HAL
open science

Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés

Laurence Denaix

To cite this version:

Laurence Denaix. Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés. Sciences du Vivant [q-bio]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2007. tel-02819574

HAL Id: tel-02819574

https://hal.inrae.fr/tel-02819574

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MEMOIRE D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés.

Laurence Denaix
CHARGE DE RECHERCHE INRA

Soutenu le 25 janvier 2007 devant un jury composé de
Claude Casellas, Professeur à l'Université de Montpellier I, rapporteur
Alain Bermond, Professeur à l'INA-PG, rapporteur
Bernard Dupré, Directeur de Recherche au CNRS, rapporteur
Véra I. Slaveykova, Professeur à l'EPFL, examinateur
Martine Potin-Gautier, Professeur à l'UPPA, directeur des recherches
Michel Lebrun, Professeur à l'Université de Nouméa, examinateur
Jean-Marc Olivier, Directeur de Recherche INRA, examinateur.

RESUME

La pression anthropique sur les milieux croissant avec le nombre d'individus et leur niveau de consommation, les problèmes de contamination se font de plus en plus cruciaux, aussi bien dans les pays industrialisés que dans les pays en émergence. Le sol, milieu accumulateur, concentre ces contaminations et les transfère vers d'autres compartiments de l'environnement. En particulier, dans le cas des métaux traces, les transferts vers les aquifères ou vers les végétaux peuvent conduire *in fine* à des effets délétères sur les populations via la chaîne alimentaire.
Pour ces différentes raisons, mon activité de recherche s'est focalisée sur le transfert des métaux, du sol à la solution du sol (dans une première phase de mon activité) et du sol aux végétaux (dans la phase actuelle) dans des sols agricoles ou forestiers modérément contaminés.
Ce mémoire montre l'importance de certaines phases minérales métastables de néogenèse, généralement mal cristallisées, dans la localisation des métaux, notamment les métaux d'origine exogène, dans les sols. Ces phases colloïdales sont également cruciales pour expliquer les transferts verticaux de métaux via la solution gravitaire.
Pour comprendre les transferts vers les végétaux, il faut s'intéresser à la spéciation en solution pour quantifier les espèces libres susceptibles d'être absorbées par les racines. Mes travaux se sont attachés à décrire cette spéciation et son évolution sous l'effet de paramètres abiotiques ou au cours du temps. Pour intégrer cette évolution temporelle, il est pertinent d'utiliser la notion d'exposition. Celle-ci définit la disponibilité physicochimique. La réalisation du prélèvement est le résultat d'une interception par les racines, qui peut être limitée par l'effet précoce des métaux sur l'élongation racinaire. Afin de modéliser le transfert sol-plante, plusieurs démarches sont proposées par différents auteurs. Leurs limites et avantages seront illustrés à partir d'exemples concrets, notamment en utilisant la DGT (Diffusive Gradient in Thin Films).
Mon projet de recherche vise à quantifier et modéliser la disponibilité physicochimique à l'interface de la racine, prenant en compte l'effet rhizosphérique sur le milieu. Il s'attache à mieux décrire l'interface sol-racine, dans le cadre conceptuel du modèle du ligand biotique (BLM). Ce projet s'intègre dans un projet d'équipe dont l'objectif est la prévision du transfert sol plante de métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) du sol vers les organes récoltés entrant dans la chaîne alimentaire animale.

ABSTRACT

The anthropic pressure on the environment growing with the population and their level of consumption, the problems of contamination increased crucially, as well in the industrialized countries in the countries in emergence. The soil concentrates the contaminants and transfers them towards other environmental compartment. In the case of traces metals, the transfers towards the aquifers or the plants can lead in fine to adverse effects on the populations via the food chain. For these reasons, my activity of research was initially focused on the transfer of metals, from soil to soil solution, then from soil to plants in the current period, in moderately contaminated soils.
This manuscript shows the importance of some metastable mineral phases, generally poorly crystallized, in the localization of metals in soils. These colloidal phases are also crucial in some soils to explain the vertical transfers of metals.
The prediction of the transfer of metals from soil to plant thus requires knowing the speciation in soil solution in order to quantify the free species suitable for root absorption. This concentration evolving in function of time under different abiotic factors, it is necessary to take into account variations of concentration by using the concept of exposure. This one defines the physico-chemical availability.
The realization of the uptake is the result of an interception by the roots, which can be limited by the early effect of metals on the root elongation. In order to model the soil-plant transfer, several methods are proposed by various authors. Their limits and advantages will be illustrated starting from concrete examples, in particular by using the DGT (Diffusive Gradient in Thin Films). My research project aims to better quantify, in order to modelize, the physico-chemical availability at the root interface in the context of the biotic ligand model (BLM). This project is integrated in a team project which aims to predict the transfer of some metals (Cd, Cu, Pb and Zn) from soil to plant organs, consummed by animals and humans.

REMERCIEMENTS

Faire un bilan nécessite de se retourner sur le chemin déjà parcouru. Ce chemin n'est pas un chemin solitaire. Tout au long de mon parcours de chercheur, j'ai été accompagnée par de nombreux collègues et étudiants sans lesquels il m'aurait été impossible d'accomplir les différentes études qui seront présentées dans ce mémoire. Au cours de la rédaction de ce manuscrit, il a été difficile d'écrire à la première personne du singulier. La quasi-totalité des travaux présentés ne sont pas des travaux personnels, mais sont les résultats de collaborations fructueuses, de travail d'équipe, d'études encadrées. C'est donc à tous ceux qui ont contribué à ces études que je dédie les pages qui vont suivre.

Tout d'abord, je voudrais remercier Martine Potin-Gautier, professeur à l'UPPA, directrice des recherches. Elle a su me donner confiance pour entreprendre ce mémoire, me guider et m'encourager.

Je voudrais également remercier Claude Casellas, Alain Bermond et Bernard Dupré qui ont accepté d'être rapporteurs de mon travail et Véra Slaveykova, Michel Lebrun et Jean-Marc Olivier qui ont accepté d'évaluer ce mémoire.

Je pense aussi à Michel Robert qui a conduit mes premières années de chercheur à Versailles et qui nous quitté il y a peu. Il nous a laissé sa curiosité, son dynamisme, son énergie, héritage que j'essaie modestement de faire fructifier.

Tous mes collègues, devenus depuis des complices voire des amis, ont une place privilégiée dans ces remerciements. Je pense en particulier à Fok van Oort et Isabelle Lamy pour mes années versaillaises, à Valérie Sappin-Didier, Anne-Laure et Philippe Thomas-Chéry de Bordeaux, à Gaétane Lespes de Pau, à Priscia Oliva, Margot Munoz de Toulouse. Les technicien(nes) ne sauraient être oubliés : Michel Hervio, Miguel Pernes, Sylvie Bussière et Cécile Fontaine.

Sans les thésards, Karin, Pascale, Christelle, Réda, Hamida, Hervé, Jean-Yves, Maxime qui m'ont accompagnée pendant quelques années, peu de travaux auraient été menés à bien. Merci à tous pour les bons moments et un merci particulier à Hamida et Réda pour leur soutien lors des moments difficiles.

Enfin, un mot pour ma famille, Hervé, Brieuc, Maud et Corentin, pour m'excuser des périodes d'absence, des soucis qui diffusent parfois jusqu'à la maison et pour les remercier de leur soutien permanent. Grâce à eux, j'ai pu relativiser les difficultés professionnelles et recharger ma bonne humeur et mon enthousiasme.

SOMMAIRE

CURRICULUM VITAE **5**
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES **8**
Documents de production originale et de synthèse scientifique 9
Documents d'animation, d'évaluation et d'encadrement de la recherche 18
Documents à vocation de transfert et de contribution aux débats de société ou à vocation pédagogique 18
MEMOIRE DES TRAVAUX 1993 – 2006 ..... **19**
Introduction **20**
1ère partie : les éléments traces métalliques : du sol à la solution **22**
Cycle des métaux dans les sols 22
La matrice solide du sol 30
La phase liquide du sol 36
2ème partie : les éléments traces: prelevement, accumulation et effets dans les plantes vasculaires (2004-2006) **46**
« Du cadmium (et autres éléments traces) dans les épinards » 46
Mécanismes de prélèvement des éléments traces 50
Mécanismes de translocation et de stockage 56
Quantification de l'accumulation des metaux dans les végetaux à l'échelle de la plante entière 57
Localisation et spéciation dans le végétal 61
3ème partie : le transfert sol-plante des elements traces : concepts et modeles **64**
Le concept du réservoir : notion de facteur de transfert 64
Le concept de biodisponibilité 65
Facteurs sol influençant la disponibilité physicochimique 67
Les fonctions de pedotransfert 68
Modélisation du transfert sol-solution-plante 70
PROJET **81**
Modélisation du transfert sol-eau-plantes des métaux a l'échelle de la plante entiere : Un projet collectif. 82
Autres éléments traces contaminants 85
Projet de recherche personnel. 85
Projet de transfert vers la profession agricole : Gestion agronomique des sols contaminés 88
Projet de valorisation vers l'Enseignement universitaire 89
ENCADREMENT D'ETUDIANTS ET ENSEIGNEMENT **90**
Liste des étudiants encadrés, co-encadrés et des participations à l'encadrement **91**
Bilan de l'encadrement des étudiants en post-doctorat et thèse (production scientifique et devenir des étudiants) **94**
Activités d'enseignement **96**
ADMINISTRATION DE LA RECHERCHE **98**
Coordination de projets scientifiques **99**
Participation à des projets scientifiques **100**
Activités d'animation et d'évaluation de la recherche **101**
BIBLIOGRAPHIE CITÉE **102**

CURRICULUM VITAE

Laurence DENAIX
26, route du Médoc
33650 SAUCATS
Née le 20 mai 1966
Mariée, trois enfants.
Nationalité française

Docteur en Sciences de la Terre de l'Université Paris VI Spécialité pédologie, Ingénieur de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Domaines de compétence :

Biogéochimie des éléments traces métalliques
Chimie colloïdale et physico-chimie
Cristallographie et Minéralogie des sols
Pédologie
Langues : anglais courant, allemand lu écrit parlé, espagnol lu.

Expérience professionnelle :

Janvier 2002-Janvier 2007 : Chargée de recherche 1ère classe – UMR Transfert Sol Plante et Cycle des Eléments Minéraux dans les écosystèmes cultivés INRA – ENITAB - Centre de Bordeaux – Aquitaine. Responsable de l'équipe « Biogéochimie et transfert sol-plante des Eléments Traces»

Janvier 2000 – Décembre 2001 : Chargée de recherche 1ère classe – Unité d'Agronomie INRA Centre de Bordeaux – Aquitaine. Equipe « Biogéochimie des Eléments Traces dans les Agrosystèmes »

Septembre 1998 - Décembre 1999:Chargée de recherche 2nde classe – Unité d'Agronomie INRA Centre de Bordeaux – Aquitaine. Equipe « Biogéochimie des Eléments Traces dans les Agrosystèmes »

Août 1993 – Septembre 1998 : Chargée de recherche 2nde classe - Unité de Sciences du Sol I.N.R.A. de Versailles. Etude de colloïdes amorphes circulant dans les sols, synthèse en laboratoire de modèles se rapprochant des matériaux naturels et étude de leur réactivité vis à vis de polluants métalliques. Responsable du laboratoire de Minéralogie (diffraction des rayons X, analyses thermiques).

1993 - 1996 : Equipe "Étude des constituants et des microorganisations du sol"
1997- 1998 : Equipe "Interactions Sol/Polluants Métalliques.

Novembre 1989 - Juillet 1993 : Attachée Scientifique Contractuelle I.N.R.A. détachée au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (UMR 131 C.N.R.S. Université d'Orléans). Synthèse par voie sol-gel d'aluminosilicates amorphes et étude de la structure et des propriétés chimiques des matériaux obtenus.

Février - Septembre 1989 : Stage de D.E.A. – Unité de Sciences du Sol I.N.R.A. Versailles. Caractérisation minéralogique d'un sol volcanique de l'Ile de La Réunion.

Formation - Diplômes :

janvier 1993 : Thèse de doctorat - Université Paris VI Doctorat en Sciences de la Terre (mention très honorable avec félicitations).

septembre 1989 : D.E.A. de pédologie - Université Paris VI (mention bien).

septembre 1989 : Ingénieur de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. Diplôme d'Agronomie Approfondie en Science du Sol

septembre 1984 – juin 1986 : Classes préparatoires – Lycée Chateaubriand Rennes
juin 1984 : Baccalauréat série C (mention bien)

Divers

Lauréate du prix Haüy 1993 (Prix de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie)
Lauréate du prix de l'AFAS (Association Française pour l'Avancement des Sciences), Prix Jean Rose 1993.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

DOCUMENTS DE PRODUCTION ORIGINALE ET DE SYNTHESE SCIENTIFIQUE

Avec comité de lecture :

Articles parus ou à paraître

[1] **J.-Y. Cornu, L. Denaix**, 2006, DGT ability to predict Zn and Cd phytoavailability for lettuce within an agricultural contaminated site, Environmental Chemistry, 3, 61-64.

[2] **M. Benbrahim , L. Denaix , J. Balet, A. Thomas, J.-M. Carnus**, 2006, Evolution of metal concentrations in edible mushrooms following municipal sludge application on forest land, Environmental Pollution,144, 847-854.

[3] **C. Marcic, I. Le Hécho, L. Denaix, G. Lespes**, 2006, Organotin fate in a soil contaminated by TBT and TPhT via a sludge, Chemosphere, 65, 2322-2332.

[4] **Lichtfouse E., Sappin-Didier V., Denaix L., Caria G., Metzger L., Amellal-Nassr N., Schmidt J.**, 2005, A 25-year record of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils amended with sewage sludges, Environmental Chemistry Letters, 3 (3), 140-144.

[5] **Semlali R.M., Dessogne J.B., Monna F., Bolte J., Azimi S., Navarro N., Denaix L., Loubet M., Chateau C., van Oort F**, 2004, Modeling lead input and output in soils using lead isotopic geochemistry Environmental Science and Technology, 38(5), 1513-1521.

[6] **P. Adamo, M. Zampella, L. Denaix, F. Terribile**, 2004, Forme chimiche e biodisponibilità di Cr e Cu in suoli coltivati delle valle del torrente Solofrana (talia meridionale), Bollettino della società italiana della scienza del suolo, 53, 1-2, 59-68

[7] **Adamo P, Denaix L, Terribile F and Zampella M** 2003 Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). Geoderma 117, 347-366.

[8] **C. Latrille, L. Denaix, I. Lamy** , 2003, Speciation of copper and zinc in the aggregate system of an andic B horizon, European Journal of Soil Science, 54, 357-364.

[9] **H. Dahmani-Muller, F. van Oort, L. Denaix**, 2002, Is metal extraction by Arabidopsis hallerii related to exchangeable metal rates in substrates amended with different metal bearing solids ?, Environmental Pollution, 117, 487- 488.

[10] **L. Denaix, R.M. Semlali, F. Douay,** 2001, Dissolved and colloidal transfer of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition, Environmental Pollution, 114, 1, 29-38.

[11] **C. Latrille, F. Elsass, F. van Oort, L. Denaix**, 2001, Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France), Geoderma, vol 100, 1-2, 127-146.

[12] **R.M. Semlali, F. van Oort, L. Denaix, M. Loubet**, 2001, Estimating distributions of endogeneous and exogeneous Pb in soils by using Pb isotopic ratios, Environmental Science and Technology, 35, 4080-4088.

[13] **K. Huber, L. Denaix**, 2000, Genèse et modalités de transfert de colloïdes dans des eaux gravitaires d'un podzol alpin, C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes, 330, 251-258.

[14] **P. Mercier, L. Denaix, M. Robert, G. de Marsily**, 2000, Caractérisation des matières colloidales évacuées au cours du drainage agricole : incidence sur l'évolution pédogénétique des sols, C.R. Acad. Sci. , Série 2, Sci. terre planet., 331, 3, 195-202.

[15] **R.M. Semlali, F. van Oort, M. Loubet, L. Denaix**, 2000, La composition isotopique du Pb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols, C.R. Acad. Sci. , Série 2, Sci. terre planet. 331, 3, 595-600.

[16] **A.G. Jongmans, L. Denaix, A. Nieuwenhuyse et F. van Oort**, 2000, Induration of soil horizons by allophane and imogolite in costa rican volcanic soils, Soil Science Society of America Journal, 64, 1, 257-262.

[17] **A.G. Jongmans, F. van Oort, L. Denaix and A.M. Jaunet**, 1999, Evidencing mineral micro and nano variability by combined micromorphology and in-situ submicroscopy, Catena, 35 : 261-281.

[18] **L. Denaix, I. Lamy, J.Y. Bottero**, 1999, Structure and affinity towards Cd2+, Cu2+, Pb2+ of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors, Colloids and surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects, 158, 3, 315-325.

[19] **L. Denaix, F. van Oort, M. Pernes, A.G. Jongmans**, 1999, Transmission X-ray diffraction of undisturbed micro-fabrics, obtained by microdrilling in thin sections. Clays and Clay Minerals, 47, 5, 637 - 646.

[20] **A C. Schvartz, L. Denaix, F. Douay, E. Perdrix, Th. Sterckeman, P. Charbonnier, A. Wroblewski, B. Ledesert**, 1999, Pathways of transfer of Pb, Cd, Zn in highly contaminated soils, Proceedings of EurAgEng Soil and Water Interest Group's International Workshop on "Modelling of transport processes in soils at various scales in time and space", J.Feyen and K. Wiyo Eds, Leuven, Belgium, 377-387.

[21] **G. Jongmans, L. Denaix, F. van Oort**, 1998, Isotropic smectite coatings and spheroids in Holocene volcanic deposits under temperate climate (France), Soil Sci. Soc. Am. .J., 62 : 287-295.

[22] **L. Denaix, D. Tchoubar**, 1993, Mise en évidence de la géométrie fractale d'agrégats d'allophanes naturels et synthétiques, C.R. Acad. Sci., t. 317 Série II, p. 1059-1065.

Articles soumis en 2006

[23] **J.Y. Cornu, L. Denaix**, Evolution of zinc, cadmium and lead solubility and availability in an air-dried soil after rewetting, soumis à Environmental Science and Technology.

[24] **Parat C., Denaix L. , Lévêque J., Chaussod R., Andreux F.**, The organic carbon derived from sewage sludge as a key parameter determining the fate of trace metals, soumis à Chemosphere.

[25] **L. Denaix, A.-L. Thomas-Chéry, J. Balet, M. Benbrahim, J.-M. Carnus,** Effects of municipal sewage sludge application on understory biomass and moor grass trace elements contents in a maritime pine forest, soumis à The Science of Total Environment

[26] **S. Dubascoux, G. Lespes, L. Denaix, M. Potin Gautier,** Degradation and speciation of trisubstituted organotins in soil after sewage sludge application, soumis à European Journal of Soil Science.

[27] **G. Lespes, C. Marcic, I. Le Hécho, L. Denaix,** TBT and TPhT uptake by cultivated plant, soumis à Environmental Pollution.

[28] **P. Masson, M. Dauthieu, F. Trolard, L. Denaix**, Application of direct solid analysis of plant samples by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Determination of Cd and Si for environmental purposes soumis à Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.

Rapports diplômants

[29] **L. Denaix,** 1993, Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes, Thèse de l'Université P. et M. Curie, 223 pages.

[30] **L. Denaix**, 1989, Etude des constituants et de la microstructure d'andosols de La Réunion, Mémoire de D.E.A., Univ. Paris VI, I.N.A.-P.G.

Chapitres d'ouvrage

[31] **L. Denaix, R.M. Semlali, F. Douay**, 2002, Transfert de métaux par voie soluble ou colloïdale dans des sols contaminés en zinc, plomb et cadmium par des activités

industrielles *In Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales*. Baize D. et Tercé M. (Eds) INRA. p.255-268.

[32] **R.M. Semlali, L. Denaix, F. van Oort**, 2002, Evaluation quantitative du fonctionnement d'un andosol issu de scories basaltiques vis-à-vis des éléments traces métalliques. *In Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales*. Baize D. et Tercé M. (Eds) INRA. p. 17-32.

Communications dans des congrès et colloques :

[33] **Parat C., Cornu J.-Y., Betelu S., Schneider A., Authier L., Denaix L., Potin-Gautier M.,** 2006, Determination of labile cadmium in soil solutions using two different approaches: electrochemistry and ion exchange, *6th International Symposium on Speciation of Element in Biological, Environmental and Toxicological Sciences, (Poster).*

[34] **Masson P., Dauthieu M., Trolard F., Denaix L.**, 2006, Practical applications of ETV-ICP-AES in plant samples analysis, *VII European Furnance Symposium / XII Solid sampling colloquium , Saint Petersbourg (Poster)*

[35] **Oliva P., Denaix L., Sappin-Didier V., Cornu J.Y.**, 2005, The Use of Lead Isotopes to Investigate Lead Origin and Transfer in Soils Amended with Sewage Sludge in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Exposé)*

[36] **Sappin-Didier V., Dupaix A., Denaix L.**, 2005, Cadmium availability in in situ remediated soil, in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Exposé)*

[37] **Cornu J.Y., Denaix L., Fontaine C.,** 2005, Effect of soil drying /rewetting and soil solution sampling on metals soil-solution composition, in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Poster)*

[38] **Denaix L., Cechetto A., Mollier A.**, 2005, Contribution of contaminated depth soil layers on the Cd, Cu, Pb and Zn uptake by maize in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Poster)*

[39] **Thomas A.L., Domengine H., Balet J., Denaix L., Benbrahim M., Carnus J.M**. 2005, Trace elements concentrations in edible mushrooms following sewage sludge application on maritime pine forest in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Poster)*

[40] **Cornu J.Y., Denaix L., Sappin-Didier V., Bussière S., Fontaine C**., 2005, DGT as a method to predict metals availability for lettuces in soils contaminated by industrial dust fallout, in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Poster)*

[41] **Marcic C., Denaix L., Le Hécho I., Lespes G., Potin-Gautier M.,** 2005, The organotin species in agricultural systems : from the soil to the shoots, in Lombi E. et al. (Eds) *Proc. Ext. Abst. 8th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Adelaide (Poster) p. 90-91*

[42] **Oliva P., Denaix L., Sappin-Didier V., Cornu J.Y., Bussière S., Fontaine C.,** 2004, Lead isotopes tracers for lead pollution in sewage sludges amended soils: a long term study near Bordeaux (France), *Abstracts 9th FECS Conference , Bordeaux* 117 (exposé)

[43] **Marcic C., Lespes G., Denaix L., Le Hécho I, Potin-Gautier M., 2004,** The organotins in agricultural system : speciation, plant uptake and fate, *Abstracts 9th FECS Conference, Bordeaux*, 60-61 (Exposé).

[44] **Denaix L., Sappin Didier V., Mench M., Bussière S**. 2003 Phytotoxicity and uptake of trace elements retated to exposure estimated in different ways, in G.R. Gobbran and N. Lepp (Eds) *Proc. Ext. Abst. 7th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala* 102-103 (exposé)

[45] **Parat C., Léveque J., Denaix L., Andreux F., Chaussod R**., 2003 The organic carbon derived from sludge as a key parameter determining the fate of trace metalsin G.R. Gobbran and N. Lepp (Eds) *Proc. Ext. Abst. 7th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala* (exposé)

[46] **Mench M., Denaix L., Riff M., van Oort F., Masson P**., 2003 Phytotoxic risk due to Zn exposure : a PNEC value based on biomarker responses and Zn speciation in G.R. Gobbran and N. Lepp (Eds) *Proc. Ext. Abst. 7th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala* 36-37 (exposé)

[47] **Sappin Didier V., Rousselin A., Denaix L.** 2003. Assessment of Cadmium Availability into Polluted Soils and to Different Plant Species by Isopotic Dilution. 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, . Uppsala, Sweden. in G. GOBRAN and N. LEPP. (Eds) : *Proc. Ext. Abst. 7th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements* (Poster)

[48] **Loubet M., Roudaut A., Quilici H., Denaix L., Benbrahim M.** 2003 Changes in the trace element behavior in a podzol under pine forest after experimental spreading of municipal sludges in G.R. Gobbran and N. Lepp (Eds) *Proc. Ext. Abst. 7th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala* (poster**)**

[49] **Benbrahim M., Denaix L., Shieffler A., Timbal J., Carnus J.M.**, 2003 Biosolids application in maritime pine stands : a case study, in G.R. Gobbran and N. Lepp (Eds) *Proc. Ext. Abst. 7th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala* 128-129 (poster)

[50] **Denaix L. , Sappin-Didier V., P. Masson**. 2002, Relation entre l'accumulation d'éléments traces métalliques dans les légumes et la composition chimique de la solution du sol, 1ère rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, 12-13 décembre, Paris, 7p.

[51] **Denaix L., Carrilho de Almeida L., Masson P**., 2001, Zn and Cd uptake by Lettuca sativa depending on pH in soils contaminated by industrail dust fallout, in *Proc. Ext. Abst. 6th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Guelph,* 564. (Poster).

[52] **Semlali M.R., Denaix L., van Oort F., Loubet M.,** 2001, Estimating distribution of endogeneous and exogeneous lead in a sandy podzol by using Pb isotopic ratios (SW France), in *Proc. Ext. Abst. 6th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Guelph,* 228. (Exposé)

[53] **Denaix L., Masson P**., 2000, Speciation of Zn using Chromatography in soil solutions extracted from soils contaminated by industrial deposition,in *Proc. 3rd Intern. Symp. Working Group MO, ISMOM 2000, Naples*, 168. (Poster)

[54] **Lamy, L. Citeau, L. Denaix, F. Elsass, F. van Oort**, 2000, Significance and fate of mineral and organic colloids in gravitational water of metla-polluted soils, in *Proc. 3rd Intern. Symp. Working Group MO, ISMOM 2000, Naples*, 60. (Exposé)

[55] **Denaix L., Semlali M.R., Huber K., Douay F. and van Oort F.,** 1999**,** Zn, Pb, and Cd transfer in polluted soils situated in the proximity of metallurgic plants, in W.W. Wenzel et al. (Eds) : *Proc. Ext. Abst*. 5*th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Vienna, p.938-939.* (Exposé)

[56] **Semlali M.R., Denaix L., van Oort F. and Latrille C.** 1999**,** Stocks and Fluxes of trace metal elements in natural forest ecosystem on volcanic ash, in W.W. Wenzel et al. (Eds) : *Proc. Ext. Abst. 5th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Vienna, p.100-101.* (Exposé)

[57] **Dahmani-Muller H., Denaix L. and van Oort F.,** 1999**,** Zn accumulation by Cardaminopsis halleri as a function of initial metal sources in different substrates, in W.W. Wenzel et al. (Eds) : *Proc. Ext. Abst. 5th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Vienna, p.20-21.* (Exposé)

[58] **Huber K., Lamy I, Denaix L., and van Oort F.,** 1999**,** Speciation of soluble and colloidal Zn and Cd in Groundwater beneath industrial waste land site, in W.W. Wenzel et al.

(Eds) : *Proc. Ext. Abst.* 5*th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Vienna, p.692-693.* (Exposé)

[59] **M.R. Semlali, L. Denaix, F. Douay, F. van Oort,** 1999, Transfer of colloids and trace metal, mars *1999, EUG Strasbourg.p.;570.*(Poster)

[60] **A.G. Jongmans, L. Denaix, F. van Oort, A. Nieuwenhuyse**, 1998, Induration of soil horizons by allophane and imogolite in Costa Rican volcanic soils*. Soil Science Society of America, Annual Meeting,* Baltimore, October 18-22 1998*,* Abstracts, p.253.(Exposé)

[61] **L. Denaix, R. Semlali, F. Douay**, 1998, Soluble and colloidal transfert of metal trace elements (Zn, Pb, Cd) in soils affected by industrial emissions*, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, 20-26 août, Montpellier*. (Poster)

[62] **H. Dahmani-Muller, B. Gélie, L. Denaix, M. Robert, P. Chevallier**, 1998, Various strategies for Zn and Pb accumulation in Agrostis tenuis, Armeria maritima ssp halleri and Cardaminopsis halleri, *16ème Congrès Mondial de Science du Sol, , 20-26 août, Montpellier*. (Poster)

[63] **Ch. Latrille, L. Denaix, I. Lamy et M. Robert,** 1997, Allophanes Reactivity towards Copper and Zinc and Implications in the Translocation of Trace Elements in an Andosol, in I.K. Iskandar et al. (Eds) : *Proc. Ext. Abst. 4th. Int. Conf. Biogeochemistry of Trace Elements, Clark Kerr Campus, Berkeley, CA, p. .* (Exposé)

[64] **A.G. Jongmans, L. Denaix, F. van Oort,** 1996, Isotropic smectite coatings and spheroids in Holocene volcanic deposits under temperate climate (France), *Annual Meetings of American Society of Agronomy, Crop Science Society of America and Soil Science Society of America, Indianapolis, 3-8 Novembre. Agr. Abstr.p.278*. (Exposé).

[65] **L. Denaix, I. Lamy**, 1995, Surface properties and reactivity of imogolite or allophanes and their precursors, *European Union of Geosciences, 9 - 13 avril, Strasbourg*.(Poster)

[66] **F. Van Oort, L. Denaix, A.G. Jongmans**, 1995, Study of clay micro-structures inherited from volcanic rock ; consequences for soil formation and erosion, *European Union of Geosciences, 9 - 13 avril, Strasbourg*.(Poster)

Sans comité de lecture

Articles

[67] **R.M. Semlali, F. van Oort, L. Denaix, M. Loube**t, 2001, Accumulation et redistribution d'éléments métalliques dans des sols soumis à des retombées atmosphériques diffuses, *Pollution atmosphérique, 172, 545-556*.

[68] **M.Benbrahim, L. Denaix, J.M. Carnus, J. Timbal, J.C. Chossat, R. Scheifler, A. Gomot de Vaufleury, P.M. Badot, A. Tricot, J. Lolive,** Effets environnementaux des épandages de boues de station d'épuration en plantation de pin maritime, Dossier de l'environnement de l'INRA n°25, 95-105.

Chapitres d'ouvrage

[69] **Mench M., Baize D., Denaix L., Sappin Didier V., Sterckeman T**., 2001, Exposition des végétaux aux éléments traces via la solution du sol : diagnostic de contamination des récoltes, diagnostic de danger, pratiques agricoles pour prévenir ou assainir, In Les nouveaux défis de la fertilisation raisonnée, 5ème rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre, G. Thevenet et A. Joubert Eds, p. 317-332.

Communications dans des congrès ou colloques

[70] **Cornu JY, Denaix L., Bussière S., Fontaine C**., 2005, DGT uptake versus plant uptake in three contaminated agricultural sites, *DGT Workshop , 16-16 September, Lancaster University*.(Exposé)

[71] **J.Y. Cornu, L. Denaix, V. Sappin-Didier, S. Bussière, C. Fontaine**, 2004, Etude de la capacité de la DGT (Diffusive Gradient in Thin gels) à prédire le transfert sol-plante d'éléments traces métalliques, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[72] **V. Sappin-Didier, A. Rousselin, L. Denaix**, 2004, Evaluation de la disponibilité du cadmium dans des sols pollués et dans différents végétaux par la méthode de dilution isotopique, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[73] **S. Dubascoux, C. Marcic, L. Denaix, G. Lespes, M. Potin-Gautier**, 2004, Spéciation des composés organostaniques dans les sols et les végétaux cultivés, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[74] **M. Munoz, V. Sappin-Didier, J.Y. Cornu, L. Denaix**, 2004, Contamination en Cd de la zone rivulaire du Lot amont : caractérisation des compartiments porteurs et évaluation de la mobilité du Cd, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[75] **H. Quilici, J.A. Sanchez-Cabeza, L. Denaix, P. Masquè, J.M. Bruach, M. Benbrahim, A. Probst, M. Loubet, J.M. Carnus**, 2004, Utilisation d'un isotope radioactif (^{210}Pb) pour l'étude de la percolation du plomb dans les sols, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[76] **P. Oliva, L. Denaix, V. Sappin-Didier, P. Soldà**, 2004, Etudes du transfert du Pb issus de boues de station d'épuration ou de contamiantions diffuses atmosphériques dans un sol sableux agricole à l'aide des isotopes stables, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[77] **H. Quilici, L. Denaix M. Benbrahim, A. Roudaut, M. Loubet, J.M. Carnus**, 2004, Utilisation des rapports isotopiques du plomb pour tracer le devenir d'une boue dans un sol forestier, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Poster).

[78] **A.L. Thomas-Chéry, M. Benbrahim, L. Denaix, J.M. Carnus**, 2004, Effet d'un épandage de boue de station d'épuration sur la migration des éléments majeurs et traces dans un sol forestier, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Exposé).

[79] **A.L. Thomas, H. Domengine, J. Balet, L. Denaix M. Benbrahim, J.M. Carnus**, 2004, Concentrations en éléments traces dans des champignons comestibles situés sur des sols amendés avec des boues de station d'épuration, *AFES, 8èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 26-28 octobre 2004, Bordeaux* (Poster).

[80] **A.L.Thomas-Chéry, Carnus J.M. Denaix L. Gautry J.Y., Bailly A., Thiberville F**., 2004,. Le réseau "ERESFOR" : Epandage de produits résiduaires sur parcelles forestières. Retour au sol des matières organiques, 27 et 28 avril 2004, Paris, France, pp 247-257 (Communication orale).

[81] **J.Y. Cornu, L. Denaix, V. Sappin-Didier, M. Mench**, 2004, Prevision of the accumulation of trace elements in plants: the key role of the soil solution composition, *2nd Franch-japanese seminar on Food savety and novel food, Paris juin 2004 (Exposé).*

[82] **L. Denaix, L. Carrhilo de Almeida, P. Masson, M. Mench, V. Sappin-Didier**, 2003, Exposition aux éléments traces métalliques et accumulation dans les végétaux consommés., *Colloque « Devenir et effets des contaminants métalliques », AFES, Lille, 21-21 mars 2003*.

[83] **L. Denaix, M. Mench, V. Sappin-Didier**, 2003, Gestion de la composition des produits récoltés par les praiques culturales, *Colloque « Devenir et effets des contaminants métalliques », AFES, Lille, 21-21 mars 2003*.

[84] **M. Mench M., J.J. Bessoule, F. van Oort, S. Chartier, A. Lagriffoul, P. Solda, M. Riff; L. Denaix,** 2003, Diagnostic de danger, évaluation du risque pour les végétaux et

remédiation par apport d'amendements dans les sols de la zone de Mortagne du Nord, *Colloque « Devenir et effets des contaminants métalliques », AFES, Lille, 21-21 mars 2003*.

[85] **L. Denaix, V. Sappin-Didier**, 2002, Rôle de la solution du sol dans le transfert sol-plante d'éléments traces métalliques, *AFES, 7èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 22-24 octobre 2002, Orléans* (Exposé).

[86] **Denaix L., Lamy I., Masson P., Mench M**., 2002, Composition or speciation in the soil solution, COST Action 837. WG2 Workshop 2002 – Risk assessment and sustainable land management using plants in trace element-contaminated soil, Bordeaux, p18.

[87] **L. Denaix, M.R. Semlali, F. van Oort,** 1999, Transfer of trace metal elements in a polluted colluviosol and an unpolluted andosol, *COST Action 622, Degradation Processes in Volcanic Soils, Heavy metal pollution and Land Mismanagement, Naples, 27-30 mai 1999*, p.8 (Exposé).

[88] **L. Denaix, F. Douay, M.R. Semlali,** 1999, Transfert de Cd, Pb, Zn dans un sol contaminé par des retombées atmosphériques : Circulation sous forme colloïdale, *Programme de Recherches sur les sites pollués par les éléments traces, Ministère de l'Environnement et Programme de Recherche Concerté, Lille, 10-11 mars 1999* (Exposé)

[89] **L. Denaix, C. Latrille, I. Lamy, F. van Oort**, 1998, Mineral weathering and geochemical background of heavy metals in a holocene andisols from the Central Massif, France. *Cost Action 622, Soil resources of European volcanic systems, Iceland, 5-10 July 1998,* p. 101-102. (Exposé).

[90] **A.G. Jongmans, L. Denaix, F. van Oort, A. Nieuwenhuyse**, 1998, Induration of soil horizons by allophane and imogolite in Costa Rican volcanic soils. *Cost 622, Soil resources of European volcanic systems, Iceland, 5-10 July 1998,* p. 91. (Exposé).

