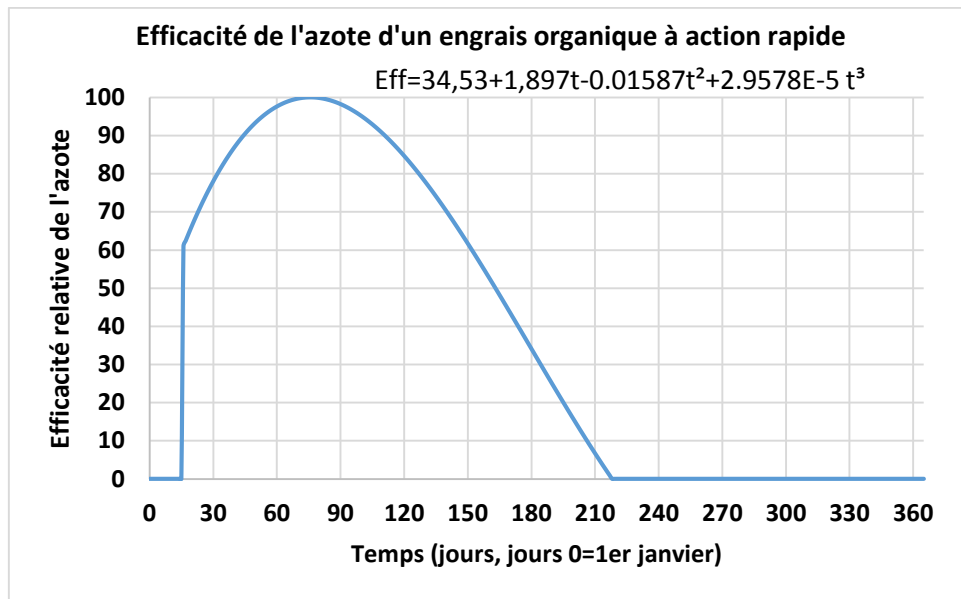


Figure 148 : Essai Ergu, efficacité moyenne du lisier selon différentes dates d'épandages.

Un essai à l'azote 15 a permis d'évaluer la fourniture de l'azote en prairie (Godden *et al.*, 2013). Le marquage isotopique a l'avantage de distinguer les origines de l'azote prélevé par le ray-grass, soit par la fertilisation, soit par la minéralisation de la matière organique du sol. La part provenant des engrais est en moyenne de 25 %, ce qui apparaît beaucoup plus faible que ce qu'on observe généralement en cultures où elle peut atteindre 60 % (Destain *et al.*, 1990 ; Godden *et al.*, 2007). Ceci rappelle que les conditions de minéralisation du sol peuvent avoir une très grande importance dans la construction du rendement.

Plus que la date, les conditions de l'épandage et les heures qui suivent l'application, conditionnent fortement les pertes ammoniacales et donc l'efficacité de l'azote.

L'efficacité a été approximée par une relation polynomiale et exprimé de manière relative. Du 258^{ème} jour de l'année (15/09) jusqu'au 15 janvier, le PGDA 3 interdit l'épandage. La fonction est dès lors nulle. Avant cela, on a observé que les rendements avec lisiers étaient plus faibles que sans quand il était épandu après la troisième coupe. La période de premier épandage par le logiciel doit être comprise entre le 15/02 et le 15/04 afin de maximiser l'efficacité de l'azote (>90%).



Thème 4 : Fournir les doses organiques et minérales calculées du logiciel

a) Efficience de l'azote

Sur ce point, une synthèse de l'efficacité azotée des essais d'Agra-Ost a été réalisée. Il a d'abord été nécessaire de collecter nos résultats via une base de données unique. Chaque ligne correspondant au rendement annuel exprimée en tonne de MS ainsi qu'aux doses et types d'apports de matières fertilisantes (organique et minérale). L'efficacité de la réponse à la fourniture en azote est calculée par différents indicateurs.

L'efficience agronomique (kg MS /kgN appliqué) est définie selon l'équation suivante :

$$E.A. = \frac{\text{Rendement fertilisé}(\text{kg MS}) - \text{Rendement témoin 0N}(\text{kg MS})}{\text{Quantité d'azote apportée} \left(\frac{\text{kg}}{\text{ha}}\right)}$$

Elle est calculable pour l'ensemble des essais.

Le rendement peut aussi être modélisé par une fonction linéaire ou non à deux ou plusieurs paramètres définie par la minimisation aux moindres carrés. Par exemple :

$$R = Cste + A N_{org} + B N_{min}$$

La constante aura une valeur proche de la moyenne du témoin. Sous l'hypothèse d'une fourniture égale dans les autres nutriments, il est possible de comparer l'azote d'origine minérale et organique.

Le coefficient d'efficacité relative est dès lors défini comme :

$$C.E. = \frac{A}{B}$$

Pour rendre compte de la part de l'azote de l'engrais valorisée par la culture, on quantifie l'accroissement de l'absorption d'azote permis par l'apport, en comparaison à une situation non fertilisée. Cette conception de l'efficacité représente un coefficient angulaire constant. Au-delà

d'un certain point la nature linéaire ne peut plus être supposée et l'efficacité marginale de l'engrais décroît. Les teneurs dans les fourrages n'ont pas été évaluées systématiquement dans l'ensemble de nos essais.

Le coefficient apparent d'utilisation (ANR, apparent nitrogen recovery en anglais) est calculable pour les essais où la teneur en N des fourrages a été mesurée. Les exportations en N sont le produit de la teneur en azote et du rendement.

$$CAU = \frac{\text{Exportation N fertilisée} \left(\frac{\text{kgN}}{\text{ha}} \right) - \text{Exportation N témoin 0N} \left(\frac{\text{kgN}}{\text{ha}} \right)}{\text{Quantité d'azote apportée} \left(\frac{\text{kg}}{\text{ha}} \right)}$$

Notons qu'entre les 102 couples de valeurs (efficacité agronomique, coefficient apparent d'utilisation), la corrélation est de 0.61 avec une forte dispersion pour les valeurs les plus élevées et les plus basses.

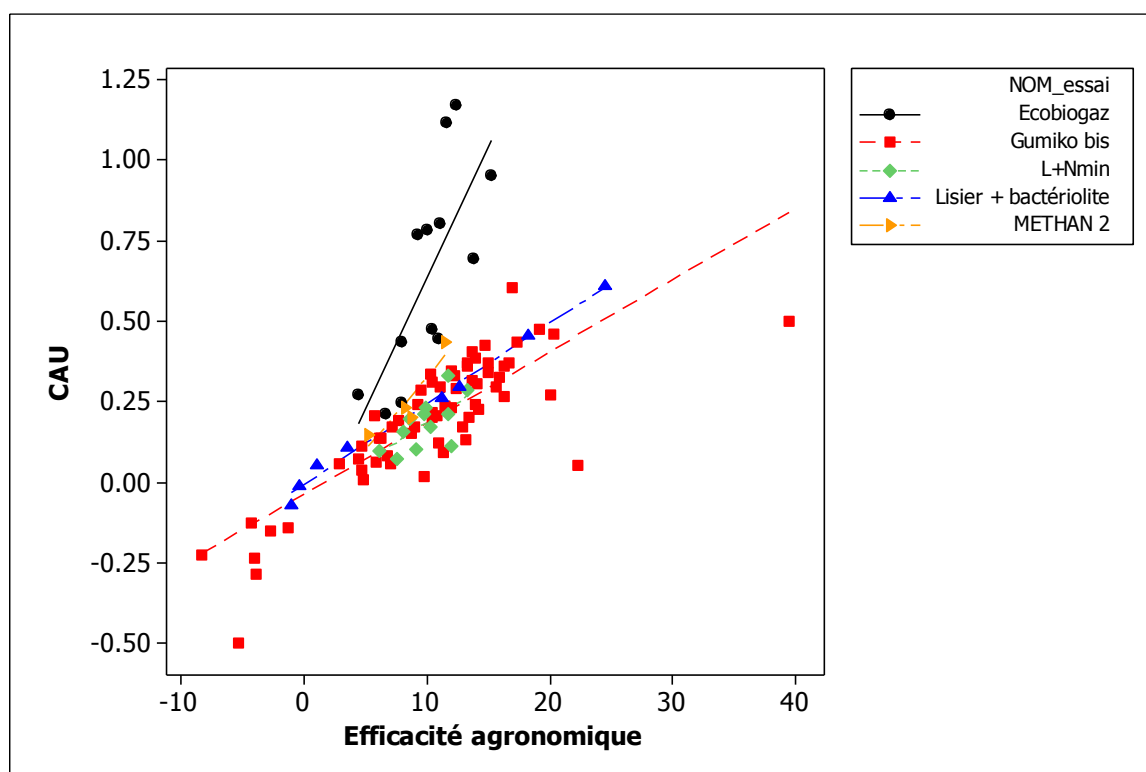


Figure 149 : Relation entre les deux indicateurs de l'efficacité de la fumure azotée dans les différents essais

Le coefficient d'efficacité relative peut être défini comme :

$$C.E. = \frac{CAU \text{ organique}}{CAU \text{ minéral}}$$

Certaines remarques provenant de l'analyse des rendements repris sont présentées par la suite.

Remarque A : En prairie permanente, en Haute Ardenne, l'effet cumulatif d'un compost de fumier n'est pas observé. Les augmentations relatives du rendement sont souvent communes entre les variantes. Les conditions climatiques et donc de minéralisations expliquent probablement plus l'effet de la fumure. L'augmentation de la fréquence d'épandage a pour

conséquence d'augmenter l'efficacité des matières organiques selon les modules de calcul de Nitrawal et le livret sur la fertilisation des prairies.

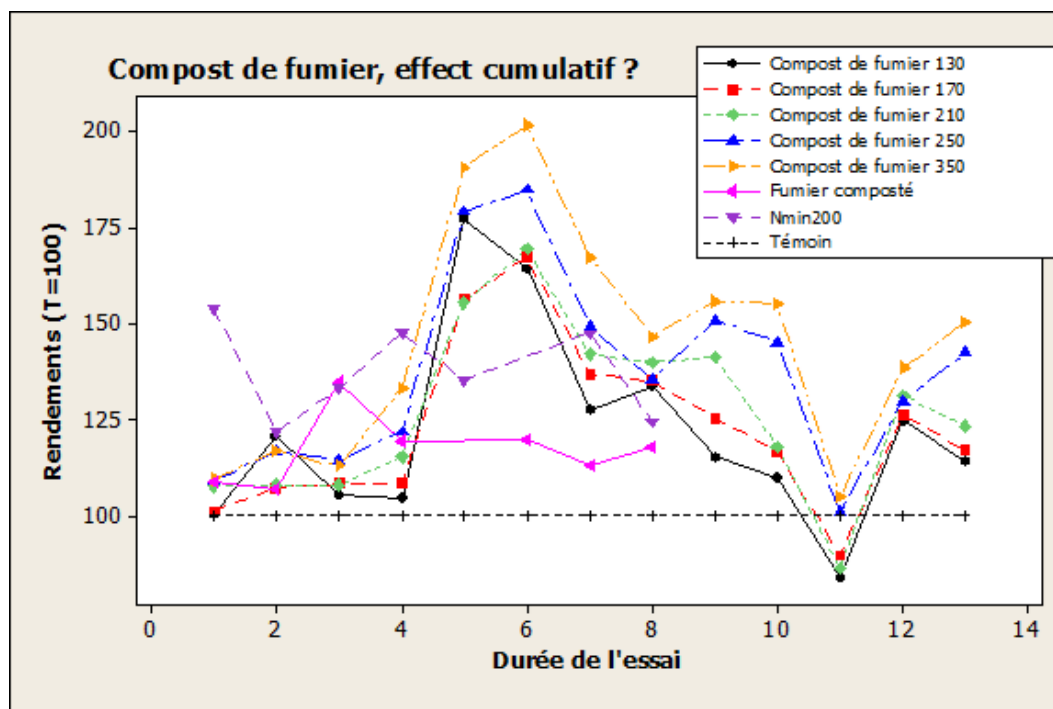


Figure 150 : Variabilité relative du témoin en fonction de la durée de l'essai sur Gumiko et Gumiko bis.

Remarque B : Il faut faire attention au contexte agropédoclimatiques des données. Par exemple, l'essai écobiogaz à Attert en Lorraine a donné des coefficients d'utilisation de l'azote bien plus important que les essais en Haute-Ardenne. Par ailleurs, l'influence de la composition de la flore n'est pas à négliger.

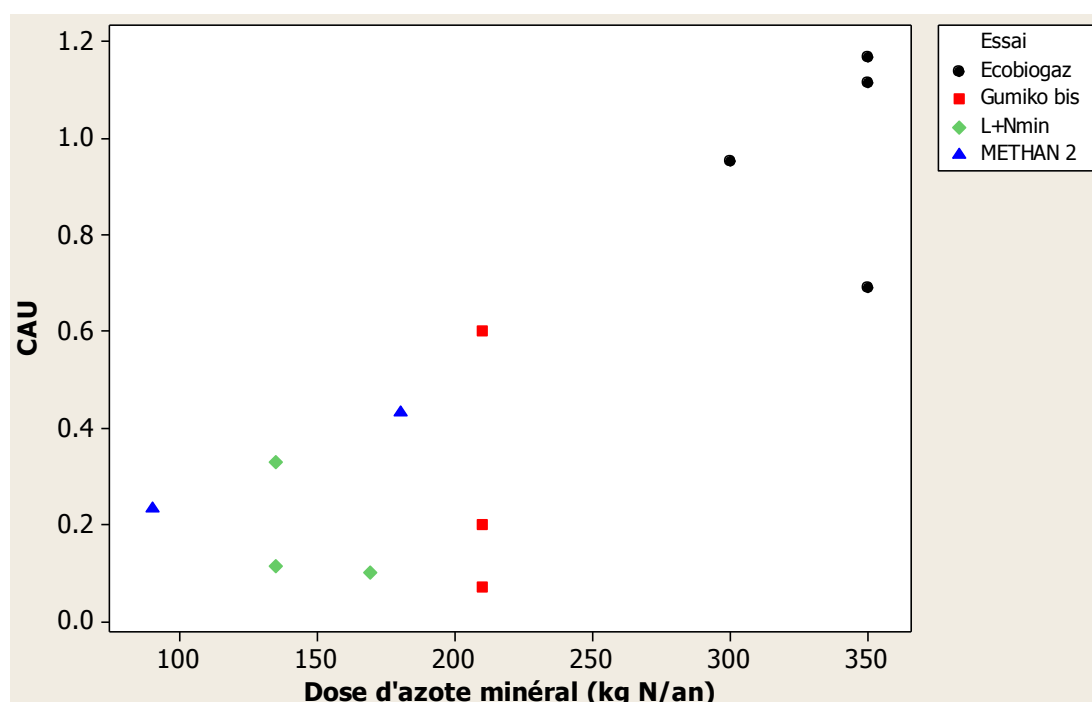


Figure 151 : Synthèse des CAU mesurés dans les variantes uniquement minérales.

Remarque C : les exportations de phosphore sont probablement surévaluées. Dans la Figure 152, les exportations sont toutes inférieures à 100 unités. La variabilité de ces exportations est très conséquente. L'ensemble des essais wallons devrait être repris pour recalculer pour l'exportation de phosphore par tonne de MS. L'évaluation de l'offre du sol et la disponibilité du phosphore par les plantes (indice de nutrition) affine le diagnostic.

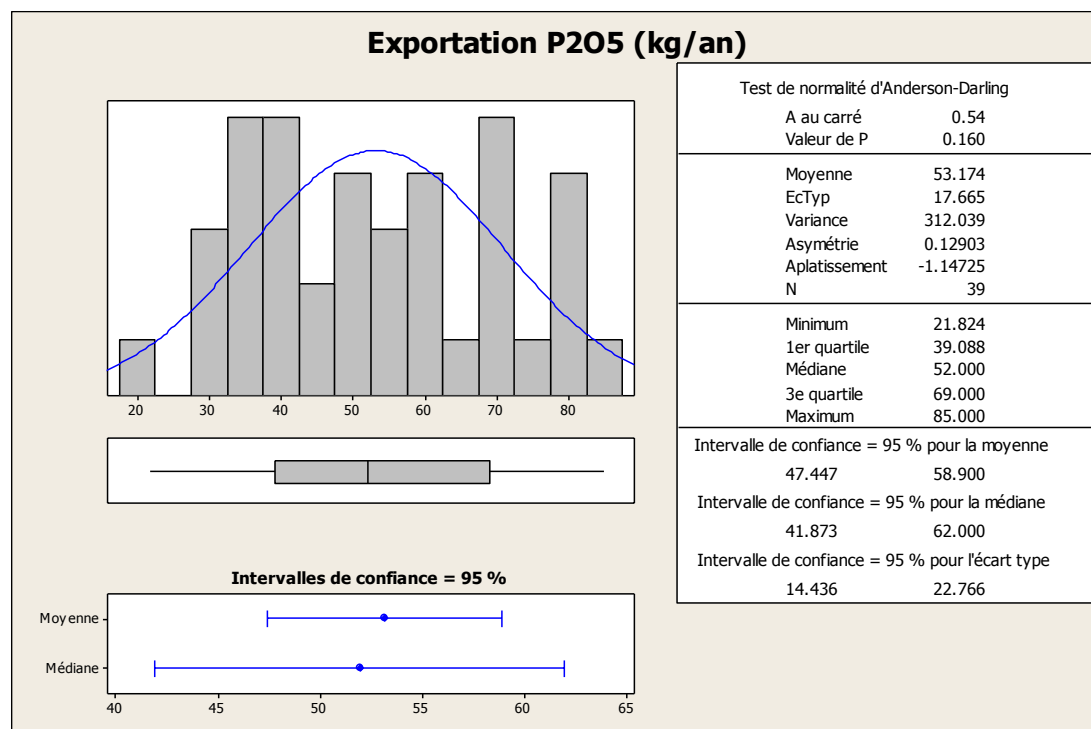


Figure 152 : Exportations mesurées de phosphore dans les différents essais

REQUASUD a établi une technique de calcul des doses en phosphore à apporter. Cette méthode de calcul pourrait être introduite dans le logiciel.

Thème 5 et 6 : Clés d'interprétation des analyses.

Les clés d'interprétation de l'analyse de sol et les clés d'interprétation des valeurs des différents éléments dans les produits de récolte (indice de nutrition P-K, Oligo-éléments, Rapport N/S) sont disponibles au sein des différents laboratoires du réseau REQUASUD.

Thème 7 : Production d'engrais de ferme

Dans un logiciel ayant comme unité de gestion l'exploitation, la production des engrais de ferme fournirait une indication sur la gestion de ces stocks. La production azotée du cheptel est réglementée par le PGDA. Il serait nécessaire d'évaluer la dispersion des valeurs autour de ces normes réglementées. L'accent devrait être porté sur une tentative de simplification de l'encodage des valeurs si le résultat est proche d'un encodage complet.

Thème 8 : Adéquation matière fertilisante-culture

Une matière organique peut avoir des rapports d'éléments fertilisants $\pm$ similaires aux besoins des cultures. En agriculture biologique, la limitation des possibilités de fumures minérales rend d'autant plus important l'adéquation entre les matières fertilisantes et les besoins des cultures.

Les besoins annuels des cultures sont forts variables. Les rapports montrent par exemple le peu d'azote nécessaire à la croissance de la chicorée à inuline.

Tableau 97 : Besoins annuels de différentes cultures. (Anonyme, 2009)

Besoins des cultures moyens (kg/ha)	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N/P ₂ O ₅	N/K ₂ O	P ₂ O ₅ /K ₂ O
Maïs	140	90	270	1.56	0.52	0.33
Céréales (hiver)	110	80	145	1.38	0.76	0.55
Pomme de terre	190	80	320	2.38	0.59	0.25
Betteraves sucrière	150	105	370	1.43	0.41	0.28
Chicorée à inuline	25	65	180	0.38	0.14	0.36

L'évaluation de cette inadéquation peut être opérée par différentes équations reprenant la notion de distance euclidienne entre les rapports de nutriments :

$$I = \sqrt{\left(\frac{N_{eff-m}}{N+P+K} - \frac{N_c}{N+P+K}\right)^2 + \left(\frac{Km}{N+P+K} - \frac{K_c}{N+P+K}\right)^2 + \left(\frac{Pm}{N+P+K} - \frac{P_c}{N+P+K}\right)^2}$$

$$I = \sqrt{\left(\frac{N_{eff-m}}{Pm} - \frac{N_c}{Pc}\right)^2 + \left(\frac{N_{eff-m}}{Km} - \frac{N_c}{Kc}\right)^2 + \left(\frac{Pm}{Km} - \frac{Pc}{Kc}\right)^2}$$

Avec indice c pour la culture et m pour la matière, K est utilisé pour simplifier l'écriture K-K₂O et P pour P₂O₅.

Au plus cette valeur est élevée, au moins la matière convient au besoin de la culture.

Tableau 98 : Indice d'inadéquation entre les matières organiques et les besoins NPK des cultures.

