

http://lib.uliege.be



https://matheo.uliege.be

Caractérisation de la contamination en ETM de la vallée de Lanping (Chine) et évaluation de leur biodisponibilité sous différents traitements

Auteur : Deblon, Judith
Promoteur(s) : Colinet, Gilles
Faculté : Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT)
Diplôme : Master en bioingénieur : sciences et technologies de l'environnement, à finalité spécialisée
Année académique : 2017-2018
URI/URL : http://hdl.handle.net/2268.2/5136

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative" (BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.



Caractérisation de la contamination en ETM de la vallée de Lanping (Chine) et évaluation de leur biodisponibilité sous différents traitements

Judith DEBLON

TRAVAIL DE FIN D'ETUDES PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER BIOINGENIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT

Année académique 2017-2018

Promoteur: Prof. Gilles Colinet

© Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.



Caractérisation de la contamination en ETM de la vallée de Lanping (Chine) et évaluation de leur biodisponibilité sous différents traitements

Judith DEBLON

TRAVAIL DE FIN D'ETUDES PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER BIOINGENIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT

Année académique 2017-2018

Promoteur: Prof. Gilles Colinet

Remerciements

Le voyage réalisé dans le cadre du présent travail a été rendu possible grâce au soutien financier octroyé par le Fonds de mobilité de L'uliège. De plus, ce voyage a pu être possible grâce au partenariat entre l'Université d'Agriculture du Yunnan et L'Université de Gembloux Agro Bio Tech.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur Gilles Colinet pour m'avoir donné la possibilité de travailler sur ce sujet passionnant et pour m'avoir permis de découvrir Kunming et ses alentours. Mais également pour ses précieux conseils, sa patience et son humour.

I would like to thank Zu Yanqun for her precious help, for her advices and especially for her kindness. Thanks also to Fan and especially to Yuan for his precious help and his time. A special Thanks to Ninel, Elie and Hadi for making my trip in China unbelievable. I wish you all the best for the future.

Je voudrais également remercier Françoise Toussaint et Raphaël Tarantino, pour leur aide en laboratoire. Merci également à Amandine Liénard, Félix Detombeur et Marie Davin pour leurs conseils et leur accessibilité.

Un tout grand merci à mes parents, pour leur support moral et financier tout au long de ces merveilleuses années d'études. Merci à vous deux, sans qui, je n'aurais sans doute jamais mis les pieds à Gembloux. Un énorme merci à ma soeur pour ses relectures et le temps qu'elle m'a consacré et pour avoir toujours cru en moi.

Un merci tout spécial à mon Mwimwi qui m'a toujours soutenu et qui m'a toujours poussé à voir le positif dans chaque situation. Merci à toi pour avoir embelli ces années à Gembloux. Merci à tes parents pour leurs petits soins durant les blocus.

Enfin, un merci tout particulier à mes amis qui ont fait de ces années à Gembloux des années inoubliables.

Résumé

La vallée de Lanping abrite la plus grande mine de plomb et de zinc de Chine. Son impact environnemental n'est pas sans conséquence économique obligeant les agriculteurs à exporter leurs récoltes. Cependant, l'impact réel de cette activité sur la vallée de Lanping n'a pas été étudié jusqu'à aujourd'hui.

Ce travail de fin d'études a pour premier objectif de caractériser le fond géochimique d'une zone d'étude située dans la vallée de Lanping au nord de la province du Yunnan en Chine. Cette analyse montre que l'activité minière pollue son environnement jusqu'à une distance de 9,57 km de son site d'exploitation. Les agriculteurs n'ont pas d'autre choix que de cultiver sur des champs contaminés en plomb, en zinc et en cadmium. C'est dans cette optique que s'inscrit le deuxième objectif de ce travail. Cet objectif a pour but de déterminer quel traitement, parmi la chaux, la sépiolite et la matière organique, est le plus efficace sur la réduction de biodisponibilité des ETM sur trois types de sol. Les résultats de l'expérimentation ont montré différents comportements selon la nature du métal, le traitement appliqué et le sol étudié.

Abstract

The Lanping Valley is home to China's largest lead and zinc mine. Its environmental impact is not without economic consequences forcing farmers to export their crops. However, the real impact of this activity on the Lanping Valley has not been studied to date.

This study aims to characterize the geochemical background of a study area located in the Lanping Valley in northern Yunnan Province in China. This analysis reveals that the mining activity pollutes its environment up to a distance of 9.57 km from its exploitation site. Farmers have no choice to grow crops contaminated with lead, zinc and cadmium. It is in this perspective that the second objective of this work falls. The aim of this objective is to determine which treatment, among limestone, sepiolite and organic matter, is the most effective in reducing the bioavailability of heavy metals on three types of soil. The results of the experiment showed different behaviors according to the nature of the metal, the treatment applied and the soil studied.

Table des matières

Remerciements

1	Intr	ntroduction			
2	Etat de l'art				
	2.1	La pol	llution des sols en Chine	3	
	2.2	L'expl	oitation minière	3	
	2.3	Les éle	éments traces métalliques	4	
		2.3.1	Définition	4	
		2.3.2	Classification des éléments traces métalliques	5	
		2.3.3	Origine des ETM dans le sol	5	
			2.3.3.1 Origine naturelle	5	
			2.3.3.2 Origine anthropique	6	
		2.3.4	Le devenir des ETM dans le sol	7	
		2.3.5	Les mécanismes de rétention des ETM dans le sol	8	
			2.3.5.1 L'adsorption \ldots	8	
			2.3.5.2 La précipitation \ldots	9	
2.3.5.3 La substitution dans le réseau cristallin				9	
2.3.5.4 L'inclusion			2.3.5.4 L'inclusion \ldots	9	
		Influence des paramètres physico-chimiques sur la spéciation	9		
			2.3.6.1 Le pH	10	
			2.3.6.2 Les conditions d'oxydo-réduction du milieu	10	
			2.3.6.3 La matière organique	11	
			2.3.6.4 La température \ldots	11	
		2.3.7	Les ETM dans les végétaux	11	
			2.3.7.1 Prélèvement des ETM par le système foliaire	12	
			2.3.7.2 Prélèvement des ETM par le système racinaire	13	
	2.4	Les E	ΓM étudiés	14	
		2.4.1	Le zinc	14	
	2.4.2 Le plomb				
		2.4.3	Le cuivre	15	
		2.4.4	Le cadmium	15	
		2.4.5	Législation relative aux éléments traces métalliques	16	
	2.5	Gestic	n des contaminations	17	
		2.5.1	Elimination	17	
		2.5.2	Immobilisation	17	

			2.5.2.1	Approche chimique	17
			2.5.2.2	Approche biologique	18
3	Mat	Matériels et méthodes			19
3.1 Site d'étude			19		
	3.2	Carac	térisation	du fond géochimique	21
		3.2.1	Phase d	e terrain	21
			3.2.1.1	Première zone d'échantillonnage : L'exploitation minière	22
			3.2.1.2	Deuxième zone d'échantillonnage : En amont de la mine	24
			3.2.1.3	Troisième zone d'échantillonnage : L'industrie de fonderie	27
			3.2.1.4	Quatrième zone d'échantillonnage : Le premier village, Guanping	29
			3.2.1.5	Cinquième zone d'échantillonnage : Le deuxième village, XinJing	33
		3.2.2	Méthod	es d'analyses	36
			3.2.2.1	Le conditionnement des échantillons \hdots	36
			3.2.2.2	Le pH	37
			3.2.2.3	La teneur en MO	37
			3.2.2.4	Analyses des teneurs en ETM	37
		3.2.3	Traitem	ents statistiques	38
	3.3	Appro	che expé	rimentale	38
		3.3.1	Descript	tion de l'expérience	38
			3.3.1.1	Récolte des sols	38
			3.3.1.2	Traitements	38
			3.3.1.3	Déroulement de l'expérience	41
			3.3.1.4	Le dispositif expérimental	42
		3.3.2	Les ana	lyses laboratoires	42
			3.3.2.1	Les plants de maïs	42
			3.3.2.2	Les sols	43
		3.3.3	Traitem	ent statistique	43
4	\mathbf{R} és	ultats	et discu	ssions	44
	4.1	Carac	térisation	du fond géochimique	44
		4.1.1	Premièr	e zone d'échantillonnage : La mine de Lanping	44
		4.1.2	Deuxièn	ne zone d'échantillonnage : En amont de la mine	46
		4.1.3	Troisièn	ne zone d'échantillonnage : L'industrie de fonderie	48
		4.1.4	Quatriè	me zone d'échantillonnage : Le premier village, Guanping	50
		4.1.5	Cinquiè	me zone d'échantillonnage : Le deuxième village, XinJing	52
		4.1.6	La zone	d'étude dans son ensemble	54
			4.1.6.1	Traitements statistiques	54

		4.1.6.2 Pollution liée aux activités anthropiques			. 59
	4.2	Approche expérimentale			. 60
		4.2.1 Analyse statistique			. 60
			4.2.1.1	Efficacité des traitements sur les sols	. 60
			4.2.1.2	Efficacité des traitements sur les maïs	. 70
		4.2.2	Coût éco	onomique	. 73
5	Con	clusio	n et pers	spectives	74
	5.1	Conclu	usion		. 74
		5.1.1	Caractér	risation du fond géochimique	. 74
		5.1.2	Approch	e expérimentale	. 74
	5.2	Perspe	ectives		. 75
\mathbf{A}	Ann	nexes			82
	A.1	Annex	e 1 : Déte	ermination de la capacité de rétention en eau du sol	. 82
	A.2	Annex	e 2 : Min	éralisation des végétaux	. 86
	A.3	Annex	e 3 : Prot	tocole d'extraction au $CaCl_2$. 88
	A.4	Annex	e 4 : Care	ences	. 88
	A.5	Annex	e 5 : Cale	endrier expérimental	. 89
	A.6	Annex	e 6 - Rés	ultats des teneurs en ETM de la zone d'étude	. 93
	A.7	Annex	e 7 : Dist	ribution des ETM dans les toposéquences	. 95
	A.8	Annex	e 8 : Rési	ultats bruts des analyses liées à l'objectif 2 $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$. 100
	A.9	Annex	e 9 : Ana	lyse de la variance à trois critères de classification	. 107
	A.10) Annex	e 10 : Tes	st de Dunnett	. 110
		A.10.1	Effet à le	ong terme de la sépiolite	. 110
		A.10.2	Effet à c	court terme des traitements	. 113

Table des figures

1	Schéma de l'acquisition des teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols.	
	Milieux naturels [Mathieu et al., 2008]	5
2	Climatogramme du comté de Lanping [China Meteorological Data Service Center, 2010]	6
3	Schéma de l'acquisition des teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols.	
	Milieux anthropiques	7
4	Différentes formes et localisations des éléments traces dans les sols (Baize, 1997)	8
5	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface so-	
	lide/liquide (Manceau et al., 2002 cité par Deschamps, 2006)	9
6	Fraction de métaux et métalloïdes adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hy-	
	droxyde de fer (III) en fonction du pH [Sigg et al., 2001] in [Qasim, 2016]	10
7	Indice et degré de bioaccumulation en fonction des éléments traces métalliques au niveau	
	des plantes vertes et des champignons [Kabata-Pendias and Pendias, 1984]	12
8	Evénements géologiques relatifs au bassin de Lanping entre le Trias et le Quaternaire	20
9	Zones d'échantillonnage au sein de la vallée de Lanping	21
10	Première zone d'échantillonnage : La mine de Lanping	22
11	a - Profil [°] 1; b - Végétation du profil n [°] 1; c - Oxyria sinensis Hemsl	23
12	a - Profil° 2; b - Végétation du profil n° 2; c - Sinopteris grevilleoides $\ldots \ldots \ldots$	23
13	a - Profil° 3; b - Pins du Yunnan profil n° 3	24
14	Deuxième zone d'échantillonnage : En amont de la mine de Lanping	24
15	Transect du versant échantillonné (Z2) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth	25
16	a - Profil° 4; b - Végétation profil n° 4	25
17	a - Profil° 5; b - Végétation profil n° 5	25
18	a - Profil° 6; b - Vue d'ensemble du profil de sol n° 6	26
19	a - Profil° 8; b - Végétation profil n° 8	26
20	Profil [°] 9	27
21	Troisième zone d'échantillonnage : A mi-chemin entre l'industrie de la fonderie et le	
	premier village	27
22	Transect du versant échantillonné (Z3) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth	28
23	a - Profil° 12; b - Végétation profil n° 12	28
24	a - Profil ° 13; b - Zoom sur la fourmilière \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	29
25	a - Profil ° 14; b - Argiles; c - Vue d'ensemble du champ $\hdots\hd$	29
26	Quatrième zone d'échantillonnage : Le premier village, Guanping $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	30
27	Transect du versant échantillonné (Z4) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth $\ .\ .\ .$	30
28	a - Profil° 15; b - Zoom sur les racines; c - Végétation du profil n° 15 $\ldots\ldots\ldots\ldots$	31
29	a - Profil° 16; b - Pierres; c - Zoom sur un grès; d - Végétation du profil n° 16 \ldots .	31

30	a - Profil° 17; b - Zoom sur les racines; c - Végétation du profil n° 17 $\ldots\ldots\ldots\ldots$	32
31	a - Profil° 18; b - vue d'ensemble du profil de sol; c - Végétation du profil n° 18 \ldots	32
32	a - Profil ° $20;$ b - Sol argileux sous-jacent ; c - Vue d'ensemble du champ expérimental	33
33	Cinquième zone d'échantillonnage : Le deuxième village, XinJing	33
34	Transect du versant échantillonné (Z5) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth	34
35	a - Profil° 21; b - Rhodod endron $simsii;$ c - Rhododendron; d - Végétation du profil n°	
	21	34
36	Profil n° 22 \ldots	35
37	a - Profil n° 23; b - Matériau parental; c - Gentiana zollingeri $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$	35
38	a - Profil n° 24; b - Matériau parental; c -Végétation du profil n° 24	36
39	a - Profil n° 25; b - Sol sous-jacent gleyfié; c - Vue d'ensemble du champ expérimental	
	° 25	36
40	Microphotographie montrant la sépiolite fibreuse, Liuyang, Hunan. [Yan, 2005] $\ \ldots$.	39
41	Schéma du dispositif expérimental dans la serre	42
42	Relation entre les teneurs disponibles et les teneurs totales en ETM (échelles logarith-	
	miques) \ldots	45
43	Relation entre les teneurs disponibles et totales en ETM pour la zone 2 $\ldots \ldots \ldots$	48
44	Relation entre les teneurs disponibles et totales en ETM pour la zone 3 (échelles loga-	
	rithmiques)	50
45	Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de	
	subsurface dans la toposéquence de la zone 4 (échelles logarithmiques) $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	52
46	Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de	
	subsurface dans la toposéquence de la zone 5 (échelles logarithmiques) $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	54
47	Box plot des teneurs disponibles et totales en cuivre, en zinc, en plomb et en cadmium	
	pour la zone d'étude	55
48	Box plot des teneurs disponibles et totales en zinc, en plomb et en cadmium pour les	
	horizons de surface de la zone d'étude	57
49	Box plot des teneurs disponibles et totales en zinc, en plomb et en cadmium pour les	
	horizons de subsurface de la zone d'étude	58
50	Indice de géoaccumulation sur les différentes zones de la vallée de Lanping	59
51	Résultats du test de Dunnett des traitements sur le p H $\ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	61
52	Teneurs en cadmium soluble du sol zéro et sépiolitique en fonction du p H $\ .\ .\ .\ .$.	65
53	Résultats du test de Dunnett des traitements sur les teneurs disponibles en cuivre $\ . \ .$	66
54	Teneurs en zinc soluble du sol zéro et sépiolitique en fonction du p H $\ .\ .\ .\ .$.	69
55	Graphiques obtenus des tests de Dunnett des traitements sur les minéralomasses en Cd	
	pour le sol zéro (gauche), le sol sépiolitique (milieu) et les sédiments (droite)	71

56	Résultats des tests de Dunnett des traitements sur les minéralomasses racinaires en Cd	
	(gauche) et en Cu (droite)	72
57	Dispositif mis en place pour déterminer la capacité au champ	82
58	Kc_{ini} moyen en relation avec le niveau de ETo et l'intervalle entre les irrigations et /	
	ou les pluies significatives	85
59	Kc_{ini} moyen par rapport au niveau de ETo et à l'intervalle entre les irrigations supé-	
	rieures ou égales à 40 mm	85
60	Gauche : Carence en phosphore démontrée par les taches violettes ; Droite : Maïs sain	88
61	Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de	
	subsurface dans la toposéquence de la zone 2	96
62	Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de	
	subsurface dans la toposéquence de la zone 3	97
63	Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de	
	subsurface dans la toposéquence de la zone 4	98
64	Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de	
	subsurface dans la toposéquence de la zone 5	99
65	Gauche : pH ; Droite : Teneur en MO	107
66	Gauche : Teneurs disponibles en Pb ; Droite : Teneurs solubles en Pb	107
67	Gauche : minéralomasse rac. en Pb ; Droite : minéralomasse aér. en Pb	107
68	Facteur de bioconcentration en plomb	107
69	Gauche : Teneurs disponibles en Cd; Droite : Teneurs solubles en Cd	108
70	Gauche : minéralomasse rac. en Cd ; Droite : minéralomasse aér. en Cd	108
71	Facteur de bioconcentration en cadmium	108
72	Gauche : Teneurs disponibles en Cu; Droite : Teneurs solubles en Cu	108
73	Gauche : minéralomasse rac. en Cu; Droite : minéralomasse aér. en Cu	109
74	Facteur de bioconcentration en cuivre	109
75	Gauche : Teneurs disponibles en Zn ; Droite : Teneurs solubles en Zn 	109
76	Gauche : minéralomasse rac. en Zn ; Droite : minéralomasse a ér. en Zn \ldots . \ldots .	109
77	Facteur de bioconcentration en zinc	110
78	$Gauche: pH (long terme); Droite: MO (long terme) \dots \dots$	110
79	Gauche : Teneurs disponibles en Pb (long terme) ; Droite : Teneurs solubles en Pb (long	
	terme)	110
80	Gauche : minéralomasses racinaires en Pb (long terme); Droite : minéralomasses aé-	
	riennes en Pb (long terme)	111
81	Facteur de bioconcentration en plomb	111
82	$\label{eq:Gauche} {\rm Gauche: Teneurs \ disponibles \ en \ Cd \ (long \ terme); \ Droite: Teneurs \ solubles \ en \ Cd \ (long \ terme); \ Droite: Teneurs \ solubles \ en \ Cd \ (long \ terme); \ Droite: Teneurs \ tenuurs \ teneurs \ teneurs \ teneurs \ teneurs \ t$	
	terme)	111

83	Gauche : minéralomasses racinaires en Cd (long terme) ; Droite : minéralomasses aé-	
	riennes en Cd (long terme)	111
84	Facteur de bioconcentration en cadmium	112
85	$\label{eq:Gauche:Teneurs} Gauche:Teneurs disponibles en Cu (long terme); Droite:Teneurs solubles en Cu$	
	terme)	112
86	$Gauche: \min \acute{e} ralomasses racinaires en \ Cu \ (long \ terme); \ Droite: \min \acute{e} ralomasses \ a\acute{e} -$	
	riennes en Cu (long terme)	112
87	Facteur de bioconcentration en cuivre	112
88	Gauche : Teneurs disponibles en Z n (long terme) ; Droite : Teneurs solubles en Z n (long	
	terme)	113
89	$\label{eq:Gauche} {\rm Gauche}: {\rm minéralomasses} \ {\rm racinaires} \ {\rm en} \ {\rm Zn} \ ({\rm long} \ {\rm terme}) \ ; \ {\rm Droite}: {\rm minéralomasses} \ {\rm aé-}$	
	riennes en Zn (long terme)	113
90	Facteur de bioconcentration en zinc	113
91	$eq:Gauche:solzero;Droite:solzero;Droite:solzero;Dessous:sédiments \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	114
92	$\label{eq:Gauche:solzero} Gauche: sol zéro; Droite: sol sépiolitique; Dessous: sédiments \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	114
93	$\label{eq:Gauche:solzero} Gauche: sol zéro; Droite: sol sépiolitique; Dessous: sédiments \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	115
94	$\label{eq:Gauche:solzero} Gauche: sol zéro; Droite: sol sépiolitique; Dessous: sédiments \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	115
95	$Gauche: sol \ zéro; \ Droite: sol \ sépiolitique; \ Dessous: sédiments \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	116

Liste des tableaux

1	Concentration maximales autorisées en ppm de sol sec pour différents gouvernements .	17
2	Eléments traces métalliques dans les fientes de poulet provenant de fermes de différentes	
	tailles (ppm de matière sèche) [Zhang et al., 2012] $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	40
3	Doses appliquées des différents amendements	41
4	Méthodes utilisées à Tinlot et au sein de l'Université de Gembloux Agro-Bio Tech $\ $	43
5	Valeur du $\mathrm{pH}_{KCl},$ de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales	
	en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 1 $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	44
6	Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM étudiés en	
	fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 1. Niveau de signification de 5%	45
7	Valeur du $\mathrm{pH}_{KCl},$ de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales	
	en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 2 $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	46
8	Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM étudiés en	
	fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 2. Niveau de signification de 5%	47
9	Valeur du $\mathrm{pH}_{KCl},$ de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales	
	en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 3 $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	48
10	Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM en fonction	
	du pH et de la teneur en MO pour la zone 3 pour un niveau de signification de 5 $\%$	49

11	Valeur du pH _{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales				
	en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 4 $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	50			
12	Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM étudiés en				
	fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 4. Niveau de signification de 5 $\%$	51			
13	Valeur du p \mathbf{H}_{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales				
	en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 5 $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	52			
14	Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM en fonction				
	du pH et de la teneur en MO pour la zone 5 pour un niveau de signification de 5 $\%~$.	53			
15	Synthèse statistique des propriétés des sols pour toute la zone d'étude	54			
16	Matrice des corrélations - Niveau de signification 5%	55			
17	Synthèse statistique des propriétés des sols pour les horizons de surface de toute la zone				
	d'étude	56			
18	Matrice de corrélations pour les horizons de surface - Niveau de signification 5\% $$	57			
19	Synthèse statistique des propriétés des sols pour les horizons de subsurface de la zone				
	d'étude	57			
20	Matrice de corrélations - Niveau de signification 5% $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	58			
21	Résultats de l'AV3 sur le pH et la matière organique en fin d'expérimentation	60			
22	Classement décroissant du pH_{KCl} et de la teneur en MO en fin d'expérimentation en				
	fonction du traitement et du type de sol \hdots	61			
23	Résultats du test de Dunnett sur le pH et la matière organique $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	62			
24	Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en plomb \hdots	62			
25	Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs				
	disponibles et solubles en plomb	62			
26	Moyennes et écart-types des teneurs solubles en plomb et de la CEC pour les témoins				
	des sols zéro et sépiolitique	63			
27	Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en cadmium $\ldots \ldots \ldots$	63			
28	Classement décroissant des traitements en fonction de leur efficacité et du type de sol				
	sur la réduction de la biodisponibilité du cadmium	64			
29	Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs				
	disponibles et solubles en cadmium \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	65			
30	Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en cuivre \ldots	66			
31	Classement décroissant des traitements en fonction de leur efficacité et du type de sol				
	sur la réduction de la biodisponibilité du cuivre	67			
32	Teneurs en cuivre total apportées en fonction des doubles doses de chaux et de sépiolite	67			
33	Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs				
	disponibles et solubles en cuivre	68			
34	Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en zinc	68			

35	Classement décroissant des traitements en fonction de leur efficacité et du type de sol			
	sur la réduction de la biodisponibilité du zinc	69		
36	Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs			
	disponibles et solubles en zinc	70		
37	Résultats de l'AV3 sur les minéralomasses racinaires en plomb, en cadmium, en cuivre			
	et en zinc	70		
38	Résultats des tests de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les minéra-			
	lomasses en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$	71		
39	Résultats de l'AV3 sur les minéralomasses aériennes en plomb, en cadmium, en cuivre			
	et en zinc	72		
40	Résultats des tests de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les minéra-			
	lomasses aériennes en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc $\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	72		
41	Résultats de l'AV3 sur les facteurs de bioconcentration en plomb, en cadmium, en cuivre			
	et en zinc	73		
42	Résultats des test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur facteurs de			
	bio-concentration en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	73		
43	Détermination de la capacité au champ des trois types de sol à partir du poids sec et			
	du poids humide	83		
44	Paramètres requis pour déterminer l'évapotranspiration potentielle via la formule de			
	Turc pour le mois d'avril et mai.	83		
45	Calendrier expérimentale	93		

Acronymes

- ${\bf CEC}\,$ capacité d'échange cationique. 8
- ${\bf FPGN}\,$ fond pédogéochimique naturel. 1
- **GPS** Global Positioning System. 22
- Igéo indice de géo-accumulation. 58
- MO matière organique. 9
- ${\bf MVT}\,$ Mississippi Valley Type. 20
- ${\bf SEDEX}$ sedementary-exhalative. 20
- **SPAA** Station Provinciale d'Analyses Agricoles. 43
- ${\bf SST}$ Sandstone Type. 20

1 Introduction

La République populaire de Chine est le fournisseur de près de 12% des ressources minérales mondiales [Li et al., 2014]. L'exploitation de ces ressources est fondamentale pour assurer le développement socio-économique de la République [Hu et al., 2010]. Cependant, l'impact écologique de cette exploitation minière est loin d'être sans conséquence, puisque cette activité a déjà dégradé près de 1 500 000 ha [Li et al., 2014]. Au sud de la Chine, le manque de terres saines condamne les agriculteurs à cultiver sur des sols pollués, situation que l'on retrouve à Lanping dans la province du Yunnan.

Le comté de Lanping détient le plus gros gisement de plomb et de zinc de la Chine. Connu sous le nom de Jinding, ce gisement possède une réserve de 15,48 millions de tonnes de plomb et de zinc. Chaque année, près de 100 000 tonnes de minerais sont extraites via une exploitation à ciel ouvert. Cette activité, comprenant l'extraction et le transport des minerais, produit une quantité considérable de poussières chargées en éléments traces métalliques (ETM) se déposant plus ou moins loin de la source d'émission [Hui et al., 2017]. L'agriculture est le premier secteur a être directement impacté par l'industrie minière. En effet, les teneurs en ETM au sein des cultures excèdent les concentrations maximales autorisées par le gouvernement chinois [Shuran et al., 2017].

Afin de diminuer l'impact environnemental de cette activité sur l'agriculture avoisinante, des solutions, tels que des amendements organiques et inorganiques, sont testées sur le terrain pour réduire la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans le sol [Wu et al., 2016, Karer et al., 2018, Liénard et al., 2014]. En effet, ces divers traitements impactent la capacité d'échange cationique et le pH de telle façon qu'ils favorisent la fixation des éléments traces métalliques ou leur précipitation sur les colloïdes du sol. Cela a pour but de diminuer l'absorption d'éléments traces métalliques par les différents végétaux destinés à l'alimentation humaine et animale réduisant ainsi le risque pour la santé. La phytoremédiation est également une méthode utilisée sur les sites expérimentaux à Lanping, cependant, il n'existe pas, à ce jour, de traitement pour les plantes accumulatrices d'éléments toxiques. Ces dernières sont vendues ou transformées en compost amplifiant la problématique de la pollution des sols par les métaux lourds dans des endroits potentiellement dépourvus de toute contamination. C'est pourquoi la réduction de la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans le sol par la remédiation chimique est d'autant plus intéressante dans ce contexte.

Le premier objectif du présent travail est de déterminer l'origine de la présence des éléments traces dans le sol dans la vallée de Lanping. En effet, la présence d'éléments traces métalliques dans le sol pourrait être la conséquence de l'exploitation minière ou originaire d'un fond pédogéochimique du sol naturellement élevé (FPGN). Le deuxième objectif est de déterminer quel traitement, parmi la sépiolite, la chaux et la matière organique serait le plus efficace sur la réduction de la biodisponibilité des éléments traces métalliques (cuivre, cadmium, zinc et plomb) pour trois sols différents. Pour ce faire, une culture de maïs en pots a été réalisée selon un plan expérimental en blocs aléatoires complets.

2 Etat de l'art

2.1 La pollution des sols en Chine

La République populaire de Chine est un pays fortement impacté par la pollution des métaux lourds dans les sols. Entre 1949 et 1970, le régime communiste, basé sur le modèle soviétique, prône une industrie lourde et exploite les ressources naturelles sans aucune régulation. Depuis 1978, le développement économique de la Chine ne cesse de croître. En effet, en 25 ans, son produit intérieur brut a augmenté annuellement de 9,4 %. Les activités passées et la rapiditité de la croissance économique et démographique ont exercé une pression considérable sur l'environnement tout en accentuant la rareté des ressources naturelles [Obringer, 2007].

Afin de connaître l'ampleur de la pollution des sols par les activités anthropiques, le ministère de l'Environnement et le ministère des Ressources et des Terres ont mené une enquête sur 6 millions d'hectares via une campagne d'échantillonnage entre 2005 et 2013. Cette étude a révélé que 16 % des sols sont pollués, ceci incluant 19,4 % des terres arables. Plus précisément, près de 83 % des échantillons de ces sols pollués sont contaminés aux ETM tels que le cadmium, l'arsenic et le nickel. Les principaux responsables de cette pollution sont les secteurs minier et agricole. Il est cependant difficile d'avoir accès aux détails de cette étude classée comme "secret d'état" par le gouvernement chinois [Huchet, 2016].

2.2 L'exploitation minière

La province du Yunnan possède la plus grande ressource minérale de la Chine. La mine de Lanping se situe à une altitude comprise entre 2430 et 2790 mètres et s'étend sur environ 5 km^2 [Zu et al., 2005]. Cette exploitation a permis le développement économique de cette province [Shuran et al., 2017]. Les métaux sont extraits de ces minerais via des processus de fusion. Les conséquences liées à cette industrie impactent directement et indirectement l'environnement.

- Directement : L'accès au gisement provoque le défrichement de la végétation et l'excavation du sol. L'utilisation de machinerie lourde (camion-benne, buldozers..) provoque le compactage du sol. De plus, son exploitation conduit au stockage des sous-produits miniers à la surface du sol ou dans des bassins prévus à cet effet, contaminant par ce biais la zone de stockage. Le transport et le réenvol des poussières consécutives à l'exploitation des minerais, contaminent les alentours de la mine.
- Indirectement : Les métaux lourds affectent le développement des plantes, ce qui réduit à la fois le rendement, le taux de germination et leur qualité nutritionnelle nuisant ainsi à la sécurité alimentaire [Bose and Bhattacharyya, 2008, Park et al., 2011]. Un autre impact de la toxicité des éléments métalliques est la réduction de la micro et macro biodiversité du sol (vers de terre,

bactéries, insectes, champignons) [Park et al., 2011]. De par un plus faible couvert végétal, le sol est soumis davantage au phénomène d'érosion. Les métaux lourds peuvent également atteindre les nappes souterraines contaminant l'eau utile à l'alimentation humaine.

Le degré de dégradation de l'écosystème dépend des propriétés physiques et chimiques des ETM ainsi que de l'environnement dans lequel ils se trouvent. C'est pourquoi il est primordial de comprendre le comportement des éléments traces métalliques dans la matrice du sol [Sun and Chen, 2016].

2.3 Les éléments traces métalliques

2.3.1 Définition

Les éléments traces métalliques (ETM), communément appelés métaux lourds, sont naturellement présents dans l'environnement puisqu'ils sont issus de la roche terrestre. Ils se trouvent généralement en faible quantité, autrement dit, à l'état de traces où leur concentration est inférieure à 0.1 % (1000 ppm) [Baize, 2000].

L'appelation "métaux lourds" n'a ni signification scientifique, ni application juridique et pourtant, elle est utilisée couramment [Sammut, 2008]. En effet, les métaux lourds sont désignés comme tout métal dont la masse volumique est supérieure à 4,5,5 ou 6 g/cm³. De plus, les métaux formant des précipités insolubles en présence de sulfures sont désignés comme métaux lourds [Tremel-Schaub and Feix, 2005]. Cette appelation regroupe également les éléments traces toxiques mais non métalliques tels que l'arsenic et le sélénium, ainsi que les éléments qui ne sont pas spécialement "lourds" tel que l'aluminium [Baize, 1997, Tremel-Schaub and Feix, 2005]. Une définition supplémentaire considère les métaux lourds comme les métaux dont le numéro atomique est supérieur à 20 [Tremel-Schaub and Feix, 2005]. Afin d'éviter toute ambiguité, la désignation "éléments traces métalliques" est préférée à l'appelation "métaux lourds" dans le présent rapport.

Les ETM représentent 0,6 % de la lithosphère, alors qu'une douzaine d'éléments majeurs constituent les 99,4 % restant : l'oxygène 46,60 %, le silicium 27,70 %, l'aluminium 8,10 %, le fer 5,00 %, le calcium 3,63 %, le sodium 2,80 %, ,le potassium 2,50 %, le magnésium 2,00 %, le titane 0,44 %, l'hydrogène 0,14 %, le phosphore 0,11 % et enfin le manganèse 0,10 % [Baize, 1997].

Concernant les éléments traces métalliques étudiés, le zinc représente 0,0065 %, soit 65 ppm, le cuivre 0,0045 %, soit 45 ppm, le plomb 0,0015 %, soit 15 ppm et le cadmium 0,00002 %, soit 0,2 ppm de la croûte terrestre [Baize, 1997]. La composition moyenne de l'écorce terreste est souvent utilisée dans l'estimation des contaminations locales [Colinet, 2003].

2.3.2 Classification des éléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques sont répertoriés en deux catégories selon leurs effets sur le métabolisme des êtres vivants [Baize, 1997, Tremel-Schaub and Feix, 2005].;

- Les éléments dits essentiels sont les oligo-éléments qui, à faibles concentrations, permettent le bon développement des organismes vivants. Ceux-ci varient selon le règne animal (Cu, Fe, Zn, Co, Mn, Mo, Ni, As, Cr, Se et V) et végétal (B, Cu, Fe, Zn, Co, Mn, Mo, Ni) [Juste, 1988]. A haute concentration, l'effet bénéfique de ces éléments se perd et ils deviennent toxiques pour l'individu [Baize, 1997].
- Les contaminants, à strictement parler, sont le plomb, le mercure, le cadmium, l'étain et le titane. Ces éléments dits "non essentiels" sont des éléments nuisibles voire mortels pour l'individu [Baize, 1997].