[91] **Lamy, Ch. Latrille, L. Denaix,** 1997, Etude comparative de la réactivité des acides fulviques extraits d'un sol ou de sa fraction particulaire < 2µm, *Colloque French Group of International Humic Substances Society, "Analyse et diversité des Substances Humiques naturelles", 27-28 novembre, Dijon.* (Exposé)

[92] **E. Gaucher, L. Denaix, C. Beaucaire, G. Michard,** 1997, Dynamique de dissolution d'une montmorillonite par des acides organiques, *Colloque de Microscopie Electronique et Analytique, 20-21 novembre, Versailles.* (Exposé)

[93] **L. Denaix, K. Huber,** 1997, Transfert colloïdal dans les sols : identification de phases responsables de la circulation d'éléments, *Colloque de Microscopie Electronique et Analytique, 20-21 novembre, Versailles*. (Exposé)

[94] **M.R. Semlali, L. Denaix, F. Douay,** 1997, Localisation à l'aide de la Microscopie Electronique à Transmission analytique d'éléments traces sur des colloïdes circulants dans un sol pollué par des apports atmosphériques, *Colloque de Microscopie Electronique et Analytique, 20-21 novembre, Versailles*. (Poster)

[95] **Ch. Latrille, L. Denaix, I. Lamy**, 1996, Réactivité des allophanes vis à vis du Cuivre et du Zinc, *International Workshop on Colloids in the Environment, Aix en Provence 29-31 octobre (Exposé).*

[96] **K. Huber, L. Denaix,** 1996, Transfert de particules dans des sols lors de la podzolisation : présentation de la démarche et des résultats de deux profils contrastés*, 5ème Journées Nationales de l'Etude des Sols, 22-25 avril, Rennes (Exposé)*

[97] **K. Huber, L. Denaix**, 1995, The colloidal phase circulating within the soil solution*, Symposium on Colloids in Aquatic Environments, 19 - 20 octobre, Genève* (exposé et poster)

[98] **L.Denaix, I. Lamy**, 1995, Structure et réactivité de surface d'aluminosilicates amorphes naturels ou synthétiques, *Séminaire COST D5, Chemistry at surfaces and interfaces*, *24 - 25 janvier, Les Milles* .(Exposé)

[99] **L. Denaix, D. Massiot, D. Tchoubar**, 1993, Croissance d'aluminosilicates nanométriques sous forme de tubules ou de sphéroïdes, *Congrès du Groupe Français de Croissance Cristalline, Orléans.* Poster)

[100] **L. Denaix, J.Y. Bottero, I. Lamy, D. Massiot, D. Tchoubar**, 1993, Structure et propriétés de surface d'aluminosilicates mal cristallisés : l'imogolite et les allophanes, *Journées de Minéralogie, Marseille, Bull. Soc. Fr. Minéralogie, Cristallographie, vol 5 n°2, p. 31*. (Exposé)

[101] **L. Denaix, I. Lamy, D. Tchoubar**, 1992, Processus de gélation d'aluminosilicates par agrégation de boules ou connectivité de fibres*, Société Française de Physique, 3èmes Journées de la matière condensée*. (Exposé et Poster)

[102] **Denaix L., Tchoubar D., Bottero J.Y.**,1992, Synthèse de l'imogolite : Suivi expérimental des conditions de croissance cristalline, *AFES, 3èmes Journées Nationales de l'Etude du Sol, 8-10 sept. 1992, Lausanne* (Exposé).

[103] **J.Y. Bottero, A. Masion, F. Thomas, A. Herbillon, J. Rouiller, L. Denaix, D. Tchoubar, D. Canet**, 1992, Solides néoformés inhomogènes : les agrégats organo/métalliques et minéraux/minéraux, *Programme Dynamique et Bilan de la Terre INSU 1992, Toulon*. (Poster)

[104] **Denaix L., Bottero J.Y.,Tchoubar D.**,1991, Nucléation Croissance d'allophanes et d'imogolite, *GRECO CNRS : Sol-Gel, Oléron 15-20 sept. 1991*. (Poster)

[105] **Denaix L.**,1990, Etude de la structure de l'imogolite et des allophanes : développements récents d'une approche à l'échelle locale*, AFES, Journées Nationales de l'Etude du Sol, Orléans 1990* (Exposé).

Rapports de recherche

[106] **G. Blanc, A. Boudou et al.** 2006, Etude pluridisciplinaire des mécanismes de contamination des hydrosystèmes continentaux et des zones rivulaires par les métaux (Cd, Zn), Rapport d'activité 2004-2006 Programme National ECCO ECODYN, Rapport final, 9 p.

[107] **L. Denaix, S. Bussière, Y. Sivry, B. Dupré, C. Fontaine, V. Sappin-Didier**.,2006 Etude de la contamination en As, Cd, Pb et Zn des jardins potagers de la commune de Viviez (12), Convention de prestation de service ECOBAG, 24 p.

[108] **J.M. Olivier, L. Denaix, F. Forget et al.**, 2006, Sécurité sanitaire des aliments, Rapport 2005, Projet Régional, p.

[109] **L. Denaix, M. Lebrun, C. Leyval, M. Potin-Gautier, C. Santaella, et al.** 2005, Transfert Sol-plante de métaux, Rapport d'activité 2005, Programme Toxicologie Nucléaire Environnementale, 37 p.

[110] **G. Blanc, A. Boudou et al.** 2005, Etude pluridisciplinaire des mécanismes de contamination des hydrosystèmes continentaux et des zones rivulaires par les métaux (Cd, Zn), Rapport d'activité 2004-2005 Programme National ECCO ECODYN, Rapport intermédiaire, 4 p.

[111] **L. Denaix, M. Lebrun, C. Leyval, M. Potin-Gautier, C. Santaella, et al.** 2004, Transfert Sol-plante de métaux, Rapport d'activité 2004, Programme Toxicologie Nucléaire Environnementale, 18 p.

[112] **J.M. Olivier, L. Denaix, F. Forget et al.**, 2005, Sécurité sanitaire des aliments, Rapport d'activité 2004, Projet Régional, p.

[113] **L. Denaix, H. Quilici, V. Sappin-Didier**, 2005, Transferts d'éléments traces minéraux dans l'environnement, Convention INRA-EDF, Rapport final, 77p.

[114] **C. Cambier, A. Probst, R. Semlali, C. Février, L. Denaix, M. Loubet, F. van Oort, H. Quilicci, D. Aubert, J.L. Probst**, 2003, Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols et les écosystèmes terrestres faiblement contaminés – application au « calcul de charges critiques en métaux lourds », Rapport final, Ademe, 80 p.

[115] **L. Denaix, V. Sappin Didier, M. Mench, A. Mollier, S. Bussière, C. Fontaine, M. Rousselin, S. Thunot, A. Cechetto, A. Dupaix, A. Rousselin, V. Uyttenwald,** 2003, Evaluation des risques dus à la présence d'éléments traces dans un secteur agricole pollué par épandage d'eaux usées, programme EPANDAGRI Rapport final *Ademe*, 72 p.

[116] **L. Denaix, M. Mench, V. Sappin-Didier, S. Bussière, A. Rousselin, V. Uyttenwald,** 2002, Evaluation des risques dus à la présence d'éléments traces dans un secteur agricole pollué par épandage d'eaux usées, programme EPANDAGRI, 2ème *Rapport intermédiaire de contrat, Ademe*, 45 p.

[117] **V. Sappin-Didier, L. Denaix, P. Soldà, M. Mench, C. Morendi, D. Perez-Gabillard, S. Chassagne, S. Bussière, F.Karnay, 2002.** Etude en essais de longue durée de l'accumulation par deux végétaux d'éléments traces issus d'apports cumulés de boues de station d'épuration d'eaux usées à un sol sableux. Evolution du transfert sol-plante à court et long terme dans la période suivant l'arrêt des apports, adéquation des produits aux critères de sureté alimentaire, et validité de traitements d'immobilisation in situ. Rapport final, convention n° 95 750 36, ADEME, Paris. 55 p.

[118] **L.Denaix, V. Sappin-Didier**, 2001, Evaluation des risques dus à la présence d'éléments traces dans un secteur agricole pollué par épandage d'eaux usées, Programme EPANDAGRI, 1er *Rapport intermédiaire de contrat, Ademe*, 20 p.

[119] **A.Manceau, V. Sappin-Didier, G. Sarret, J.L. Hazemann, M. Mench, L. Denaix, A. Strazeck, P. Hinsinger, B. Jaillard, J.F. Briat**, 2001. Dynamique des éléments traces (Zn, Cd) dans le système sol-plante. Programme National de Recherche Sols et Erosion PNSE, 46p.

[120] **V. Sappin-Didier, L. Denaix, P. Soldà, S. Chassagne, M. Mench, 2000.** Etude en essais de longue durée de l'accumulation par deux végétaux d'éléments traces issus d'apports cumulés de boues de station d'épuration d'eaux usées à un sol sableux. Evolution du transfert sol-plante à court et long terme dans la période suivant l'arrêt des apports, adéquation des produits aux critères de sureté alimentaire, et validité de traitements d'immobilisation in situ. Rapport intermédiaire, convention n° 95 750 36, ADEME, Paris. 48 p.

[121] **F. van Oort, H. Dahmani-Muller, M. Balabane, L. Denaix, B. Gélie**, 2000, Etude de trois espèces végétales métallophytes : quantification, localisation et spéciation d'éléments métalliques (Zn, Pb, Cu, Cd) à différentes échelles, *Rapport final, Convention Ademe*, 78 p.

[122] **I. Lamy, K. Huber, L. Denaix, F. van Oort**, 2000, Etude des paramètres de transport de métaux (Zn, Pb, Cd) dans les sols pollués en vue de leur modélisation, *Rapport intermédiaire, Contrat DGAD SRAE*, 65 p.

[123] **V. Sappin-Didier, L. Denaix, P. Solda,M. Mench,** 1999, Etude en essais de longue durée de l'accumulation par deux végétaux d'éléments traces issus d'apports cumulés de boues de station d'épuration d'eaux usées à un sol sableux, *Rapport intermédiaire de contrat, Ademe*, 73 p.

[124] **F. Douay, M.R. Semlali, L. Denaix,** 1997, Etude d'un secteur pollué par les métaux, Transfert des métaux dans les sols, Rapport de contrat, Programme de recherches concertées : Conseil Régional Nord-Pas de Calais - Secrétariat d'Etat à la Recherche - ISA – INRA, 39 p.

DOCUMENTS D'ANIMATION, D'EVALUATION ET D'ENCADREMENT DE LA RECHERCHE

[125] **A. Boudou, A. Abarnou, M. Babut, L. Denaix, E. Thybaut**, 2005, Les métaux dans l'environnement : devenir et risques pour les écosystèmes et les populations humaines, Synthèse scientifique pour le Programme National Santé-Environnement, 8 p.

[126] **G. Bourrié, F. Andreux, A. Aventurier, L. Denaix, M. Jauzein, H. Leiser, X. Le Roux, L. Michot,** 2005, Prospective géochimie à l'INRA (Département Environnement et Agronomie), 29 p.

DOCUMENTS A VOCATION DE TRANSFERT ET DE CONTRIBUTION AUX DEBATS DE SOCIETE OU A VOCATION PEDAGOGIQUE

Documents de transfert et de contribution aux débats de société

Communications orales

[127] **Denaix L, M. Benbrahim, J.M. Carnus, 2003**, Epandages expérimentaux de boues d'épuration sur des peuplements forestiers de pins maritimes landais – Site atelier d'Ychoux, *Journée d'information et d'échanges sur « le compostage : une gestion des déchets organiques exogènes par l'agriculture, des dynamiques locales », 17 décembre 2003, Villenave d'Ornon* (communication orale)

[128] **Denaix L, V. Sappin Didier, M. Mench, 2003**, Effet de l'épandage de boues et composts sur la composition en ETM des récoltes : cas d'une expérimentation de 20 ans, *Journée d'information et d'échanges sur « le compostage : une gestion des déchets organiques exogènes par l'agriculture, des dynamiques locales », 17 décembre 2003, Villenave d'Ornon* (communication orale)

Documents pédagogiques universitaires

[129] **L. Denaix, 2004**, Genèse et organisation des argiles des sols : du feuillet à la particule, document pédagogique Master 1ère année « Systèmes écologiques »– Université Bordeaux 1, polycopié 12 p.

Vulgarisation grand public

[130] **J.M. Carnus, L. Denaix**, 2004, La forêt, une alternative pour recycler les boues de station d'épuration ? *Presse infos mars 2004, INRA.*

[131] **F. van Oort, Ch. Latrille, L. Denaix,** 1996, Importance des teneurs naturelles en métaux lourds pour une meilleure gestion des ressources en sol : le "fond pédo-géochimique", *Fiche Manifestation du Cinquantenaire de l'INRA.*

[132] **F. van Oort, Ch. Latrille, L. Denaix,** 1996, Les métaux lourds : l'importance du fond pédo-géochimique naturel, *Prof infos n°10, INRA.*

MEMOIRE DES TRAVAUX 1993 – 2006

INTRODUCTION

Les éléments traces métalliques sont présents naturellement dans la croûte terrestre et dans tout organisme vivant, à des concentrations variables suivant les milieux et les organismes. Mais les activités anthropiques conduisent à une augmentation de leur concentration dans l'environnement. Ainsi, les métaux ont un cycle naturel qui va être perturbé par l'activité humaine. L'étude de la contamination de l'environnement revient souvent à essayer de faire la part entre une présence naturelle et une présence exogène et à analyser comment cette augmentation conduit à un dysfonctionnement ou à une toxicité.

Ces éléments sont généralement trouvés en faible quantité dans les milieux et les organismes. Ils sont ainsi appelés « éléments traces » ou « éléments en traces » (ET). La définition d'un élément trace va dépendre de la composition moyenne des objets d'étude. Ainsi, en Sciences de la Terre, l'objet de référence est la croûte terrestre .En Science de la Vie, l'objet de référence est un organisme biologique (corps humain, plante, etc.). La composition moyenne de ces objets étant différente, cela conduit alors à deux définitions distinctes : sont considérés comme éléments traces les éléments dont la concentration est inférieure à 0.1% de la masse sèche en Sciences de la Terre et à 0.01 % de la masse sèche en Sciences de la Vie. Pour les chimistes, ces éléments sont des accepteurs d'électrons, de type acide de Lewis, que l'on classe en accepteurs forts, faibles ou intermédiaires (Pearson, 1968).

Parmi tous les éléments répondant à la définition précédente, seul un petit nombre a été abondamment étudié. En fait, les éléments majoritairement étudiés sont ceux qui ont des effets graves sur la santé humaine ou sur l'économie, en particulier ceux qui ont conduit à des catastrophes sanitaires ou écologiques. On pense en particulier à la catastrophe de la baie de Minamata (Harada, 1995) ou à la contamination de la Guyane (Frery et al., 2001; Durrieu et al., 2005) pour le mercure , à la maladie Itaï-Itaï pour le cadmium (Kasuya, 2000; Ogawa et al., 2004; Inaba et al., 2005), à la contamination des eaux de boisson en arsenic au Bangladesh (Ahsan et al., 2006; Charlet and Polya, 2006). Les éléments pour lesquels la littérature est la plus abondante dans le domaine de l'environnement sont donc le mercure, le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc et le nickel.

Les impacts environnementaux sont souvent des impacts diffus, complexes et se révélant sur le long terme. Ainsi, si des maladies professionnelles liées aux métaux ont été identifiées (Pichard et al., 2005), l'effet d'une exposition environnementale au cadmium, c'est à dire le simple fait d'habiter dans un environnement contaminé, sur le taux de cancers du poumon n'a pu être démontré que récemment grâce à une étude pluridisciplinaire de plus de quinze ans (Nawrot et al., 2006). Il est souvent difficile de faire la part des différentes voies de contaminations : inhalation (en particulier pour les fumeurs), ingestion, exposition environnementale, exposition professionnelle. Face à de nombreuses inconnues mais conscients du risque avéré de ces substances toxiques, les différents gouvernements ont émis des réglementations. Notamment la réglementation européenne EC 466/2001 concernant les produits bruts destinés à l'alimentation humaine fixent des teneurs seuils en cadmium, mercure et plomb.

L'agriculture se trouve donc contrainte de produire des végétaux respectant cette réglementation alors que des sols de plus en plus contaminés. En effet, la proximité entre les sites industriels et les zones agricoles, l'usage fréquent des sols agricoles pour le recyclage de produits résiduaires et l'utilisation de produits phytosanitaires ont conduit à la contamination diffuse par les métaux de plusieurs milliers (voire millions) d'hectares de surface agricole sur le territoire français (Robert, 1995).

Surmonter cette apparente contradiction nécessite une meilleure connaissance des paramètres clés, biotiques ou abiotiques, contrôlant les transferts des métaux du sol aux végétaux cultivés. La nécessité d'une amplification de la recherche concernant les transferts

sol-plante est d'ailleurs une des recommandations concluant le rapport du sénat sur les effets des métaux sur l'environnement et la santé (Miquel, 2001).
De nombreux travaux ayant été réalisés sur les sols fortement contaminés, notamment des sites industriels ou des sols ayant reçus des déchets, j'ai choisi d'étudier des **écosystèmes faiblement à modérément contaminés**, correspondant à la majorité des situations rencontrées. J'ai souhaité prendre en compte une contamination existante et non pas travailler sur des milieux artificiellement contaminés dans lesquels les contaminants n'ont pas eu le temps d'atteindre un vieillissement suffisant correspondant à ce qui existe dans le milieu naturel. La difficulté de ce choix a été, et est toujours, d'ordre analytique, compte tenu des faibles concentrations rencontrées. Cela m'a conduit à constamment rechercher des adaptations analytiques à ma problématique, et à développer des collaborations avec des laboratoires spécialistes de ces thématiques.
Depuis mon recrutement à l'INRA, j'ai consacré la majorité de mes recherches au transfert sol-eau-plante de quatre éléments traces métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) à l'échelle du profil de sol ou de la plante. Après avoir débuté des études sur la minéralogie des constituants amorphes des sols (1993-1996) et suite à une restructuration thématique de mon unité de recherche, j'ai focalisé mes travaux sur les phases porteuses de métaux dans la matrice solide du sol et la solution gravitaire des sols (1996-1999 ; partie 1). J'ai ainsi recherché à localiser ces phases, à les identifier, à évaluer leur réactivité vis-à-vis des métaux et leur capacité de stocker des métaux anthropogènes. L'analyse à l'échelle du profil m'a ainsi permis de faire un bilan des transferts de métaux, et notamment de quantifier les transferts vers la profondeur.
Suite à une mobilité géographique pour raison familliale, j'ai intégré l'unité d'Agronomie de Bordeaux, et plus précisemment l'équipe « Biogéochimie des Eléments Traces dans les Agrosystèmes » en 1998. J'ai alors réorienté mes travaux vers le transfert sol-plante. Je me suis intéressée à l'accumulation dans le végétal, de la plante entière à l'organe (2003- 2006 ; partie 2) et aux relations entre les propriétés chimiques du sol (notamment spéciation des métaux en solution) et transfert vers le végétal (2003-2006 ; partie 3). La synthèse de ces deux parties m'a conduit à proposer mon projet de recherche actuel.

1ERE PARTIE : LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES : DU SOL A LA SOLUTION

L'objectif de cette partie est de présenter mes travaux sur la dynamique des métaux du sol vers la solution, à différentes échelles, de l'échelle du profil de sol ou de l'horizon à l'échelle microscopique. Je traiterai ainsi dans un premier temps des transferts vers les aquifères et donc de la dynamique sol-solution gravitaire puis des transferts vers les végétaux et de la dynamique sol-solution capillaire. Un bref rappel bibliographique viendra compléter cette partie à chaque niveau.

CYCLE DES METAUX DANS LES SOLS

Sols non contaminés

Les métaux géogènes sont initialement présents dans les minéraux constitutifs de la roche mère. Ils se retrouvent dans le sol après altération météorique de la roche mère. Cette altération libère des minéraux primaires qui, en s'altérant, vont former des minéraux secondaires et alimenter en partie la solution de sol. Les minéraux secondaires, minéraux de transformation ou de néogenèse, et la matière organique qui se forme dans les sols par minéralisation et transformation après mort et décomposition d'organismes vivants, peuvent sorber les métaux présents en solution. Ces surfaces constituent donc des sources mais également des puits de métaux. Cet équilibre dynamique constitue le cycle géogène des métaux (Figure 1). Si on considère le sol comme un compartiment unique, les sorties se feront d'une part vers les plantes qui vont stocker temporairement des métaux et d'autre part vers les aquifères souterrains via les eaux de drainage, ce qui constitue une perte nette de métaux pour le système. A ce cycle vient s'ajouter une entrée atmosphérique via les pluies et les retombées éoliennes sèches.

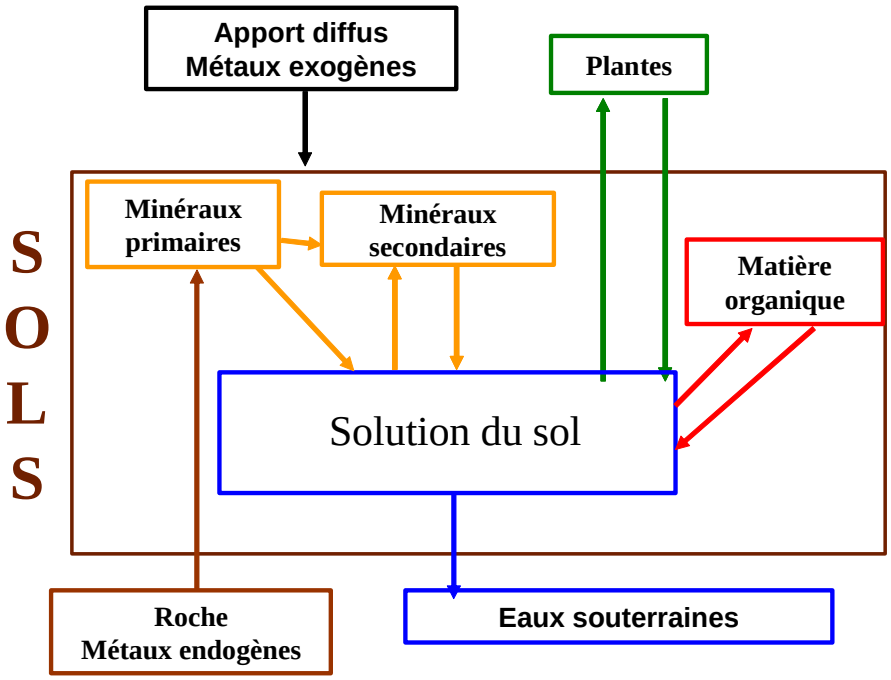


Figure 1 : Cycle théorique des métaux dans les sols.

Il a en effet été démontré que toute surface terrestre recevait une contamination diffuse, y compris les milieux naturel a priori les mieux préservés (Antarctique, glaciers, forêts, etc.)

(Van de Velde et al., 2000; Veysseyre et al., 2001; Barbante et al., 2004; Gabrielli et al., 2005). En effet, une partie de ces retombées a une origine naturelle : cendres volcaniques, émissions biogéniques, feux de forêts (Nriagu, 1989; Nriagu and Becker, 2004).
On estime que 68% du plomb et 40% du cadmium qui s'accumulent dans les sols proviendraient des retombées atmosphériques diffuses alors que seulement 1% du plomb et 2% du cadmium proviendraient de l'utilisation d'engrais (Miquel, 2001).
D'un point de vue macroscopique, il est nécessaire de cerner ce cycle et de connaître les entrées et sorties d'éléments.
Mon objectif était ici d'obtenir des ordres de grandeurs des quantités d'éléments traces accumulées dans les sols ou transférées vers les aquifères supérieurs, pour un fonctionnement actuel et sur une échelle annuelle.
Dans le cadre d'un programme financé par l'Ademe et initié par la communauté européenne sur la pollution atmosphérique et les charges critiques de métaux dans les sols, j'ai participé à une étude en collaboration avec F. van Oort, P. Cambier (Science du Sol, Versailles) et A. Probst (LMTG, Toulouse) sur les cycles de métaux dans les sols. En effet, ces données étaient rares dans la littérature et elles manquaient au niveau des sols européens pour les confronter à des projets de réglementation concernant les émissions de contaminants autorisés.
Nous avons cherché, en minimisant le nombre de sites suivis intensément, à couvrir la gamme de variation de comportement des sols que nous pouvions trouver sur le territoire français. A partir de notre connaissance a priori du fonctionnement des sols, nous avons sélectionné un sol drainant, un sol accumulateur et un sol à comportement intermédiaire.
Ce travail a fait l'objet d'une partie de la thèse de Réda Semlali (2000).
Nous avons sélectionné trois sites forestiers éloignés de toute source de contamination et nous avons suivi sur un minimum d'une année, les flux de métaux arrivant au sol sous couvert (pluviolessivats) et les flux sortant du sol, à la base de chaque horizon. Il s'agissait de faire un bilan des flux entrée-sortie à l'échelle du profil de sol, pour ces sols à géochimie contrastée.
Les flux atmosphériques entrants sont synthétisés dans le tableau 1 et comparés avec des études réalisées pendant la même période sur d'autres sites français. Seules les données sur le cuivre, le plomb et le zinc sont disponibles pour toutes les études. Les flux annuels varient globalement d'un ordre de grandeur pour le zinc et le plomb à deux ordres de grandeur pour le cuivre. Les flux atmosphériques importants mesurés dans le Massif Central s'expliquent par un seul épisode pluvieux, correspondant à un envol important de poussières (Semlali, 2000). Ce comportement local a été confirmé par une autre étude (Roy and Negrel, 2001). Pour les autres sols, on constate pour le plomb une relation nette entre les retombées atmosphériques et la proximité d'une agglomération.

Tableau 1 : Synthèse des données sur les retombées atmosphériques annuelles moyennes de métaux mesurées dans différents sites suivis lors de la thèse de R. Semlali (2000) (+) et de l'étude de (Benbrahim et al., 2003) (#), comparés à des données de la littérature pour la même période d'analyse (Maneux et al., 1999)(*); (Plénet et al., 1999), (@)) l.d. : limite de détection

	Flux annuels (g/ha/an)				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Forêt landaise (Sabres) (+) 1999	<l.d.	10	<l.d.	4	158
Forêt landaise (Ychoux) (#) 2001-2002	< l.d.	82			239
Forêt Massif Central 1998 (Puy de la Vache) (+)	<l.d.	1020	<l.d.	68	1210
Bassin d'Arcachon (*) 1995-1996	0.5	7.7	6.5	31.9	144
Sol agricole Gironde (Cestas) (@) 1997-1999	0.41	43	16	8.5	915

Pour cerner la dynamique des métaux dans les sols, nous avons placé des lysimètres sous chaque horizon du sol et collecté pendant un à deux ans les eaux gravitaires. Le comportement des métaux varie entre deux extrêmes suivant les sols (Figure 2) :
Soit le sol accumule les métaux qui arrivent à la surface et une très faible proportion est lixiviée à 40 cm : moins de 3% pour le zinc et le cuivre, 15 % pour le plomb. C'est le cas de l'andosol, sol à teneur en matière organique élevée et composé de minéraux de néogenèse (les allophanes) complexant des métaux (voir paragraphe 0)
Soit le sol draine la quasi-totalité des métaux qui arrivent à la surface. C'est le cas du podzol, sol sableux qui pourtant a également une concentration élevée en matières organiques.
Les résultats observés sur le podzol de Sabres ont été confirmés pour un autre podzol du Massif forestier landais (Ychoux), sur la parcelle témoin d'une étude de l'effet des épandages de boues de station d'épuration en plantations forestières (Figure 3). Ces résultats montrent la dynamique actuelle des métaux, à l'échelle de l'année. Par contre, si on veut reconstituer l'historique de la dynamique des métaux au cours de la pédogenèse, il faut alors utiliser des bilans en les normant par rapport à des éléments invariants ou avoir recours, comme cela sera développé pour le plomb, à l'approche isotopique.

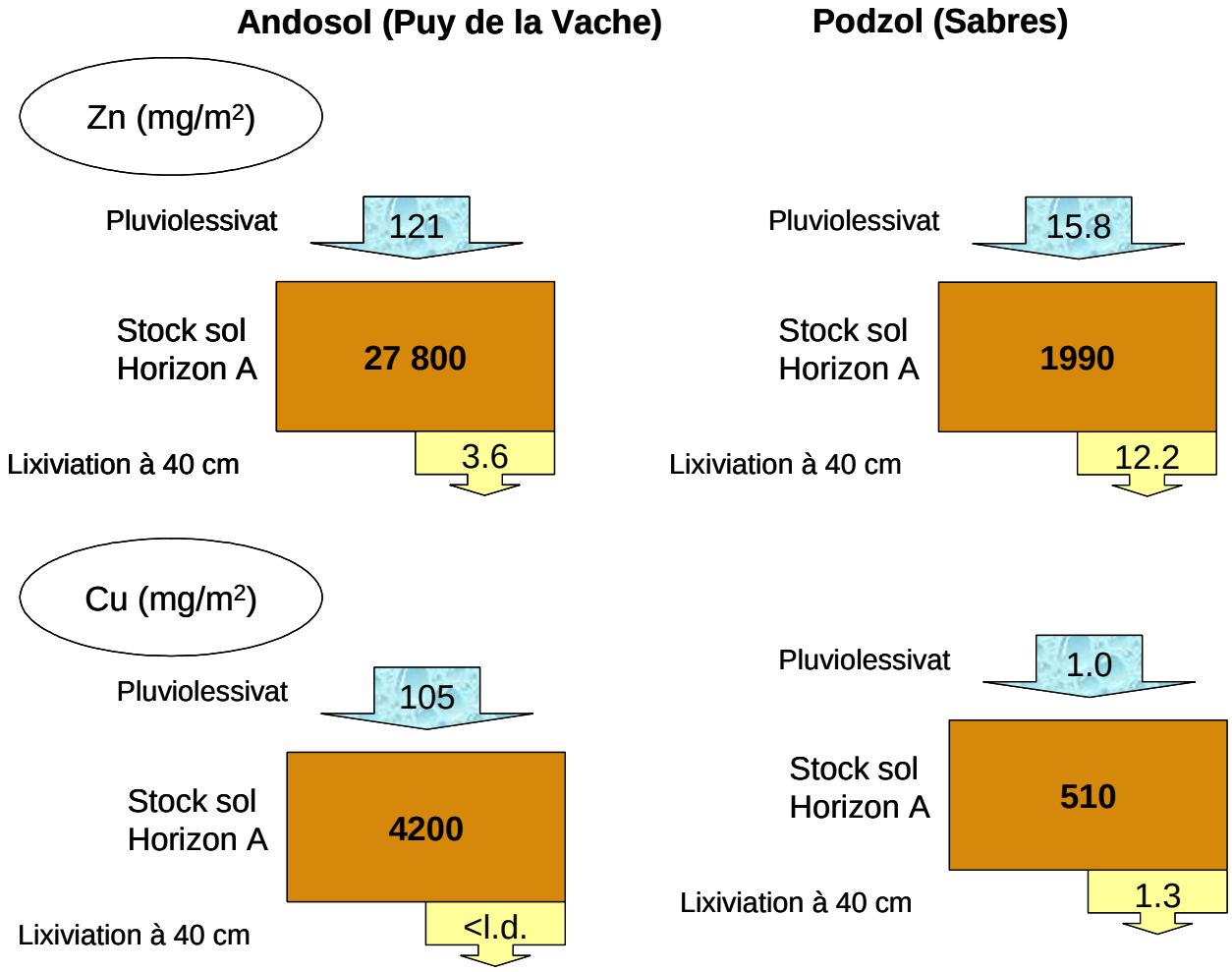


Figure 2 : Cycle du zinc et du cuivre mesuré dans deux sols de fonctionnement contrasté, un andosol et un podzol [56, 67][1].

[1] Les références indiquées entre crochets renvoient à la liste de publications personnelles.

L'utilisation d'invariants pour l'andosol a démontré une perte nette de cuivre et de zinc, vraisemblablement intervenue dans les premières phases d'altération de la roche mère, comme cela a été simulé par une étude d'altération par Soxhlet (Semlali, 2000). Par contre, dans le podzol, les pertes observées semblent compensées par les apports atmosphériques, puisque les concentrations en cuivre et zinc sont globalement invariantes.

Modification du cycle par apport de phases exogènes contaminées

Lors d'apports ponctuels de métaux au sol, leur cycle naturel risque d'être perturbé.
L'objectif de mon travail était de suivre l'effet d'un apport de métaux au sol sur ce cycle. Cette étude a été réalisée en utilisant des métaux inclus dans une matrice complexe organique, à savoir une boue de station d'épuration ou un compost de boues.
Les boues d'épuration contiennent des métaux en quantités non négligeables (Juste et al., 1995; Nicholson et al., 2003). Ce sont donc des sources de contaminants qui contiennent également beaucoup de composés organiques, puits vis-à-vis des métaux. La question qui se pose alors est de savoir si une fois au sol, les métaux vont s'accumuler ou s'ils vont être libérés dans la solution du sol et migrer vers la solution gravitaire et les nappes ou encore être prélevés par la flore.
Nous avons donc cherché à comprendre si un apport de métaux incorporé dans une matrice organique allait avoir le même devenir que des métaux arrivant sous forme atmosphérique, c'est à dire être drainé dans le cas d'un sol de type podzol.
Pour cela, nous avons suivi les solutions gravitaires sous des sols forestiers initialement non contaminés soumis à un épandage modéré de boues liquides ou compostées. Le sol choisi était un podzol atlantique. En effet, du fait de son comportement favorisant la lixiviation, il nous paraissait être le sol sur lequel les modifications du cycle biogéochimique seraient les plus rapides à observer.

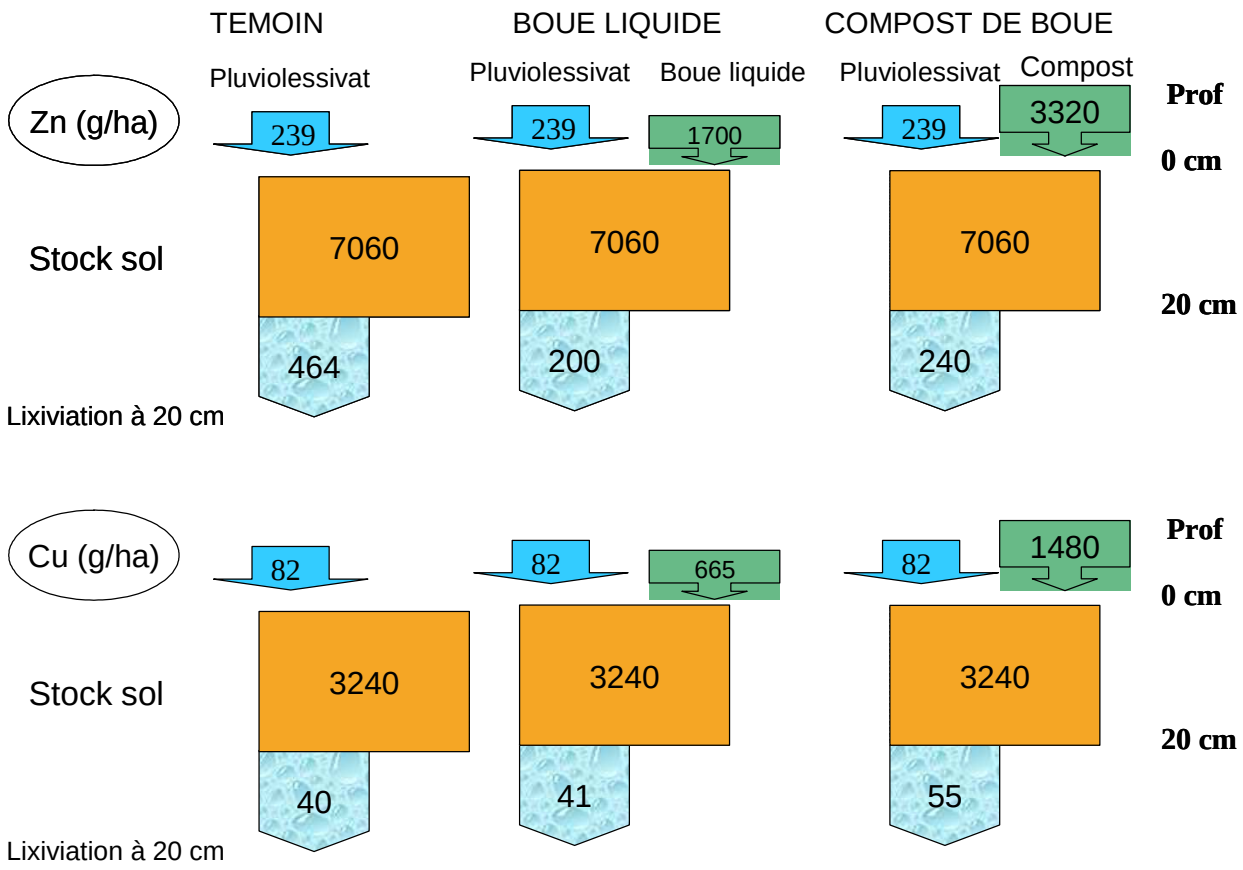


Figure 3 : Evolution du cycle du zinc et du cuivre dans un podzol forestier après épandage de boues de station d'épuration. A gauche, le sol témoin, au centre, le sol amendé avec des boues liquides et à droite le sol amendé avec un compost de boues et de déchets verts [49, 68].