Distance option 1	Maïs	Céréales d'hiver	Chicorée	Pomme de terre	Betteraves sucrières
Digestats	0.233	0.167	0.457	0.230	0.288
Boues urbaines	0.568	0.457	0.807	0.546	0.634
Composts de déchets verts	0.171	0.185	0.347	0.190	0.199
Fumiers de bovin	0.130	0.247	0.168	0.183	0.061
Fumiers de volaille	0.139	0.077	0.384	0.146	0.201
Distance option 2	Maïs	Céréales pour hiver	Chicorée	Pomme de terre	Betteraves sucrières
Digestats	0.830	0.785	1.962	0.696	1.005
Boues urbaines	7.019	6.707	7.050	7.244	7.086
Composts de déchets verts	1.248	1.084	0.470	2.055	1.141
Fumiers de bovin	0.418	0.510	0.818	1.229	0.264
Fumiers de volaille	0.467	0.098	1.168	1.142	0.528

Dans un logiciel d'aide à la décision, dans le cas de la disponibilité de plusieurs matières organiques sur l'exploitation. L'algorithme de conseil va donc rechercher le minimum de cet indice d'inéquation.

Thème 9 : La prise en compte des dépôts atmosphériques.

Des nutriments sont fournis en petites quantités à la surface du sol, à travers le dépôt aérien. Ces nutriments comprennent: les nitrates dans les eaux de pluie; l'ammoniac sous forme de gaz, ou bien dissous dans l'eau de pluie; le soufre dans les pluies acides; et le calcium sous forme de poussières.

Il serait intéressant de quantifier et de mieux connaître la dynamique du soufre dans le sol et la plante. Les apports sont inégaux en région Wallonne et en forte baisse. Pour les prairies, on est passé en moyenne d'un bilan apport-exportation positif à un bilan légèrement négatif (Mathot *et al.*, 2008). Le réseau EMEP quantifie les retombées selon un maillage grossier (50x50 km). A l'échelle de la Wallonie, une évaluation plus précise (5x5 km) a été effectuée (irCELine, 2009).

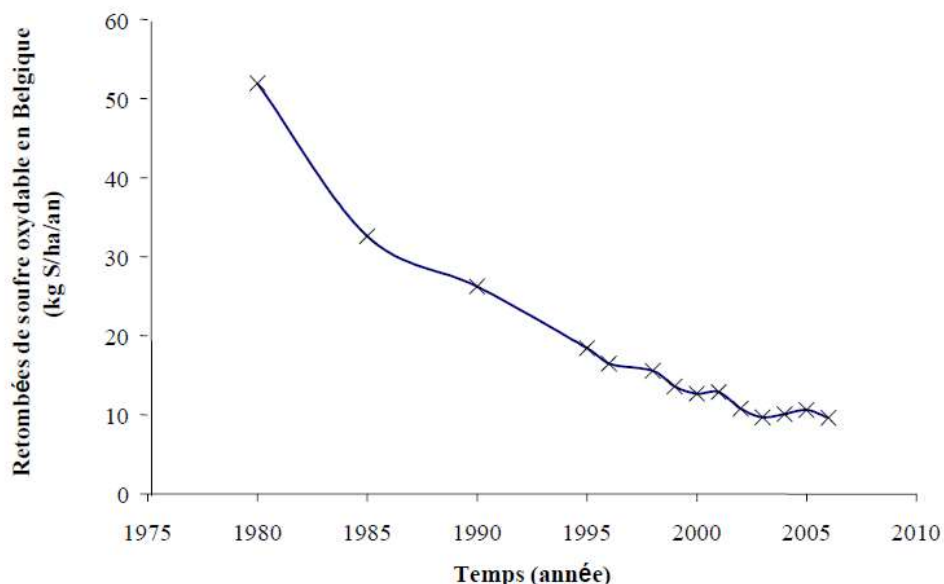


Figure 153 : évolution temporelle des retombées en soufre oxydable en Belgique (Lambert et Mathot, 2011)

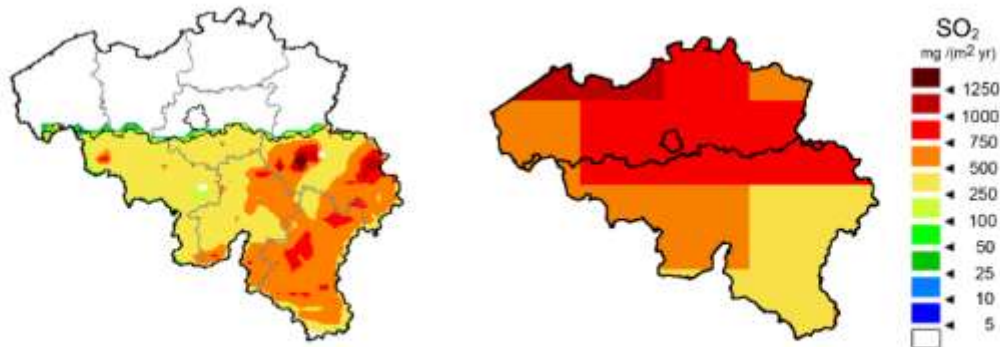


FIGURE 12: Dépôt sec estimé de SO_2 en 2008 sur la Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BeLEUROS pour tout le pays (droite), en $mg\ m^{-2}an^{-1}$.

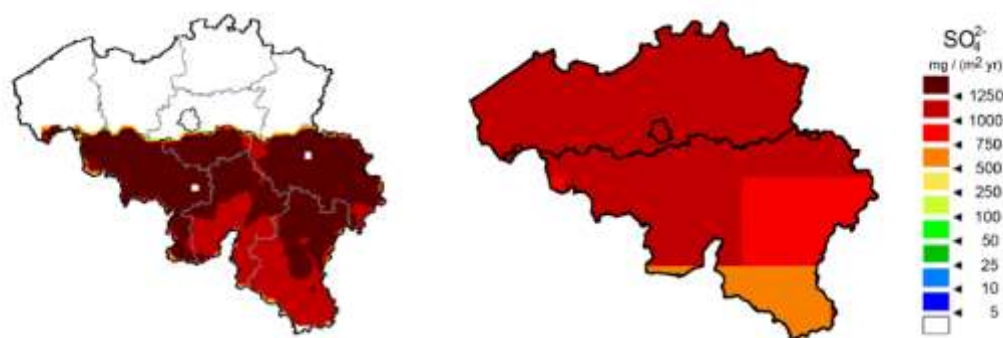


FIGURE 17: Estimation du dépôt humide de SO_4^{2-} en 2008 en Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BELUEUROS (droite), en $mg\ m^{-2}an^{-1}$.

Figure 154 : Estimation des dépôts humides et secs de soufre.

Les apports organiques contiennent une quantité de soufre qui est peu quantifiée. Une balance exportation-fourniture négative peut pour certaines spéculations agricoles entraîner des carences ou tout du moins des pertes de rendements. Ce risque de carence serait plus important dans les sols légers, après un hiver humide (Mathot *et al.*, 2008) (Salvagiotti *et al.*, 2009). A Grendel, la variante sulfate d'ammoniaque a été la plus productive (Figure 155). L'emploi d'une fumure azotée importante entraîne plus souvent une demande en soufre plus grande. Un indice de nutrition basé sur les teneurs dans les végétaux a été développé en prairies pour le soufre prenant en compte les concentrations en soufre et en azote des fourrages. C'est un outil de diagnostic mais cela ne donne pas d'indications sur les zones géographiques qui nécessitent en priorité une fertilisation avec du soufre.

En forêt, les différences (max-min) entre régions sont de l'ordre de 30 à 40 kg S/ha.an pour le soufre et de 20 à 30 kgN/ ha.an. Pour le soufre, on voit que ces différences sont importantes par rapport aux besoins des plantes (Blin & Brahy, 2010).

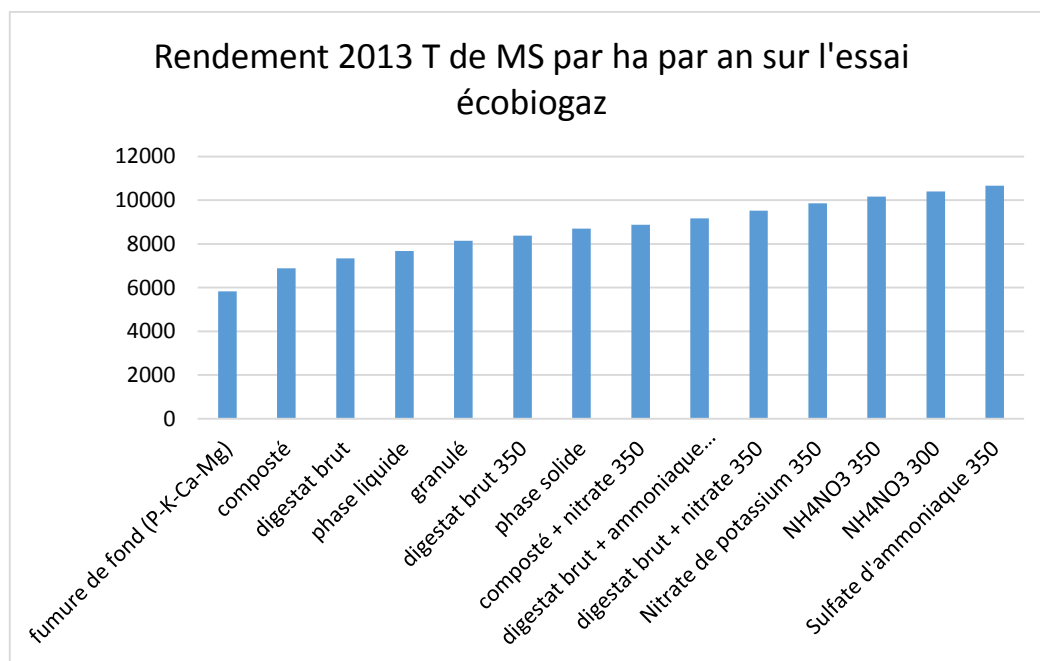


Figure 155 : Résultats du rendement total des 4 coupes de l'essai écobio-gaz en 2013.

Le modèle Aladin basé sur un réseau météorologique dense pourrait donner une évaluation assez précise des retombées atmosphériques en de nombreux éléments.

Thème 10 : Estimation des restitutions au pâturage

En pâture, la ration alimentaire étant modifiée, le bétail ne produira pas les mêmes quantités et qualité de déjections. De plus, la répartition des bouses dans le champ ainsi que l'évaluation des pertes azotées influencent l'efficacité de ces apports de nutriments. Un mémoire pourrait être effectué sur cette thématique, surtout qu'elle peut influencer la bonne efficacité des systèmes de pâturage court et intensif.

Thème 11 et 12 : Conceptualisation d'un outil de conseil pour le chaulage paramétré par modélisation inverse et pistes de réflexion pour la détermination de la fréquence d'application optimale.

Introduction

L'une des techniques les plus efficaces pour limiter la disponibilité des éléments traces métalliques est le **chaulage**. Une feuille excel réalisant un calcul de chaulage pouvant être introduit par la suite dans un logiciel a été développée. Ce conseil est valable pour les sols d'Ardenne et de Haute-Ardenne en prairies. La méthodologie suivie pourrait être employé dans d'autres régions agricoles. Le calcul de chaulage de redressement a pour but d'augmenter le pH à une valeur optimale. Elle conduit à un changement de la garniture du complexe d'échange. Il est intéressant de prévoir l'évolution de ce complexe d'échange afin de prévenir des déséquilibres (antagonismes) pouvant résulter de ces apports. Les facteurs de variations sont nombreux, dès lors les équations produites ont une validité limitée aux conditions agropédoclimatiques dans lesquelles elles ont été obtenues.

L'outil a été développé car les produits testés durant les essais avaient des capacités d'augmentation du pH contrastés. De plus, les besoins en chaux recommandés par les laboratoires sont plus faibles que les besoins observés sur les essais. L'absence de travail du sol en prairies peut partiellement expliquer cette différence.

Les objectifs du chaulage sont multiples :

- Éviter les zones de toxicités liées à Al, au Mn ainsi qu'aux ETMs dans les sols pollués
- Éviter le phénomène d'aluminisation
- Conserver un taux de saturation du sol correct
- Etre dans une gamme de pH permettant une bonne disponibilité des éléments nutritifs.
- Obtenir une vie du sol et une structuration du sol satisfaisante.

Chaque culture a une gamme de pH optimum de production et une sensibilité propre aux variations de ce paramètre.

Gamme optimale pH KCl (source : Klapp)	
Luzerne	6.5-7.4
Orge	5.3-7.4
Trèfle violet	5.3-7.4
Froment	4.1-7.4
Pois	5.3-7.4
Avoine	4-7

La facilité de faire varier le pH va dépendre de sa valeur initiale.

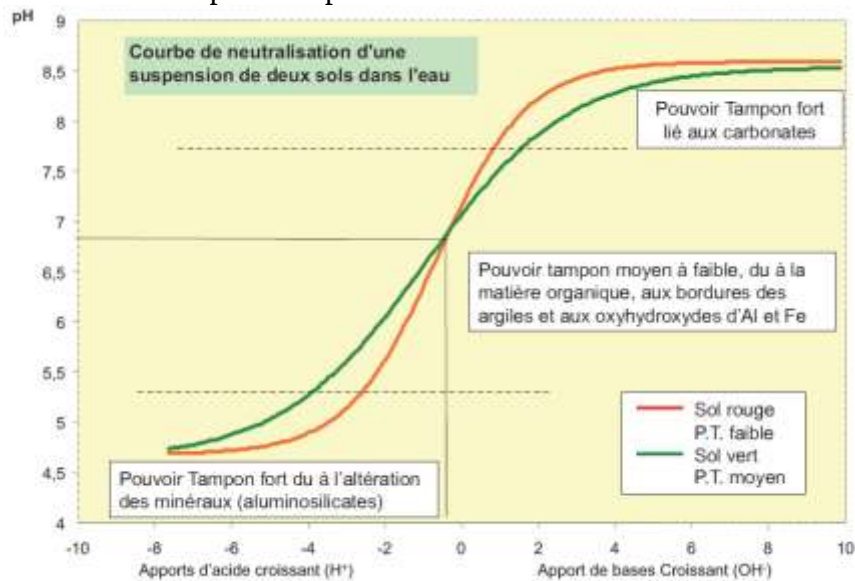


Figure 156 : Courbe de neutralisation d'une suspension du sol dans l'eau. Le pouvoir tampon du sol dépend de son pH

Un moyen de d'estimer la nécessité du chaulage d'un sol est de déterminer la capacité d'échange cationique et le taux de saturation (V) du sol. Ces paramètres ne sont pas souvent demandés par les agriculteurs. Les taux de saturation et les pH des sols en Haute-Ardenne souvent sont faibles.

$$V = 100 * \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{+} + K^{+}}{CEC \text{ Metson}}$$

Pour un type de sol donné, une relation peut être établie entre la saturation du sol et son pH.

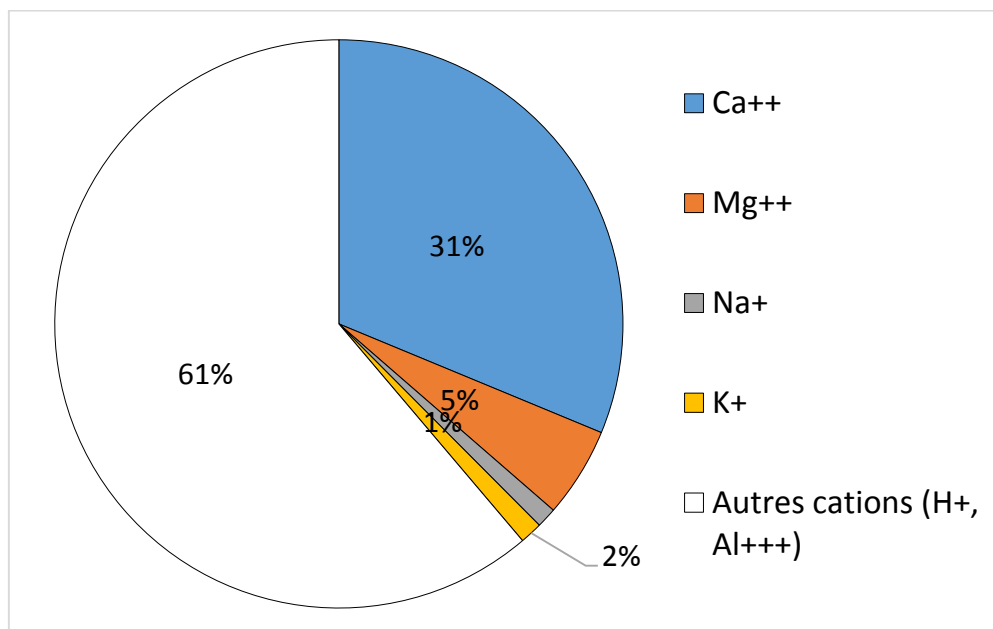


Figure 157 : Saturation du complexe d'échange de plusieurs mesures en Haute-Ardenne (sources : Agra-ost)

Au moins trois points vont influencer l'efficacité d'un amendement calcaire, à savoir :

1. La dissolution d'un amendement calcaire dépend du pH du milieu récepteur, à savoir : la dissolution sera forte en milieu acide alors qu'elle sera plus limitée quand le pH est élevé.

2. La dissolution d'un amendement calcaire dépend aussi de la finesse des particules qui le compose et de la dureté du matériau calcaire.
3. La dispersion du produit conditionne son efficacité. Le travail du sol a donc une grande importance si l'on veut obtenir le maximum de la valeur neutralisante apportée.

En prairies, le taux de saturation "idéal" $V > 70\%$, $\text{Ca}/\text{CEC} > 55\%$ et $\text{Mg} \approx 7-8\%$. Le concept de sol idéal et d'équilibre entre les cations a été proposé par de Bear et Albrecht dans les années 1940. Il a été développé pour éviter la consommation de luxe du potassium par la luzerne (*Medicago sativa* L.) Cette hypothèse est remise en question actuellement. Cette idée veut que ces ratios idéaux correspondent à un optimum de la fertilité biologique, chimique et physique du sol (Kopittke & Menzies, 2007). Cependant il n'est pas systématiquement observé une amélioration des propriétés du sol et du rendement quand la garniture cationique tend vers cette composition idéale. De plus, même si les rapports entre les nutriments peuvent être jugés bons, les quantités peuvent amener des carences dans certains cas.

Une fourniture suffisante est nécessaire sans être excessive. L'évaluation des quantités disponibles (sufficiency level of available nutrients) secondée par le calcul d'un bilan fourniture-exportation sont plus importants que les rapports entre les nutriments.

Les modèles géochimiques pourraient apporter un complément plus théorique à la formulation des besoins en chaux et en bases du sol. Ces approches sont trop peu adoptées actuellement.

En plus de l'état actuel des sols, les sols sont soumis à des dépôts secs et humides acides. L'Ardenne et la région liégeoise reçoivent plus d'apports acidifiants que les autres régions de la Wallonie.

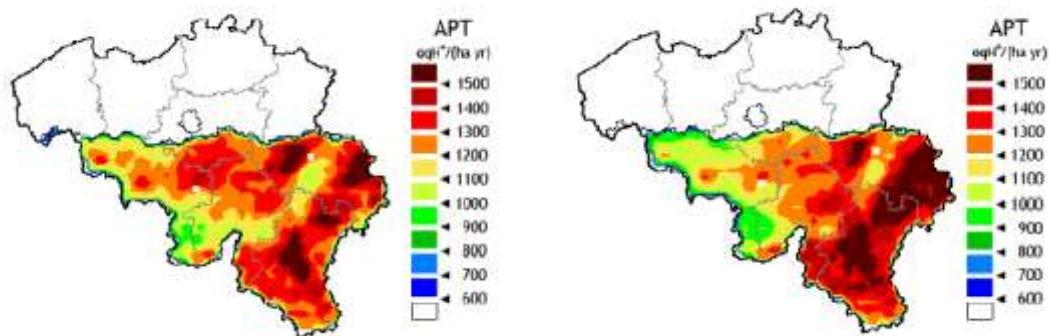


Figure 158 : Estimation de l'acidité potentielle totale à gauche en 2008 et à droite en 2009 selon (irCELine, 2009).

Une zone avec beaucoup de dépôt acide (par ex : à l'est de Liège) et une zone avec peu de dépôts acides (par ex : région herbagère Fagne) n'induisent pas une grande différence au niveau des recommandations de chaulage. Par an, en estimant qu'il est nécessaire de neutraliser tout dépôt acide, le besoin en chaux diffère approximativement de 17 kg de CaO/ha.

Matériels et méthodes.

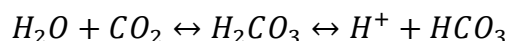
Pour le pH, comme pour d'autres variables aléatoires, on peut distinguer différentes composantes de la non stationnarité de la moyenne pour un essai de chaulage selon :

$$pH(t) = T(t) + S(t) + \varepsilon(t)$$

Avec :

T : évolution de la moyenne, S : Composante cyclique saisonnière et ε résidus.

Une composante cyclique saisonnière peut être liée à la minéralisation de la matière organique à la pluviosité, aux prélèvements d'éléments nutritifs, à la solubilité du CO₂ dépendante de la température. Cette solubilité augmente avec la température, ce qui peut faire diminuer le pH en été.



La composante cyclique est négligée pour ce calcul des besoins de chaulage.

Pour prévoir l'évolution du pH en fonction du temps, nous ferons appel à une équation à trois paramètres adaptée de Lukin et Epplin (2003) pour les chaulages de redressement:

$$pH(t) = pH_0 + t^\alpha b \cdot VN \cdot e^{-\beta t}$$

Avec t: le temps en jours après le premier épandage de chaux, α β et b : trois paramètres empiriques déterminés par modélisation inverse, VN, la quantité de valeur neutralisante (kg CaO/ha).