2.3.3 Origine des ETM dans le sol

2.3.3.1 Origine naturelle

La présence d'ETM dans le sol n'est pas expressément le résulat d'une contamination liée aux activités anthropiques. En effet, certaines roches géologiques, telles que les roches volcaniques ou métamorphiques, contiennent des minerais cristallisés plus ou moins chargés en ETM [Baize, 2009]. La formation de gisement minier est causée par des phénomènes de minéralisation post-formation ou post-sédimentation modifiant la composition initiale de la roche mère. La composition du fond géochimique (teneur originelle) dépend de l'entièreté de son histoire géologique [Colinet et al., 2004, Baize, 2009]. Baize (1997) définit le fond pédogéochimique naturel comme «la concentration d'un élément chimique dans un sol, résultant des évolutions géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine». Les processus responsables de la variabilité de la teneur des ETM au sein du solum sont schématisés à la Figure 1.



Figure 1 – Schéma de l'acquisition des teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Milieux naturels [Mathieu et al., 2008]

La concentration plus élevée des éléments traces métalliques dans les horizons supérieurs peut s'expliquer, en partie, par les retombées volcaniques et/ou via les incendies de forêt ainsi que par les processus biogéochimiques. En effet, les plantes, via leur système racinaire, absorbent les ETM dans les horizons sous-jacents. Ces ETM migrent ensuite au sein des différents organes de la plante. Lorsque celle-ci meurt, les éléments traces sont redistribués dans les horizons où les racines se sont développées, ainsi que dans l'horizon humifère via les retombées du système aérien. Les ETM sont adsorbés à la matière organique du sol, augmentant leur concentration dans cet horizon. Il peut y avoir une redistribution horizontale de ces éléments via les transferts latéraux au sein du sol ou par des phénomènes de ruissellement et d'érosion en surface [Baize, 2010]. Les éléments traces métalliques peuvent également subir des transferts verticaux qui sont fonction du climat de l'endroit considéré. En général, le climat de Lanping ne comporte pas de mois secs. En effet, cette constatation est démontrée via le climatogramme réalisé à partir des données météorologiques du centre de service de données météorologiques de Chine entre 1981 et 2010 (Figure 2). Sous ce climat, les ETM non fixés en surface ont tendance à subir une lixiviation vers les horizons inférieurs puisque les précipitations sont plus importantes que l'évaporation.



Figure 2 – Climatogramme du comté de Lanping [China Meteorological Data Service Center, 2010]

2.3.3.2 Origine anthropique

Les activités humaines (la combustion de matières fossiles, l'exploitation minière et l'activité industrielle et agricole) peuvent être responsables de la pollution de terres saines. En effet, elles sont à l'origine des émissions de polluants se déposant plus ou moins loin de leur source de diffusion. Ces différentes sources de contamination sont schématisées sur la Figure 3. Ces émissions peuvent être répandues soit de manière ponctuelle, ce qui correspond aux flèches 5 et 7 (Figure 3) ou de manière diffuse ce qui correspond à la flèche 6. L'émission diffuse transporte les métaux lourds, sous forme d'aérosols (<30 mm de diamètre), plus ou moins loin de la source d'émission selon la direction et l'intensité des courants aériens dominants [Alloway, 1995]. Des concentrations en éléments traces en surface significativement supérieures aux teneurs du fond géochimique montrent une pollution due à



Figure 3 – Schéma de l'acquisition des teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Milieux anthropiques

2.3.4 Le devenir des ETM dans le sol

Les éléments traces métalliques sont associés aux consituants du sol sous différentes formes dans les six compartiments du sol présentés à la Figure 4 [Baize, 1997].

- Les éléments dits "inertes" sont emprisonnés dans le réseau silicaté, réduisant ainsi leur mobilité entre les différents compartiments du sol.
- D'autres peuvent être adsorbés sur les oxydes/hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium.
- Ils peuvent être piégés dans les résidus végétaux et animaux. Ils seront mobilisés avec la minéralisation de ces détritus.
- Ils peuvent aussi être complexés ou inclus dans les molécules organiques.
- Ils peuvent se retrouver sous une forme dite "échangeable" puisqu'ils sont adsorbés aux minéraux argileux ou à la matière organique.
- Les éléments traces métalliques peuvent être dans la solution du sol sous forme colloïdale, particulaire ou soluble.



Figure 4 – Différentes formes et localisations des éléments traces dans les sols (Baize, 1997)

2.3.5 Les mécanismes de rétention des ETM dans le sol

L'association des éléments traces métalliques aux différents constituants du sol est fonction des mécanismes de rétention.

2.3.5.1 L'adsorption

L'adsorption est le mécanisme par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur l'interface solide d'un substrat (Figure 5) [Deschamps et al., 2006]. Ces solides peuvent être des carbonates, des oxyhydroxydes de Fe, Mn, Al et Si, des minéraux argileux et de la matière organique [Joubert, 2008]. Plus la surface spécifique est importante, plus ce phénomène est amplifié.

On distingue deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique ou physisorption. Il s'agit d'une attraction entre une molécule et la surface d'un solide impliquant des liaisons électrostatiques de faibles intensités (force de van der Walls) (Figure 5). Les minéraux argileux, de par la substitution isomorphique (de Si⁴⁺ par Al³⁺ ou de Al³⁺ par Fe²⁺ ou Mg²⁺), ont une surface chargée négativement. Ceci a pour conséquence l'adsorption des cations sur leur complexe. Le pH peut également influer sur le pouvoir d'adsorption d'un complexe. En effet, lorsque le pH est acide, la charge globale de la surface du solide est positive et l'adsorption n'est pas possible électrostatiquement. Par contre, lorsque le pH est basique, la charge globale du site échangeable est négative et permet l'adsorption des ETM sur le complexe [Schneider, 2016]. Etant donné la faible attraction électrostatique entre les éléments et la phase solide du substrat, la désorption est facilement envisageable. La capacité d'échange cationique (CEC), exprimée en cmolc/kg, représente la faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique [Deschamps et al., 2006, Schneider, 2016].
- L'adsorption chimique ou chimisorption (Figure 5). Il s'agit d'une attraction forte entre une molécule et la surface d'un solide comportant des liaisons ioniques ou covalentes. Dans ce cas-ci, la désorption est plus difficilement réalisable. Ce type de réaction intervient dans la formation de complexation de surface où un ion métallique réagit avec un groupement chargé négativement se comportant comme un ligand inorganique (OH-, Cl-, H-,...) (Figure 5) [Deschamps et al., 2006].

Les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse ainsi que la matière organique sont les principaux constituants impliqués dans ce processus [Schneider, 2016].

2.3.5.2 La précipitation

Le phénomène de précipitation intervient lorsque la concentration en solution d'une espèce chimique excède le produit de solubilité (Ks) du milieu. Les éléments métalliques dissous dans la solution du sol peuvent précipiter sur la phase solide des particules présentes ou au sein de la phase interstitielle liquide du sol (Figure 5) [Schneider, 2016, Deschamps et al., 2006]. Ils précipitent généralement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures [Deschamps et al., 2006]. Cependant, comme les produits de solubilité des ETM sont relativement élevés, cette réaction ne se produit que pour des cas particuliers tels qu'une pollution importante ou un milieu alcalin.

2.3.5.3 La substitution dans le réseau cristallin

Ce mécanisme se produit lorsque un atome remplace un autre, de même taille et de même charge, au sein du réseau cristallin (Figure 5) [Deschamps et al., 2006].

2.3.5.4 L'inclusion

Il s'agit d'un mécanisme où certaines impuretés, dissoutes ou solides, se retrouvent piégées dans des pores du réseau cristallin lors de la croissance de ce dernier (Figure 5) [Deschamps et al., 2006, Schneider, 2016].



Figure 5 – Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau et al., 2002 cité par Deschamps, 2006)

2.3.6 Influence des paramètres physico-chimiques sur la spéciation

La mobilité et la biodisponibilité des ETM est fonction de la spéciation (forme chimique sous laquelle ils se trouvent dans le sol), des facteurs environnementaux et des propriétés physico-chimiques du sol [Adriano, 2001]. Le pH, la température, le potentiel d'oxydo-réduction et la teneur en matière organique (MO) à l'interface solide/liquide du sol dictent ces intéractions physico-chimiques [Liénard, 2016, Deschamps et al., 2006, Schneider, 2016].

2.3.6.1 Le pH

Le pouvoir de rétention des éléments traces sur les phases solides du sol s'accroît avec le pH (Figure 6). Cela s'explique par le mécanisme d'adsorption fixant les cations sur la phase solide du substrat [Joubert, 2008, Deschamps et al., 2006]. Cependant, ce n'est pas toujours l'effet escompté. Il existe quelques exceptions où, sous un pH alcalin, certains éléments tels que As, Mo, Se, V, et le Cr restent mobiles [Adriano, 2001]. De plus, un pH basique provoque une dissolution des matières organiques ainsi qu'une forme plus soluble des complexes organo-métalliques [Remon, 2006].

Sous des conditions acides, les métaux sont solubilisés et ils se retrouvent au sein de la solution du sol. Cela a pour effet d'augmenter la mobilité des métaux et donc de faciliter la prise de ces ETM par les plantes [Sanders, J.R., McGrath, S.P., and Adams, 1986]. Une mobilité accrue des éléments traces peut conduire à la lixiviation de ceux-ci à travers le sol.



Figure 6 – Fraction de métaux et métalloïdes adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH [Sigg et al., 2001] in [Qasim, 2016].

2.3.6.2 Les conditions d'oxydo-réduction du milieu

La mobilité d'un élément est influencée par le potentiel d'oxydo-réduction.

La formation d'**oxyhydroxydes** de fer et de manganèse se réalise en conditions oxydantes. Ces oxyhydroxydes s'associent avec les éléments traces dissous et par conséquent, ils réduisent leur mobilité [Joubert, 2008]. Le phénomène inverse est observé en milieu réducteur où la mobilisation des éléments traces est favorisée [Devallois, 2009].

En ce qui concerne les **sulfures**, la solubilisation des ETM se réalise dans les conditions d'oxydoréduction opposées à celles des oxyhydroxydes. Effectivement, en présence de sulfures (forme réduite du sulfate), les éléments chalcophiles tels que le Zn, le Fe, le Pb et le Cd forment des précipités les rendant insolubles (Deneux-Mustin et al., 2003 cité par [Remon, 2006]). La dissolution des précipités et donc la libération des ETM dans le sol se fait en condition d'oxydation [Joubert, 2008, Remon, 2006].

Il est évident que ce paramètre est important au regard de la mobilité des éléments traces dans le sol. Cependant, il est difficile de caractériser l'effet du potentiel rédox sur la mobilité puisqu'il existe énormément de couples rédox ayant des cinétiques de réactions différentes (Deneux-Mustin et al., 2003 cité par [Remon, 2006], [Tremel-Schaub and Feix, 2005]).

2.3.6.3 La matière organique

La matière organique présente une capacité d'échange cationique jusqu'à 50 fois supérieure à celle de l'argile. Cela est dû à la dissociation des acides organiques qui engendre une charge négative nette de la matière organique [Ketterings et al., 2007]. Les ions métalliques peuvent être chimisorbés ou être complexés à la matière organique [Deschamps et al., 2006]. Il a été démontré que plus la CEC est élevée, plus la sensibilité aux métaux lourds des micro-organismes est faible. D'ailleurs, par sa grande capacité d'absorption, la matière organique est utilisée comme amendement pour remédier à la pollution des sols aux métaux lourds [Malandrino et al., 2011].

2.3.6.4 La température

La température a un effet indirect sur la mobilité des éléments traces métalliques pour des températures comprises entre 10 et 30° C. Dans cette gamme de température, la matière organique se dégrade et libère des composés acides qui solubilisent les éléments traces dans le sol. De plus, des températures élevées impactent le développement des micro-organismes. Cependant, il est difficile de prévoir les effets de ces derniers sur la mobilité des éléments traces puisqu'ils peuvent soit les solubiliser (production de substances acides) soit les immobiliser (formation de sulfures métalliques insolubles, bioaccumulation et biosorption par ces organismes) [Deschamps et al., 2006, Schneider, 2016]. Pour une température comprise entre 30° C et 40° C, un effet direct sur la mobilité est observé. Le mécanisme d'adsorption est une réaction exothermique. Une augmentation de température a pour conséquence de diminuer l'adsorption de manière significative pour le Cu, Zn et le Cd. Concernant le plomb, la température n'a pas d'influence significative sur son adsorption (Serpaud et al., 1994 cité par [Devallois, 2009]).

2.3.7 Les ETM dans les végétaux

La toxicité des éléments traces métalliques est régie par la fraction soluble de ces derniers. Les plantes, en puisant la solution du sol, vont accumuler les ions qui y sont présents [Adriano, 2001, Janssen et al., 2003, Bourrelier, 1999]. L'absorption des ions provoque une diminution de la concentration en éléments dans la rhizosphère par rapport à la solution du sol causant ainsi un gradient. Ce gradient entraîne une diffusion spontanée (de l'ordre de 0,1 à 15 mm) des ions de la solution du sol vers la rhizophère. De plus, un potentiel hydrique se forme lors du prélèvement d'eau par les racines, ce processus est appelé "flux de masse". Ce mouvement de flux s'effectue sur une plus grande échelle (de l'ordre de plusieurs centimètres) et apporte avec lui les éléments dissous. La concentration en ETM dans les tissus de la plante est, en général, 1 à 3 fois moins importante que la concentration présente dans la solution du sol [Bargagli, 1998].

L'assimilation des éléments traces par la plante est fonction de :

- La nature de l'élément trace
- La concentration des éléments traces métalliques disponibles dans la matrice du sol.

- La capacité de prélèvement de la plante.
- L'humidité du sol.
- L'équilibre nutritif.
- La température ambiante : une température élevée favorise le prélèvement des éléments traces.

La capacité d'absorption de la plante est déterminée par le ratio de la concentration en éléments présents dans la plante sur la concentration en ETM présents dans le sol. Ce coefficient est appelé coefficient d'absorption biologique ou facteur de bio-concentration (). La minéralo-masse est un paramètre permettant de connaître la quantité totale d'ETM prélevée par la plante. Ce facteur est le résultat du produit de la concentration en ETM dans la plante par la masse de cette dernière. Le facteur de translocation indique la répartition des ETM entre les systèmes aérien et souterrain du végétal.

La Figure 7 illustre l'indice et le degré d'accumulation qui diffèrent selon l'élément trace et celui qui l'accumule. Dans notre cas, seule l'accumulation des ETM réalisée par la plante nous intéresse.

Le plomb est, en général, difficilement prélevé par les plantes et sa migration vers le système foliaire de cette dernière est limitée. Le plomb, une fois absorbé, reste majoritairement au sein des cellules de la paroi racinaire. Le cuivre, quant à lui, est absorbé au sein de la plante mais il migre peu. En effet, il est moins mobile que ses homologues tels que le zinc et le cadmium. En effet, le cadmium et le zinc sont facilement absorbés par la plante et ils migrent aisément dans les différents organes du végétal dans lesquels ils s'accumulent [Kabata-Pendias and Pendias, 1984].



Figure 7 – Indice et degré de bioaccumulation en fonction des éléments traces métalliques au niveau des plantes vertes et des champignons [Kabata-Pendias and Pendias, 1984]

2.3.7.1 Prélèvement des ETM par le système foliaire

Les éléments traces métalliques, sous forme de poussière et ensuite solubilisés via les précipitations, peuvent traverser la cuticule du système foliaire. Une irrigation dont l'eau est contaminée par des éléments traces peut également être la source d'une absorption de ces mêmes éléments via les feuilles. Les paramètres impactant la prise des ETM par le système aérien sont :

- Une forte densité des cellules stomatiques (Prasad et Hagemeyer, 1999 cité par [Tremel-Schaub and Feix, 2005]).
- La taille de la poussière.
- Les caractéristiques de l'élément métallique (solubilité, affinité...) qui vont impacter son absorption au sein de la feuille. Le cuivre, le zinc et le cadmium sont plus facilement absorbés au sein des feuilles comparativement au plomb qui lui est absorbé au niveau des lipides épicuticulaires (Prasad et Hagemeyer, 1999 cité par [Tremel-Schaub and Feix, 2005].
- La composition des lipides épi- et intracuticulaires qui va entraver plus ou moins fort le passage des ETM au sein de la plante.
- La présence des ETM dans la plante via les racines peut influer sur la composition de la cuticule et donc sur sa perméabilité.
- Une forte humidité du milieu cause le gonflement de la cuticule, ce qui entraîne une ouverture plus large des stomates favorisant l'entrée des ETM au sein de la plante.

2.3.7.2 Prélèvement des ETM par le système racinaire :

Les ions et les complexes inorganiques sont prélevés par les racines. [Tremel-Schaub and Feix, 2005, Kabata-Pendias and Pendias, 1984]. L'absorption racinaire intervient de trois manières différentes [Kabata-Pendias and Pendias, 1984] :

- L'absorption passive. Il s'agit d'un transfert d'ions de la rhizosphère vers l'endoderme de la racine causé par un gradient électrochimique. Cette absorption a lieu lorsque la concentration en éléments traces à l'extérieur de la racine est supérieure à la concentration intérieure de cette dernière. L'extérieur de la racine est donc chargé positivement alors que l'intérieur est chargé négativement.
- L'absorption passive exigeant/requérant une dépense d'énergie. Cette absorption a lieu lorsqu'une pompe à proton relargue des ions H⁺ à l'extérieur de la cellule après captage d'un cation à l'intérieur de celle-ci. Ce mécanisme maintient un gradient électrochimique où l'extérieur est chargé positivement et l'intérieur chargé négativement. Cela permet ainsi le passage des ions par absorption passive.
- L'absorption active fait intervenir une réaction métabolique requérant de l'énergie puisque ce transfert s'effectue à l'encontre du gradient électrochimique. Pour ce faire, des transporteurs possédant des protéines transmembranaires (sites spécifiques) permettent le passage de certains

ions ou molécules au sein de la cellule. Certains transporteurs, ayant une faible spécificité, sélectionnent les éléments "non essentiels" qui possèdent le même site de prélèvement que les oligo-éléments.

2.4 Les ETM étudiés

2.4.1 Le zinc

Utilisation

Le zinc est utilisé comme revêtement afin de protéger certains objets métalliques de la corrosion, il est utilisé dans certains alliages, ainsi que dans les secteurs de l'automobile et ferroviaire. De par son utilisation, le zinc se retrouve dans l'atmosphère polluant ainsi les sols lorsque les poussières auxquelles il est associé se déposent. Le zinc, fortement présent dans les fourrages et surtout dans les compléments alimentaires donnés au bétail, il se retrouve ensuite dans les effluents d'élevage qui sont alors épandus [Spaque, 2015d].

Intoxication chez l'être humain

Le zinc est ingéré par voie digestive où il se retrouve en abondance dans l'alimentation humaine. En tant qu'oligo-élément, il est indispensable dans de nombreuses réactions métaboliques intervenant dans la croissance de l'individu, au niveau du squelette, de la reproduction, du développement du foetal et cérébral, du goût, de l'odorat et de l'immunité. Une toxicité au zinc provoque des coliques d'estomac, des nausées voire des vomissements ainsi que de l'anémie [Spaque, 2015d].

Comportement dans le système sol-plante

La mobilité du zinc est principalement dictée par la variation de pH. Plus précisément, la biodisponibilité s'accroît avec des valeurs de pH inférieures à 6,5 unités (Figure 6) [Tremel-Schaub and Feix, 2005] ce qui fait du zinc, un élément relativement mobile. Il s'accumule préférentiellement dans les horizons superficiels où la matière organique est présente. Il a une grande affinité avec les composants minéraux tels que les argiles, les hydroxydes de fer et d'aluminium [Perrono, 1999].

2.4.2 Le plomb

Utilisation

Le plomb est principalement exploité pour la confection de batteries. Il est également présent dans la composition des peintures, des câbles électriques et des canalisations. Cet élément a, autrefois, servi d'additif à l'essence contribuant ainsi à une pollution des sols en plomb via les retombées atmosphériques. D'un point de vue géologique, le zinc et le plomb sont associés, ce qui explique pourquoi les zones à proximité des fonderies de zinc sont également impactées par les poussières chargées en plomb [Bourrelier, 1999, Spaque, 2015c].

Intoxication chez l'être humain

Depuis l'interdiction de cet additif dans les carburants, cette source de pollution a disparu à proximité des voies de circultions. Néanmoins, les cultures restent toujours impactées par ces des dépôts de poussières historiques qui ont contaminé le sol. Chez l'homme, ce contaminant strict est ingéré via les voies respiratoire et digestive. Une fois dans l'organisme, il se loge dans les tissus osseux, les dents, les cheveux et les ongles. Le plomb affecte le fonctionnement des reins, engendre des troubles de concentration, de mémoire, de sommeil et du comportement. Il peut être la source d'anémie, de la diminution de la fertilité masculine ainsi que de la diminution du QI chez les enfants en contact prolongé avec le plomb [Spaque, 2015c].

Comportement dans le sol

Le plomb est un élément peu mobile. En effet, il a une grande affinité pour l'argile et la matière organique et il peu sensible aux variations de pH [Perrono, 1999, Baize, 2000]. L'acidité (pH = 3,5 (Figure 6)) et la texture du sol dictent principalement la mobilité du plomb au sein du solum [Spaque, 2015c].

2.4.3 Le cuivre

Utilisation

Le cuivre est un élément essentiel dans la métallurgie où il est présent dans de nombreux alliages. Il présente la meilleure conductivité après l'or ce qui fait de lui une matière prisée dans le domaine électrique où il est présent dans les tranformateurs, les fils, les dynamos etc. Il est utile en tant que pigment pour la verrie et les céramiques. De plus, il intervient dans la composition des insecticides et fongicides. Enfin, le cuivre est utilisé comme désodorisant et purifiant dans le secteur pétrolier [Spaque, 2015b]. La pollution des sols au cuivre est majoritairement due à l'activité minière et aux dépôts de boues d'épuration [Perrono, 1999].

Intoxication chez l'être humain

La principale source d'ingestion de cet oligo-élément est la nourriture. Il est impliqué dans les réactions enzymatiques et est donc nécessaire au bon fonctionnement du corps. Un excès en cuivre provoque des nausées, une irritation gastrique voire des diarrhées. Cependant, ces symptômes se manifestent que très rarement, puisqu'à ces concentrations, le goût métallique empêche bien souvent l'ingestion de cet élément [Health Canada, 1992].

Comportement dans le sol

Le cuivre doit son immobilisation principalement grâce à la matière organique, les oxydes de fer, de manganèse et aux argiles. Tout comme le plomb, cet élément est moins sensible aux variations de pH ce qui fait de lui un élément peu mobile excepté lorsqu'il est dans un milieu très acide (pH = 4) ou sous des conditions de mauvais drainage.

2.4.4 Le cadmium

Utilisation

De par sa résistance à la corrosion, le cadmium est principalement exploité pour la galvanisation, dans certains alliages ainsi que dans l'industrie nucléaire [Martin-Garin, A.; Simon, 2004]. Il est également utilisé dans la peinture et pour la coloration. L'enrichissement des sols en cadmium peut être dû à l'application d'engrais phosphatés avec lesquels il est associé, ainsi qu'aux retombées atmosphériques. Le raffinage de certains métaux peut être la source d'émissions de cadmium dans l'atmosphère. Il est souvent associé aux minerais de plomb et de zinc [Spaque, 2015a]. De par sa toxicité aigüe envers les organismes vivants, son exploitation a drastiquement diminué en Europe et aux Etats Unis. Cependant, la tendance mondiale n'a diminué que de très peu puisqu'elle a été contrecarrée par une production croissante en Chine [Alloway, 1995].

Intoxication chez l'être humain

La principale source de contamination au cadmium chez les humains est la nourriture. Le cadmium, possède une demi-vie biologique longue de 10 à 30 ans et ce dernier s'accumule principalement au niveau des reins [Huguet, 2009]. La néphropathie est une conséquence à une exposition chronique du cadmium. Il peut également affecter le squelette. Enfin, une exposition répétée d'inhalation de cet élément peut entraîner des troubles respiratoires (rhinite, bronchite et une altération de l'odorat) et l'apparition de cancer pulmonaire [Spaque, 2015b].

Comportement dans le sol

Le cadmium est relativement mobile comparé à ses homologues tels que le cuivre et le plomb. En effet, le cadmium est 100 fois plus mobile que le plomb à même concentration molaire sous des conditions de pH comprises entre 5 et 9 [Perrono, 1999]. Comme pour le zinc, la mobilité du cadmium est principalement dictée par la variation de pH et plus précisément, la biodisponibilité s'accroît avec des valeurs de pH inférieure à 6 [Tremel-Schaub and Feix, 2005]. D'après une étude menée par Christensen (1984) sur le cadmium, la capacité de sorption du sol augmente d'un facteur trois avec l'augmentation d'une unité de pH, pour un intervalle de pH compris entre 4 et 7. En regard du cadmium, les hydroxydes de fer et la matière organique ont un pouvoir d'adsorption plus élevé que celui des argiles [Perrono, 1999].

2.4.5 Législation relative aux éléments traces métalliques

La législation impose des teneurs totales maximales en ETM selon l'usage des terres. Ces valeurs seuils mises en vigueur pour les sols agricoles permettent à la fois de réguler les apports d'épandages de boues et d'apporter un assainissement en cas d'excès de teneurs totales avant toute utilisation de ces terrains. Le Tableau 1 montre les concentrations maximales autorisées en Chine, en France ainsi qu'en Région Wallonne pour des terres agricoles. Il permet de comparer les valeurs imposées selon différents gouvernements. Les données relatives à la France sont issues de l'Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. Les données relatives à la Région Wallonne sont issues du Décret « Sols » publiée le 6.03.2009. Les concentrations maximales autorisées en Chine ont été imposées par l'Agence nationale de protection de l'environnement de Chine dont le nom est GB15618-1995.

	ETM	Chine	France	Région Wallonne
	Cd	0,60	2	1
	Pb	300	100	120
	Zn	250	300	155
	Cu	100	100	50

Tableau 1 – Concentration maximales autorisées en ppm de sol sec pour différents gouvernements

2.5 Gestion des contaminations

De nos jours, il existe de nombreuses méthodes permettant d'assainir les sols pollués aux éléments traces métalliques. Généralement, les méthodes utilisées sont fonctions de la nature de l'élément trace, du type de sol, de la gravité de la pollution et de l'objectif souhaité. En effet, ces méthodes diffèrent si l'objectif est d'éliminer la pollution ou de l'immobiliser.

2.5.1 Elimination

L'élimination de la pollution peut être réalisée "hors site" lorsque la pollution est élevée. Une intervention nécessitant l'excavation du sol engendre un coût économique important à cause des infrastructures mises en places. Un exemple de traitement réalisé "hors site" consiste a ajouter de l'eau contenant des additifs acides ou basiques en fonction de la nature du polluant. L'application de cette solution en quantité importante va, *in fine*, lixivier les métaux du sol. Ce traitement sera d'autant plus efficace que le temps de contact entre la solution et le sol est long. L'eau contaminée est récupérée et traitée dans une station d'épuration prévue à cet effet [Lallemenand, 1993].

2.5.2 Immobilisation

2.5.2.1 Approche chimique

Il existe des amendements réduisant la biodisponibilité des éléments traces en modifiant les propriétés chimiques du sol. Cette remédiation ne détruit pas les éléments métalliques mais les stabilise via les processus d'adsorption, de précipitation et de complexation. Ce type de remédiation a pour avantage de s'appliquer sur de grandes surfaces et d'être une alternative à la remédiation par enfouissement ou excavation dont le coût économique est important [Liénard, 2016]. Les amendements chimiques tels que le carbonate de calcium, la sépiolite, la bentonite, la beringite, l'oxyde métallique, l'acide phosphorique, les roches phosphatées, la chaux, la matière organique et le biochar sont utilisés comme remédiation des sols pollués aux ETM [Wu et al., 2016, Friesl et al., 2006, Karer et al., 2018]. Au vu des nombreuses possibilités de traitements chimiques existants, il est important d'appliquer les traitements chimiques adéquats selon les ETM ainsi que leur coût économique.

2.5.2.2 Approche biologique

La phytoremédiation consiste à extraire les éléments traces par exportation de cultures hyperaccumulatrices de métaux. Cette méthode présente de nombreux avantages. En effet, elle est économique puisque les métaux peuvent être récupérés, durable et respectueuse de l'environnement. L'inconvénient de cette méthode est que son effet s'exprime à long terme. En effet, la quantité d'ETM prélevée par les plantes est limitée.

3 Matériels et méthodes

Le premier objectif consiste à caractériser le fond géochimique de la vallée de Lanping. Une première approche sur le terrain a été réalisée où la collecte d'échantillons a eu lieu sur cinq versants différents. Ensuite ces derniers ont été analysés en laboratoire afin de déterminer les teneurs en ETM.

Le deuxième objectif est de déterminer quel traitement parmi la sépiolite, la chaux et la fiente de poule serait le plus efficace sur la réduction de la biodisponibilité des ETM. Pour ce faire, trois types de sol ont été collectés au sein de la vallée de Lanping dont deux sur le site expérimental de l'Université d'Agriculture du Yunnan et le troisième au bord de la rivière Bi Jiang. Le but étant de déterminer l'efficacité des traitements sur des sols ayant des propriétés physiques et chimiques différentes. L'expérience consistait à apporter de la sépiolite, de la chaux et de la fiente de poule sur une culture de maïs en pots. Cette dernière était mise en place selon un dispositif en blocs aléatoires complets. Une fois la phase expérimentale terminée, les maïs ainsi que les échantillons de sol ont été analysés en laboratoire.

3.1 Site d'étude

La collision continentale indo-asiatique du Paléocène a engendré la formation de plusieurs bassins d'avant-pays ¹ isolés les uns des autres, le bassin de Lanping étant l'un d'entre eux [He et al., 2009, Wang et al., 2015]. A la deuxième moitié du Triassique, des roches volcaniques se sont déposées à l'est et à l'ouest du bassin de Lanping [He et al., 2009, Wang et al., 2015]. Au Jurassique, le bassin est composé de roches détritiques ² rouges marines et terrestres, de roches carbonatées et de sandy-mudstone [Wang et al., 2015, He et al., 2009]. Au Crétacé, le bassin de Lanping est composé de silty-mudstone, de grès, de siltite, d'arénite et de conglomérats. Au Tertiaire, de nouvelles roches de type grès, calcaire, brèche, mudstone, siltite et gypse font partie de la composition du bassin de Lanping. Ces roches sont issues de 16 formations géologiques depuis l'ère du Triassique [He et al., 2009]. Par des phénomènes de chevauchement, les dépôts du Jurassique et du Crétacé ont été surperposés aux dépôts du Tertiaire. Afin de mieux visualiser l'apparition chronologique des différents dépôts, une ligne du temps a été réalisée à la Figure 8.

Le gisement de Jinding est situé au nord du bassin de Lanping [Li et al., 2018]. Il représente le plus grand et le plus jeune gisement terrestre de plomb et de zinc du monde entier [Xue et al., 2007, Ashraf et al., 2011]. En effet, il contient une réserve de 2,64 millions tonnes de plomb et 12,84 millions

¹Bassin compressif sédimentaire en forme de cuvette créé par l'action de mouvements verticaux associés aux chaines de montagnes. Oliver Lacom The American Heritage® Science Dictionary

 $^{^{2}}$ Définition de Larousse dictionnaire : Se dit d'un minéral d'une roche qui provient de la désagrégation d'une roche préexistante. Se dit d'une roche sédimentaire composée d'au moins 50 % de débris provenant de l'érosion. (Selon la taille des éléments, on distinguera les rudites, les arénites et les lutites).

Ere	Période	Millions d'années	Evénements
	QUATERNAIRE	- 2 58	
CENOZOÏQUE	TERTIARE	2,00	Grès, calcaire, brèche, mudstone, siltite et gypse
		Paléocène	Collision continentale Indo-asiatique
ME	CRETACE	- 145.0	Silty-mudstone, grès, siltite, arénite et conglomérats
sozoiqu	JURASSIQUE		roches détritiques rouges marines et terrestres, roches carbonatées et sandy-mudstone.
Ē	TDIAC		Dépôt roches volcaniques
	111/1/13	- 252,2 ± 0,5	

Figure 8 – Evénements géologiques relatifs au bassin de Lanping entre le Trias et le Quaternaire

tonnes de zinc. Ce gisement est long de 50 à 1450 mètres, large de 10 à 102 mètres et profond de 215 à 1360 mètres [He et al., 2009]. Il est dissimulé dans des roches hôtes telles que les roches de type calcaire et brèches du Tertiaire ainsi que dans des roches de type grès du Crétacé [He et al., 2009]. Les minerais métalliques qui lui sont associés sont la sphalérite, la galène, la pyrite et la marcassite [Kyle and Li, 2002].

Le gisement de Jinding présente certaines similitudes avec les gisements de types "sedimentaryexhalative" (SEDEX), "Mississippi-valley" (MVT) et "sandstone" (SST) [Wang et al., 2015] qui sont des gisements de minerais métalliques. Cependant, on le distingue comme un nouveau type de dépôt de par ses caractéristiques particulières. Le gisement Jinding est similaire au dépôt SEDEX par sa classe texturale fine et par un ratio Zn/Pb élevé. Cependant, il se distingue par une absence de roches sédimentaires exhalatives ³ que l'on retrouve au sein du gisement SEDEX [Xue et al., 2007]. De plus, il présente une minéralogie épigénétique formée dans un bassin évaporitique ⁴ tout comme le gisement MVT. Par contre, la différence réside au niveau des roches hôtes qui sont de types grès et brèches pour le dépôt Jinding et de types calcaire et dolomie pour le dépôt MVT [Xue et al., 2007, He et al., 2009]. Bien que le dépot SST partage certaines similitudes avec le dépôt Jinding de par sa formation minéralogique et par le manque d'affinité magmatique, ils sont différents par leur ratio minéralogique Zn/Pb [Xue et al., 2007, Wang et al., 2015].