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une étude financée par l'Ademe et l'INRA (AIP Agrede) et pilotée par J.M. Carnus (Unité de Recherches Forestières de Pierroton).
Après épandage de boues, les résultats obtenus sont relativement surprenants car, bien que la quantité de métal apporté soit très importante par rapport au stock présent dans le sol, une très faible augmentation de la quantité totale lixiviée est constatée (Figure 3). A l'extrême pour le zinc, l'apport de boue va diminuer de moitié la quantité lixiviée à 20 cm. Les métaux apportés au sol sous forme de boue vont donc majoritairement être stockés à la surface du sol.
Ces travaux ont confirmé différentes études faites sur les boues de station d'épuration, montrant que, même dans les sols initialement à lixiviation de métaux élevée, la majeure partie des métaux s'accumule dans l'horizon de surface du sol (Juste and Mench, 1992). Il se constitue ainsi un stock de métaux qui va évoluer en fonction du temps. Par rapport au devenir de ce stock, deux théories s'affrontent. Certains auteurs évoquent la possibilité d'une « protection » des métaux par la matière organique et d'un vieillissement du complexe MO-métal, rendant de moins en moins biodisponibles les métaux (Shuman, 1999). D'autres auteurs proposent l'hypothèse de la « bombe à retardement » (McBride, 1995; Chang et al., 1997) : les métaux ne seraient que temporairement fixés. Suite à la minéralisation lente ou brutale de la matière organique, ils seraient libérés dans le milieu.
Ces hypothèses ont été testées en utilisant le dispositif de Couhins. Ce dispositif a été mis en place par Christian Juste en 1974 . Après un défrichage du sol initialement recouvert d'un bois d'acacia, un dispositif en bloc (4 blocs, 4 traitements) a été installé afin d'évaluer l'impact d'un apport de boues d'épuration sur le rendement et la composition en éléments majeurs et traces des cultures. Les quatre traitements correspondent au témoin recevant uniquement une fertilisation minérale, à un apport de fumier (10 tonnes de MS/ha/an), des boues d'origine urbaines à raison de deux doses (10 tonnes/ha/an et 100 tonnes/ha/2 ans). Ces apports ont été réalisés pendant vingt ans. Après séchage, une aliquote de chaque boue épandue a été conservée dans une pédothèque au laboratoire. Régulièrement, un prélèvement de sol sur les couches 0-20, 20-40 et 40-60 cm a été effectué pendant la période d'épandage et après son arrêt. Tous les échantillons ont été conservés après tamisage à 2 mm et séchage dans la pédothèque. Ces sols sont donc disponibles pour différentes études. Ainsi, des travaux sur la spéciation du zinc (Hargé, 1997) ont démontré la néogenèse de phyllomanganates zincifères lors de la phase d'épandage, corroborant l'hypothèse d'un blocage de ce métal et donc de sa plus faible disponibilité. Les travaux de Corinne Parat [24], auxquels j'ai participés, visaient à effectuer sur quatre métaux (Cd, Cu, Pb, Zn) un bilan de la répartition et des transferts des métaux au cours du temps. Cette thèse a démontré que certains métaux étaient protégés dans des agrégats organo-minéraux lors de la période d'épandage mais que, lorsque l'apport de boue cessait, ces agrégats étaient détruits et les métaux se retrouvaient dans les fractions argiles des sols, une partie étant lessivée vers les couches plus profondes. Il semble donc que l'hypothèse de la « bombe à retardement » soit à considérer. En fait, il est probable qu'une partie des métaux soit bloquée dans des structures minérales mais qu'une autre partie, initialement liée à de la matière organique soit susceptible d'évoluer au cours du temps. Le challenge actuel est de quantifier chacune de ces parties.

Distinction entre ETM d'origine anthropique et géogène dans les sols : exemple du plomb

Le cycle du plomb, très fortement perturbé par l'activité humaine, nous a conduit à des études plus spécifiques.
Le cycle naturel du plomb est très limité : les principaux flux entrant dans l'atmosphère et l'hydrosphère sont estimés entre 1 et 23 milliers de tonnes par an. Ils proviennent du volcanisme, des émissions biogéniques, et de façon plus marginale, de l'altération des roches (Nriagu, 1989).
Les émissions anthropiques mondiales de plomb ont été très élevées. Elles étaient estimées à la fin des années 80 à 300 milles tonnes/an (Nriagu and Pacyna, 1988; Nriagu, 1989). Jusqu'à peu dans les pays industrialisés (et encore à l'heure actuelle dans de nombreux

pays en émergence), les émissions anthropiques ont largement été dominées par la combustion des essences. Les autres sources sont liées aux industries produisant des métaux non ferreux, au recyclage des batteries, à la production de ciment ou de céramique et aux industries de recyclages des déchets. Cette pollution se retrouve principalement dans l'atmosphère qui joue le rôle de réservoir et qui reste le vecteur de contamination essentiel en plomb des sols et des eaux de surfaces sous la forme de pollution diffuse. Néanmoins, cette pollution est surtout particulaire, les grosses particules se re-déposant plus rapidement que les particules fines. Cette situation entraîne des halos de pollutions plus importants autour des axes routiers (Teutsch et al., 2001) et des villes. Il existe aussi d'autres sources de contaminations en plomb, plus localisées tels que les épandages de fertilisants inorganiques ou organiques (boue de station d'épuration, lisiers, pesticides…) qui affectent essentiellement les sols (Nicholson et al., 2003). Ces contaminations localisées peuvent s'étendre à toute la chaîne alimentaire car elles concernent des sols cultivés. En France, les teneurs moyennes de plomb dans les sols de surface, hors anomalies géochimiques, varient entre 9 et 50 mg/kg (Baize, 1997).

Le plomb a quatre isotopes : ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb. Contrairement aux isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb, qui sont produits de manière continue dans le temps par la désintégration de parents radioactifs, ^{238}U, ^{235}U, et ^{232}Th, respectivement, l'isotope ^{204}Pb est stable. Ce dernier ne se désintègre pas (il n'est pas radioactif) et aucun isotope ne se désintègre pour le produire (il n'est pas radiogénique). La teneur en ^{204}Pb dans les minéraux n'a donc pas évolué depuis la formation de la Terre. La composition isotopique du Pb d'un matériau varie donc en fonction de la composition isotopique initiale en Pb, du rapport U/Pb et Th/Pb et de l'âge du matériau. De ce fait, les compositions isotopiques en Pb diffèrent d'un matériau à l'autre.

Le plomb que l'on qualifie d'anthropique (c'est-à-dire produit et utilisé par l'homme) possède les rapports isotopiques de son minerai d'origine, lesquels diffèrent très généralement des rapports isotopiques du plomb endogène local caractérisants les roches et des sols. Par exemple, il a été démontré que le plomb utilisé pour la fabrication du tétraéthyl de plomb à destination des carburants (anti-détonant) avait des rapports isotopiques particuliers, différents de ceux des minerais, des roches et des sols d'Europe (Monna et al., 1997) Les isotopes du plomb peuvent donc être utilisés comme traceurs de sources (naturelles, anthropique) de cet élément dans les différents compartiments de l'écosystème (Boutron et al., 2004).

Grâce des études de sédiments ou de tourbières, il a ainsi été possible de reconstituer de manière qualitative et quantitative l'évolution temporelle de la contamination depuis la préhistoire (Renberg et al., 1994; Bindler et al., 1999; Renberg et al., 2002; Klaminder et al., 2003).

En 1996, lorsque nous avons débuté sur ce sujet, peu d'études avaient été menées sur les sols (Erel et al., 1997).

Notre objectif était de quantifier le plomb exogène dans la totalité d'un profil de sol, afin de suivre son incorporation et sa dynamique, dans le cas de contaminations diffuses ou faibles. Nous avons alors initié une collaboration avec Michel Loubet du LMTG (Toulouse) afin de suivre les isotopes du plomb dans des sols. Ces travaux ont fait l'objet d'une partie de la thèse de Réda Semlali et ont été conduits conjointement avec F. van Oort de l'Unité de Science du Sol de Versailles.

Nous avons choisi, dans un premier temps, d'analyser deux sols ayant différentes dynamiques vis-à-vis des éléments traces: un podzol sur sable et un andosol sur scories volcaniques. Ces sols étaient éloignés de toute source de contamination ponctuelle afin de n'analyser que les retombées atmosphériques diffuses. Nous avons ainsi montré que le plomb exogène était particulièrement présent dans les horizons organiques, qu'il migrait en profondeur et qu'il se retrouvait, dans le podzol, au niveau de l'horizon B_{ph} d'accumulation (Figure 4).

L'analyse des fractions granulo-densimétriques a confirmé que le plomb exogène était bien localisé dans les fractions les plus fines (>2 µm) et les fractions grossières légères (2000-200µm et 200-50 µm), à savoir les fractions les plus riches en matières organiques.

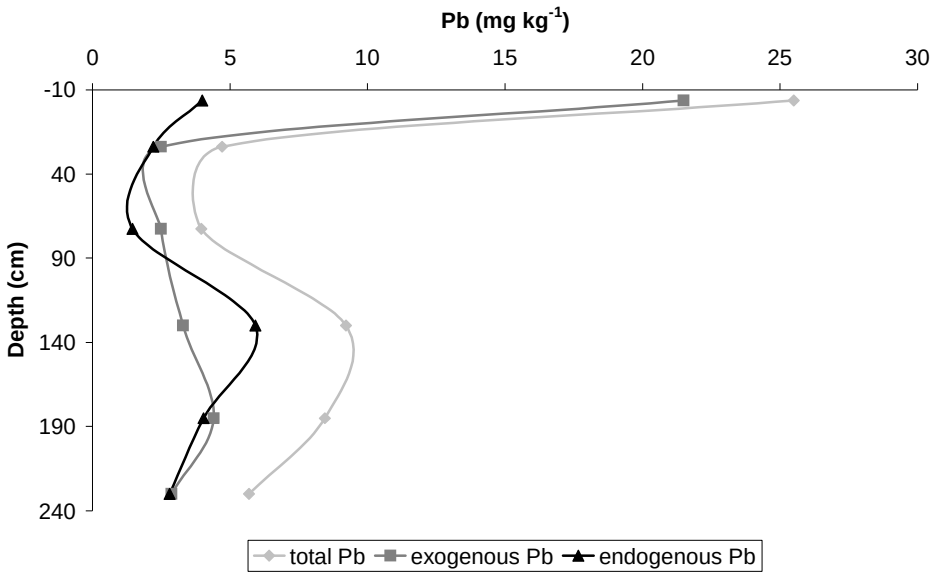


Figure 4 : Concentration en plomb en fonction de la profondeur dans un podzol landais (Sabres). Sont représentés le plomb total mesuré et le plomb exogène et endogène dont les concentrations ont été calculées à partir des rapports isotopiques [12, 15, 52].

Le plomb exogène arrivant au sol semble donc piégé par les constituants organiques et, compte tenu de ce nous avons démontré sur d'autres sols, il est probable qu'il migre dans les sols en étant associé aux colloïdes organiques [10]. Il se dépose alors dans les horizons d'accumulation de ces colloïdes, sous forme de revêtements (c.f. paragraphe Transfert colloïdal de métaux dans les solutions gravitaires).
Afin de quantifier les flux verticaux de métaux au cours du temps, nous avons utilisé un dispositif de longue durée de l'INRA Versailles (« les 42 parcelles ») dans lequel une aliquote de sol est collectée et stockée chaque année depuis 1938.

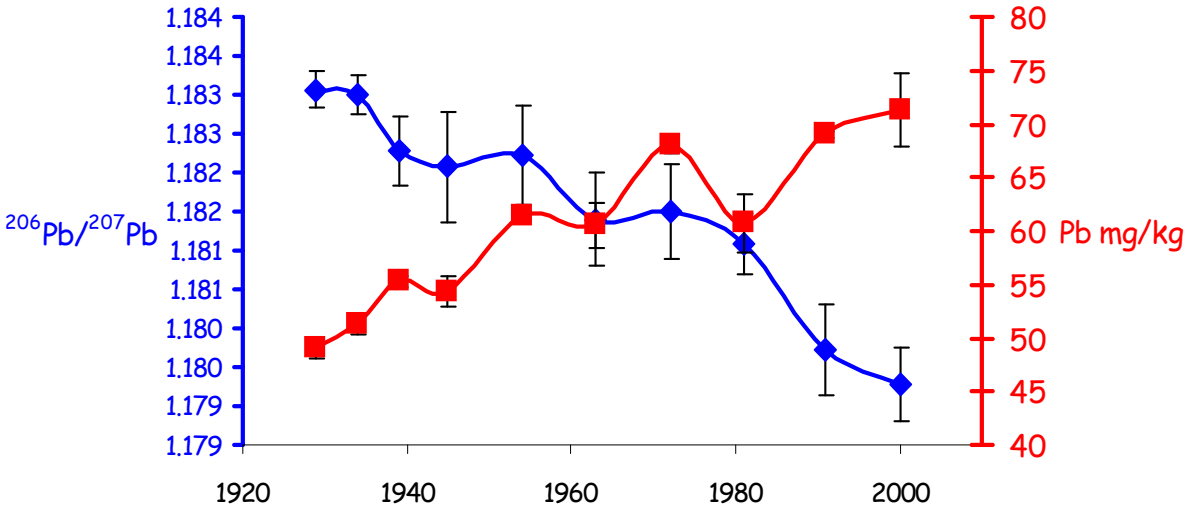


Figure 5 : Evolution de la teneur totale et du rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'horizon de surface de la parcelle témoin du dispositif des 42 parcelles de Versailles [5].

Ce dispositif localisé au milieu d'une zone densément peuplée, est soumis à une pollution atmosphérique diffuse importante. Les sols risquent donc d'accumuler les retombées

atmosphériques. Le dosage du plomb montre une augmentation de la concentration totale de plomb dans l'horizon de surface concomitante avec une diminution des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ (Figure 5). Cela indique donc une incorporation de plomb d'origine atmosphérique. En modélisant ces données, grâce à une collaboration avec Fabrice Monna, maître de conférence à l'Université de Dijon, nous avons pu calculer un flux de transfert du plomb exogène dans un luvisol et estimer que, si le flux atmosphérique de plomb devenait nul, il faudrait plus de 700 ans pour que le sol retrouve sa concentration initiale (Semlali et al., 2004).

Ces travaux montrent que l'influence de la contamination diffuse est loin d'être négligeable. Ils soulignent que le concept de vieillissement développé par certains auteurs, avec comme idée sous jacente qu'il suffit de laisser la nature faire et tout reviendra dans l'ordre, n'est pas viable à une échelle humaine et qu'il faudra donc trouver des solutions pour vivre avec cette contamination des sols.

Nous avons également testé si une contamination ponctuelle conduisait aux même résultats. Nous avons donc utilisé l'essai d'épandage de boues en forêts (Ychoux) pour quantifier les transferts du plomb issu des boues, du plomb géogène et du plomb atmosphérique dans un podzol proche de celui étudié par Semlali et al. (2001). Les travaux d'Hansmann et Köppel (2000) (Hansmann and Koppel, 2000) avaient en effet montré que les rapports isotopiques du plomb provenant de différentes origines, et notamment d'origine atmosphérique diffuse, industrielle ou provenant de boues de station d'épuration pouvaient être distingués.

Ces travaux ont été conduits en collaboration avec Michel Loubet du LMTG (Toulouse) et ont fait partie de la thèse de Hervé Quilici et du DEA d'Agnès Roudaut. Il est apparu que, contrairement à ce que nous avions démontré pour le cuivre et le zinc, le plomb semblait migrer rapidement dans le profil, du plomb issu de la boue ayant été détecté à 20 cm de profondeur deux ans après le premier épandage [48, 77]. En effet, en estimant que la dynamique du plomb atmosphérique n'est pas différente dans le sol témoin et dans le sol amendé par des boues, nous avons calculé que du plomb issu d'un compost de boues s'incorporait dans les sols, avec une vitesse de migration de 2.5 à 10 cm par an [75]. Cette vitesse très rapide devrait être confirmée sur d'autres dispositifs.

Une démarche identique a été conduite lors du post-doctorat de Priscia Oliva, réalisé en 2003-2004 dans l'UMR TCEM. Nous avons cette fois utilisé le dispositif de Couhins géré par l'Unité d'Agronomie de Bordeaux et décrit précédemment. Parmi la collection d'échantillons stockés en pédothèque, nous avons retenu ceux provenant :

d'une parcelle témoin permettant de calculer des retombées atmosphériques locales

d'une parcelle ayant reçu des boues à raison de 10 tonnes/ha/an.

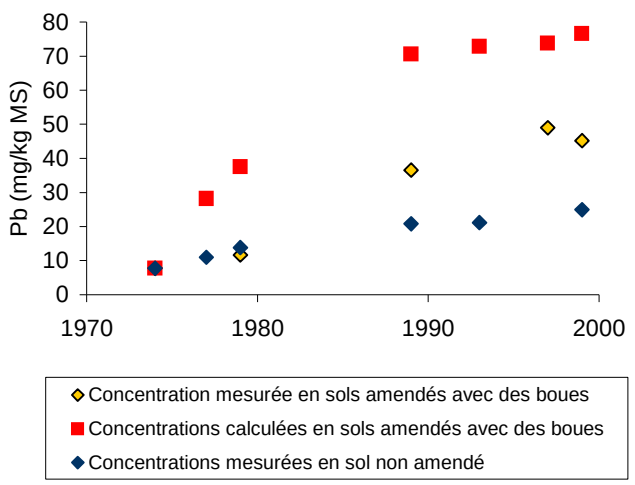


Figure 6 : Evolution au cours du temps de la teneur en plomb dans l'horizon de surface du sol (0-20 cm)

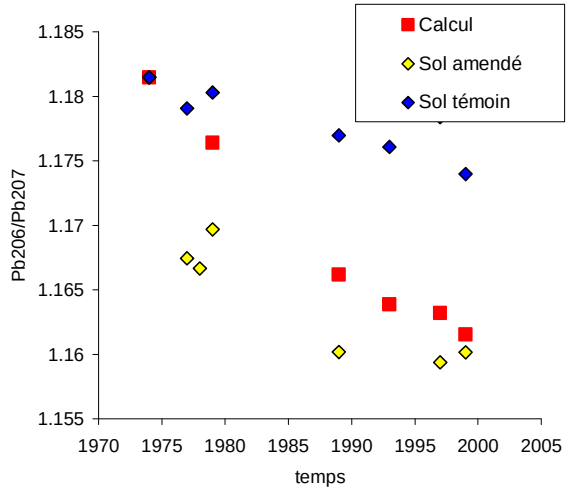


Figure 7 : Evolution au cours du temps du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'horizon de surface du sol (0-20 cm)

Les boues de station d'épuration épandues ont également été analysées car, comme les rapports isotopiques varient fortement pour le plomb, il était nécessaire de disposer de valeurs exactes pour reconstituer la dynamique du métal dans ces sols.

Nous avons ainsi démontré que le plomb anthropique migrait en profondeur et cette dynamique a été modélisée en prenant en compte le plomb atmosphérique et le plomb issu de la boue. Un bon accord entre la mesure et le modèle est trouvé lorsque celui-ci prend en compte du plomb des deux origines pour modéliser la migration vers la profondeur, remettant en question l'idée d'une accumulation dans la couche de surface [35, 42].
Cette approche isotopique a également été utilisée dans un autre objectif. Il s'agissait d'analyser le transfert du plomb exogène dans les végétaux afin de vérifier si les plantes prélevaient préférentiellement un métal suivant son origine. Les données sont en cours de traitement.

En conclusion, nous avons montré que les quantités drainées dans les sols pouvaient varier entre deux extrêmes suivant les sols : soit la totalité des métaux arrivant par des retombées atmosphériques diffuses est drainée, soit elle s'accumule dans le sol. Ce comportement très tranché suivant les sols peut être modifié après apport de nouvelles phases au sol. D'autres auteurs ont également démontré que le mode d'occupation des sols conduisaient également à des modifications du cycle pédogéochimique (Citeau et al., 2003).
L'utilisation des marqueurs isotopiques d'origine nous a permis, pour le plomb, de mieux quantifier cette incorporation de métal exogène. Par contre, il est apparu que cette approche est complexe et que les résultats ne sont correctement interprétables que s'il est indubitable que le sol a été contaminé par une seule source ou si il est possible d'obtenir une collection de sols nus permettant de reconstituer un historique. Il apparaît illusoire d'utiliser cette technique comme technique de routine pour calculer la part anthropique du plomb dans les sols.

LA MATRICE SOLIDE DU SOL

Localisation des métaux sur des phases porteuses

Nous avons alors cherché, en changeant d'échelle d'analyse, à identifier les constituants du sol qui étaient susceptibles de stocker ces métaux.
Le sol peut se schématiser comme un système à deux compartiments : la solution, qui peut être considérée comme le compartiment vecteur et la matrice solide qui est le compartiment accumulateur de métaux (Robert, 1995; Greger, 2004) et qui, en fonction des conditions physicochimiques du milieu, va agir comme un puits ou comme une source de métaux. Cette matrice solide est constituée de différentes phases organiques ou minérales qui vont réagir différemment avec les métaux (Figure 8).
Il est donc essentiel de connaître la localisation des métaux dans ces différentes phases afin de prévoir leur mobilité dans le système sol-eau. En effet, un métal inclus dans un cristal ne passera pas facilement en solution alors qu'un cation métallique fixé par échange d'ion sur une surface argileuse sera plus facilement échangeable et mobile.
Une partie de mes travaux a donc consisté à chercher à identifier les phases porteuses de métaux dans différents sols. Nous recherchions à mieux comprendre la dynamique des métaux dans les sols sans perturbations anthropiques. Pour cela, nous devions travailler à des concentrations faibles, ce qui n'est pas sans difficultés analytiques et qui a nécessité l'adaptation de différentes techniques, voire ne nous a pas permis d'établir un bilan quantitatif exhaustif.

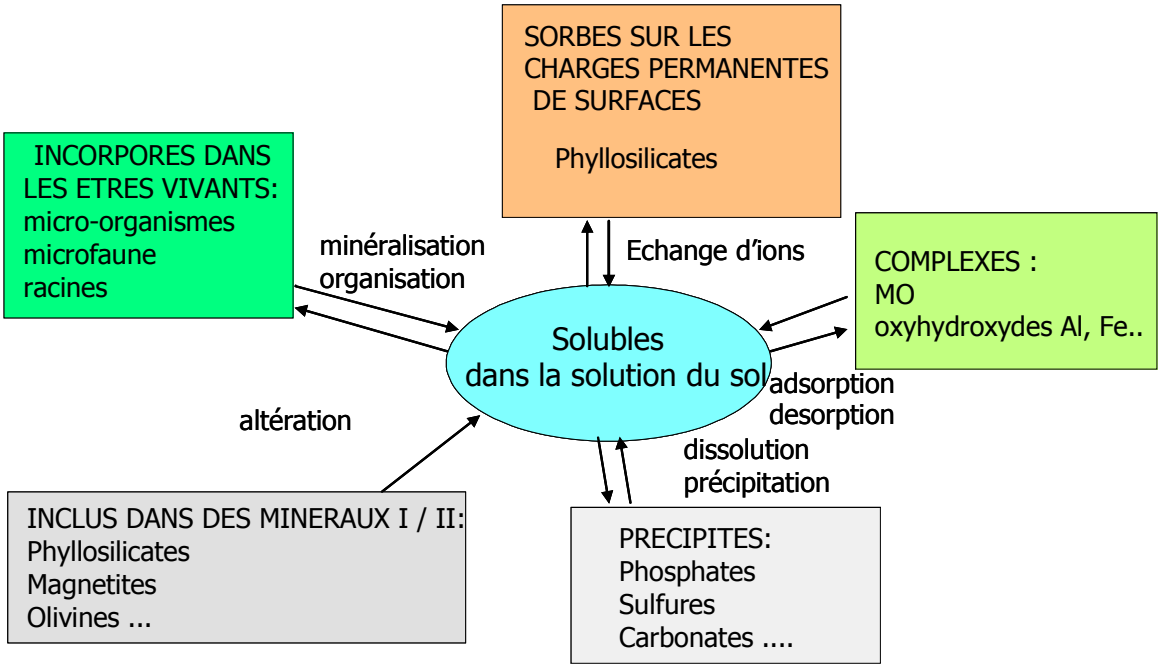


Figure 8 : Localisation théorique des métaux dans/sur les constituants du sol et processus de solubilisation (d'après Adriano 2001).

Ces différentes phases étant intimement agrégées dans les sols, il est donc nécessaire de les séparer. Une approche classique est l'utilisation de réactifs chimiques (seuls ou associés dans une séquence d'extraction) qui, par des processus d'échange, de complexation, de réduction ou après dissolution des phases vont libérer les éléments en solution (Tessier A, 1979, (Accomasso et al., 1993; Tack and Verloo, 1996; Ho and Evans, 1997; Zhang et al., 1998b; Leleyter and Probst, 1999; Santamaria-Fernandez et al., 2002). Cette approche, souvent appelée spéciation chimique dans la littérature, est en fait un fractionnement chimique, dépendant du réactif et du mode opératoire (Bermond, 1999). De manière générale, les auteurs proposant cette démarche associent à un extractant une localisation en relation avec une classe de constituants du sol (matières organiques, oxydes de manganèse ou de fer, carbonates, etc.). L'inconvénient de ce type d'approche est que les réactifs ne sont pas sélectifs (Bermond, 1999). Par exemple, le pyrophosphate détruit à la fois la matière organique et certains oxydes amorphes de fer ou d'aluminium (Wada, 1989). De plus, une partie des métaux libérés par une surface se sorbe sur d'autres surfaces présentes dans les sols (Nirel and Morel, 1990). Ce phénomène de fixation est exacerbé par la formation de nouvelles surfaces réactives sous l'effet d'un « nettoyage chimique ». La spéciation chimique, fractionnement opérationnel, ne peut donc pas répondre à notre attente d'identification et de quantification des phases porteuses.

Une approche différente consiste à séparer physiquement les constituants en évitant de modifier leur spéciation. Christelle Latrille, lors de sa thèse que j'encadrais en partie, a couplé différentes méthodes de séparation : fractionnement granulométrique, fractionnement densimétrique et fractionnement magnétique. Cela a permis d'homogénéiser des fractions en les enrichissant en constituants qui ont les mêmes propriétés physiques, sans détruire ces constituants. Un dosage direct des concentrations en métaux dans ces fractions nous indique les fractions accumulant certains métaux. Cette méthode a été appliquée à plusieurs sols forestiers non contaminés. Les figures 9 et 10 présentent l'exemple de l'horizon B d'un andosol. Il apparaît clairement un comportement différent pour le nickel et le chrome d'une part, et pour le cuivre et le zinc d'autre part (Figure 9). Le fractionnement magnétique couplé au fractionnement granulométrique permet de localiser le chrome dans des fractions grossières et magnétiques, la concentration maximale de chrome étant trouvée pour la classe de taille 20-50 µm (Figure 10).

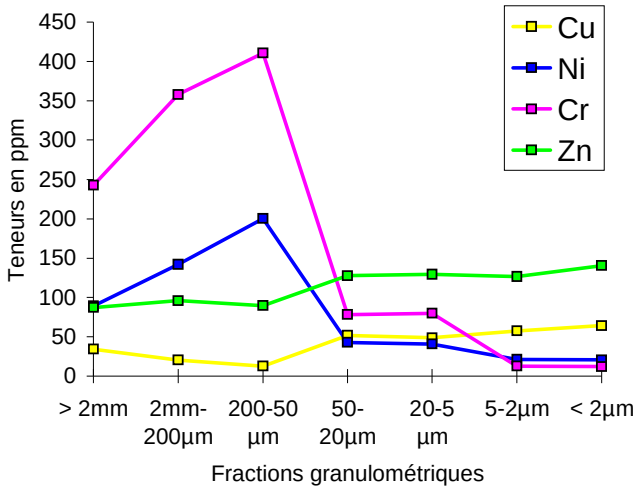


Figure 9 : Concentrations en éléments traces dans les fractions granulométriques de l'horizon B d'un andosol (Puy de la Vache, Massif Central) [8].

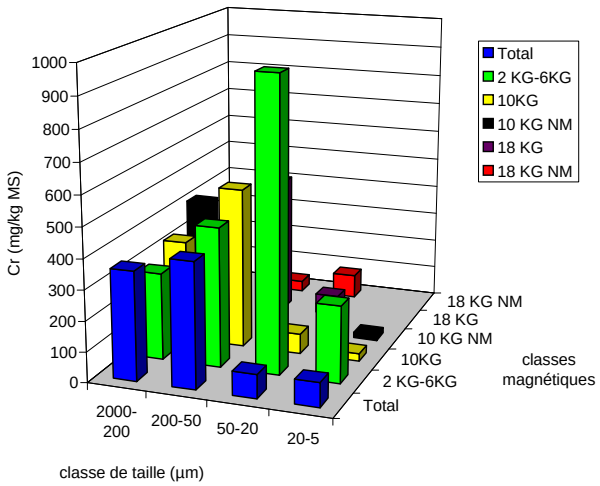


Figure 10 : Concentration en chrome dans les fractions granulométriques et magnétiques de l'horizon B d'un andosol. (NM : classe non magnétique)

Une fois ces fractions isolées, il a alors été plus facile de les étudier à l'aide d'autres techniques physiques telles que les microscopies électroniques analytiques ou des techniques spectroscopiques. Dans le cadre de cette thèse, nous avons essentiellement utilisé la microscopie électronique, à balayage ou à transmission suivant la taille de la fraction étudiée, couplée à de la microanalyse X.

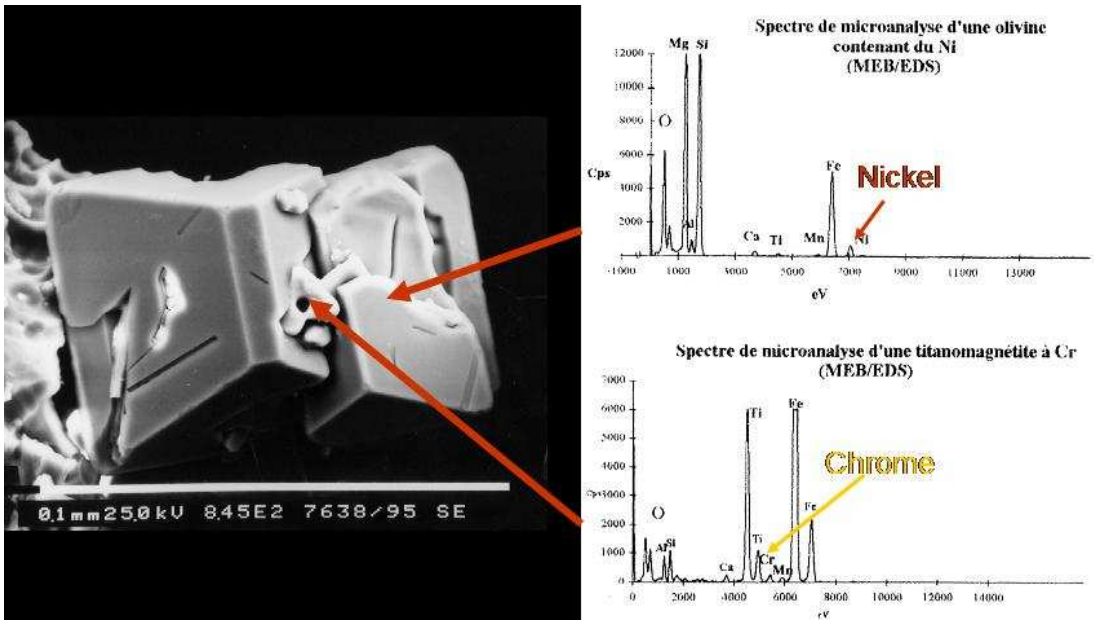


Figure 11 : Image au microscope électronique à balayage d'un cristal d'olivine incluant une titanomagnétite et microanalyses X ponctuelles correspondantes.

Cela nous a permis d'identifier les phases porteuses de chrome dans l'exemple précédent : il s'agissait de titanomagnétites de 20 à 30 microns de diamètre, incorporées dans des olivines, elles-mêmes constituant la principale phase porteuse de nickel dans ce sol (Figure 11).

Nous avons ainsi pu, pour certains métaux, estimer quantitativement la part incluse dans des minéraux primaires et donc difficilement mobilisable. Cette approche est adaptée lorsque les métaux sont localisés dans des phases de grande taille et peuvent être séparés par les

méthodes décrites ci-dessus. Par contre, il est beaucoup plus difficile d'identifier les phases porteuses lorsque celles-ci sont de petite taille car elles sont souvent associées en agrégats organo-minéraux [8]. C'est ce que nous avons montré pour le cuivre et le zinc dans ce même andosol.
Dans le cadre de la thèse de Réda Semlali, nous avons également utilisé de la microfluorescence X. Ces expériences ont été réalisées au LURE en collaboration avec P. Chevallier (Université d'Orsay). Le plomb a ainsi été localisé dans des revêtements organiques autour des grains de quartz dans l'horizon d'accumulation Bph d'un podzol (Figure 12).

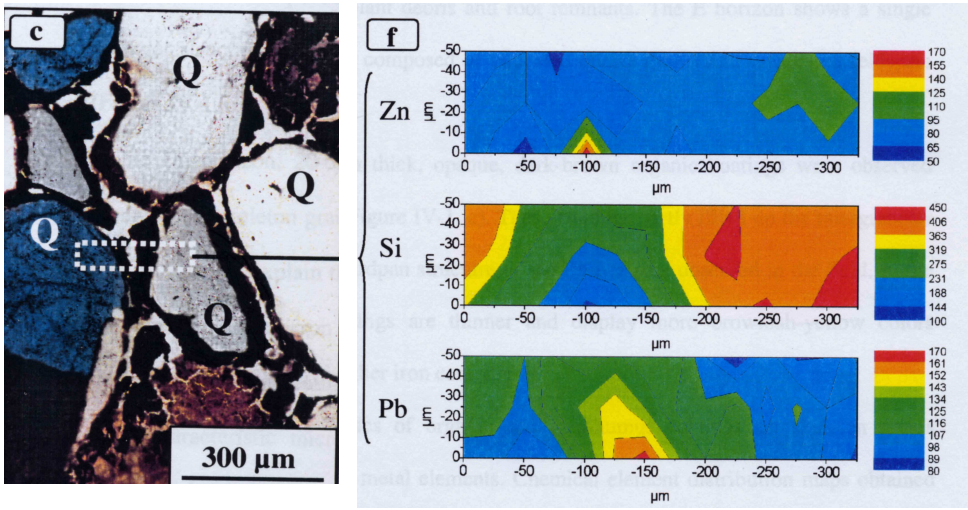


Figure 12 : Localisation du zinc et du plomb sur des lames minces d'un horizon Bph de podzol par microfluorescence X.

Cette démarche couplant fractionnement, observation par microscopie à différentes échelles (microscopie optique, microscopie électronique à balayage et à transmission) et analyse chimique ponctuelle nous a permis d'identifier des phases porteuses dans lesquelles les concentrations en métaux sont élevées. La limite de cette approche est d'une part, qu'elle n'est pas quantitative, d'autre part qu'elle ne permet pas de détecter des métaux distribués de manière diffuse sur les phases organo-minérales des sols.

Réactivité des phases minérales du sol vis-à-vis des métaux

Les principaux minéraux sorbant les métaux dans les sols sont donc les phyllosilicates, les oxydes et oxyhydroxydes cristallisés ou amorphes de fer, d'aluminium ou de manganèse (Sparks et al., 1995) et les matières organiques (Kinniburgh et al., 1999a). La sorption peut se définir comme le passage d'un ion de la phase liquide à la phase solide (Bradl, 2004).
Les quatre principaux processus de sorption aujourd'hui identifiés pour les cations métalliques (Sparks, 2001; Bradl, 2004) sont :
Les interactions électrostatiques : le métal forme un complexe de sphère externe avec la surface. On parle également d'adsorption non-spécifique ou d'échange d'ion
La complexation de surface entre les groupements fonctionnels surface et le métal, de type complexe de sphère interne. On parle également d'adsorption spécifique.
La précipitation de surface, qui est caractérisée par la croissance d'une nouvelle phase minérale, utilisant la surface minérale initiale comme support.
La diffusion d'un élément dans la structure solide après fixation à la surface.

Les phyllosilicates, compte tenu des substitutions isomorphiques structurelles, présentent une charge de surface permanente négative. Dans les sols, leurs interactions avec les cations métalliques seront donc essentiellement de type échange d'ion. En ce qui concerne la matière organique, les interactions sont différentes. En effet, ce que l'on qualifie de « matières organiques des sols » est en fait un ensemble de macromolécules complexes.

La majorité de cet ensemble est constituée d'acides humiques et acides fulviques dont les groupements fonctionnels varient en quantité et en qualité et qui présentent une gamme large d'affinité vis-à-vis des métaux (Dzombak et al., 1986). On considère que deux types de groupements fonctionnels sont majoritairement présents (Perdue, 1985) :
les groupements carboxyliques dont le pKa moyen serait de 4.5 mais distribué suivant une distribution gaussienne de fréquence entre 1 et 8,
les groupements phénoliques dont le pKa moyen serait de 10 mais en fait réparti entre 7 et 13.
De manière générale, on considère que les interactions entre les métaux et les matières organiques des sols sont de type complexation mais une part d'échange d'ion est également à prendre en compte suivant le pH du milieu.
Pour modéliser la réactivité de ces surfaces, la plupart des modèles actuels sont basés sur une représentation multi-ligands, soit discrète comme dans le modèle WHAM VI et WinHumic V (Tipping, 1994; 1998; Gustafsson, 2001), soit continue comme dans le NICA-Donnan (Kinniburgh et al., 1996; Kinniburgh et al., 1999b).
En ce qui concerne les oxydes et oxyhydroxydes, les interactions avec les métaux sont également de type complexation de surface, à un ou deux sites, de type bidenté (Forbes et al., 1976; Strawn et al., 1998; Dyer et al., 2003; 2004) ou monodenté (Karthikeyan and Elliott, 1999)) suivant les métaux et les éléments. Récemment de la précipitation de surface a également été mise en évidence (Bochatay et al., 2000).
Ces nombreux travaux ont été réalisés sur des surfaces pures ou minéraux de synthèse.
Peu de travaux ont été conduits sur les aluminosilicates amorphes (Clark and McBride, 1984). Ces composés possèdent deux types de groupements fonctionnels : des groupements silanol et aluminol qui vont se dissocier ou se protoner en fonction du pH. L'étude de la réactivité de ces constituants doit donc se faire à différents pH, par exemple en les titrant en présence ou en absence de métal. C'est ce que nous avons réalisé pour différents amorphes synthétiques (allophane, protoallophane et protoimogolite) en présence de cadmium, cuivre ou plomb (Figure 13) [18].