VN peut être déduit :

$$VN = \frac{\Delta pH}{e^{-\beta t} * bt^\alpha}$$

La modélisation inverse consiste à minimiser une fonction objectif, ici la somme des écarts entre des valeurs observées et calculées afin d'en déterminer les paramètres optimums. Le premier algorithme d'optimisation est le GRG Nonlinear Solving method. Pour affiner le modèle, des contraintes sur les paramètres sont fixées autour des valeurs obtenues par le premier algorithme ensuite un algorithme de type évolutionnaire est employé.

Résultats

Évolution du pH et du complexe d'échange sans apports de chaux.

Sans apports de matières fertilisantes amendantes (Tableau 99), sur l'échelle de temps d'un chaulage de redressement ou d'entretien (2 à 6 ans), le pH KCl est quasiment constant. Afin de minimiser la composante saisonnière, ces mesures ont été effectuées en hiver à des dates proches.

Tableau 99 : Évolution du pH dans divers essais pour le témoin. ΔH_3O^+ est la différence d'ions entre le pH KCl et pH eau, il est proportionnel à la désaturation du complexe d'échange.

Fauche tardive	pH eau	pH KCl	ΔH_3O^+		pH eau	pH KCl	ΔH_3O^+
1998	5.5	4.3	4.70E-05	Caprasse (Michamps)			
1999	5.3	4.4	3.50E-05	15.03.1998		4	
2001	5.5	4.4	3.70E-05	12.06.1998		4.08	
2004	5.3	4.4	3.50E-05	13.07.1998		4.08	
Chaux et lisier				25.08.1998		4	
08.01.2001	5.6	4.6	2.30E-05	25.09.1998		4.1	
04.02.2002	5.4	4.6	2.10E-05	02.04.1999		4.13	
18.02.2003	5.6	4.5	2.90E-05	29.09.1999		4.05	
27.01.2004	5.8	4.5	3.00E-05	23.02.2000		4.15	
NIKA				10.11.2000		4.15	
13.11.2002	6.025	4.95	1.0E-05	15.11.2001		4.3	
14.03.2003	5.85	4.83	1.3E-05	26.03.2002		4.25	

24.11.2003	5.95	4.85	1.3E-05	28.10.2002		4.35	
16.04.2004	5.775	4.975	8.9E-06	27.03.2003		4.7	
08.12.2004	5.825	4.9	1.1E-05	03.10.2003		4.2	

La plupart des essais ne montrent pas de tendance claire d'acidification du sol. Néanmoins certains essais ont montré une diminution plus importante. À partir des essais ERGU et chaux et lisier, la vitesse d'acidification est de $-0.14 \text{ pH KCl/an} \pm 0.12$ (moyenne $\pm$ écart-type) et de $-0.25 \text{ pH eau} \pm 0.081$. La variabilité est très importante. L'année 1994 d'ERGU a été ignorée car un léger chaulage d'entretien a été effectué en 1993. Cette vitesse d'acidification permet d'évaluer par la suite la fréquence optimale d'un point de vue économique du chaulage.

L'essai à Versailles-Grigon de l'Inra sur des parcelles en jachère, sol nu a montré une acidification d'une unité du témoin en 80 années de mesures ($-0,0125 \text{ pH/an}$). L'absence de végétation explique peut-être la faible vitesse d'acidification du sol. Les différentes matières fertilisantes ont fortement modifiées de 3.5 à 8.7. Le pH était initialement de 6.4. L'acidification a conduit à une diminution de la CEC, une augmentation de l'aluminium échangeable et une diminution de la stabilité structurale.

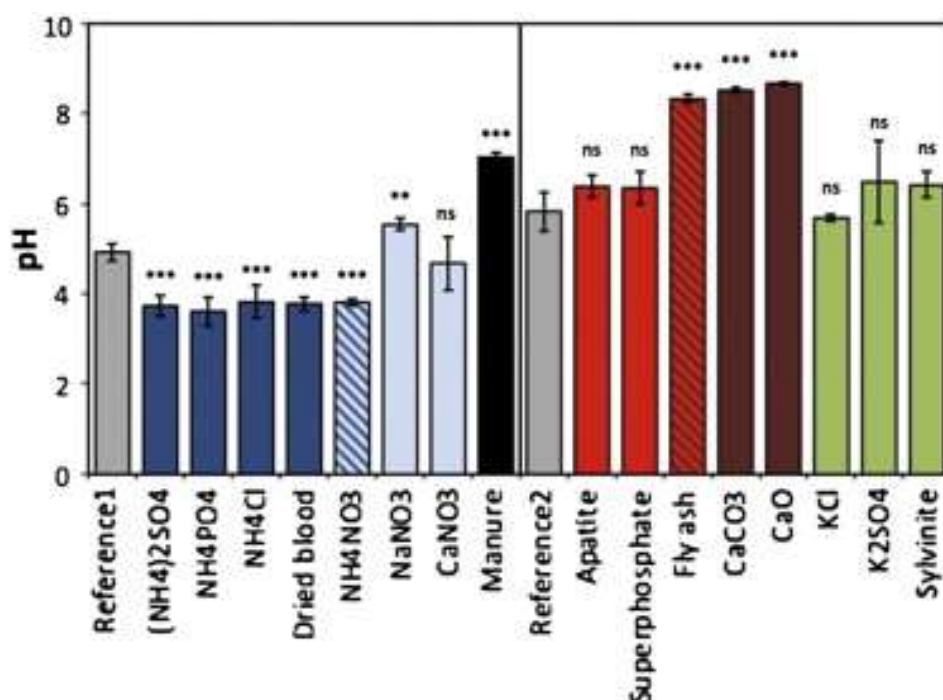


Figure 159 : pH des différentes variantes à la suite de l'addition continue de différentes matières fertilisantes (barres d'erreur représentent les intervalles de confiance à 95%) dans (Paradelo, 2013)

Tableau 100 : Évolution du pH dans l'essai ERGU

ERGU(Témoin)				ERGU(Fumure minéral)			
	pH eau	pH KCl	$\Delta \text{H}_3\text{O}^+$		pH eau	pH KCl	$\Delta \text{H}_3\text{O}^+$
1990		5.8		1990		5.8	
1992	6.5	5.6	2.2E-06	1992	6.6	5.7	1.7E-06
1993	6.2	5.3	4.4E-06	1993	6.3	5.4	3.5E-06
1994	6.7	5.8	1.4E-06	1994	6.6	5.6	2.3E-06
1995	6.4	5.2	5.9E-06	1995	6.4	5.3	4.6E-06

1996	6.2	5.3	4.4E-06	1996	6.2	5.3	4.4E-06
1997	6	5.2	5.3E-06	1997	5.8	5.1	6.4E-06
ERGU(lisier 15 m ³)				ERGU(lisier 30 m ³)			
1990		5.8		1990		5.8	
1992	6.7	5.7	1.6E-06	1992	6.6	5.7	1.7E-06
1993	6.2	5.4	3.9E-06	1993	6.2	5.4	3.9E-06
1994	6.5	5.6	2.4E-06	1994	6.5	5.6	2.3E-06
1995	6.4	5.5	3.2E-06	1995	6.5	5.5	2.8E-06
1996	6.3	5.3	4.1E-06	1996	6.3	5.4	3.6E-06
1997	6.0	5.2	5.1E-06	1997	6.0	5.3	4.7E-06

Il est à noter que le calcium exporté par la récolte est fonction du degré d'intensification (Figure 160).

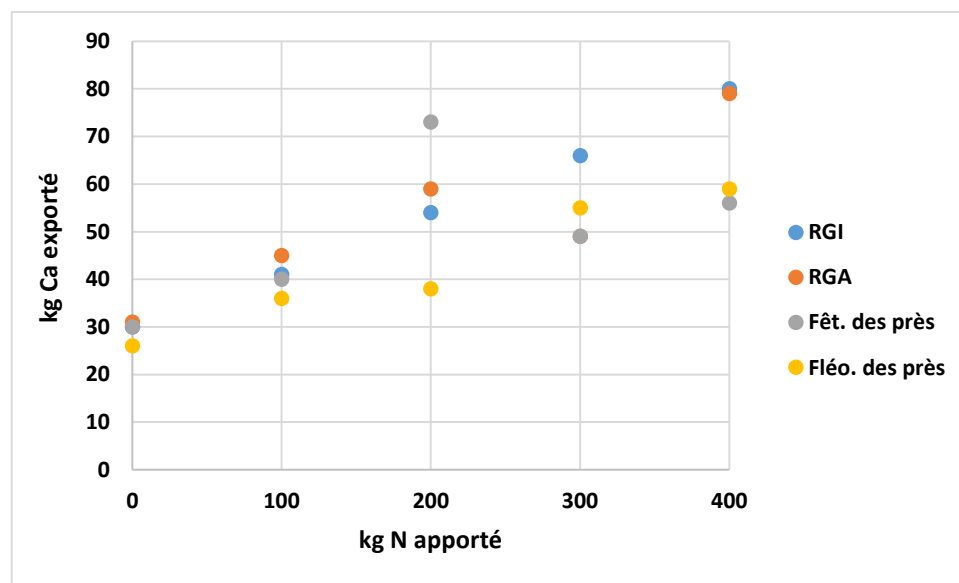


Figure 160 : Relations croissantes pour diverses espèces de prairie entre les apports azotés et les exportations de calcium.

Notons que les pertes en calcium par lixiviation sont corrélées avec les pertes en azote dans des lysimètres. Ces deux phénomènes sont fort dépendants de l'infiltration efficace (Précipitation-ETR-Ruissellement).

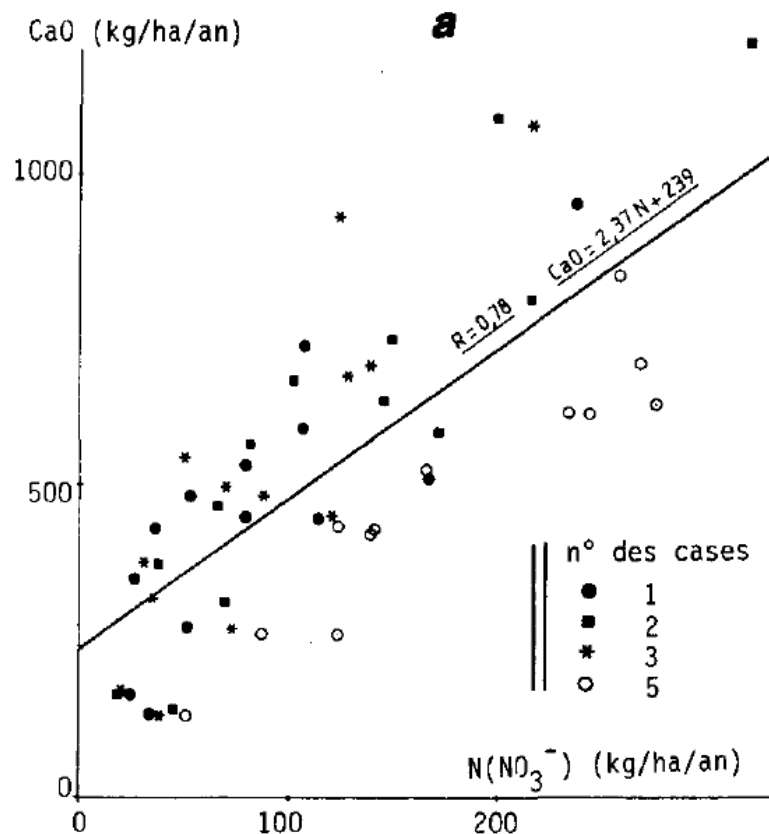


Figure 161 : Relations entre la migration verticale de l'azote sous forme de nitrate et le calcium. (J. C. Simon & Le Corre, 1989)

La tendance T(t), augmentation du pH moyen suite à un chaulage.

Afin de connaître l'exactitude de ces ajustements, le coefficient de détermination et la racine carré de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) ont été calculés. Ce dernier paramètre peut être assimilé à un écart-type de prédiction. On peut l'utiliser pour connaître l'erreur possible sur le conseil de chaulage.

Pour les sols très organiques et à pH KCL <4.5, l'essai Caprassé est le plus approprié. La courbe moyenne permet une estimation en première approche si le produit est différent que celui proposé.

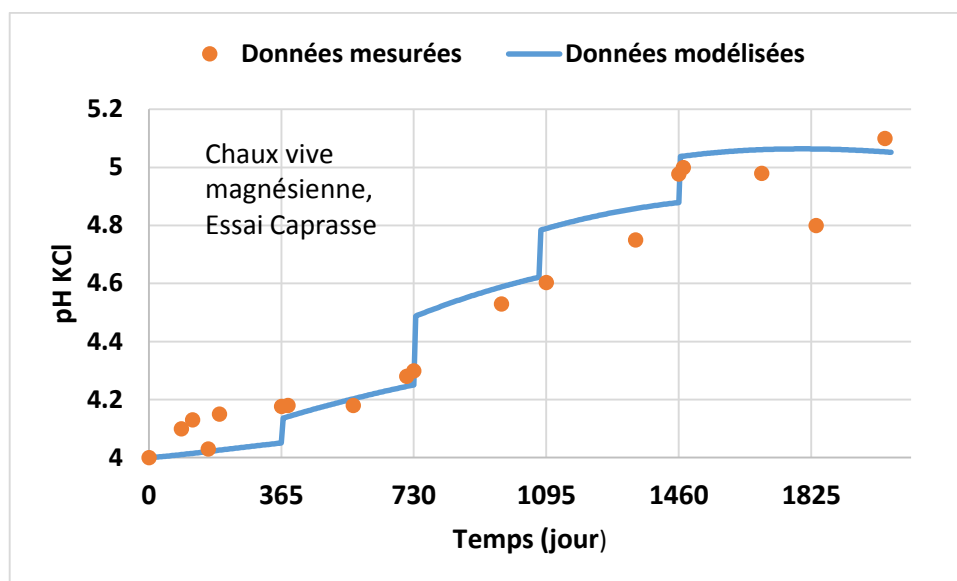


Figure 162 : Exemple de l'ajustement du modèle pour prédire l'évolution temporelle du pH KCl

Tableau 101 : Essai Caprasse, paramètres et qualité d'ajustement du modèle, *9000 VN

Amendement	a	b	β	R ²	RMSE	Δ VN (sur 9200)
Ecumes*	1.4	2.32E-08	9.30E-04	0.85	0.26	1733
BioCal	1.72	2.20E-09	1.00E-03	0.82	0.23	1413
Dolomie	1.25	3.79E-08	7.50E-04	0.9	0.14	1790
Chaux vive	1.29	2.01E-08	6.37E-04	0.93	0.11	1955
Chaux vive magnésienne	1.27	3.03E-08	7.06E-04	0.95	0.1	1373
Duwagran	1.3	3.49E-08	9.00E-04	0.89	0.15	1423
Duwamag	1.26	3.10E-08	6.40E-04	0.92	0.14	2027
Courbe moyenne (toutes les données)	1.63	2.36E-09	7.94E-04	0.82	0.198	2251

Tableau 102 : Essai Roka, paramètre et qualité ajustement du modèle

Amendements	α	b	β	RMSE	R ²	Δ VN sur 4800
DUWA-Gran	1.62	9.35E-09	1.33E-03	0.12	0.87	723
Chaux-Vive	1.50	1.02E-08	9.64E-04	0.13	0.88	955
Dolomie	1.42	1.95E-08	9.37E-04	0.10	0.89	598
Biocal	1.30	9.06E-08	1.28E-03	0.17	0.80	980
Chaux-Vive magnésienne	1.65	1E-09	1.00E-04	0.09	0.92	522
DuwaCalcaire	1.25	7.34E-08	8.17E-04	0.16	0.82	810
Courbe moyenne	1.4	6.7E-07	1.6E-03	0.15	0.84	767

Trois essais, Roka, Nika et chaux et lisier ont été réalisés dans une région géographique restreinte. Les teneurs en carbone organique influencent le pouvoir tampon, elles étaient similaire aux alentours de 4.6 %. En prenant le produit Duwa-calcaire dans ROKA et NIKA et DUWA mixte 85-10 pour chaux et lisier, une équation a été ajustée. Le coefficient de détermination R² est de 0.84 et la RMSE de 0.15. Le modèle a des difficultés à estimer les

valeurs les plus importantes. $\alpha = 1.4$, $b=6.7 \cdot 10^{-7}$ et $\beta=0,0016$. Cette équation peut être sélectionnée quand le produit n'est pas connu quand le pH KCl initial est >4.5 .

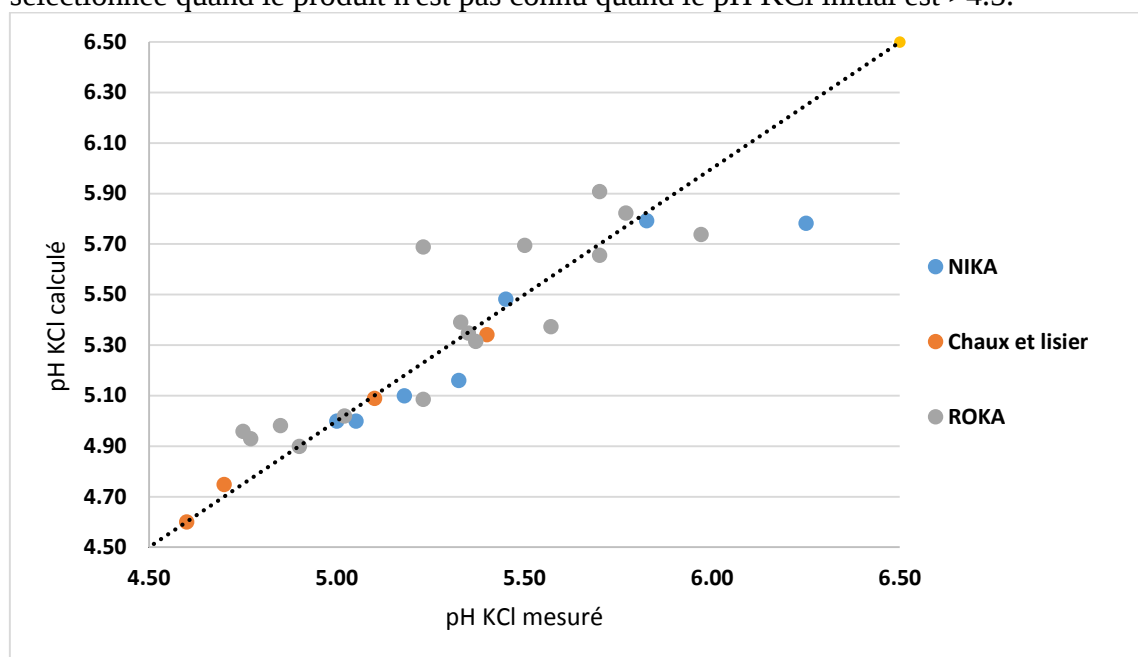


Figure 163 : Equation par défaut basée sur trois essais de chaulage en Haute-Ardenne.

La période d'application est peu importante, néanmoins le chaulage doit se dérouler en dehors des périodes hivernales où l'infiltration efficace est en moyenne plus importante.

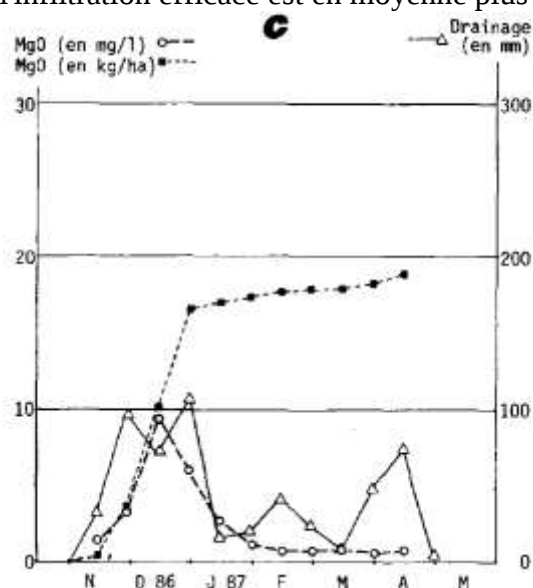


Figure 164 : Pertes cumulées de magnésium sous monoculture de maïs mesurées avec un lysimètre. Le Finistère est une région avec des précipitations importantes (1042 mm en moyenne par an) similaires à la Haute-Ardenne.

Pour l'essai Roka, après 3600 VN ajoutée, des analyses de sols ont été réalisées. En prenant un sol d'une densité de 1.4 g/cm^3 et d'une épaisseur de 20 cm, on peut regarder la différence entre le stock de Mg et Ca par rapport au témoin et les apports par les différents amendements. La variabilité des concentrations de ces cations sont assez grandes (coefficient de variation entre 10 et 20 %). $\pm 15\%$ des apports sont exportés soit par lixiviation ou par récolte dans la couche 0-20 cm (Figure 165). Cette relation est moins facile à prévoir pour le calcium. Des différences

significatives entre bloc étaient observées (Figure 166). La relation statistique prévoit que 12.8% du calcium apporté va être perdu.