 $^{^{3}}$ définition d'exhalitive formé par émanations hydrothermales en contexte sédimentaire

 $^{^4\}mathrm{saumures}$ créées par l'évaporation d'eau salée dans un bassin
3.2 Caractérisation du fond géochimique

3.2.1 Phase de terrain

La présence d'éléments traces dans le sol peut être une conséquence de l'exploitation minière ou du fond pédogéochimique du sol. Afin de répondre à cet objectif, il a fallu premièrement déterminer les limites de la zone d'étude. Les versants faisant l'objet de cette étude ont été choisis sur le terrain en fonction de leur accessibilité. La zone d'étude s'étend sur 15 km de long et se situe entre 2220 et 2641 mètres d'altitude. Un total de 43 échantillons a été prélevé sur cinq zones bien distinctes (Figure 9). La première zone correspond à la mine (Z1). La deuxième (Z2) correspond au versant en amont de la mine situé à 9,57 km à vol d'oiseau de cette dernière. La troisième zone (Z3) représente un versant situé à 2,54 km en aval de la mine. La quatrième zone (Z4) correspond au versant situé à côté du village de Guanping, en aval de l'industrie de fonderie, séparé d'une distance de 4,35 km de la mine. Enfin, la cinquième zone (Z5) échantillonnée correspond au versant situé à coté du village "XinJing" qui est séparé d'une distance de 5,50 km par rapport à la mine. Les deux derniers versants ont été choisis puisque l'Université d'Agriculture du Yunnan possède des terrains expérimentaux au niveau de chaque village.

Pour chacun des versants, au minimum trois profils (sommet - milieu - fond de versant) ont été creusés le long de la toposéquence afin de caractériser la distribution des sols dans le paysage. L'avantage d'un profil est qu'il découvre les horizons du sol, ce qui nous a permis d'échantillonner autant de fois qu'il y avait d'horizons. Des échantillons supplémentaires ont été prélevés quand nous le jugions nécessaire.



Figure 9 – Zones d'échantillonnage au sein de la vallée de Lanping

3.2.1.1 Première zone d'échantillonnage : L'exploitation minière

Trois profils ont été creusés et échantillonnés sur un versant intact de toute exploitation (Figure 10). Le troisième profil a été réalisé dans une zone où la végétation différait par rapport aux deux autres profils. Le versant était trop raide pour nous aventurer jusqu'au sommet, ce qui explique pourquoi les profils présentent les mêmes coordonnées GPS et sont représentés par un seul point sur la Figure 10.

La végétation caractéristique est principalement composée d'arbustes ligneux et d'herbacées (photo du haut de la Figure 10). Une identification plus poussée de ces individus n'était pas possible. En effet, leurs organes foliaires et reproducteurs n'étaient pas encore visibles à cette période de l'année. La végétation se composait également de pins du Yunnan (*Pinus yuannensis*) mais uniquement pour une partie du versant où le troisième profil a été échantillonné. Il y avait également présence de mousse, traduisant un environnement relativement humide, ainsi que la présence de l'espèce *Oxyria sinensis* Hemsl. qui est un bio-indicateur du cuivre (photo du milieu de la Figure 10).

Le nombre limité de prélèvements (6) ne nous permet pas de généraliser les résultats des teneurs en éléments traces métalliques à l'ensemble de l'exploitation minière. Cependant, ces prélèvements sont utiles afin de comparer les résultats des teneurs en ETM avec les échantillons pris en amont et en aval de la mine.



Figure 10 – Première zone d'échantillonnage : La mine de Lanping

Profil $n^{\circ} 1$

Un échantillon à la surface du profil, reprenant l'horizon humifère, et un échantillon en subsurface, reprenant l'horizon C, ont été prélevés. Ce profil est situé en fond de pente à 2605 mètres d'altitude. Observations : De nombreuses pierres sont présentes résultant d'un colluvionnement (Figure 11a). Le sol est meuble et il était difficile de déterminer sa texture puisque ce dernier était relativement sec. C'est à ce niveau que la présence de mousse (Figure 11a) et de l'espèce *Oxyria sinensis* Hemsl. a été observée (Figure 11c).



Figure 11 – a - Profil° 1; b - Végétation du profil n° 1; c - Oxyria sinensis Hemsl.

Profil $n^{\circ} 2$

Un échantillon à la surface, reprenant l'horizon humifère, et un plus en profondeur ont été prélevés. Ce profil a été réalisé au début de la pente à 2615 mètres d'altitude.

Observations : Le sol présente une structure compacte et de nombreuses racines. A cet endroit, il y a présence d'une fougère typique du Yunnan nommée *Sinopteris grevilleoides* (Figure 12c).



Figure 12 – a - Profil^o 2; b - Végétation du profil n^o 2; c - Sinopteris grevilleoides

Profil n° 3

L'échantillonnage à cet endroit est dû à la présence de pins du Yunnan (Figure 13b). Ce changement de végétation pourrait être un indicateur de propriétés du sol différentes par rapport aux deux points précédents. Un échantillon a été prélevé à la surface ainsi que sous la surface du profil, reprenant respectivement l'horizon humifère et l'horizon C. Il se situe à une altitude intermédiaire aux deux profils précédents.

Observations : Le sol y est meuble ce qui est une caractéristique des dépôts de colluvions. La texture



Figure 13 – a - Profil° 3; b - Pins du Yunnan profil n° 3

3.2.1.2 Deuxième zone d'échantillonnage : En amont de la mine

Au total, quatre profils ont fait l'objet d'échantillonnage en plus d'un échantillon composite sur un champ cultivé.

La végétation type de cet endroit est principalement composée d'herbacées, d'arbustes ligneux et de pins du Yunnan (Figure 14).



Figure 14 – Deuxième zone d'échantillonnage : En amont de la mine de Lanping

La topographie du versant échantillonné est présentée à la Figure 15. Cependant, celle-ci ne représente pas la pente de façon réaliste.



Figure 15 – Transect du versant échantillonné (Z2) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth

Profil $n^{\circ} 4$

Des échantillons en surface et en subsurface du profil ont été prélevés, reprenant respectivement l'horizon humifère et l'horizon sous-jacent. Ce profil est situé relativement bas au sein de la pente, mais il ne correspond pas au fond de vallée (Figure 15). Il se trouve à une altitude de 2523 mètres. Observations : Le sol est meuble et sableux. A cet endroit, il y a présence d'arbustes dont l'espèce est *Prinsepia utilis* Royle(Figure 16a) appartenant à la famille des Rosaceace.



Figure 16 – a - Profil° 4; b - Végétation profil n° 4

Profil n° 5

Un seul échantillon a été prélevé. Il est situé sur une pente de 54,1%, en aval d'un plateau, à une altitude de 2550 mètres (Figure 15). Ce profil se situe à un niveau intermédiaire puisqu'il est surplombé par d'autres sommets.

Observations : Le sol est compact et présente une couleur jaunâtre (Figure 17a).



Figure 17 – a - Profil° 5; b - Végétation profil n° 5

Profil n° 6

Ce mur artificiel de 3 m de haut a été creusé par une pelleteuse afin d'aplanir le champ en aval (Figure 18b).

Observations : Pour ce profil, bien que quatre horizons distincts soient visibles, seuls deux échantillons ont été prélevés. Les emplacements des échantillons prélevés sont indiqués par des étiquettes se trouvant sur la Figure 18a. Le choix de ces deux horizons repose sur l'intérêt de connaître la composition en ETM des horizons en profondeur. Ce profil se situe à une vingtaine de mètres au-dessus du profil précédent.



Figure 18 – a - Profil° 6; b - Vue d'ensemble du profil de sol n° 6

Profil $n^{\circ} 8$

Un seul échantillon a été prélevé. Ce profil est situé à une altitude de 2570 mètres mais ne correspond pas au sommet géographique du versant qui n'est pas accessible (Figure 15). Observations : Le sol est jaunâtre et compact (Figure 19).



Figure 19 – a - Profil° $8\,;$ b - Végétation profil n°8

Profil n° 9

Il s'agit ici d'un échantillon composite de 5 prélèvements sur les 20 premiers centimètres d'un champ cultivé.

Observations : Le sol était complétement mis à nu (Figure 20).



Figure 20 – Profil $^{\circ}$ 9

3.2.1.3 Troisième zone d'échantillonnage : A mi-chemin entre l'industrie de la fonderie et le premier village

La montagne qui nous intéresse se trouve à niveau intermédiaire puisqu'elle est entourée par d'autres monts la surplombant. Dans ce cas-ci, trois profils ont été creusés dont le troisième sur un champ cultivé.

La végétation principale rencontrée dans les hauteurs de ce versant, à 2308 mètres d'altitude, est une forêt acide constituée de pins du Yunnan (Figure 21). En bas de versant, correspondant à une altitude moyenne de 2282 mètres, la végétation se compose d'herbacées (Figure 21).



Figure 21 – Troisième zone d'échantillonnage : A mi-chemin entre l'industrie de la fonderie et le premier village

La topographie du versant échantillonné est présentée à la Figure 22. Cependant, celle-ci ne représente pas la pente de façon réaliste.



Figure 22 – Transect du versant échantillonné (Z3) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth

Profil n° 12

Un échantillon à la surface (0-5cm) et un en profondeur (5-30cm) ont été prélevés. Ce profil est à une altitude de 2308 mètres, correspondant au point culminant du versant (Figure 23b et Figure 22). Observations : Le sol y est compact et possède un horizon humique bien régulier. On peut y voir des zones noires en profondeur pouvant être expliquées par la formation d'associations organo-minérales (Figure 23a).



Figure 23 – a - Profil^o 12; b - Végétation profil n^o 12

Profil n° 13

Un échantillon à la surface (0-15cm) et un en profondeur (15-40) ont été prélevés (Figure 24a). Ce profil est à une altitude de 2292 mètres (Figure 22).

Observations : Présence d'une fourmilière (Figure 24b). Le sol est meuble à cause de dépôts de colluvions.



Figure 24 – a - Profil^o 13; b - Zoom sur la fourmilière

Profil n° 14

La profondeur totale d'échantillonnage s'étend sur 54 cm. Les échantillons ont été prélevés sur une butte (Figure 25c) dont les 40 premiers centimètres correspondent à un horizon humique (Figure 25a) et dont les 14 derniers centimètres sont composés d'argiles (Figure 25b). Ce profil a été réalisé sur champ cultivé à 2279 mètres (Figure 22).



Figure 25 – a - Profil^o 14; b - Argiles; c - Vue d'ensemble du champ

3.2.1.4 Quatrième zone d'échantillonnage : Le premier village, Guanping

Le quatrième versant se trouve au niveau du premier village de Guanping où cinq profils ont été creusés.

La végétation est principalement constituée de rhododendrons et de pins du Yunnan pour la partie supérieure du versant, c'est-à-dire à 2333 mètres d'altitude. Pour ce qui est de la partie inférieure du versant, correspondant à une altitude moyenne de 2287 mètres, la végétation est composée d'herbacées, d'arbres et d'arbustes ligneux tels que *Prinsepia utilis* (Figure 26).



Figure 26 – Quatrième zone d'échantillonnage : Le premier village, Guanping

La topographie du versant échantillonné est présentée à la Figure 27. Cependant, celle-ci ne représente pas la pente de façon réaliste.

	Graphique :	Min. Moy., Max	Elévation : 22	46, 2273, 2354	m						
	Totaux des pla	ges de valeurs :	Distance : 900	6 m Gain/	perte d'élévation : 2.7	'2 m111 m	Pente maximale	: 1.5%, -59.2%	Pente moyenne	e : 1.1%, -11.6%	
2354 m		P16									
325 m	2342 m 23	324 m									
2300 m		2296 m P	288 m								
275 m				_							P20
											2246 m
.246 m	-45.1% -53.2	2% -28.4%	-14.8%	in the second							-4.1%
	29.7 m 65.1	m 136 m	193 m	250 m		50	0 m		750	m	905 m

Figure 27 – Transect du versant échantillonné (Z4) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth

Profil n° 15

Deux échantillons ont été prélevés à 2343 mètres d'altitude (Figure 27).

Observations : Sur les 25 premiers centimètres il y a un nombre important de racines (Figure 28b). Le sol est meuble et "fluffy", une particularité rencontrée sur les sols riches en aluminium échangeable.



Figure 28 – a - Profil^o 15; b - Zoom sur les racines; c - Végétation du profil n^o 15

Profil n° 16

Un échantillon à la surface (0-10cm) et un en profondeur (10-30cm) ont été prélevés à 2324 mètres d'altitude (Figure 27).

Observations : Il y a une forte présence de pierres de type grès (Figure 29b et c) et de racines (Figure 29a). Le sol est légèrement plus meuble par rapport au profil précédent, mais il reste compact dans son ensemble. La texture y est sableuse.



Figure 29 - a - Profil° 16; b - Pierres; c - Zoom sur un grès; d - Végétation du profil n° 16

Profil n° 17

Un échantillon à la surface (0-30cm) et un en profondeur (30-50cm) ont été prélevés à 2296 mètres d'altitude à proximité d'un champ cultivé (Figure 27 et Figure (30c).

Observations : Présence de beaucoup de petites pierres de type siltstones et présence de racines sur les 30 premiers centimètres (Figure 30b) où le sol est meuble. Cependant, le sol est compact en dessous de cette zone racinaire. Sa couleur rouge est plus intense (Figure 30a) par rapport aux échantillons pris en amont (Figure 28a et Figure 29a). Sa texture est de type argileuse.



Figure 30 – a - Profil° 17; b - Zoom sur les racines; c - Végétation du profil n° 17

Profil n° 18

Profil naturellement présent sur plus de 5 mètres de haut (Figure 31b) à une altitude de 2278 mètres (Figure 27). Quatre échantillons ont été prélevés correspondant aux quatre horizons visibles (Flèches sur la Figure 31a.

Observations : La Figure 31a montre la présence de pierres à environ 2 mètres qui peut, éventuellement, être expliquée par un éboulement passé. Il y a également un horizon plus clair, enrichi en quartz, suivi d'un horizon d'accumulation plus foncé où des bouts de bois charbonnés ont été retrouvés.



Figure 31 – a - Profil° 18; b - vue d'ensemble du profil de sol; c - Végétation du profil n° 18

Profil n° 20

Deux échantillons ont été prélevés au fond de la vallée, à une altitude de 2245 mètres (Figure 27). L'échantillon prélevé sur les 40 premiers centimètres du profil correspond à l'horizon humifère (Figure 32a) du champ expérimental. Le deuxième échantillon a été récolté à l'aide d'une tarière là où le sol était de texture argileuse (Figure 32b).

Observations : Les figures 32 a et b montrent deux horizons bien distincts. Le sol est meuble.



Figure 32 – a - Profil^o 20; b - Sol argileux sous-jacent; c - Vue d'ensemble du champ expérimental

3.2.1.5 Cinquième zone d'échantillonnage : Le deuxième village, XinJing

Géographiquement, la colline se trouve à un niveau intermédiaire par rapport aux sommets montagneux l'entourant. Sur la partie supérieure du versant, nous avons observé un matériau parental stratifié. En bas du versant, nous avons plutôt observé un matériau parental possèdant une forme plus grossière et arrondie.

La végétation est composée de pins du Yunnan et d'arbustes issus du genre *Rhododendrons*. L'espèce *Rhododendron simsii* a uniquement été observée en haute altitude, 2380 mètres. La deuxième espèce de rhododendron, dont l'identification n'est pas faisable à cette période de l'année, est présente à la même altitude que l'espèce précédente ainsi qu'à une altitude légèrement plus basse (2364 mètres). En aval de ce versant, la végétation se compose majoritairement d'herbacées et d'arbustes ligneux (Figure 33).



Figure 33 – Cinquième zone d'échantillonnage : Le deuxième village, XinJing

La topographie du versant échantillonné est présentée à la Figure 34. Cependant, celle-ci ne représente pas la pente de façon réaliste.



Figure 34 – Transect du versant échantillonné (Z5) réalisé à l'aide de l'outil Google Earth

Profil n° 21

Un échantillon à la surface (0-20cm) et un en profondeur (20-40cm) du profil ont été prélevés à une altitude de 2380 mètres, au sommet du versant (Figure 34).

Observations : Il y a présence de racines et une faible quantité de grès (Figure 35a). Le sol est meuble. C'est à cet endroit que les deux espèces de rhododendrons sont observées (Figure 35b et c), l'espèce *Rhododendron simsii* étant représentée sur la Figure 35b.



Figure 35 – a - Profil^o 21; b - Rhododendron simsii; c - Rhododendron; d - Végétation du profil n^o 21

Profil n° 22

Cet échantillon correspond au prélèvement de pierres qui sont issues du matériau parental de l'échantillon pris précédemment (Figure 36).



Figure 36 – Profil n° 22

Profil n° 23

Un échantillon à la surface (0-20cm) et un en profondeur (20-40cm) du profil ont été prélevés à une altitude de 2330 mètres (Figure 34).

Observations : Le profil est fort caillouteux (Figure 37a). Plus en profondeur, le matériau parental est visible et possède une structure stratifiée (Figure 37b). A cet endroit, la plante d'espèce *Gentiana zollingeri* est observée (Figure 37c).



Figure 37 – a - Profil n° 23; b - Matériau parental; c - Gentiana zollingeri

Profil n° 24

Un échantillon à la surface (0-20cm) et un en profondeur (20-40cm) ont été prélevés à 2266 mètres d'altitude (Figure 34).

Observations : Nous avons jugé nécessaire d'échantillonner le sol à cet endroit puisque la roche affleurant la surface est d'aspect grossier et arrondi (Figure 38b). La raison pour laquelle un autre type de matériau parental est présent peut être le résultat d'un éboulement. La couleur du sol est également différente par rapport aux échantillons récoltés en amont. Elle est plus brunâtre (Figure 38a).



Figure 38 – a - Profil n° 24; b - Matériau parental; c -Végétation du profil n° 24

Profil n° 25

Ce profil a été réalisé sur les champs expérimentaux de l'Université d'Agriculture du Yunnan à une altitude de 2220 mètres (Figure 34).

Observations : Un premier échantillon a été prélevé sur les 40 premiers centimètres correspondant à l'horizon humifère (Figure 39a) et un deuxième échantillon a été effectué sur les 20 centimètres sous-jacents correspondant à un horizon gleyfié (Figure 39b). Il y a présence de vers de terre.



Figure 39 – a - Profil n° 25; b - Sol sous-jacent gleyfié; c - Vue d'ensemble du champ expérimental ° 25

3.2.2 Méthodes d'analyses

Les différentes analyses chimiques ont été réalisées selon les protocoles décrits dans le livre de référence chinois "Soil and Agricultural Chemistry Analysis" [Bao, 2000].

3.2.2.1 Le conditionnement des échantillons

Les échantillons ont été mis à sécher à l'air libre pendant une semaine avant d'être tamisés à 2 mm et broyés à 0,25 mm à l'aide de tamis et de bouteilles. Le nettoyage des tamis se faisait à l'aide d'un pinceau.

3.2.2.2 Le pH

Les analyses du pH eau et du pH KCl consistaient à peser 5 g de sol respectivement dans 12,5 ml d'eau distillée et dans 12,5 ml d'une solution KCl (0,67 M). Ces solutions ont ensuite été agitées durant 30 minutes dans un agitateur rotatif à raison de 300 tours/minute. Seul le surnageant fût mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

3.2.2.3 La teneur en MO

La méthode de Walkley Black a été utilisée afin de quantifier la teneur en MO dans le sol [Bao, 2000]. Celle-ci est basée sur une réaction d'oxydation du carbone organique par du bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$ (0,8M)) en milieu acide (H_2SO_4 (95%)). En présence d'un indicateur coloré, qui est une solution de o-phénanthroline monohydrate et de sulfate ferreux, le bichromate de potassium vire du rouge au vert en fonction de la quantité de carbone organique présent dans le sol.

La teneur en matière organique est déterminée selon l'équation suivante :

$$\% M.O = \frac{\text{ml de bichromate en excès} * 0,00070 * 1000}{\text{poids du sol (g)}}$$
(1)

Où le nombre de ml de bichromate en excès équivaut au nombre de ml de sulfate ferreux utilisé comme témoin - le nombre de ml de sulfate ferreux utilisé comme échantillon.

3.2.2.4 Analyses des teneurs en ETM

L'analyse des teneurs totales en ETM consiste à quantifier les éléments traces emprisonnés dans le réseau silicaté. Cela donne une indication sur la réserve totale des ETM que présente le sol à un moment donné. Ce sont ces valeurs qui sont utilisées comme comparaison aux teneurs de concentrations maximales autorisées par le gouvernement. L'analyse des teneurs biodisponibles indique la quantité d'ETM qui est susceptible d'être absorbée par les végétaux. Elle indique donc la toxicité réelle du sol à un moment donné [Baize, 2010].

Teneurs totales et pseudo-totales

Les échantillons ont été envoyés au laboratoire de l'axe « Echanges Eau-Sol-Plante » de Gembloux Agro-Bio Tech où la détermination des teneurs en phosphate et des teneurs totales des ETM a été réalisée à l'aide de l'appareil XRF. Au final, les teneurs totales en cuivre, en plomb et en zinc ont été déterminées via cet appareil. Cependant, les teneurs totales en cadmium étaient inférieures aux limites de quantifications de l'appareil XRF (1 ppm). C'est pour cette raison qu'il a fallu déterminer les teneurs pseudo-totales du cadmium par extraction à l'eau régale et à l'acide perchlorique [Bao, 2000] en Chine. Brièvement, cette analyse consistait à mettre 1 g de sol dans 5 ml d'eau régale. Ce mélange a ensuite été chauffé à 110°C. Une fois évaporé, 4 ml d'acide perchlorique ont été ajoutés. Une deuxième attaque à chaud a été lancée à une température moyenne de 190°C jusqu'à évaporation complète du liquide. Ensuite, de l'eau à 60°C a été ajoutée dans les erlenmeyers suivi d'une filtration [Bao, 2000]. La détermination de la teneur pseudo-totale s'est effectuée à l'aide du spectromètre d'absorption atomique.

Teneurs disponibles

Une extraction à l'EDTA a été effectuée. Cette analyse consistait à mettre 5 g de sol avec 25 ml d'EDTA (0,05M) tamponnée à un pH 9 [Bao, 2000]. Ils ont ensuite été placés dans un agitateur rotatif durant 2 heures à raison de 300 tours/minute. La détermination des teneurs biodisponibles en ETM s'est effectuée à l'aide du spectromètre d'absorption atomique.

3.2.3 Traitements statistiques

Les traitements statistiques des résultats ont été réalisés à l'aide de MINITAB 17 et d'EXCEL 2007.

3.3 Approche expérimentale

L'objectif de l'expérience est de déterminer l'effet de la sépiolite, de la chaux et de la fiente de poules sur la biodisponibilité des ETM pour trois sols dont les propriétés physico-chimiques sont différentes.

3.3.1 Description de l'expérience

3.3.1.1 Récolte des sols

Le 8 mars 2018, trois types de sol ont été récoltés au sein de la vallée de Lanping. Deux d'entre eux ont été prélevés sur le site expérimental de l'Université d'Agriculture du Yunnan à XinJing alors que le troisième sol correspond aux sédiments de la rivière Bi Jiang à l'entrée du village XinJing. Ce troisième sol présente une texture sableuse alors que les deux autres sols présentent une texture dite "équilibrée" [Baize, 1997]. Un des sols récolté sur le site expérimental a reçu un apport de 6,67 g/kg_{sol} de sépiolite l'année dernière. Cela permet de mettre en évidence l'effet de la sépiolite sur un plus long terme. Les noms attribués à ces trois sols sont "sédiments" pour le sol récolté au niveau de la rivière, "sol sépiolitique" pour le sol du site expérimental ayant reçu de la sépiolite l'année dernière et "sol zéro" pour le sol du site expérimental n'ayant pas reçu de sépiolite.

3.3.1.2 Traitements

Les traitements utilisés comme amendement sur ces trois sols sont la sépiolite, la chaux et de la fiente de poule.

La sépiolite

La sépiolite dont la formule chimique est $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4(H_2O)_8$ est un phyllosilicate 2 :1, c'est-à-dire que la couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques [Galan, 1996]. Plusieurs études ont démontré l'efficacité de la sépiolite en tant qu'immobilisateur du cadmium, du zinc, du plomb et du cuivre [Xu et al., 2017, Zhu et al., 2010, Valori, 2006]. Elle doit principalement son efficacité à sa structure fibreuse (Figure 40) et donc à sa grande surface spécifique (300 m^2/g en moyenne) [Galan, 1996] et à sa grande porosité. La sépiolite a un pH basique de 8,5 et une CEC de $11 \text{ cmol}_c/\text{kg}$.

Son efficacité diminue avec le rayon ionique, c'est pourquoi les éléments métalliques sont fixés de manière croissante selon l'ordre suivant : $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$.

Cet amendement a pour avantage d'être bon marché et efficace [Valori, 2006]. La formation de la sépiolite est due à la stabilisation de la calcite, possédant une teneur élevée en magnésium, ainsi qu'à la présence de silice trouvant son origine dans les fossiles siliceux (dépôts biogéniques) [Yan, 2005]. L'entreprise qui a fournit la sépiolite utilisée au cours de l'expérimentation provient de la ville de Xiangtan dans la province du Hunan. Cette ville contient une réserve de 21,4 millions de tonnes de sépiolite [Li, 2017]. Le gisement y est exploité depuis la moité des années 1980. Ce dépôt s'est formé dans un plateau carbonaté océanique dépourvu d'apports détritiques. L'eau de mer était chargée en aragonite (minéral composé de carbonates de calcium) et en magnésium [Yan, 2005]. La sépiolite utilisée est issue de la cristallisation de ces sédiments.



Figure 40 – Microphotographie montrant la sépiolite fibreuse, Liuyang, Hunan. [Yan, 2005]

La chaux

Tout comme la sépiolite, il s'agit d'un amendement inorganique et il a la particularité d'être souvent associé à d'autres amendements tel que du fumier. La chaux éteinte, dont la formule chimique est $Ca(OH)_2$, est la forme de chaux utilisée sur les cultures afin d'augmenter le pH du sol et donc d'améliorer la structure et la fertitilité de ce dernier. De plus, ce matériau est utilisé comme immobilisateur d'éléments traces métalliques dans le sol. En effet, de par son pH élevé (12), elle diminue la fraction mobile des ETM en stabilisant ces derniers sur les colloïdes du sol. Ce matériau a l'avantage d'être économique, écologique et efficace sur le long terme [Trakal et al., 2011]. La chaux est un produit fabriqué à partir de carbonate de calcium (CaCO₃) [The university of Auckland, sd]. La chaux éteinte est obtenue après deux processus. Le premier process consiste a calciner le calcaire à 900°C ce qui permet d'obtenir de l'oxyde de calcium par la réaction suivante :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

L'oxyde de calcium, connu sous le nom de chaux vive, peut être un produit dangereux si celui-ci n'est pas utilisé avec précaution. En effet, ce composé, en réagissant avec l'eau, libère de la chaleur et augmente le risque de brûlure par la projection de chaux vive qui est un produit corrosif. La chaux éteinte est obtenue par hydratation de l'oxyde de calcium. De nos jours, l'hydratation consiste à projeter de l'eau sur la chaux vive [Viault, 2009].

$$\mathrm{CaO} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}$$

La matière organique

La matière organique est utilisée comme traitement principalement pour sa capacité d'échange cationique élevée (comprise entre 100 et 550 cmol_c/kg). Cette caractéristique de la MO diminue la mobilité des éléments traces via les processus d'adsorption et de complexation. Elle est donc utilisée comme phase porteuse pour les éléments traces métalliques. La matière organique utilisée est de la fiente séchée de poules pondeuses. Elle présente 295 g de carbone organique par kg de fientes. Cependant, aucune information concernant les teneurs en ETM présentes dans le fumier utilisé n'est connue. Afin d'avoir une idée de la composition en ETM de cette dernière, une étude montre les teneurs en ETM présentes dans ce type de matières organiques pour différents élevages en Chine (figure 2) [Zhang et al., 2012].

Tableau 2 – Eléments traces métalliques dans les fientes de poulet provenant de fermes de différentes tailles (ppm de matière sèche) [Zhang et al., 2012]

Herd size	No. of farms	Metals	Cu ²	Zn ²	As 1	Cr ²	Cd ²	Pb ²
		Range	19.78-94.73	203.37-394.00	0.75-4.59	nd-65.10	nd-0.60	nd-4.00
<2,000	8	Mean	51.60 ª	268.16 ª	2.69 ^a	16.56 ^a	0.08 ^a	2.15 ^a
		Median	43.56	251.97	2.73	4.20	nd	1.81
2 000		Range	1.53-101.93	15.37-367.92	0.68-6.59	nd-2,402.95	nd-6.10	nd-19.93
2,000-	15	Mean	57.22 ª	241.74 ^a	3.33 ª	224.79 ª	0.67 ^a	4.89 ^a
20,000		Median	60.88	252.22	3.17	5.00	nd	2.78
		Denes	21.83-	152.17-	0.55 10.42	. 1 150 1	. 1 27.00	0 (0. 22.10
> 20,000		Kange	487.43	1,063.32	0.55-10.42	nd-150.1	nd-37.99	0.68-22.10
>20,000	11	Mean	87.14 ^a	384.15 ^a	3.79 ª	23.71 ^a	4.05 ^a	4.44 ^a
		Median	51.03	348.09	2.34	2.13	nd	2.26

nd: non-detectable. Different letters (superscripts) in the same column indicate the significant difference between the mean contents of different farms ($p \le 0.05$) by ¹ Tukey test and ² Kruskal-Wallis H-test.

La composition élevée en zinc et en cuivre dans les fientes s'explique par le fait que l'alimentation de poules pondeuses est riche en ces oligo-éléments.

3.

Amendements	Sépiolite	Chaux	Matière organique
Dose 1 (g/kg_{sol})	5	1	2,5
Dose 2 (g/kg_{sol})	10	2	5

Tableau 3 – Doses appliquées des différents amendements

La quantité de 5 g/kg_{sol} de matière organique est la quantité usuelle apportée par les agriculteurs afin de fertiliser leur sol. La moitié de ce reliquat a également été choisie comme dosage afin de voir si l'effet escompté sur la réduction de biodisponbilité des ETM est également observé et ce, en économisant de moitié la matière organique. La quantité de chaux appliquée est fonction de la valeur du pH du sol souhaitée. Dans ce cas-ci, la gamme dans laquelle le pH du sol doit se trouver est comprise entre 6,5 et 7,5. Une quantité de 1 et 2 g de chaux permet d'atteindre cette gamme de pH. Concernant la quantité de sépiolite choisie, celle-ci est directement issue de la littérature [Zhu et al., 2012, Wu et al., 2016].

3.3.1.3 Déroulement de l'expérience

Tout d'abord, une période de séchage d'une semaine a été nécessaire avant le tamisage à 2 mm de chaque type de sol. Il a fallu ensuite remplir les pots de culture (de capacité de 3,5 l) avec 3 kg de sol préalablement homogénéisé, et d'y mélanger les traitements en respectant les doses mentionnées dans le Tableau 3. Cette quantité de sol est nécessaire au bon développement racinaire du maïs pour une période de développement limitée à 40 jours [Christian Walravens, communication interne, 17 mars 2018]. Bien que la période de croissance du maïs soit relativement courte pour quantifier la biodisponibilité des ETM, il existe dans la littérature des expérimentations où une période de développement similaire est appliquée [Cui et al., 2004].

Généralement, une période d'incubation de deux semaines est à prendre en compte une fois que le traitement est apporté au sol [Cui et al., 2004]. Le manque de temps nous a obligé de limiter cette période à 10 jours. Sur les conseils de Yanqun Zu, une teneur en eau d'environ 30% a été maintenue afin de faciliter l'équilibre entre le traitement et le sol lors de cette période. Au terme de ces 10 jours 3 graines de maïs ont été semées dans chaque pot à une profondeur de 2,5cm. Le sol a été retourné sur les 4 premiers centimètres facilitant ainsi la germination. Le besoin hydrique du maïs a été déterminé selon la formule de Turc dont le protocole est décrit en Annexe 1. Afin d'assurer les nutriments nécessaires aux maïs, un apport d'engrais (NPK 15-15-15) a été réalisé. De manière générale, 1000 kg d'engrais NPK sont apportés pour 1 ha : sachant que la surface des pots est de 314,2 cm², il a fallu apporter 3,1 g par pot (Pierre Deblon, communication interne, 02/04/2017). Malgré l'apport d'engrais, des carences en phosphore et en azote se sont exprimées. Les mesures apportées afin de contrer ces carences sont

décrites dans l'Annexe 4.

Le maïs étant sensible à la compétition, un seul plant par pot a été sélectionné au bout d'une vingtaine de jours après le semis, sur base du nombre de feuilles et de la taille de ce dernier.

Au terme des 40 jours de croissance, la récolte des maïs a eu lieu. Tout d'abord, il a fallu enlever la terre le plus délicatement possible afin de garder les racines intactes au maximum.

Le sol, quant à lui, est resté dans la serre afin de permettre un séchage plus rapide. Un échantillon de chaque pot a été prélevé en assurant l'homogénéisation du sol avant chaque prélèvement. Ils ont ensuite été mis à l'étuve afin de sécher complètement avant la réalisation des analyses laboratoires.

Toutes les actions et les observations liées à l'expérimentation sont reprises en Annexe 5.

3.3.1.4 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué de 63 unités expérimentales. En effet, il y a 6 traitements (+ le témoin) appliqués sur 3 sols qui sont répartis en 3 blocs. Un schéma du dispositif au sein de la serre est représenté à la Figure 41.



Figure 41 – Schéma du dispositif expérimental dans la serre

3.3.2 Les analyses laboratoires

3.3.2.1 Les plants de maïs

Les plants ont été brossés, nettoyés avec du détergent de cuisine à 0.1%, rincés à l'eau claire et à l'eau distillée et cela en respectant un laps de temps de moins de 15 secondes pour chacun des bains. Un lavage excessif peut induire des pertes d'éléments solubles notamment comme le potassium et le nitrate qui peuvent être lessivés du tissus [Kalra, 1998]. Par la suite, les feuilles, les tiges et les racines ont été découpées et mises séparément dans des enveloppes. L'étape suivante était de les mettre à sécher dans une étuve à une température de 80° C jusqu'à ce que chaque partie soit sèche [Kalra, 1998]. Une fois sèches, les différentes parties de chaque maïs ont été pesées. Les plants ont été découpés en morceaux d'un cm² et ils ont été minéralisés selon le document de travail utilisés au sein La détermination de la teneur en cuivre, zinc, plomb et cadmium dans les parties aérienne et souterraine de chaque plant a été effectuée via l'utilisation du spectromètre d'absorption atomique. Au total, 126 échantillons ont été analysés.