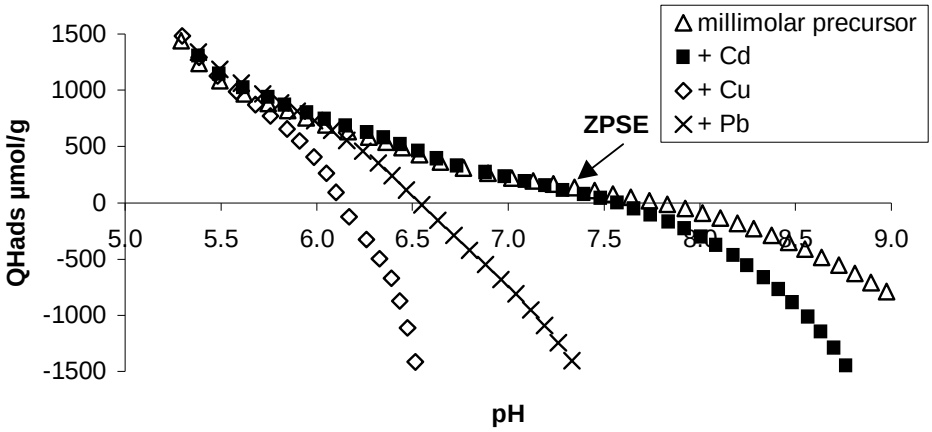


Figure 13 : Titration de protoimogolite exprimée en excès de proton de surface en présence de $Cd(ClO_4)_2$ $Cu(ClO_4)_2$ et $Pb(ClO_4)_2$ à 2 mmol/L.

Ces données nous ont permis de constater que le cuivre et le plomb s'adsorbaient pour des pH inférieurs au point de charge nulle du constituant, ce qui nous a conduit à émettre l'hypothèse d'une adsorption spécifique de ces métaux. Par contre, le cadmium s'adsorbe sur la surface dès que celle-ci devient globalement négative, laissant supposer un processus d'échange d'ion plutôt qu'un processus de complexation. Il semble que, pour les amorphes aluminosilicatés, l'échelle d'affinité vis-à-vis des métaux soit Cu>Pb>Cd. Cette même échelle avait déjà été mise en évidence pour la goethite (Forbes et al., 1976; Djafer et al., 1989).

Des expériences complémentaires nous ont montré que, pour le cuivre mais aussi pour le zinc, le complexe allophane-métal était de type bidenté (MS_2) (figures 14 et 15).

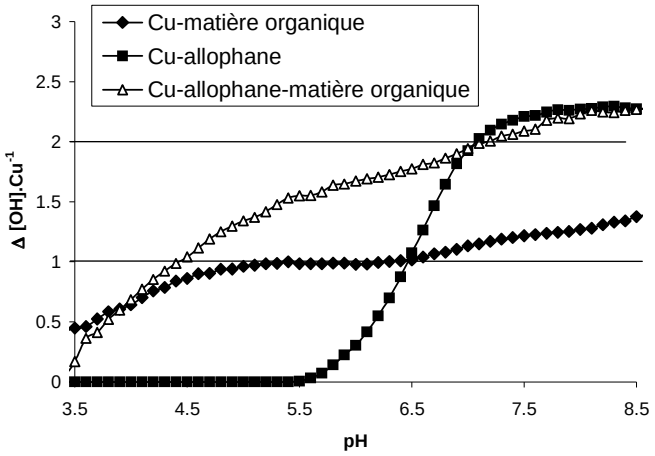


Figure 14 : Nombre de protons libérés par cuivre introduit en fonction du pH au cours de la titration de la matière organique, de l'allophane de synthèse et du mélange « matière organique + allophane » en présence de cuivre (0.05 mmol/l)

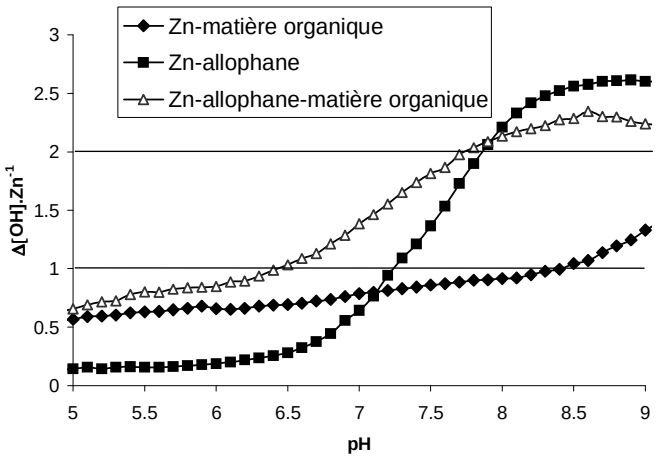


Figure 15 : Nombre de protons libérés par zinc introduit en fonction du pH au cours de la titration de la matière organique, de l'allophane de synthèse et du mélange « matière organique + allophane » en présence de zinc (0.05 mmol/l)

Dans les sols, les constituants ne sont pas isolés mais associés en particules composites organominérales (Chenu and Plante, 2006), que les pédologues appellent complexe argilo-humique (Duchaufour, 1991). Si la réactivité des phases pures vis-à-vis des métaux est abondamment étudiée, peu de données existent sur ces associations. Ainsi nous avons voulu, dans le cadre de la thèse de Christelle Latrille, étudier un système ternaire : constituant minéral – matière organique – métal. Ces travaux ont été conduits en collaboration avec Isabelle Lamy de l'Unité de Science du Sol de Versailles.
Pour ce faire, nous avons choisi de mimer l'association existant dans un andosol : allophane-matière organique-métal. Après avoir extrait et purifié les acides fulviques de ce sol, nous les avons titrés en présence de cuivre et de zinc, seuls ou associés à un allophane de synthèse (Figures 14 et 15). Cette matière organique forme avec le cuivre ou le zinc un complexe monodenté (ML).
Dans le suivi du système ternaire, la proportion matière organique/allophane correspondait à celle mesurée dans l'horizon B de l'andosol.
Pour le cuivre, il est clairement apparu qu'à pH acide (pH < 6.3), l'association acide fulvique-allophane fixait plus de cuivre que la somme des systèmes individuels. Une synergie entre les deux constituants est donc observée. Elle pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe organominéral dans lequel le métal formerait un pont entre des sites des deux ligands : Allophane-M-AF.
La même tendance a été observée pour le zinc pour des pH inférieurs à 7.1.
L'association de constituants organiques et de constituants minéraux induit donc une augmentation de leur affinité pour les métaux.
Ce comportement explique le niveau élevé d'accumulation de cuivre ou de zinc que nous avons constaté dans l'andosol.

Ces résultats montrent la forte réactivité des phases mal cristallisées des sols, encore peu prises en compte. De plus, ils soulignent que si l'étude de constituants séparés est informative pour comprendre leur réactivité intrinsèque, elle ne peut en aucun cas prédire leur réactivité dans les sols, dans lesquels les constituants sont agrégés.
Pour prédire la réactivité des sols vis-à-vis des métaux, il faudrait baser la modélisation sur l'agrégat organo-minéral, être capable de décrire ses propriétés de surface moyennes et sa réactivité.

LA PHASE LIQUIDE DU SOL

Pour comprendre la géochimie actuelle d'un sol, il est nécessaire de suivre le compartiment vecteur, à savoir la solution du sol. L'eau du sol est liée plus ou moins fortement à la matrice solide. Ainsi, on distingue la solution gravitaire, qui va être principalement impliquée dans les transferts verticaux vers les aquifères profonds, et la solution capillaire, remplissant la microporosité du sol et plus fortement retenue par la matrice solide. C'est cette solution que l'on considère dans les flux d'éléments vers les végétaux. Ce chapitre traitera de la spéciation des métaux dans ces deux types de solutions, que nous avons étudiées pour accéder d'une part au fonctionnement actuel des sols, lors de mon activité de recherche dans l'unité de Science du Sol de Versailles, et d'autre part aux transferts sol-plante, qui correspond à mon activité de recherche actuelle.

Transfert colloïdal de métaux dans les solutions gravitaires

La spéciation dans la solution gravitaire n'est pas simple. Notamment, les métaux peuvent être associés à des phases colloïdales. **L'objectif de mes travaux était de comprendre les comportements d'accumulation ou de drainage observés dans certains sols et d'identifier les formes chimiques sous lesquelles les métaux migraient dans ces sols.** En particulier, j'ai recherché si les contaminants métalliques migraient en association avec les colloïdes présents dans la solution du sol et quelle était l'importance quantitative de cette phase. Compte tenu du manque de connaissances sur ces constituants et de leur forte réactivité, j'ai choisi d'étudier plus spécifiquement les constituants aluminosilicatés mal cristallisés des sols. Partant de l'hypothèse que ces constituants étaient métastables dans les sols et donc qu'ils pouvaient se néoformer rapidement (Farmer, 1981), j'ai cherché leur présence dans des sols jeunes :
une chronotoposéquence alpine dans le cadre d'une collaboration avec Catherine Keller (EPF Lausanne) au cours de la thèse de Karin Huber,
ou des sols volcaniques .
La plupart des études sur la migration colloïdale dans les sols utilisaient des colonnes de sols plus ou moins perturbées (Kaplan et al., 1993; Grolimund et al., 1996; Roy and Dzombak, 1997; Grolimund et al., 1998). Nous avons choisi de travailler avec des sols en place, en collectant les solutions gravitaires avec des gouttières ou de plaques lysimétriques en polypropylène directement insérées dans les sols.
Nous avons ainsi identifié dans des solutions gravitaires percolant dans des sols très jeunes (de cent à cinq cents ans) la présence d'amorphes aluminosilicatés de composition chimique proche de celle de l'imogolite ou des allophanes mais ne présentant pas leur morphologie caractéristique (Huber et Denaix, 1999). Nous avons confirmé que la composition chimique des solutions était en équilibre avec la protoimogolite (Farmer, 1981; Farmer and Fraser, 1982; Lumsdon and Farmer, 1995), expliquant ainsi la formation de ces constituants à une période de l'année.
Dans des luvisols du bassin parisien, nous avons également identifié des oxydes de fer cristallisés et des agrégats de silice amorphe (Mercier et al., 1999).
Afin de pouvoir mieux étudier ces constituants, j'ai ainsi été amenée à développer des techniques d'études adaptées (couplage microcopie optique sur lame mince – microscopie électronique – diffraction des rayons X) [17, 19]. Cette approche devait être qualitative mais aussi semi-quantitative afin de déterminer des flux verticaux d'origine colloïdale. Pour cela, il a fallu mettre au point des méthodes de collecte et d'étude de ces colloïdes, en utilisant notamment la microscopie électronique analytique à transmission. Dans le cadre des thèses de Karin Huber et de Pascale Mercier [13, 14], nous avons adapté une technique de préparation de grilles de microscopie électronique utilisant de l'ultra-centrifugation (Mavrocordatos and Perret, 1995). Nous pouvions ainsi directement visualiser et analyser les colloïdes sans inclusion préalable dans une matrice et donc en évitant des modifications de spéciation des éléments. Les limites de quantification de la microanalyse X couplée au microscope électronique étant trop élevées, nous n'avons pas pu localiser les métaux sur ces colloïdes dans des sols non contaminés. Compte tenu de la réactivité vis-à-vis des

métaux des colloïdes identifiés (Forbes et al., 1976; McBride, 1978; Abd-Elfattah and Wada, 1981; Clark and McBride, 1984; Sparks et al., 1995; Randall et al., 1999; Sauve et al., 2000; Violante et al., 2003; Dyer et al., 2004), nous pouvions toutefois nous attendre à ce qu'ils jouent un rôle important dans la migration des métaux dans les sols. Des travaux précédents sur des podzols ou des sols sur serpentine avaient d'ailleurs démontré l'importance du transfert colloïdal pour des métaux tels que le cuivre, le cadmium, le chrome, le nickel ou le zinc (Gasser et al., 1994; Keller and Domergue, 1996).

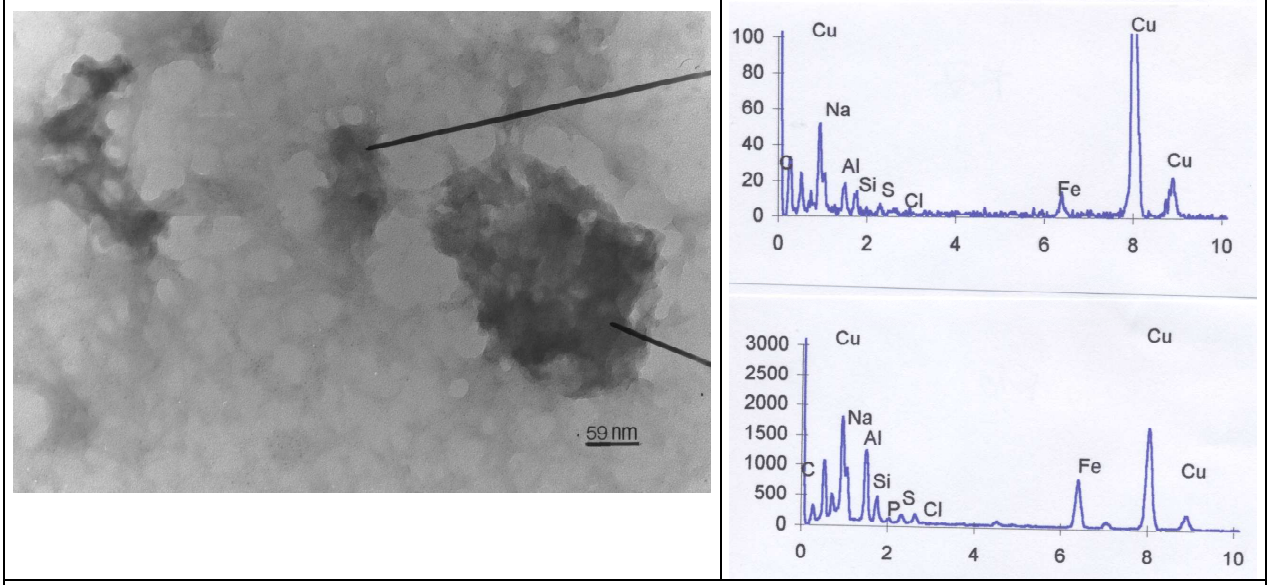


Figure 16 : Image au microscope électronique à transmission d'un agrégat aluminosilicaté amorphe et ses analyses chimiques par microfluorescence X.

En utilisant cette même approche, j'ai alors travaillé sur les transferts de colloïdes en milieux fortement contaminés [10, 20]. Il s'agissait d'identifier les colloïdes vecteurs de métaux et de quantifier leur importance par rapport à la totalité des métaux en solution. Nous avons choisi un luvisol acide pour ses propriétés de lessivage d'argile qui était contaminé par des retombées atmosphériques provenant d'un site métallurgique de métaux non ferreux (Auby, Nord Pas de Calais). Cette étude a fait partie d'un programme de recherche pluridisciplinaire, le PRC, financé par la région Nord Pas de Calais, et a été l'occasion d'une collaboration avec Francis Douay (ISA Lille).

Nous avons ainsi identifié deux types de colloïdes vecteurs de métaux : des phyllosilicates (Figure 17) vecteurs de zinc et des biocolloïdes vecteurs de zinc et de plomb.

Dans le cas des phyllosilicates, la reconstitution de leur formule structurale n'a pas permis de distinguer si le zinc était présent en surface, comme cation compensateur de l'argile ou s'il faisait partie de la structure inclus dans la couche octaédrique. Des études en EXAFS et XANES de la fraction argileuse de sols de même nature provenant de la même région et contaminés par les mêmes métaux ont montré que les deux possibilités existaient :

Soit le zinc est en position échangeable (Juillot, 1998; Ildefonse et al., 1999))

Soit il est présent dans des minéraux de néogenèse, de type hydrotalcite (Juillot et al., 2003) ou phyllosilicates zincifères (Manceau et al., 2000).

Les biocolloïdes identifiés sont des bactéries et des fragments mycéliens. Ce type de colloïde est fréquemment observé dans les solutions gravitaires de sol (Keller, 1997)

Nous avons également démontré que la proportion de plomb migrant sous forme colloïdale était très importante et systématiquement supérieure à 50% de la totalité du métal présent en solution.

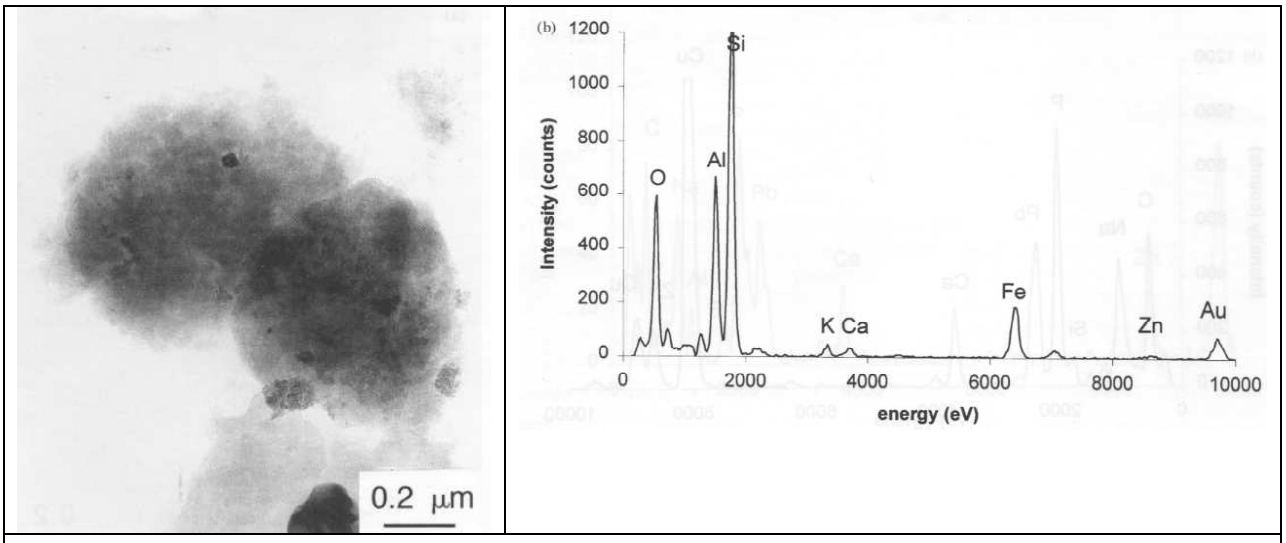


Figure 17 : Image en microscopie électronique à transmission de phyllosilicates de type smectite et microanalyse X montrant la présence de zinc. Dépôt réalisé sur des grilles en or recouvertes de carbone [10].

Cette approche a démontré l'importance des colloïdes dans les transferts de métaux dans les sols. Ces observations ont été confirmées depuis sur d'autres sols (Citeau et al., 2002; Citeau et al., 2003). Elle a également mis en évidence le rôle de phases mal cristallisées, peut-être métastables, dans le transfert de matière dans les sols. L'association entre ces phases et les métaux reste à confirmer.

Concentration et spéciation des métaux dans la solution du sol

Mon intégration dans l'Unité d'Agronomie de Bordeaux au sein de l'équipe « Biogéochimie des Eléments Traces dans les Agrosystèmes » a été l'occasion de concentrer mon activité de recherche sur la thématique des transferts sol-plante des métaux. Dans ce cas, la solution du sol est un milieu privilégié car c'est le compartiment vecteur entre le sol et la plante. Les formes chimiques à prendre en compte ne sont alors plus les phases colloïdales et les espèces métalliques associées mais les espèces chimiques capables d'être absorbées par la racine. Il s'agit alors de mieux identifier et quantifier la spéciation des métaux en solution, en privilégiant les phases absorbables à savoir, dans une première approximation, les ions libres (Lasat et al., 1996; Parker and Pedler, 1997; Hart et al., 1998; Parker et al., 2001). Dans cette approche, il est également nécessaire de prendre en compte la fraction labile des métaux présents en solution. Ce choix sera justifié dans la troisième partie de ce mémoire (Degryse et al., 2006).

Dans la solution du sol, l'ion libre est en équilibre dynamique avec des formes complexées ou associées aux phases colloïdales (Figure 18). Dans ce milieu, la spéciation des métaux serait majoritairement contrôlée par la complexation avec la matière organique dissoute (Lu and Allen, 2002).

Mon objectif a été alors de mesurer la concentration de l'ion libre dans la solution capillaire.

Le premier problème méthodologique à résoudre a été l'extraction de cette solution du sol en évitant les perturbations qui pourraient être source de modification de la spéciation. J'ai choisi d'extraire directement la solution du sol in situ au moyen de préleveurs de type bougies microporeuses (Rhizon). Ces dispositifs, également dénommés « racines artificielles» (Meijboom and Noordwijk, 1991), appliquent une force de succion localisée et continue et permettent d'intégrer des processus de mise en solution et de transport sur la durée de la succion, à savoir plusieurs heures. Ces préleveurs sont très bien adaptés au volume d'un vase de végétation mais ne permettent de prélever que des volumes limités de solution, d'où la nécessité d'adapter les méthodes de dosage à ces faibles volumes. Ainsi,

j'ai du adapter toutes les techniques de dosages pour réduire les volumes nécessaires afin de mesurer le pH, les concentrations en carbone dissous, en cations et anions majeurs et en éléments traces dans un maximum de 5 ml.

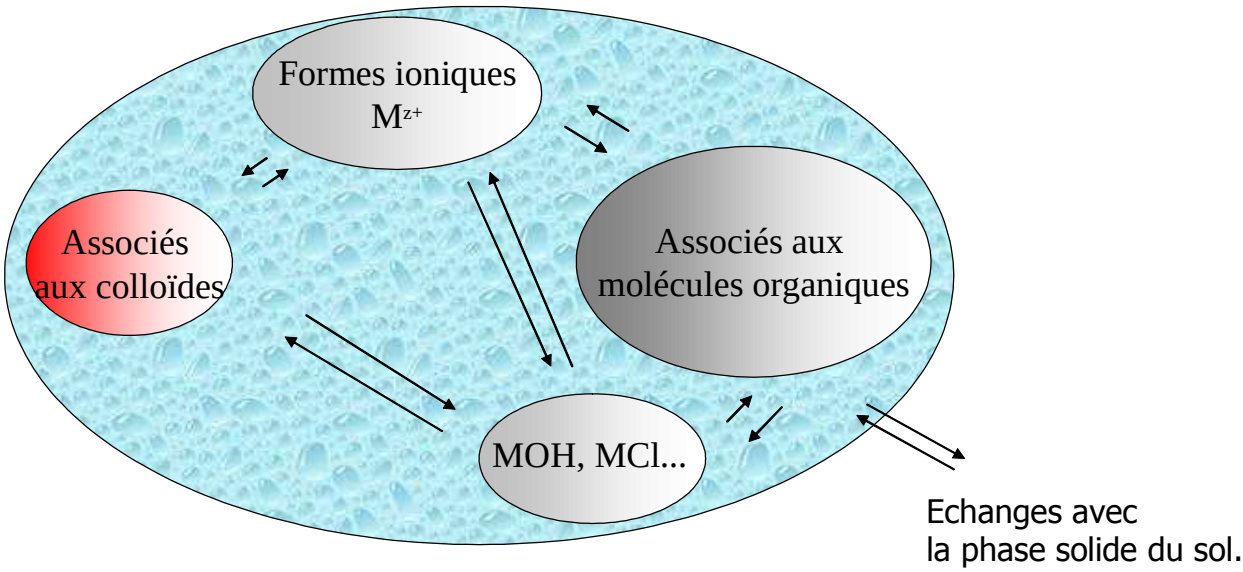


Figure 18 : Spéciation théorique des métaux dans la solution du sol.

Pour avoir accès à la spéciation du métal en solution, plusieurs méthodes sont utilisables :
les méthodes séparatives, basées sur l'utilisation de résines échangeuses ou chélatantes (Holm et al., 1995; Lorentz et al., 1997; Christensen et al., 1999; Christensen and Christensen, 1999; Schneider, 2006),
les méthodes d'équilibre membranaire de Donnan (Weng et al., 2001).
les méthodes électrochimiques [15] (électrodes spécifiques et méthodes voltamétriques),
les programmes de calcul thermodynamique (Sposito and Coves, 1988; Allison et al., 1990; Tipping, 1994; 1998).

La potentiométrie utilisant des électrodes spécifiques est la méthode de spéciation la plus puissante car elle donne directement accès à la concentration de l'ion libre en solution. Malheureusement, elle n'est performante que pour des concentrations plus élevées que celles qui sont classiquement mesurées dans les solution de sol, hormis pour le cuivre (Sauvé et al., 1997; Zhang and Young, 2005).
Les méthodes voltamétriques telles que l'ASV ou la DPASV (Voltampérométrie de redissolution anodique ou impulsionnelle) sont plus sensibles et permettent d'atteindre des concentrations de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-11} mol/l, en dosant simultanément plusieurs métaux. Mais dans les solutions de sols, à concentration élevée en matière organique dissoute, la matière organique peut venir perturber le signal en se fixant sur la membrane de Hg (Buffle, 1988). Cette technique dose tous les métaux qui soit sont libres, soit vont se dissocier au contact de l'électrode. Par exemple, un tiers des complexes acides fulviques –métal serait dissocié et dosé par ASV (Zhang and Young, 2005). Cette technique donne donc accès aux formes labiles en solution.
Les techniques séparatives utilisant des résines ont également de faibles limites de détection et sont pluriélémentaires, sous réserve d'avoir au préalable caractérisé les propriétés de la résine vis-à-vis des différents métaux dans les conditions physicochimiques d'utilisation, ce qui peut se révéler complexe si ces conditions sont fortement variables au cours d'une expérimentation. De plus ces deux techniques sont consommatrices de solution et ne peuvent être facilement utilisées dans notre cas sans une adaptation préalable.
Récemment, le développement de l'équilibre membranaire de Donnan a permis de mesurer la concentration de l'ion libre en solution (Weng et al., 2002; Weng et al., 2005; Kalis et al.,

2006) mais cette technique nécessite également un volume important de solution par rapport au volume dont nous disposions.
Compte tenu de la faible quantité de solution récoltée et des faibles concentrations attendues, j'ai donc choisi de privilégier dans un premier temps la simulation au moyen de calculs géochimiques. Plusieurs programmes géochimiques spécifiques existent tels que SOILCHEM (Sposito and Coves, 1988), MinteqA2 (Allison and Perdue, 1994) ou VMINTEQ (Gustafsson, 2001), WHAM (Tipping, 1994), ECOSAT (Kinniburgh et al., 1996). WHAM, VMINTEQ ou ECOSAT considèrent le caractère multiligand de la matière organique, la compétition pour les groupements fonctionnels et les interactions non spécifiques dans la couche de diffusion autour des particules. Ils apparaissent aujourd'hui les plus performants pour décrire la spéciation dans les solutions de sols. Des comparaisons entre la spéciation prévue par ces modèles et les valeurs mesurées dans différents sols ont permis de conforter leurs capacité de prédiction (Christensen et al., 1999; Ge et al., 2005).
Ces programmes nécessitent d'acquérir des données sur de nombreux paramètres (concentrations en cations et anions majeurs, pH, force ionique, concentrations en éléments traces et carbone organique soluble) et la principale incertitude réside dans la description de la surface organique et de ses propriétés de complexation vis-à-vis du métal. Compte tenu du faible volume de solution de sol collecté dans les expériences menées pour l'étude du transfert sol-plante des métaux, il est illusoire d'envisager d'étudier les propriétés de matières organiques dissoutes dans les solutions capillaires des sols étudiés. Les travaux de (Milne et al., 2001) étudiant un grand nombre de matières organiques différentes, ont permis de dégager des paramètres par défaut que nous utilisons dans les modèles géochimiques de spéciation.
En parallèle, j'ai alors recherché à mesurer directement les concentrations en métaux libres ou labiles dans des solutions extraites, méthode analytiquement plus satisfaisante. En collaboration avec Pierre Masson de l'USRAVE Bordeaux, nous avons appliqué le principe d'extraction par séparation de phase (SPE) en testant des résines de différentes natures conditionnées en cartouches. Une bonne séparation a été obtenue pour le zinc mais les résultats n'ont pas été satisfaisants pour le cadmium [53].
J'ai alors engagé une collaboration avec Laurent Authier et Martine Potin-Gautier, qui développent des capteurs électrochimiques de petite taille, compatibles avec le dosage d'une fraction labile en solution. Le développement de ces capteurs a fait l'objet du postdoctorat de Corinne Parat, dans le cadre du programme ToxNuc E.

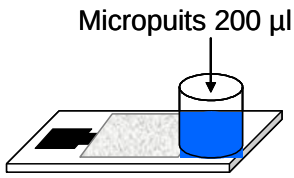


Figure 19 : Macroélectrode de mesure équippée d'un micropuits

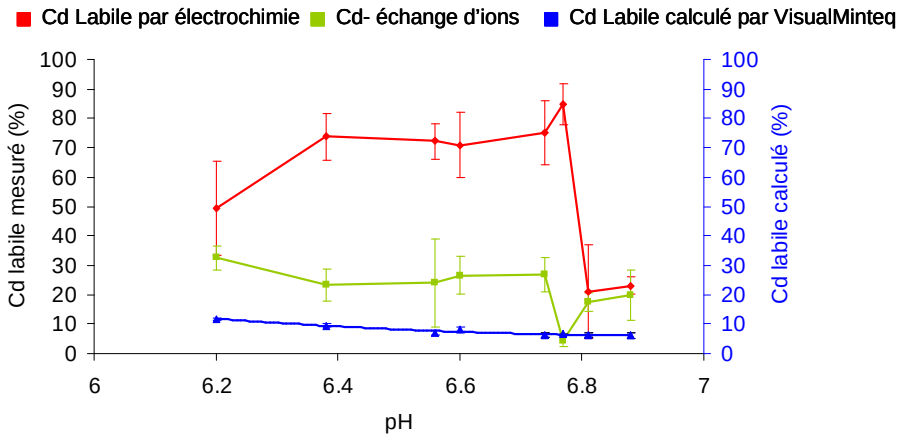


Figure 20 : Comparaison des proportions de cadmium labile dans une solution de sol extraites par Rhizon, obtenues par électrochimie (Parat et al., 2006), résine échangeuse d'ion (Schneider et al., 2006) et par calcul géochimique (Gustafsson et al., 2003)

En raison des faibles volumes de solutions de sol disponibles (quelques ml), un travail de miniaturisation des capteurs a été entrepris. Ainsi, un micropuits cpouvant contenir 200 µl de

solution a été fixé sur une macroélectrode sérigraphiée (Figure 19). Ces capteurs modifiés par un micropuits ont d'abord fait l'objet d'une optimisation analytique (Parat et al., 2007). Puis dans le cadre de la thèse de Jean-Yves Cornu, nous avons comparé plusieurs de ces approches : capteurs électrochimiques, résines échangeuses et calculs géochimiques sur des solutions de sol très organiques extraites d'un sol agricole contaminé par du cadmium, du plomb et du zinc [33]. Les résultats montrent une différence entre ces mesures et les calculs géochimiques (Figure 20). Ces différences varient suivant le pH, ce qui nécessite de mieux comprendre la labilité à l'électrode. Mais il est également probable que les calculs géochimiques, utilisant des valeurs par défaut pour la composition et la réactivité de la matière organique, décrivent mal la spéciation dans la solution du sol. Il est également possible que nous ayions exacerbé ces différences en utilisant des solutions à forte concentration en matière organique dissoute. Des expérimentations complémentaires sont en cours pour comprendre ces différences observées.
Pour approcher la spéciation des métaux en solution dans des sols de nature différente, j'ai préféré utiliser les calculs géochimiques tant que ces différences n'étaient pas explicitées. J'ai ainsi analysé la composition chimique de la solution de sols de différents sites modérément contaminés, la plupart étant des sites agricoles, au cours de différents programmes de recherche.
Le Tableau 2 présente les gammes de concentrations en métaux totaux observées dans ces différents cas, incluant les sols témoins (non ou peu contaminés) de chaque étude. Ces concentrations totales varient de la nanomole à la micromoles par litre pour le cadmium et le plomb et du dixième à la dizaine ou centaine de micromole par litre pour respectivement le cuivre et le zinc. Ces valeurs seront à comparer avec les valeurs utilisées dans les études de toxicité des métaux pour les végétaux (2ème partie).

Tableau 2 : Gammes de concentrations en métaux totaux (minimum – maximum) observées dans des sols utilisés lors de nos expérimentation. Solutions du sol extraites par bougies microporeuses Rhizons.

	Cd (nmol/l)	Pb (nmol/l)	Cu (µmol/l)	Zn (µmol/l)
Béziers – Sols à antécédents viticoles	-	-	0.25 – 5.8	-
Pierrelaye – Sols maraîchers irrigués avec des eaux usées [44, 115]	1 – 54	1.4 – 171	0.2 - 13	0.2 – 21
Mortagne – Sols de grande culture contaminés par des retombées atmosphériques [1, 51, 111]	1.9 – 220	2 – 460	-	0.11 – 55
Viviez – Sols rivulaires contaminés par des retombées atmosphériques et des eaux contaminées [110]	1 – 4650	-	-	0.17 - 241

Il est connu que la concentration en métaux totaux dans la solution du sol dépend du pH, de la teneur totale en métal du sol et de sa concentration en matières organiques (Römkens and Salomons, 1998; Tipping et al., 2003; Lofts et al., 2004). Plus exactement, dans la gamme des pH des sols (4 à 9), la concentration totale des métaux Cd, Cu, Pb et Zn croit avec la teneur totale en métal du sol et décroît lorsque le pH ou la concentration en matière organique du sol augmentent (McBride et al., 1997b).
Au sein de la solution, la concentration totale en cadmium, zinc ou cuivre est négativement corrélée avec le pH, donc positivement corrélée avec la concentration de protons en solution, comme le démontrent les analyses en composantes principales faites sur chacun des sites contaminés que nous avons étudiés (Figures 21 à 24).

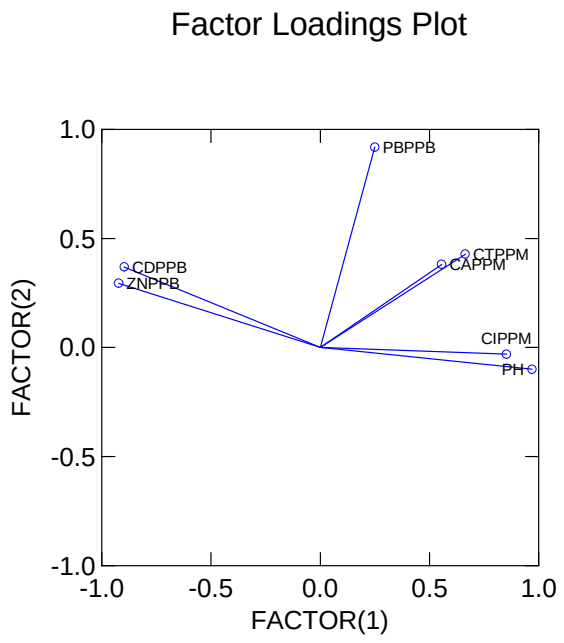


Figure 21 : Plan principal (axe 1/ axe 2) d'une analyse en composantes principales de solutions de sol (n = 210) extraites de neufs sols du site de Mortagne du Nord contaminés en Cd, Pb et Zn par des retombées atmosphériques industrielles.

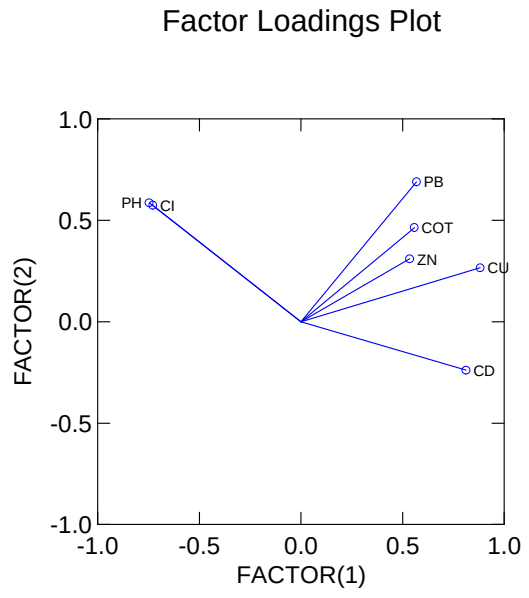


Figure 22 : Plan principal (axe 1/ axe 2) d'une analyse en composantes principales de solutions de sol (n = 252) extraites de neufs sols du site de Pierrelaye contaminés par du Cd, du Cu, du Pb et du Zn suite à de l'irrigation par des eaux usées.