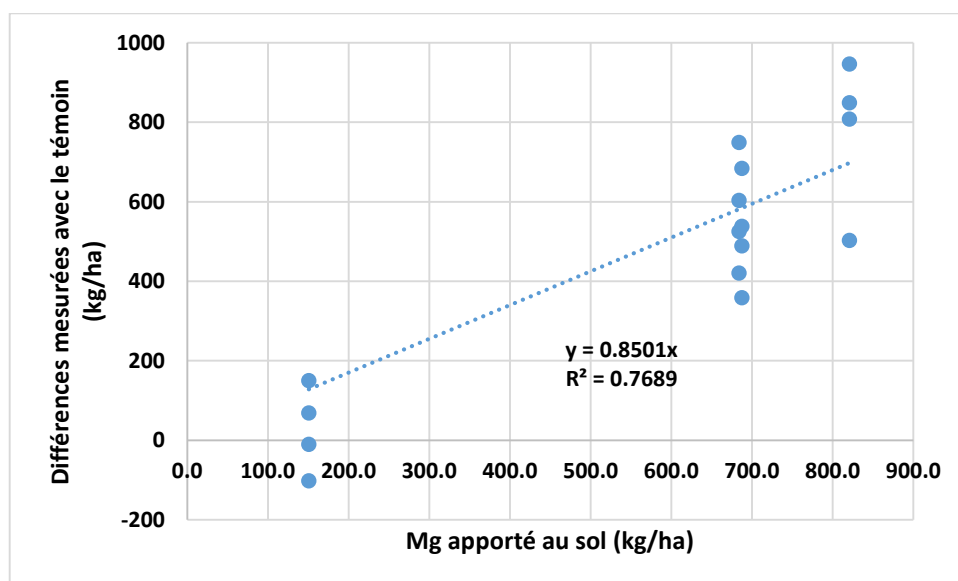


Figure 165 : Relations entre le magnésium total apporté et la variation de magnésium échangeable entre le témoin et les parcelles de l'essai Roka.

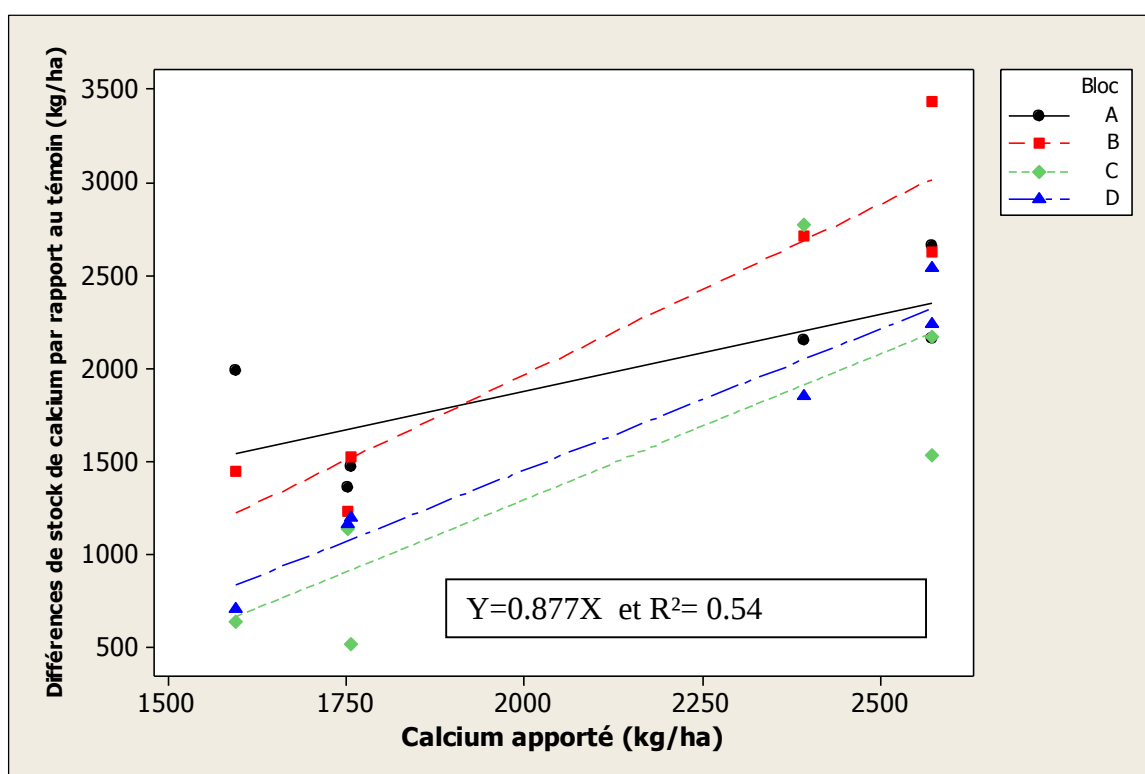


Figure 166 : Relations entre le calcium total apporté et la variation de calcium échangeable entre le témoin et les parcelles de l'essai Roka. Pour le calcium, de fortes différences ont été observées entre les répétitions.

Présentation de l'outil

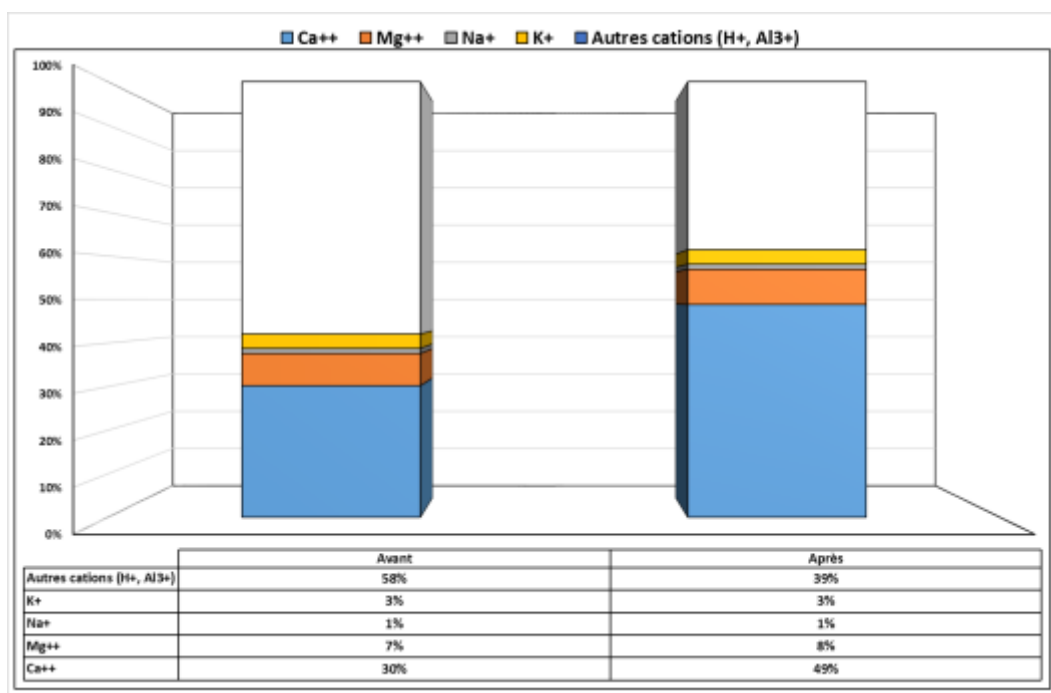
Produit	DuwaCalcaire 95	à sélectionner
Surface (ha)	1	à compléter
Analyse de sol		
pH KCl	4.8	
pH eau	5.5	
Votre objectif		
pH KCl	5.6	
Votre stratégie		
Nombre d'années d'apports	3	
Valeurs neutralisantes	3623	exprimé en kg CaO/ha
Quantité de l'an 1	2237	kg
Quantité de l'an 2	2237	kg
Quantité de l'an 3	2237	kg
Quantité de l'an 4	0	kg
Estimation du coût	362	€



Objectif pH KCl	
Luzerne	>6.5
Mais	>6.1
Prairie	>5.6
Chaulage d'entretien (variable)	
Tous les 3 ans	900 V.N.
Tous les 4 ans	1400 V.N.
Tous les 5 ans	2000 V.N.

		Dose (kg/ha)				
Fertilisation organique	Lisier de bovin	24000				
Engrais minéral 1	Chlorure de potassium(KCl 40%)	200	à compléter			
Engrais minéral 2	Azote liquide	150	à sélectionner			
Apports annuels (kg/ha)	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Eq. Base (kg CaO)/an
Lisier de bovin	88	33	96	45	23	
Chlorure de potassium(KCl 40%)	0	0	80	0	12	15
Azote liquide	45	0	0	0	0	-45
DuwaCalcaire 95	0	0	0	1208	0	1208
Totaux bilan annuel	133	33	176	1252	35	1178

Type de culture	Prairies	à sélectionner	
Concentration (mg/100 g)		à compléter	
Ca ⁺⁺	108.7		
Mg ⁺⁺	16		
Na ⁺	4.84		
K ⁺	23.3		
Capacité d'échange cationique (pH=7) (meq/100 g)	18	Objectifs	Estimations après chaulage
S (meq)	7.6		11.1
S/CEC (%)	42.1%	70%	61%
Ca/CEC (%)	30.2%	55%	49%
K/Mg	1.5	entre 1 et 2	
K/CEC	3.3%	4%	
Mg/CEC (%)	7.4%	8%	8.1%



Prévoir l'évolution du complexe d'échange n'est pas simple. Les apports peuvent être rétrogradés et ne plus faire partie de ce pool. On dit que le potassium est rétrogradé quand les ions K^+ passent de la surface externe des argiles pour s'insinuer à l'intérieur, entre les feuillets d'argile (surtout vrai pour les montmorillonites et les illites). Dans l'outil, l'évolution de la concentration en potassium n'est pas calculée. Une modélisation hydrologique et géochimique permettrait d'estimer après expériences les pertes par migration verticale du calcium et du magnésium.

Pistes de réflexion pour l'optimisation de la fréquence du chaulage.

Pour définir la dose et la fréquence économique optimale du chaulage, il est nécessaire de connaître les relations entre le statut acido-basique et les rendements. La relation entre le pH KCl de l'essai Roka et le rendement est non significatif. Ce qui est visible, c'est que l'effet du chaulage sur le rendement sera d'autant plus marqué que le pH initial sera bas.

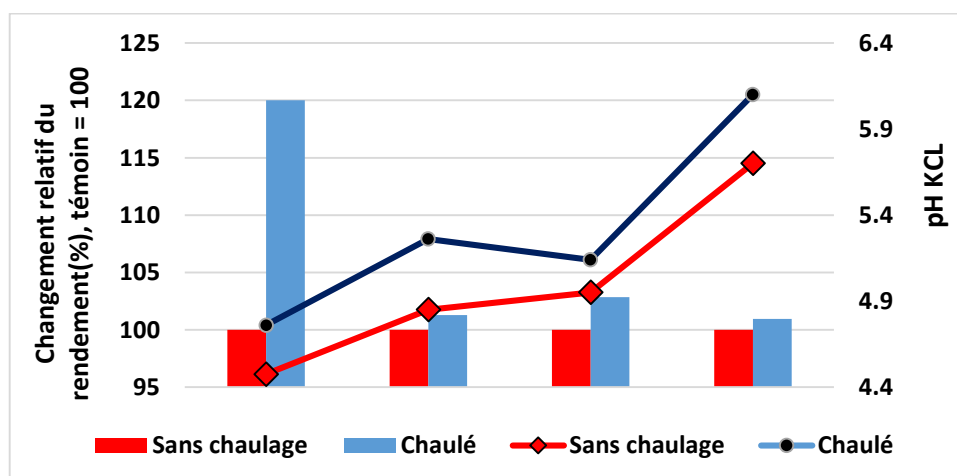


Figure 167 : Relations de l'effet du chaulage dans plusieurs essais (Outreware, Nidrum 2003,2004 et chaux et lisier à Elsenborn)

Afin de pouvoir maximiser de manière économique, il est nécessaire de prendre en compte le gain marginal de rendement causé par l'apport d'amendant calcique ($\Delta\epsilon/\Delta\text{pH}$). Le coût de l'opération de chaulage et sa répétition dans le temps. Les données disponibles ne permettent pas sur une large gamme de pH de connaître la relation entre le pH et le rendement. Le calcul sera dès lors théorique.

Données :

pH KCl initial : 4.5

Prix Tonne MS herbe : 120 € avec une production de base de 8 T MS/an

Prix Biocal : 0,091 €/VN

Objectif :

Maximiser le profit = $\text{Prix}_{\text{herbe}} * \text{Quantité}_{\text{herbe}}[\text{pH}(\text{quantité chaux, temps})] - \text{Coût}_{\text{chaulage}}$

La maximisation du profit est réalisée sur une période de 30 années via un algorithme évolutionnaire sur excel avec pour variable la quantité de chaux à apporter. Plusieurs fréquences de chaulage ont été choisies, il y a une contrainte sur la valeur du pH qui doit rester entre 5 et 8.

Hypothèses :

Un amendement a un effet sur le pH de 2 ans, en première année l'augmentation était de $2.212 \cdot 10^{-4}$ pH/VN et en deuxième année de $3.193 \cdot 10^{-4}$ pH/VN. La vitesse d'acidification est linéaire avec un taux de 0.14 pH/an. Le rendement (pH) est défini par une fonction polynomiale ayant un optimum à 6.1.

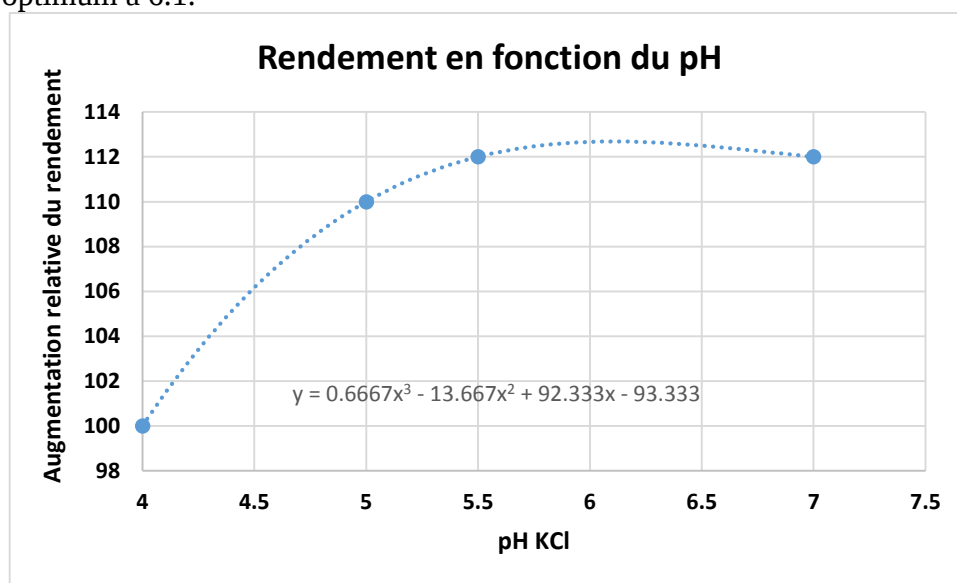


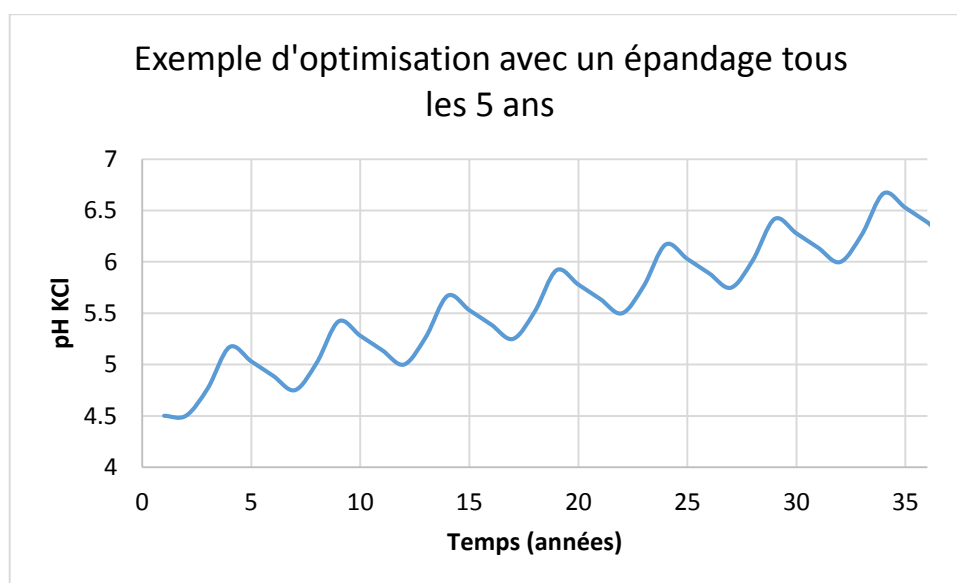
Figure 168 : Relation théorique entre la valeur du pH et l'augmentation du rendement. Nous faisons l'hypothèse d'une convexité de la courbe avec une forte augmentation pour les sols forts acides.

Résultats

Le Tableau 103 montre que la fréquence tant qu'elle n'est pas trop faible n'influe pas beaucoup sur le profit moyen. La modalité la plus rentable correspond à une fréquence d'un épandage tous les 3 ans. Les doses d'amendements calcaires sont dès lors très réduites. Pour la fréquence la plus faible, les profits, fonction du pH, sont plus variables. L'optimum économique nécessite de plus grande quantité de VN. Remarquons que le pH économiquement optimum est autour de 5.5, la pente $R(\text{pH})$ est presque nulle à ce moment. Les apports pour les fréquences les plus faibles sont à fractionner sur 2 ans.

Tableau 103 : Résultats de la simulation de chaulage pour l'optimisation.

Fréquence d'épandage (an ⁻¹)	Profit moyen (€/ha)	VN à chaque apport	VN Total sur 36 ans	pH moyen
0.33	1040.9	891	10584	5.48
0.25	1037.0	1436	12926	5.50
0.222	1036.2	1968	15745	5.54
0.11	1030.3	4251	17004	5.64



L'hypothèse de vitesse d'acidification joue un rôle important.

Vitesse d'acidification	Fréquence d'épandage	Profit moyen (€/ha)	VN à chaque apport	VN Total sur 36 ans	pH moyen
-0.14/an	0.11	1030	4251	17004	5.64
-0.07/an	0.11	1044	2846	11386	5.55

Interprétations

Dans un sol acide et s'acidifiant rapidement, selon les hypothèses utilisées, le pH moyen est aux alentours de 5.6 pour les diverses fréquences. Pour les fréquences plus longues, les fluctuations du pH sont plus importantes. Le profit est également diminué du fait des apports plus importants au total. Les apports annuels sont finalement proche de 300 VN/an ce qui est souvent recommandé dans le conseil agricole.

Conclusions pour le thème 11

Cette méthodologie a permis le calcul des besoins en chaux dans un contexte particulier. D'autres essais pourraient venir alimenter cet outil afin qu'ils correspondent à d'autres contextes agropédoclimatiques.

4. L'approche bilan

L'établissement d'un bilan des substances dans les sols à utilisation agricole permet de détecter rapidement une accumulation de substances nocives et d'analyser les causes de variations significatives des concentrations de telles substances dans le sol.

4.1. Impact des dépôts atmosphériques.

Une approche bilan, permettant une meilleure prévision des concentrations des ETMs à long terme, nécessite d'estimer de manière spatialisée les dépôts atmosphériques. Les flux futurs arrivant sur le sol sont fortement dépendants de l'avenir de l'activité économique de notre territoire. Certains processus industriels tels que la combustion du charbon ou l'incinération de déchets, les industries métallurgiques et le trafic rejettent des ETMs dans l'atmosphère. Ces derniers s'agglutinent notamment aux fines particules de poussières en suspension dans l'air. Selon leur taille, ces poussières se déposent soit dans les sols environnants, soit dans les sols très éloignés de la source des émissions.

Les zones touchées par des dépôts atmosphériques de proximité ont été évaluées par POLLUSOL II. La majorité des résultats restent confidentielle (Pereira *et al.*, 2013). Autour des sites calaminaires, une pollution historique est également attendue. La Figure 172 illustre bien le rôle de ces apports atmosphérique dans l'accumulation des ETMs dans les sols.



Figure 169 : Principaux secteurs ETM potentiellement touchés par les pollutions atmosphériques de proximité (PAP)
Source: carte produite par la convention CAPASOL.