3.3.2.2 Les sols

L'analyse des paramètres de fertilité et le conseil de fumure de chaque sol ont été réalisés par la Station Provinciale d'Analyses Agricoles (SPAA) située à Tinlot.

Les déterminations de la granulométrie et des teneurs disponibles, solubles et totales ont été réalisée au sein de l'axe « Echanges Eau-Sol-Plante » de l'Université de Gembloux Agro-Bio Tech.

Les analyses chimiques ont été effectuées selon des méthodes indiquées dans le Tableau 4.

Tableau 4 – Méthodes utilisées à Tinlot et au sein de l'Université de Gembloux Agro-Bio Tech

Analyses chimiques	Méthodes utilisées
pH_{KCl}	Méthode dérivée de la norme ISO 10390, KCl 1N
МО	Méthode Walkley-Black, dérivée de la norme ISO 14235
Nt	Méthode Kjeldhal, dérivée de la norme ISO 11261
Teneurs disponibles	Méthode de Lakanen et Erviö
Teneurs solubles	Extraction via du ${\rm CaCl}_2$ $0.01{\rm M}^*$
Teneurs totales	Digestion eau régale ISO11466 (HCl+HNO $_3$)
Communication (train	Document de travail utilisé au sein de l'axe «Echanges Eau-Sol-Plante»
Granuiometrie	d'après la méthode de la pipette Robinson automatisée

* protocole en Annexe 3

3.3.3 Traitement statistique

Dans un premier temps, une analyse statistique descriptive reprenant les moyennes, les écart-types, le minimum et le maximum a été réalisée pour chacune des variables.

Ensuite, une ANOVA à trois critères de classification (modèle croisé mixte) a été réalisée à l'aide du logiciel MINITAB. Lorsque le facteur "traitement" a un effet significatif sur la variable analysée, et qu'une interaction existe entre le sol et le traitement, une comparaison des moyennes a lieu. Un test de Dunnett permet de tester les traitements qui sont significativement différents du témoin en fonction du type de sol.

4 Résultats et discussions

4.1 Caractérisation du fond géochimique

Les échantillons prélevés sur les cinq zones ont pour but de donner une première approximation de l'impact de l'activité minière sur son environnement.

Bien que les teneurs totales en cadmium aient été déterminées selon une méthode différente (eau régale) de celle utilisée pour le zinc, le cuivre et le plomb (XRF), il a été décidé, pour des raisons pratiques, de les représenter dans les mêmes tableaux. Il est néanmoins important d'en tenir compte lors des interprétations. Les résultats des teneurs totales et disponibles des ETM sont repris sous forme d'un tableau en Annexe 6.

Les distributions des teneurs disponibles et pseudo-totales en zinc, cuivre, plomb et cadmium dans les toposéquences des différentes zones sont reprises en Annexe 7.

4.1.1 Première zone d'échantillonnage : La mine de Lanping

Les résultats obtenus des teneurs disponibles et totales des ETM étudiés sur la première zone sont repris dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Valeur du p H_{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 1

Drafia	$\mathbf{p}\mathbf{H}_{KCl}$		Cu (ppm)		Zn (ppm)		Pb (ppm)		Cd (ppm)	
Proms		MO(/0)	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot
1 surface	7,4	7	10	13	107	2610	998	1193	5,4	35,3
1 subsurface	7,3	6	9	14	137	2424	763	1449	5,8	30,3
2 surface	7	65	12	11	212	2632	653	1033	9,4	37,2
2 subsurface	6,1	19	12	13	69	2247	414	739	4,7	20,4
3 surface	5,9	31	5	8	111	403	225	300	2,3	6,4
3 subsurface	4,2	4	2	6	5	213	10	28	1,0	4,0

Les horizons de subsurface correspondent au fond géochimique de la mine. Nous observons que celui-ci est fortement concentré en zinc, en plomb et en cadmium atteignant des teneurs totales de l'ordre de 2630 ppm pour le zinc, 1450 ppm pour le plomb et 37 ppm pour le cadmium. Le profil n°3 présente des teneurs en ETM largement inférieures à celles des deux premiers profils où les teneurs en zinc, en plomb et en cadmium ne dépassent pas respectivement 403 ppm, 300 ppm et 6,4 ppm. L'hypothèse expliquant cette observation est la présence d'un fond géochimique différent. En effet, les caractéristiques physico-chimiques du sol de ce profil sont différentes en terme de couleur, de texture et de pH par rapport aux profils précédents. Ces teneurs plus faibles peuvent être responsables du

changement de végétation observé sur ce versant.

Les teneurs en cuivre total suivent la même tendance que celles des autres teneurs mais en ne dépassant pas la teneur maximale autorisée par le gouvernement qui est de 50 ppm pour cet ETM.

Il est intéressant d'observer que les teneurs disponibles des ETM étudiés sont fortement corrélées avec le pH où les coefficients de corrélation oscillent entre 0,789 et 0,938 selon l'élément trace (Tableau 6). Cependant, les variations des teneurs totales sont certainement causées par un changement du fond géochimique qui présente des pH différents. Il existe une grande corrélation entre les teneurs disponibles en zinc et en cadmium avec la matière organique où les coefficients de corrélation sont élevés (0,886 et 0,814 respectivement). Néanmoins, l'effet de la teneur en matière organique sur les teneurs disponibles en plomb et en cuivre est moindre. Ceci est surprenant, puisque ces deux éléments ont une plus grande affinité avec la matière organique.

Tableau 6 – Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM étudiés en fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 1. Niveau de signification de 5%

Variables	pH KCl	MO (%)
pH KCl	1	0,554
MO (%)	0,554	1
Cu dispo	0,802	0,510
Zn dispo	0,789	0,886
Pb dispo	0,938	0,452
Cd dispo	0,789	0,814

Les teneurs disponibles en ETM sont également corrélées de manière linéaire avec les teneurs totales qui leurs sont associées. Bien que les échelles soient logarithmiques, cette relation linéaire est toujours valable. En effet, la Figure 42 illustre les droites de régression linéaires accompagnées de leur coefficient de détermination pour chaque élément trace. Cependant, la distribution des teneurs en zinc disponible ne suit pas la droite de régression.



Figure 42 – Relation entre les teneurs disponibles et les teneurs totales en ETM (échelles logarithmiques)

4.1.2 Deuxième zone d'échantillonnage : En amont de la mine

Le Tableau 7 reprend les résultats des teneurs disponibles et totales en ETM ainsi que le pH et la teneur en MO des différents profils étudiés. Les valeurs "<LOQ" et "<LOD" obtenues pour certains résultats sont causées par des teneurs en ETM inférieures aux limites de quantification ou inférieures aux limites de détection. Les limites de quantification du spectromètre d'absorption atomique sont de 0,01 ppm pour le zinc, 0,1 ppm pour le plomb, 0,03 ppm pour le cuivre et de 0,02 ppm pour le cadmium. Les limites de détection de l'appareil XRF sont de 10 ppm pour le zinc et le plomb, 5 ppm pour le cuivre et de 1 ppm pour le cadmium.

Tableau 7 – Valeur du pH_{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 2

Drofila	$\mathbf{p}\mathbf{H}_{KCl}$		Cu (p	pm)	Zn (p	pm)	Pb (p	pm)	Cd (ppm)	
Froms			Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot
8	6,6	9,6	10	25	12	526	62	188	1,04	3,88
6 surface	4,1	1,9	3	19	0	323	25	75	<loq< td=""><td>0,78</td></loq<>	0,78
6 subsurface	3,7	4,7	10	22	1	274	28	70	<loq< td=""><td>0,62</td></loq<>	0,62
5	3,8	5,1	5	11	4	88	35	61	0,21	1,44
4 surface	5,1	3,6	9	19	73	354	39	83	1,33	3,50
4 subsurface	4,9	1,0	11	27	13	364	16	41	0,25	1,29
9	7,2	4,2	12	20	10	94	20	46	0,27	1,30

Les profils révélant les teneurs totales du fond géochimique sont les profils n°4 en subsurface, n°5 et les deux horizons du profil n°6 puisqu'il s'agit des horizons profonds du mur artificiel. Nous observons que les teneurs totales des ETM étudiés varient, globalement, en fonction du profil. Les deux horizons du profil n°6 sont similaires au niveau des teneurs totales en ETM. Par contre, ce profil est nettement différent par rapport au profil n°5. En effet, ils présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes tels que la couleur, la structure (Figure 17 et 18) et des teneurs en ETM qui sont nettement inférieures pour le profil n°5 (Tableau 7). Ces deux profils sont certainement issus de matériaux parentaux différents. Le profil n°4 présente un pH et des teneurs totales en zinc et en plomb différents par rapport à ceux des profils échantillonnés. Il est fort probable que ce profil soit également issu d'un matériau parental différent.

Les teneurs totales en zinc, en plomb et en cadmium pour les horizons de surface sont plus élevées par rapport à celles des horizons profonds. Cette tendance est d'autant plus marquée au sommet qu'en bas de pente. Effectivement, Le sommet du versant est plus exposé aux vents dominants transportant avec eux les poussières chargées en éléments traces métalliques. En effet, c'est à ce niveau que la mine est visible à l'oeil nu et que le plateau est dégagé, facilitant le passage du vent venant du nord. Ceci explique les hautes teneurs totales en ETM pour le profil n°8 (Tableau 7).

Enfin, le profil n°9 a été échantillonné sur un champ cultivé. Ce dernier est protégé de tout colluvionnement depuis la construction du mur sur son périmètre. La faible teneur en zinc total de ce profil peut être le résultat d'un déficit directement lié à l'exportation des cultures et où les intrants seraient moins importants que les sorties. Une autre hypothèse expliquant de plus faibles teneurs en surface peut être liée au labour. En effet, le sol est mélangé sur une profondeur pouvant atteindre les 40 cm. L'effet de la pollution en surface est donc plus ou moins dilué en fonction de la profondeur du labour. Cependant, en terme de stock (concentration*épaisseur*densité du sol), ce dernier peut être plus pollué que les profils avoisinants.

En général, les teneurs disponibles en ETM ne sont pas corrélées avec le pH. En effet, le Tableau 8 nous indique que les coefficients de corrélation sont faibles, excepté pour le cuivre où ce dernier est de 0,608. Seule la teneur en plomb disponible est corrélée avec la teneur en MO où le coefficient de corrélation correspondant est de 0,651. Ceci s'explique par le fait que le plomb possède une grande affinité avec la matière organique.

Tableau 8 – Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM étudiés en fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 2. Niveau de signification de 5%

Variables	pH KCl	MO (%)
pH KCl	1	0,377
MO (%)	0,377	1
Cu dispo	0,608	0,229
Zn dispo	0,180	-0,434
Pb dispo	0,256	0,651
Cd dispo	0,452	0,128

Les teneurs inférieures aux limites de quantification ont été remplacées par les LOQ du spectromètre d'absorption atomique

Les teneurs disponibles en plomb et en cadmium sont corrélées avec leurs teneurs totales respectives où des coefficients de détermination de 0,881 pour le plomb et de 0,935 pour le cadmium sont observés.



Figure 43 – Relation entre les teneurs disponibles et totales en ETM pour la zone 2 (échelles logarithmiques)

4.1.3 Troisième zone d'échantillonnage : A mi-chemin entre l'industrie de la fonderie et le premier village

Le Tableau 9 reprend les résultats des teneurs disponibles et totales en ETM ainsi que le pH et la teneur en matière organique des différents profils étudiés sur la troisième zone.

Tableau 9 – Valeur du pH_{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 3

Drafia	$\mathbf{p}\mathbf{H}_{KCl}$			Cu (ppm)		Zn (ppm)		Pb (ppm)		Cd (ppm)	
Proms		WO (70)	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	
12 surface	4,6	1,7	7	17	245	685	207	241	5,75	23,09	
12 subsurface	4,1	2,5	5	16	4	32	1	20	<loq< td=""><td>0,46</td></loq<>	0,46	
13 surface	5,3	20,4	5	11	245	883	287	230	5,66	20,76	
13 subsurface	4,4	8,7	3	15	2	41	5	15	<loq< td=""><td>0,39</td></loq<>	0,39	
14 surface	5,6	34,9	14	16	17	902	111	307	4,42	16,58	
14 subsurface	6,6	4,4	5	14	3	71	7	17	0,03	0,41	

Les horizons de subsurface des trois profils échantillonnés présentent les teneurs totales du fond géochimique de ce versant. De manière générale, les teneurs totales des ETM étudiés de ces horizons sont faibles et elles sont toutes inférieures aux teneurs maximales autorisée par le gouvernement chinois. En effet, les teneurs totales ne dépassent pas 17 ppm pour le cuivre, 71 ppm pour le zinc, 20 ppm pour le plomb et 0,46 ppm pour le cadmium alors que les concentrations maximales autorisées sont respectivement de 100 ppm, 250 ppm, 300 ppm et 0,6 ppm. Il semblerait que le versant présente un seul matériau parental pour l'entièreté de celui-ci.

Les horizons de surface contiennent des teneurs totales plus importantes par rapport à celles des horizons de subsurface. Les horizons de surface sont directement impactés par les poussières provenant de l'activité minière. Cette tendance est d'autant plus marquée que les profils sont proches de l'industrie de fonderie. En effet, Les teneurs totales en zinc et en plomb augmentent avec la diminution de l'altitude. L'industrie de fonderie se trouve en bas du versant influançant en premier lieu le fond de vallée. Le seul élément qui ne semble pas être impacté par cette activité est le cuivre où sa teneur totale en surface et en subsurface sont similaires le long du versant.

Le profil n°14, en plus d'être influencé par la pollution issue de l'activité minière, est impactée par les pratiques agricoles. Cette activité peut contribuer à une augmentation en surface de la teneur totale en zinc via l'épandage d'effluents d'élevage chargé en cet élément trace. Un déficit net en cadmium est observé au niveau de ce profil (16,6 ppm) comparativement au reste du versant (23,1 et 20,7 ppm) (Tableau 9). Le cadmium étant un élément trace mobile, il est fortement susceptible d'être absorbé par les plantes et l'exportation de ces dernières peut contribuer à une perte nette de cet élément trace. Le profil n°14 est labouré ce qui impacte les teneurs totales en ETM puisque le sol est mélangé sur une certaine profondeur. Par conséquent, les teneurs en surface sont diluées dans l'horizon de labour.

Il est intéressant de souligner que les les teneurs disponibles observées ne sont ni corrélées avec le pH (coefficient de corrélation < 0,317), ni avec la teneur en MO (coefficient de corrélation < 0,458) excepté pour le cuivre où le coefficient est élevé (0,775) (Tableau 10).

Tableau 10 – Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM en fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 3 pour un niveau de signification de 5%

Variables	pH KCl	MO (%)
pH KCl	1	0,319
MO (%)	0,319	1
Cu dispo	0,317	0,775
Zn dispo	-0,093	-0,026
Pb dispo	0,054	0,336
Cd dispo	0,063	0,458

Les teneurs inférieures aux limites de quantification ont été remplacées par les LOQ du spectromètre d'absorption atomique

De plus, les teneurs disponibles en cuivre, en zinc et en plomb ne sont pas corrélées avec leurs teneurs totales respectives. Cependant, les teneurs disponibles en cadmium ont une forte relation avec leurs teneurs totales où un \mathbb{R}^2 de 0,996 est observé (Figure 44).



Figure 44 – Relation entre les teneurs disponibles et totales en ETM pour la zone 3 (échelles logarithmiques)

Le manque de relation entre les teneurs disponibles et les paramètres sus-mentionnés n'est pas surprenant. En effet, ces différents paramètres influencent que très peu les teneurs disponibles par rapport à la pollution apportée par l'activité minière.

4.1.4 Quatrième zone d'échantillonnage : Le premier village, Guanping

Le Tableau 11 reprend les résultats des teneurs disponibles et totales en ETM ainsi que le pH et la teneur en MO des différents profils étudiés sur cette zone.

Tableau 11 – Valeur du p H_{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 4

Drofila	- II		Cu (p	pm)	Zn (ppm)		Pb (ppm)		Cd (ppm)	
Proms	\mathbf{pn}_{KCl}	MO(%)	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot
15 surface	3,9	9,8	4	8	54	98	34	51	0,44	1,35
15 subsurface	4,1	5,8	4	7	11	60	1	5	<loq< td=""><td>0,12</td></loq<>	0,12
16 surface	3,9	34,2	5	11	151	229	110	152	2,31	$5,\!36$
16 subsurface	4,0	13,1	3	6	7	39	3	19	<loq< td=""><td>0,25</td></loq<>	0,25
17 surface	4,3	29,1	4	12	97	121	51	58	1,18	3,26
17 subsurface	4,2	3,6	3	13	<loq< td=""><td>37</td><td><loq< td=""><td>20</td><td>0,04</td><td>0,24</td></loq<></td></loq<>	37	<loq< td=""><td>20</td><td>0,04</td><td>0,24</td></loq<>	20	0,04	0,24
20 surface	5,2	3,8	12	20	96	231	55	104	1,47	3,51
20 subsurface	6,1	1,7	5	10	1	21	1	<lod< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></lod<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>

Les horizons de subsurface des quatre profils échantillonnés présentent les teneurs totales du fond géochimique de ce versant. De manière générale, les teneurs totales en ETM sont faibles, mais ces dernières varient en fonction des profils échantillonnés. Le profil n°15 semble différent des profils sousjacents de par ses concentrations en ETM différentes. Les profils n°16 et 17 présentent des teneurs totales en zinc, en plomb et en cadmium similaires. Le profil n°20 présente des teneurs totales différentes des profils situés en amont. Les teneurs totales en cuivre sont plus élevées au pied qu'au sommet de ce versant.

Les horizons de surface présentent également des teneurs en ETM qui varient en fonction des profils. Cependant, ces variations sont indépendantes de celles du fond géochimique. Cette zone est manifestement impactée par les activités anthropiques.

Outre le fait que le profil n°20 soit influencé par la pollution issue de l'activité minière, le profil subi également les conséquences des pratiques agricoles. L'eau utilisée pour irriguer est directement issue de la montagne pouvant être contaminée par l'exploitation minière. Les teneurs disponibles élevées en cuivre en surface de ce profil peuvent être issues d'épandages d'effluents d'élevage contenant cet oligo-élément. De plus, ce profil est labouré sur une profondeur de 20-25 cm, diminuant ainsi la concentration des ETM en surface.

Les teneurs disponibles en ETM ne sont pas corrélées au pH, excepté pour le cuivre où une faible relation existe (coef. de corrélation = 0,539). Etant donné que le pH varie faiblement autour de 4 entre les zones, excepté pour le profil n°20, les variations des teneurs disponibles ne peuvent être expliquées par ce dernier. Cependant, les teneurs disponibles en zinc, en plomb et en cadmium sont corrélées avec la teneur en MO où les coefficients de corrélation oscillent entre 0,722 et 0,767.

Tableau 12 – Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM étudiés en fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 4. Niveau de signification de 5%

Variables	pH KCl	MO (%)
pH KCl	1	-0,505
MO (%)	-0,505	1
Cu dispo	0,539	-0,217
Zn dispo	-0,221	0,763
Pb dispo	-0,235	0,767
Cd dispo	-0,147	0,722

Les teneurs inférieures aux limites de détection (LOD) ont été remplacées par 0,7*LOD. Les teneurs inférieures aux limites de quantification (LOQ) ont été remplacées par les LOQ du spectromètre d'absorption atomique

Les teneurs disponibles sont, pour les quatre éléments traces, corrélées avec leurs teneurs totales respectives. En effet, les teneurs totales en zinc, en plomb, en cadmium et en cuivre expliquent respectivement 86%, 95%, 99% et 74% des teneurs disponibles en ces ETM (Figure 45).



Figure 45 – Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de subsurface dans la toposéquence de la zone 4 (échelles logarithmiques)

4.1.5 Cinquième zone d'échantillonnage : Le deuxième village, XinJing

Le Tableau 13 reprend les résultats des teneurs disponibles et totales en ETM ainsi que le pH et la teneur en MO des différents profils étudiés sur cette zone.

Tableau 13 – Valeur du p H_{KCl} , de la teneur en matière organique, des teneurs disponibles et totales en ETM en fonction des profils échantillonnés sur la zone 5

Duefila			Cu (ppm)		Zn (pj	pm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)		
Proms	\mathbf{pn}_{KCl}	MO(%)	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	Dispo	Tot	
21 surface	3,7	19,6	5	14	14	85	19	49	0,23	0,41	
21 subsurface	3,8	5,2	6	15	1	41	6	17	<loq< td=""><td>0,26</td></loq<>	0,26	
22	3,9	4,8	4	11	1	46	1	<lod< td=""><td><loq< td=""><td>0,42</td></loq<></td></lod<>	<loq< td=""><td>0,42</td></loq<>	0,42	
23 surface	3,9	22,6	5	13	13	80	28	47	0,38	1,53	
23 subsurface	3,9	3,2	3	14	<loq< td=""><td>21</td><td>ND</td><td>16</td><td>< LOQ</td><td>0,85</td></loq<>	21	ND	16	< LOQ	0,85	
24 surface	3,7	23,2	5	15	14	85	33	67	0,28	1,13	
24 subsurface	3,9	6,4	4	18	<loq< td=""><td>29</td><td>2</td><td><lod< td=""><td><loq< td=""><td>0,44</td></loq<></td></lod<></td></loq<>	29	2	<lod< td=""><td><loq< td=""><td>0,44</td></loq<></td></lod<>	<loq< td=""><td>0,44</td></loq<>	0,44	
25 surface	4,3	43,7	10	17	14	122	27	47	0,88	2,27	
25 subsurface	4,6	49,5	12	15	2	39	11	23	<loq< td=""><td>0,60</td></loq<>	0,60	

Le profil n°22 et les horizons de subsurface des profils n°21, 23, 24 et 25 présentent les teneurs totales du fond géochimique du cinquième versant. De manière générale, les teneurs varient en fonction des profils. Cependant, d'un point de vue global, les teneurs totales rencontrées sur l'entièreté de ce versant sont similaires. Le profil n°24 a été échantillonné en raison de sa structure plus grossière et arrondie comparativement au matériau parental qui avait été observé en amont. Néanmoins, les teneurs totales qu'il expose sont du même ordre de grandeur que celles observées sur ce versant. Les teneurs totales en surface de ces profils sont supérieures à celles des horizons profonds. Cependant, cette observation n'est pas valable pour le cuivre, qui présente des teneurs en surface et en subsurface similaires. La distribution des teneurs totales en zinc, en plomb et en cadmium est, en général, homogène à travers le versant (Tableau 13). Ce versant est également impacté par l'activité minière, ce qui explique les teneurs en surface plus importantes par rapport à celles présentes en profondeur.

Le profil n°25 est issu d'un champ cultivé. Les pratiques agricoles qui lui sont associées peuvent expliquer les plus grandes teneurs en zinc via l'application d'amendements organiques enrichis en cet élément trace pour l'horizon de surface. De plus, cette hypothèse conforte la forte teneur en matière organique, qui est la plus élevée sur cette zone (44 %) (Tableau 13). Ce profil est également labouré sur 20-25 cm. Comme expliqué précédemment, ce phénomène dilue les concentrations en ETM sur l'horizon de labour alors qu'en terme de stock, cette zone est certainement plus polluée que les autres profils de ce versant.

Seul les teneurs disponibles en cuivre sont fortement corrélées avec le pH (coef. de corrélation = 0,884) et la teneur en MO (coef. de corrélation = 0,902) (Tableau 14). Les teneurs disponibles des autres ETM ne sont pas corrélées avec ces deux paramètres.

Tableau 14 – Coefficient de corrélation de Pearson pour les teneurs disponibles des ETM en fonction du pH et de la teneur en MO pour la zone 5 pour un niveau de signification de 5%

Variables	pH KCl	MO (%)
pH KCl	1	0,755
MO (%)	0,755	1
Cu dispo	0,884	0,902
Zn dispo	-0,168	0,491
Pb dispo	-0,060	0,570
Cd dispo	0,178	0,565

Les teneurs inférieures aux limites de détection (LOD) ont été remplacées par 0,7*LOD. Les teneurs inférieures aux limites de quantification (LOQ) ont été remplacées par les LOQ du spectromètre d'absorption atomique

Les teneurs disponibles en zinc, en plomb et en cadmium observées sont expliquées par leurs teneurs totales respectives. En effet, les coefficients de corrélation de ces ETM sont de 0,876, 0,926 et 0,837 pour le zinc, le plomb et le cadmium respectivement.



Figure 46 – Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de subsurface dans la toposéquence de la zone 5 (échelles logarithmiques)

4.1.6 La zone d'étude dans son ensemble

4.1.6.1 Traitements statistiques

Tous horizons confondus

Les propriétés statistiques des sols sont synthéthisées dans le tableau 15.

Statistique	pH KCl	MO (%)	Cu dispo	Cu tot	Zn dispo	Zn tot	Pb dispo	Pb tot	Cd dispo	Cd tot
Nb. d'observations	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Minimum	4	1	2	6	0	21	0	5	0,0	0,1
Maximum	7	49	14	27	245	2632	998	1449	9,4	37,2
1er Quartile	4	4	4	11	2	45	6	20	0,0	0,5
Médiane	4	5	5	14	12	109	27	50	0,3	1,3
3ème Quartile	6	15	10	17	78	374	74	161	1,7	4,3
Moyenne	5	11	7	14	49	460	119	190	1,5	6,4
Ecart-type	1	13	3	5	71	761	232	348	2,3	10,5
CV (%)	24	112	50	34	145	163	192	181	152	162

Tableau 15 – Synthèse statistique des propriétés des sols pour toute la zone d'étude

En général, les coefficients de variation sont élevés, traduisant une dispersion importante autour de la moyenne. Cependant, les coefficients de variation du pH KCl et des teneurs disponibles et totales en cuivre sont plus faibles. Ceci n'est pas surprenant étant donné que les variations de pH ne sont pas importantes et que les teneurs en cuivre sont relativement homogènes à travers la zone d'étude. Par contre, les coefficients de variation relatifs aux autres paramètres sont élevés. Les teneurs en zinc, en plomb et en cadmium varient fortement en fonction des versants échantillonnés. Cette dispersion est certainement influencée par les différences importantes entre les teneurs présentes en surface et en subsurface.

Les valeurs extrêmes des teneurs en zinc, en plomb et en cadmium observées sur les boîtes à



Figure 47 – Box plot des teneurs disponibles et totales en cuivre, en zinc, en plomb et en cadmium pour la zone d'étude

moustaches sont toutes au moins issues de la zone 1 (Figure 47). D'autres valeurs extrêmes sont observées au niveau de la zone 3 pour les teneurs en plomb disponible et en cadmium disponible et total. La valeur extrême de la teneur en cuivre total est issue de la zone 2 où la teneur s'élève à 27 ppm.

La matrice de corrélations illustrée à la Figure 16 a été réalisée afin de mettre en évidence quels sont les paramètres qui expliquent au mieux les teneurs disponibles et totales en ETM.

Variables	pH KCl	MO (%)	Cu_dispo	Cu_tot	Zn_dispo	Zn_tot	Pb_dispo	Pb_tot	Cd_dispo	Cd_tot
pH KCl	1	-0,219	0,594	0,131	0,363	0,684	0,666	0,682	0,588	0,640
MO (%)	-0,219	1	0,192	-0,053	0,014	-0,153	-0,137	-0,143	-0,006	-0,077
Cu_dispo	0,594	0,192	1	0,522	0,215	0,524	0,405	0,456	0,469	0,463
Cu_tot	0,131	-0,053	0,522	1	-0,149	-0,040	-0,127	-0,082	-0,117	-0,106
Zn_dispo	0,363	0,014	0,215	-0,149	1	0,570	0,607	0,542	0,837	0,749
Zn_tot	0,684	-0,153	0,524	-0,040	0,570	1	0,948	0,963	0,873	0,940
Pb_dispo	0,666	-0,137	0,405	-0,127	0,607	0,948	1	0,967	0,825	0,928
Pb_tot	0,682	-0,143	0,456	-0,082	0,542	0,963	0,967	1	0,814	0,906
Cd_dispo	0,588	-0,006	0,469	-0,117	0,837	0,873	0,825	0,814	1	0,965
Cd_tot	0,640	-0,077	0,463	-0,106	0,749	0,940	0,928	0,906	0,965	1

Tableau 16 – Matrice des corrélations - Niveau de signification 5%

La présence des teneurs totales en cuivre ne s'explique pas par les paramètres étudiés. En effet, les coefficients de corrélation relatifs aux teneurs totales de cet élément sont très faibles. En général, les teneurs disponibles en cuivre sont faiblement corrélées avec les paramètres étudiés. Les teneurs totales en plomb, en zinc et en cadmium sont fortement corrélées entre elles. Ces relations sont dues au fait que ces trois éléments traces métalliques sont associés d'un point de vue minéralogique. Les teneurs disponibles en plomb et en cadmium sont expliquées par leurs teneurs totales respectives où les coefficients de corrélation sont de 0,967 pour le plomb et de 0,965 pour le cadmium.

Horizons de surface

Les propriétés statistiques des sols pour les horizons de surface sont synthétisées dans le Tableau 17.

Tableau 17 –	Synthèse	statistique	des pro	priétés	des s	sols	pour	les	horizons	de sur	face of	de	toute	la z	one
d'étude															

Statistique	pH KCl	MO (%)	Cu dispo	Cu tot	Zn dispo	Zn tot	Pb dispo	Pb tot	Cd dispo	Cd tot
Nb. d'observations	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
Minimum	4	1	4	8	10	80	19	46	0,2	0,4
Maximum	7	44	14	25	245	2632	998	1193	9,4	37,2
1er Quartile	4	4	5	11	14	98	33	51	0,4	1,5
Médiane	5	10	7	14	73	231	55	104	1,3	3,5
3ème Quartile	6	23	10	17	111	685	207	241	4,4	16,6
Moyenne	5	16	8	15	87	596	174	247	2,5	9,8
Ecart-type	1	13	3	5	83	810	265	340	2,7	12,2
CV (%)	24	81	42	30	92	132	148	133	103	120

De manière générale, les coefficients de variation sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour tous les horizons confondus (Tableau 15). La dispersion autour de la moyenne est donc légèrement moins importante pour les horizons de surface. Cependant, ceux-ci restent élevés surtout pour les teneurs relatives au zinc, au plomb et au cadmium. Les boîtes à moustaches illustrées à la Figure 48 nous permettent de pointer les valeurs marginales influençant le coefficient de variation. Celles-ci sont toutes issues des deux profils échantillonnés dans la mine.

Les valeurs extrêmes sont :

- 2632 et 2610 ppm pour les teneurs en zinc total
- 1193 et 1033 ppm pour les teneurs en plomb total
- 998 et 653 ppm pour les teneurs en plomb total

La matrice de corrélation du Tableau 18 nous montre que les corrélations des teneurs disponibles en zinc, en plomb et en cadmium avec le pH ont diminué par rapport à celles observées dans le Tableau 16. Une diminution de la corrélation entre les teneurs disponibles de tous les ETM étudiés avec la matière organique est également observée. Cette baisse de corrélation est liée aux contaminations qui ne dépendent que de la distance à la source et pas des propriétés du sol. Une diminution de la corrélation des teneurs disponibles en zinc et en cadmium avec leurs teneurs totales respectives est observée. Cependant, cela reste minime pour le cadmium.


Figure 48 – Box plot des teneurs disponibles et totales en zinc, en plomb et en cadmium pour les horizons de surface de la zone d'étude

Tableau 18 – Matrice de corrélations pour les horizons de surface - Niveau de signification 5%

Variables	pH KCl	MO (%)	Cu dispo	Cu tot	Zn dispo	Zn tot	Pb dispo	Pb tot	Cd dispo	Cd tot
pH KCl	1	-0,521	0,696	0,265	0,157	0,673	0,618	0,666	0,490	0,571
MO (%)	-0,521	1	-0,170	-0,158	-0,267	-0,287	-0,316	-0,303	-0,193	-0,254
Cu dispo	0,696	-0,170	1	0,562	-0,095	0,460	0,284	0,406	0,359	0,378
Cu tot	0,265	-0,158	0,562	1	-0,365	-0,177	-0,289	-0,230	-0,252	-0,222
Zn dispo	0,157	-0,267	-0,095	-0,365	1	0,473	0,480	0,416	0,774	0,667
Zn tot	0,673	-0,287	0,460	-0,177	0,473	1	0,947	0,981	0,854	0,944
Pb dispo	0,618	-0,316	0,284	-0,289	0,480	0,947	1	0,973	0,752	0,894
Pb tot	0,666	-0,303	0,406	-0,230	0,416	0,981	0,973	1	0,783	0,901
Cd dispo	0,490	-0,193	0,359	-0,252	0,774	0,854	0,752	0,783	1	0,953
Cd tot	0,571	-0,254	0,378	-0,222	0,667	0,944	0,894	0,901	0,953	1

Horizons de profondeur

Les propriétés statistiques des sols pour les horizons de subsurface sont synthéthisées dans le tableau 19

Tableau 19 – Synthèse statistique des propriétés des sols pour les horizons de subsurface de la zone d'étude

Statistique	pH KCl	MO (%)	Cu dispo	Cu tot	Zn dispo	Zn tot	Pb dispo	Pb tot	Cd dispo	Cd tot
Nb. d'observations	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Minimum	4	2	2	6	0	21	0	5	0,0	0,1
Maximum	7	49	12	27	137	2424	763	1449	5,8	30,3
1er Quartile	4	3	3	11	1	38	1	16	0,0	0,4
Médiane	4	4	5	14	2	46	6	20	0,0	0,6
3ème Quartile	5	6	8	16	6	244	20	51	0,1	1,1
Moyenne	5	7	6	14	14	337	70	139	0,6	3,4
Ecart-type	1	11	3	5	34	713	192	357	1,6	8,0
CV (%)	23	149	55	36	236	206	267	251	248	231

Les coefficients de variation sont d'autant plus importants pour les horizons de subsurface que pour ceux des horizons de surface. Cette observation est une conséquence du fond géochimique des deux profils échantillonnés au niveau de la mine. En effet, La figure 49 nous montre les valeurs marginales amplifiant cette variabilité.