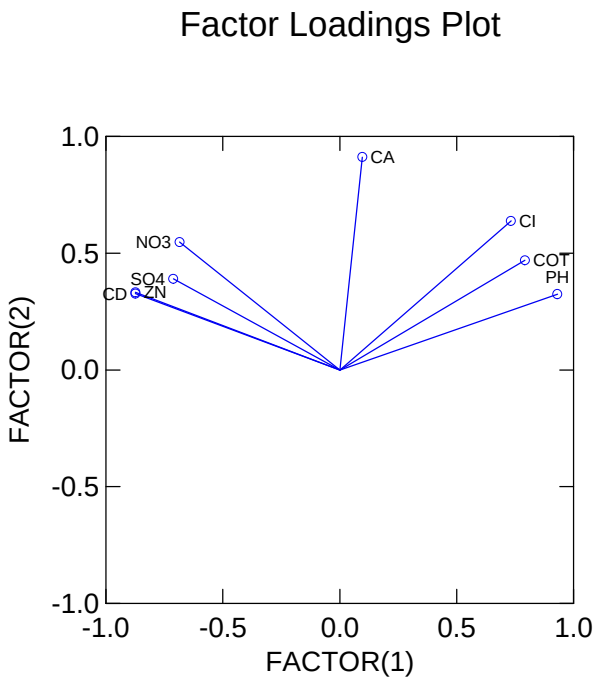


Figure 23 : Plan principal (axe 1/ axe 2) d'une analyse en composantes principales de solutions de sol (n = 40) extraites de quatre sols du site de Decazeville, contaminé par du Cd et du Zn d'origine industrielle.

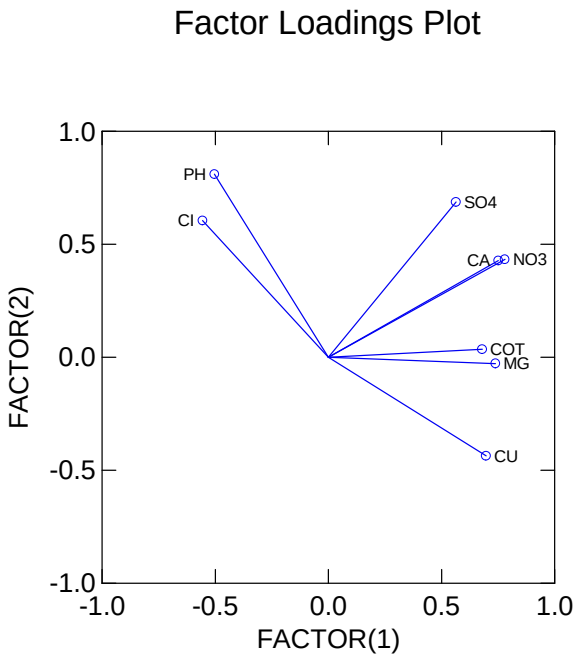


Figure 24 : Plan principal (axe 1/ axe 2) d'une analyse en composantes principales de solutions de sol (n = 108) extraites de six sols agricoles à antécédents viticoles contaminés par du Cu.

Par contre, cette relation ne s'observe pas pour le plomb. Aucune relation simple entre la concentration en carbone organique dissous et la concentration en métaux en solution n'a pu être mise en évidence. Ces deux paramètres semblent donc évoluer indépendamment. La solubilisation de la matière organique dissoute n'entraînerait pas de solubilisation directe des métaux.

Les relations entre les concentrations en métaux dans la solution reflètent les relations observées dans les sols, elles-mêmes dépendant de la nature de la contamination. En effet, dans les sols contaminés par des retombées atmosphériques issues d'industrie métallurgique de zinc (Mortagne du Nord et Decazeville), il apparaît une corrélation positive forte entre le Cd et le Zn, aussi bien dans les sols que dans les solutions de sol. Enfin, les relations entre les métaux et les cations majeurs divalents ou anions majeurs en solution dépendent du site et même du sol. Ainsi, pour les sols de Mortagne, les relations entre le calcium et le zinc ou le cadmium en solution dépendent du pH du sol et diffèrent suivant que le pH soit acide, modérément acide ou basique (figure 25).

Ces relations sont le résultat de compétitions entre les métaux, le proton et les cations divalents majeurs pour les sites de surface des constituants des sols. Ces compétitions sont bien connues et on été mises en évidences aussi bien pour les phyllosilicates que pour les matières organiques ou les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse.

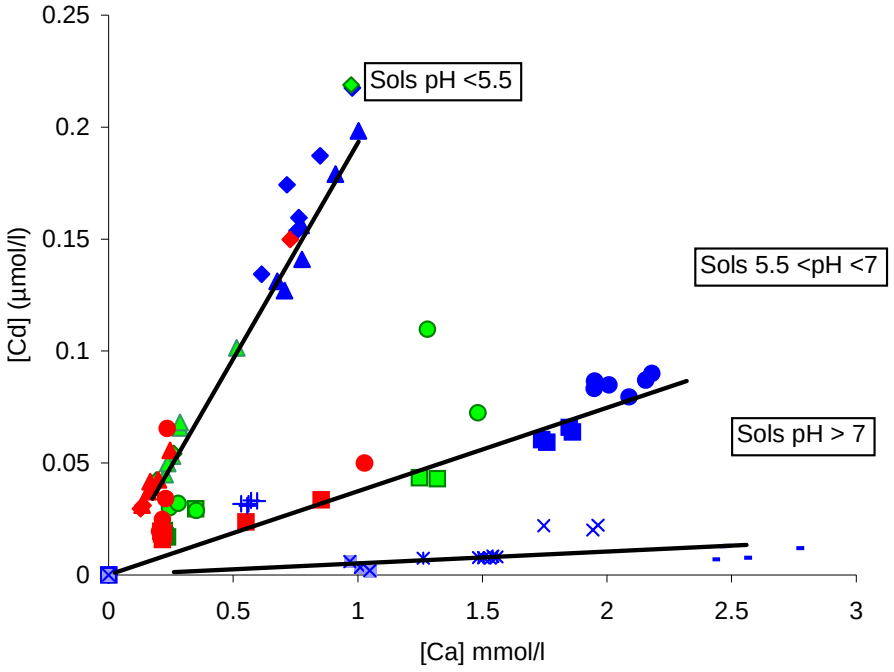


Figure 25 : composition chimique de solutions de sol extraites par Rhizon. Relation entre les concentrations totales en calcium et en cadmium pour différents sols (matérialisés par des symboles différents) provenant du site de Mortagne du Nord, de teneur en métaux et de pH variables et différentes dates de prélèvement en cours de culture (matérialisées par des couleurs de symbole différentes).

Les gammes de concentrations en métal libre rencontrées dans ces différents sols sont synthétisées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Gammes de concentrations en métal libre (minimum – maximum) observées dans des sols utilisés lors de nos expérimentation. Solutions du sol extraites par bougies microporeuses Rhizons.

	Cd^{2+} (nmol/l)	Pb^{2+} (nmol/l)	Cu^{2+} (nmol/l)	Zn^{2+} (µmol/l)
Béziers – Sols à antécédents viticoles	-	-	$8\ 10^{-6}$ – 0.25	-
Pierrelaye – Sols maraîchers irrigués avec des eaux usées	2.5 - 11	0.2 – 3.7	9 – 1 500	0.4 – 7.6
Mortagne – Sols de grande culture contaminés par des retombées atmosphériques	3 - 150	0.3 - 9	-	0.5 - 34
Viviez – Sols rivulaires contaminés par des retombées atmosphériques et des eaux contaminées	1 - 4000	-	-	0.2 - 130
Sauvé (1999)	$0.1 – 2.10^{4}$	$4\ 10^{-2}$ – $16\ 10^{3}$	$6.4\ 10^{-4}$ - 660	

Les concentrations calculées varient suivant le pH et la présence de ligands organique en solution (Figures 26 et 27) (Sauvé, 1999). En se basant sur les compétitions proton/métal pour les surfaces, des équations ont été établies afin de prédire les concentrations du métal total ou libre en solution (McBride and Blasiak, 1979; McBride et al., 1997a; Sauvé et al., 1997; Römkens and Salomons, 1998; Sauvé et al., 1998; Römkens et al., 1999; Sauvé et al., 2000; Sauvé et al., 2003). Nous avons recherché à prédire les concentrations observées dans les sols étudiés au moyen de ces équations. Nous obtenons de fortes différences suivant les sols, allant d'un à trois ordres de grandeur, qui s'expliquent peut-être par la nature différente de la solution obtenue, certains auteurs réalisant un extrait par centrifugation après réhumectation soit avec de l'eau soit avec une solution saline, en n'utilisant pas les mêmes rapports volume/masse.

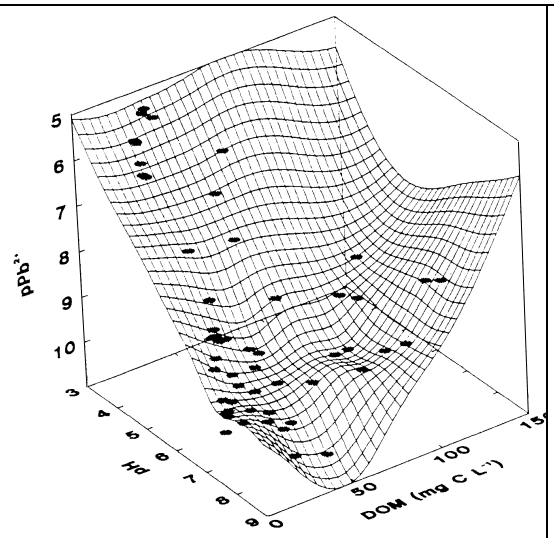


Figure 26 : Evolution de la concentration en Pb2+ en fonction du pH et de la concentration en matière organique dissoute dans des solutions de sols contaminées extraites par $Ca(NO_3)_2$ 0.1 mol/l et dosées par DPASV (Sauvé et al., 1998)

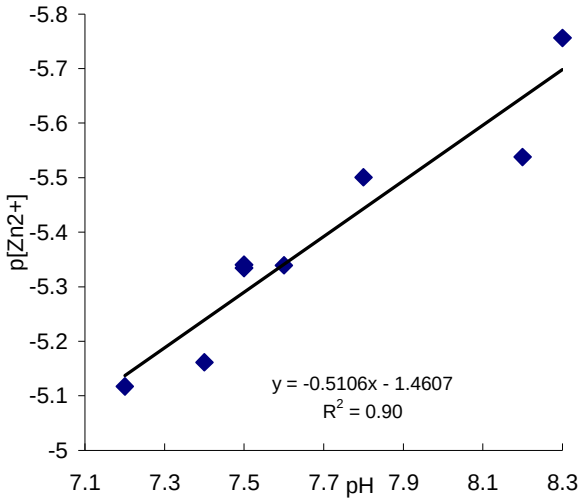


Figure 27 : Concentration moyenne en zinc libre dans les solutions capillaires du sol de Pierrelaye, en fonction du pH [44]

Les concentrations en solution évoluent au cours du temps, sous l'effet entre autres de différents facteurs tels que le potentiel rédox, le pH du sol, la force ionique, la température, l'humidité du sol (Hooda et al., 1999). Suite à une réhumectation, les concentrations en cations majeurs et traces en solution augmentent pour compenser les charges liées à l'augmentation de la concentration en nitrate et carbonates en solution produitent par le flush bactérien. Puis les concentration en métaux peuvent diminuer si par exemple s'établissent des conditions anaérobies dans le sol (Cornu et al., soumis).
Lors de cultures en pots, des évolutions de la concentration des métaux au cours du temps sont observées. Elles peuvent être liées soit à la fertilisation initiale puis à la consommation des anions et cations majeurs, soit à l'évolution de la température du sol, soit enfin à la modification du potentiel rédox du sol.
Quantitativement, sur la durée d'une culture en pot, les concentrations en cadmium ou zinc varient d'un facteur de 1,5 à 10 suivant les sols. Il est donc nécessaire, lors de suivis de la concentration de métal libre en solution, de prendre également en compte le facteur temps et de l'intégrer pour définir une exposition en métal sur une durée donnée.

Pour pouvoir prédire la concentration d'un métal en solution, il faut donc non seulement connaître sa réactivité vis-à-vis de la matrice solide du sol mais aussi prendre en compte les compétitions entre ce métal et les autres éléments majeurs et traces également présents en solution. Dans un soucis de simplification, il faut a minima prendre en compte la dynamique du proton, du cation majeur divalent majoritaire (dans le cas de la plupart des sols, il s'agit du calcium) et des cations métalliques entrant en compétition avec le cation d'intérêt, tel que le zinc lorsque l'on cherche à étudier la dynamique du cadmium. Compte tenu des connaissances acquises, il est aujourd'hui indispensable de passer d'approches monoélémentaires à des approches pluriélémentaires.

2EME PARTIE : LES ELEMENTS TRACES: PRELEVEMENT, ACCUMULATION ET EFFETS DANS LES PLANTES VASCULAIRES (2004-2006)

Afin de prévoir le transfert sol-plante, il est nécessaire de prendre en compte les mécanismes de prélèvement et d'accumulation dans le végétal. Pour replacer mes objectifs et les travaux que j'ai récemment entrepris dans le contexte scientifique actuel, une synthèse bibliographique des connaissances sur le prélèvement et l'accumulation d'éléments traces dans les plantes vasculaires sera présentée, mettant ainsi en évidence les verrous de connaissance. A partir de ces verrous, je décrirai mes objectifs et les travaux que j'ai engagés.

« DU CADMIUM (ET AUTRES ELEMENTS TRACES) DANS LES EPINARDS »

Il est connu depuis longtemps que les plantes contiennent des éléments à l'état de traces, c'est à dire à des concentrations inférieures à 0.01 % de leur matière sèche. Certains de ces éléments sont des oligoéléments, indispensables au développement du végétal. D'autres sont des éléments dits « non essentiels » car, bien que présents, ils ne participent à aucune fonction physiologique ou biochimique connue. C'est en particulier le cas du cadmium, du mercure et du plomb. Tous les éléments traces peuvent, à partir d'une concentration seuil, induire une toxicité et poser des problèmes de production végétale.

Ils sont également une voie d'entrée dans la chaîne alimentaire, en particulier vers la chaîne alimentaire humaine. Dans ce cas, ce n'est plus la seule concentration dans le végétal, mais aussi sa fréquence et la quantité consommée qui sont à considérer. Ainsi, une faible augmentation de concentration dans un végétal fortement consommé pourrait avoir plus de conséquences sanitaires qu'une augmentation importante dans une production peu consommée. Une étude récente sur l'alimentation française concerne l'analyse des concentrations en différents éléments traces dans les produits alimentaires transformés (Leblanc et al., 2004). Elle indique que la contribution des végétaux au niveau de contamination alimentaire moyen est importante, dépassant même 60 % de la totalité ingérée dans le cas du cadmium pour des individus non fumeurs (**Tableau 4**). Ces valeurs sont évidemment dépendantes des habitudes alimentaires et peuvent varier suivant les groupes de population.

Tableau 4 : Part de différentes classes d'aliments d'origine végétale dans l'exposition totale aux éléments traces pour deux catégories de la population : les enfants de 3 à 14 ans et les adultes de plus de quinze ans. (Leblanc et al., 2004)

%	As		Cd		Hg		Pb		Sb	
	enfants	adultes	enfants	adultes	enfants	adultes	enfants	adultes	enfants	adultes
Produits végétaux totaux	21	22	66	62	39	39	41	48	46	46
Légumes	1	1.4	21	24	6	8	6	6	10	15
Pommes de terre	2	1.4	27	21	6	5	3	2	14	13
Fruits frais	15	17	4	4	3	4	6	7	10	11

Ces données confirmant des résultats précédents (Decloître, 1998), démontrent l'intérêt d'étudier et de contrôler l'accumulation des éléments traces dans les végétaux. L'application directe concerne essentiellement la sécurité alimentaire humaine.
Dans la littérature, les données les plus fréquentes de concentrations en éléments traces dans les plantes concernent les organes végétaux consommés par l'homme. Plusieurs pays ont ainsi menés des enquêtes, sur la totalité de leur territoire ou sur certaines régions et des valeurs de références existent pour des produits végétaux couramment consommés.
Les tableaux 5 et 6 sont issus d'une synthèse bibliographique que nous avons réalisée [113]. Ils présentent les gammes de concentrations observées dans différents végétaux consommés. Il s'agit soit d'enquêtes nationales, soit d'études de plein champ. En ce qui concerne la France, mis à part une étude réalisée sur le blé tendre (Sappin-Didier et al., 2002), aucune donnée de ce type n'a été publiée.
Ceci justifie d'initier des travaux, notamment en collaboration avec les instituts techniques, afin que les valeurs moyennes soient disponibles pour tous.
Peu de données sont disponibles pour l'arsenic. De manière générale les métaux ont été beaucoup plus analysés que les métalloïdes, vraisemblablement parce que les techniques analytiques étaient plus accessibles mais aussi parce que les réglementations sur l'alimentation humaine ne concernent pas les métalloïdes.

Tableau 5 : quelques exemples de concentrations exprimées en matière sèche (minimum – maximum ou moyenne) dans les organes consommés correspondants à des essais plein champ (1) (Coullery, 1997), (2) (De Pieri et al., 1996; De Pieri et al., 1997), (3) Sappin-Didier et al., 2002, (4) (Oborn et al., 1995), (5) .(Chaudri et al., 1995), (6) (Gray et al., 1999).

Végétal	Origine de l'étude	Cd	Cu	Pb	Zn
		mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS
Blé	Grande Bretagne (5)	0.004-0.31			
	France (3)	0.01-0.17	1.37-7.24	<l.d.-2.19	7-48
Blette	Suisse (1)	0.06-6.3	4.1-42.3	0.04-0.31	9-956
Carotte	Suisse (1)	0.08-1.35	4.0-6.8	0.08-0.18	9-59
	Canada (2)	0.21-0.50	4.6-5.8	0.07-0.16	26-29
	Suède (4)	0.06-0.87			6.2-53.1
	Nouvelle Zélande (6)	0.12-1.91			
Chou-fleur	Canada (2)	0.09 – 0.10	3.2-4.1	0.04-0.06	30 – 33
Chou	Canada (2)	0.06 – 0.12	1.9 –2.8	0.03-0.07	15 – 22
Haricots verts	Suisse (1)	0.007-0.07	6.7-12.7	0.01-0.11	23-44
Laitue	Suisse (1)	0.28-2.43	5.7-18.8	0.10-1.57	13-148
	Canada (2)	0.28-0.39	6.7-6.9	0.09-0.21	72-76
	Nouvelle Zélande (6)	0.27-4.49			
Maïs	Canada (2)	0.03-0.05	1.7 – 3.4	0.04-0.06	26 - 35
Navet	Canada (2)	0.17-0.18	2.6 – 4.4	0.03-0.06	20 – 21
Pomme de terre	Canada (2)	0.05 – 1.74	3.5 – 11.3	0.03-0.06	12 – 39
Poireau	Suisse (1)	0.51-0.73	5.3-8.1	0.11-0.22	21-28

Tableau 6 : quelques exemples de concentrations exprimées en matière fraîche (minimum – maximum) dans les organes consommés correspondant à des enquêtes nationales ou régionales d'après (1) (Wiersma et al., 1986), (2) (Wolnik et al., 1983; Wolnik et al., 1985), (3) (Jinadasa et al., 1997) – n = nombre de site ou de parcelles différentes. Dans la plupart des études, un échantillon composite par parcelle ou site est analysé. Lorsqu'il est indiqué dans la publication, le nombre total de végétaux collectés est indiqué entre parenthèses

Végétal	Origine de l'étude		As	Cd	Cu	Pb	Zn
		n	µg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF	mg/kg MF
Blé	Pays Bas (1)	84	5-285	0.02-0.35		0.03-0.065	
	USA (2)	288		<0.0017-0.207	2.2-8.7	<0.0008-0.716	9.3-67
Orge	Pays Bas (1)	45	5-377	0.01-0.54		0.08-0.71	
Avoine	Pays Bas (1)	39	9-544	0.03-0.22		0.09-0.52	
Riz	USA (2)			<0.001-0.23	0.53-5.1	<0.002-0.070	7.2-21
Soja	USA (2)	322		0.02-1.11	3.5-29	<0.0016-0.323	29-67
Maïs doux	USA (2)	268		<0.0001-0.039	0.19-0.92	<0.0002-0.034	2.6-11
Maïs grain	USA (2)			<0.001-0.32	0.60-3.4	<0.002-2.75	10-32
Maïs ensilage	Pays Bas (1)	46	60-470	0.14-6.8		1.0-4.1	
Laitue	Pays Bas (1)	75	2-139	0.01-0.19		0.03-2.25	
	USA (2)	150		0.001-0.160	0.065-0.76	0.001 – 0.078	0.51-5.1
	Australie (3)	3 (54)		0.05-0.34			
Epinard	Pays Bas (1)	82	5-20	0.01-0.15		0.01-0.29	
	USA (2)	104		0.012-0.195	0.145-2	0.016-0.17	0.85-25
Endive	Pays Bas (1)	82		0.003-0.10		0.03-0.43	
Chou	Australie(3)	5 (90)		0.01-0.56			
Carotte	Pays Bas(1)	100	5-89	0.005-0.16		0.011-0.21	
	USA (2)	207		0.002-0.13	0.093-1.4	0.001-0.125	0.46-6.7
Brocoli	Australie (3)	2 (36)		0.01-0.12			
Pomme de terre	Pays Bas (1)	94	2-41	0.002-0.09		0.01-0.08	
	USA (2)	297		0.002-0.182	0.14-2.7	0.0002-0.270	1.1-7
	Australie (3)	1 (18)		0.02			
Oignon	Pays Bas (1)	83		0.004-0.032		0.009-0.05	
	USA (2)	230		0.001-0.054	0.078-0.99	<0.0002-0.054	0.51-3.9
Chou-fleur	Pays Bas (1)	84		0.002-0.014		0.002-0.38	
Tomate	Pays Bas (1)	40	0.2-2	0.002-0.08		0.002-0.08	
	USA (2)	231		0.002-0.048	0.19-1.1	<0.0001-0.025	0.78-2.2
	Australie (3)	6 (108)		<0.01-0.02			
Poivron	Australie (3)	4 (72)		<0.01-0.03			
Concombre	Pays Bas (1)	45	0.1-84	0.0003-0.011		0.001-0.14	
Pomme	Pays Bas (1)	50	1.4-215	0.001-0.006		0.04-0.12	

Tous ces échantillons ont été collectés sur des sites agricoles cultivés et a priori non contaminés. Malgré tout, les concentrations mesurées dans les végétaux sont très variables, allant jusqu'à plus de deux ordres de grandeurs. Ces différences n'ont pu être expliquées par des facteurs sols simples (teneurs totales, pH), exceptées de fortes teneurs en cadmium sur des sols salés (de Pieri et al., 1997). Il est donc indispensable de poursuivre les investigations pour expliquer ces différences.

L'analyse des tableaux 5 et 6, ainsi que de nombreuses études faites sur différents sites contaminés, montre que les concentrations en cadmium et zinc suivent l'ordre suivant :

céréales-légumes feuilles-racines> légumes tiges-tubercules > légumes fruits et fruits.

Cet ordre a été confirmé dans des études en hydroponie (Page et al. 1972).
Pour l'arsenic, le plomb ou le cuivre, la tendance semble globalement la même malgré quelques exceptions.
Les valeurs, collectées dans ces tableaux 5 et 6, comparent des espèces mais également des organes différents. Elles sont donc le résultat de variabilités intra et inter-spécifiques et de la différence de niveau d'accumulation en fonction des organes.

Une accumulation différente suivant l'espèce végétale

Il a été clairement démontré que la capacité d'accumulation était dépendante de la famille végétale (Kuboi et al., 1986) et de l'espèce (Coullery, 1997).
Ainsi, on distingue les plantes faiblement accumulatrices, accumulatrices et hyperaccumulatrices. Ces dernières sont des plantes particulières qui peuvent accumuler jusqu'à plus de 1% de métal dans leur matière sèche (Baker et al., 1998). Aucune plante consommable ne peut être classée dans cette catégorie. Pour le cadmium, les plantes cultivées faiblement accumulatrices sont les Légumineuses, les plantes moyennement accumulatrices sont les Graminées, Liliacées, Cucurbitacées et Ombellifères et les plantes fortement accumulatrices sont les Chénopodiacées (épinard, betterave), les Crucifères (chou, navet, radis), les Composées (Laitue) (Kuboi et al., 1986). Cette échelle d'accumulation sera différente pour d'autres métaux. Ainsi pour le nickel, une Légumineuse telle que le haricot est plus fortement accumulatrice que la carotte (Ombellifère) ou la laitue (Composée) (Coullery, 1997).

Une accumulation différente suivant la variété

Des différences d'accumulation ont été observées dans différentes variétés d'une même espèce végétale. Pour la laitue, suivant les conditions de culture, les concentrations en cadmium varient de 2 à 16 pour les parties aériennes (Crew and Davies, 1985; Florijn et al., 1991; Costa and Morel, 1994) et de 2 à 25 (Florijn et al., 1991; Costa and Morel, 1994) pour les racines.
Pour d'autres espèces, la concentration en cadmium varie, entre les variétés les plus accumulatrices et les moins accumulatrices, d'un facteur 2 dans la pomme de terre (McLaughlin et al., 1994b), 2 à 6 suivant les années dans le blé tendre (Vinkel, 2001), d'un facteur 3 dans le blé dur, d'un facteur 4 dans le grain de tournesol et d'un facteur 10 dans la graine de lin (Li et al., 1997) ou 11 dans des plantules de maïs (Florijn and Vanbeusichem, 1993).
Ces différences dépendent des éléments. Pour le zinc, la même tendance est observée mais avec des facteurs plus faibles, variant de 1,2 à 2,5 dans la laitue suivant les sols (Crew and Davies, 1985). A l'inverse pour le cuivre et plomb, ces auteurs n'ont pas pu démontrer de différences claires entre les variétés.
Des différences entre variétés se retrouvent également sur la répartition du métal dans le végétal notamment entre les racines et les parties aériennes, sans qu'un lien évident ne puisse être établi entre la facilité à accumuler le cadmium et sa répartition entre organes. Ces différences variétales ne correspondent pas non plus à une plus ou moins grande

capacité à absorber passivement le cadmium, une proportion de 30 % de cadmium absorbé de manière passive étant trouvé quelque soit la variété de laitue (Costa and Morel, 1994).
Il apparaît que les différences ne sont pas constantes en fonctions des sols. Pour la laitue, il a été montré qu'elles étaient importantes en sols non contaminés alors qu'elles s'estompent en sols contaminés (Florijn et al., 1991; Costa and Morel, 1994). Pour le blé également, elles sont fonction du sol et du niveau d'exposition (Vinkel, 2001).
De plus, ces différences, suivant l'espèce et les variétés considérées, peuvent varier lors d'études en plein champ d'un site à un autre ou d'une année à une autre (Vinkel, 2001).
Elles pourraient être liées à des différences de morphologies racinaires ou aériennes (Berkelaar and Hale, 2000; Chan and Hale, 2004). Mais les facteurs explicatifs sont aujourd'hui mal connus.

Les végétaux constituent une voie d'entrée importante des métaux dans la chaîne alimentaire. Leur concentration en éléments traces, dans des contextes de contamination diffuse, est fortement variable. Pour un niveau de contamination du milieu donné, cette accumulation dépend de l'élément, de la famille végétale, de l'espèce et de la variété mais aussi de l'organe. Les mécanismes sous-jacents semblent complexes et aucune loi générale n'a pu être dégagée. Il est nécessaire de mieux comprendre comment le végétal va prélever et accumuler les métaux, à l'échelle de la plante entière, de l'organe ou de la cellule.

MECANISMES DE PRELEVEMENT DES ELEMENTS TRACES

Pour pouvoir prédire l'accumulation des métaux dans les végétaux, il faut non seulement décrire les phénomènes mais aussi les quantifier et les hiérarchiser afin de pouvoir les intégrer dans une modélisation.

Prélèvement via la voie atmosphérique

Peu d'auteurs ont étudié les parts respectives du prélèvement racinaire et du prélèvement foliaire pour différents métaux. La plupart se sont contentés de constater des différences en fonction de la proximité d'une source de contamination (routes, cheminées d'industries, villes, etc.). Une étude danoise a tenté d'estimer cette proportion en utilisant un traçage isotopique par du ^{109}Cd (Hovmand et al., 1983). Ces auteurs ont ainsi calculé que, dans un contexte de sols agricoles non contaminés soumis à des retombées atmosphériques diffuses, 20% (pour du grain de blé) à 60 % (pour du chou) du cadmium total du végétal non lavé provenait des retombées aériennes. A contrario, une synthèse bibliographique (Smolders, 2001) indique que les dépôts aériens de Cd ont une influence marginale sur la concentration dans les végétaux si les dépôts sont faibles et inférieurs à 2 g/ha/an. Cette influence deviendrait prépondérante pour des dépôts aériens de l'ordre de 10 g/ha/an. Ces flux sont très largement supérieurs à ceux mesurés dans les études que nous avons menées dans les contextes forestiers ou recencées par d'autres auteurs pour des sols agricoles ou des contaminations diffuses (Tableau 1).
Pour le cadmium, les transferts via la voie atmosphérique peuvent être négligés dans les contextes agricoles éloignés de sources de contamination. Pour les autres métaux, ces analyses quantitatives restent encore à réaliser.

Prélèvement racinaire

Espèces prélevées

Le végétal prélève des espèces solvatées. Il est nécessaire que l'élément passe en solution pour être absorbé par la racine. Actuellement, on estime que, pour la majorité des métaux et métalloïdes, le prélèvement se fait sous la forme ionique (Lasat et al., 1996; Hart et al., 1998), cations libres (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}) ou oxyanions ($HAs^{V}O_4^{2-}$).
Dans des cas particuliers, d'autres espèces interviennent. Des complexes inorganiques de cadmium ($CdCl^+$ et $CdCl_2$) semblent jouer un rôle dans le cas de sols salés ou de sols irrigués avec des eaux chlorées (McLaughlin et al., 1994a; McLaughlin et al., 1997; Weggler-

Beaton et al., 2000; Weggler et al., 2004). A concentration identique en Cd^{2+}, une augmentation du prélèvement de cadmium est observée en présence de chlorures, suggérant soit que le complexe est directement absorbé, soit qu'il participe à la diffusion vers la racine (Smolders and McLaughlin, 1996a; b). Les sulfates pourraient jouer le même rôle via des complexes $CdSO_4$ (McLaughlin et al., 1998a; McLaughlin et al., 1998b), mais ces résultats n'ont pas été confirmés par d'autres études (Bingham et al., 1986).
Les racines semblent aussi capables de prélever certains complexes organiques. Le cas le plus connu et le mieux démontré est celui des graminées qui exsudent, en particulier sous carence en fer, des phytosidérophores (PS), molécules qui sont capables de chélater du Fe(III) mais aussi du Zn dans le milieu extérieur. Von Wiren et al. (1996) ont montré que le complexe PS-Zn était directement absorbé. D'autres ligands organiques ont également été identifiés. Pour certains métaux tels que Fe, Cu et Pb, des formes complexées par des petits ligands organiques semblent intervenir dans le prélèvement, sans qu'il soit possible de prouver que le complexe soit directement absorbé (Parker and Pedler, 1997; Epstein et al., 1999; Wu et al., 1999; Parker et al., 2001). Des complexes Pb-EDTA ont été identifés dans les végétaux, laissant penser à un prélèvement direct de la forme complexée (Blaylock et al., 1997; Vassil et al., 1998; Epstein et al., 1999; Wu et al., 1999; Sarret et al., 2001). Il est également possible que des complexes Cd-citrate soient directement absorbés ou participent à l'absorption (Berkelaar and Hale, 2003).

Compétitions ou synergies entre éléments à la surface racinaire

Le prélèvement d'un ion métallique est conditionné par son environnement chimique.
Des compétitions ou synergies entre éléments ont été mises en évidence dans des milieux synthétiques et en solutions hydroponiques. Une relation antagoniste entre P et Cd ou Zn a souvent été démontrée (Wallace and Berry, 1989; Thys et al., 1991). Elle s'explique par la formation en solution de phosphates de métaux, espèces non absorbables.
Une augmentation de calcium dans le milieu conduit à une diminution du prélèvement de cadmium, suggérant une compétition entre Ca^{2+} et Cd^{2+} au niveau de la surface racinaire (Andersson and Nilsson, 1976; Jarvis et al., 1976). Un effet compétiteur de Mn^{2+} vis-à-vis du Cd^{2+} a également été démontré en solution nutritive (Jarvis et al. 1976).
Une compétition entre le cadmium et le zinc est souvent observée (Haghiri, 1974; Jarvis et al., 1976; Bingham et al., 1979; Sadana and Bijay, 1989). Cette compétition se traduit par une diminution de l'influx en Cd^{2+} en présence de Zn^{2+}(Costa and Morel, 1994).
Ces observations s'expliquent par des compétitions entre ces différents cations pour les sites de complexation de surface au niveau de la racine et vis-à-vis de transporteurs peu spécifiques de cations majeurs ou d'oligoéléments.
A contrario, peu d'études démontrent un effet de synergie entre un métal non essentiel et un oligoélément tels que Cd et Zn (Girling and Peterson, 1981). En fait, il semble que les interactions dépendent du niveau de concentration en métaux dans le milieu (Sharma and Agrawal, 2006).
Ces résultats conduisent à une remise en cause des seuils de toxicité donnés à partir d'études monoélémentaires puisque le statut en éléments majeurs peut influer sur l'accumulation du métal et l'expression de la phytotoxicité. Ils prouvent la nécessité de prendre en compte les cations compétiteurs pour estimer le flux de transfert d'un élément.

Localisation et mécanisme du prélèvement racinaire

Suivant le végétal et l'élément, le prélèvement peut être localisé soit au niveau de la région racinaire apicale, soit sur toute la surface racinaire. Très peu de données existent pour les éléments traces.
Une partie des éléments arrivant à la racine est adsorbée sur les parois, au niveau de l'épiderme (Figure 28) et ne pénètre pas directement dans les cellules. La quantité totale de métal adsorbé dépend de l'élément et du végétal. Ainsi, il a été montré qu'une grande majorité du plomb ou du cuivre de la racine est en fait sorbé sur les parois cellulaires (Wierzbicka, 1998; Chaignon, 2001).

Les voies de transfert dans la racine sont de deux types : la voie apoplasmique et la voie symplastique (Figure 28). La voie apoplasmique emprunte les espaces entre les parois cellulaires jusqu'à l'endoderme. Les métaux qui empruntent la voie symplasmique pénètrent dans les cellules racinaires.

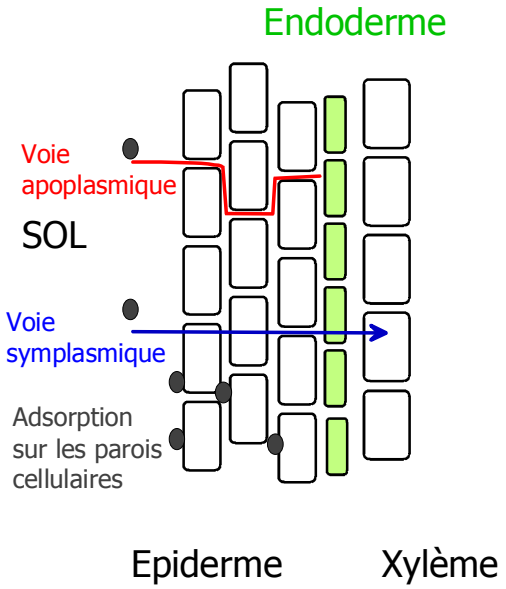


Figure 28 : Représentation schématique des voies de transferts des métaux de la solution de sol vers la racine.

Une partie de l'absorption pourrait se faire de manière passive, par exemple au niveau des parties les plus jeunes des racines dans lesquelles la bande de Caspari n'est encore pas complètement développée ou au niveau de la zone d'initiation des racines latérales (Greger, 2004). Mais ce transport passif ou non métabolique n'explique qu'une minorité de la quantité totale de métal prélevée (moins de 30% pour la laitue d'après Costa et Morel (1994)). Il deviendrait majoritaire à concentrations élevées (Welch et al., 1999) mais pour des concentrations rarement observées en sols agricoles.

Pour suivre la voie symplasmique et entrer dans les cellules, les éléments doivent être pris en charge par des transporteurs membranaires. Pour les métaux, ceux-ci sont encore mal connus mais quelques familles ont déjà été identifiées. Il s'agit en particulier de la famille des transporteurs ZIP chez les dicotylédones, pouvant transporter le fer mais aussi du zinc (Cohen et al., 1998; Védry et al., 2000; Vert et al., 2001) et YS chez les monocotylédones (Curie et al., 2001; Gross et al., 2003). Il a été démontré que certains de ces transporteurs de métaux sont fonctionnels au niveau des parties jeunes des racines (Vert et al., 2001). Ces deux arguments conduiraient à privilégier cette zone racinaire dans la modélisation du prélèvement.

A cet influx vient s'ajouter, en sens inverse, un efflux racinaire qui tend à limiter le prélèvement des espèces toxiques et qui régule le flux net, comme cela a été démontré pour le zinc dans le blé (Santa-Maria and Cogliatti, 1998).

Des exsudations racinaires de protons et de molécules organiques modifient également l'ambiance physico-chimique dans la zone rhizosphérique et donc la spéciation du métal en particulier la proportion de métal libre susceptible d'être prélevé (Hinsinger, 1998; Hinsinger et al., 2006). Le végétal a donc une action directe et indirecte sur la quantité de métal disponible à sa surface racinaire.