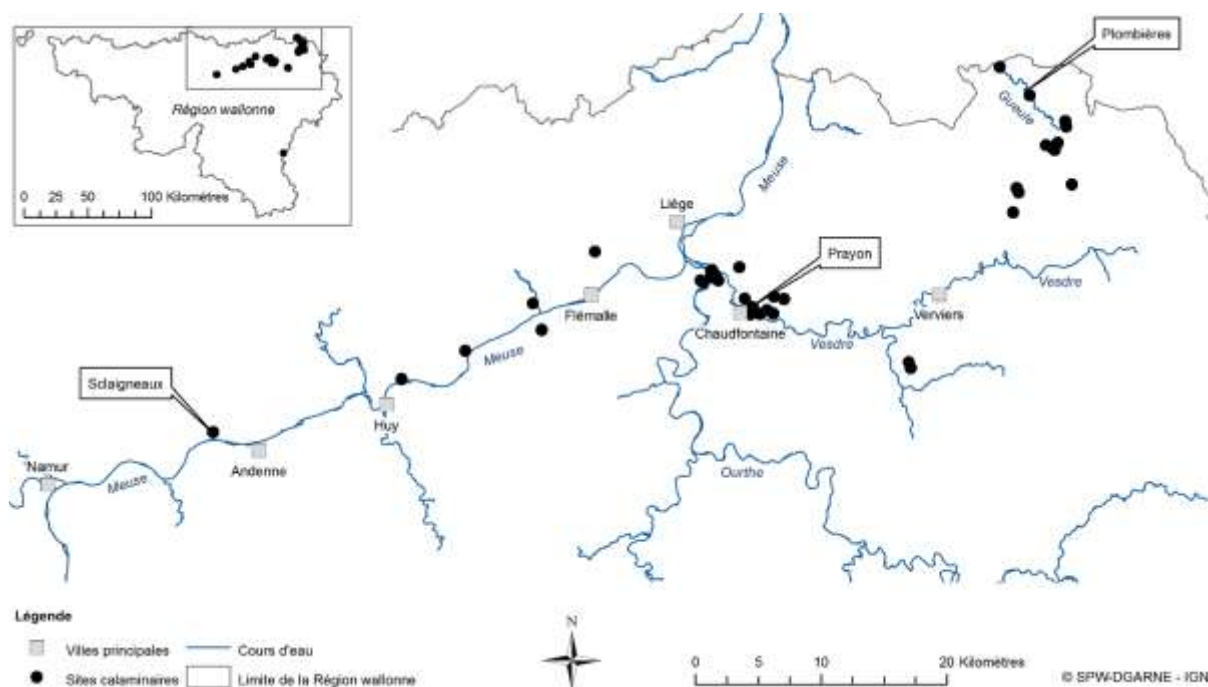


Figure 170 : Répartition des sites calaminaires en Wallonie;

Lors de l'échantillonnage de Pollusol II, ils ont distingué deux zones (Figure 171). Ils définissent l'enrichissement du sol, le rapport entre la médiane des concentrations trouvées dans l'horizon de surface et une carotte reprenant des horizons plus profonds (0.5-1m) (Figure 172).

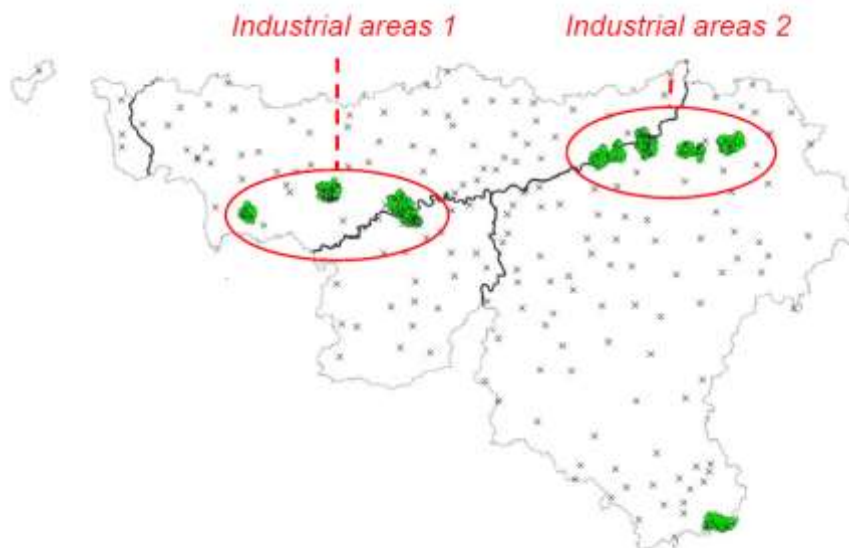


Figure 171 : Zones industrielles ciblées par l'échantillonnage de Pollusol II (Colfontaine, La Louvière, Charleroi-Châtelet, Amay-Engis, Seraing, Trooz, Verviers et Aubange). Source : (Pereira et al., 2013)

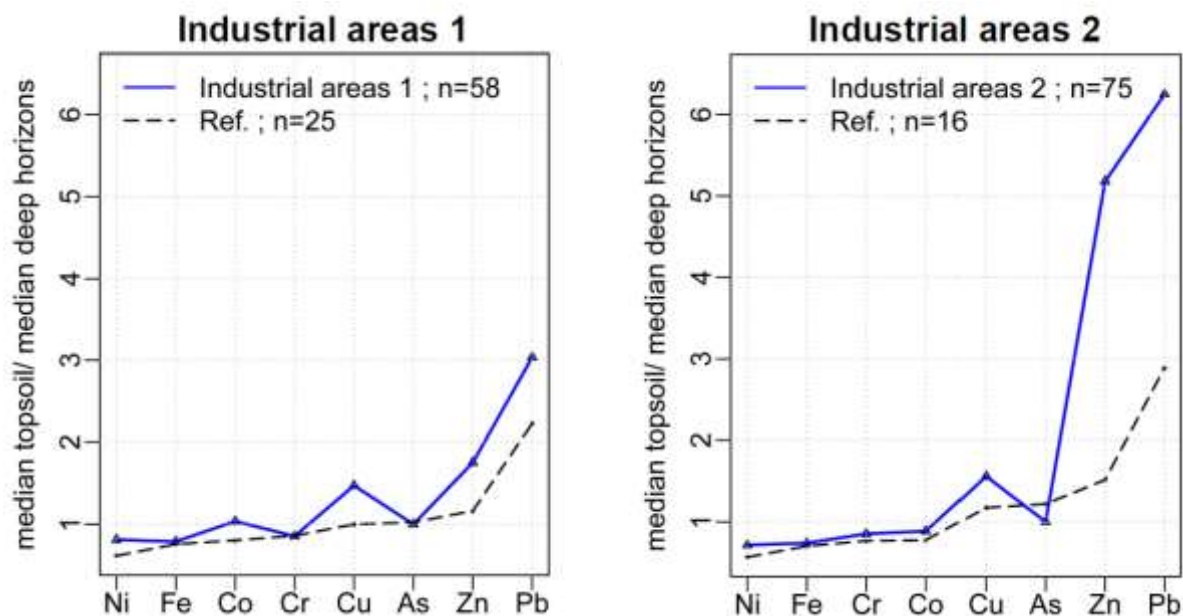


Figure 172 : Enrichissement du sol en surface du fait des apports atmosphériques de proximité.(Pereira et al., 2013)

Un sol pollué peut être comparé à d'autres sols de références pour le même horizon. Cette analyse a montré qu'il n'y avait pas d'effet des pollutions atmosphériques de proximité (wilcoxon test avec $\alpha=0.05$) pour le As, le Hg dans les deux zones, ainsi que pour le Cd, le Cr et le Co dans le bassin industriel hennuyer et pour le nickel dans le bassin liégeois (Tableau 104). En médiane, les concentrations dans le Hainaut sont faibles. L'enrichissement du sol est également plus faible. La situation est différente à l'Est avec des concentrations initiales plus élevées et un enrichissement conséquent.

Tableau 104 : Concentrations médianes dans les deux bassins industriels (Pereira et al., 2013).

	Bassin industriel 1		Bassin industriel 2	
	Concentrations médiane de réf	Médiane de la zone industrielle	Concentrations médiane de réf	Médiane de la zone industrielle
	mg/kg MS			
Cd	Pas d'enrichissement		1.0	2.5
Co			7.7	10.4
Cr			26.2	29.6
Cu	11.6	16.6	11.5	21.5
Ni	13.5	20.0	Pas d'enrichissement	
Pb	23.9	34.9		
Zn	58.6	75.6		
HAP (16 congénères)	0.02	0.7	0.01	0.4

Les poussières sédimentables mesurées par l'ISSEP sont définies comme toutes particules se trouvant dans une jauge de type Owen. Ce type de prélèvement est passif, les poussières se déposent par le simple effet de la gravité. La durée de prélèvement est de 28 jours (± 2 jours). Ces jauges conviennent pour évaluer une situation moyenne mais pas pour détecter les pics de pollution.

En 2005, ce réseau comportait 18 stations. Le réseau est principalement placé à proximité de sites industriels reconnus comme émetteur d'ETMs. L'Allemagne a défini des seuils que l'ISSEP a adoptés afin d'évaluer l'importance des dépôts atmosphériques sur ce réseau.

Tableau 105 : Poussières sédimentables-Catégorie de l'ISSEP. Facteur de conversion $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j} \rightarrow \text{g}/\text{ha}.\text{an} = 3.65$

Valeurs faibles : Médiane < a Valeurs élevées : $a \leq \text{médiane} < b$ Valeurs très élevées : médiane $\geq b$		
Polluant	a	b
Poussières (total)	200 $\text{mg}/\text{m}^2.\text{j}$	350 $\text{mg}/\text{m}^2.\text{j}$
Cadmium	1 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	2 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Chrome	125 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	250 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Cuivre	125 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	250 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Manganèse	125 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	250 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Mercure	0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	1 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Nickel	7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	15 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Plomb	50 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	100 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Zinc	500 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$
Fluorures	250 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$	500 $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{j}$

La station d'Offagne, croix Dominique près de Paliseul (PSNT00) dans l'Ardenne mesure le bruit de fond loin des sites industriels. Pour le cadmium, on remarque que le flux médian arrivant au sol est assez faible 0.54g/ha an (flux moyen = 1.02 g/ha an). Des pics sont enregistrés. Les flux de cadmium ne sont pas corrélés avec la masse totale des poussières sédimentables. Les poussières totales présentent une diminution de masse pendant la période hivernale. Ils sont par contre corrélés avec les flux de cuivre et de plomb mais pas de zinc. Cette station ne joue peut-être plus son rôle de station de référence pour le nickel. De 2009 à 2011, les concentrations ont été très élevées. La tendance actuelle est à la baisse. La raison de ces importantes émissions de Ni n'a pas été trouvée.

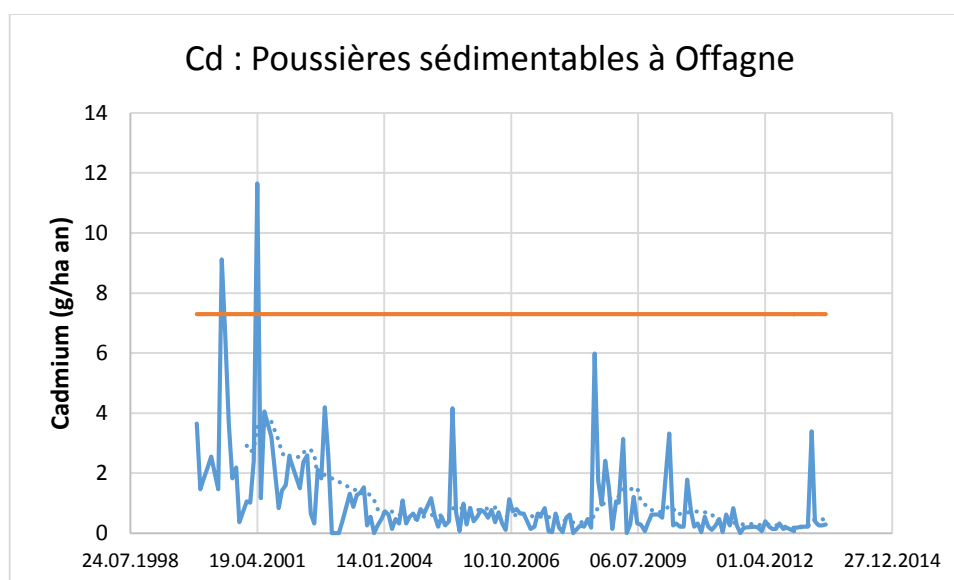


Figure 173 : Évolution temporelle du cadmium dans les poussières sédimentables à Offagne (background), la limite orange signale une quantité trop importante selon les catégories de l'ISSEP, basé sur les normes de la TA-Luft d'Allemagne.

Les flux comprennent également des pics pour le Cr, le Pb et le Zn (moyenne>médiane) (Tableau 106). Les dépôts atmosphériques d'Offagne sont légèrement supérieurs à la moyenne française. Cela est également visible dans le réseau mousse (Figure 178).

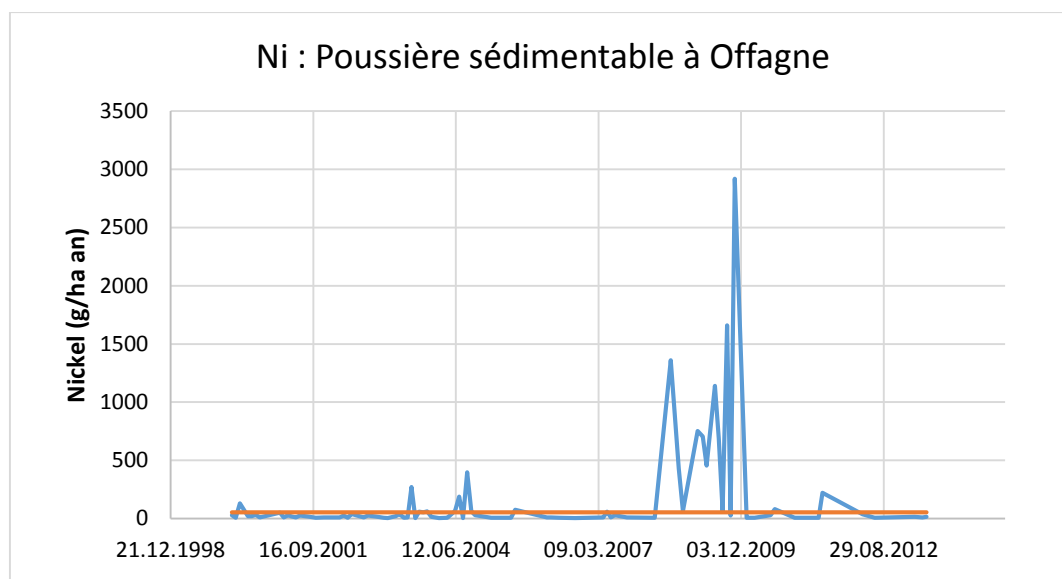


Figure 174 : Évolution temporelle des poussières sédimentables à Offagne pour le nickel, la limite orange signale une quantité trop importante selon les catégories de l'ISSEP.

Tableau 106 : Comparaison des dépôts atmosphériques en g/ha an dans la station d'Offagne 2000-2013 avec (Belon et al., 2012) et (Nicholson et al., 2003)

Dépôts atmosphériques en g/ha an	Médiane Offagne (background)	Moyenne Offagne (background)	Moyenne France	Moyenne UK	Flux maximaux conseillés
Cd	0.55	1.03	0.25	1.9	20
Cr	7.3	23.8	2.39	7.5	1250
Cu	36.5	26.6	8.02	57	1250
Hg	-	-	0.08	1	12.5
Ni	11.0	108.9	2.98	16	625
Pb	25.6	45.1	7.72	54	1250
Zn	182.5	286.4	55.7	221	5000

Dans un environnement industriel, station PSEG13 Flémalle Ivoz-Ramet, les flux arrivant au sol sont bien plus importants. Notons que la masse totale de poussière, le Cd, le Pb et le Zn sont corrélés. Les mois d'hiver sont moins riches en poussières et sont donc des périodes où les dépôts d'ETM sont moindres. En 13 ans et 6 mois, les apports en cadmium étaient de 694 g/ha. Cela est l'équivalent de 620 T MS de boues d'épuration. A cet endroit, aucune tendance à la baisse n'est observée. Les apports atmosphériques dépassent largement les flux recommandés. Le chrome est apporté en quantité faible. Pour le plomb et le zinc, les apports vont entraîner une accumulation assez rapide de ces éléments dans les sols. Les résultats de pollusol II, intégrant une période de temps plus longue, sont en accord avec ces tendances d'accumulation de Cd, Pb, et Zn.

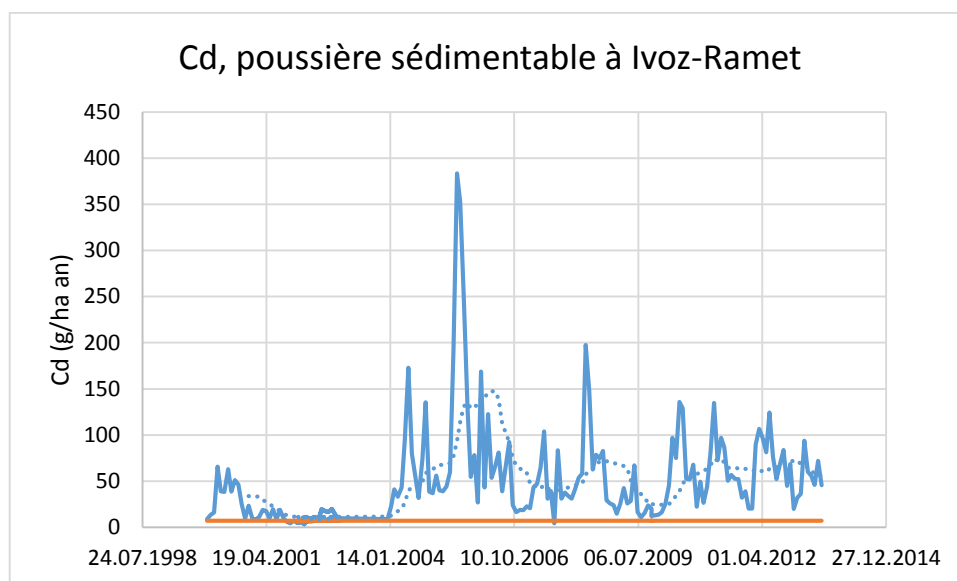


Figure 175: Évolution temporelle du cadmium dans les poussières sédimentables à Ivoz-Ramet, commune de Flémalle (zone industrielle), la limite orange signale une quantité trop importante selon les catégories de l'ISSEP,

Tableau 107: Paramètres statistiques des poussières sédimentables à Flémalle, station PSEG13.

Flux (g/ha an)	Moyenne	EcTyp	Médiane	Per. 75	Flux maximaux conseillés
Cd	50.7	53.71	38.51	66.7	20
Cr	63.98	47.54	51.1	83.95	1250
Cu	229.3	141.2	219	292	1250
Ni	84.31	123.17	51.1	80.3	625
Pb	741.1	492.8	624.1	992.8	1250
Zn	4245	1968	3960	5320	5000

International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops produit des rapports annuels sur les concentrations en ETM dans les mousses dans les différents pays européens. Des tendances spatiales et temporelles spécifiques pour chaque ETM sont tirées. La Belgique fait partie des pays avec les dépôts les plus importants. Les apports atmosphériques sont des problèmes transnationaux. Pour un pays de la taille de la Belgique, ± 60% des dépôts de plomb ont une origine étrangère (Ilyin *et al.*, 2013).

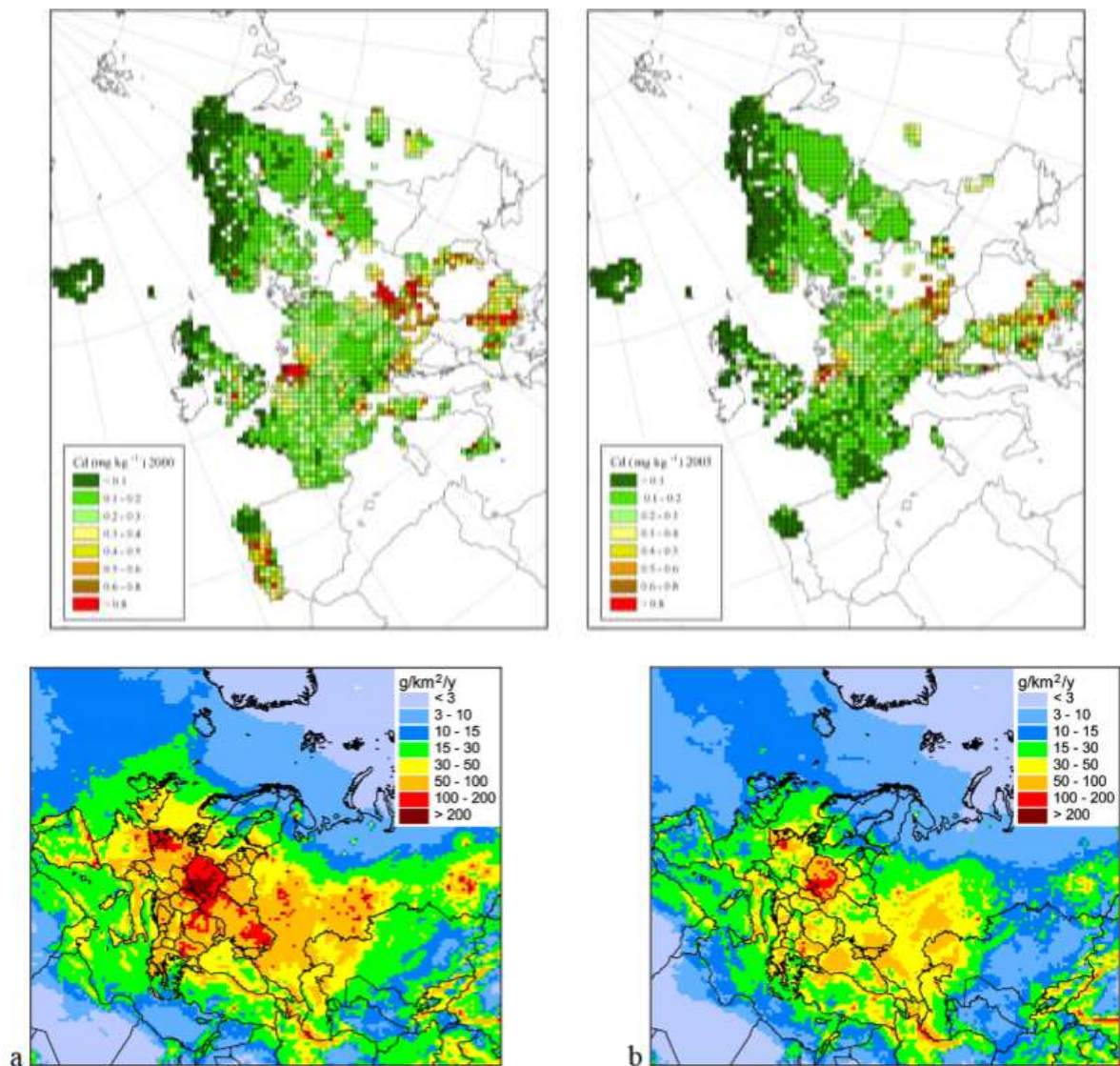


Figure 176 : Distribution spatiale du cadmium dans les mousses en 2000 et 2005 pour une grille de 50 x 50 km et déposition atmosphériques en 1990 en a et en 2010 en b.