Les valeurs extrêmes sont :

- 2424 et 2247 ppm pour les teneurs totales en zinc
- 137 et 69 ppm pour les teneurs disponibles en zinc
- 1449 et 739 ppm pour les teneurs totales en plomb
- 763 et 414 ppm pour les teneurs disponibles en plomb
- 30,31, 20,42 et 3,96 ppm pour les teneurs totales en cadmium
- 5,75, 4,70 et 0,96 ppm pour les teneurs disponibles en cadmium



Figure 49 – Box plot des teneurs disponibles et totales en zinc, en plomb et en cadmium pour les horizons de subsurface de la zone d'étude

La matrice de corrélation du Tableau 20 nous montre que les corrélations des teneurs disponibles en zinc, en plomb et en cadmium avec le pH ont augmenté par rapport à celles observées dans le Tableau 16. Cela conforte l'hypothèse que ces teneurs sont moins impactées par la pollution et donc plus dépendantes des propriétés du sol. La teneur en matière organique ne semble pas expliquer les teneurs disponibles en profondeur. Cela est certainement dû au fait que la quantité de cette dernière varie de manière limitée dans les horizons de subsurface. Les corrélations des teneurs disponibles en zinc, en plomb et en cadmium avec leurs teneurs totales respectives sont plus importantes par rapport à celles du Tableau 16. En effet, ces coefficient de corrélation varient entre 0,943 et 0,999 alors que les coefficients du Tableau 16 varient entre 0,570 et 0,967.

Tableau 20 – Matrice de corrélations - Niveau de signification 5%

Variables	pH KCl	MO (%)	Cu dispo	Cu tot	Zn dispo	Zn tot	Pb dispo	Pb tot	Cd dispo	Cd tot
pH KCl	1	-0,083	0,422	-0,017	0,702	0,670	0,693	0,688	0,684	0,695
MO (%)	-0,083	1	0,396	-0,017	-0,125	-0,168	-0,126	-0,130	-0,155	-0,145
Cu dispo	0,422	0,396	1	0,500	0,457	0,549	0,469	0,459	0,477	0,465
Cutot	-0,017	-0,017	0,500	1	-0,020	0,054	-0,003	0,006	-0,063	-0,045
Zn dispo	0,702	-0,125	0,457	-0,020	1	0,943	0,993	0,993	0,962	0,982
Zn tot	0,670	-0,168	0,549	0,054	0,943	1	0,958	0,951	0,985	0,976
Pb dispo	0,693	-0,126	0,469	-0,003	0,993	0,958	1	0,999	0,971	0,990
Pb tot	0,688	-0,130	0,459	0,006	0,993	0,951	0,999	1	0,964	0,986
Cd dispo	0,684	-0,155	0,477	-0,063	0,962	0,985	0,971	0,964	1	0,994
Cd tot	0,695	-0,145	0,465	-0,045	0,982	0,976	0,990	0,986	0,994	1

4.1.6.2 Pollution liée aux activités anthropiques

Le graphique de la Figure 50 illustre l'indice de géo-accumulation (Igéo) sur les différentes zones étudiées de la vallée de Lanping. Cet indice est un outil permettant de classer le niveau de pollution pour un endroit donné. Il se base sur l'équation suivante :

$$Igéo = Log_2(\frac{\text{Teneurs totales en surface}}{1,5 * \text{Teneurs totales du matériau parental}})$$
(2)

Où les teneurs totales du matériau parental correspondent à celles issues des horizons en subsurface.



Le classement de cet indice est compris entre 0 et 6 allant de non pollué à extrêmement pollué.

Figure 50 – Indice de géoaccumulation sur les différentes zones de la vallée de Lanping

De manière générale, les horizons de surface contiennent des teneurs en ETM plus élevées que les horizons sous-jacents. Ce phénomène est d'autant plus important pour les zones se trouvant à proximité de l'exploitation minière. En effet, la zone 3 et 4 présentent les indices de géo-accumulation les plus importants puisqu'ils sont les premiers impactés par cette activité. Les degrés de pollution ne sont pas les mêmes selon l'élément trace pour un même profil. En effet, cela dépend de la teneur originelle de l'ETM et de la quantité d'ETM apportée par la pollution. Les teneurs en cuivre sont fortement similaires à travers les cinq zones. Elles ne semblent pas être impactées par la pollution anthropique ou du moins de manière très limitée. Le profil n°3 présente un indice de géo-accumulation en plomb de 3 puisque le matériau parental associé présente de faible teneurs en cet ETM. Il est important de garder à l'esprit que l'indice de géo-accumulation n'est pas représentatif de la quantité réelle en ETM du profil. En effet, bien que l'indice de géo-accumulation soit élevé pour le profil n°3, les teneurs en surface qui lui sont associées sont inférieures par rapport à celles des profil n°1 et 2. L'Igéo en plomb du profil n°3 est élevé puisque la différence entre la teneur en surface et en profondeur est importante.

4.2 Approche expérimentale

4.2.1 Analyse statistique

4.2.1.1 Efficacité des traitements sur les sols

Les résultats bruts des différentes analyses sont repris en Annexe 8. Les teneurs disponibles et solubles dans les différents types de sol ont été analysées selon une ANOVA à trois critères de classification (modèle croisé mixte). Ces trois facteurs sont le type de sol, le traitement et le facteur bloc. Les analyses de la variance à trois facteurs sont reprises en Annexe 9. Pour chacune des teneurs disponibles et solubles analysées le facteur "type de sol" a un effet très hautement significatif. Ce résultat est lié au fait que les teneurs disponibles et solubles sont intrinséquement liées au type de sol.

En cas d'interaction significative entre le sol et le traitement, une ANOVA à un facteur a été réalisée pour chaque sol afin de tester l'effet des différents traitements. Un test de Dunnett a permis de mettre en évidence les traitements significativement différents du témoin. Les résulats de ces tests sont repris en Annexe 10.

L'effet à long terme de la sépiolite a également été analysé selon une ANOVA à un facteur. Les témoins du sol zéro et du sol sépiolitique ont permis de réaliser cette analyse.

pH et matière organique du sol

L'AV3 montre que les traitements ont eu un effet très hautement significatif sur le pH (p-value = 0,000), mais qu'ils n'ont pas eu d'effet significatif sur les teneurs en matière organique en fin d'expérimentation (Tableau 21).

	p-value				
	рН _{ксі}	MO (%)			
Sol	0,000 ***	0,000 ***			
Traitements	0,000 ***	0,389			
Bloc	-	0,226			
Sol*Traitements	0,105	0,117			

Tableau 21 – Résultats de l'AV3 sur le pH et la matière organique en fin d'expérimentation

Bien qu'il y ait un effet significatif des traitements sur le pH_{KCl} des sols, aucune interaction existe entre le facteur traitement et le facteur sol. Autrement dit, l'effet des traitements sur le pH ne dépend pas du type de sol. C'est pour cette raison qu'un test de Dunnett a été effectué sur le pH pour tous les sols confondus.

La figure 51 nous montre qu'aucun traitement n'a eu d'effet significatif sur le pH par rapport aux témoins. L'effet significatif observé dans le Tableau 21 est causé par des différences importantes entre les traitements. Cependant, seuls les traitements dont l'effet est significativement différent du témoin nous intéresse.



Figure 51 – Résultats du test de Dunnett des traitements sur le pH

Les résultats du test de Dunnett sont surprenants puisque dans de nombreuses études, la chaux et la sépiolite augmentent de manière significative le pH [Zhu et al., 2010, Sun and Chen, 2016, Wu et al., 2016]. Ce manque d'effet peut être lié au court temps d'application des traitements. En effet, les différentes études montrent que la chaux et la sépiolite ont été appliquées, au minimum, durant une saison culturale. Dans ce cas-ci, le temps d'application était de 50 jours.

Les moyennes des pH et des teneurs en matière organique en fin d'expérimentation en fonction du type de sol sont synthétisées dans le Tableau 22. Celles-ci serviront à interpréter les résultats sous-jacents.

Tableau 22 – Classement décroissant du pH_{KCl} et de la teneur en MO en fin d'expérimentation en fonction du traitement et du type de sol

Type de sol	pH et MO ($\%$)							
	pН	Ch2	Sep2	Ch1	Sep1	MO2	MO1	Т
		5,7	5,5	5,4	$5,\!3$	5,1	5,0	4,8
sol zero	MO	MO2	MO1	Ch1	Ch2	Sep1	Sep2	Т
		4,9	4,8	4,8	4,7	4,6	4,5	$4,\!5$
	pН	Ch2	Ch1	Sep1	Sep2	MO1	MO2	Т
al céniolitique		6,3	6,0	6,0	$5,\!9$	5,5	5,5	5,5
sor septontique	MO	MO2	Т	MO1	Ch1	Sep1	Sep2	Ch2
		4,4	$4,\!1$	4,0	4,0	4,0	$3,\!9$	3,3
	pН	Ch2	Ch1	Т	Sep2	Sep1	MO1	MO2
		7,1	6,9	6,8	6,7	6,7	6,5	6,4
Seaments	МО	Ch2	Sep1	MO1	Ch1	Т	Sep2	MO2
		3,4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1

Afin de tester si l'effet à long terme de la sépiolite a eu un effet significatif sur le pH et sur la teneur en matière organique, un test de Dunnett a été effectué pour les deux paramètres sur les témoins du sol zéro et sépiolitique.

	p-va	alue
	рН _{ксі}	MO
sépiolite LT	0,026 *	0,239

Tableau 23 – Résultats du test de Dunnett sur le pH et la matière organique

Le tableau 23 montre que l'effet à long terme de la sépiolite (appliqué sur un an) a un effet significatif sur le pH. Cela concorde avec les résultats des études sus-mentionnées.

Le plomb

L'analyse de la variance à trois critères de classification montre que les traitements n'ont pas eu d'effet significatif sur la disponibilité (p-value = 0,103) et sur la solubilité (p-value = 0,576) du plomb (Tableau 24).

Tableau 24 – Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en plomb

	p-value			
	Pb dispo	Pb soluble		
Sol	0,000 ***	0,419		
Traitements	0,103	0,576		
Bloc	0,435	0,511		
Sol*Traitements	0,058	0,137		

L'effet de la sépiolite sur un an n'a pas eu d'effet significatif ni sur la disponibilité (p-value = 0,073), ni sur la solubilité (p-value = 1,000) du plomb.

Tableau 25 – Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs disponibles et solubles en plomb

	p-value			
	Pb dispo	Pb soluble		
sépiolite LT	0,073	1,000		

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

De manière générale, les teneurs solubles en plomb sont très faibles. En effet, elles sont inférieures aux limites quantification (0,1 ppm) pour les deux types de sol (Tableau 26). Le pH du sol zéro (4,8) a pour effet d'immobiliser la fraction soluble du plomb [Sigg et al., 2001]. Ceci peut expliquer pourquoi l'impact des traitements sur de si faibles teneurs n'est pas significatif. Cependant, ces résultats ne collent pas avec ceux obtenus par Sun et Chen (2016). Dans leur étude, la fraction soluble en plomb a diminué de manière remarquable après l'application de sépiolite. Ils expliquent que l'augmentation du pH du sol est la raison de cette diminution de biodisponibilité. Cepandant, le pH du sol à la base de l'étude est proche de la neutralité. Le plomb est censé être immobilisé sous ces conditions de pH [Sigg et al., 2001])

Tableau 26 – Moyennes et écart-types des teneurs solubles en plomb et de la CEC pour les témoins des sols zéro et sépiolitique

	Teneurs er (p	n Pb soluble pm)	CEC* (cr	nol _c /kg)
Type de sol	Moyennes	Moyennes Ecart types		Ecart types
ZERO ck	< LOQ	0,12	18,3	1,3
SSEP ck	< LOQ	0,15	16,5	3,1

La mobilité du plomb est principalement dictée par la capacité d'échange cationique. Or, l'apport de 6,67 g de sépiolite n'a pas amélioré la CEC du sol sépiolitique. En effet, le sol zéro présente une CEC moyenne de 18,3 cmol_c/kg contre 16,5 cmol_c/kg pour le sol sépiolitique (Tableau 26).

Le cadmium

L'AV3 montre que les traitements impactent de manière significative la disponibilité (p-value = 0,036) et de manière très hautement significative la solubilité du cadmium (p-value = 0,000). De plus, il y a une interaction pour les teneurs disponibles et solubles entre les facteurs sol et traitement (p-value = 0,018 et 0,000 respectivement).

Tableau 27 – Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en cadmium

	p-value			
	Cd dispo	Cd soluble		
Sol	0,000 ***	0,000 ***		
Traitements	0,036 *	0,000 ***		
Bloc	0,339	0,345		
Sol*Traitements	0,018 *	0,000 ***		

Le test de Dunnett indique que tous les traitements (excepté une dose de matière organique) ont eu un effet hautement et très hautement significatif sur la réduction des teneurs solubles en cadmium pour le sol zéro (Tableau 28). Cependant, aucun traitement n'a d'effet significatif sur les teneurs disponibles en cadmium.

Les teneurs en cadmium soluble diminuent avec l'augmentation de pH. En effet, le classement de l'efficacité des traitements sur les teneurs solubles pour le sol zéro (Tableau 28) présente la même suite que celle observée au niveau du pH dans le Tableau 22. Le graphique de la Figure 52 illustre la corrélation entre le pH et les teneurs solubles où un coefficient de détermination de 0,805 est observé pour le sol zéro. La solubilité augmente avec la diminution du pH, ce qui explique pourquoi le témoin dont le pH est de 4,8 présente une teneur soluble élevée de 0,19 contre une teneur de 0,06 pour un

Tableau 28 – Classement décroissant des traitements en fonction de leur efficacité et du type de sol sur la réduction de la biodisponibilité du cadmium

Type de sol	Teneurs	Teneurs disponibles et solubles moyennes en cadmium en ppm						
	dispo	Ch1	Sep1	Ch2	MO1	Sep2	MO2	Т
		1,42	$1,\!45$	1,46	1,48	1,50	1,52	$1,\!56$
Sol zero	solubles	Ch2***	Sep2***	Ch1**	Sep1**	MO2**	MO1	Т
		0,06	$0,\!08$	0,10	0,11	0,12	0,15	0,19
	dispo	MO1	Ch2	Sep1	MO2	Ch1	Sep2	Т
		1,34	$1,\!35$	$1,\!35$	1,37	1,40	1,40	1,40
Sol sepiolitique	solubles	Sep1	Ch2	Ch1	Sep2	MO2	Т	MO1
		0,03	0,03	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08
	dispo	Ch2	Т	MO1	MO2	Ch1	Sep2	Sep1
Sédiments		19,5	$20,\!3$	20,4	20,4	20,5	21,2	21,5
	solubles	Ch2**	Ch1	Т	Sep2	Sep1	MO1	MO2
		0,16	$0,\!45$	0,53	0,72	0,84	0,86	1,13

 \ast Effet significatif du traitement par rapport au témoin

 $\ast\ast$ Effet hautement significatif du traitement par rapport au témoin

*** Effet très hautement significatif du traitement par rapport au témoin

pH de 5,7. Bien que l'étude menée par Zhu et al. (2010) soit effectuée sur un plus long terme, elle montre un coefficient de détermination similaire ($R^2 = 0,852$) lorsqu'il met en relation les teneurs en cadmium extraites par du CaCL₂ avec le pH du sol.

Le fait que les traitements soient inefficaces sur la solubilité du cadmium pour le sol sépiolitique peut être causé par un pH plus élevé à la base (entre 5,5 et 6,3) par rapport au sol zéro (4,8 et 5,7) (Tableau 22). Cependant, il existe une corrélation entre le pH et les teneurs solubles du sol sépiolitique où un coefficient de détermination de 0,625 est observé sur le graphe de la Figure 52. Le témoin du sol sépiolitique présente un pH de 5,5 ce qui correspond au pH du sol zéro ayant reçu la double dose de sépiolite. Sous ce même pH, le sol zéro et le sol sépiolitique présentent des teneurs solubles en cadmium similaires (0,08 et 0,07 ppm respectivement). On peut considérer que les deux sols suivent une relation Cd-pH identique (Tableau 28).



Figure 52 – Teneurs en cadmium soluble du sol zéro et sépiolitique en fonction du pH

Les sédiments présentent des teneurs solubles largement supérieures aux deux autres types de sol. Les teneurs élevées en cadmium sont dûes à une pollution importante et continue en ETM via la rivière transportant avec elle les rejets de l'industrie de fonderie ainsi que les particules de sol de la mine. Une pollution anthropique apporte une forme plus mobile de l'ETM par rapport aux teneurs intrinsèques du fond géochimique où l'ETM est emprisonné dans le réseau silicaté de manière plus importante. Bien que les sol zéro et sépiolitique soient soumis à une pollution diffuse par les vents dominants, elle est moindre que celle apportée par la rivière. Par conséquent, les teneurs disponibles et solubles pour ce troisième sol sont plus importantes.

Un effet hautement significatif est observé sur la teneur soluble lorsque la double dose de chaux est appliquée, c'est-à-dire, lorsque le pH du sol atteint une valeur de 7,1. Les autres traitements, pour lesquels le pH du sol est inférieur, n'ont pas d'effet significatif sur la solubilité du cadmium. De telles teneurs en ETM engendrent un "bruit de fond" ce qui crée une variabilité importante et empêche de percevoir l'efficacité des différents traitements. Un effet tampon peut également expliquer l'inefficacité des traitements. Cependant, cela semble peu probable au vu de la faible teneur en argile (15 %). Afin de poursuivre cette hypothèse plus profondément, une analyse minéralogique du sol serait nécessaire. Ce point est expliqué plus précisément dans la section "Conclusion et perspectives".

L'application à long terme de la sépiolite a eu un effet significatif sur la réduction de la fraction soluble du cadmium (pval = 0,029) grâce à l'effet chaulant de cette dernière (Tableau 29).

Tableau 29 – Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs disponibles et solubles en cadmium

	p-va	alue
	Cd dispo	Cd soluble
sépiolite LT	0,116	0,029*

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

Le cuivre

L'AV3 montre que le traitement a un effet très hautement significatif sur la disponibilité du cuivre (p-value = 0,000) et aucun effet sur la solubilité de ce dernier (p-value = 0,059). De plus, aucune interaction n'a lieu entre le sol et le traitement.

	p-value				
	Cu dispo	Cu soluble			
Sol	0,000 ***	0,19			
Traitements	0,000 ***	0,059			
Bloc	0,378	0,382			
Sol*Traitements	0,103	0,379			

Tableau 30 – Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en cuivre

Un test de Dunnett a été réalisé afin de tester les effets des traitements sur les teneurs disponibles en cuivre. Les résultats de ce test sont illustrés à la Figure 53.



Figure 53 – Résultats du test de Dunnett des traitements sur les teneurs disponibles en cuivre

Les teneurs en cuivre ne sont pas significativement différentes de celles des témoins après l'application des traitements.

Il a été décidé de reprendre les moyennes des teneurs disponibles et solubles en cuivre en fonction du type de sol dans le Tableau 31. Ces données sont utiles aux interprétations qui suivent.

Il est surprenant d'observer des teneurs moyennes en cuivre soluble plus élevées que celles des témoins après l'application de chaux et de sépiolite. Par conséquent, une analyse de la composition de ces deux traitements a été réalisée. Celle-ci a permis de montrer que ces derniers présentaient des teneurs pseudo-totales en cuivre de 4 ppm pour la chaux et de 21 ppm pour la sépiolite. Les quantités en cuivre apportées en fonction des dosages de chaux et de sépiolite sont résumées dans le Tableau 32.

Tableau 31 – Classement décroissant des traitements en fonction de leur efficacité et du type de sol sur la réduction de la biodisponibilité du cuivre

Type de sol	Teneurs	Teneurs disponibles et solubles moyennes en cuivre en ppm						
	dispo	MO1	MO2	Т	Sep1	Sep2	Ch1	Ch2
		1,29	1,29	1,33	1,34	1,43	1,44	$1,\!50$
Sol zero	solubles	MO1	MO2	L1	Т	Sep2	Sep1	Ch2
		0,016	0,022	0,037	0,040	0,043	0,068	0,069
	dispo	MO2	Т	MO1	Sep1	Ch1	Sep2	Ch2
		1,44	1,49	1,51	1,64	1,68	1,70	$1,\!86$
Sol sepiolitique	solubles	Sep1	Sep2	MO2	MO1	Ch2	Т	Ch1
		0,018	0,0247	0,025	0,035	0,046	0,0463	$0,\!074$
	dispo	MO2	Т	MO1	Sep2	Ch1	Sep1	Ch2
Sédiments		$5,\!56$	5,69	5,81	5,83	$5,\!91$	$5,\!92$	$6,\!16$
	solubles	MO2	Ch2	Sep2	Sep1	Ch1	MO1	Т
		0,02	0,04	0,04	0,06	0,08	0,09	0,10

Tableau 32 – Teneurs en cuivre total apportées en fonction des doubles doses de chaux et de sépiolite

Traitements	Doses (g)	Teneurs en Cu total (mg)
Cápiel:te	5	0,105
Sepiolite	10	0,210
Cl	1	0,004
Cnaux	2	0,008

Néanmoins, ces résultats n'expliquent pas les teneurs en cuivre disponible dans le sol zéro après la double application de chaux. En effet, l'application de 2 g de chaux peut augmenter la teneur en cuivre au plus de 0,008 ppm. Alors que dans ce cas-ci la disponibilité augmente de 0,17 ppm.

La teneur en cuivre disponible du sol sépiolitique augmente de 0,21 ppm après l'application de 10 g de sépiolite. Cette teneur est en concordance avec la teneur pseudo-totale présente dans la sépiolite. Cependant, les teneurs disponibles après l'application de chaux sont largement supérieures à ce que le traitement pourrait apporter.

Après l'application de fiente de poule, les teneurs disponibles et solubles en cuivre sont, dans la majorité des cas, plus faibles par rapport aux teneurs des témoins (Tableau 31). Cette observation peut être le résultat d'une grande affinité du cuivre avec la matière organique.

L'effet à long terme de la sépiolite a augmenté de manière hautement significative (p-value = 0,007) la teneur en cuivre disponible dans le sol sépiolitique (Tableau 33). Il n'y a aucun effet sur les teneurs en cuivre soluble.

Tableau 33 – Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs disponibles et solubles en cuivre

	p-va	alue
	Cu dispo	Cu soluble
sépiolite LT	0,007 **	0,811

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

Etant donné que ce traitement contient 21 mg de cuivre par kg de sépiolite, l'ajout de 6,67 g de sépiolite contribue a augmenter la teneur en cuivre total de 0,14 mg. Cet apport de cuivre justifie la différence de teneur en cuivre disponible entre les deux sols (Tableau 31).

Le zinc

L'AV3 montre que le facteur traitement a un effet significatif sur les teneurs disponibles (p-value = 0,011) et un effet hautement significatif sur la solubilité du zinc (p-value = 0,006). De plus, une interaction hautement significative entre le facteur "sol" et le facteur "traitement" est observée pour chacune des teneurs (Table 34).

Tableau 34 – Résultats de l'AV3 sur les teneurs disponibles et solubles en zinc

	p-value				
	Cu dispo	Cu soluble			
Sol	0,000 ***	0,000 ***			
Traitements	0,011 *	0,006 **			
Bloc	0,440	0,720			
Sol*Traitements	0,004 **	0,001 **			

Le test de Dunnett montre que les trois traitements ont diminué au moins de manière significative les teneurs solubles en zinc pour le sol zéro (Tableau 35).

Tout comme le cadmium, l'efficacité des traitements est directement liée à celui du pH (Tableau 22). En effet, la corrélation entre la teneur en zinc soluble et le pH indique un coefficient de détermination de 0,904 (Figure 54). De manière générale la chaux et la sépiolite semblent diminuer la disponibilité et la solubilité du zinc. En effet, les teneurs solubles et disponibles moyennes de chaque sol sont inférieures aux témoins. L'effet de la matière organique est moins évident. En effet, cette dernière semble tantôt diminuer la biodisponibilité, tantôt l'augmenter.

Le manque d'effet des traitements sur la solubilité du zinc pour le sol sépiolitique peut être causée par un pH plus basique à la base. Cependant, une forte relation existe entre les teneurs en zinc soluble

Tableau 35 – Classement décroissant des traitements en fonction de leur efficacité et du type de sol sur la réduction de la biodisponibilité du zinc

Type de sol	Tene	Teneurs disponibles et solubles moyennes en zinc en ppm							
	dispo	Sep2	Ch2	Ch1	Sep1	MO2	MO1	Т	
		27,5	$29,\!6$	29,9	32,7	35,3	36,3	37,1	
soi zero	solubles	Ch2***	Sep2***	Ch1***	Sep1**	MO2**	MO1*	Т	
		$0,\!37$	0,74	$0,\!89$	$1,\!56$	2,27	$2,\!65$	5,36	
	dispo	Ch1	Ch2	Sep2	Sep1	MO2	MO1	Т	
al aniglitique		20,3	21,0	21,2	22,3	23,2	$23,\!5$	24,4	
soi sepionuque	solubles	Ch2	Ch1	Sep1	Sep2	MO1	Т	MO2	
		0,00	0,02	0,04	$0,\!05$	$0,\!35$	0,37	0,56	
	dispo	Ch1	Sep2	Sep1	Ch2	MO2	Т	MO1	
Sádimanta		843	868	870	905	997	1004	1034	
Seaments	solubles	Ch2	Ch1	Sep2	Sep1	Т	MO2	MO1	
		5,3	13,4	19,4	23,8	25,0	35,9	38,4	

 \ast Effet significatif du traitement par rapport au témoin

** Effet hautement significatif du traitement par rapport au témoin

*** Effet très hautement significatif du traitement par rapport au témoin

et le pH du sol où le coefficient de détermination est de 0,940.



Figure 54 – Teneurs en zinc soluble du sol zéro et sépiolitique en fonction du pH

Les sédiments présentent des teneurs disponibles et solubles en zinc plus importantes par rapport aux teneurs du témoin alors que l'effet inverse est observé pour le sol zéro. Cela peut être la conséquence d'une minéralisation plus poussée de la matière organique pouvant contenir du zinc au niveau des sédiments comparativement aux sols zéro et sépiolitique.

Sur le long terme, la sépiolite a diminué de manière hautement significative la teneur disponible

(p-value = 0,006) et de manière significative la solubilité du zinc (p-value = 0,028). Cet effet est le résultat de l'effet chaulant de la sépiolite (Tableau 36).

Tableau 36 – Résultats du test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les teneurs disponibles et solubles en zinc

	p-value				
	Zn dispo	Zn soluble			
sépiolite LT	0,006 **	0,028			

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

4.2.1.2 Efficacité des traitements sur les maïs

Les minéralomasses racinaires et aériennes ainsi que le facteur de bioconcentration ont été analysés selon une ANOVA à trois critères de classification (modèle croisé mixte).

En cas d'interaction significative entre le sol et le traitement, une ANOVA à un facteur a été réalisée afin de tester l'effet des différents traitements sur chacun des sols.

Minéralomasses racinaires

L'ANOVA à trois critères de classification montre que les traitements n'ont pas eu d'effet significatif sur les minéralomasses racinaires en cuivre, en plomb et en zinc où les p-values sont respectivement de 0,493, 0,063 et 0,584. Par contre, l'AV3 montre que les traitements ont eu un effet significatif sur la minéralomasse racinaire en cadmium (p-value = 0,015) et qu'une interaction entre le type de sol et le traitement est présente (Tableau 37).

Tableau 37 – Résultats de l'AV3 sur les minéralomasses racinaires en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc

	p-value des minéralomasses racinaires						
	Pb Cd Cu Zn						
Sol	0,000 ***	0,000 ***	0,020 *	0,000 ***			
Traitements	0,068	0,015 *	0,493	<mark>0,584</mark>			
Bloc	0,359	0,418	0,888	0,616			
Sol*Traitements	0,096	0,005 **	0,455	0,043 *			

Le test de Dunnett des traitements sur la minéralomasse en cadmium en fonction du type de sol indique qu'aucun traitement n'a eu d'effet significatif par rapport au témoin (Tableau 55).

L'effet détecté par l'AV3 est causé par des différences significatives entre les traitements. De plus, le manque de résultat peut être lié à une grande variabilité. Plusieurs sources peuvent être responsables de cette dernière. La quantité de racine était relativement faible pour le besoin des analyses. De plus, des carences en phosphate et en azote sont apparues pour beaucoup de maïs à des intensités différentes lors de l'expérimentation. Une carence peut diminuer la prise en nutriments et amplifier la variabilité.



Figure 55 – Graphiques obtenus des tests de Dunnett des traitements sur les minéralomasses en Cd pour le sol zéro (gauche), le sol sépiolitique (milieu) et les sédiments (droite)

Il se peut également que l'effet à court terme des différents traitements n'ait pas impacté de manière significative la minéralomasse en ETM.

L'application à long terme de la sépiolite a un effet hautement significatif (p-value = 0,008) sur la minéralomasse en cuivre et un effet significatif sur la minéralomasse en cadmium (p-value = 0,029) (Tableau 38).

Tableau 38 – Résultats des tests de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les minéralomasses en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc

	p-value des minéralomasses racinaires					
	Pb	Cd	Cu	Zn		
Sépiolite LT	0,187	0,029 *	0,008 **	0,311		

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

Ce qui est surprenant, c'est que la minéralomasse racinaire en cuivre diminue avec l'ajout de sépiolite (Tableau 38). Or, sur un an, la sépiolite augmente de manière hautement significative la teneur soluble en cuivre dans le sol sépiolitique (p-value = 0,007). Cependant, la sépiolite est fortement chargée en magnésium dont les sites de liaison sont similaires à ceux du cuivre [Juang et al., 2014]. Par conséquent, le magnésium entre en compétition avec le cuivre et diminue ainsi la minéralomasse racinaire en cuivre du maïs pour le sol sépiolitique.

La diminution de la minéralomasse en cadmium pour les maïs se développant sur le sol sépiolitique est due aux plus faibles teneurs solubles en cadmium.

Minéralomasses aériennes

L'AV3 montre que les traitements ont un effet significatif sur les minéralomasses aériennes en cuivre et en cadmium où les p-values associées sont respectivement de 0,014 et de 0,011. Cependant, aucune interaction entre le facteur traitement et le facteur sol n'a lieu (Tableau 39). Par conséquent, les tests de Dunnett portent sur les minéralomasses en cadmium et en cuivre pour tous les traitements, tous types de sol confondus. Tableau 39 – Résultats de l'AV3 sur les minéralomasses aériennes en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc

	p-value des minéralomasses aériennes						
	Pb Cd Cu Zn						
Sol	0,000 ***	0,012 *	0,000 ***	0,000 ***			
Traitements	0,542	0,011 *	0,014 *	0,055			
Bloc	0,445	0,356	0,731	0,174			
Sol*Traitements	0,385	0,078	0,171	0,261			

Le test de Dunnett montre que les traitements n'ont pas eu d'effet significatif sur les minéralomasses aériennes en cadmium et en cuivre par rapport aux témoins.



Figure 56 – Résultats des tests de Dunnett des traitements sur les minéralomasses racinaires en Cd (gauche) et en Cu (droite)

L'effet à long terme de la sépiolite n'impacte pas les minéralomasses aériennes des ETM étudiés (Tableau 40).

Tableau 40 – Résultats des tests de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur les minéralomasses aériennes en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc

	p-value des minéralomasses aériennes						
	Pb	Cd	Cu	Zn			
Sépiolite LT	0,327	0,186	0,074	0,064			

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

Facteur de bio-concentration

L'AV3 montre que les traitements ont eu un effet très hautement significatif (p-value = 0,004) et significatif (p-value = 0,016) sur le facteur de bio-concentration en cuivre et en cadmium respectivement. Cependant, aucune interaction n'est présente entre les traitements et les types de sol (Tableau 41). Tableau 41 – Résultats de l'AV3 sur les facteurs de bioconcentration en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc

	p-value des facteurs de bioconcentration							
	Pb Cd Cu Zn							
Sol	0,031 *	0,001 **	0,000 ***	0,000 ***				
Traitements	0,704	0,004 **	0,016 *	0,165				
Bloc	0,165	0,667	0,830	0,773				
Sol*Traitements	0,087	0,13	0,326	0,165				

Ce facteur fait intervenir à la fois les teneurs disponibles en ETM dans le sol et les teneurs prélevées par la plante. Il a été décidé de garder les teneurs dépendantes au système aérien. En effet, la variabilité liée aux teneurs des racines peut accentuer la variabilité du facteur de bio-concentration. Cependant, il semblerait que ce facteur ne soit pas impacté par les traitements en fonction des sols. La variabilité entre les teneurs liées au sol et aux plantes peut être trop grande lissant ainsi les effets éventuels des traitements.

L'effet à long terme de la sépiolite diminue de manière significative le facteur de bio-concentration en cuivre (p-value = 0,034) (Tableau 42). Ce résultat confirme la tendance où l'ajout de sépiolite augmente la concentration en cuivre soluble dans le sol mais que son absorption au sein de la plante est limitée à cause de la compétition entre le magnésium et le cuivre sur les sites de liaison.

Tableau 42 – Résultats des test de Dunnett pour l'effet à long terme de la sépiolite sur facteurs de bio-concentration en plomb, en cadmium, en cuivre et en zinc

	p-value des facteurs de bioconcentration				
	Pb	Cd	Cu	Zn	
Sépiolite LT	0,449	0,243	0,034 *	0,758	

Les témoins des sols zéro et sépiolitique ont permis de réaliser ce test.

4.2.2 Coût économique

Bien que la chaux et la sépiolite ont un effet similaire sur la réduction de la solubilité en cadmium et en zinc, il serait intéressant de savoir laquelle des deux est la plus intéressante économiquement.