L'activité des microorganismes racinaires joue également au niveau de la zone rhizosphérique en rendant plus ou moins disponibles les métaux pour les surfaces racinaires.

Relations entre localisation dans le sol et prélèvement

La première partie de ce mémoire a clairement mis en évidence que les métaux étaient localisés dans des phases porteuses de nature différente. Avant d'étudier le prélèvement racinaire, nous nous sommes posé la question du substrat de culture. Etait-il indifférent d'utiliser des sols dans lesquels la spéciation et localisation des métaux dans la matrice solide était variable ? Comme cela sera présenté en troisième partie, de nombreuses études proposent des relations de pédotransfert pour prédire l'accumulation dans les végétaux, établies à partir de sols de nature et de type de contamination variables (Peijnenburg et al., 2000; McBride, 2002b; Warren et al., 2003a). D'autres auteurs ont établis ces relations à partir de sols dopés (Mahler et al., 1978; Mitchell et al., 1978). Les stratégies d'études du transfert sol-plante sont donc variables.

Avant de débuter des études sur le transfert sol-plante des métaux, il me paraissait important d'avoir des règles de choix concernant les sols ou les substats qui sont utilisés dans mon programme de recherche.

L'objectif de cette étude, menée à Versailles avant ma mobilité thématique, était d'évaluer si une plante était capable de prélever quantitativement les métaux, quelque soit leur localisation initiale dans le sol. En fait, quel était le paramètre important pour le prélèvement : la teneur totale dans le sol ou la localisation des métaux ?

Cette expérimentation a fait partie de la thèse d'Hamida Dahmani-Muller [9].

La plante modèle choisie a été une plante hyperaccumulatrice, *Arabidopsis halleri*, afin d'éviter des problèmes de toxicité.

Nous avons choisi un sol contaminé, sur lequel pousse naturellement cette plante, provenant du site de Mortagne du Nord. L'originalité de notre démarche a été d'extraire de ce sol différentes phases porteuses qui ont ensuite été réincorporées à un sol non contaminé afin d'obtenir des concentrations constantes dans les différents substrats. Les phases porteuses choisies étaient de type minéral et d'origine industrielle (scories industrielles provenant d'une industrie métallurgique de production de zinc et de plomb), majoritairement organiques et d'origine pédologique (humus ou horizon organique contaminé) ou organo-minérale (argile granulométrique) (Tableau 7). Deux concentrations totales en zinc ont été utilisées pour les substrats : 1500 et 400 $mg.kg^{-1}$. Un sol dopé par un sel de zinc ($ZnSO_4$) a également été utilisé par comparaison.

Tableau 7 : Description des phases contaminantes utilisées, issues du site contaminé de Mortagne du Nord et du sol témoin provenant d'un sol agricole du domaine expérimental de Versailles.

Phases contaminantes		Concentration totale ($mg\ kg^{-1}$)			
NOM	Description	Zn	Cd	Pb	Cu
W2	Scories industrielles	28600	856	43350	5470
W1	Scories industrielles	39320	38	61900	8190
Scf	Argile granulométrique (<2 µm) extraite d'un horizon de sol contaminé (horizon L)	23370	180	3020	187
Ah	Horizon organique Ah très contaminé	41200	90	12570	879
OL	Débris organiques partiellement décomposés issus de la couche d'humus OL d'un sol contaminé	13210	73	1080	127
Unpol	Sol témoin	64	0.28	77	35

Les résultats montrent que le prélèvement racinaire du végétal est fortement dépendant de la spéciation initiale du métal dans le sol. Les quantités plus importantes sont obtenues lorsque le sol est dopé avec un sel de métal, surtout dans le cas de la concentration la plus élevée. Ceci démontre que le dopage d'un sol par un métal ne rend pas compte des

processus qui interviennent dans un système sol complexe dans lequel la localisation et spéciation des métaux est variable. Cette observation nous conduit à privilégier des sols contaminés historiquement à des sols dopés.
Dans cette expérimentation, les plantes accumulent plus de métaux quand ceux-ci sont localisés dans des phases organiques plutôt que dans des phases minérales. Ceci est peut-être lié à la présence, dans la zone rhizosphérique, de microorganismes capables de dégrader les matières organiques porteuses de métaux.

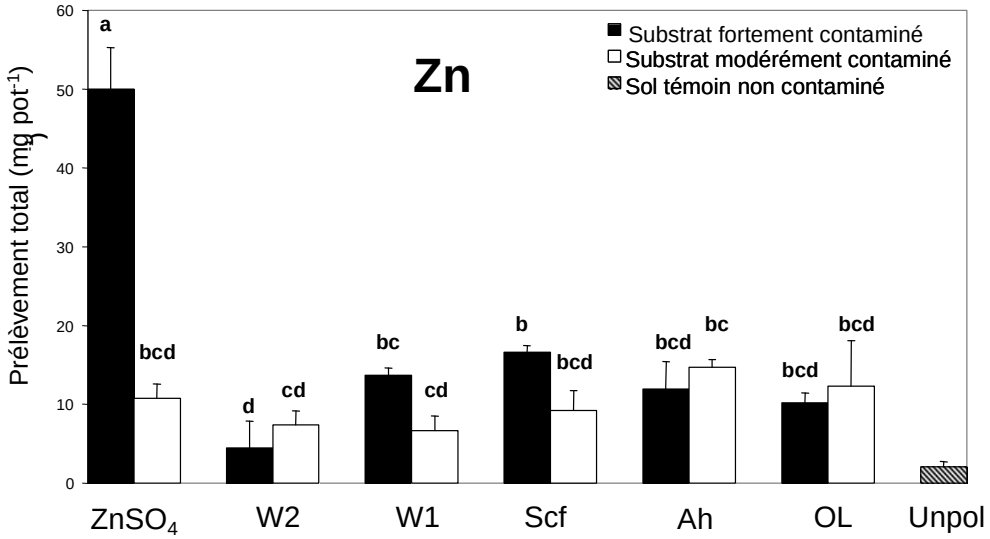


Figure 29 : Quantité totales de zinc prélevées par *Arabidopsis halleri* cultivée sur des substrats fortement et modérément contaminés avec des phases contaminantes de nature différente ou sur un sol non contaminé.

Il faut donc éviter d'ajouter à la variabilité de réaction de la plante, de trop grandes variabilités au niveau des sols. Pour cette raison, dans l'ensemble des études qui ont été menées par la suite, j'ai choisi d'utiliser des sols pollués historiquement. Lorsqu'il s'est agit de comparer des paramètres influant sur le transfert, j'ai cherché à utiliser des sols dont l'origine de la contamination était de même nature et le fonctionnement pédogéochimique proche, laissant supposer une spéciation des métaux proche.

Profondeur racinaire de prélèvement

Comme il a été montré dans la première partie, les métaux se distribuent en profondeur en fonction du fonctionnement pédogéochimique du sol : soit ils s'accumulent en surface, soit ils percolent et peuvent se concentrer dans un horizon d'accumulation profond. Notre objectif général est de prévoir un transfert de métaux au champ. Dans ces conditions de plein champ, le système racinaire du végétal prospecte une profondeur non négligeable correspondant à des couches de sol non homogènes dont la concentration en métaux est variable. En effet, les profondeurs mesurées pour plusieurs végétaux dépassent 30 cm, pour tous les végétaux considérés (Tableau 8).

Tableau 8 : Distribution des racines (longueur et densité racinaire) pour différents végétaux à maturité (de Willigen and van Noordwijk 1987; Thorup-Kristensen and Boogaard, 1999).

	Profondeur racinaire (cm)		Densité racinaire dans la zone 0-30 cm en % de la totalité	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Blé	34	200	60	80
Maïs	90	180	50	90
Laitue	50	50	80	80
Carotte	90	100	>70	>70
Graminées	60	75	80	90
Pomme de terre	20	100	60	100

Par contre, plus de 50% des racines se concentrent dans la couche superficielle du sol.
Dans les sols, les racines rencontrent donc des horizons de sol plus ou moins concentrés en métaux. La plupart des travaux comparant la disponibilité des métaux dans un sol à la quantité accumulée par le végétal ne prennent en compte que la couche labourée (0-30 cm), quelque que soit le type de végétal. Or il est possible que les horizons profonds participent également au prélèvement de métaux. Une seule étude, portant sur le cadmium, a démontré clairement que le blé et la carotte prélevaient jusqu' à 60 % de la quantité totale en cet élément dans les couches profondes (25-85 cm) du sol mais que d'autres végétaux tels que la pomme de terre et l'épinard, prélevaient respectivement peu (25%) à très peu (10 %) dans ces couches (Van Lune and Zwart, 1997). Pour le maïs, cette étude montre que les couches profondes contribuent pour 25 % au remplissage des grains. Mais aucune étude ne traitait des autres métaux. Nous avons donc réalisé une étude portant sur un sol pluricontaminé (Cd, Cu, Pb et Zn), afin de confirmer ces résultats et de les comparer au comportement d'autres éléments.
Notre objectif était de quantifier la contribution d'un horizon profond contaminé au prélèvement de métaux par un végétal afin de savoir si, dans un modèle de prélèvement plein champ, il faudrait tenir compte de l'hétérogénéité verticale du sol ou ne considérer que la couche de surface, homogénéisée par le labour.
Cela a été l'occasion du stage de troisième année de l'ENSAR d'Agnès Cechetto, et d'une collaboration avec Alain Mollier (UMR TCEM) [38]. Une expérimentation a été conduite en serre dans des pots de 50 cm constitués de deux couches de 25 cm chacune. Nous avons ainsi réalisé des sols contaminés sur 50 cm et des sols contaminés seulement en surface (25 cm), et ce pour deux niveaux de contamination (Figure 30). Les caractéristiques physicochimiques des sols utilisés sont données dans le tableau 9.

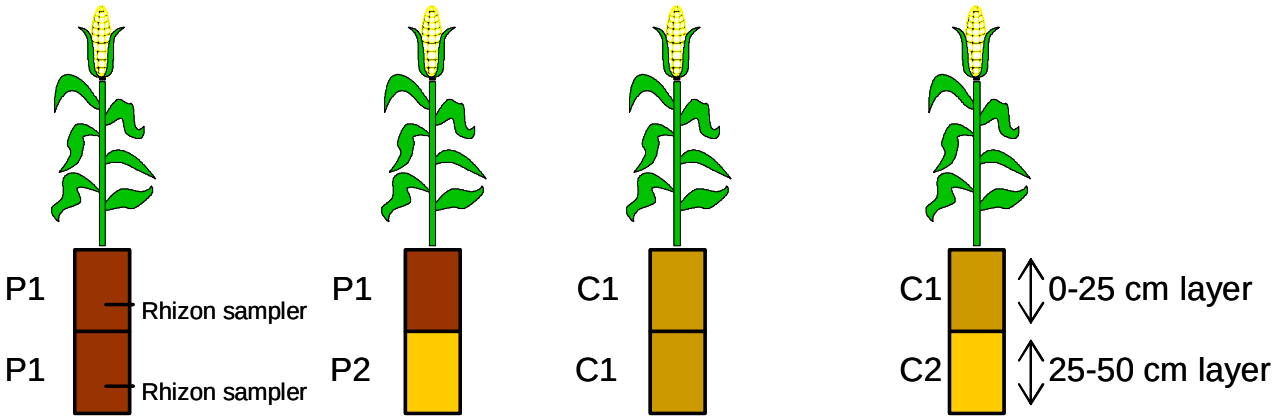


Figure 30 : Description du dispositif.

Nous avons choisi de travailler sur le modèle végétal maïs qui a un système racinaire profond.

Tableau 9 : Caractéristiques physicochimiques des sols utilisés

	Profondeur (cm)	pH	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
P1	0-25	6.9	5.1	381	598	1024
P2	25-50	7.8	0.5	34	10	335
C1	0-25	7.9	0.8	51	133	171
C2	25-50	8.0	0.1	13	29	50

Les niveaux de contamination n'ont eu aucun effet sur la biomasse, sur les longueurs racinaires ou sur les surfaces foliaires. L'effet de la profondeur de contamination est différent suivant les métaux.

Pour le cuivre et le zinc, les concentrations dans les parties aériennes ne semblent dépendre que du niveau de contamination de la couche de surface. A l'opposé, pour le cadmium et le plomb à forte contamination, les concentrations dans les parties aériennes sont plus élevées lorsque la couche la plus profonde est contaminée (P1 ou C1). Ceci suggère que le maïs prélève le cadmium et le plomb sur au moins 50 cm de profondeur.

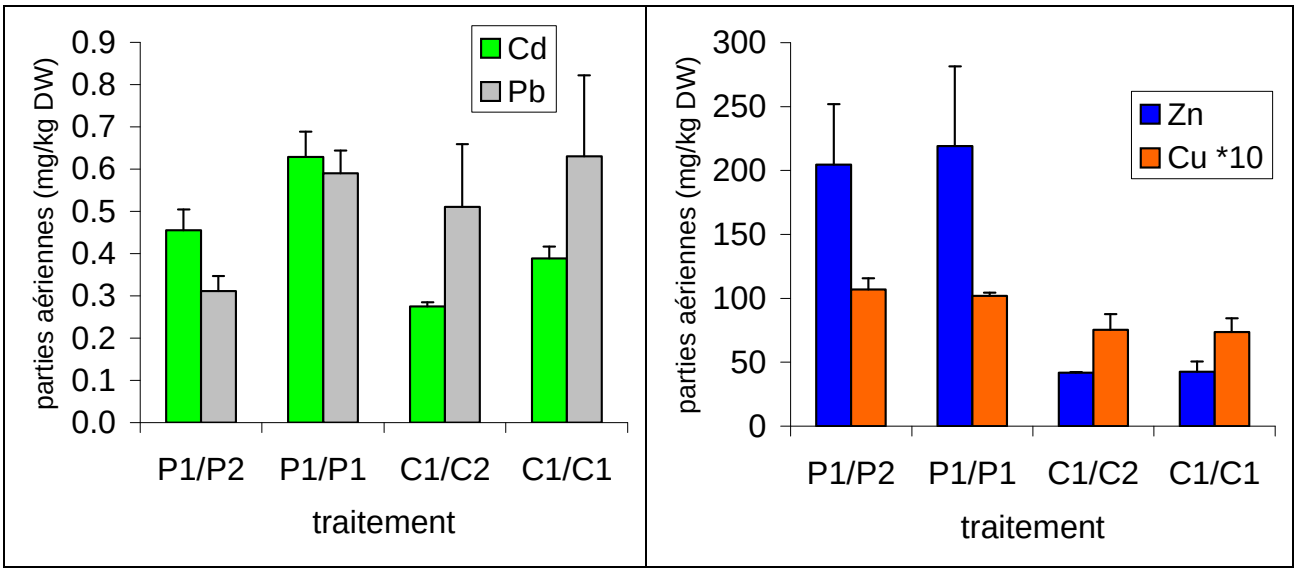


Figure 31 : Concentration en métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les parties aériennes d'un maïs de six semaines.

Pour expliquer le comportement des oligoéléments Cu et Zn, on peut évoquer deux hypothèses :
soit le prélèvement ne se fait qu'en début de croissance du maïs, lorsque la totalité du système racinaire est localisée dans les premiers 25 cm du sol. Le prélèvement serait ensuite limité, du fait par exemple de la mise en place de systèmes de défense (efflux ou stockage dans les racines)
soit le prélèvement se fait sur la totalité de la surface racinaire pour Cu et Zn alors qu'il ne se fait que dans les zones jeunes pour Cd et Pb. Le rapport de surface est tel (de 77 à 66% de la surface racinaire totale est localisée dans la couche 0-25 cm en fin d'expérience) que la contribution des racines profondes ne serait pas détectable si la totalité de la surface racinaire prélève l'élément. Par contre, si seules les zones racinaires jeunes prélèvent les métaux, la contribution des couches profondes serait plus quantitative.

Quelque soit l'interprétation, nos résultats confirment que pour modéliser le transfert sol-plante en plein champ, il est nécessaire de prendre en compte les horizons profonds du sol.

MECANISMES DE TRANSLOCATION ET DE STOCKAGE

Une fois dans le xylème, les éléments traces sont véhiculés vers les parties aériennes via le flux transpiratoire (Salt et al., 1995). Ils circulent alors sous forme libre ou chélatés par des acides organiques, des acides aminés tels que l'histidine dans le cas du Ni (Kramer et al., 1996) ou de la nicotianamine (Pich and Scholz, 1996).
Le transport via le phloème et le remplissage des organes de stockage est très peu documenté. Le remplissage en zinc des grains se feraient par le phloème (Herren and Feller, 1994; Pearson and Rengel, 1995a; b; Pearson et al., 1995). La seule molécule chélatant les métaux, identifiée à ce jour, est la nicotianamine (Stephan and Scholz, 1993). Mais les

mécanismes de régulation de ce transport longue distance sont mal connus. De même, des lois macroscopiques de transfert de la racine à la plante sont rares dans la littérature.

Ainsi les mécanismes de transport des métaux dans le végétal restent encore assez mal renseignés. Les formes chimiques prélevées et transportées dans les cellules ne sont pas connues de manière sûre, les mécanismes de régulation restent à étudier.
A l'échelle de la plante entière, très peu de données quantitatives existent et il est donc nécessaire d'acquérir des données sur les cinétiques de prélèvement et de répartition dans le végétal, pour des niveaux infra-toxiques.

QUANTIFICATION DE L'ACCUMULATION DES METAUX DANS LES VEGETAUX A L'ECHELLE DE LA PLANTE ENTIERE

Effet sur la croissance végétale

De nombreux auteurs ont démontrés que les métaux induisent , à partir d'un certain seuil, des dysfonctionnements biochimiques et physiologiques.
Les effets macroscopiques sur les parties aériennes apparaissent pour des concentrations élevées. Il s'agit essentiellement d'une diminution de la longueur des feuilles et de la biomasse produite (Vazquez et al., 1992; Brune et al., 1994; Ouzounidou et al., 1995; Ouzounidou et al., 1997). A l'échelle cellulaire, seuls des dommages à très forte concentration, conduisant à des chloroses ou nécroses, sont bien documentés. Ils mettent en évidence une diminution des chloroplastes, avec une réduction des membranes des thylakoïdes. A très fortes concentrations en cadmium, zinc ou chrome, les vaisseaux du xylème peuvent être touchés et voir leur diamètre réduire et leurs parois se lignifier (Schutzendubel et al., 2001; Romero-Puertas et al., 2002; Barcelo and Poschenrieder, 2004).
Des effets sur l'élongation foliaire et l'apparition de déformations ont souvent été constatés. Mais les effets sur la division et l'élongation cellulaires sont mal documentés.
Les effets macroscopiques sur les racines se traduisent par une diminution de l'élongation racinaire, un épaississement des racines, en particulier les racines primaires avec éventuellement une subérisation ou lignification, une réduction ou au contraire une augmentation de la ramification, une altération des apex (Vazquez et al., 1992; Brune et al., 1994; Ouzounidou et al., 1995). La diminution de l'élongation racinaire peut être le résultat soit d'une inhibition de la division cellulaire, soit une diminution de la taille des cellules. Actuellement, aucune relation claire entre l'inhibition de l'élongation cellulaire et celle de la division cellulaire n'a pu être mise en évidence (Barcelo and Poschenrieder, 2004).
A l'échelle cellulaire, Vazquez et al. (1992) montrent une augmentation de la taille des cellules du cortex racinaire. Pour de fortes concentrations en métaux, on constate aussi une augmentation de l'épaisseur des parois des cellules et des espaces intercellulaires au niveau de l'apoplasme des apex racinaires (Wierzbicka, 1998).
Tous ces effets ont été observés pour des concentrations élevées en métaux. Mais leurs effets pour des concentrations modérées sont peu connus. En particulier, les effets sur la morphologie et la croissance à l'échelle de la plante entière ou de l'organe (vitesse de croissance des organes, date d'apparition des organes) sont très mal documentés. Or, pour pouvoir modéliser la concentration des métaux dans le végétal, il faut disposer de modèles écophysiologiques de croissance et d'allocation des éléments dans les différents organes.
Il apparaît donc que, contrairement au cas des éléments majeurs, des données de base sur la dynamique du prélèvement des éléments traces par les végétaux font défaut dans la littérature. Après avoir constaté ce manque, j'ai proposé un sujet de thèse sur l'accumulation et la répartition du cadmium dans un végétal en croissance pour des niveaux de contamination faibles. Ce travail de recherche, en cours, mené par Maxime Dauthieu, a conduit à réaliser un suivi cinétique de la croissance pour différents niveaux de contamination, sur deux plantes de comportement variable vis-à-vis de la tolérance aux métaux : une espèce accumulatrice *Lactuca sativa* et une espèce sensible*, Arabidopsis thaliana.* **Notre objectif était de vérifier si, à des niveaux de contamination modérés**

dans des conditions de culture en sol, la croissance des organes végétaux n'était pas modifiée, ce qui nous permettrait d'utiliser des relations écophysiologiques obtenues sur sols non contaminés.

Nous avons ainsi utilisé des sols dont les concentrations en métaux mesurées dans la solution du sol étaient inférieures aux concentrations phytotoxiques observées par différents auteurs en solution hydroponique ou en sol (Page et al., 1972; Mahler et al., 1978; Mitchell et al., 1978; Van Assche et al., 1988; Lagriffoul et al., 1998). Pour la laitue, la longueur racinaire était affectée par une exposition aux métaux Cd et Zn (Figure 32).

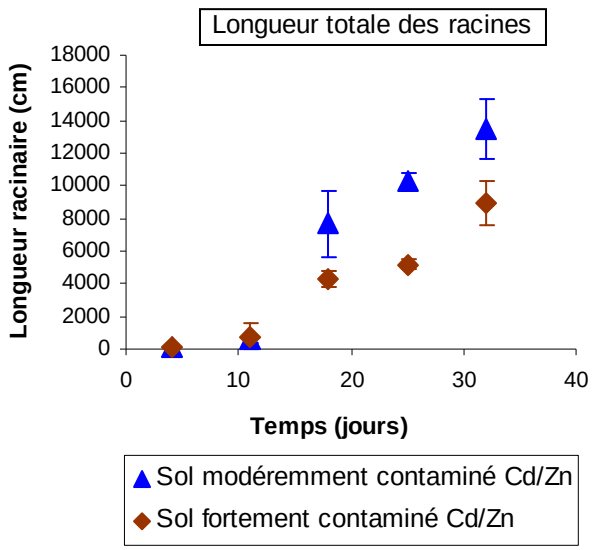


Figure 32 : Longueur raciniaire totale en fonction du temps pour *Lactuca sativa cv. Appia* pour des sols contaminés en Cd et Zn (Zn = 490 ou 135 mg/kg MS; Cd = 3.9 ou 1.1 mg/kg MS).

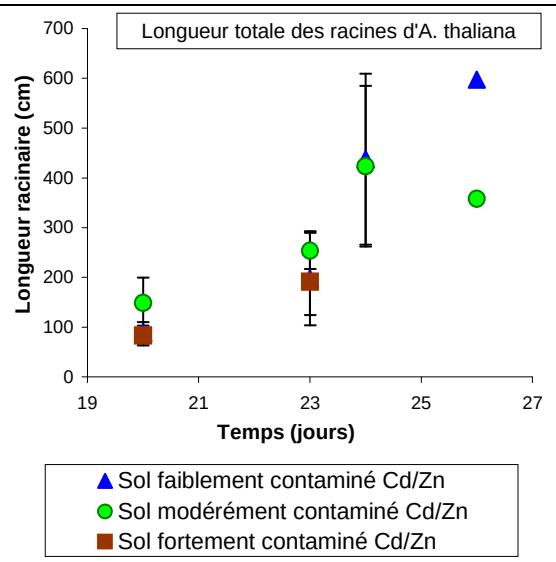


Figure 33 : Longueur racinaire totale en fonction du temps des racines d'*Arabidopsis thaliana eco Columbia* pour des sols contaminés en Cd et Zn (Zn = 490 ou 135 mg/kg MS; Cd = 3.9 ou 1.1 mg/kg MS).

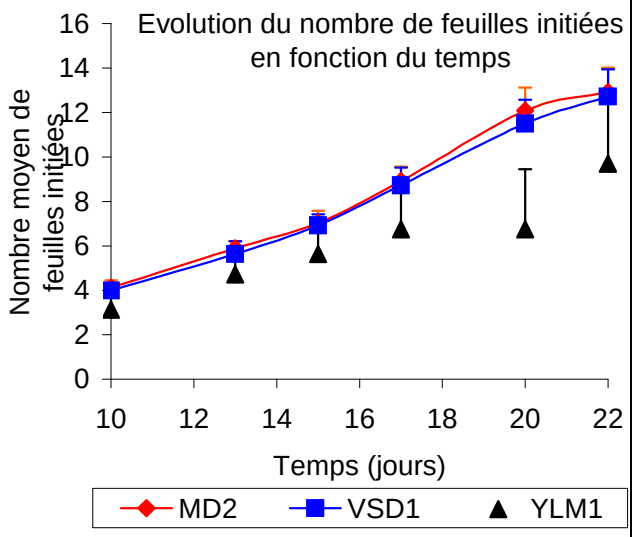


Figure 34 : Nombre de feuilles de rosette moyen d'A. thaliana initiées au cours du temps, pour trois contamination (sol +tourbe : MD2 : 85 mg Zn/kg MS et 0.7 mg Cd/kg MS; VSD1 : 174 mg Zn/kg MS et 1.2 mg Cd/kg MS; YLM1 : 314 mg Zn/kg MS et 2.4 mg Cd/kg MS)

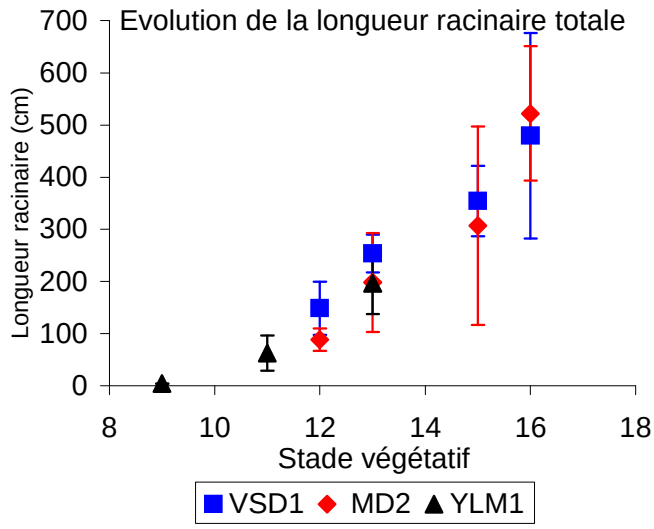


Figure 35 : Longueur racinaire totale d'A. thaliana en fonction du stade végétatif, pour trois contamination (sol + tourbe : MD2 : 85 mg Zn/kg MS et 0.7 mg Cd/kg MS; VSD1 : 174 mg Zn/kg MS et 1.2 mg Cd/kg MS; YLM1 : 314 mg Zn/kg MS et 2.4 mg Cd/kg MS)

Cet effet n'est pas immédiat : il n'apparaît qu'après plus de dix jours de croissance.

Pour l'arabette, la tendance semble être la même mais est à confirmer (Figure 33). Par contre, aucun effet significatif sur le diamètre racinaire ni sur la biomasse racinaire n'a pu être mis en évidence. Sur ces mêmes sols, l'analyse des activités enzymatiques du métabolisme intermédiaire et de la détoxication du stress oxydant (van Assche and Clijsters, 1990) n'a mis en évidence ni induction ni inhibition (Riff, 2000). L'effet cumulé sur la croissance racinaire serait donc plus précoce que des effets sur les activités enzymatiques.
Sur les parties aériennes, aucun effet sur la biomasse n'est apparu. Par contre, le suivi des stades végétatifs chez *Arabidopsis thaliana*, l'espèce la moins tolérante aux métaux, a montré un retard dans la date d'apparition des feuilles, sans que les lois de croissance ne soient modifiées (Figure 34 et Figure 35). Un retard de croissance foliaire est donc observé dans le cas d'une contamination modérée.
La racine est le compartiment qui est macroscopiquement le plus atteint par une contamination, même modérée. Les effets morphologiques les plus précoces semblent être une diminution de la longueur racinaire et un retard de croissance foliaire.

Ces symptômes de phytotoxicité, notamment des diminutions de l'élongation racinaire, ont été observés alors que les niveaux de contamination des sols étaient en deçà des valeurs phytotoxiques observées dans la littérature. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que les seuils sont donnés en concentrations totales et il faudrait plutôt considérer la concentration ou l'activité de l'ion libre, soit par l'existence d'effets synergiques entre éléments, puisque nous n'avons étudié que des cas de polycontamination. De tels effets synergiques ont par exemple été observés pour le nickel et le cuivre chez le haricot (Wallace and Romney, 1977) : ces auteurs ont observé une diminution de 28% de biomasse avec un traitement cuivre seul, et de 3% avec un traitement nickel seul alors que la somme des deux traitements cuivre et nickel conduisait à une diminution de 68% de la biomasse totale produite. Les mêmes observations ont été faites avec du cadmium et du zinc sur des brassicacées (Ebbs and Kochian, 1997). Il manque d'information sur les effets synergiques du cadmium et du zinc vis-à-vis de la toxicité sur la croissance des végétaux.
A l'échelle de la feuille en croissance, aucune différence tant du nombre que de la taille des cellules sur la 6ème feuille de la rosette d'*Arabidopsis thaliana* n'a été observée (Figure 36) quelque soit le niveau de contamination du sol (Gaudnik, 2006). Ainsi, même si le niveau de contamination a un effet sur la vitesse d'initiation des feuilles et le nombre de feuilles initiées, il ne semble pas produire d'effet sur la croissance de la feuille après le stade de l'initiation. Mais ces résultats sont à confirmer compte tenu du modèle végétal choisi, pour lequel la variabilité de la taille des cellules est très élevée.

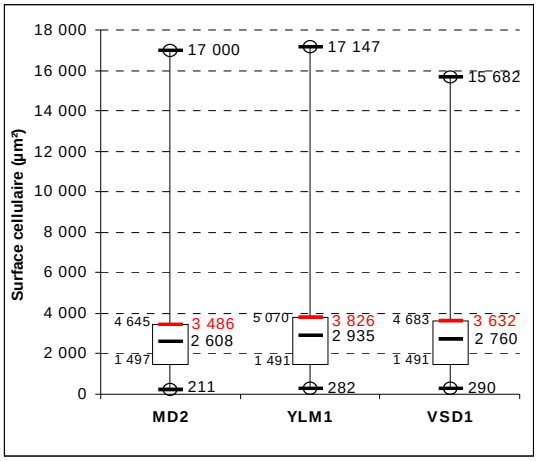


Figure 36 : Evolution de la surface cellulaire médiane de la feuille F6 *d'Arabidopsis thaliana* en fonction des niveaux de contamination (MD2 : 85 mg Zn/kg MS et 0.7 mg Cd/kg MS; VSD1 : 174 mg Zn/kg MS et 1.2 mg Cd/kg MS; YLM1 : 314 mg Zn/kg MS et 2.4 mg Cd/kg MS).

Cinétique d'accumulation des métaux

Les cinétiques d'accumulation de métaux dans les végétaux sont souvent mal quantifiées et les rares données existantes sont des données obtenues en conditions hydroponiques pour des concentrations en métaux élevées et souvent proches ou supérieures des concentrations phytotoxiques (John and Laerhoven, 1976; John, 1977).
L'objectif de notre travail était ici d'étudier si la concentration en métal dans le végétal (racines et feuilles) variait au cours de sa croissance.
Deux niveaux de contamination infra-toxique ont été testés sur la laitue.
Il a apparaît que pour une faible contamination, les concentrations en cadmium et en zinc restent invariantes au cours du temps, aussi bien dans les parties aériennes que dans les racines. Lorsque la contamination s'accroît, la concentration augmente rapidement dans les racines et les parties aériennes. Par contre, alors que dans les parties aériennes, la concentration soit continue d'augmenter en cours de culture pour le cadmium, soit se stabilise autour d'une valeur élevée pour le zinc, les concentrations baissent dans les racines pour atteindre des valeurs proches de celles mesurées sur le sol peu contaminé. Tout se passe comme si la laitue, après un stockage racinaire temporaire, transférait rapidement les métaux vers les parties aériennes (figures 37 à 40).
D'autre part, alors que, pour le sol peu contaminé, le rapport Cd/Zn est constant dans les organes végétaux quelque soit l'âge de la plante, il varie dans les sols contaminés en fonction de l'âge du végétal.

Ces résultats montrent que pour la laitue, il faut donc tenir compte de la durée de la culture, qui influence la concentration en cadmium. Ainsi, pour prévoir le transfert sol-plante, il faut tenir compte de ce facteur induisant une variabilité, ce qui est très rarement le cas, en particulier lors de détermination de facteurs de transferts ou de relation de pédotransferts.

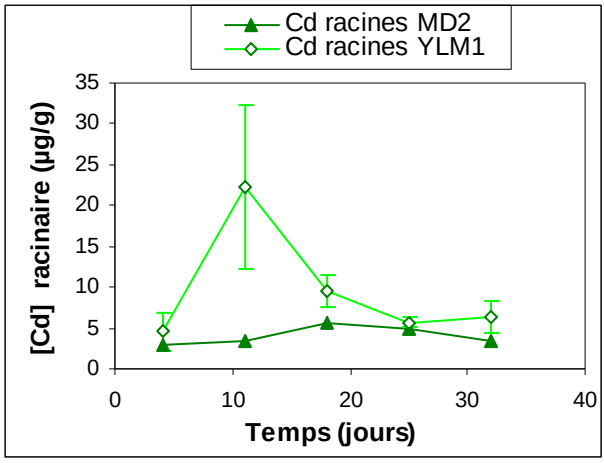


Figure 37 : Evolution au cours du temps de la concentration en Cd dans les racines de laitue cultivées sur deux sols de contamination différente (YLM1 : 3.9 et MD2 : 1.1 mg Cd /kg MS)

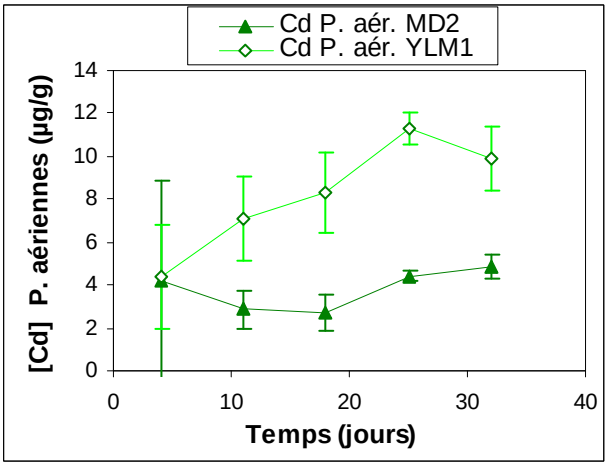


Figure 38 : Evolution au cours du temps de la concentration en Cd dans les parties aériennes de laitue cultivées sur deux sols de contamination différente (YLM1 : 3.9 et MD2 : 1.1 mg Cd /kg MS)

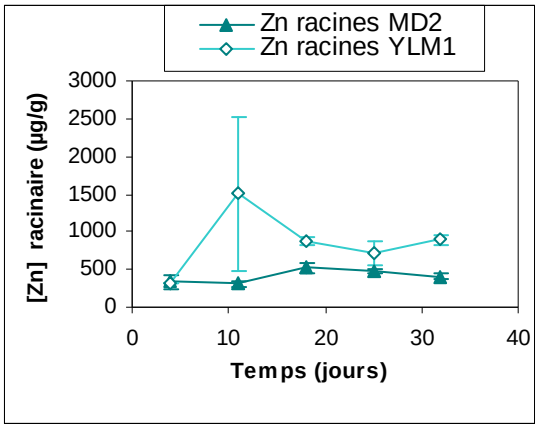


Figure 39 : Evolution au cours du temps de la concentration en Zn dans les racines de laitue cultivées sur deux sols de contamination différente (YLM1 : 490 et MD2 : 135 mg Zn /kg MS)

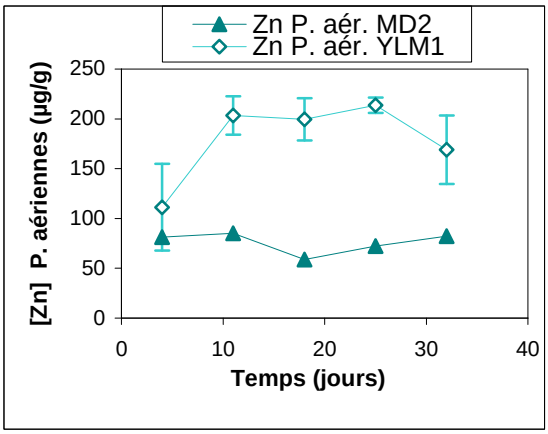


Figure 40 : Evolution au cours du temps de la concentration en Zn dans les parties aériennes de laitue cultivées sur deux sols de contamination différente (YLM1 : 490 et MD2 : 135 mg Zn /kg MS)

En conclusion, nous avons mis en évidence l'importance d'utiliser des sols historiquement contaminés et non des sols dopés. Nous avons également montré la nécessité de décrire correctement le système racinaire dans un futur modèle de prélèvement. Celui-ci est rarement décrit et les premières expériences réalisées montrent que ce compartiment est sensible à la toxicité métallique : la surface capable de prélever les métaux ne sera donc pas constante mais sera fonction de l'exposition aux métaux. D'autre part, il faut tenir compte d'hétérogénéités de distribution verticale des métaux dans le sol. Par contre, il n'est pas encore clairement établi si la totalité de la surface racinaire développée prélève les métaux ou s'il s'agit seulement des zones apicales. Les premières expérimentations et les quelques références bibliographiques existant sur la localisation des transporteurs membranaires de métaux nous conduiraient à privilégier la seconde hypothèse, au moins pour le cadmium. Enfin, seule une partie des métaux dosés dans les racines participe réellement au prélèvement, une partie non négligeable étant fixée sur les parois racinaires dans l'apoplasme. Cette partie n'est actuellement pas bien quantifiée et les mécanismes de sorption sur les surfaces biotiques sont mal connus.