Les concentrations dans les mousses sont fortement corrélées avec les modèles de dépositions produits par l'European monitoring and Evaluation programm. Entre 1990 et 2005, les concentrations dans les mousses ont diminué de 72% pour l'As, 52 % pour le Cd, 20 % pour le Cu, 20% pour le nickel, 72% pour le Pb et 29% pour le zinc en moyenne.

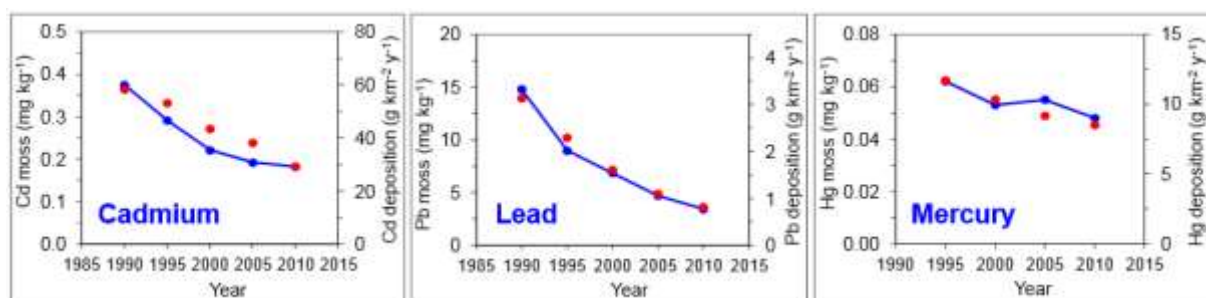


Figure 177 : Tendances temporelles moyennes (1990-2010) pour Cd, Pb et Hg, les concentrations dans les mousses (en bleu) et en rouge les dépôts calculés par l'EMEP.

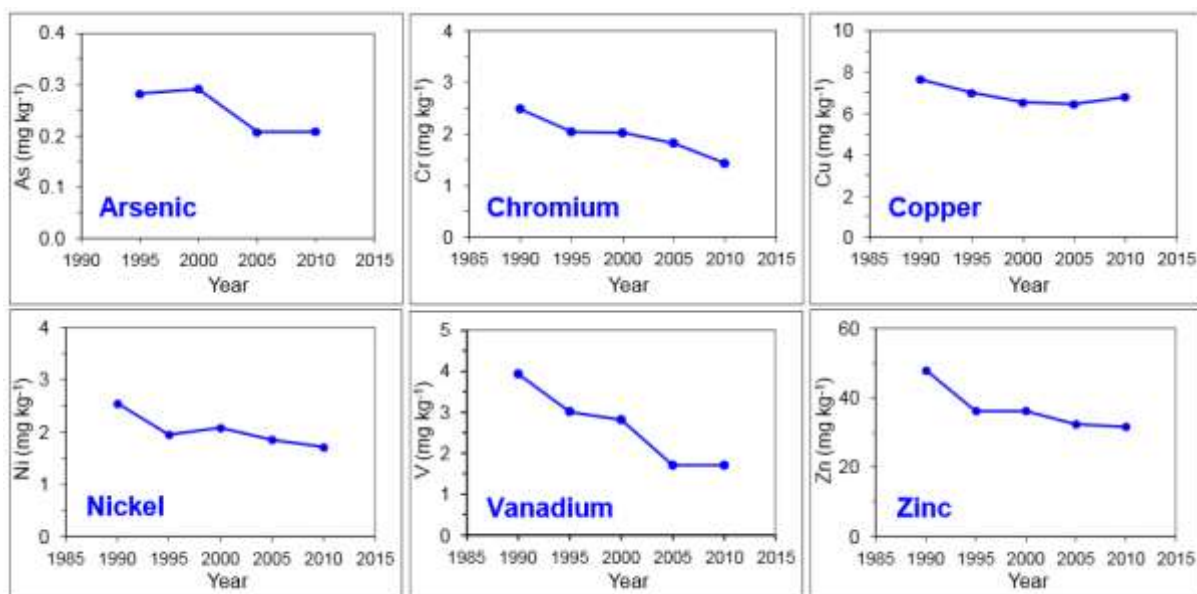


Figure 178 : Tendances temporelles moyennes (1990-2010) des concentrations dans les mousses.

Outre les flux entrants, il faut aussi comptabiliser les exportations d'ETM. Les paramètres liés aux prélèvements des plantes et aux lessivages des ETMs dépendent de nombreuses propriétés physiques, chimiques et biologiques du système sol plante. Les combinaisons infinies de ces propriétés et des types de sols complexifient la mise en place de règles générales pour une évaluation quantitative (Moolenaar *et al.*, 1997b).

4.2. Présentation des méthodologies possibles :

A proprement parler, la plupart des méthodologies décrites dans la littérature servent à prédire les concentrations d'un horizon de sol (horizon de labour) et non le profil complet. Trois approches sont envisageables : balance statique (BS), balance dynamique (BD) et la balance dynamique prenant en compte la modification de la composition du sol (BDCS). La prise en compte du profil complet demanderait une connaissance de l'ensemble des horizons du profil et des processus biogéochimiques si déroulants,...

Dans la balance statique, les flux sortants ne sont pas fonction de la concentration du sol. Dans l'approche dynamique, l'accumulation de métaux dans l'horizon de labour est liée aux intrants, aux prélèvements de la plante, aux pertes par lessivage. Suite à l'apport de matière organique, la densité du sol et donc le poids de l'horizon de labour peut être modifié. Les modifications de la composition du sol peuvent être aussi observées au niveau du taux de carbone organique, le pH modifiant également la balance.

De multiples combinaisons sont possibles en fonction des processus pris en compte et des limites du système :

Le système étudié peut être : horizon de labour/profil de sol complet.

Les flux comptabilisés :

- Entrant : Apports atmosphériques /Matières fertilisantes /restitution au sol (chaumes,enfouissement des résidus,...) / produits phytosanitaires
- Sortant : Érosion/Ruissellement/Exportation par les récoltes

- Point de vue du temps : densité apparente constante/dynamique
- Propriétés du sol régissant la sorption des ETMs constantes/évolutives

4.2.1. Bilan statique très simplifié sans flux sortant

Flux (kg/ha) = Concentration matière (mg/kg MS) x Dose (kg MS /ha) x 10^{-6} ou

Flux (kg/ha) = Concentration matière (mg/kg MS) x Dose (kg MF /ha) x %MS/100 x 10^{-6}

L'échantillonnage pour l'analyse de terre est généralement réalisé dans les 20 premiers cm du sol.

Concentration sol (mg/kg MS)= Concentration initiale (mg/kg MS) + [Flux (mg/ha)/Masse du sol (kg/ha)]

Avec la masse du sol = profondeur (m) x surface (m²) x densité apparente (kg/m³)

Cette densité apparente peut être mesurée ou alors déclarée constante (par exemple 1400 kg/m³) ou fonction de la teneur en carbone.

4.2.2. Bilan simplifié d'alterra (Hollande) :

Le bilan simplifié d'alterra se calcule selon le diagramme suivant.

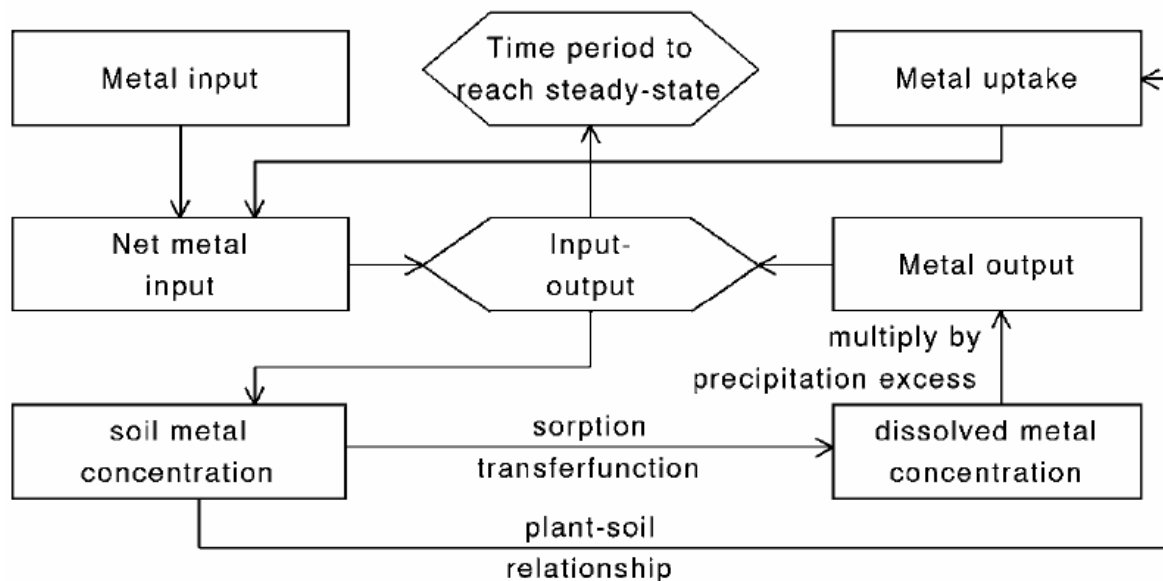


Figure 179: Diagramme du bilan simplifié selon Alterra

$$M_{ac} = M_{in} + M_{up} - M_{le}$$

avec : M_{ac} : accumulation du métal (g/ha*an), M_{in} : Intrant sur le sol (g/ha*an), M_{up} : prélèvement par les plantes (g/ha*an) et M_{le} : perte du métal par lessivage, lixiviation dans l'horizon de labour (g/ha*an).

Hypothèses : sol homogène sur l'épaisseur considérée. Pas d'érosion et de ruissellement entraînant les ETMs. Pas de temps annuel, non prise en compte des modifications intra-annuelles du sol pouvant modifier les exportations hors de l'horizon de labour. Pas de pertes par bioturbation. Situation d'équilibre entre le sol et la solution du sol.

$$M_{up}(g/ha \text{ an}) = \text{Rendement} \times C_p / 1000 \times \%MS$$

avec : M_{up} : prélèvement par les plantes (g/ha*an) et C_p : concentration dans les plantes (mg/kg)

Comme nous avons pu le décrire dans le délivrable sur l'indice de vulnérabilité , prévoir de manière quantitative le prélèvement des plantes est très difficile.

$$C_p = BCF(pH, \text{Corg}, \text{argile}) \cdot C_{\text{sol}}$$

Avec BCF: facteur de bioconcentration fonction des propriétés du sol et C_{sol} , concentration du sol (mg/kg)

Les quantités exportées par migration verticale sont approximées par :

$$M_{\text{le}} = PE \times M_{\text{ss}} / 1000$$

Avec : M_{le} : perte du métal par lessivage, lixiviation dans l'horizon de labour (g/ha*an) et PE : excès de précipitation (m³/an) c'est-à-dire que la lame d'eau infiltrante = Précipitation annuelle - ETR – Ruissellement et M_{ss} : concentration du sol dans la solution du sol (mg/m³). 1 mm par ha = 10 m³

Une grande incertitude provient des quantités dans la solution du sol. Les variations intra-annuelles de pH, de teneur en eau du sol, des exsudations racinaires et des prélèvements ne sont pas prises en compte. Il estime cette concentration selon une équation de pédotransfert basé sur une fraction labile ou dite réactive du métal et des propriétés-clés du sol.

$$\log M_{\text{ss}} = \beta_0 + \beta_1 \log OM + \beta_2 \log \text{argile} + \beta_3 \text{pH } CaCl_2 + \beta_4 \log(M)_{\text{lab}}$$

Römkens et al. (2004) ont paramétré l'équation prédisant la fraction labile pour le cuivre sur 1400 échantillons en Hollande. Ils ont obtenu une erreur de prédiction assez importante avec $R^2 = 0,55$ et un écart-type de prédiction est de (Y) 0,49. La fraction labile a été extrait par du HNO_3 à 0,43 M. L'équation suivante donne l'évolution temporelle de la teneur du sol.

$$M_{\text{sol}}(t) = M_{\text{sol}}(t-1) + \frac{M_{\text{ac}}(t-1)}{\rho E 10}$$

Avec : M_{ac} : accumulation du métal durant la période t-1 à t (g/ha*an), ρ : densité apparente (kg/m³) et E : épaisseur du sol (m).

Ils ont choisi une épaisseur de 0-10 cm pour les sols sous prairie et une épaisseur de 0-30 pour les sols en cultures. Pour le cuivre et pour différents sols et cultures, ils ont obtenus les résultats moyens suivant (Tableau 108):

Tableau 108 : Description des flux de cuivre selon le modèle simplifié d'alterra.

Occupation du territoire	Type de sol	Flux de cuivre (g/ha.an)				
		Intrants (fertilisation dépôts atmosphériques)	Prélevé par les plantes	Migration verticale	Accumulation	% Accumulé
Prairie	Sable	240	133	36	71	30
	Sable calcaire	193	144	17	31	16
	Argile	251	138	13	99	39
	Argile calcaire	272	143	12	117	43
	Limon	306	140	24	142	46
Culture	Tourbe	213	122	26	65	31
	Sable	345	48	59	237	69
	Sable calcaire	256	42	29	185	72
	Argile	239	57	24	158	66
	Argile calcaire	295	54	17	224	76
	Limon	335	62	36	237	71
	Tourbe	251	49	61	141	56
Tout		269	92	32	145	54

Tableau 109 : Description des flux de zinc selon le modèle simplifié d'alterra

Occupation du territoire	Type de sol	Flux de zinc (g/ha.an)				
		Intrants (fertilisation dépôts atmosphériques)	Prélevé par les plantes	Migration verticale	Accumulation	% Accumulé
Prairie	Sable	938	700	228	10	1.1
	Sable calcaire	853	510	66	277	32.5
	Argile	969	474	34	460	47.5
	Argile calcaire	885	390	16	479	54.1
	Limon	1013	636	117	260	25.7
	Tourbe	889	455	126	308	34.6
Culture	Sable	1039	392	377	271	26.1
	Sable calcaire	868	319	86	463	53.3
	Argile	911	347	43	521	57.2
	Argile calcaire	899	238	19	642	71.4
	Limon	993	405	178	410	41.3
	Tourbe	836	317	271	248	29.7
Tout		926	425	152	349	37.7

La migration verticale est plus grande selon l'ordre de texture : argile calcaire, argile, sable calcaire, limon, tourbe et sable. Les prairies prélèvent plus de cuivre que les cultures. Cette approche prévoit qu'un peu plus de la moitié du cuivre va s'accumuler. Dans les cas de sols très filtrants (peu voir pas présent en Wallonie), l'accumulation de Cu et Zn est très faible.

Cette approche simplifiée à l'avantage de se baser essentiellement sur des données déjà utilisées pour le calcul de l'indice de menace, donc il est possible de réaliser ce calcul dans un logiciel. La prédiction de la fraction biodisponible n'est pas simple et est entaché de fortes incertitudes. Des études spécifiques sont nécessaire pour bien paramétrer les équations de pédotransfert au contexte wallon.

Moolenaar *et al.* (1997a) ont mis au point une méthode similaire effectuant également une balance des entrées et des sorties mais simulant aussi la dynamique de la composition du sol. Ces approches conviennent particulièrement bien au sol horticole dont les apports de tourbe, de composts modifient la composition initiale.

Le sol avec des flux entrants et sortants :

$$\frac{dm}{dt} = I - BM^m - CM^n$$

Avec : $\frac{dm}{dt}$, variation temporelle d'ETM dans le sol, M concentration dans le sol, I flux entrant d'ETM, B constante du flux sortant par prélèvement des cultures, C constante du flux sortant par lessivage, m et n, constante s'ajustant aux données observées.

En plus de cette équation, une équation sur la dynamique du carbone a été proposée. Pour plus de détails, nous vous convions à aller lire l'article initial. Pour les simulations à très longues échelles (plus de 100 ans), les compositions d'origine de l'horizon de labour peuvent être fortement modifiées. Il est observé des résultats identiques pour des sols initiaux différents car la composition finale étant essentiellement fonction du support de culture ajouté.

4.2.3. L'exemple Autrichien.

Kernbeis *et al.* (1995) ont évalué l'importance relative des matières fertilisantes dans l'accroissement des ETM dans l'horizon de labour en Autriche. Plus que les résultats en absolu, cela montre l'importance des dépôts atmosphériques dans les bilans. Les pertes viennent atténuer le bilan de manière importante. Le ruissellement et l'érosion sont obtenus par une perte en sol moyenne (0.2 à 2.5 T/ha) d'après des données de littérature multipliée par la concentration du sol. Les pertes par infiltration sont également issues de résultats de la littérature.

Tableau 110 : Bilan pour 4 ETMs dans des exploitations en grandes cultures.

Entrées	Cd	Cu	Pb	Zn
	g/ha an			
Dépôt atmosphérique	2-6	60-240	15-85	270-980
Boues d'épuration	0.2	24	14	137
Compost	0.01	0.7-1.5	0.7-1.5	3-7
Lisiers	0.5-0.6	81-148	5-11	350-680
Engrais commerciaux	1.6-2.4	5-9	0.7-3	37-53
Somme des entrées	4.3-9.2	171-422	35-114	800-1680
Pertes				
Exportations via les récoltes	0.3	24-34	4	138-185
Résidus de cultures	0.01	0.2	0.02	0.4
Ruissellement et érosions	0.05-0.63	4-48	4-55	15-183
Infiltration	0.6-1.5	30-87	<3	58-145
Somme des pertes	1-2.5	58-169	11-62	211-513
Accroissement annuel	+1.8 à +8.3	+ 2 à +364	-27 à + 103	+287 à +1650

4.2.4. L'exemple Suisse, Réseau d'observation des sols et méthode stochastique d'élaboration du bilan.

48 parcelles agricoles du réseau national d'observation des sols (NABO) ont fait l'objet d'un bilan de cadmium (Cd), de cuivre (Cu), de plomb (Pb) et de zinc (Zn) à partir de l'années 1996. Une méthode stochastique d'établissement de bilan, tenant compte des incertitudes liées aux données et aux variations spatiales et temporelles des mesures du bilan, a été utilisée.

Ils ont tenu compte des apports par les engrais de ferme, les engrais minéraux et les engrais à base de déchets, par les produits phytosanitaires et par dépôts atmosphériques et des exports par les récoltes. Les quantités de substances auxiliaires et les teneurs des cultures ont été déterminés chaque année pour chaque parcelle. Les concentrations de substances sont issues de

multiples études et publications, en majorité relatives à la Suisse. Les données de dépôts atmosphériques locales sont issues du système de monitoring des mousses en Suisse. Les parcelles sont dans leur majorité situées dans des exploitations de type «combiné transformation» ou des exploitations «combinées avec prédominance de production de lait commercialisé et de grandes cultures». Pendant la période du bilan, 30 parcelles étaient occupées par des grandes cultures, 10 parcelles par des pâturages et prairies, 8 parcelles par des cultures spéciales. Les pertes en ETMs du système est uniquement évalué par l'exportation par les récoltes.