En Chine, la chaux est vendue au prix de 0.8/kg. Si l'on considère un sol de 1400 kg/m³ de densité et que l'on veut apporter de 2 g chaux par kg de sol sur une superficie d'un hectare à raison de 20 cm de profondeur, le prix reviendrait à 4480 ¥pour un total de 5600 kg de chaux.

La sépiolite est vendue en Chine au prix d'1 \neq /kg. Si l'on veut appliquer 10 g sépiolite par kg de sol dans les mêmes conditions que celles énoncées précédemment, l'agriculteur devra débourser 28 000 \neq .

La chaux est donc plus intéressante d'un point de vue économique.

5 Conclusion et perspectives

Ce travail a pour premier objectif de caractériser le fond géochimique de la vallée de Lanping située en Chine. Cet objectif a permis, dans un premier temps, de déterminer dans quelle mesure l'activité minière a pollué la zone d'étude et, dans un second temps, d'analyser l'impact de cette pollution sur les relations des paramètres pédologiques avec les ETM.

Le deuxième objectif a permis de mettre en avant quels étaient les effets des traitements sur la disponibilité des ETM étudiés dans des sols aux propriétés physico-chimiques différentes.

5.1 Conclusion

5.1.1 Caractérisation du fond géochimique

Les distributions surfaciques et profondes en cuivre, au sein de la vallée de Lanping, restent homogènes dans les différentes zones étudiées. Les activités anthopiques n'influencent pas sa répartition à travers la vallée. Par contre, les distributions en zinc, en plomb et en cadmium varient beaucoup plus puisque leurs distributions surfaciques sont principalement dictées par l'activité minière. Les relations des paramètres pédologiques (pH et MO) avec les ETM en surface sont d'autant plus imperceptibles que la zone est proche du site minier. L'activité agricole joue également un rôle dans la contamination des sols en ETM. Cependant, cette source de pollution est beaucoup plus ponctuelle et ne concerne que les champs cultivés.

5.1.2 Approche expérimentale

Malgré un manque d'effet significatif des traitements sur les paramètres pédologiques des sols, certains amendements ont permis de réduire la solubilité du cadmium et du zinc de manière significative. Ces deux éléments sont sensibles aux variations de pH contrairement au plomb et au cuivre qui n'ont pas vu leur biodisponibilité diminuer.

Pour le sol zéro, les doubles doses de chaux et de sépiolite ont eu le plus grand effet sur la réduction de solubilité en zinc et en cadmium. La double dose de matière organique et les simples doses de chaux et de sépiolite ont également eu un effet considérable sur la réduction de la solubilité de ces ETM.

Cependant, seule l'application de la double dose de chaux permet de réduire les teneurs en cadmium soluble de manière hautement significative pour les sédiments.

La sépiolite appliquée sur un an réduit de manière significative les teneurs solubles en cadmium et en zinc grâce à l'augmentation du pH du sol. Cependant, la sépiolite utilisée augmente de manière hautement significative les teneurs en cuivre disponible. Ceci est dû au fait que la sépiolite utilisée est enrichie en cuivre.

Seule la sépiolite engendre une diminution considérable des minéralomasses racinaires en cuivre et en cadmium. Cette diminution des teneurs en cuivre est causée par une compétition pour les sites de liaison entre le magnésium, apporté par la sépiolite, et le cuivre.

5.2 Perspectives

Il se peut que le temps d'application des traitements sur 50 jours ne soit pas suffisant. En effet, certains traitements dessinent des tendances sans que leurs effets soient significatifs. De plus, les effets à long terme ou à court terme de la sépiolite sur la solubilité des ETM ne sont pas pareils. Il serait intéressant de réaliser cette expérience sur une période plus longue.

Afin de comprendre pourquoi les traitements appliqués aux sédiments n'aient pas été concluants, il serait intéressant d'effectuer une analyse minéralogique afin de déterminer si la teneur en argile peut-être responsable d'un effet tampon.

Enfin, et de façon à pousser la question de recherche plus loin, il serait également intéressant d'étudier l'effet du maïs sur la biodisponibilité des ETM.

Pour finir, une autre piste intéressante serait d'étudier l'effet de combinaison de traitements. En effet, la présente étude a mis en évidence les effets de chaque traitement sur la disponibilité en ETM. Cependant, il serait fructueux d'étudier l'effet que pourrait avoir la combinaison d'amendements.

Références

[Adriano, 2001] Adriano, D. C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments, volume 3.

- [Allen, 1998] Allen, R. G. (1998). FAO Irrigation and Drainage. Irrigation and Drainage, 300(56):300.
- [Alloway, 1995] Alloway, B. (1995). Heavy Metals in Soils : Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability.
- [Ashraf et al., 2011] Ashraf, M. A., Maah, M. J., and Yusoff, I. (2011). Heavy metals accumulation in plants growing in ex tin mining catchment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(2):401–416.
- [Baize, 1997] Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France).
 Références et stratégies d'interprétation.
- [Baize, 2000] Baize, D. (2000). teneurs totales en " métaux lourds " dans les sols français résultats généraux du programme ASPITET par Denis Baize. Le courrier de l'environnement de l'INRA, 39 :16.
- [Baize, 2009] Baize, D. (2009). Éléments traces dans les sols Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. Courrier de l'environnement de l'INRA, n° C57 :63–72.
- [Baize, 2010] Baize, D. (2010). teneurs totales en " métaux lourds " dans les sols français résultats généraux du programme ASPITET par Denis Baize. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, page 16.
- [Baize and Tercé, 2002] Baize, D. and Tercé, M. (2002). Les éléments traces métalliques dans les sols : Approches fonctionnelles et spatiales. Quae.
- [Bao, 2000] Bao, S. (2000). Soil and Agricultural Chemistry Analysis. China Agricultural Press, Beijing, 3rd edition.
- [Bargagli, 1998] Bargagli, R. (1998). Trace Elements in Terrestrial Plants : An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. page 324.
- [Bose and Bhattacharyya, 2008] Bose, S. and Bhattacharyya, A. K. (2008). Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. *Chemosphere*, 70(7) :1264–1272.
- [Bourrelier, 1999] Bourrelier, P.-H. (1999). Comment réagir aux risques de contamination par le plomb? *Club Crin-Environnement*, pages 20–27.
- [China Meteorological Data Service Center, 2010] China Meteorological Data Service Center (2010). Données météorologiques Chine. http://data.cma.cn/data/weatherBk.html, consulté le 15/03/18.

- [Colinet, 2003] Colinet, G. (2003). Elements traces metalliques dans les sols. Contribution a la connaissance des determinants de leur distribution spatiale en region limoneuse belge. page 408.
- [Colinet et al., 2004] Colinet, G., Laroche, J., Etienne, M., Lacroix, D., and Bock, L. (2004). Intérêt d'une stratification pédologique pour la constitution de référentiels régionaux sur les teneurs en éléments traces métalliques dans les sols de Wallonie. 8(2):83–94.
- [Cornei and Orstom, 1974] Cornei, A. and Orstom, C. (1974). Observations sur la capacité de rétention, ses relations avec les valeurs de potentiel et la texture des sols sableux du Nord Sénégal. North.
- [Cui et al., 2004] Cui, Y., Dong, Y., Li, H., and Wang, Q. (2004). Effect of elemental sulphur on solubility of soil heavy metals and their uptake by maize. *Environment International*, 30(3):323– 328.
- [Deschamps et al., 2006] Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., and Mbonimpa, T. B. e. M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*, 7(2) :18.
- [Devallois, 2009] Devallois, V. (2009). Transferts et mobilite des elements traces metalliques dans la colonne sedimentaire des hydrosystemes continentaux. page 304.
- [Friesl et al., 2006] Friesl, W., Friedl, J., Platzer, K., Horak, O., and Gerzabek, M. H. (2006). Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria : Batch, pot and field experiments. *Environmental Pollution*, 144(1) :40–50.
- [Galan, 1996] Galan, E. (1996). Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. Clay Minerals, 31(4):443–453.
- [He et al., 2009] He, L., Song, Y., Chen, K., Hou, Z., Yu, F., Yang, Z., Wei, J., Li, Z., and Liu, Y. (2009). Thrust-controlled, sediment-hosted, Himalayan Zn-Pb-Cu-Ag deposits in the Lanping foreland fold belt, eastern margin of Tibetan Plateau. Ore Geology Reviews, 36(1-3) :106–132.
- [Health Canada, 1992] Health Canada (1992). Le cuivre. Technical Report 5.
- [Hu et al., 2010] Hu, R., Liu, J., and Zhai, M. (2010). Mineral Resources Science in China : A Roadmap to 2050.
- [Huchet, 2016] Huchet, J.-F. (2016). La crise environnementale en Chine Évolutions et limites des politiques publiques.
- [Huguet, 2009] Huguet, S. (2009). Etude de devenir du cadmium dans un sédiment de curage fortement contaminé et des mécanismes d'accumulation du cadmium chez Arabidopsis halleri. page 334.

- [Hui et al., 2017] Hui, Z., Caiqiu, W., Jiping, G., Xuyin, Y., Qiao, W., Wenming, P., Tao, L., Jie, Q., and Hanpei, Z. (2017). Assessment of heavy metal contamination in roadside soils along the Shenyang-Dalian highway in liaoning province, China. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(4) :1539–1549.
- [Janssen et al., 2003] Janssen, C. R., Heijerick, D. G., De Schamphelaere, K. A., and Allen, H. E. (2003). Environmental risk assessment of metals : Tools for incorporating bioavailability. *Environ*ment International, 28(8) :793–800.
- [Joubert, 2008] Joubert, A. (2008). Etude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation du Pb , Zn , Cd , As et Hg dans les sols - Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM. page 344.
- [Juang et al., 2014] Juang, K. W., Lee, Y. I., Lai, H. Y., and Chen, B. C. (2014). Influence of magnesium on copper phytotoxicity to and accumulation and translocation in grapevines. *Ecotoxicology* and Environmental Safety, 104(1):36–42.
- [Juste, 1988] Juste, C. (1988). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol (Appre-ciation of the mobility and the biodisponibility of the trace elements of the soil). Sciences du sol, 26(2) :103–112.
- [Kabata-Pendias and Pendias, 1984] Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984). Trace elements in soils and plants.
- [Kalra, 1998] Kalra, P. Y. (1998). Handbook of Reference Methods for Plant Analysis, volume 38.
- [Karer et al., 2018] Karer, J., Zehetner, F., Dunst, G., Fessl, J., Wagner, M., Puschenreiter, M., Stapkēviča, M., Friesl-Hanl, W., and Soja, G. (2018). Immobilisation of metals in a contaminated soil with biochar-compost mixtures and inorganic additives : 2-year greenhouse and field experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3) :2506–2516.
- [Ketterings et al., 2007] Ketterings, Q. M., Reid, S., and Rao, R. (2007). Cation Exchange Capacity (CEC). Cornell University Cooperative Extension, pages 1–2.
- [Kyle and Li, 2002] Kyle, J. R. and Li, N. (2002). Jinding : A Giant Tertiary Sandstone-Hosted Zn-Pb Deposit, Yunnan, China. *Geology*, 50 :10.
- [Lallemenand, 1993] Lallemenand, A. (1993). méthodes de dépollution des sols et des eaux pollués Par les métaux. Technical report, Mnistère de l'environnement.
- [Li, 2017] Li, F. (2017). China's non-metallic mineral reserves is very rich.
- [Li et al., 2018] Li, G., Wu, C., Rodríguez-López, J. P., Yi, H., Xia, G., and Wagreich, M. (2018). Mid-Cretaceous aeolian desert systems in the Yunlong area of the Lanping Basin, China : Implications for

palaeoatmosphere dynamics and paleoclimatic change in East Asia. *Sedimentary Geology*, 364 :121–140.

- [Li et al., 2014] Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., and Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China : Pollution and health risk assessment. Science of the Total Environment, 468-469 :843–853.
- [Liénard, 2016] Liénard, A. (2016). Caractérisation multiscalaire de contaminations en éléments traces dans les sols : Distribution spatiale et verticale, Evaluation du transfert sol-plante-vers de terre et gestion potentielle par amendements organiques. PhD thesis.
- [Liénard et al., 2014] Liénard, A., Brostaux, Y., and Colinet, G. (2014). Soil contamination near a former Zn-Pb ore-treatment plant : Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *Journal of Geochemical Exploration*, 147(PB) :107–116.
- [Malandrino et al., 2011] Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Giacomino, A., La Gioia, C., and Mentasti, E. (2011). Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere*, 82(2) :169–178.
- [Martin-Garin, A.; Simon, 2004] Martin-Garin, A.; Simon, O. (2004). FICHE RADIONUCLÉIDE Cadmium et Environnement. pages 1–14.
- [Mathieu et al., 2008] Mathieu, A., Baize, D., Raoul, C., and Daniau, C. (2008). Proposition de référentiels régionaux en éléments traces métalliques dans les sols : Leur utilisation dans les évaluations des risques sanitaires. *Environnement, Risques et Sante*, 7(2) :112–122.
- [Obringer, 2007] Obringer, F. (2007). La croissance économique chinoise au péril de l'environnement : une difficile prise de conscience. *Herodote*, 2(125) :95–104.
- [Park et al., 2011] Park, B. Y., Lee, J. K., Ro, H. M., and Kim, Y. H. (2011). Effects of heavy metal contamination from an abandoned mine on nematode community structure as an indicator of soil ecosystem health. *Applied Soil Ecology*, 51(1):17–24.
- [Perrono, 1999] Perrono, P. (1999). Les micro-polluants métalliques et les sols amendés par des boues résiduaires urbaines et l'épandage agricole. PhD thesis.
- [Qasim, 2016] Qasim, B. H. (2016). Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols. PhD thesis, Université d'Orléans.
- [Remon, 2006] Remon, E. (2006). Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Université Jean Monnet, page 166.

- [Sammut, 2008] Sammut, M. (2008). Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique - Approche de l'impact toxicologique des poussières.
- [Sanders, J.R., McGrath, S.P., and Adams, 1986] Sanders, J.R., McGrath, S.P., and Adams, T. . (1986). inc, copper and nickel concentrations in ryegrassgrown on sewage sludge-contaminated soils of different pH. Science of Food and Agriculture, 37(10) :961–968.
- [Schneider, 2016] Schneider, A. R. (2016). Comportement et mobilité des éléments traces métalliques dans des sols environnant une usine de seconde fusion du plomb Approches expérimentales et modélisation. (547).
- [Shuran et al., 2017] Shuran, Y., Danek, T., Xianfeng, C., and Qianrui, H. (2017). Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Soils of Gejiu Tin Ore and Other Metal Deposits of Yunnan Province. In *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, page 7.
- [Sigg et al., 2001] Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., and Ourisson, G. (2001). Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. page 567. Paris, 3ème éditi edition.
- [Spaque, 2015a] Spaque (2015a). Fiche environnementale : cadmium.
- [Spaque, 2015b] Spaque (2015b). Fiche environnementale : cuivre.
- [Spaque, 2015c] Spaque (2015c). Fiche environnementale : plomb.
- [Spaque, 2015d] Spaque (2015d). Fiche environnementale : zinc.
- [Sun and Chen, 2016] Sun, R. and Chen, L. (2016). Assessment of heavy metal pollution in topsoil around Beijing metropolis. *PLoS ONE*, 11(5) :1–13.
- [The university of Auckland, sd] The university of Auckland (sd). Geology rocks and minerals limestone. https://flexiblelearning.auckland.ac.nz/rocks{_}minerals/rocks/limestone. html, consulté le 10/07/18.
- [Trakal et al., 2011] Trakal, L., Neuberg, M., Tlustoš, P., Száková, J., Tejnecký, V., and Drábek, O. (2011). Dolomite limestone application as a chemical immobilization of metal-contaminated soil. *Plant, Soil and Environment*, 57(4) :173–179.
- [Tremel-Schaub and Feix, 2005] Tremel-Schaub, A. and Feix, I. (2005). Contamination des sols -Transferts des sols vers les plantes.
- [Valori, 2006] Valori, F. (2006). Effects of root exudates on cadmium bioavailability in the rhizosphere. Assessment of cadmium toxicity to plants and microorganisms, and soil remediation. PhD thesis.

- [Viault, 2009] Viault, N. (2005-2009). Propriétés de la chaux et utilisation. http://troglos. free.fr/dossiers_val_de_loire/dossier_vdl_carriere_chaux/chapitre_8/dossier.html, consulté le 26/07/18 à 19 :27.
- [Wang et al., 2015] Wang, X. H., Hou, Z. Q., Song, Y. C., and Zhang, H. R. (2015). Geological, fluid inclusion and isotopic studies of the Baiyangping Pb-Zn-Cu-Ag polymetallic deposit, Lanping basin, Yunnan province, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 111:853–871.
- [World Weather and Climate Information, sd] World Weather and Climate Information (sd). Average humidity in Kunming. https://weather-and-climate.com/average-monthly-Humidity-perc, kunming, China, consulté le 23/03/18 à 15:53.
- [Wu et al., 2016] Wu, Y. J., Zhou, H., Zou, Z. J., Zhu, W., Yang, W. T., Peng, P. Q., Zeng, M., and Liao, B. H. (2016). A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals. *Ecotoxicology and En*vironmental Safety, 130 :163–170.
- [Xu et al., 2017] Xu, Y., Liang, X., Xu, Y., Qin, X., Huang, Q., Wang, L., and Sun, Y. (2017). Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals : A Review. *Pedosphere*, 27(2) :193–204.
- [Xue et al., 2007] Xue, C., Zeng, R., Liu, S., Chi, G., and Qing, H. (2007). Geologic , fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn – Pb deposit , western Yunnan , South China : A review. 31 :337–359.
- [Yan, 2005] Yan, J. (2005). Marine Sepiolite in Middle Permian Carbonates of South China : Implications for Secular Variation of Phanerozoic Seawater Chemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 75(3) :328–338.
- [Zhang et al., 2012] Zhang, F., Li, Y., Yang, M., and Li, W. (2012). Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in Northeast China. *International Journal* of Environmental Research and Public Health, 9(8) :2658–2668.
- [Zhu et al., 2012] Zhu, Q. H., Huang, D. Y., Liu, S. L., Zhou, B., Luo, Z. C., and Zhu, H. H. (2012). Flooding-enhanced immobilization effect of sepiolite on cadmium in paddy soil. *Journal of Soils and Sediments*, 12(2) :169–177.
- [Zhu et al., 2010] Zhu, Q. H., Huang, D. Y., Zhu, G. X., Ge, T. D., Liu, G. S., Zhu, H. H., Liu, S. L., and Zhang, X. N. (2010). Sepiolite is recommended for the remediation of cd-contaminated paddy soil. Acta Agriculturae Scandinavica Section B : Soil and Plant Science, 60(2) :110–116.
- [Zu et al., 2005] Zu, Y., Li, Y., Chen, J., Chen, H., Li, Q., and Schvartz, C. (2005). Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China. *Environment International*, 31(5):755–762.

A Annexes

A.1 Annexe 1 : Détermination de la capacité de rétention en eau du sol

La capacité de rétention du sol, également connue sous le nom de capacité au champ, correspond à la quantité maximale d'eau retenue par le sol après 36 à 48 heures de ressuyage de l'eau libre [Cornei and Orstom, 1974]. La méthode gravimétrique a été utilisée afin d'avoir une estimation de la capacité de rétention des différents sols utilisés. Le matériel utilisé

- Trois entonnoirs de 60 ml
- Trois cylindres gradués
- De l'ouate
- Du tissu gaze de coton
- Trois élastiques
- Un bécher

Le sol a été mis à sécher à l'air libre durant 8 jours et ensuite il a été tamisé à 2 mm. Une faible quantité d'ouate entourée de tissu gaze a été placée au fond de chaque entonnoir. Le tissu gaze empêche les particules de sol de s'accrocher à l'ouate et facilite le retrait des particules qui s'y sont faufilées. Chaque entonnoir a été placé sur un cylindre gradué (Figure 57). 25 g de sol ont été mis dans chaque entonnoir. Ensuite, 33 ml d'eau ont été versés.



Figure 57 – Dispositif mis en place pour déterminer la capacité au champ

Après 48 heures, le poids du sol a été mesuré ce qui a permis de déterminer la capacité au champ (Tableau 43).

Afin de faciliter l'expérimentation et d'éviter un maximum d'erreurs, il a été décidé d'appliquer la même quantité d'eau pour chaque pot contenant 3 kg de sol. Cependant, d'un point de vue cultural,

Tableau 43 – Détermination de la capacité au champ des trois types de sol à partir du poids sec et du poids humide

Type de sol	sol zéro	Sol sépiolitique	sédiments
Poids initial du sol (g)	$25,\!00$	25,00	$25,\!00$
Poids du sol après 48 h (g)	$35,\!32$	36,47	34,90
Capacité au champ (%)	41	46	40

il est conseillé d'avoir un sol dont la rétention en eau se trouve entre 60 % et 80 % de la capacité au champ. Afin de répondre à cette condition, l'apport d'eau pour chacun des sols correspond à 80 % de la capacité au champ des sédiments, c'est-à-dire 960 ml, et permet d'atteindre 78 % de la capacité au champ pour le sol zéro et 70 % de la capacité au champ du sol ayant sépiolitique. La fréquence d'arrosage est fonction de l'évapotranspiration potentielle du sol et un apport d'eau devra intervenir lorsque 60 % de la capacité au champ du sol limitant (dans ce cas-ci il s'agit du sol sépiolitique) est atteinte, autrement dit, lorsque 140 ml d'eau s'est évaporée.

Afin de quantifier l'évapotranspiration potentielle du maïs, la formule de Turc, pour une humidité relative supérieure, à 50 % est utilisée. Ce choix est basé sur les conditions climatiques de Kunming où l'humidité relative pour les mois d'avril et de mai sont respectivement de 56 % et 66 % [World Weather and Climate Information, sd].

$$L'ETP = 0,013 * J * (Rg + 50) * (\frac{T}{T + 15})$$
(3)

Tableau 44 – Paramètres requis pour déterminer l'évapotranspiration potentielle via la formule de Turc pour le mois d'avril et mai.

Mois	Temp. moy.	Temp.	min.	Temp.	max.	J	$\operatorname{Rg}\left(\operatorname{cal}/\operatorname{cm}^{2}/\operatorname{jour}\right)$
	(°C)	(°C)		(°C)			
Avril	17,7	11,4		24,0		30	526
Mai	19,8	15,0		24,6		31	480

Le rayonnement solaire a été déterminé selon

En avril : 6.11 kWh/ m^2 /jour, avec 1 kWh/ m^2 /jour = 86,042 cal/ cm^2 /jour. On obtient 525,71 cal/ cm^2 /jour En mai : 5,58 kWh/ m^2 /jour, avec 1 kWh/ cm^2 /jour = 86,042 cal/ cm^2 /jour. On obtient 480,11 cal/ cm^2 /jour

$$L'ETP_{avril} = 0,013 * 30 * (525,71+50) * (\frac{17,7}{17,7+15}) = 121,5mm/mois$$
(4)

$$L'ETP_{mai} = 0,013 * 31 * (480,11+50) * (\frac{19,8}{19,8+15}) = 121,6mm/mois$$
(5)

Il est évident que les températures sous serre sont plus élevées lors des jours ensoleillés. Cependant, selon les observations faites durant les heures les plus chaudes, les températures n'excèdent pas 10° C au dessus de la température extérieure. La serre possède des moustiquaires sur tout son périmètre facilitant l'échange de chaleur vers l'extérieur. Lors des journées nuageuses, la température intérieure et extérieure ne diffèrent pas. C'est pourquoi, dans ce cas-ci les températures maximales moyennes sont estimées à 34° C en avril et à $34,6^{\circ}$ C en mai. Les températures minimales ne changent pas. Par conséquent les températures moyennes en avril et en mai sous serres sont respectivement de $22,7^{\circ}$ C et de $24,8^{\circ}$ C.

L'ETP sous serre devient alors :

$$L'ETP_{avril} = 0,013 * 30 * (525,71+50) * (\frac{22,7}{22,7+15}) = 135mm/mois$$
(6)

$$L'ETP_{mai} = 0,013 * 31 * (480,11+50) * (\frac{24,8}{24,8+15}) = 133mm/mois$$
⁽⁷⁾

En sachant qu'1 mm équivaut à $11/m^2$ et que la surface d'un pot équivaut à $314,2cm^2$, la quantité d'eau évaporée est de l'ordre 141 ml/jour pour le mois d'avril et de 140ml/jour pour le mois de mai. L'évapotranspiration est fonction de son couvert végétale et du stade de développement de ce dernier. Afin de prendre ces paramètres en compte, on utilise le coefficient cultural (Kc) qui, dans ce cas-ci, correspond au Kc du maïs destiné à l'alimentation humaine uniquement pour les stades de croissance initial et de développement. En effet, la croissance du maïs sous serre est de 40 jours. La durée du stade de croissance initial et de développement sont respectivement tous les deux de 20 jours [Allen, 1998]. Le coefficient cultural initial (Kc_{ini}) est de 0,3, correspondant à une ETP de 4 ml/jour, durant le stade de croissance initial. Le coefficient de développement (Kc_{dev}) évolue de 0,3 à 1,15, correspondant à une ETP atteignant la valeur de 160 ml/jour à la fin du stade de développement [Allen, 1998]. Cependant, comme l'apport d'eau se fait à une fréquence de tous les deux voire tous les jours, l'évaporation au niveau de la surface du sol est importante et le Kc_{ini} l'est également. C'est pourquoi, le papier n°56 propose une formule de réajustement du coefficient cultural du stade initial dont l'équation est :

$$K_{cini} = K_{cini}(Fig58) + \frac{(I-10)}{(40-10)} * (K_{cini}(Fig59) - K_{cini}(Fig58))$$
(8)

Où Kc_{ini} de la Figure 58 est la valeur de Kc trouvé sur le graphique de la Figure 58. Et où Kc_{ini} de la Figure 59 est la valeur de Kc trouvée sur le graphique de la figure 59. L'évapotranspiration de référence a été estimée à 4,5 mm/jour ce qui est vérifié dans la littérature où cette dernière se situe entre 3 et 5 mm/jour pour des climats subtropicaux dont la température moyenne journalière se situe dans les environs de 20° [Allen, 1998]. Enfin, I représente la profondeur moyenne d'infiltration.



Figure 58 – Kc_{ini} moyen en relation avec le niveau de ETo et l'intervalle entre les irrigations et / ou les pluies significatives pendant la phase de croissance initiale pour tous les types de sol lorsque les événements de mouillage sont légers à moyens (3-10 mm par événement) [Allen, 1998]



Figure 59 – Kc_{ini} moyen par rapport au niveau de ETo et à l'intervalle entre les irrigations supérieures ou égales à 40 mm par mouillage, pendant la phase de croissance initiale pour les sols à texture moyenne et fine [Allen, 1998]

En simulant plusieurs données de profondeur d'infiltration (10 à 70 mm), le Kc initial se trouve entre 0,85 et 1,15. Il a été décider de prendre la valeur moyenne afin d'assurer de l'eau en suffisance pour le plant de maïs, c'est-à-dire un Kc_{ini} égal à 1. Un Kc évoluant de 1 à 1,15 est considéré pour le stade de développement ce qui modifie l'apport en eau durant ce stade. Afin de respecter une rétention en eau entre 60 à 80% de la capacité au champ du sol pour chacun des sols, un total de 960 ml doit être apporté dans un premier temps à chaque pot. Cependant, après un jour ensoleillé au mois d'avril, 141ml d'eau s'est évaporé et à ce stade, la rétention en eau du sol ayant reçu un apport de sépiolite est à 60% de la capacité au champs. C'est pourquoi un apport de 140 ml sera ajouté à chaque pot tous les jours durant le stade initial (20 premiers jours). Lors de la phase de développement se déroulant fin avril jusque mi mai, 150ml/jour seront versés lors des 10 premiers jours (Kc_{dev} = 1,0825) et 160ml/jour les 10 derniers jours (Kc_{dev} = 1,15).

A.2 Annexe 2 : Minéralisation des végétaux

1) Minéralisation

22 échantillons de végétaux + matériel de référence interne (feuilles de chênes, 2001/125) + Blanco

- o <u>Jour 1 PM :</u>
 - a) Prélever et peser <u>2 g</u> de végétaux séchés et broyés de façon homogène (entre 1.9995 et 2.0004 g)
 - b) Introduire la quantité pesée dans un bécher de 150 ml forme basse (réservé à cet effet)
 - c) Allumer la hotte (labo 52-0-26, n°4) et le mouvement d'eau
 - d) Ajouter <u>30 ml d'un mélange</u> d'acides 50/50, acide nitrique (65%) et acide perchlorique (70%) et déposer les béchers sur la plaque chauffante *sans chauffer*
 - e) Agiter *légèrement* le bécher pour que l'échantillon s'imprègne du mélange d'acide de façon homogène
 - f) Eteindre la hotte une fois la réaction à froid stabilisée
 - g) Repos durant 16h
- o <u>Jour 2 AM :</u>
 - a) Allumer la hotte, le mouvement d'eau et la plaque chauffante sur la position 4-5
 - b) La réaction commence, le mélange est porté à ébullition et des vapeurs rouge-orange apparaissent. Quand celles-ci diminuent légèrement, <u>augmenter progressivement la température</u> en passant de la position 4-5 à 9,5
 - c) Dès que le résidu (blanc ou violacé) est visible (vapeurs d'acides quasiment inexistantes), il faut devenir vigilant
 - d) Quand le résidu est totalement déshydraté, ajouter *doucement* <u>5 ml d'acide chlorhydrique</u> (10%) qui servent à dissoudre et reprendre le résidu avant son transvasement
 - e) Laisser sur la plaque jusqu'à dissolution (souvent partielle) du résidu, ensuite retirer le bécher
 - f) Quand le mélange HCl et résidu est refroidi : récupérer l'échantillon par <u>transvasement quantitatif</u> à l'aide d'eau distillée dans une <u>fiole de 25 ml</u>. Finaliser en portant au trait à H₂O distillée et agiter bien la fiole pour que le résidu soit mis suspension
 - g) Filtrer l'échantillon avec un filtre 602 H^{1/2}, récupérer le filtrat dans un récipient de 50ml

2) Dosage des éléments au spectroAA

- Standard « 0 » (dans une fiole de 100ml) : Introduire 20 ml de HCl 10%, porter au trait à H2O dist
- Echelles (dans des fioles de 25ml) :
 - Cadmium : 0 0.1 0.4 0.8
 - Cuivre : 0 0.25 0.5 1 2
 - Plomb : 0 2.5 5 10 (!! longueur d'onde : 217 !!)
 - Zinc : 0 0.1 0.25 0.5

! Pour tous les standards : ajouter 5ml HCl 10% et porter au trait avec H_2O dist !

3) Passage des mg/l au mg/kg (ppm) :

Multiplier la valeur obtenue en mg/l par 12.5 (car 2g/25ml) et par le facteur de dilution (si besoin est).

Gembloux Agro-Bio Tech	DOSAGE DES ELEMENTS SOLUBLES AU	Page 1 / 1
Université de Liège	CACL ₂ 0,01M	Date : 02/12/2016
Document de travail		

Protocole de l'extraction

A l'aide de cette expérience, on mesure les éléments solubles du sol.

Extraction

Pour cela, 5 g de sol séché et broyé à 2 mm sont pesés et introduits dans des tubes à centrifuger.

Y sont ajoutés 50 ml d'une solution de CaCl₂ 0.01M. Ensuite les tubes sont introduits dans le culbuteur pendant 2 h. Chaque échantillon est ensuite filtré (filtre 595 ½) et conditionné dans un récipient de 50 ml.

Les mesures effectuées sur les échantillons doivent être réalisées dans les 24 h car les échantillons se dégradent rapidement.

Si on souhaite réaliser le dosage après 24h, il faut acidifier la solution avec une goutte d'acide nitrique.

A.4 Annexe 4 : Carences

Au cours de l'expérience, des taches violettes sont apparues sur les feuilles de certains plants (Figure 60a). Il s'agit d'un symptôme lié à une carence en phosphore [Pierre Deblon, communication interne, 25 avril 2018]. Un apport foliaire de KH_2PO_4 à 0,2 % a été appliqué sur la totalité des maïs.

Une deuxième et troisième application ont été effectuées, respectivement 5 jours et 7 jours après le premier apport de l'engrais foliaire. La Figure 60b montre l'état des maïs au moment de la récolte où le symptôme d'une carence en phosphore n'est plus observé.



Figure 60 – Gauche : Carence en phosphore démontrée par les taches violettes ; Droite : Maïs sain

Une carence en azote est apparue pour la plupart des maïs début mai. Pour contrer cette carence, de l'urée a été appliquée à raison de 2,5 g d'urée dans 20 ml d'eau par plant.

Les carences sont dues au fait que l'engrais appliqué ne se soit pas dissous à cause de la forte ETP.

A.5 Annexe 5 : Calendrier expérimental

Date	Actions	Observations
24/03	les traitements de sépiolites et de chaux ont été	/
	apportés aux sols. La matière organique n'est	
	toujours pas disponible à cette date-là. De plus,	
	900 ml d'eau ont été versés ce qui assure une	
	teneur en eau de 30% facilitant l'équilibre entre	
	le sol et le traitement. Les témoins ont également	
	été effectués ce jour-là.	
26/03	600 ml d'eau ont été ajoutés à chacun des pots	28 ° C à 17 :30. En deux jours enso-
	dont le sol avait déjà bien séché.	leillés, le sol s'était déjà bien "retiré"
		et laissait percevoir plusieurs milli-
		mètres entre le bord du pot et le sol.
27/03	les deux traitements de la matière organique	Température à 13 :30 : 20° C.
	ont été mélangés au trois types de sol. Pour	
	ce qui est des sols déjà préparés, l'ajout d'eau	
	n'a pas été nécessaire puisqu'il y faisait un	
	temps pluvieux. Afin d'éviter un éventuel les-	
	sivage des traitements par une percolation im-	
	portante, l'ajout d'eau s'est faite principalement	
	par le bas. Pour ce faire, des sous-pots ont été	
	placés.	
29/03	250 ml d'eau ont été apportés par le bas et 100	$15:00 => 34^{\circ} C$
	ml par le haut afin d'humidifier la partie supé-	
	rieure du sol.	
31/03	300 ml ont été ajoutés par le bas et 100 ml par	A ce jour, des jeunes pousses sont
	le haut.	visibles dans certains pots. Tempé-
		rature de 24° C à 16h.
02/04	$300~\mathrm{ml}$ ont été versés par le bas, et 100 ml par	/
	le haut.	
03/04	150 ml ont été versés par le haut afin d'assurer	17 :00 il y faisait 30° C
	une humidité suffisante aux graines.	