LOCALISATION ET SPECIATION DANS LE VEGETAL

Localisation cellulaire et subcellulaire

Des études à l'échelle des tissus grâce notamment à des techniques de microscopie électronique analytique et de microfluorescence X ont montré des différences d'accumulation. Malheureusement, compte tenu des seuils de détection élevés de ces techniques, la majorité de ces études a concerné des plantes hyperaccumulatrices ou à des niveaux d'exposition du végétal très élevés.

Au niveau des feuilles, chez les plantes hyperaccumulatrices, une accumulation est observée dans les cellules de l'épiderme pour le zinc dans *Arabidopsis halleri* (Dahmani-Muller, 2000), le nickel dans *Alyssum lesbiacum*, *Alyssum bertolonii* et *Thlaspi goesingsense* (Kupper et al., 2001). Cette répartition a également été mise en évidence pour le zinc dans l'orge (Brune et al., 1994) quand le niveau d'exposition du végétal augmente.

Au niveau de l'épiderme, des cellules spécifiques, les trichomes, semblent jouer un rôle particulier dans l'accumulation de nickel dans *Alyssum lesbiacum* (Kramer et al., 1997), de cadmium dans *Arabidopsis thaliana* (Ager et al., 2003) ou dans le tabac (Choi et al., 2001), de cadmium et de zinc dans *Arabidopsis thaliana* (Sarret et al., 2002). Les métaux semblent se concentrer à la base de ces cellules (Sarret et al., 2002; McNear et al., 2005).

La localisation des métaux à l'intérieur de la cellule est encore mal connue. Deux compartiments cellulaires semblent jouer un rôle important dans leur stockage et leur localisation : les parois cellulaires et les vacuoles. Suivant les plantes et les techniques utilisées, les auteurs ont mis en évidence que le cadmium ou le zinc étaient :

- soit associés à des granules électrondenses dans les vacuoles, le cytoplasme, les chloroplastes ou le noyau chez *Agrostis*, *Phaseolus vulgaris* ou *Zea mays* (Vazquez et al., 1992; Sarret et al., 2001),
- soit liés aux parois cellulaires (Lozano-Rodriguez et al., 1997; Ramos et al., 2002),
- soit les deux (Dahmani-Muller, 2000).

Ramos et al. (2002) ont quantifié cette répartition dans les feuilles de laitue : 63-64% du cadmium est lié aux parois cellulaires alors que 13 à 25 % était localisé dans le protoplasme et 6 à 16 % dans les chloroplastes. En fait, ces différences semblent liées au niveau de contamination considéré. A faible concentration (1.5 µmol/l de zinc total dans le milieu nutritif), 6% et 7% du zinc sont localisés respectivement dans l'apoplasme et dans la vacuole et alors qu'à très fortes concentrations (400 µmol/l), 80 % du zinc total est localisé dans l'apoplasme (Brune et al. 1995). Ces auteurs constatent de plus une homéostasie parfaite dans le cytoplasme puisque la concentration cytoplasmique reste invariante (55 µmol/kg MF) alors que les concentrations totales cellulaires sont multipliées par plus de 20.

Spéciation dans le végétal

La plupart des métaux peuvent former des complexes avec les petites molécules et les macromolécules organiques présentes dans le végétal, notamment au niveau du phloème et du xylème (Lobinski and Potin-Gautier, 1998).

Leur spéciation est, aujourd'hui encore, mal connue mais plusieurs espèces chimiques ont été identifiées. Elle diffère suivant la localisation du métal dans le végétal. Dans les granules électrodenses de zinc, les concentrations en phosphore, magnésium et calcium mesurées laissent à penser à une complexation du zinc avec des phytates (Steveninck et al., 1994). Une étude plus récente confirme l'association Zn/P dans des granules présentes dans des feuilles de haricot mais identifie par EXAFS des phosphates dihydratés de Zn (Sarret et al., 2001). Dans cette même étude, des granules de plomb ont été identifiés comme étant de la cérusite ($PbCO_3$).

La principale famille de molécules de stockage des métaux est une famille de composées souffrés, les phytochélatines (Grill et al., 1985; 1987; Salt et al., 1999). Ces composés sont constitués à partir d'un monomère de type gluthation : γGlu-Cys-Gly et ont une formule $(\gamma Glu\text{-}Cys)_n$-Gly avec n variant de 2 à 11. Suivant les espèces végétales, différentes phytochélatines ont été identifiées :

- (γGlu-Cys)n-β Ala dans de nombreuses légumineuses (Grill et al., 1986),
- (γGlu-Cys)n-Ser dans le riz, le blé, l'avoine (Klapheck et al., 1994),
- (γGlu-Cys)n-Glu dans le maïs (Meuwly et al., 1995)).

Ces molécules sont induites par les métaux (Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, Ni, Sn, Sb, W, Zn) et par des métalloïdes (As, Se).

Des polypeptides de plus petite taille (8-14 kDa) nommés métallothionéines-like ou métallothionéines de classe III ont également été identifiés. Ils sont similaires aux métallothioneines des animaux ou des bactéries mais contiennent plus de glutamine.

D'autres complexes de métaux existent également : des petits acides organiques (citrate, oxalate) (Cataldo et al., 1988) mais aussi de l'histidine, en particulier au niveau de la sève xylèmique (Kramer et al., 1996; Briat and Lebrun, 1999; Salt et al., 1999). Au niveau du phloème, la nicotianamine est abondante et complexe certains métaux (Fe, Ni, Cu, Zn). Ces complexes ont également été identifiés dans d'autres types de tissus.

Lorsque la contamination augmente, il semble que le végétal accumule les métaux dans ses racines, et plus spécifiquement dans l'apoplasme. Il compartimente également dans les feuilles, en accumulant les métaux au niveau de l'épiderme, certaines cellules pouvant jouer

alors un rôle particulier de stockage. Pour les oligoéléments, la compartimentation intracellulaire vise à conserver une homéostasie dans le cytoplasme.
Concernant la spéciation, certaines molécules intervenant dans le transport ou le stockage sont identifiées, généralement pour des cas de fortes contaminations, sans savoir si ces molécules sont les seules et comment, à partir de quel seuil, elles sont induites. Mis à part le cadmium et le zinc qui ont une dynamique proche, le devenir des autres éléments métalliques toxiques dans la plante semble différent et peut être étudié séparément.
Toutes études de spéciation dans les végétaux concernent des niveaux de contamination élevés. Il manque de données sur la spéciation dans des végétaux cultivés dans des sols faiblement à modérément contaminés. Or ces données sont essentielles pour prévoir le devenir des métaux, lorsque les organes vegétaux seront transformés lors de process agroalimentaires ou lorsqu'ils seront digérés par des animaux. Il est donc indispensable de développer un programme de recherche sur la spéciation des métaux dans les végétaux.

3EME PARTIE : LE TRANSFERT SOL-PLANTE DES ELEMENTS TRACES : CONCEPTS ET MODELES

Face au problème de présence de métaux dans les sols et à leur potentielle accumulation dans les végétaux, en particulier dans les organes destinés à l'alimentation humaine, se pose le problème de prévoir la contamination des récoltes. Cette demande provient essentiellement des décideurs qui doivent :
statuer sur l'état de contamination des milieux,
prendre d'éventuelles mesures de restrictions de l'usage des sols,
fixer des règles d'arrêt lors de chantiers de décontaminations.
Pour cela, il faut donc disposer soit d'indicateurs capables de classer les sols suivant leur potentialité à transférer les métaux vers les productions végétales soit construire des modèles de transfert sol-plante prédictifs. L'objectif de cette partie est de présenter les différentes approches de modélisation en analysant leurs avantages et leurs limites actuelles. Ainsi, je présenterai les divers concepts utilisés, ceux que je privilégierai et les premières expérimentations réalisées dans un objectif de modélisation des transferts sol-plante.

LE CONCEPT DU RESERVOIR : NOTION DE FACTEUR DE TRANSFERT

L'idée basique qui constitue le fondement de la plupart des réglementations est que le sol est un réservoir de métaux dans lequel la plante puise. Cela revient à considérer que la totalité des métaux présents est également disponible pour le végétal. Il suffirait alors de définir le facteur de transfert pour chaque végétal. Les premières études sur ce sujet ont consisté en des contaminations artificielles par des solutions salines de métaux. Dans le cas de ces sols dopés (Mahler et al., 1978; Mitchell et al., 1978), des relations croissantes monotones entre la concentration totale en métal dans le sol et la concentration accumulée dans le végétal se dégagent. Cela s'explique par le fait que le métal, qui arrive dans le sol sous une forme ionique, va se sorber sur des sites de surface existants dans le sol. Il aura alors une localisation homogène et pourra rapidement et facilement se désorber. Dès les premiers travaux utilisant ce concept, il apparaît très clairement que le facteur de transfert obtenu va dépendre non seulement du végétal mais aussi du type de sol (Mitchell et al. 1978). Ceci est en lien avec le type de surfaces différentes que l'on peut trouver dans chaque sol.
Toutes les études réalisées sur des sols contaminés non dopés montrent au contraire que **l'on ne trouve jamais de relation de proportionnalité entre la concentration dans le sol et la concentration dans le végétal**. Pour conforter ces résultats, nous avons réalisé une analyse à partir d'environ 4700 données collectées dans la littérature [113]. Ces travaux ont été réalisés pour alimenter un modèle de transfert atmosphère-sol-eau-plante développé par des chercheurs d'EDF et basé sur cette notion de facteur de transfert (Ciffroy et al., 2005). Nous avons ainsi confirmé qu'il n'était pas possible de définir un facteur de transfert universel pour un sol et une plante donnée, même en groupant les sols en fonction du pH ou du type de contamination (Figures 41 et 42). Par contre, dans le cas des sols dopés, nous retrouvons bien une relation de proportionnalité, qui conduit, pour les fortes contaminations, à surestimer le transfert.
En fait, il est facile de comprendre que la disponibilité d'un métal est liée à sa facilité à passer en solution et que celle-ci est conditionnée par la localisation du métal, comme nous l'avons illustré dans la partie précédente. En effet, un élément inclus dans une structure cristalline n'aura pas le même statut qu'un élément sorbé par échange d'ion sur une surface minérale.

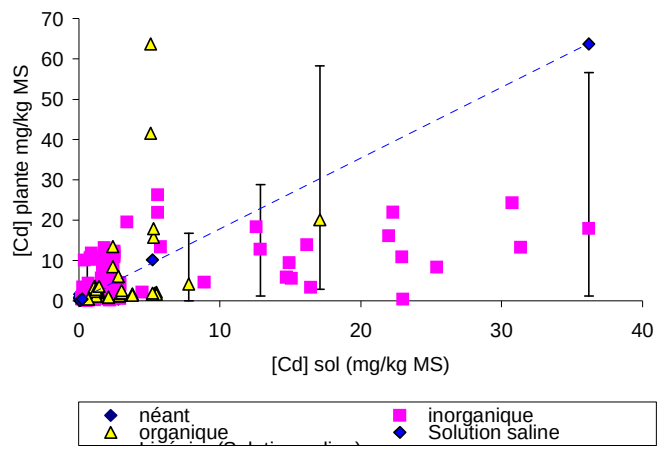


Figure 41 : Facteur de transfert entre le cadmium dans le sol et le cadmium dans les feuilles de laitue. Résultat d'une étude bibliographique (n=274)

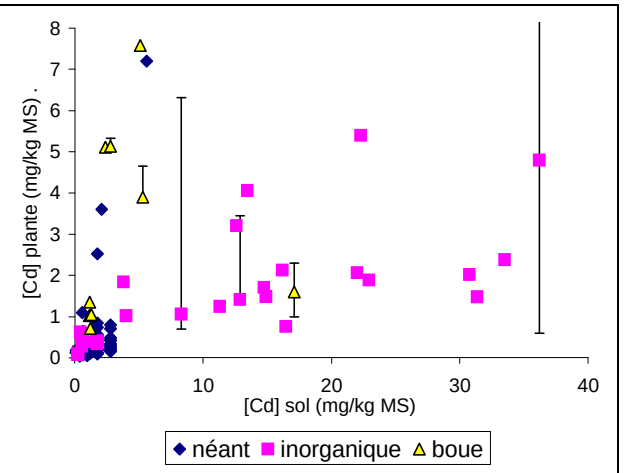


Figure 42 : Facteur de transfert entre le cadmium dans le sol et le cadmium dans les racines de carotte. Résultat d'une étude bibliographique (n=133)

Pourtant de nombreuses études de risques se réfèrent à cette notion de facteur de transfert. Cela est lié à la simplicité de ce concept : il est facile à comprendre, facile à mesurer et il est en vigueur dans les études de risque depuis longtemps (Harmsen et al., 2005). Il est pourtant impératif de le remplacer à terme par le concept de biodisponibilité.

LE CONCEPT DE BIODISPONIBILITE

Les scientifiques s'accordent donc à dire que seule une partie des métaux présents dans un sol sera accessible et transférable aux organismes vivants. Le problème de l'utilisation de ce concept de biodisponibilité est le manque d'une définition claire de ce terme (Peijnenburg et al., 1997). « La biodisponibilité est un concept pour lequel on ne peut donner de définition générique simple » indique (Harmsen et al., 2005). En fait, les définitions qui sont données par les différents auteurs découlent de leurs sensibilités et de leurs domaines scientifiques. Une définition officielle est donnée par l'ISO : « La biodisponibilité est le degré avec lequel les contaminants chimiques présents dans un sol peuvent être absorbés ou métabolisés par un humain ou un récepteur écologique ou sont disponibles pour une interaction avec des systèmes biologiques » (ISO DIS 11074). Cette définition assez large et vague sur la nature des processus pris en compte a pour mérite de définir clairement deux acteurs : le sol et un système biologique. Le moyen le plus exact d'évaluer une biodisponibilité est de mesurer a posteriori les quantités accumulées dans l'organisme cible considéré. Mais on voit bien les inconvénients majeurs de cette approche :

- elle n'est pas prédictive. Or il est souvent trop tard pour agir quand les organismes sont déjà contaminés,
- elle n'est pas extrapolable à d'autres situations,
- elle est coûteuse,
- elle ne s'applique pas à certains organismes, en particulier les humains.

Il faut donc chercher des manières indirectes d'estimer la biodisponibilité.
En fait, en analysant les définitions données par différents auteurs et les techniques proposées par les uns et les autres pour quantifier cette biodisponibilité, on se rend compte que ce terme englobe en fait deux conceptions fondamentalement différentes, d'où la confusion existant autour de ce concept.
La première approche considère que les métaux du sol sont répartis dans deux compartiments distincts :

- un compartiment biodisponible accessible aux organismes vivants et dont la définition et la taille peuvent dépendre de l'organisme considéré,
- un compartiment non biodisponible dans lequel les métaux sont bloqués.

Cela revient donc à un concept binaire : soit le métal est disponible soit il ne l'est pas. On peut par exemple citer Greger (2004) qui propose dans cet esprit la définition suivante pour les végétaux supérieurs : « la phytodisponibilité dans un sol peut être définie comme la proportion de métal du sol pouvant être prélevée par les racines d'un génotype végétal donné ».
Ce concept considère le sol comme un réservoir de métaux dont la taille est inférieure au stock total de métaux du sol. Dans cette acception, la biodisponibilité n'est qu'une modification du concept de facteur de transfert. En effet, on considère alors qu'il existe une relation de proportionnalité entre la taille de ce réservoir partiel et la quantité de métaux prélevée par la plante. L'avantage de cette définition est que, comme précédemment dans le cas du facteur de transfert, elle est simple à comprendre et semble simple à mettre en œuvre. Pourtant, la difficulté réside en la définition de la taille de ce réservoir biodisponible. On assiste alors, telle une quête du Graal, à la recherche de l'extractant chimique universel capable de la quantifier. Les extractants proposés sont nombreux (Gupta and Aten, 1993; Lebourg, 1996; Lebourg et al., 1998) et ils se réfèrent généralement à des processus de solubilisation ou de désorption mais aucun n'est valable dans la totalité des sols et des cas de contamination. Une multitude d'études de cas ont été réalisées et leur conclusion est souvent binaire : il existe ou il n'existe pas de relation entre la quantité extraite et la quantité prélevée par l'organisme, sans pouvoir expliquer ces observations par des mécanismes. En fait, cette approche ne considère que la biodisponibilité actuelle du milieu et surtout elle ne prend pas en compte des différences de prélèvements qui peuvent être induites par des facteurs du milieu autres que les contaminants. Il peut s'agit par exemple des différences de croissance suivant les niveaux de fertilisation des sols qui vont conduire à des quantités de métaux prélévées variables sans pour autant modifier les indicateurs de la biodisponibilité.
Une autre manière d'aborder la biodisponibilité est de considérer ce concept comme un concept dynamique basé sur des flux (Peijnenburg et al., 1997; Hooda et al., 1999), en prenant en compte deux étapes (Figure 43) :

- un processus physicochimique de désorption : la disponibilité physicochimique
- un processus physiologique de prélèvement : la disponibilité physiologique.

Cette définition sous-entend un concept cinétique, intégrant la durée de vie de l'organisme ou le temps de contact entre le contaminant et l'organisme cible.
Certains auteurs, chimistes ou géochimistes, ont souvent tendance à réduire la biodisponibilité au premier processus de passage en solution et à ne décrire que la cinétique de désorption. Cette approche apparaît réductrice.
Seuls les éléments qui vont passer ces deux étapes sont définis comme biodisponibles.
Avec cette définition, on passe alors d'un concept binaire de réservoir plus ou moins plein à un concept dynamique mettant en jeu des acteurs (phases solide, liquide et biotique) et des processus cinétiques dont la description n'est pas simple et nécessite une modélisation.

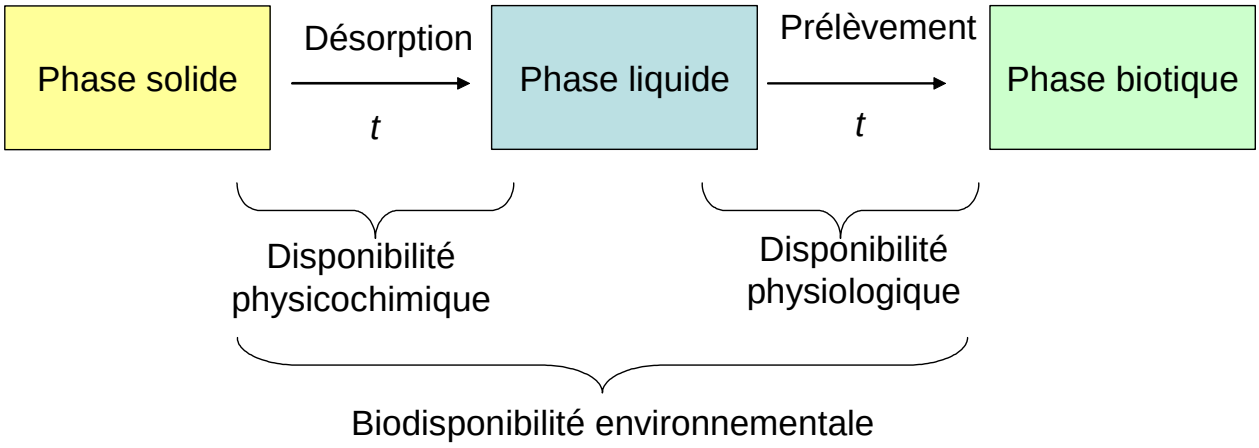


Figure 43 : Schéma définissant la biodisponibilité (d'après Peijnenburg et al. 1997).

Malheureusement, cette définition plus complexe est souvent mal comprise du législateur. En effet, celui-ci recherche des indicateurs de biodisponibilité simples pour savoir à partir de quand faut-il prendre la décision de dépolluer, d'interdire ou d'autoriser un usage. Il privilégiera donc la première approche, même si elle est inexacte.

Un fossé est apparu entre le législateur, qui veut un indicateur simple, un outil et le scientifique qui utilise un concept pour intégrer ses résultats et qui est actuellement incapable de fournir un modèle simple et prédictif. C'est en particulier pour cette raison qu'il faut avancer dans les démarches de modélisations mécanistes applicables.

FACTEURS SOL INFLUENÇANT LA DISPONIBILITE PHYSICOCHIMIQUE

Les facteurs du sol ayant une influence sur la disponibilité physicochimiques sont ceux qui jouent un rôle sur la sorption/désorption des métaux. Comme nous l'avons vu précédemment, le pH est un paramètre essentiel, jouant à la fois sur le nombre de sites de surface, sur la compétition entre les métaux et le proton pour ces sites et pour les surfaces biotiques et sur la spéciation en solution. De nombreux travaux ont depuis longtemps démontré le rôle du pH du sol sur l'accumulation de métaux dans le végétal (Lagerwerff, 1971; John et al., 1972).
Nos études sur différents sols confirment ces résultats pour le zinc (Figure 44) mais aussi pour le cadmium accumulés dans une même variété de laitue. Par contre, pour d'autres métaux tels que le plomb ainsi que pour les organo-étains, l'influence du pH ne semble pas aussi claire [38, 43].
La nature et la quantité de phases sorbantes, notamment la matière organique, sont aussi des paramètres importants qui vont expliquer les différences de disponibilité suivant les sols. La capacité d'échange cationique (CEC) est un paramètre qui, moyennant les propriétés de surface, donne une tendance générale et permet de classer les capacités des sols à retenir les métaux par interaction ionique (Haghiri, 1974). Ainsi, de manière très générale et à quantité disponible identique, plus un sol aura une CEC élevée, moins il sera susceptible de transférer les métaux aux végétaux.

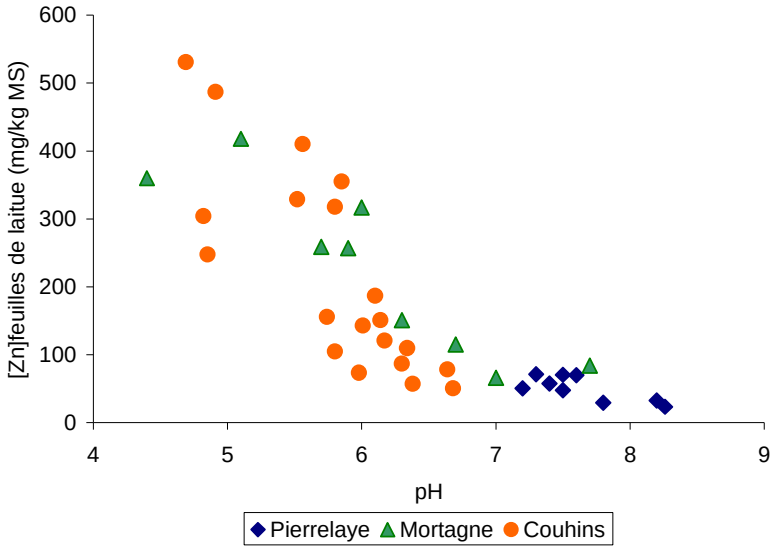


Figure 44 : Relation entre la concentration dans les feuilles de laitue (cv Appia) et le pH du sol pour trois contextes de contamination et trois natures de sols différents.

D'autres paramètres tels que le potentiel rédox ou la température ont également une influence sur la disponibilité environnementale mais des règles claires sont difficiles à dégager. En effet, une diminution de potentiel rédox aura pour conséquence une augmentation de la concentration en certains métaux en solution suite à la solubilisation de leurs phases porteuses (oxydes de fer ou de manganèse par exemple) mais aussi une

augmentation de concentrations de ligands inorganiques tels que les sulfures, capables de faire précipiter les métaux. De même, un accroissement de la température conduira à une augmentation de la minéralisation et donc à la libération en solution de métaux piégés dans des complexes mais aussi, en parallèle, à la libération de ligands organiques solubles, capables de complexer les métaux en solution, les rendant non biodisponibles.

LES FONCTIONS DE PEDOTRANSFERT

Pour prévoir la disponibilité physicochimique, le système sol peut être simplifié en privilégiant certaines phases sorbantes (matières organiques, argiles granulométriques) ou certains processus (échange d'ion, compétition avec le proton) et en recherchant des relations statiques utilisant les paramètres descriptifs de ces phases ou processus. Les principaux paramètres pris en compte sont alors le pH, la teneur en élément trace du sol, la capacité d'échange cationique (CEC), la teneur en matière organique (ou en carbone organique) du sol (Peijnenburg et al., 2000; McBride, 2002a). Certains auteurs utilisent des paramètres moins courants tels que la concentration en métal extrait par un extractant particulier (Warren et al., 2003b) ou les concentrations et propriétés physicochimiques de la solution de sol (Ginocchio et al., 2002).
Certains auteurs corrèlent également la concentration dans le végétal à des concentrations en autres éléments dans le sol tels que $[Cd]_{végétal} = f([Zn]_{sol})$ (McLaughlin et al., 1994c; Jansson and Öborn, 2000; Nan et al., 2002). Des relations intègrent aussi le rendement des plantes, ce qui permet de rendre compte de situations dans lesquelles la nutrition minérale est variable (Jansson and Öborn, 2000; McBride, 2002a; Adams et al., 2004).
Le Tableau 10 illustre quelques fonctions de pédotransfert collectées dans la littérature pour un végétal particulier, la laitue. Nous constatons rapidement à la lecture de ce tableau la diversité des relations proposées.

Tableau 10: Fonctions de pédotransfert collectées dans la littérature pour les concentrations en éléments traces dans les laitues. Les différents auteurs considèrent soit les parties aériennes, soit distinguent racines et feuilles : (1) (Warren et al., 2003b), (2) (McBride, 2002a), (3)(Bingham, 1979) (4) (Peijnenburg et al., 2000) (5) (Ginocchio et al., 2002).

Elément	référence	Fonction de pédotransfert
As	(1)	$As_{plante} = 1.794 + 11.983 * 0.00073^{FeOx}$
Cd	(2)	$\log [Cd_{plante}] = 2.35 + 1.17 \log[Cd_{soil}] - 0.34\ pH$
	(2)	$\log [Cd_{plante}] = 2.33 + 1.29 \log(CdT) - 0.248pH$
	(3)	$[Cd_{plante}] = 5.66 - 0.02\ [Cd_{ajouté}] + 3.4\ \%_{Corg} - 0.14\ \%_{argile} + 1.93\ pH$
	(3)	$[Cd_{plante}] = 21.97 + 20.43\ [Cd_{se}] + 3.92\ CEC$
	(4)	$Log(Cd)plante = -1.73 + 0.02 \log[Cd]_{sol}$
	(4)	$Log(Cd)plante = -1.52 + 0.69\log[Cd]_{CaCl2}$
	(4)	$Log(Cd)plante = -0.88 + 0.64 \log[Cd]_{solution\ du\ sol}$
Cu	(5)	$Cu_{plante} = 0.59 \log([Cu_{sol}]) + 0.10 \log([Cu]_{ionic}) + 0.25\ pH - 0.001\ DOC - 0.29\ EC$
	(5)	$Cu_{racine} = 0.67 \log([Cu_{sol}]) + 0.11 \log([Cu]_{ionic}) + 0.26\ pH - 0.001\ DOC - 0.35\ EC$
	(5)	$Cu_{feuille} = 0.11 \log([Cu]_{ionic}) + 0.01\ pH + 0.01\ OM + 0.002\ DOC + 0.05\ EC$
Zn	(4)	$Log[Zn]_{plante} = 0.11 + 0.24 \log [Zn]_{sol}$
	(4)	$Log[Zn]_{plante} = -0.47 + 0.40 \log[Zn]_{CaCl2}$
	(4)	$Log[Zn]_{plante} = -0.17 + 0.42 \log[Zn]_{solution\ du\ sol}$
	(4)	$Log[Zn]_{plante} = 2.50 – 0.35\ pH$
	(4)	$Log[Zn]_{plante} = 2.80 + 0.50 \log[Zn]_{sol} – 0.45\ pH$

Figure 45 : Relation entre les valeurs calculées en utilisant les relations données par McBride (2002) et les concentrations mesurées dans les parties aériennes de laitues, pour des sols contaminés par des boues. Les concentrations sont exprimées en mg/kg MS.

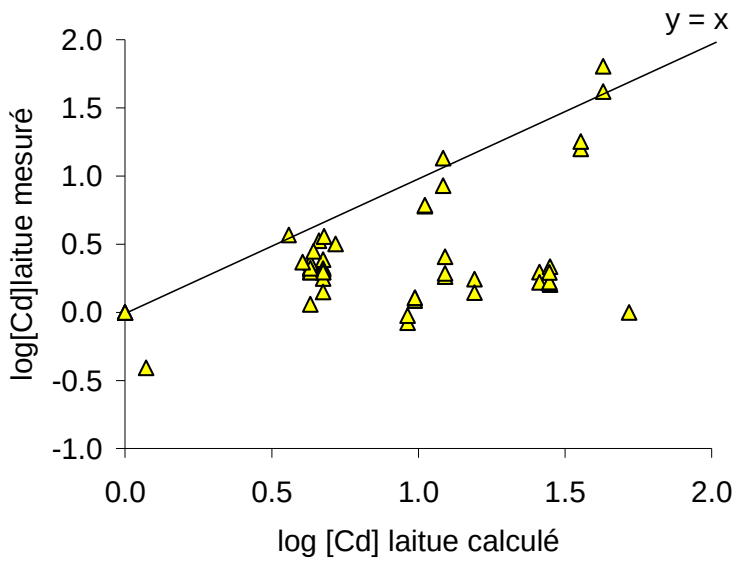


Figure 46 : Relation pour le cadmium entre les valeurs mesurées en utilisant une équation de Peijnenburg et al. (2000) et les concentrations mesurées dans les parties aériennes de laitues pour des sols contaminés par des contaminants organiques, inorganiques ou non contaminés. Les concentrations sont exprimées en mmoles/kg MS.

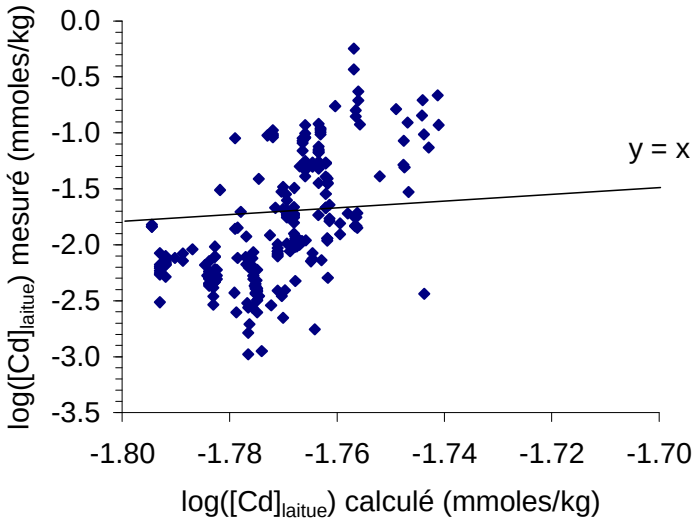
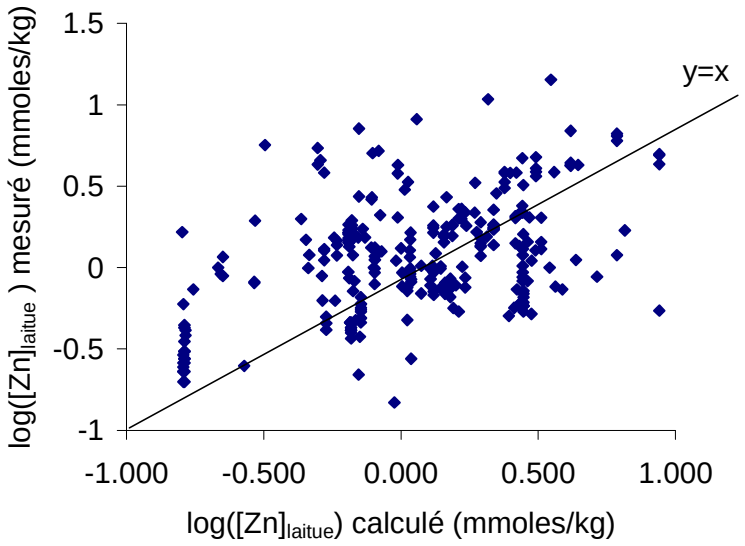


Figure 47 : Relation pour le zinc entre les valeurs mesurées en utilisant une équation de Peijnenburg et al. (2000) et les concentrations mesurées dans les parties aériennes de laitues pour des sols contaminés par des contaminants organiques, inorganiques ou non contaminés. Les concentrations sont exprimées en mmoles/kg MS.



La plupart du temps, les relations obtenues dépendent de la gamme de sols échantillonnée. Ainsi, nous avons voulu tester sur différents végétaux (laitue, blé, maïs et carotte) les relations proposées dans la littérature pour différents métaux et un métalloïde (Cd, Cu, Zn ou As). A partir d'une analyse bibliographique, nous avons collecté des données obtenues pour différents niveaux de contamination et recalculé les valeurs théoriques en utilisant ces équations [113]. Les figures 45 à 47 présentent des exemples de résultats obtenus pour la laitue. Il apparaît une très forte dispersion entre les valeurs calculées et les valeurs réelles. Ces résultats se retrouvent, quelque soit l'élément et le végétal. Ainsi, **les relations statistiques obtenues par ces différents auteurs ne sont pas universelles et dépendent des conditions dans lesquelles elles ont été établies**. Une explication pourrait être que ces différents modèles ne prennent pas en compte les fonctions physiologiques du végétal, ne considérant celui-ci que comme une pompe. Or, de simples différences de nutrition, de croissance racinaire liées aux caractéristiques intrinsèques des sols peuvent avoir une influence sur le développement du végétal, sur la production de biomasse et sur la concentration finale en élément trace dans les organes végétaux.

MODELISATION DU TRANSFERT SOL-SOLUTION-PLANTE

Compte tenu du fait que la plante prélève les contaminants en solution, la solution du sol aura un rôle central dans le transfert sol-plante des éléments traces. Ce compartiment peut être considéré comme un vecteur de transport des éléments.
L'espèce absorbée diffuse vers la racine via un gradient de concentration engendré par la diminution de la concentration à la surface racinaire suite à l'absorption de l'espèce. Lorsque le prélèvement racinaire est élevé et la concentration en solution faible, le prélèvement est limité par la diffusion. Différents modèles conceptuels ou opérationnels prennent en compte ces processus.

Modèle de Barber-Cushman

Des modèles de prélèvement ont été développés pour les éléments majeurs (Ca, Mg, P, Na, K, Cl) (Claassen N., 1976; Cushman J.H., 1982; Barber S.A., 1995).
Leur principe, présenté dans une synthèse très complète (Rengel, 1993), est rapidement détaillé ici.
Ces modèles intègrent les processus de convection d'éléments vers la racine, suite au flux de transpiration du végétal et la diffusion des éléments vers la rhizosphère et la racine. En effet, si le flux absorbé par la racine excède le flux convectif, il y a déplétion de la concentration de l'élément considéré à la surface de la racine. Le gradient de concentration créé va entraîner un flux diffusif d'éléments pour compenser cette déplétion.
L'évolution de la concentration en fonction du temps est décrite par l'équation prenant en compte ce flux diffusif et convectif :

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_e\frac{\partial C_l}{\partial r} + \frac{r_0 v_0 C_l}{b}\right)$$

avec : C_l = concentration en ion dans la solution (µmoles/l)
t = temps (s)
r = distance radiale depuis le centre de la racine (cm)
De = coefficient de diffusion (cm^2/s)
r_o = rayon de la racine (cm)
v_o = flux d'eau vers la racine (cm/s)
b= pouvoir tampon = $\partial C/\partial C_l$ avec
C = quantité d'élément dans le sol participant aux échanges avec la solution (cette valeur quantifie la disponibilité physicochimique) ($\mu mol/cm^3$).

Le pouvoir tampon du sol est défini comme l'aptitude du sol à s'opposer aux variations de concentrations des éléments dans la solution du sol.

Cette équation est déduite de la deuxième loi de Fick et de l'hypothèse d'un flux conservatif pour l'eau et l'élément étudié. Elle est écrite en coordonnées cylindriques dont l'origine est le centre de la racine. Ce formalisme considère donc que la variation de la concentration en solution au cours du temps n'est contrôlée que par (1) la diminution de concentration suite au prélèvement racinaire, qui est fonction de la distance à la racine, et (2) le pouvoir du sol à réalimenter cette solution du sol et donc à s'opposer à une variation de concentration.

Tableau 11 : Rapport entre la quantité de métaux arrivant à la racine par flux convectif et la quantité totale prélevée.