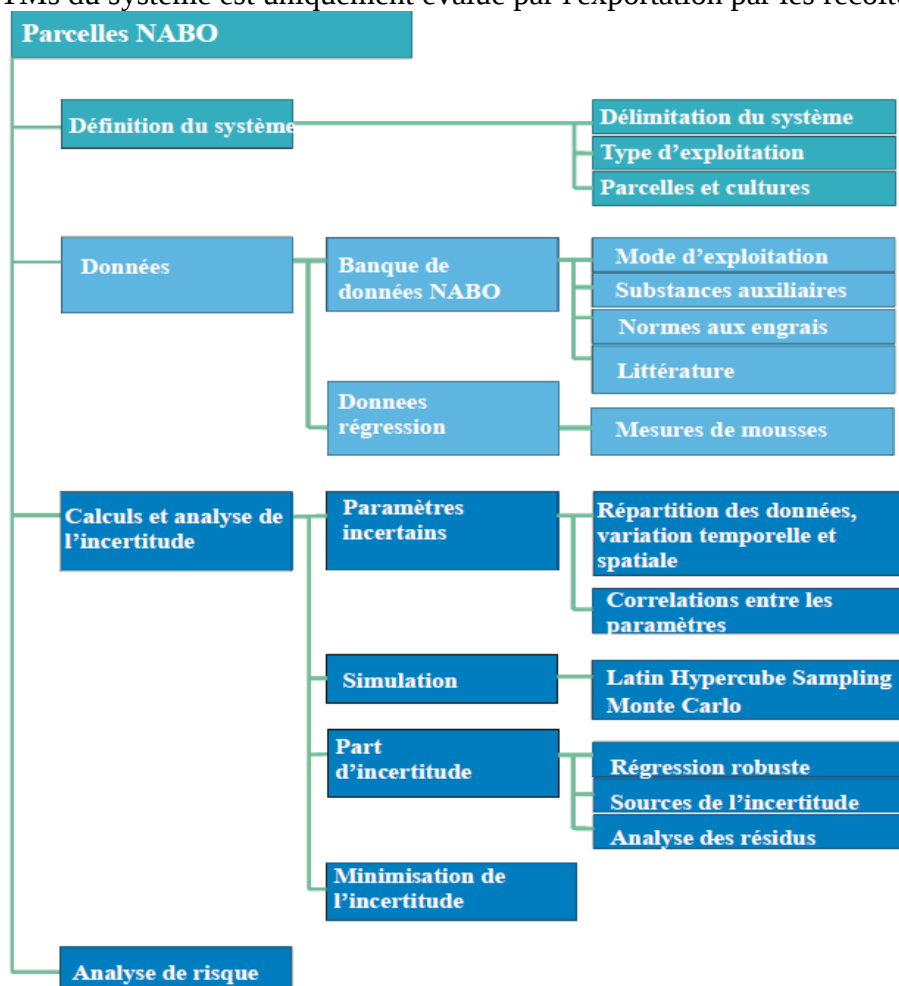


Figure 180 : étapes dans l'établissement du bilan en Suisse.

Pour le cadmium, les bilans par parcelle étaient en majorité équilibrés. Les flux nets de Cd se situaient entre $-1,1$ et $6,2$ g/ha et par an (un flux négatif correspond à une diminution attendue des teneurs dans le sol). Des flux supérieurs à $2,0$ g/ha ont en fait été mesurés uniquement sur quelques parcelles recevant plus d'engrais minéraux. Les différences de bilans de Cd par parcelle entre exploitations de différents types étaient faibles. Par contre les différences de bilans entre cultures étaient importantes.

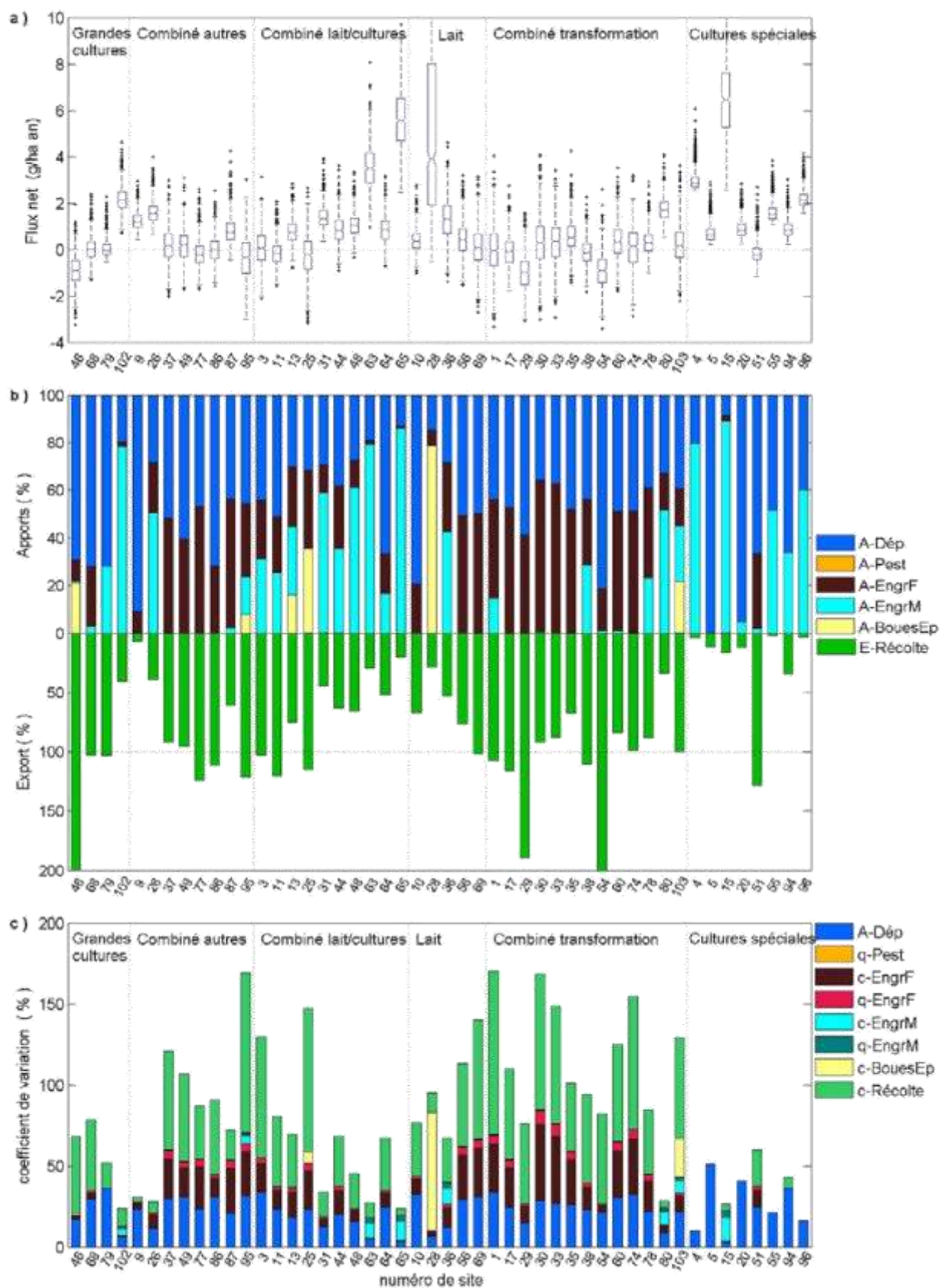


Figure 181 : Bilan de cadmium de 1996 à 2001 pour 48 parcelles NABO, classées par type d'exploitation: (a) Diagramme «boxplot»; (b) parts des apports A (Dép.: dépôts, Pest: pesticides, EngrF: engrais de ferme, EngrM: engrais minéraux, BouesEp: boues d'épuration) et des exports E (récolte); (c) coefficient de variation des flux nets et parts d'incertitude (c: concentrations; q: quantités des substances auxiliaires et des récoltes)

Les flux nets de Pb des parcelles variaient de -10,5 à 81,5 g/ha et par an. Les flux entrants provenaient essentiellement d'apports atmosphériques et peu de l'utilisation spécifique de la parcelle par l'exploitation. Les flux nets supérieurs à 40 g/ha et par an ont été observés sur trois parcelles recevant des boues d'épuration.

Trois parcelles de vignes ont présenté des flux de cuivre de 1472 à 2174 g/ha et par an, résultant d'une utilisation régulière de produits phytosanitaires contenant du cuivre. En dehors des cultures spéciales, les teneurs en Cu comme en Zn dépendent essentiellement de la charge en bétail sur l'exploitation, le Cu et le Zn sont des macro-éléments significatifs des additifs destinés à l'alimentation animale. Sur les exploitations avec une charge en bétail moyenne à élevée par rapport à la surface agricole disponible, on a mesuré des flux nets supérieurs en Cu (entre 101 et 279 g/ha et par an) et en Zn (entre 370 et 952 g/ha et par an). Un flux net de Zn de 1540 g/ha et par an a été mesuré sur une paire d'utilisation intensive dans une exploitation de type «combiné transformation». Dans ces cas, les apports de Cu et de Zn étaient dus quasi intégralement à l'utilisation d'engrais de ferme.

L'étude a également déterminé la fiabilité des bilans des substances au moyen de la méthode stochastique. Cette fiabilité dépendait avant tout des incertitudes sur les concentrations des substances auxiliaires agricoles, plus que des incertitudes sur les quantités mesurées. Dans l'ensemble, sur la base des données de bilans disponibles et leur qualité, les flux nets par parcelle pour le Zn, le Cu et le Pb variaient d'environ 50% autour de leur moyenne. Pour le Cd, cette variation était d'environ 75%. Selon le mode de culture, le type d'exploitation, la culture et l'élément, les flux nets se sont avérés plus ou moins sensibles aux facteurs du bilan définis comme incertains. Les facteurs d'incertitude liés aux dépôts atmosphériques et aux teneurs dans les plantes contribuent d'une façon générale aux incertitudes sur les flux nets de Cd et de Pb. La variabilité des flux nets de Cu et de Zn est liée avant tout à l'incertitude des mesures sur les engrais de ferme et des teneurs dans les plantes.

Ces résultats militent en faveur d'une surveillance à long terme des parcelles des exploitations de type «combiné transformation», de «production de lait commercialisé», de type «combiné production laitière et grandes cultures» et de cultures spéciales.

5. Conclusion

L'étude de faisabilité de l'amélioration d'un logiciel d'aide à la décision pour la gestion et le rapportage de la gestion des matières organiques en prenant en compte les apports d'éléments traces métalliques et l'indice de vulnérabilité a permis d'explorer les souhaits des agriculteurs. Peu d'agriculteurs utilisent actuellement un logiciel pour raisonner leurs calculs en matières fertilisantes. Via le sondage, une série de remarques ont été émises par cette population. Certaines propositions sont difficiles à mettre en œuvre de manière rigoureuse à cause d'un manque de données locales et de connaissances scientifiques : par exemple la prise en compte des interactions entre éléments, prise en compte des apports atmosphériques.

Une interface cartographique et une liaison avec la déclaration des superficies seraient un plus pour la gestion des épandages pour certains exploitants agricoles. Au niveau de la conception d'un logiciel, diverses fonctionnalités ont été explorées. Le conseil du chaulage de redressement par paramétrage d'un modèle de l'évolution temporelle du pH semble prometteur et pourrait être testé à d'autres contextes agricoles que la Haute Ardenne.

De multiples manières sont possibles pour calculer un bilan d'ETM à la parcelle. L'étude de ces méthodes et leurs mises en place devraient être approfondies dans le cadre de la mise en place d'un réseau de surveillance des sols.

Références bibliographiques

- Danemark, UE. (2008). European Union Risk Assessment Report : Nickel (Vol. 72, pp. 1715). Bruxelles: Institute for Health and Consumer Protection
- Adams, M. L., Zhao, F. J., McGrath, S. P., Nicholson, F. A., & Chambers, B. J. (2004). Predicting Cadmium Concentrations in Wheat and Barley Grain Using Soil Properties. *J. Environ. Qual.*, 33(2), 532-541. doi: 10.2134/jeq2004.5320
- ADEME. (2013). Les boues urbaines réisualaires et leurs utilisations en agriculture, les transferts de contaminants sol-plantes. from <http://www.ademe.fr/partenaires/boues/pages/f34.htm>
- ADEME., & APCA. (2005). Guide Technique : Dérogation relatives à la réglementation sur l'épandage des boues des stations d'épuration (pp. 145): ADEME, APAC.
- Adriano, DomyC. (2001). Biogeochemical Processes Regulating Metal Behavior Trace Elements in Terrestrial Environments (pp. 29-59): Springer New York.
- Anonyme. (2009). Notes de cours de Gestion intégrée du système sol-plante : fertilisation: Université catholique de Louvain.
- Atteia, O. (2005). *Chimie et pollutions des eaux souterraines*: Tec & Doc Lavoisier.
- Baïttalard, P., Michel, J., & Beaucadaire, C. (2013). Guide technique « caractérisation de la mobilité des ETM dans la ZNS du sol » (Vol. Réalisé dans le cadre du projet CAPHEINE, pp. 137): BRGM, INERIS.
- Baize, D. (2006). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)* (Inra Ed. QUAE ed.).
- Baize, Denis. (2009). Cadmium in soils and cereal grains after sewage-sludge application on French soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 29(1), 175-184. doi: 10.1051/agro:2008031
- Barančiková, Gabriela, Madams, Mikuláš, & Rybár, Ondrej. (2004). Crop contamination by selected trace elements. *Journal of Soils and Sediments*, 4(1), 37-42. doi: 10.1007/BF02990827
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I. Z., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, A. O., ... Guellier, C. R. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 439(0), 87-95. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.011>
- Beven, K., & Germann, P. (1982). Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18(5), 1311-1325.
- Beyer, Christof, Altfelder, Sven, Duijnsveld, Wilhelmus H. M., & Streck, Thilo. (2009). Modelling spatial variability and uncertainty of cadmium leaching to groundwater in an urban region. *Journal of Hydrology*, 369(3-4), 274-283. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.022>
- Bidar, G., Garçon, G., Pruvot, C., Dewaele, D., Cazier, F., Douay, F., & Shirali, P. (2007). Behavior of Trifolium repens and Lolium perenne growing in a heavy metal contaminated field: Plant metal concentration and phytotoxicity. *Environmental Pollution*, 147(3), 546-553. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.013>
- Bigorre, François, Tessier, Daniel, & Pedro, Georges. (2000). Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 330(4), 245-250. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)00136-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1251-8050(00)00136-1)
- BISSON, M., DIDERICH, R., & GAY, G. (2005a). CUIVRE ET SES DÉRIVÉS (Vol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, pp. 66): INERIS
- BISSON, M., DIDERICH, R., & HOUEIX, N. (2005b). CHROME ET SES DÉRIVÉS (Vol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, pp. 80): INERIS
- BISSON, M., DIDERICH, R., HOUEIX, N., & HULOT, C. (2011). CADMIUM ET SES DÉRIVÉS (Vol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, pp. 82): INERIS
- Bisson, M., Hulot, C., & Magaud, H. (2003). PLOMB ET SES DÉRIVÉS (Vol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, pp. 90): INERIS
- Blin, C., & Brahy, V. (2010). Les polluants acidifiants dans l'air *Tableau de bord de l'environnement*. Namur: Service publique de Wallonie
- Bravin, M. N., Martí, A. L., Clairotte, M., & Hinsinger, P. (2009). Rhizosphere alkalisation — a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant and Soil*, 318(1-2), 257-268. doi: 10.1007/s11104-008-9835-6
- Broos, K., & Quaghebeu, M. (2011). Note de synthèse : Élaboration de projets de normes pour l'utilisation de matières premières secondaires comme engrais ou produit d'amendement du sol (pp. 33): VLAMERA.
- Bühler, K., Scherp, K., Schnell, S., & Zurwerra, A. (1992). Bodenverschmutzung durch den Strassen und Schienenverkehr in der Schweiz (pp. 170): Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.
- Bunzl, K., Trautmannsheimer, M., Schramel, P., & Reifenhäuser, W. (2001). Availability of Arsenic, Copper, Lead, Thallium, and Zinc to Various Vegetables Grown in Slag-Contaminated Soils. *Journal of Environmental Quality*, 30(3). doi: 10.2134/jeq2001.303934x
- Cambier, P., C., Schwartz, & Van Oort, Folkert. (2009). *Contamination métalliques des agrosystèmes et des écosystèmes péri-industriels*: QUAE.
- Cappon, ChrisJ. (1981). Mercury and selenium content and chemical form in vegetable crops grown on sludge-amended soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 10(6), 673-689. doi: 10.1007/BF01054852
- CEAEQ. (2012). Valeurs de référence pour les récepteurs terrestres, (pp. 28). Québec: Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.
- Cerdan, O., Le Bissonais, Y., Couturier, A., & Saby, N. (2002). Modelling interrill erosion in small cultivated catchments. *Hydrological Processes*, 16(16), 3215-3226. doi: 10.1002/hyp.1098
- Chaudri, Amar, McGrath, Steve, Gibbs, Paul, Chambers, Brian, Carlton-Smith, Colin, Godley, Andrew, ... Aitken, Mark. (2007). Cadmium availability to wheat grain in soils treated with sewage sludge or metal salts. *Chemosphere*, 66(8), 1415-1423. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.068>
- Chuan, M. C., Shu, G. Y., & Liu, J. C. (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90(3-4), 543-556. doi: 10.1007/BF00282668
- Cobb, George P., Sands, Kristin, Waters, Melissa, Wixson, Bobby G., & Dorward-King, Elaine. (2000). Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(3), 600-607. doi: 10.1002/etc.5620190311
- Colinet, G. (2003). *Éléments traces métalliques dans les sols. Contribution à l'étude de leur déterminisme spatial en Région limoneuse belge*. (Docteur en environnement), FUSAGx.
- Coullery, P. (1997). *Comportement de métaux lourds en agrosystèmes tempérés à faible taux de pollution métallique*. (Docteur ès Sciences Techniques), Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., van den Hoop, M., van Leeuwen, K., & van de Plassche, E. (2000). Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *Journal of Environmental Management*, 60(2), 121-143. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/jema.2000.0354>

- De Vries, W., Römkens, P.F.A.M., Bonten, R.P., J.J. Rietra, Ma, W.C., & en J.H. Faber. (2008). De invloed van bodemeigenschappen op kritische concentraties voor zware metalen en organische microverontreinigingen in de bodem. (Vol. 817, pp. 187): Alterra, Alterra-Report.
- Degryse, F. (2003). *Leaching of cadmium and zinc from spodosols from laboratory to field scale*. (Doctor in de Toegepaste Biologische Wetenschappen), Katholieke Universiteit Leuven.
- Degryse, F., Smolders, E., & Parker, D. R. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science*, 60(4), 590-612. doi: 10.1111/j.1365-2389.2009.01142.x
- Deliège, J-F., Everbecq, E., Grard, A., & Magermans, P. (2012). Utilisation du modèle PEGASE pour la simulation des micropolluants. 3.
- Dère, C., Cornu, S., & Lamy, I. (2006a). Factors affecting the three-dimensional distribution of exogenous zinc in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewaters. *Soil Use & Management*, 22(3), 289-297. doi: 10.1111/j.1475-2743.2006.00044.x
- Dère, C., Lamy, I., Jaulin, A., & Cornu, S. (2007). Long-term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater. *Environmental Pollution*, 145(1), 31-40. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.002>
- Dère, Christelle, Lamy, Isabelle, van Oort, Folkert, Baize, Denis, & Cornu, Sophie. (2006b). Reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un Luvisol sableux soumis à 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes. *Comptes Rendus Geoscience*, 338(8), 565-573. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2006.02.006>
- Dijkshoorn, W., Lampe, J. E. M., & Broekhoven, L. W. (1981). Influence of soil pH on heavy metals in ryegrass from sludge-amended soil. *Plant and Soil*, 61(1-2), 277-284. doi: 10.1007/BF02277381
- Dragun, J. (1988). *The soil chemistry of hazardous materials*. Silver spring: Hazardous Material control research Institute.
- Dyer, James S. (2005). Maut — Multiattribute Utility Theory *Multiple Criteria Decision Analysis: State of the Art Surveys* (Vol. 78, pp. 265-292): Springer New York.
- EPA-US. (1999). Understanding variation in partition coefficient, Kd, values (pp. 341): EPA : Office of Air and Radiation.
- EPA-US. (2003). Guidance for the development of ecological soil screening levels. (pp. 87): Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Fairbrother, Anne, Wenstel, Randall, Sappington, Keith, & Wood, William. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68(2), 145-227. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.03.015>
- Fischer, L., Brümmer, G. W., & Barrow, N. J. (2007). Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: adsorption and diffusion processes. *European Journal of Soil Science*, 58(6), 1304-1315. doi: 10.1111/j.1365-2389.2007.00924.x
- Gandois, L. (2009). *Dynamique et bilan des éléments traces métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français. Modélisation, Spéciation et Charges Critiques*. (Docteur en Géochimie de l'environnement), Université Toulouse III.
- Gardea-Torresdey, J. L., Gonzalez, J. H., Tiemann, K. J., Rodriguez, O., & Gamez, G. (1998). Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomass of Medicago sativa (Alfalfa). *Journal of Hazardous Materials*, 57(1-3), 29-39. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00072-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00072-1)
- Genot, Valérie, Colinet, Gilles, Bock, Laurent, Vanvyve, Dominique, Reusen, Yorick, & Dardenne, Pierre. (2011). Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19(2), 117-138.
- Godden, B., Luxen, P., & Destain, J.P. (2013). Effet de la date d'épandage sur l'efficacité et le devenir de l'azote du lisier appliqué en prairie permanente en Haute Ardenne. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 17(numéro spécial 1), 195-200.
- Grybos, Malgorzata, Davranche, Mélanie, Gruau, Gérard, & Petitjean, Patrice. (2007). Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 490-501. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.062>
- Halvorson, Jonathan J., Gonzalez, Javier M., & Hagerman, Ann E. (2011). Repeated applications of tannins and related phenolic compounds are retained by soil and affect cation exchange capacity. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1139-1147. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.01.023>
- Helling, Charles S., Chesters, G., & Corey, R. B. (1964). Contribution of Organic Matter and Clay to Soil Cation-Exchange Capacity as Affected by the pH of the Saturating Solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 28(4), 517-520. doi: 10.2136/sssaj1964.03615995002800040020x
- Hellweg, Stefanie, Fischer, Ulrich, Hofstetter, Thomas B., & Hungerbühler, Konrad. (2005). Site-dependent fate assessment in LCA: transport of heavy metals in soil. *Journal of Cleaner Production*, 13(4), 341-361. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.10.003>
- Henriques, Bruno, Rodrigues, S. M., Coelho, C., Cruz, N., Duarte, A. C., Römkens, P. F. A. M., & Pereira, E. (2013). Risks associated with the transfer of toxic organo-metallic mercury from soils into the terrestrial feed chain. *Environment International*, 59(0), 408-417. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.006>
- Hoyer, M. (2013). Uranium contamination of soil and groundwater by phosphate fertilizer application. *FOG - Freiberg Online Geoscience*, 35.
- Ilyin, I., Rozovkaya, O., Tranikov, O., & Varygina, M. (2013). Heavy Metal Transboundary Pollution of the Environment (Vol. 2/2013, pp. 50): EMEP
- irCELine. (2009). Modélisation et cartographie à haute résolution du dépôt de polluants acidifiants et de nases cationiques en wallonie. Namur: Agence wallonne de l'air et du climat.
- Jackson, T. A. (1998). The Biogeochemical and Ecological Significance of Interactions between Colloidal Minerals and Trace Elements. In A. Parker & J. Rae (Eds.), *Environmental Interactions of Clays* (pp. 93-205): Springer Berlin Heidelberg.
- JRC, Scientific. (2008). European Union Risk Assessment Report : Zinc metals (pp. 710). Luxembourg: Institute for Health and Consumer Protection
- Kernbeis, R., Stark, W., & Brunner, P. (1995). Der relative Beitrag von Kompost und Klärschlamm zu ausgewählten Stoffbilanzen des Bodens (pp. 105): Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft.
- Knolle, F. (2008). *Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässer*. (Doktors der Naturwissenschaften), Technischen Universität Carolo-Wilhelmina BRAUNSCHWEIG.
- Kopittke, P. M., & Menzies, N. W. (2007). A review of the use of the basic cation saturation ratio and the "ideal" soil. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2), 259-265.
- Kuboi, T., Noguchi, A., & Yazaki, J. (1986). Family-dependent cadmium accumulation characteristics in higher plants. *Plant and Soil*, 92(3), 405-415. doi: 10.1007/BF02372488
- Kunhikrishnan, Anitha, Bolan, Nanthi S., Müller, Karin, Laurenson, Seth, Naidu, Ravi, & Kim, Won-Il. (2012). Chapter Five - The Influence of Wastewater Irrigation on the Transformation and Bioavailability of Heavy Metal(Loid)s in Soil. In L. S. Donald (Ed.), *Advances in Agronomy* (Vol. Volume 115, pp. 215-297): Academic Press.
- Landner, L. (2005). Speciation, Mobility and Bioavailability of Metals in the Environment *Metals in Society and in the Environment* (Vol. 8, pp. 139-274): Springer Netherlands.
- Le Pape, Pierre, Ayrault, Sophie, & Quantin, Cécile. (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology*, 472-473(0), 99-110. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>