04/04	Cela fait 10 jours que le sol et le traitements	15h 34°C
	sont en rééquilibrage. Du coup, trois graines sont	
	plantées par pot à une profondeur de 2,5cm afin	
	qu'elles germent plus vite. Le sol a été mélangé	
	sur les 4 premiers centimètres pour faciliter la	
	poussée des semis. De plus, le sol a été ferti-	
	lisé via l'apport de 3,1 grammes de fertilisant	
	15% N $15%$ P et $15%$ K. En effet, 1000 kilo-	
	grammes sont apportés pour 1 hectare, sachant	
	que la surface de mes pots est de $314,2\text{cm}^3$, il a	
	fallu apporté 3,1 grammes/pot.	
05/04	ajout de 100 ml $+$ 300ml par le dessus.	19 :00 21°C
06/04	/	sol suffisamment humide pour per-
		mettre le semis du lendemain (MO)
07/04	Cela fait 10 jours que le sol et la matière orga-	Journée nuageuse et froide. 13°C à
	nique sont en rééquilibrage. Par conséquent, 3	16 :00
	graines par pot ont été semées à 2,5 cm de pro-	
	fondeur en suivant la même méthodologie faite	
	précédemment. 3,1 g de fertilisant ont été appor-	
	tés pour chacun des pots. Ajout de 40 ml par le	
	dessus et 100 ml par le dessous pour chacun des	
	sols afin d'assurer une humidité suffisante pour	
	les graines.	
08/04	Ajout de 140 ml d'eau/pot.	T° C : 26° C à 17 :30
09/04	ajout de 140ml. 40 ml par le dessus et 100 ml	193°C à 17 :30
	par le dessous	
10/04	ajout de 140 ml par le dessus afin d'assurer une	24°C à 17 :00
	humidité suffisante aux semis.	
11/04	ajout de 140 ml par le dessus afin d'assurer une	Premières pousses sont visibles 20°C
	humidité suffisante aux semis.	à 17 :30
12/04	ajout de 140 ml par le dessus.	maïs presque présent dans chaque
		pot. 243°C 17 :30
13/04	Ajout de 140 ml d'eau/pot.	26°C à 17 :30
14/04	ajout de 140 ml par le dessus.	20° C à 18 :30
16/04	ajout de 280 ml par le dessous de chaque pot	condition météorologique : journée
		nuageuse : 15° C à 10h du matin.

17/04	140 ml d'eau ont été ajoutés par le dessus.	18 :15 : 19° C.
18/04	ajout de 140ml par au dessus.	24° C à 17 :30
19/04	apport de 140ml par le bas	surface du sol était tjs humide : mé-
		téo nuageuse et orageuse.
20/04	Sélection des maïs (10 jours après qu'ils aient	Condition météorologique assez
	commencés à sortir de terre) : 1/pot en effet, le	nuageuse. 21° C à 18 :00
	choix de n'avoir qu'un seul maïs/pot se base sur	
	le fait que les maïs vivent très mal la compéti-	
	tion. La sélection s'est faite sur base du plus grd	
	nombre de feuille et de la taille. L'individu sélec-	
	tionné possédait le plus grd nombre de feuilles	
	ou si le nombre de feuilles était égale, le plus	
	grand était sélectionné. Ajout de 140 ml par le	
	bas.	
21/04	140 ml par le bas	21° C à 19h.
23/04	280 ml par le bas	31° C à 18h.
24/04	280 par le haut $=>$ dissolution de l'engrais	32° C à 18 :15.
26/04	140 ml par le dessus afin de dissoudre l'engrais	B1 : certains maïs poussant dans
		le sol ssep ne semblent pas être en
		bonne santé. (mauves et ne gran-
		dissent pas) 24° C à 17 :45.
27/04	Aspersion du $\rm KH_2PO_4$ sur feuilles de maïs	Les plants de maïs présentent des
	comme l'a conseillé Zu Yanqun. Ajout de 140	taches violettes résultant d'une ca-
	ml par le dessus.	rence en phosphate pour majori-
		tairement les sols de type SED et
		SSEP. En effet, l'engrais appliqué en
		début d'expérience ne peut ne pas
		être complètement dissous $=$ ap-
		port d'eau par le bas et ETP assez
		importante. 19° C à 16 :00.
28/04	/	Temps pluvieux toute la journée et
		relativement froid toute la journée
		(17° C).

29/04	Apport de 150 ml par le dessus et mélange de	17 :00 24° C.
	la couche surperficielle du sol afin d'enfouir l'en-	
	grais non dissous dans les premiers centimètres	
	du sol.	
30/04	Ajout de 140 ml par le dessus.	Les tâches violettes sont toujours
		présentes et ne semblent pas s'être
		atténuées. 17 :00 26° C.
02/05	Un deuxième apport de $\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4~(0.2\%)$ au ni-	l'application s'est faite le matin et
	veau des feuilles. Ajout de 150ml d'eau par le	la température était de 19° C. Peu
	dessus.	de temps après l'application, le ciel
		s'est découvert faisant grimper la
		température dans le serre et évapo-
		rant le phosphate. Cette application
		peut être considérée comme inutile.
		23° C à 10 :00.
03/05	Apport de 150 ml d'eau par le dessus.	18 :15 24° C.
04/05	Ajout de 150 ml par le bas et apport de $\rm KH_2PO_4$	18 :30 22° C. Nette différence des
	(0.2%) pour les plantes t js en carences.	individus qui étaient en carences.
		Certains le sont tjs mais dans une
		moindre mesure. Différence de taille
		comme si les individus repartait en
		croissance.
05/05	Ajout de 160 ml par le bas. Prise des mensura-	23° C à 18 :00.
	tions des maïs	
06/05	Ajout de 160 ml par le haut	27 ° C à 17 :50.
07/05	Ajout de 160 ml par le bas	30° C à 18 :00.
08/05	160 ml par le bas	25° C à 18 :00. La plupart des maïs
		montrent des symptômes de carence
		en azote. Certains plus que d'autres.
09/05	160ml par le bas.	26° C à 18 :20.
10/05	Ajout de 60 ml d'eau par le dessus. Ensuite ajout	25° C à 19 :40.
	de 2.5 g d'urée dans 20 ml d'eau par plant re-	
	prenant les symptômes d'une carence en azote	
	comme me l'a conseillé Zu Yanqun. Et enfin	
	ajout de 60 ml d'eau par le dessus.	
11/05	Ajout de 160 ml par le dessus.	21° C à 18 :30.
12/05	Ajout de 160 ml par le dessus.	21° C à 17 :40.
--	---	----------------------------
13/05	Mesure des plants et observations. Ajout de 160	/.
	ml par le dessus.	
14/05	Cela fait 40 jours de croissance : Récolte des 45	23° C à 19 :30.
	plants : enlever la terre le plus délicatement pos-	
	sible afin de garder les racines intactes au maxi-	
	mum. Ensuite les plants ont été brossés, nettoyés	
	avec du détergent de cuisine à 0.01% et rincés	
	à l'eau claire et à l'eau distillée et ce en respec-	
	tant un très court temps de moins de 15 secondes	
	pour chacun des bains. Ensuite les feuilles et les	
	tiges ont été découpées et mises dans des enve-	
	loppes. Ils ont été mis sécher à 80° C dans une	
	étuve. Ajout de 160 ml d'eau par le dessus pour	
	les plants dont le sol a reçu de la MO.	
15/05	Arrosage de 160 ml par le dessous.	/
16/05	Arrosage de 16 0ml par le dessous.	/
	Colo fait 40 jours de argiggaras , Décolta des 18	
17/05	Cela lait 40 jours de croissance : Récorte des 18	/
17/05	plants restants. Les différentes étapes réalisées 3	/
17/05	plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière	/
17/05	ceia lan 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants	/
17/05 23/05	 ceia fait 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids 	/
17/05 23/05	 ceia fait 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. 	/
17/05 23/05 24/05	 Cela lant 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. Broyage des racines des maïs et récolte du sol. 	/ / /
17/05 23/05 24/05 28/05	 Cela lant 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. Broyage des racines des maïs et récolte du sol. Echantillons de sol mis à l'étuve 	/ / / /
17/05 23/05 24/05 28/05 29/05	 Cela lant 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. Broyage des racines des maïs et récolte du sol. Echantillons de sol mis à l'étuve Sol retourné afin de le sécher plus rapidement. 	/ / / / /
17/05 23/05 24/05 28/05 29/05	 Cela lant 40 jours de croissance : Réconce des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. Broyage des racines des maïs et récolte du sol. Echantillons de sol mis à l'étuve Sol retourné afin de le sécher plus rapidement. Découpage de certains plants de maïs en mor- 	/ / / / /
17/05 23/05 24/05 28/05 29/05	 Ceia fait 40 jours de croissance : Récorte des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. Broyage des racines des maïs et récolte du sol. Echantillons de sol mis à l'étuve Sol retourné afin de le sécher plus rapidement. Découpage de certains plants de maïs en morceau de 1cm². 	/ / / / /
17/05 23/05 24/05 28/05 29/05 30/05	 Cela lan 40 jours de croissance : Récorte des 18 plants restants. Les différentes étapes réalisées 3 jours avant ont été réalisées de la même manière pour les 18 plants restants Broyage des racines des maïs. Mesure du poids sec. Broyage des racines des maïs et récolte du sol. Echantillons de sol mis à l'étuve Sol retourné afin de le sécher plus rapidement. Découpage des plants de maïs en morceau de 1cm². Découpage des plants de maïs en morceau de 	/ / / / / /

A.6 Annexe 6 - Résultats des teneurs en ETM de la zone d'étude

Profils	Pb_dispo	Pb_tot	Cu_dispo	Cu_tot	Zn_dispo	Zn_tot	Cd_dispo	Cd_tot
1 surface	998	1193	10	13	107	2610	5,37	35,33
1 prof	763	1449	9	14	137	2424	5,75	30,32
2 surface	653	1033	12	11	212	2632	9,38	37,24
2 prof	414	739	12	13	69	2247	4,70	20,42
3 surface	225	300	5	8	111	403	2,26	6,43
3 prof	10	28	2	6	5	213	0,96	3,96
4 surface	39	83	9	19	73	354	1,33	3,50
4 prof	16	41	11	27	13	364	0,25	1,29
5	35	61	5	11	4	88	0,21	1,44
6 surf	25	75	3	19	0	323	0,00	0,78
6 prof	28	70	10	22	1	274	0,00	0,62
8 surface	62	188	10	25	12	526	1,04	3,88
9 surface	20	46	12	20	10	94	0,27	1,30
12 surface	207	241	7	17	245	685	5,75	23,09
12 prof	1	20	5	16	4	32	0,00	0,46
13 surface	287	230	5	11	245	883	5,66	20,76
13 prof	5	15	3	15	2	41	0,00	0,39
14 surface	111	307	14	16	17	902	4,42	16,58
14 prof	7	17	5	14	3	71	0,03	0,41
15 surface	34	51	4	8	54	98	0,44	1,35
15 prof	1	5	4	7	11	60	0,00	0,12
16 surface	110	152	5	11	151	229	2,31	5,36
16 prof	3	19	3	6	7	39	0,00	0,25
17 surface	51	58	4	12	97	121	1,18	3,26
17 prof	0	20	3	13	0	37	0,04	0,24
18 3 m	0	0	5	11	1	28	0,00	0,15
18 3,5m	2	0	7	14	0	15	0,00	0,00
18 4m	6	0	9	12	0	24	0,00	0,05
18 4,5m	0	14	4	12	0	30	0,00	0,26
19 4,8	12	52	10	23	4	32	0,00	0,34
19 5	0	15	4	11	0	20	0,00	0,02
20 surface	55	104	12	20	96	231	1,47	3,51
20 prof	1	0	5	10	1	21	0,00	0,00
21 surface	19	49	5	14	14	85	0,23	0,41
21 prof	6	17	6	15	1	41	0,00	0,26
22 RM	1	0	4	11	1	46	0,00	0,42
23 surface	28	47	5	13	13	80	0,38	1,53
23 prof	0	16	3	14	0	21	0,00	0,85
24 surface	33	67	5	15	14	85	0,28	1,13
24 prof	2	0	4	18	0	29	0,00	0,44
25 surface	27	47	10	17	14	122	0,88	2,27
25 prof	11	23	12	15	2	39	0,00	0,60

A.7 Annexe 7 : Distribution des ETM dans les toposéquences









Figure 62 – Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de subsurface dans la toposéquence de la zone 3

Distance (m)

C

Zn dispo Zn totaux Cu dispo Cu totaux Pb dispo Pb totaux Cd dispo Cd totaux s : horizon de surface p : horizon profond



Figure 63 – Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de subsurface dans la toposéquence de la zone 4







Figure 64 – Distribution des teneurs disponibles et totales en ETM des horizons de surface et de subsurface dans la toposéquence de la zone 5

A.8 Annexe 8 : Résultats bruts des analyses liées à l'objectif 2

B1	Nom_GP	Phosphore (mg/100g)	Potassium (mg/100g)	Magnésium (mg/100g)	Calcium (mg/100g)	pH (KCl)	COT (g/100g)	CEC (cmolc/kg)	Taux argile (NIR) %	Nt (g/kg)
sed sep1	GC 21 213	15,9	13,4	20,8	379,0	6,8	3,1	14,1	15,5	2,6
sed sep2	GC 21 216	18,9	17,1	28,6	390,0	6,7	3,0	13,9	15,5	2,7
sed l1	GC 21 211	18,0	17,5	16,3	463,0	6,9	3,2	15,8	18,8	2,7
sed I2	GC 21 229	14,7	13,4	15,4	483,0	7,1	3,1	12,2	16,6	2,6
sed om1	GC 21 233	17,3	24,3	18,5	417,0	6,6	3,3	15,0	16,2	2,7
sed om2	GC 21 214	18,9	34,5	20,7	413,0	6,5	2,9	12,5	16,2	2,9
sed ck	GC 21 215	14,2	14,7	16,3	403,0	6,6	3,3	13,7	15,4	2,6
soil sep1	GC 21 232	6,5	32,7	40,2	284,0	5,2	4,7	17,8		4,1
soil sep2	GC 21 226	6,9	25,5	45,2	284,0	5,4	4,6	17,7		4,0
soil 1	GC 21 224	7,9	27,9	27,3	338,0	5,5	4,8	18,4		4,1
soil 12	GC 21 223	8,1	28,3	27,1	375,0	5,7	4,7	11,1		2,7
soil Om1	GC 21 220	6,2	35,6	30,2	296,0	5,0	4,7	18,0		4,2
soil om2	GC 21 221	7,4	40,6	30,3	296,0	5,1	4,9	18,6		4,4
soil ck	GC 21 222	5,5	27,0	25,8	266,0	5,0	3,9	18,1		4,1
ssep sep1	GC 21 227	6,1	20,3	52,7	304,0	5,8	4,0	16,2		3,7
ssep sep2	GC 21 218	6,7	20,6	63,7	321,0	6,0	3,6	15,0		3,8
ssep l1	GC 21 212	7,3	20,9	42,4	346,0	6,1	4,0	16,2		3,8
ssep l2	GC 21 210	8,1	25,3	45,3	405,0	6,4	2,0	10,6		3,8
ssep om1	GC 21 219	7,6	31,5	57,7	346,0	5,5	4,0	16,1		4,0
ssep om2	GC 21 225	7,1	32,1	54,5	329,0	5,6	4,3	16,8		4,1
ssep ck	GC 21 217	6,0	24,2	48,8	313,0	5,7	4,2	16,5		3,9
D 2	Nom CD	Phosphore	Potassium	Magnésium	Calcium		СОТ	CEC	Taux argile	Nt
DZ	Nom_GP	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	рп (ксі)	(g/100g)	(cmolc/kg)	(NIR) %	(g/kg)
sed sep1	GC 21 249	19,6	12,8	22,3	396,0	6,6	3,4	15,3	16,4	2,5
sed sep2	GC 21 237	18,4	16,0	29,4	390,0	6,7	3,2	14,4	15,2	2,6
sed l1	GC 21 236	18,0	14,6	15,2	439,0	6,9	3,1	14,8	16,9	2,1
sed I2	GC 21 248	17,2	15,0	16,8	520,0	7,1	3,5	16,3	18,1	2,6
sed om1	GC 21 251	15,1	18,9	20,1	420,0	6,3	3,0	15,4	19,3	2,7
sed om2	GC 21 239	15,3	23,5	19,2	408,0	6,4	3,3	11,6	15,6	2,7
sed ck	GC 21 242	15,2	16,7	16,2	399,0	6,8	3,2	11,7	14,9	2,9
soil sep1	GC 21 235	6,9	26,2	36,3	281,0	5,3	4,6	17,6		4,0
soil sep2	GC 21 252	8,6	24,7	49,3	296,0	5,5	4,5	17,3		3,9
soil 1	GC 21 253	7,4	23,8	27,0	322,0	5,4	4,8	18,2		4,0
soil l2	GC 21 246	9,6	28,7	26,4	362,0	5,8	4,7	11,1		4,0
soil Om1	GC 21 238	6,1	28,5	27,4	282,0	5,1	4,8	18,3		4,1
soil om2	GC 21 234	6,5	32,2	28,0	288,0	5,1	4,9	18,6		4,1
soil ck	GC 21 254	6,5	24,2	28,7	283,0	4,6	4,8	18,4		3,7
ssep sep1	GC 21 240	7,1	22,7	57,2	321,0	5,9	4,0	16,1		3,8
ssep sep2	GC 21 241	8,5	26,2	71,0	330,0	6,0	4,1	16,5		3,9
ssep l1	GC 21 245	7,2	20,5	43,7	339,0	6,1	4,0	16,2		3,8
ssep l2	GC 21 250	7,6	22,7	47,5	411,0	6,3	4,0	15,9		3,7
ssep om1	GC 21 247	6,4	24,9	50,8	314,0	5,5	4,0	16,0		3,9
ssep om2	GC 21 244	8,7	45,9	68,3	378,0	5,2	4,7	10,3		4,2
ssep ck	GC 21 243	5,2	21,7	46,1	299,0	5,7	4,0	16,0		3,8
								070		
B3	Nom_GP	Phosphore	Potassium	Magnésium	Calcium	pH (KCl)	COT (g/100g)	CEC (cmolc/kg)	Taux argile	Nt (a/ka)
sed sen1	GC 21 257	17.5	(ing/100g) 16.3	(iiig/100g) 23.7	(111g/ 100g) 408.0	6.6	(g, 100g) 3.2	16.1	19.7	(y/\\y) 2.5
sed sen?	GC 21 270	16.1	11.1	28.0	399.0	7.0	3.2	14.7	16.2	2.7
sed I1	GC 21 255	17 3	17.8	17.6	468.0	6.8	3.2	15.9	19.6	27
sed 12	GC 21 267	16.6	12.7	17.0	502.0	7.2	3,2	13.9	19.6	2.8
sed om1	GC 21 260	12.8	16 3	19 3	474 N	65	33	15.4	17 3	2.8
300 0m1	2021200	,-	-0,0		,0	0,0	3,3		-,,0	-,5

sed om2	GC 21 258	15,0	21,4	19,9	399,0	6,4	3,0	14,8	18,1	2,8
sed ck	GC 21 264	14,1	14,8	17,5	418,0	6,7	3,1	14,9	17,7	2,7
soil sep1	GC 21 259	7,1	26,9	39,7	289,0	5,3	4,6	17,7		4,0
soil sep2	GC 21 269	7,1	27,9	51,0	296,0	5,4	4,5	17,5		4,0
soil l1	GC 21 256	7,4	25,8	27,5	326,0	5,4	4,7	18,0		3,9
soil l2	GC 21 271	9,4	30,8	28,5	379,0	5,6	4,7	18,0		3,9
soil Om1	GC 21 262	6,7	28,4	28,5	295,0	5,1	5,0	18,8		4,0
soil om2	GC 21 273	8,5	35,0	30,9	306,0	5,0	5,0	18,7		4,2
soil ck	GC 21 272	6,8	26,5	28,8	285,0	4,9	4,8	18,2		4,1
ssep sep1	GC 21 274	7,1	21,0	53,2	312,0	6,2	3,9	15,8		4,0
ssep sep2	GC 21 261	6,7	22,6	71,3	328,0	5,8	4,0	16,1		3,7
ssep l1	GC 21 266	6,8	22,6	50,6	374,0	5,8	3,9	15,8		3,8
ssep l2	GC 21 265	7,3	23,4	49,5	413,0	6,2	4,0	9,6		3,8
ssep om1	GC 21 263	7,4	27,3	54,8	330,0	5,4	4,1	16,4		3,9
ssep om2	GC 21 275	6,9	29,7	56,5	336,0	5,5	4,2	16,6		3,6
ssep ck	GC 21 268	5,9	20,5	50,4	313,0	5,2	4,0	9,7		3,5

Teneur Eau (%)	Rapport C/N	Rapport K/Mg	Rapport Ca/Mg	Cadmium_di spo	Cuivre_d ispo	Zinc_dis po	Plomb_d ispo	Cadmium_ échan	Cuivre_é chan	Plomb_ échan	Zinc_é chan	Cd_tot	Cu_tot
1,3	12,0	0,6	18,3	20,3	5,9	809,3	857,9	0,7	0,0	-0,1	16,0	44,7	16,6
1,3	11,0	0,6	13,6	21,8	5,8	862,2	891,5	0,9	0,0	-0,2	29,2	44,7	16,6
1,4	12,0	1,1	28,4	20,4	5,9	910,9	893,0	0,4	0,0	-0,1	13,0	44,7	16,6
1,4	12,0	0,9	31,3	19,2	6,1	795,6	959,8	0,2	0,0	-0,2	5,0	44,7	16,6
1,5	12,0	1,3	22,5	20,5	5,6	973,0	871,4	0,8	0,1	-0,1	31,3	44,7	16,6
1,3	10,0	1,7	19,9	20,7	5,3	969,4	861,8	1,3	0,0	0,1	19,2	44,7	16,6
1,5	13,0	0,9	24,8	20,6	5,7	989,5	896 <i>,</i> 0	0,7	0,1	-0,2	34,1	44,7	16,6
2,2	11,0	0,8	7,1	1,6	1,3	33,4	18,0	0,1	0,0	-0,2	1,8	6,1	12,4
2,2	12,0	0,6	6,3	1,5	1,4	21,8	17,2	0,1	0,0	-0,1	0,7	6,1	12,4
2,0	12,0	1,0	12,4	1,5	1,4	25,3	17,8	0,1	0,0	0,4	0,7	6,1	12,4
2,1	17,0	1,0	13,8	1,5	1,5	32,9	17,8	0,1	0,1	0,0	0,3	6,1	12,4
2,0	11,0	1,2	9,8	1,5	1,3	41,1	19,2	0,2	0,0	-0,1	2,9	6,1	12,4
2,1	11,0	1,3	9,8	1,5	1,3	30,7	19,0	0,1	-0,1	-0,1	2,0	6,1	12,4
2,2	9,0	1,0	10,3	1,5	1,3	33,5	18,2	0,2	-0,1	-0,1	8,0	6,1	12,4
2,2	11,0	0,4	5,8	1,4	1,6	22,6	21,2	0,0	-0,1	0,1	0,1	2,0	12,2
2,0	10,0	0,3	5,0	1,5	1,8	20,6	23,0		0,0	-0,2	0,0	2,0	12,2
2,1	11,0	0,5	8,1	1,5	1,8	23,0	23,8		0,1	-0,1	0,0	2,0	12,2
2,2	5,0	0,6	8,9	1,4	1,8	21,5	23,1	0,0	0,0	0,1	0,0	2,0	12,2
2,0	10,0	0,5	6,0	1,5	1,5	26,7	22,5	0,1	0,0	-0,3	0,3	2,0	12,2
2,3	11,0	0,6	6,0	1,4	1,5	22,1	21,0	0,1	0,0	0,0	0,3	2,0	12,2
2,0	11,0	0,5	6,4	1,5	1,5	24,0	32,5	0,1	0,0	-0,3	0,2	2,0	12,2
Teneur	Rapport	Rapport	Rapport	Cadmium_di	Cuivre_d	Zinc_dis	Plomb_d	Cadmium_	Cuivre_é	Plomb_	Zinc_é	Cd tot	Cu tot
Eau (%)	C/N	K/Mg	Ca/Mg	spo	ispo	ро	ispo	échan	chan	échan	chan	cu_tot	cu_tot
1,4	14,0	0,6	17,8	22,4	6,0	894,1	767,6	0,9	0,1	0,1	23,6	43,7	16,2
1,4	12,0	0,5	13,3	22,0	5,8	863,5	818,2	0,9	0,0	-0,2	19,8	43,7	16,2
1,3	15,0	1,0	28,9	20,6	6,0	804,3	809,2	0,6	0,1	-0,2	12,3	43,7	16,2
1,4	13,0	0,9	31,0	20,0	6,2	869,9	800,3	0,2	0,0	0,0	5,7	43,7	16,2
1,6	11,0	0,9	20,9	21,0	5,9	1097,4	796,2	1,1	0,1	0,1	47,8	43,7	16,2
1,5	12,0	1,2	21,3	20,5	5,5	938,6	818,0	1,1	0,0	0,3	43,2	43,7	16,2
1,4	11,0	1,0	24,7	20,0	5,5	896,0	839,7	0,4	0,1	0,1	17,9	43,7	16,2
2,2	11,0	0,7	7,8	1,4	1,4	35,6	19,6	0,1	0,0	-0,4	1,5	2,2	11,8
2,6	11,0	0,5	6,0	1,4	1,5	30,1	19,6	0,1	0,1	-0,1	0,6	2,2	11,8
2,5	12,0	0,9	11,9	1,4	1,4	30,6	18,6	0,1	0,1	0,0	0,9	2,2	11,8
2,1	12,0	1,1	13,7	1,5	1,5	23,3	17,3	0,1	0,1	0,0	0,2	2,2	11,8
2,2	12,0	1,0	10,3	1,5	1,2	34,2	18,3	0,1	0,0	0,3	2,4	2,2	11,8
2,2	12,0	1,1	10,3	1,6	1,3	37,9	19,1	0,1	0,1	0,0	2,5	2,2	11,8
2,5	13,0	0,8	9,8	1,6	1,4	41,9	19,8	0,2	0,1	-0,1	5,2	2,2	11,8
2,0	11,0	0,4	5,6	1,4	1,6	23,0	22,9	0,0	0,1	-0,1	0,1	1,9	12,2
2,2	11,0	0,4	4,7	1,4	1,6	22,8	22,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	1,9	12,2
2,0	11,0	0,5	7,7	1,4	1,6	17,9	21,4	0,0	0,1	0,0	0,0	1,9	12,2
2,5	11,0	0,5	8,7	1,3	1,9	20,7	23,7	0,0	0,1	0,0	-0,1	1,9	12,2
2,1	10,0	0,5	6,2	1,3	1,4	22,0	20,9	0,1	0,0	0,1	0,3	1,9	12,2
2,2	11,0	0,7	5,5	1,3	1,3	23,3	22,5	0,1	0,0	0,0	1,1	1,9	12,2
2,0	10,0	0,5	6,5	1,5	1,5	26,2	24,2	0,0	0,1	-0,2	0,2	1,9	12,2
Feneur	Rapport	Rapport	Rapport	Cadmium_di	Cuivre_d	Zinc_dis	Plomb_d	Cadmium_	Cuivre_é	Plomb_	Zinc_é	Cd_tot	Cu_tot
∟au (%) 1.6	L/N 13.0	r,∕ iVig 0.7	La/IVIg	spo 22.0	ispo 5 g	ро 1011 Ф	1500 788 3	echan 1 O	cnan 0 1	ecnan 0 1	cnan 31 9	15 2	16.7
1.6	12.0	0.4	1/ 2	19.8	5.9	1011,0 878 6	842 0	<u>+,0</u> 0 3	0,1	0.0	91,0 9 7	45,3 //5,2	16.7
1 7	12,0	1.0	14,2 26.6	19,0 20 5	5,5	91/ 2	042,0 916 0	0,5	0,1	0,0	3,2 14 0	4J,D 45 0	16.7
1.7	12,0	1,0 0 7	20,0 20 F	20,5 10.2	5,5 6 7	014,3 015 1	010,U	0,4	0,1	0,0	14,9 5 0	43,3 45.2	16.7
1 7	12.0	0,7	29,5	10.7	5.0	1021 2	1003,0	0.7	0,1	0,1	3,2 36 1	-1,5 15 2	16.7
±,/	12,0	0,0	~~,0	±3,1	د,د	1031,3	^{3/1,1}	0,7	0,1	0,1	JU,1	+5,5	10,7

1,6	11,0	1,1	20,0	20,1	5,8	1082,6	843,5	1,0	0,1	0,1	45,2	45,3	16,7
1,7	11,0	0,8	23,9	20,5	5,9	1128,3	973,1	0,5	0,1	0,0	23,1	45,3	16,7
2,5	12,0	0,7	7,3	1,4	1,3	29,1	19,5	0,1	0,1	0,0	1,4	2,2	11,6
2,5	11,0	0,5	5,8	1,6	1,5	30,7	18,0	0,1	0,0	-0,2	0,9	2,2	11,6
2,4	12,0	0,9	11,9	1,4	1,5	33,8	19,8	0,1	0,0	-0,2	1,1	2,2	11,6
2,5	12,0	1,1	13,3	1,4	1,5	32,6	20,0	0,1	0,0	-0,2	0,6	2,2	11,6
2,5	13,0	1,0	10,4	1,4	1,3	33,8	18,5	0,1	0,0	0,0	2,6	2,2	11,6
2,4	12,0	1,1	9,9	1,4	1,3	37,2	19,4	0,1	0,0	-0,2	2,3	2,2	11,6
2,4	12,0	0,9	9,9	1,6	1,3	35,9	18,6	0,1	0,0	-0,3	2,9	2,2	11,6
2,4	10,0	0,4	5,9	1,3	1,7	25,0	23,4	0,0	0,0	-0,4	-0,1	2,0	12,6
2,5	11,0	0,3	4,6	1,3	1,6	19,8	24,1	0,1	0,1	-0,1	0,1	2,0	12,6
2,5	10,0	0,4	7,4	1,3	1,7	20,0	22,6	0,0	0,0	-0,1	0,1	2,0	12,6
2,5	11,0	0,5	8,4	1,3	1,9	21,6	24,5	0,0	0,1	-0,1	0,0	2,0	12,6
2,5	11,0	0,5	6,0	1,3	1,6	21,0	23,6	0,1	0,0	0,0	0,4	2,0	12,6
2,5	12,0	0,5	5,9	1,4	1,5	21,7	23,7	0,1	0,0	-0,3	0,3	2,0	12,6
2,5	11,0	0,4	6,2	1,3	1,5	22,9	22,5	0,1	0,1	0,0	0,7	2,0	12,6

	-					
Zn_tot	Pb_tot	A (0-2µ)	LF (2-20µ)	LG (20-50µ)	L (LF+LG)	S %
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
3119,7	1093,2	14,0	16,6	21,6	38,3	47,8
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
474,3	150,7	31,1	25,9	15,9	41,8	27,1
142,8	58,7	33,1	30,5	15,2	45,7	21,2
142,8	58,7	33,1	30,5	15,2	45,7	21,2
142,8	58,7	33,1	30,5	15,2	45,7	21,2
142,8	58,7	33,1	30,5	15,2	45,7	21,2
142,8	58,7	33,1	30,5	15,2	45,7	21,2
, 142,8	58,7	33,1	30,5	15,2	45,7	21,2
, 142.8	58.7	33.1	30.5	15.2	45.7	21.2
7-	/	/	/ -	- /	-,	,
		A	LF	LG	L	s
Zn_tot	Pb_tot	(0-2µ)	(2-20µ)	(20-50µ)	(LF+LG)	%
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
2941,7	1059,9	14,5	17,0	21,4	38,4	47,0
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
170,3	55,7	32,2	24,7	16,3	41,0	26,8
142,8	58,3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
142,8	58,3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
142,8	58 <i>,</i> 3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
142,8	58,3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
142,8	58,3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
142,8	58,3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
142,8	58,3	29,8	28,1	17,0	45,1	25,2
Zn_tot	Pb_tot	A (0-2µ)	LF (2-20µ)	LG (20-50µ)	L (LF+LG)	S %
3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1
3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1
3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1
3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1
3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1

3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1
3017,7	1073,2	15,3	17,1	19,4	36,6	48,1
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
163,7	52,7	34,7	26,5	15,9	42,5	22,8
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3
149,2	59,0	33,4	30,3	14,0	44,3	22,3

A.9 Annexe 9 : Analyse de la variance à trois critères de classification

pH et teneur en MO :

Analysis of Variand	e				Analysis of Variance						
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	22,7442	11,3721	1182,54	0,000	sol	2	23,4828	11,7414	248,14	0,000
Traitements	6	4,0754	0,6792	72,69	0,000	Traitements	6	0,6146	0,1024	1,10	0,415
Bloc	2	0,0406	0,0203	*	*	Bloc sol*Traitements	12	0,4764	0,2382	4,90	0,226
sol*Traitements	12	0,4742	0,0395	1,81	0,105	sol*Bloc	4	0,1893	0,0473	0.52	0,724
sol*Bloc	4	0,0385	0,0096	0,44	0,779	Traitements*Bloc	12	1,1154	0,0930	1,01	0,467
Traitements*Bloc	12	0,1121	0,0093	0,43	0,937	Error	24	2,1994	0,0916		
Error	24	0,5254	0,0219			Total	62	29,9419			

Figure 65 – Gauche : pH; Droite : Teneur en MO

Plomb :

Analysis of Variance Analysis of Variance
 2
 0,01175
 0,005873

 Traitements
 6
 0,03429
 0.005714

 Bloc
 0
 0
 0
 DF Adj SS Adj MS F-Value P-Value Source Source DF Adj SS Adj MS F-Value P-Value
 sol
 2
 000111

 Traitements
 6
 64347

 Bloc
 2
 69601

 100054
 100054
 2 62013101 31006551 920,13 0,000 1,09 0,419 sol 0,103 10724 2,31 0,82 0,576 34801 1,04 0,435 0,511 0,78 Bloc sol*Traitements 12 121854 2,11 10154 0,058 sol*Traitements 12 0,09714 0,008095 1,67 0,137 sol*Bloc 4 134793 33698 7,00 0,001 sol*Bloc 4 0,02159 0,005397 1,11 0,373 Traitements*Bloc 12 55781 0,97 0,505 4648 Traitements*Bloc 12 0,08381 0,006984 1,44 0,214 24 115588 Error 4816 Error 24 0,11619 0,004841 Total 62 62575064 62 0,37651 Total

Figure 66 – Gauche : Teneurs disponibles en Pb; Droite : Teneurs solubles en Pb

Analysis of Variand	e					Analysis of Variance						
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	
sol	2	34527,8	17263,9	119,01	0,000	sol	2	213,181	106,590	155,35	0,000	
Traitements	6	484,8	80,8	2,68	0,068	Traitements	6	1,958	0,326	0,87	0,542	
Bloc	2	381,6	190,8	1,40	0,359	Bloc	2	1,358	0,679	1,10	0,445	
sol*Traitements	12	864,2	72,0	1,87	0,096	sol*Traitements	12	5,955	0,496	1,13	0,385	
sol*Bloc	4	581,5	145,4	3,77	0,017	sol*Bloc	4	2,745	0,686	1,56	0,218	
Traitements*Bloc	12	361,8	30,2	0,78	0,663	Traitements*Bloc	12	4,487	0,374	0,85	0,604	
Error	23	886,8	38,6			Error	24	10,566	0,440			
Total	61	38825,8				Total	62	240,248				

Figure 67 – Gauche : minéralomasse rac. en Pb; Droite : minéralomasse aér. en Pb

Analysis of Varianc	e				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	0,033246	0,016623	9,21	0,031
Traitements	6	0,008162	0,001360	0,63	0,704
Bloc	2	0,015825	0,007913	4,49	0,165
sol*Traitements	12	0,050500	0,004208	1,91	0,087
sol*Bloc	4	0,007217	0,001804	0,82	0,525
Traitements*Bloc	12	0,025878	0,002156	0,98	0,494
Error	23	0,050575	0,002199		
Total	61	0,196394			

Figure 68 – Facteur de bioconcentration en plomb

Cadmium :

Analysis of Varianc	e					Analysis of Varianc	e				
Source sol Traitements Bloc sol*Traitements sol*Bloc Traitements*Bloc Error	DF 2 6 2 12 4 12 24	Adj SS 5113,33 2,68 0,77 5,33 1,06 1,61 3,93	Adj MS 2556,66 0,45 0,39 0,44 0,26 0,13 0,16	F-Value 9684,01 3,33 1,65 2,71 1,61 0,82	P-Value 0,000 0,036 0,339 0,018 0,204 0,630	Source sol Traitements Bloc sol*Traitements sol*Bloc Traitements*Bloc Error	DF 2 6 2 12 4 12 24	Adj SS 4,82009 0,71523 0,03821 1,13086 0,05105 0,10731 0,25078	Adj MS 2,41004 0,11921 0,01911 0,09424 0,01276 0,00894 0,01045	F-Value 188,83 13,33 1,70 9,02 1,22 0,86	P-Value 0,000 0,345 0,000 0,328 0,598
Total	62	5128,72				Total	62	7,11354			

Figure 69 – Gauche : Teneurs disponibles en Cd;Droite : Teneurs solubles en Cd

Analysis of Variand		Analysis of Variance									
Source	DF	Adi SS	Adi MS	F-Value	P-Value	Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	1511,62	755,810	113,86	0,000	sol	2	141,90	70,949	16,37	0,012
Traitements	6	82,63	13,772	4,28	0,015	Traitements	6	36,74	6,123	4,69	0,011
Bloc	2	14,56	7,280	1,17	0,418	Bloc	2	11,84	5,922	1,37	0,356
sol*Traitements	12	153,35	12,779	3,53	0,005	sol*Traitements	12	31,10	2,592	1,96	0,078
sol*Bloc	4	26.59	6.647	1.84	0,156	sol*Bloc	4	17,34	4,335	3,27	0,028
Traitements*Bloc	12	38,62	3,218	0.89	0.569	Traitements*Bloc	12	15,68	1,307	0,99	0,489
Error	23	83,19	3,617	0,00	0,000	Error	24	31,80	1,325		
Total	61	1876,99	0,027			Total	62	286,39			



Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	39,6103	19,8052	81,19	0,001
Traitements	6	4,1545	0,6924	5,87	0,004
Bloc	2	0,1980	0,0990	0,48	0,667
sol*Traitements	12	3,1620	0,2635	1,71	0,130
sol*Bloc	4	0,9767	0,2442	1,58	0,212
Traitements*Bloc	12	1,4138	0,1178	0,76	0,679
Error	23	3,5476	0,1542		
Total	61	56,3023			

Т	1• .	71			1	1.	, ,•	-	· ·
н	loure		_	настешт	CI P	niocor	centration	en cac	imiiim
T.	iguit	1 1		racucur	uc	010001	100mm autom	ch cac	mum
	<u> </u>								

Cuivre :

Analysis of Variand	e					Analysis of Varianc	e				
Source sol Traitements Bloc sol*Traitements sol*Bloc Traitements*Bloc Error	DF 2 6 2 12 4 12 24	Adj SS 264,555 0,983 0,052 0,178 0,087 0,062 0,196	Adj MS 132,277 0,164 0,026 0,015 0,022 0,005 0,008	F-Value 6096,18 31,96 1,40 1,82 2,66 0,63	P-Value 0,000 0,000 0,378 0,103 0,058 0,799	Source sol Traitements Bloc sol*Traitements sol*Bloc Traitements*Bloc Error	DF 2 6 2 12 4 12 24	Adj SS 0,007013 0,010573 0,007195 0,018661 0,005425 0,007470 0,032859	Adj MS 0,003506 0,001762 0,003597 0,001555 0,001356 0,000622 0,001369	F-Value 2,59 2,83 5,90 1,14 0,99 0,45	P-Value 0,190 0,059 0,382 0,379 0,432 0,922
Total	62	266,112				Total	62	0,089196	.,		

Figure 72 – Gauche : Teneurs disponibles en Cu;Droite : Teneurs solubles en Cu

Analysis of Varianc	e					Analysis of Variance	e				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	54,917	27,4586	12,15	0,020	sol	2	135,290	67,6451	88,71	0,000
Traitements	6	3,616	0,6026	0,95	0,493	Traitements	6	16,269	2,7115	4,44	0,014
Bloc	2	0,478	0,2391	0,12	0,888	Bloc	2	0,402	0,2010	0,43	0,731
sol*Traitements	12	11,970	0,9975	1,03	0,455	sol*Traitements	12	17,043	1,4202	1,56	0,171
sol*Bloc	4	9,053	2,2632	2,34	0,085	sol*Bloc	4	3,050	0,7626	0,84	0,515
Traitements*Bloc	12	7,549	0,6291	0,65	0,778	Traitements*Bloc	12	7,331	0,6109	0,67	0,762
Error	23	22,243	0,9671			Error	24	21,855	0,9106		
Total	61	111,147				Total	62	201,241			

Figure 73 – Gauche : minéralomasse rac. en Cu ; Droite : minéralomasse a
ér. en Cu $\!\!\!$

Analysis of Variance

DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
2	561,738	280,869	292,21	0,000
6	17,617	2,936	4,22	0,016
2	0,252	0,126	0,23	0,830
12	16,224	1,352	1,22	0,326
4	3,843	0,961	0,87	0,497
12	8,325	0,694	0,63	0,797
23	25,409	1,105		
61	650,907			
	DF 2 6 2 12 4 12 23 61	DF Adj SS 2 561,738 6 17,617 2 0,252 12 16,224 4 3,843 12 8,325 23 25,409 61 650,907	DF Adj SS Adj MS 2 561,738 280,869 6 17,617 2,936 2 0,252 0,126 12 16,224 1,352 4 3,843 0,961 12 8,325 0,694 23 25,409 1,105 61 650,907	DF Adj SS Adj MS F-Value 2 561,738 280,869 292,21 6 17,617 2,936 4,22 2 0,252 0,126 0,23 12 16,224 1,352 1,22 4 3,843 0,961 0,87 12 8,325 0,694 0,63 23 25,409 1,105 61 650,907

Γ igure $\Gamma 4 = \Gamma a$ clear de bioconcentration en curv	Figure	ıre 74 –	Facteur	de	bioconcentration	en	cuivr
--	--------	----------	---------	----	------------------	----	-------

Zinc :

Analysis of Variand	e					Analysis of Variand	e				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	11448387	5724193	1163,51	0,000	sol	2	6776,3	3388,13	429,71	0,000
Traitements	6	40859	6810	4,70	0,011	Traitements	6	1001,1	166,86	5,60	0,006
Bloc	2	9905	4952	1,04	0,440	Bloc	2	10,1	5,06	0,47	0,720
sol*Traitements	12	68568	5714	3,53	0,004	sol*Traitements	12	1524,3	127,03	4,73	0,001
sol*Bloc	4	19679	4920	3,04	0,037	sol*Bloc	4	31,5	7,88	0,29	0,879
Traitements*Bloc	12	17379	1448	0,89	0,565	Traitements*Bloc	12	357,3	29,78	1,11	0,396
Error	24	38902	1621			Error	24	643.9	26,83		
Total	62	11643679				Total	62	10344,6			

Figure 75 – Gauche : Teneurs disponibles en Zn; Droite : Teneurs solubles en Zn

Analysis of Variand	e					Analysis of Variand	e:				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	4902008	2451004	348,51	0,000	sol	2	905751	452876	268,98	0,000
Traitements	6	38500	6417	0,81	0,584	Traitements	6	17421	2903	2,90	0,055
Bloc	2	7585	3792	0,75	0,616	Bloc	2	11575	5787	4,13	0,174
sol*Traitements	12	272383	22699	2,28	0,043	sol*Traitements	12	20616	1718	1,34	0,261
sol*Bloc	4	28098	7024	0,71	0,596	sol*Bloc	4	6735	1684	1,31	0,294
Traitements*Bloc	12	95350	7946	0,80	0,648	Traitements*Bloc	12	12012	1001	0,78	0,665
Error	23	228821	9949			Error	24	30776	1282		
Total	61	5687424				Total	62	1004885			

Figure 76 – Gauche : minéralomasse rac. en Zn ; Droite : minéralomasse a
ér. en Zn

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sol	2	727,29	363,646	97,75	0,000
Traitements	6	80,02	13,337	1,88	0,165
Bloc	2	3,63	1,813	1,21	0,773
sol*Traitements	12	177,83	14,819	1,59	0,165
sol*Bloc	4	14,82	3,704	0,40	0,809
Traitements*Bloc	12	85,09	7,091	0,76	0,683
Error	23	214,79	9,339		
Total	61	1327,94			

Figure 77 – Facteur de bioconcentration en zinc

A.10 Annexe 10 : Test de Dunnett

A.10.1 Effet à long terme de la sépiolite

pH et MO

Type de sol N Mean Grouping	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence					
sep 3 5,523	Type de sol N Mean Grouping neutre (control) 3 4,498 A					
Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.	ssep 3 4,0463 A					
	Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.					
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean	Dunnatt Simultananus Taete for Iaual Maan - Control Maan					
Difference of Difference SF of Adjusted	Sameto Simurodicous reses for Bever indan Concrot indan					
Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value	Difference of Difference SE of Adjusted					
ssep - neutre 0,673 0,195 (0,132; 1,215) 3,45 0,026	Levels of Means Difference 95% CI I-Value P-Value ssep - neutre -0,452 0,327 (-1,359; 0,455) -1,38 0,239					
<pre>Individual confidence level = 95,00%</pre>	Individual confidence level = 95,00%					

Figure 78 – Gauche : pH (long terme); Droite : MO (long terme)

Plomb

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence			
type_soil N Mean Grouping soil (control) 3 18,833 A ssep 3 26,40 A	Type de sol N Mean Grouping neutre (control) 3 0,0667 A ssep 3 0,0667 A			
Means not labeled with the letter $\boldsymbol{\lambda}$ are significantly different from the control level mean.	Means not labeled with the letter ${\tt A}$ are significantly different from the control level mean.			
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean				
Difference Difference SE of Adjusted of Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - soil 7,57 3,13 (-1,12; 16,26) 2,42 0,073	Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre 0,0000 0,0471 (-0,1309; 0,1309) 0,00 1,000			
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%			

Figure 79 – Gauche : Teneurs disponibles en Pb (long terme) ; Droite : Teneurs solubles en Pb (long terme)

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence			
Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 2,733 A ssep 3 1,4233 A	Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 0,2900 A ssep 3 0,830 A			
Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.	Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.			
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean	Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean			
Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -1,310 0,823 (-3,595; 0,975) -1,59 0,187	Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre 0,540 0,484 (-0,803; 1,883) 1,12 0,327			
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%			

Figure 80 – Gauche : minéralomasses racinaires en Pb (long terme) ; Droite : minéralomasses aériennes

en Pb (long terme)

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 0,01533 A ssep 3 0,0323 A Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean. Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre 0,0170 0,0203 (-0,0393; 0,0733) 0,84 0,449 Individual confidence Level = 95,00%

Figure 81 – Facteur de bioconcentration en plomb

Cadmium

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence type_soil N Mean Grouping soil (control) 3 1,5667 A	Type de sol N Mean Grouping neutre (control) 3 0,1863 A ssep 3 0,0737
<pre>ssep 3 1,500 A Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.</pre>	Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean	Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean
Difference Difference SE of Adjusted of Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - soil -0,0667 0,0333 (-0,1592; 0,0259) -2,00 0,116	Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -0,1127 0,0339 (-0,2067; -0,0186) -3,33 0,029
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%

Figure 82 – Gauche : Teneurs disponibles en Cd (long terme) ; Droite : Teneurs solubles en Cd (long terme)

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence				
Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 2,8833 A ssep 3 1,940	Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 1,630 A ssep 3 1,063 A				
Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.	Means not labeled with the letter ${\tt A}$ are significantly different from the control level mean.				
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean					
Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -0,943 0,284 (-1,732; -0,154) -3,52 0,029	Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -0,567 0,355 (-1,553; 0,419) -1,60 0,186				
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%				

Figure 83 – Gauche : minéralomasses racinaires en Cd (long terme) ; Droite : minéralomasses aériennes en Cd (long terme)

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence

Type_soil	N	Mean	Grouping
neutre (control)	3	1,033	A
ssep	3	0,743	A

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -0,290 0,212 (-0,878; 0,298) -1,37 0,243 Individual confidence level = 95,00%

Figure 84 – Facteur de bioconcentration en cadmium

Cuivre

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence				
Type de sol N Mean Grouping neutre (control) 3 1,3333 A ssep 3 1,500	Type de sol N Mean Grouping neutre (control) 3 0,0400 A ssep 3 0,04633 A				
Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.	Means not labeled with the letter ${\tt A}$ are significantly different from the control level mean.				
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean					
Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre 0,1667 0,0333 (0,0741; 0,2592) 5,00 0,007	Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre 0,0063 0,0248 (-0,0626; 0,0753) 0,26 0,811				
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%				

Figure85 – Gauche : Teneurs disponibles en Cu $\left(long \ terme \right);$ Droite : Teneurs solubles en Cu $\left(long \ terme \right);$

terme)

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence				
Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 6,553 A ssep 3 3,957	Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 8,32 A ssep 3 3,910 A				
Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.	Means not labeled with the letter $\boldsymbol{\lambda}$ are significantly different from the control level mean				
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean					
Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -2,597 0,532 (-4,073; -1,120) -4,88 0,008	Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -4,41 1,84 (-9,51; 0,69) -2,40 0,074				
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%				

Figure 86 – Gauche : minéralomasses racinaires en Cu (long terme) ; Droite : minéralomasses aériennes en Cu (long terme)

Grouping Informat	ion Using	the Dunnett	Method an	d 95% Coni	fidence				
Type_soil neutre (control) ssep	N Mean 3 6,19 3 2,637	Grouping A							
Means not labeled	with the	letter A are	signific	antly dif:	ferent fro	om the c	control	level	mean.
Dunnett Simultane	ous Tests	for Level Me	ean - Cont	rol Mean					
Difference of Di	fference	SE of			Adj	usted			
Levels	of Means	Difference	95% C	I T-1	Value P-	Value			
ssep - neutre	-3,55	1,13	(-6,68; -	0,43) -	-3,15	0,034			
Individual confid	ence leve	l = 95,00%							



Zinc

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence			
type_soil N Mean Grouping soil (control) 3 37,07 A ssep 3 24,367	Type de sol N Mean Grouping neutre (control) 3 5,36 A ssep 3 0,369			
Means not labeled with the letter ${\tt A}$ are significantly different from the control level mean.	1 mean. Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.			
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean				
Difference Difference SE of Adjusted of Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - soil -12,70 2,65 (-20,06; -5,34) -4,79 0,009	Difference of Difference SE of Adjusted Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value ssep - neutre -4,99 1,49 (-9,11; -0,87) -3,36 0,028			
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95 00%			

Figure 88 – Gauche : Teneurs disponibles en Zn (long terme) ; Droite : Teneurs solubles en Zn (long

terme)

Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence	Grouping Information Using the Dunnett Method and 95% Confidence				
Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 85,87 A ssep 3 158,6 A	Type_soil N Mean Grouping neutre (control) 3 77,1 A ssep 3 47,25 A				
Means not labeled with the letter ${\tt A}$ are significantly different from the control level mean.	Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.				
Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean					
Difference of Difference SE of Adjusted	Difference of Difference SE of Adjusted				
Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value	Levels of Means Difference 95% CI T-Value P-Value				
ssep - neutre 72,7 62,8 (-101,6; 247,0) 1,16 0,311	ssep - neutre -29,8 11,8 (-62,5; 2,9) -2,53 0,064				
Individual confidence level = 95,00%	Individual confidence level = 95,00%				

Figure 89 – Gauche : minéralomasses racinaires en Zn (long terme) ; Droite : minéralomasses aériennes en Zn (long terme)

Grouping Informat	ion Usin	g the Dunnett	Method and	d 95% Con:	fidence		
Type_soil neutre (control) ssep	N Mea 3 2,08 3 1,95	n Grouping 2 A 7 A					
Means not labeled	with th	e letter A ar	e signific	antly dif:	ferent fro	om the control	level mean.
Dunnett Simultane	ous Test	s for Level M	lean - Cont:	rol Mean			
Difference of Di	fference	SE of			Ac	ijusted	
Levels	of Means	Difference	95%	CI T-	-Value H	-Value	
ssep - neutre	-0,125	0,379	(-1,177;	0,927)	-0,33	0,758	
Individual confid	ence lev	el = 95,00%					

Figure 90 – Facteur de bioconcentration en zinc

A.10.2 Effet à court terme des traitements

Teneurs disponibles en cadmium :

Traitements 2	N	Mean	Grouping	Traitements_2	N	Mean	Grouping
T (control)	3	1,5633	Α	T (control)	3	1,4033	A
OM2	3	1,5167	A	SEP2	3	1,4000	A
SEP2	3	1,4950	Α	Ll	3	1,3967	Α
OM1	3	1,4767	A	OM2	3	1,3667	Α
L2	3	1,4617	Α	SEP1	3	1,3533	Α
SEP1	3	1,4450	Α	L2	3	1,3450	A
L1	3	1,4183	Α	OM1	3	1,3383	A

 Traitements_2
 N
 Mean
 Gr

 T (control)
 3
 20,333
 A

 SEP1
 3
 21,533
 A

3 19,450 A

SEP2 L1 OM2

OM1 L2

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean. Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference	Difference	SE of				Adjusted
of Levels	of Means	Difference	95%	CI	T-Value	P-Value
L1 - T	-0,1450	0,0654	(-0,3353;	0,0453)	-2,22	0,171
L2 - T	-0,1017	0,0654	(-0,2920;	0,0887)	-1,56	0,463
OM1 - T	-0,0867	0,0654	(-0,2770;	0,1037)	-1,33	0,608
OM2 - T	-0,0467	0,0654	(-0,2370;	0,1437)	-0,71	0,947
SEP1 - T	-0,1183	0,0654	(-0,3087;	0,0720)	-1,81	0,325
SEP2 - T	-0,0683	0,0654	(-0,2587;	0,1220)	-1,05	0,791

Difference	Difference	SE of				Adjusted
of Levels	of Means	Difference	95%	CI	T-Value	P-Value
L1 - T	-0,0067	0,0657	(-0,1980;	0,1847)	-0,10	1,000
L2 - T	-0,0583	0,0657	(-0,2497;	0,1330)	-0,89	0,878
OM1 - T	-0,0650	0,0657	(-0,2563;	0,1263)	-0,99	0,824
OM2 - T	-0,0367	0,0657	(-0,2280;	0,1547)	-0,56	0,983
SEP1 - T	-0,0500	0,0657	(-0,2413;	0,1413)	-0,76	0,932
SEP2 - T	-0,0033	0,0657	(-0,1947;	0,1880)	-0,05	1,000

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean SE of

 Difference
 St of
 Aquisté

 of Méans
 Difference
 95% CI
 T-Value
 P-Value

 -0,0243
 0,0200
 (-0,0495; 0,0362)
 -1,17
 0,711

 -0,0397
 0,0208
 (-0,0435; 0,0725)
 0,58
 0,58

 0,0120
 0,0208
 (-0,0435; 0,0725)
 0,58
 0,980

 -0,0131
 0,0208
 (-0,0435; 0,0725)
 -0,68
 0,980

 -0,0133
 0,0208
 (-0,0435; 0,0725)
 -0,06
 1,000

 -0,0133
 0,0208
 (-0,0435; 0,0455)
 -0,06
 1,000

 -0,0140
 0,0208
 (-0,0745; 0,0465)
 -0,67
 0,959

Adjusted

Difference Difference

Individual confidence level = 98,86%

Difference of Levels L1 - T L2 - T OM1 - T OM2 - T SEP1 - T SEP2 - T

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Mean Grouping

3 21,167 A

3 20,4833 A 3 20,417 A 3 20,383 A

Difference	Difference	SE of			Adjusted	
of Levels	of Means	Difference	95% CI	T-Value	P-Value	
L1 - T	0,150	0,585	(-1,555; 1,855)	0,26	1,000	
L2 - T	-0,883	0,585	(-2,588; 0,821)	-1,51	0,491	
DM1 - T	0,050	0,585	(-1,655; 1,755)	0,09	1,000	
DM2 - T	0,083	0,585	(-1,621; 1,788)	0,14	1,000	
SEP1 - T	1,200	0,585	(-0,505; 2,905)	2,05	0,225	
SEP2 - T	0,833	0,585	(-0,871; 2,538)	1,42	0,545	



Teneurs solubles en cadmium :

Traitements_echan	N	Mean	Grouping	Traitements echan	N	Mean	Grouping
T (control)	3	0,1863	Α	T (control)	3	0,0737	A
OM1	3	0,14533	Α	OM1	3	0,0857	A
OM2	3	0,1150		OM2	3	0,0723	A
SEP1	3	0,10733		SEP2	3	0,0597	A
L1	3	0,09567		L1	3	0,0493	A
SEP2	3	0,07867		L2	3	0,03400	A
L2	3	0,05633		SEP1	3	0,03033	A
Means not labeled	with	h the let	ter A are significantly different from the control level mean.	Means not labeled (with	n the let	ter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean											
Difference	Difference	SE of			Adjusted						
of Levels	of Means	Difference	95% CI	T-Value	P-Value						
L1 - T	-0,0907	0,0185	(-0,1445; -0,0368)	-4,90	0,001						
L2 - T	-0,1300	0,0185	(-0,1838; -0,0762)	-7,03	0,000						
OM1 - T	-0,0410	0,0185	(-0,0948; 0,0128)	-2,22	0,171						
OM2 - T	-0,0713	0,0185	(-0,1252; -0,0175)	-3,86	0,008						
SEP1 - T	-0,0790	0,0185	(-0,1328; -0,0252)	-4,27	0,004						
SEP2 - T	-0,1077	0,0185	(-0,1615; -0,0538)	-5,82	0,000						

Individual confidence level = 98,86%

Traitements_echan	N	Mean	Grouping
T (control)	3	0,5320	A
OM2	3	1,1287	
OM1	3	0,860	Α
SEP1	3	0,8370	A
SEP2	3	0,716	Α
Ll	3	0,4543	Α
L2	3	0,1607	Α

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference of Levels L1 - T L2 - T OM1 - T OM2 - T SEP1 - T SEP2 - T	Difference of Means -0,078 -0,371 0,328 0,597 0,305 0,184	SE of Difference 0,143 0,143 0,143 0,143 0,143 0,143	95% (-0,495; (-0,789; (-0,089; (-0,179; (-0,112; (-0,233;	CI 0,340) 0,046) 0,746) 1,014) 0,722) 0,601)	T-Value -0,54 -2,59 2,29 4,16 2,13 1,28	Adjusted P-Value 0,985 0,090 0,151 0,005 0,199 0,636	
Individual	confidence 1	evel = 98,86	1				



Minéralomasses racinaires en cadmium :

Traitements_2	N	Mean	Grouping	Traitements 2	N	Mean	Grouping
T (control)	3	2,8843	A	T (control)	3	1,942	Α
SEP1	3	2,930	Α	OM2	3	2,299	А
OM2	3	2,763	Α	SEP2	3	1,739	Α
SEP2	3	2,608	A	OM1	3	1,685	Α
Ll	3	2,520	A	L1	3	1,653	А
L2	3	2,268	A	L2	3	1,6504	Α
OM1	3	2,174	A	SEP1	3	1,4738	Α

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean. Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference of Levels Ll - T L2 - T OM1 - T OM2 - T SEP1 - T SEP2 - T	Difference of Means -0,364 -0,616 -0,711 -0,121 0,046 -0,276	SE of Difference 0,385 0,385 0,385 0,385 0,385 0,385 0,385	95% CI (-1,485; 0,757) (-1,737; 0,505) (-1,832; 0,411) (-1,243; 1,000) (-1,076; 1,167) (-1,397; 0,846)	T-Value -0,95 -1,60 -1,85 -0,31 0,12 -0,72	Ad; p	justed -Value 0,848 0,437 0,309 0,999 1,000 0,947		Difference of Levels L1 - T L2 - T OM1 - T OM2 - T SEP1 - T SEP2 - T	Difference of Means -0,290 -0,292 -0,257 0,357 -0,468 -0,203	SE of Difference 0,380 0,380 0,380 0,380 0,380 0,380 0,380	95% CI (-1,396; 0,817) (-1,398; 0,815) (-1,364; 0,849) (-0,749; 1,464) (-1,575; 0,638) (-1,309; 0,904)	T-Value -0,76 -0,77 -0,68 0,94 -1,23 -0,53	Adjusted P-Value 0,931 0,929 0,958 0,851 0,670 0,986
			Trai T (c SEP1 OM1 SEP2 OM2 L1 L2	tements_2 ontrol)	N 3 2 3 3 3 3	Mean 11,79 17,93 16,131 14,02 12,86 8,969 8,13	Grouping A A A A A A A						

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference	Difference	SE of			Adjusted
of Levels	of Means	Difference	95% CI	T-Value	P-Value
L1 - T	-2,82	2,81	(-11,11; 5,47)	-1,00	0,820
L2 - T	-3,66	2,81	(-11,95; 4,64)	-1,30	0,633
OM1 - T	4,34	3,14	(-4,93; 13,61)	1,38	0,580
OM2 - T	1,07	2,81	(-7,22; 9,36)	0,38	0,998
SEP1 - T	6,14	2,81	(-2,15; 14,43)	2,19	0,187
SEP2 - T	2,23	2,81	(-6,06; 10,52)	0,79	0,922



Teneurs disponibles en zinc :

Traitements_2	N	Mean	Grouping	Traitements_2	N	Mean
T (control)	3	37,08	λ	T (control)	3	24,350
OM1	3	36,33	A	SEP1	3	23,517
OM2	3	35,26	Α	OM1	3	23,20
SEP1	3	32,68	λ	OM2	3	22,333
L1	3	29,90	Α	L2	3	21,233
L2	3	29,58	Α	SEP2	3	21,033
SEP2	3	27,53	λ	L1	3	20,27

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Ll

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference	Difference	SE of		A	djus	ted	
of Levels	of Means	Difference	95% CI	T-Value	P-Va	lue	
L1 - T	-7,18	3,58	(-17,60; 3,25)	-2,01	0,	242	
L2 - T	-7,49	3,58	(-17,92; 2,93)	-2,09	0,	210	
OM1 - T	-0,74	3,58	(-11,17; 9,68)	-0,21	1,	000	
OM2 - T	-1,81	3,58	(-12,24; 8,61)	-0,51	0,	989	
SEP1 - T	-4,39	3,58	(-14,82; 6,03)	-1,23	0,	674	
SEP2 - T	-9,55	3,58	(-19,97; 0,88)	-2,67	0,	078	
			Т	raitements 2	N	Mean	Grouping
			Т	(control)	3	1004,6	A
			0	M1	3	1033,9	A
			0	M2	3	996,9	Α
			S	EP1	3	905,1	Α
			L	2	3	870,2	A
			S	EP2	3	868,09	Α
			T	1	2	012 2	

raitements_2	N	Mean	Grouping
(control)	3	24,350	A
EP1	3	23,517	Α
41	3	23,20	A
12	3	22,333	Α
2	3	21,233	А
EP2	3	21,033	Α
1	3	20,27	Α

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference	Difference	SE of				Adjusted
of Levels	of Means	Difference	95%	CI	T-Value	P-Value
L1 - T	-4,08	1,50	(-8,46;	0,29)	-2,72	0,071
L2 - T	-3,12	1,50	(-7,49;	1,26)	-2,07	0,217
OM1 - T	-1,15	1,50	(-5,53;	3,23)	-0,77	0,930
OM2 - T	-2,02	1,50	(-6,39;	2,36)	-1,34	0,598
SEP1 - T	-0,83	1,50	(-5,21;	3,54)	-0,55	0,983
SEP2 - T	-3,32	1,50	(-7,69;	1,06)	-2,21	0,174

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

3 905,1 A 3 870,2 A 3 868,09 A 3 843,2 A

Difference of Levels L1 - T L2 - T OM1 - T OM2 - T	Difference of Means -161,4 -134,4 29,3 -7,7	SE of Difference 63,8 63,8 63,8 63,8	95% (-347,3; (-320,3; (-156,6; (-193,6;	CI 24,5) 51,5) 215,2) 178,2)	T-Value -2,53 -2,11 0,46 -0,12	Adjusted P-Value 0,100 0,206 0,993 1,000
SEP1 - T	-99,5	63,8	(-285,4;	86,4)	-1,56	0,460
SEP2 - T	-136,5	63,8	(-322,4;	49,4)	-2,14	0,195

Figure 94 - Gauche : sol zéro ; Droite : sol sépiolitique ; Dessous : sédiments

Teneurs solubles en zinc :

Traitements echan	N	Mean	Grouping
T (control)	3	5,36	Α
OM1	3	2,650	
OM2	3	2,270	
SEP1	3	1,561	
L1	3	0,894	
SEP2	3	0,735	
L2	3	0,368	

 Traitements_echan
 N
 Mean
 Grouping

 I (control)
 3
 0,371
 Å

 OM2
 3
 0,564
 Å

 OM1
 3
 0,557
 Å

 SEP2
 3
 0,0457
 Å

 SEP1
 3
 0,0457
 Å

 L1
 3
 0,0177
 Å

 L2
 3
 0,000000
 Å

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

 Difference
 Difference
 SE of
 Adjusted

 of Levels
 of Means
 Difference
 95% CI
 T-Value
 P-Value

 Ll - T
 -0,353
 0,176
 (-0,665; 0,158)
 -2,01
 0,239

 L2 - T
 -0,313
 0,176
 (-0,625; 0,158)
 -2,01
 0,249

 MI - T
 -0,018
 0,176
 (-0,530; 0,493)
 -0,10
 1,000

 OM2 - T
 0,139
 0,176
 (-0,355; 0,7704)
 1,10
 0,788

 SEPL - T
 -0,325
 0,176
 (-0,837; 0,186)
 -1,85
 0,306

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Means not labeled with the letter A are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference	Difference	SE of			Adjusted
of Levels	of Means	Difference	95% CI	T-Value	P-Value
L1 - T	-4,466	0,806	(-6,812; -2,120)	-5,54	0,000
L2 - T	-4,992	0,806	(-7,338; -2,646)	-6,20	0,000
OM1 - T	-2,710	0,806	(-5,057; -0,364)	-3,36	0,021
OM2 - T	-3,090	0,806	(-5,436; -0,743)	-3,84	0,009
SEP1 - T	-3,799	0,806	(-6,146; -1,453)	-4,72	0,002
SEP2 - T	-4,625	0,806	(-6,972; -2,279)	-5,74	0,000

Individual confidence level = 98,86%

Individual confidence level = 98,86%

Traitements_echan T (control) OM1 OM2 SEP1 SEP2	N 3 3 3 3 3	Mean 25,02 38,37 35,86 23,80 19,41	Grouping A A A A A
SEP2	3	19,41	A
SEP2	3	19,41	A 2
L2	3	5,314	Α

Means not labeled with the letter ${\tt A}$ are significantly different from the control level mean.

Dunnett Simultaneous Tests for Level Mean - Control Mean

Difference	Difference	SE of			Adjusted
of Levels	of Means	Difference	95% CI	T-Value	P-Value
L1 - T	-11,60	7,00	(-31,99; 8,	78) -1,66	0,404
L2 - T	-19,70	7,00	(-40,09; 0,	68) -2,82	0,060
OM1 - T	13,36	7,00	(-7,03; 33,	74) 1,91	0,281
OM2 - T	10,84	7,00	(-9,54; 31,	23) 1,55	0,467
SEP1 - T	-1,21	7,00	(-21,60; 19,	17) -0,17	1,000
SEP2 - T	-5,61	7,00	(-26,00; 14,	77) -0,80	0,916

Figure 95 – Gauche : sol zéro ; Droite : sol sépiolitique ; Dessous : sédiments