- Lehn, H., & Bopp, M. (1987). Prediction of heavy-metal concentrations in mature plants by chemical analysis of seedlings. *Plant and Soil*, 101(1), 9-14. doi: 10.1007/BF02371024
- Liénard, A., & Colinet, G. (2014). *Contaminations atmosphériques et redistributions paysagères des éléments traces: Leçons d'études menées autour d'anciennes usines de traitement des minerais de blende en Région wallonne*. Paper presented at the 11eme journée de l'environnement, Institut Polytechnique LaSalle Beauvais. <http://hdl.handle.net/2268/164696>
- Long, Xiaohua, Ni, Ni, Wang, Lin, Wang, Xuheng, Wang, Jinxing, Zhang, Zhenhua, . . . Shao, Hongbo. (2013). Phytoremediation of Cadmium-Contaminated Soil by Two Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) Genotypes. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 41(2), 202-209. doi: 10.1002/clen.201100668
- López-Chuken, U., López-Domínguez, U., Parra-Saldivar, R., Moreno-Jiménez, E., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J., & Olivares-Sáenz, E. (2012). Implications of chloride-enhanced cadmium uptake in saline agriculture: modeling cadmium uptake by maize and tobacco. *International Journal of Environmental Science & Technology (IJEST)*, 9(1), 69-77. doi: 10.1007/s13762-011-0018-2
- Lukin, Vladimir V., & Epplin, Francis M. (2003). Optimal frequency and quantity of agricultural lime applications. *Agricultural Systems*, 76(3), 949-967. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-521X\(02\)00016-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-521X(02)00016-1)
- Madrid, F., Díaz-Barrientos, E., & Madrid, L. (2008). Availability and bio-accessibility of metals in the clay fraction of urban soils of Sevilla. *Environmental Pollution*, 156(3), 605-610. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.023>
- Mailänder, R.A., & Hämmann, M. (2005). Manuel –Sols pollués – Évaluation de la menace et mesures de protection. . In L. e. pratique. (Ed.), (pp. 105): Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage
- Mathot, M., Mertens, J., Verlinden, G., & Lambert, R. (2008). Positive effects of sulphur fertilisation on grasslands yields and quality in Belgium. *European Journal of Agronomy*, 28(4), 655-658. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eja.2007.12.004>
- McBride, M. B. (2003). Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*, 8(1), 5-19. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00141-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00141-7)
- McKenzie, R.M. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Soil Research*, 18(1), 61-73. doi: <http://dx.doi.org/10.1071/SR9800061>
- Mench, M., Vangronsveld, J., Bleeker, P., Ruttens, A., Gebelen, W., & Lepp, N. (2006). Phytostabilisation of metal-contaminated sites. In J.-L. Morel, G. Echevarria & N. Goncharova (Eds.), *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils* (Vol. 68, pp. 109-190): Springer Netherlands.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N. W., & Edwards, R. (1999). In Situ Metal Immobilization and Phytostabilization of Contaminated Soils *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*: CRC Press.
- Moolenaar, Simon W., Lexmond, Theo M., & van der Zee, Sjoerd E. A. T. M. (1997a). Calculating heavy metal accumulation in soil: a comparison of methods illustrated by a case-study on compost application. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 66(1), 71-82. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00087-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00087-X)
- Moolenaar, Simon W., Van Der Zee, Sjoerd E. A. T. M., & Lexmond, Theo M. (1997b). Indicators of the sustainability of heavy-metal management in agro-ecosystems. *Science of The Total Environment*, 201(2), 155-169. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00123-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00123-X)
- Murray, Hollydawn, Thompson, Karen, & Macfie, Sheila M. (2009). Site- and species-specific patterns of metal bioavailability in edible plants. *Botany*, 87(7), 702-711. doi: doi:10.1139/B09-019
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311(1-3), 205-219. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00139-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00139-6)
- O'Day, Peggy A., & Vlassopoulos, Dimitri. (2010). Mineral-Based Amendments for Remediation. *Elements*, 6(6), 375-381. doi: 10.2113/gselements.6.6.375
- Oporto, Carla, Smolders, Erik, Degryse, Fien, Verheyen, Liesbeth, & Vandecasteele, Carlo. (2009). DGT-measured fluxes explain the chloride-enhanced cadmium uptake by plants at low but not at high Cd supply. *Plant & Soil*, 318(1/2), 127-135. doi: 10.1007/s11104-008-9823-x
- Ottabong, Erasmus. (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils. *Plant and Soil*, 123(1), 89-93. doi: 10.1007/BF00009930
- Ottabong, Erasmus. (1990). Chemistry of Cr in some Swedish soils. *Plant and Soil*, 123(1), 89-93. doi: 10.1007/BF00009930
- Ozkutlu, Faruk, Ozturk, Levent, Erdem, Halil, McLaughlin, Mike, & Cakmak, Ismail. (2007). Leaf-applied sodium chloride promotes cadmium accumulation in durum wheat grain. *Plant and Soil*, 290(1-2), 323-331. doi: 10.1007/s11104-006-9164-6
- Park, Jin Hee, Lamb, Dane, Paneerselvam, Periyasamy, Choppala, Girish, Bolan, Nanthi, & Chung, Jae-Woo. (2011). Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 549-574. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.082>
- Passuello, A.C. . (2011). *DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTAL TOOLS FOR THE MANAGEMENT OF SEWAGE SLUDGE ON AGRICULTURAL SOILS*. Universitat Rovira i Virgili.
- Pereira, B. (2006). La contamination diffuse des sols par les éléments traces métalliques en Région Wallonne (pp. 27): Université Catholique de Louvain.
- Pereira, B., Titeux, H., Leclercq, J., & Sonnet, P. (2013). *Assesment of trace metal and PAH concentrations in soils from peri-industrial regions: lessons from a survey in the Walloon region (Belgium)*. . Paper presented at the 7th International Conference of the Urban Soils Working Group of the International Union of Soil Sciences., Torun, Pologne.
- Perriguet, J. (2006). *Modélisation du prélèvement du cadmium par le maïs (Zea mays L.) et le tabouret calaminaire (Thlaspi caerulescens J. & C. Presl)*. (Docteur de l'INPL en Sciences agronomiques), Institut national polytechnique de Lorraine.
- Popescu, I. C., Gardin, N., Brouyère, S., & Dassargues, A. (2008). *Groundwater vulnerability assessment using physically based modelling : from challenges to pragmatic solutions*. Paper presented at the ModelCARE'2007: Sixth Int. Conf on Calibration and Reliability in Groundwater Modelling, Wallingford. <https://vpn.gw.ulg.ac.be/bitstream/2268/3595/2/DanaInfo=orbi.ulg.ac.be+publi161b-2008.pdf>
- Quek, Udo, & Förster, Jürgen. (1993). Trace metals in roof runoff. *Water, Air, and Soil Pollution*, 68(3-4), 373-389. doi: 10.1007/BF00478464
- Quinton, John N., & Catt, John A. (2007). Enrichment of Heavy Metals in Sediment Resulting from Soil Erosion on Agricultural Fields. *Environmental Science & Technology*, 41(10), 3495-3500. doi: 10.1021/es062147h
- Richards, Brian K., Steenhuis, Tammo S., Peverly, John H., & McBride, Murray B. (1998). Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environmental Pollution*, 99(3), 365-377. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00011-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00011-6)
- Rouelle, A., Hanon, M., & Delloye, F. (2011). Rapport annuel sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine : eaux distribuées en 2009-2010. In R. a. P. wallon (Ed.), (pp. 132): Service publique de Wallonie.
- Rozemeijer, J. C., van der Velde, Y., van Geer, F. C., Bierkens, M. F. P., & Broers, H. P. (2010). Direct measurements of the tile drain and groundwater flow route contributions to surface water contamination: From field-scale concentration patterns in groundwater to catchment-scale surface water quality. *Environmental Pollution*, 158(12), 3571-3579. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.014>
- Ruttens, A., Adriaensen, K., Meers, E., De Vocht, A., Gebelen, W., Carleer, R., . . . Vangronsveld, J. (2010). Long-term sustainability of metal immobilization by soil amendments: Cyclonic ashes versus lime addition. *Environmental Pollution*, 158(5), 1428-1434. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.037>

- Salvagiotti, Fernando, Castellarín, Julio M., Miralles, Daniel J., & Pedrol, Hugo M. (2009). Sulfur fertilization improves nitrogen use efficiency in wheat by increasing nitrogen uptake. *Field Crops Research*, 113(2), 170-177. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fcr.2009.05.003>
- Sauvé, Sébastien, Hendershot, William, & Allen, Herbert E. (2000). Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 34(7), 1125-1131. doi: 10.1021/es9907764
- Selvam, Ammaiyappan, & Wong, Jonathan Woon-Chung. (2009). Cadmium uptake potential of Brassica napus cocropped with Brassica parachinensis and Zea mays. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 170-178. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.103>
- Seuntjens, P. (2002). Field-scale Cadmium Transport in a Heterogeneous Layered Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 140(1-4), 401-423. doi: 10.1023/A:1020147610743
- Shanker, Arun K., Cervantes, Carlos, Loza-Tavera, Herminia, & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5), 739-753. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.003>
- Simon, J.C., & Le Corre, L. (1989). Lessivage d'éléments minéraux autres que l'azote en monoculture de maïs en sol granitique du Finistère. *Fourrages*, 118, 22.
- Simon, L., Martin, H. W., & Adriano, D. C. (1996). Chicory (Cichorium intybus L.) and dandelion (Taraxacum officinale Web.) as phytoindicators of cadmium contamination. *Water, Air, and Soil Pollution*, 91(3-4), 351-362. doi: 10.1007/BF00666269
- Smolders, E., & Waegeneers, N. (2009). European Union Risk Assessment Report : voluntary risk assessment of LEAD METAL, LEAD OXIDE, LEAD TETRAOXIDE, LEAD STABILISER COMPOUNDS (Vol. 72, pp. 247). Bruxelles: Institute for Health and Consumer Protection
- Smolders, E., Janson, G., & Ruttens, E. (2006). Teemtadvies voor de landbouw in kader van het interreg project BeNeKempen (pp. 41): OVAM.
- Smolders, E., & McLaughlin, M. J. (1996). Chloride Increases Cadmium Uptake in Swiss Chard in a Resin-buffered Nutrient Solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60(5), 1443-1447. doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000050022x
- Smolders, E., Oorts, Koen, Van Sprang, Patrick, Schoeters, Ilse, Janssen, Colin R., McGrath, Steve P., & McLaughlin, Mike J. (2009). Toxicity of Trace Metals in Soil as Affected by Soil Type and Aging After Contamination: Using Calibrated Bioavailability Models to Set Ecological Soil Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(8), 1633-1642. doi: 10.1897/08-592.1
- Sohier, C. (2011). *Développement d'un modèle hydrologique sol et zone vadose afin d'évaluer l'impact des pollutions diffuses et des mesures d'atténuation sur la qualité des eaux en région wallonne*. (Docteur en science agronomiques et ingénierie biologique), Gembloux Agro-Bio Tech.
- SONNET, P., VANDEUREN, A., PEREIRA, B., & DONNEZ, N. (2013). Convention DGO3-UCL : CAPASOL II Mise en oeuvre de l'outil de prédiction et de gestion de la capacité des sols de la Région wallonne à accepter l'épandage d'amendements organiques conforme à la réglementation (pp. 178): UCL.
- Staunton, S. (2002). Direct and indirect effects of organic matter on metal immobilisation in soil. In P. M. H. J. M. B. A. Violante & L. Gianfreda (Eds.), *Developments in Soil Science* (Vol. Volume 28, Part A, pp. 79-97): Elsevier.
- Sukkariyah, B. F., Evanylo, G., Zelazny, L., & Chaney, R. L. (2005). Recovery and distribution of biosolids-derived trace metals in a clay loam soil. *Journal of Environmental Quality*, 34(5), 1843-1850.
- Tang, Ye-Tao, Deng, Teng-Hao-Bo, Wu, Qi-Hang, Wang, Shi-Zhong, Qiu, Rong-Liang, Wei, Ze-Bin, . . . Morel, J. L. (2012). Designing Cropping Systems for Metal-Contaminated Sites: A Review. *Pedosphere*, 22(4), 470-488. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60032-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60032-0)
- Termel, A., & Feix, I. (2005). Contamination des sols : Transferts des sols vers les plantes (pp. 422): ADEME.
- Toribio, Montse, & Romanyà, Joan. (2006). Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Science of The Total Environment*, 363(1-3), 11-21. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.004>
- Tyler, Germund, & Olsson, Tommy. (2001). Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and Soil*, 230(2), 307-321. doi: 10.1023/A:1010314400976
- UE. (2005). European Union Risk Assessment Report : Chromium trioxide, Sodium chromate, Sodium dichromate, Ammonium dichromate et Potassium dichromate. C (Vol. 72, pp. 426). Bruxelles: Institute for Health and Consumer Protection
- UE. (2007). European Union Risk Assessment Report : cadmium oxide and cadmium metal Part I - environment (Vol. 72, pp. 678). Bruxelles: Institute for Health and Consumer Protection
- van der Grift, Bas, & Griffioen, Jasper. (2008). Modelling assessment of regional groundwater contamination due to historic smelter emissions of heavy metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96(1-4), 48-68. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.10.001>
- Van Rompaey A., Vieillefont V., Jones R., Montanarella L., Verstraeten G., Bazzoffi P., Dostal T., . . . J., Poesen. (2003). Validation de l'aléa érosion des sols à l'échelle européenne. (pp. 41): EUROPEAN COMMISSION JOINT RESEARCH CENTR.
- Van Sprang, P., Vangheluwe, M., Van Hyfte, A., Heijerick, D., Vandenbroele, M., & Verdonck, F. (2009). European Union Risk Assessment Report : voluntary risk assessment of copper, copper II, copper II sulphate pentahydrate, copper(I)oxide, copper(II)oxyde, dicopper chloride trihydroxide. (Vol. 72, pp. 678). Bruxelles: Institute for Health and Consumer Protection
- Versluijs, C.W., & Otte, P.F. (2001). Accumulatie van metalen in planten: Een bijdrage aan de technische evaluatie van de interventiewaarden en de locatiespecifieke risicobeoordeling van verontreinigde bodem (d. l. e. e. d. l. a. d. t. Ministère néerlandais du logement, Trans.) (pp. 149).
- Violante, A., & Pigna, M. (2008). Sorption-Desorption Processes of Metals and Metalloids in Soil Environments. *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal*, 8, 95-101.
- Warne, Michael St J., Heemsbergen, Diane, McLaughlin, Mike, Bell, Mike, Broos, Kris, Whatmuff, Mark, . . . Penney, Nancy. (2008). Models for the field-based toxicity of copper and zinc salts to wheat in 11 Australian soils and comparison to laboratory-based models. *Environmental Pollution*, 156(3), 707-714. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.012>
- Wu, Qi-Tang, Xu, Zhaoli, Meng, Qingqiang, Gerard, Emilie, & Morel, Jean-Louis. (2004). Characterization of cadmium desorption in soils and its relationship to plant uptake and cadmium leaching. *Plant and Soil*, 258(1), 217-226. doi: 10.1023/B:PLSO.0000016552.12451.95
- Young, ScottD. (2013). Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (Vol. 22, pp. 51-95): Springer Netherlands.
- Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J., & Gates, W. P. (2013). Chapter 5.1 - Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In B. Faïza & L. Gerhard (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. Volume 5, pp. 587-644): Elsevier.

Annexe

Estimateur de la qualité de l'eau : l'estimation du percentile 90.

Une distribution asymétrique (aplatissement=49.7 et l'asymétrie=6.7 pour une médiane de 20.3) des valeurs issues des données du réseau Aquaphyc (eau de surface). L'estimation du percentile 90, nécessaire à l'évaluation de la qualité des eaux notamment par le système Seq-Eau se fait par via la formule Excel centile. Dans un quart des cas, cette estimation est effectuée avec très peu de données (6 ou moins). Il faut être conscient que cette estimation est encadrée par de fortes incertitudes. Si on ajuste cette distribution de probabilité de type lognormale, le percentile 90 vaut 82.7 avec un IC avec $\alpha=0.05$ [61.1 et 111.79 ppm].

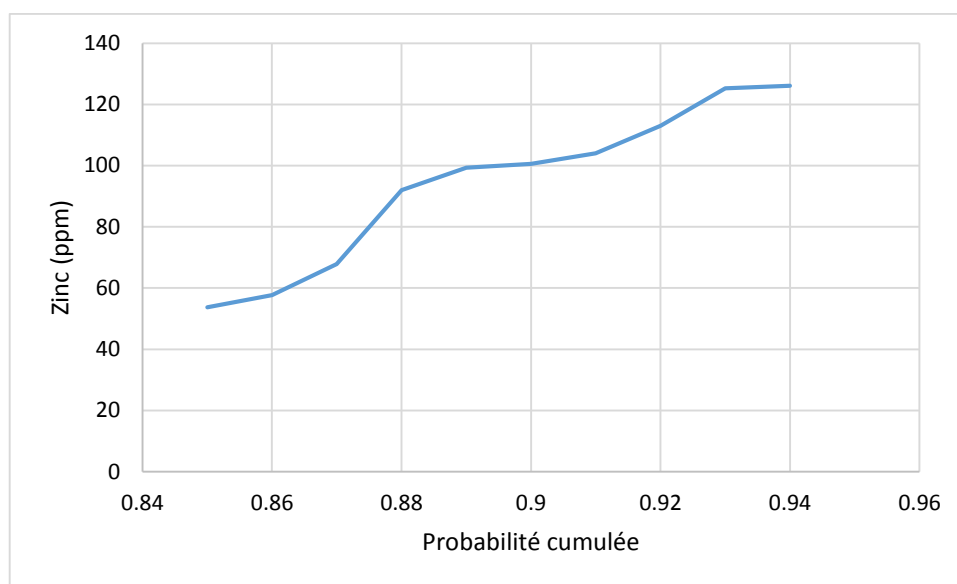


Figure 182 : Variabilité de la concentration autour du percentile 90 de la courbe empirique de probabilité

L'évaluation empirique de l'incertitude de ce paramètre pour une distribution asymétrique peut suivre la méthode suivante:

- 1) Extraction toutes les combinaisons possibles de 2, 3, 4, 5 données
- 2) Calcul pour chaque combinaison le percentile 90.
- 3) Calcul des bornes (25, 45, 50, 75) autour du percentile 90.
- 4) Comparaison de ces bornes avec le percentile estimé à partir de la population statistique complète.

On remarque que le percentile 90 est en moyenne sous-estimé et ce de plus en plus que le nombre de mesures est faible. La distribution des valeurs de ce percentile pour ces combinaisons est également asymétrique.