	Mortagne du Nord	Decazeville	Béziers	Lorenz et al., 1994
Végétal	Laitue	Laitue	Blé dur	Radis
Cd	2 – 11 %	5 - 130 %		42 %
Zn	7 – 68 %			39 %
Cu			22 – 110 %	

Le rapport entre flux convectif et diffusif va dépendre du végétal, de l'élément considéré et des niveaux de contaminations.
Plus le niveau de contamination est élevé (plus la concentration dans la solution du sol est élevée) plus le rapport quantité prélevée/flux convectif est élevé donc moins il est possible qu'un profil de déplétion s'observe autour de la racine. Pour des niveaux phytotoxiques, il serait même théoriquement possible d'observer une accumulation.
L'offre du sol est confrontée au prélèvement, ou flux net par unité de surface de racine et par unité de temps. Ce flux peut être calculé en fonction de la concentration à la surface racinaire selon une fonction de Michaelis-Menten :

$$F_n = \frac{I_{max} \times C_{int}}{K_m + C_{int}}$$

avec :
F_n = flux net d'un métal M par unité de surface racinaire (µmol.cm^{-2}.s^{-1})
I_{max} = flux net maximal dans des conditions de saturation des transporteurs membranaires (µmoles.cm^{-2}/s)
C_{int} = concentration en l'ion considéré à la surface de la racine ((µmol.cm^{-3})
$K_m = C_{int}$ quand $I_n = I_{max}/2$.
La quantité totale prélevée correspondra alors au flux multiplié par la surface de prélèvement, qui peut être soit la totalité de la surface racinaire, soit une fraction de cette surface.

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Le sol est considéré comme homogène et isotrope,
- L'humidité du sol est considérée comme homogène et constante,
- Une seule espèce chimique (métal total) participe au prélèvement, à la diffusion et à la convection,
- L'activité biotique n'interfère pas sur les flux,
- L'exsudation n'a pas d'effet sur le prélèvement,
- Le prélèvement peut être décrit par une relation de Michaelis-Menten utilisant la concentration en solution,
- Le prélèvement est considéré comme homogène sur la totalité de la surface racinaire, or il a été démontré que certains transporteurs étaient localisés sur des zones précises de la racine et n'étaient pas distribués de manière uniforme,
- La concentration en solution ne varie que sous l'effet du prélèvement,
- Les effets de compétitions entre les ions ne sont pas pris en compte.

Si le prélèvement est suffisamment rapide pour causer une importante déplétion à la surface racinaire, alors le processus limitant devient la vitesse de réapprovisonnement du sol et les

processus de désorption. C'est donc le sol qui sera le moteur dans de telles conditions. Dans le cas contraire, c'est la plante qui contrôlera le processus de prélèvement.
Ce modèle a été utilisé pour prévoir le prélèvement du zinc ou du cadmium dans des solutions nutritives (Mullins et al., 1986) ou des sols dopés (Adhikari and Rattan, 2000; Sterckeman et al., 2004). Les conclusions divergent suivant les auteurs.

De manière théorique, en plus des limites qui sont généralement évoquées pour les nutriments majeurs (Rengel, 1993), des limites spécifiques des éléments traces apparaissent :
1. Il est nécessaire de considérer non pas l'élément mais les espèces chimiques absorbées par le végétal donc, en fonction des connaissances actuelles, il faudrait privilégier l'ion libre.
2. Compte tenu de l'accumulation de certains ions majeurs et de la déplétion d'autres, la spéciation en solution du métal considéré risque de fortement évoluer au cours du prélèvement. Il est donc nécessaire de considérer l'évolution de la spéciation, en prenant également en compte les espèces en solution en équilibre avec l'ion libre. C'est en particulier le cas des molécules organiques présentes dans le sol rhizophérique, et notamment des molécules exsudées par la racine. Dans le cas des éléments traces, l'exsudation peut jouer un rôle sur le prélèvement car la présence de molécules organiques modifie la spéciation et donc la concentration en ion libre en solution.
3. En fonction des conditions expérimentales (type de contamination, concentration en éléments traces dans le sol, espèce végétale considérée), ces modèles sous-estiment ou surestiment l'accumulation des éléments traces. Ces résultats contradictoires ont été attribués aux conditions expérimentales différentes dans chaque cas ou à une mauvaise prise en compte de la physiologie du végétal, notamment pour les éléments non essentiels tel que Cd. En effet, dans les modèles cités, les fonctions physiologiques et les processus métaboliques des végétaux ne sont pas pris en compte. Or, ceux-ci peuvent avoir des conséquences sur l'absorption des éléments traces. Ces mécanismes de régulation de la fonction de prélèvement peuvent limiter l'absorption. D'autre part, si la contamination est élevée, des phénomènes de phytotoxicité peuvent apparaîtrent, limitant la production de racines. Négliger les effets toxiques peut conduire à une surestimation du prélèvement comme c'est le cas pour le prélèvement de cadmium par le maïs (Sterckeman et al., 2004).

En conclusion, il ressort que la modélisation mécaniste des transferts sol-plante des éléments traces, doit nécessairement tenir compte de la spéciation des éléments en solution, et de la réaction du végétal face à une accumulation de contaminant. En particulier, il est possible que cette modélisation soit à paramétrer en fonction de seuils physiologiques de toxicité ou de modification des processus d'absorption suivant le niveau d'exposition au contaminant.
Pour ces raisons, je privilégierai des modèles conceptuels incluant la spéciation.

Modèle de l'activité de l'ion libre

Depuis les années soixante-dix, de nombreux auteurs ont remarqué que la réponse à la toxicité n'était pas directement reliée à la concentration en métal total. Dans le cas d'études dans le milieu aquatique, il a été observé que l'activité de l'ion libre permettait de mieux rendre compte de l'accumulation de différents métaux dans des organismes unicellulaires (Anderson and Morel, 1978; Vigneault and Campbell, 2005) ou de réponses d'organismes aquatiques à des cations toxiques (Ma et al., 1999).
Pour les végétaux supérieurs, des études de la toxicité de l'aluminium ont démontré que l'activité de l'ion libre en solution était le paramètre pertinent permettant de décrire l'inhibition de la croissance du maïs et du sorgho (Brenes and Pearson, 1973) ou de la luzerne (Helyar, 1978). Ce même paramètre est positivement corrélé avec l'expression de la phytotoxicité au cuivre vis-à-vis du maïs (McBride, 2001), avec l'accumulation du cuivre dans la laitue (Cheng and Allen, 2001) ou avec l'accumulation du zinc et du cadmium dans le ray-grass (Hough et al., 2005).

Tous ces auteurs ont conclu que l'activité de l'ion libre était le paramètre pertinent pour décrire les effets toxiques. Ainsi, Morel (1983) a proposé le modèle de l'activité de l'ion libre (FIAM : free ion activity model) pour le milieu aquatique. Pour ce modèle conceptuel, l'effet toxique d'un métal s'explique sur la base de la spéciation du métal dans le milieu et des interactions avec l'organisme cible. Cela se traduit par l'existence de relations entre la concentration en ion libre dans le milieu et l'effet toxique. Ce modèle prend donc en compte les ligands et les cations compétiteurs présents qui vont conditionner la concentration du métal libre à l'interface milieu abiotique/être vivant. C'est un modèle de base thermodynamique, considérant donc que les espèces sont à l'équilibre dans le milieu et qui ne prend pas en compte des déséquilibres ou des réactions cinétiques.
D'un point de vue chimique, ce modèle considère deux réactions de base (Parker and Pedler, 1997) :
La complexation avec les ligands en solution :

$$M + L \leftrightarrows ML$$

La sorption sur les sites de complexation à la surface cellulaire ou ligands biotiques :

$$M + -B \leftrightarrows -BM$$

Comme il y a un lien direct entre l'expression de la toxicité et l'activité de l'ion libre, cela signifie implicitement que seul l'ion va être fixé sur la surface cellulaire et que cette sorption se traduira par une internalisation rapide puisque l'expression de la toxicité se fait à l'intérieur de la cellule. La réaction d'internalisation n'est donc pas considérée comme limitante alors que la réaction de sorption l'est. Cela induit également qu'il existe des sites de complexation pour l'élément considéré.
Cette approche, par extension, a été appliquée aux organismes terrestres, et en particulier aux végétaux supérieurs, en se focalisant sur la spéciation dans la solution du sol. Il est apparu que, pour les expériences en solution hydroponique et pour les ligands forts, ce concept expliquait les observations, tant en terme de toxicité que d'accumulation (Cheng and Allen, 2001)
Nous avons également cherché à appliquer cette approche aux sols. **Notre objectif était de relier la concentration en ion libre dans la solution du sol à la concentration dans le végétal.** Nous avons dans un premier temps choisi un modèle végétal accumulateur et tolérant, afin de minimiser les effets liés à l'action du végétal sur le prélèvement. L'hypothèse de base était que les effets liés à la réalimentation par la phase solide étaient négligeables en comparaison de l'évolution de la concentration en solution.
Nous avons ainsi observé, pour le zinc et le cadmium, dans les différents sites contaminés étudiés, une meilleure relation entre la concentration en métal dans le végétal et la concentration en métal libre en solution qu'avec la concentration en métal total.

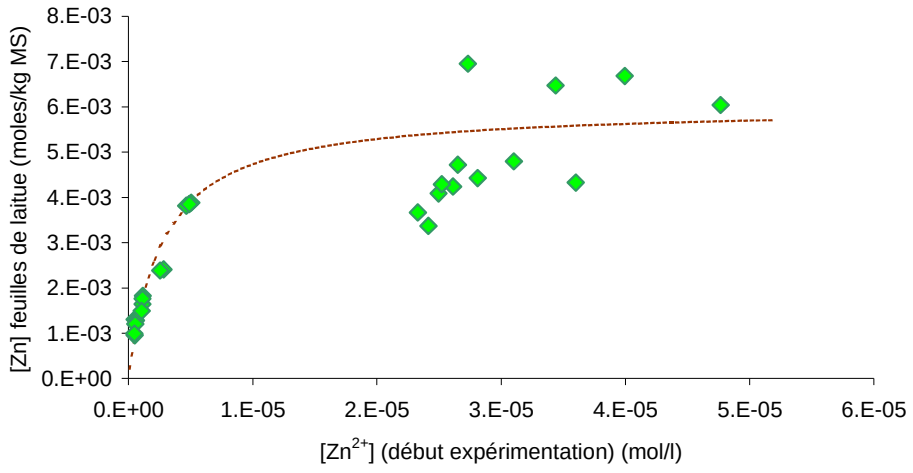


Figure 48 : Relation entre la concentration en Zn libre en solution et la concentration dans la feuille de laitue – Expérimentation sur sols de Mortagne du Nord

La concentration dans les parties aériennes de la laitue (C_{laitue}) peut se décrire en fonction de la concentration en Zn^{2+} ($C_{solution}$) dans la solution du sol suivant l'équation suivante dérivée d'une équation de Michaelis-Menten (Figure 48). :

$$[C_{laitue}] = \frac{C_{max} \times C_{solution}}{B + C_{solution}}$$

avec :
C_{max} = concentration maximale dans la laitue dans des conditions de saturation des transporteurs membranaires
$B = C_{solution}$ quand $[C_{laitue}] = C_{max}/2$.

Ce formalisme s'applique que l'on utilise la concentration dans la solution en début d'expérimentation ou la moyenne au cours de l'expérimentation. On peut également trouver une relation en utilisant l'exposition, à savoir l'intégrale de la concentration en ion libre au cours de la durée de la culture.
A faible exposition, la relation est stricte entre ces deux paramètres (Figure 48). Par contre, à forte exposition, la dispersion est beaucoup plus importante.
Tout se passe comme si on observait une saturation et donc une concentration maximale atteinte par le végétal à partir d'une concentration en solution donnée. Dans le cas de l'expérimentation présentée, cela correspond à une concentration de 10 µM, beaucoup plus faibles que des concentrations phytotoxiques.
En fait, dans la plupart des études testant l'activité de l'ion libre dans des sols contaminés, les conclusions indiquent une meilleure prédiction en utilisant ce paramètre, même si dans certains cas, elle reste médiocre (Sauvé et al., 1998).
Il semblerait en fait que le FIAM s'applique sans problème s'il n'y a pas de déplétion de la concentration en métal à la surface du végétal, ce qui se produit si le prélèvement est faible ou si le flux convectif est élevé et compense le prélèvement. Cela arrive en particulier dans lorsque la concentration de métal en solution est élevée (du même ordre de grandeur ou supérieure à la constante de Michaelis-Menten du végétal considéré) (Lehto et al., 2006b).
Mais, aussi bien dans le milieu aquatique que dans le milieu terrestre, de nombreux cas s'écartant de ce cadre conceptuel ont été constatés. Il s'agit par exemple de cas démontrant une augmentation du prélèvement lorsque le métal est complexé. Cela signifie soit que le complexe est directement absorbé (Smolders and McLaughlin, 1996b; Smolders et al., 1998), soit que la vitesse de décomplexation est supérieure à la diffusion du métal libre dans le milieu. Une étude récente démontre en effet que les complexes organiques du cadmium jouent un rôle dans la diffusion vers la plante (Degryse et al., 2006), augmentant ainsi la quantité prélevée du fait de la création en solution d'un compartiment organique transitoire capable de tamponner les baisses de concentration du métal en solution à la surface de la racine suite au prélèvement.

Modèle du ligand biotique (BLM)

Récemment, les biogéochimistes et écotoxicologues se sont rendus compte que les écarts aux modèles de l'ion libre fréquemment observés pouvaient également s'expliquer par une non prise en compte des cations compétiteurs pour les ligands biotiques. Pour qu'un métal exprime sa toxicité sur un organisme vivant, il faut qu'il soit internalisé dans les cellules et pour cela, il faut qu'il se fixe sur une membrane ou paroi cellulaire. Or, il peut être moins toxique, non pas parce qu'il n'est pas présent en solution mais parce qu'il se fixe peu sur les membranes biotiques du fait de la présence de cations compétiteurs, tels que le calcium ou le proton. Ils ont ainsi proposé le modèle du ligand biotique ou BLM (Paquin et al., 2002). Ce modèle considère que le ligand biotique est un site de complexation pour lequel différents cations dont les métaux toxiques sont en compétition. Ces ligands biotiques sont supposés être répartis de manière homogène sur la surface et ils sont représentés par une seule constante, ce qui est souvent différent de la réalité physiologique (Slaveykova and Wilkinson, 2005).

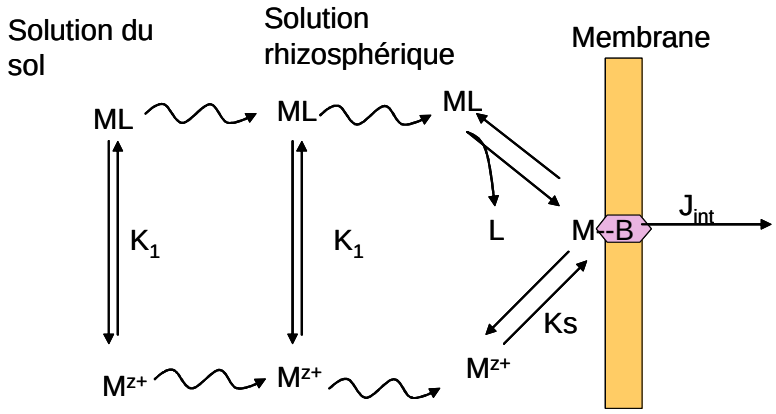


Figure 49 : Modèle du Ligand Biotique (d'après (Campbell, 1995))

Ces observations, faites dans le milieu aquatique, en particulier dans le cas d'algues unicellulaires), peuvent également s'appliquer dans le cas de végétaux supérieurs dans le milieu terrestre. Ce modèle, qui est une évolution du FIAM, commence d'ailleurs à être discuté sous le nom de t-BLM (Modèle du Ligand Biotique terrestre) (Antunes et al., 2006)).
Ce modèle permet de prendre en compte les différentes observations faites sur les effets de compétition observés par différents auteurs, notamment avec le proton ou des cations divalents majeurs.
Comme autre évolution par rapport au FIAM qui s'arrêtait à la surface de la membrane cellulaire, le BLM prend en compte un flux d'internalisation J_{int}, qui est considéré être un processus de premier ordre.
Les limites du BLM actuellement identifiées sont de plusieurs ordres :
Il s'agit d'un modèle thermodynamique et donc qui ne prend pas en compte les cinétiques de réactions,
La concentration en sites biotiques de surface est considérée comme invariante. Or dans le cas d'un organisme en croissance, comme c'est le cas pour une racine, cette affirmation n'est pas vérifiée à l'échelle de temps du prélèvement,
La nature du site biotique est supposée unique et répartie de manière homogène sur la surface de prélèvement. Or il a été démontré que plusieurs types de transporteurs jouent un rôle dans le prélèvement des éléments traces et que certains sont localisés sur la racine.
Il n'y a pas de contrôle biologique du prélèvement. Ce modèle considère un flux d'internalisation, qui peut être soit un flux brut, soit un flux net, mais qui ne varie pas en fonction de la réponse de l'organisme au stress. Or, il est connu que, plus l'organisme subit le stress toxique, plus un efflux se met en place.
Il y a une relation directe entre l'expression de la toxicité et la fixation sur le ligand biotique. Dans le cas des végétaux, il peut y avoir fixation sur l'apoplasme sans qu'il y ait internalisation dans la cellule racinaire et donc sans qu'il y ait toxicité.

Malgré tout, ce modèle est conceptuellement intéressant car il est plus proche de la réalité que de nombreux modèles précédents. En fait, il apparaît qu'il manque des paramètres pour pouvoir correctement l'appliquer. En effet, rares sont les constantes de stabilité ou mieux d'association et de dissociation des surfaces biotiques pour les métaux et encore plus dans un contexte de compétition avec d'autres cations. D'autre part, la densité de ligands biotiques susceptibles de réagir est difficile à quantifier. Il conviendra donc d'avancer dans ce sens afin de pouvoir tester ce modèle dans le cas du prélèvement racinaire de métaux. Il conviendra également de faire clairement la part entre la sorption sur les cellules de l'apoplasme, qui ne participeront pas aux échanges et la sorption sur les cellules du symplasme, qui peuvent être considérées comme les surfaces biotiques « actives » des racines.
Enfin, pour pouvoir utiliser ce modèle dans le cadre de la prédiction des concentrations en métaux dans les organes végétaux, il est nécessaire de pouvoir répartir les métaux prélevés dans la plante, en connaissant mieux les processus de translocation. Dans les cas de

phytotoxicité, il est également important d'introduire des réactions physiologiques de la plante.

Modélisation expérimentale : la DGT

Nous avons vu qu'il était possible de modéliser le processus de transfert sol-plante par un prélèvement et un réapprovisionnement de la solution par la phase solide. L'utilisation de résines chélatantes permet de simuler ce puits de métaux et d'induire un réapprovisionnement.

Récemment, (Davison and Zhang, 1994; Zhang and Davison, 1995) ont proposé une nouvelle technique permettant la mesure *in situ* de concentrations d'espèces métalliques labiles dans des solutions naturelles et leur flux dans les sédiments (Zhang et al., 1995; Harper et al., 1998). Cette technique (DGT : Diffusive Gradient in Thin films) se base sur un dispositif associant des résines chélatantes inclues dans un gel de polyacrylamide et un gel de diffusion de porosité connue. L'avantage de ce dispositif par rapport à d'autres techniques utilisant des résines (Jung and Logan, 1992; Cooperband and Logan, 1994) est que sa géométrie est parfaitement définie ce qui permet d'interpréter de manière quantitative les flux.

Appliquée aux sols, cette méthode permet de quantifier la disponibilité physicochimique vis-à-vis des végétaux. En effet, ainsi que va le faire une racine, la DGT prélève des métaux présents en solution, induisant ainsi une déplétion et une réalimentation par la phase solide. L'avantage de la DGT est que le dispositif de prélèvement qui induit une modification des équilibres est capable simultanément d'en enregistrer les conséquences. La DGT prélève non seulement les ions libres mais également des espèces labiles, tels que certains complexes métal-ligand organique (Scally et al., 2006). Cette méthode permet d'obtenir un flux de métaux (Fss) vers la surface, intégrant ainsi les phénomènes de diffusion et de réalimentation. A travers le pF_{ss} (= - log(F_{ss})) (Zhang et al., 1998a), on peut classer les sols en fonction de leur capacité à réalimenter la solution du sol (Tableau 12). Les flux sont moins élevés dans les sols dans lesquels le métal a été apporté en association avec de la matière organique (boue de station d'épuration, compost ou eaux usées).

Tableau 12 : Evolution des flux de métaux dosés par DGT

PFss (ng/cm^2/s)	Cd	Cu	Zn
Béziers – Sols à antécédents viticoles		3.1 – 3.5	
Pierrelaye – Sols maraîchers irrigués avec des eaux usées	3.8 – 4.6		1.6 – 3.2
Mortagne – Sols de grande culture contaminés par des retombées atmosphériques	2.8 – 4.3		0.6 – 2.5
Viviez – Sols rivulaires contaminés par des retombées atmosphériques et des eaux contaminées	1.8 – 3.8		0.3 – 2.7
Couhins – Sols contaminés par des boues de station d'épuration ou des composts d'ordures ménagères	3.6 – 4.8		1.7 – 3.3
(Zhang et al., 1998a) : sols contaminés avec des boues de station d'épuration	2.96 - 5.08	2.38 – 3.68	0.95 – 3.55

Ces mesures se font, dans la plupart des travaux, en sols saturés voire sursaturés mais il a été démontré que la DGT permettait d'obtenir des résultats pour des sols non saturés (Hooda et al., 1999).

Afin de quantifier non seulement la concentration en métal labile dans la solution du sol mais aussi la réalimentation de la solution par la phase solide, le concept de concentration effective (C_E) a été développé (Zhang et al., 2001). Cette concentration se calcule au moyen d'un modèle DIFS (DGT Induced Fluxes in Soils and sediments) (Harper et al., 1998; Ernstberger et al., 2002). Prenant en compte à la fois la désorption et la concentration en solution, ce paramètre semble théoriquement le plus pertinent pour décrire la disponibilité physicochimique. Ainsi, des comparaisons avec les quantités accumulées par les végétaux ont conduit à des bonnes corrélations avec ce paramètre pour le cuivre dans *Lepidium heterophyllum* (Zhang et al., 2001) ou pour le zinc *Lepidium sativum* (Zhang et al., 2004) et le blé dur (Nolan et al., 2005) .
Mais ces expériences ont été réalisées sur des sols soit fortement contaminés, soit dopés.

Nous avons cherché à utiliser cet indicateur (C_E) pour prévoir la concentration de métaux accumulés dans différents végétaux pour plusieurs sites contaminés.
Notre objectif était d'évaluer en quoi cet indicateur pouvait simuler le prélèvement du végétal, pour un végétal cultivé et des sols agricoles modérément contaminés et ainsi être utilisé comme un modèle opérationnel du prélèvement d'ETM.
Il est apparu que nous ne pouvions pour aucun des sites et aucun des végétaux étudiés définir de relation pour le plomb entre le C_E et la concentration mesurée dans un organe végétal. Par contre, pour le zinc et dans une moindre mesure pour le cadmium, nous avons pu définir des relations de proportionnalité entre le C_E et la concentration dans les végétaux analysés, et ceci pour des sites contaminés soit par des épandages de boue ou soit par des retombées atmosphériques industrielles (Figure 50).

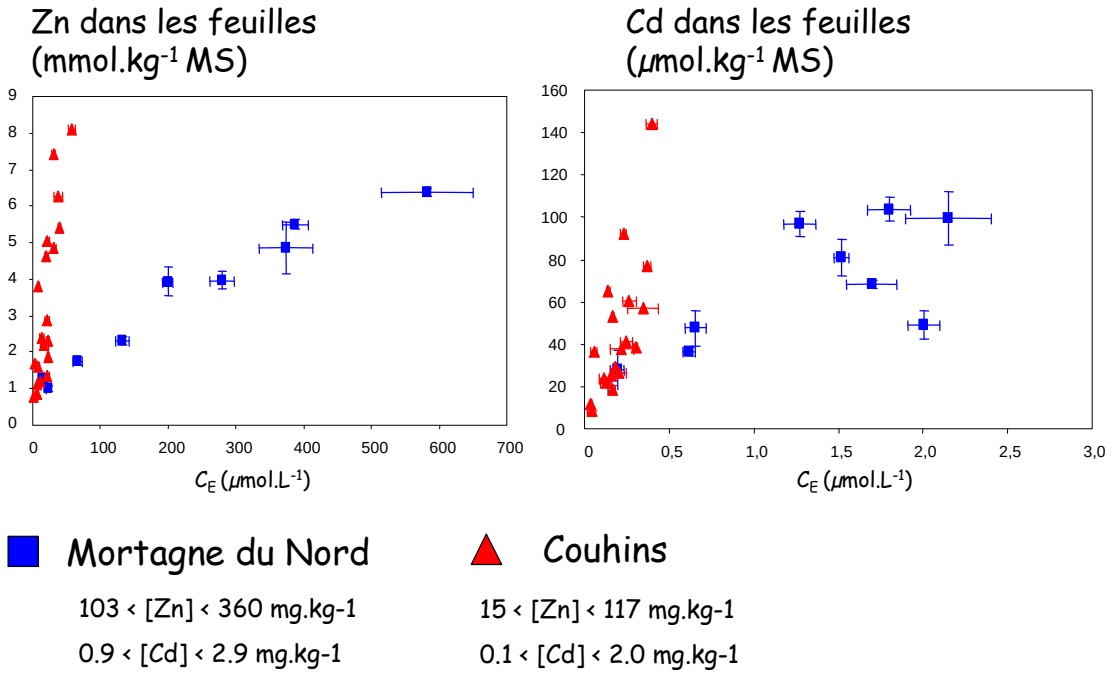


Figure 50 : Relation entre la concentration en Zn et Cd dans des feuilles de laitues et la concentration effective mesurée par DGT [1, 70]

Dans ces différents cas, il semble bien que le prélèvement par la DGT reproduise bien le prélèvement du végétal, ce qui signifierait que dans ces sols, le prélèvement est limité par la diffusion. Par contre, si nous utilisons directement le paramètre C_E, il faut définir une relation sol-plante par type de site, par type de plante et par mode de culture. En effet, nous avons également démontré que des relations différentes étaient mises en évidence pour un même sol pour une culture en pot en conditions climatiques contrôlées ou une culture en plein champ. Par contre, pour deux des sites (un site contaminé par des eaux usées non épurées

et un site contaminé par de la bouillie bordelaise), nous n'avons pu trouver aucune relation entre C_E et la concentration dans le végétal.
Sur un des deux sols, nous avons analysé le système racinaire et observé que des phénomènes de toxicité avaient conduit à une diminution de la longueur racinaire pour certains traitements. Nous ne pouvions donc pas considérer que nous avions une surface de prélèvement constante ce qui correspond à l'une des hypothèses de l'utilisation du CE. Nous avons alors préféré utiliser le facteur flux. Nous avons ainsi calculé un prélèvement théorique (Pr_{Cu}) en multipliant le flux F_{DGT} , supposé constant pendant toute la durée de la culture, par la surface de prélèvement et en intégrant ces prélèvements journaliers sur la durée de la culture :

$$Pr_{Cu} = \int^{t} S(t)\, F_{DGT}\, dt$$

Pour obtenir un flux DGT journalier, nous avons considéré une durée de prélèvement égale à la durée du jour.
Deux hypothèses ont été testées : soit le prélèvement se faisait sur la totalité de la surface racinaire, soit il ne se faisait que sur les zones les plus jeunes, que nous appelons surface racinaire active, conformément à l'hypothèse énoncé au paragraphe 0. Nous avons ainsi pu correctement classer les sols suivant leur phytodisponibilité (Figure 51). Le calcul effectué ne nous a permis de prévoir correctement le prélèvement de cuivre que dans les cas de faibles contaminations. Pour les cas de contaminations plus élevées, le calcul surestime d'un facteur 3 le prélèvement. Ceci est sûrement le résultat de mécanismes de défense du végétal qui limitent le prélèvement.

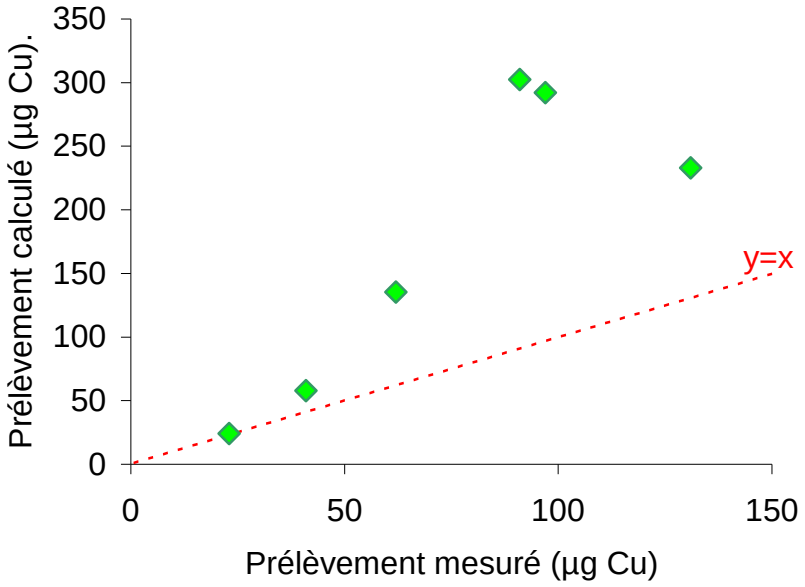


Figure 51 : Comparaison entre la quantité totale de cuivre prélevée par du blé dur (racines + parties aériennes) avec l'estimation faite en utilisant le flux mesuré par la DGT et la surface racinaire active.

Dans ce cas, ce n'est plus le sol qui est le compartiment moteur dans le transfert sol-plante mais c'est la plante. La DGT, qui ne modélise que la réaction du sol, n'est plus utilisable.
L'utilisation de cette même démarche pour prédire l'accumulation de cadmium et zinc dans de la laitue sur les sols contaminés de Mortagne du Nord, sols dans lesquels la diffusion semble contrôler le prélèvement pour la laitue, a conduit à une très bonne adéquation entre la quantité prélevée calculée et la quantité prélevée mesurée.
En fait les hypothèses de base permettant l'application de le DGT pour prédire et modéliser la phytodisponibilité semblent être les suivantes :

- On admet qu'il y a un facteur de proportionnalité entre la surface absorbante du végétal (surface racinaire active) et la surface du dispositif DGT.
- Les espèces labiles prélevées par la DGT sont celles qui participent à l'alimentation de la racine.
- Il n'y a pas de phytotoxicité.

Récemment, un modèle théorique de prélèvement de métal par un végétal a été développé en se basant sur les mêmes principes que le modèle de Barber-Cushman mais en utilisant les paramètres obtenus par la DGT et le modèle DIFS (Lehto et al., 2006a; b).
Dans le modèle DIFS (Harper et al., 2000), l'évolution de la concentration dans la solution du sol et sur la phase solide en fonction du temps est décrite par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_f C + k_b P_c C_s + D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

et

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{k_f C}{P_c} - k_b C_s$$

avec C : concentration en métal en solution
C_s : concentration en métal de la phase solide participant aux échanges avec la solution
P_c : rapport masse /volume de solution
K_f et k_b : constantes de sorption et désorption
D_s : coefficient de diffusion dans la phase solide.

Le flux vers la plante est assimilé au flux vers le dispositif DGT, qui est décrit grâce à l'équation dérivée de la loi de Fick :

$$F = D_0 \left(\frac{C_i}{\Delta g} \right)$$

avec Ci : concentration à l'interface du dispositif DGT
et Δg : épaisseur de la couche de diffusion.
Ce modèle DIFS ne considère pas le flux convectif mais prend seulement en compte le flux diffusif.
En calant l'épaisseur de la couche de diffusion par rapport aux données de la littérature sur les constantes de Michaelis-Menten, il a été démontré que les flux vers un système DGT étaient similaires de ceux calculés par le modèle de Barber, en négligeant les flux convectifs, en particulier si la concentration en solution est inférieure à K_m (Lehto et al., 2006b). Il y aurait surestimation quand la concentration en solution est élevée, supérieure à K_m, ce que nous avons également observé dans nos expériences.
L'utilisation de la DGT nous permet d'introduire un facteur cinétique, au travers du paramètre Tc, dans la modélisation, rendant compte par là-même, de différences de cinétique de réalimentation entre sols. Le mode de mesure permet de considérer un compartiment d'éléments labiles qui se dissocient à la surface de la résine.
Par contre, cette modélisation ne prend pas en compte le flux convectif, qui est soit estimé négligeable, soit doit être calculé séparément. Elle n'est pas non plus capable de prendre en compte les effets biotiques.

Ce modèle, qui considère les principes de base du modèle de Barber, tout en prenant en compte la spéciation par la mesure même par la résine, semble être le plus prometteur pour rendre comte du prélèvement par un végétal dans le cas où le prélèvement est contrôlé par le sol. Cela concerne les cas de végétaux tolérants aux métaux et les cas de contaminations infratoxiques, qui n'induisent pas de réactions de défenses du végétal (stockage ou efflux).

PROJET

L'enjeu actuel vis-à-vis des sols agricoles contaminés consiste à prédire les concentrations en contaminants dans les organes récoltés. En effet, il s'avère nécessaire d'estimer a priori les situations où il y aura dépassement des valeurs réglementaires dans les productions destinées à la consommation animale ou humaine. Cela va concerner des situations de contamination faibles à modérées et nécessite de passer de la description des phénomènes à leur quantification puis leur modélisation, la plus prédictive possible.
La réponse à apporter doit se faire à la fois à l'échelle de la plante, pour bien comprendre les mécanismes qui entrent en jeu, et à l'échelle de la parcelle, pour gérer la contamination des récoltes. **C'est dans ce cadre général de la gestion de la sécurité alimentaire des productions végétales que je centre mon projet de recherche**.

MODELISATION DU TRANSFERT SOL-EAU-PLANTES DES METAUX A L'ECHELLE DE LA PLANTE ENTIERE : UN PROJET COLLECTIF.

Nous avons vu que le transfert sol-plante des métaux était dépendant de paramètres inhérents au sol mais aussi qu'il dépendait de facteurs contrôlés par la plante.
Prévoir une concentration finale dans un organe récolté nécessite donc de prévoir :
la quantité de métal que l'ensemble du système racinaire va prélever. Cela revient à décrire la disponibilité environnementale et, à travers la dynamique de l'interception racinaire et du prélèvement, la biodisponibilité environnementale.
les redistributions à travers le végétal et la distribution entre les différents organes.
Il s'agit donc d'une interaction entre le milieu et le végétal.
Cette prédiction constitue le programme de l'équipe de recherche que j'anime. Elle nécessite une approche pluridisciplinaire, en rassemblant des compétences diverses. A partir de cet objectif général, il faut définir des programmes de recherche individuels complémentaires en prenant soin de choisir des objets communs et des zones d'interface afin de pouvoir facilement synthétiser les connaissances acquises. C'est ainsi que j'envisage mon rôle d'animateur d'équipe : faciliter les échanges entre les scientifiques de l'équipe, faire émerger un projet commum et orienter les choix vers cet objectif d'équipe. Ainsi, dans un premier temps, nous avons ensemble défini des concepts et objets communs.
Le paramètre clé du transfert sol-plante nous semble être la **concentration en métal libre dans la solution du sol**. Cette concentration diffère suivant les paramètres physicochimiques du sol. Un premier challenge consiste en la prédiction de cette concentration en fonction des paramètres du sol et de son évolution sous l'influence de différents changements : gestion agronomique, changements climatiques, modification de l'occupation des sols. Ces évolutions peuvent être lentes ou brutales, telle l'acidification naturelle des sols et la brusque alcalinisation suite à un chaulage. Elles doivent être prises en compte de l'échelle de la culture à l'échelle pluriannuelle. Nous avons vu que, pour des cultures en pot, les variations de concentrations dans un sol nu sont importantes. Ces observations sont à confirmer, à la fois en conditions contrôlées et en conditions de plein champ et à modéliser. Ce programme de recherche constitue une partie du projet commun et il est pris en charge par Valérie Sappin-Didier, chargée de recherche dans l'équipe.
La concentration en métal libre dans la solution du sol va évoluer sous l'influence de la racine :

- avec la modification de l'ambiance physicochimique à l'interface sol-racine induite par le flux d'éléments majeurs, par leur prélèvement et par le prélèvement du métal
- sous l'influence de la racine qui va directement sorber une partie des éléments mais qui contribue aussi à modifier la spéciation par l'exsudation racinaire.

Ces évolutions à l'échelle de la culture influeront sur le prélèvement racinaire.
Cette partie faisant le lien entre spéciation et prélèvement constitue mon projet de recherche. Elle sera développée dans le paragraphe suivant.
Si l'ambiance physicochimique est modifiée, et en particulier lorsqu'il y a une déplétion de la concentration en métal à la surface de la racine, se crée un gradient de diffusion et une

réalimentation de la solution par la phase solide. Ces mécanismes de réalimentation, s'ils sont bien connus, sont peu décrits pour les métaux et en particulier sont mal quantifiés. Il est donc nécessaire d'acquérir des données sur les échanges sol-solution en déséquilibre et sur les processus de diffusion dans le sol, en particulier pour des sols non saturés, afin de pouvoir transposer nos travaux, et le modèle que nous construisons, à des situations de plein champ. La modélisation de cette partie est entreprise par André Schneider, ingénieur de recherche dans l'équipe, dans le cadre du formalisme proposé par Barber-Cushman mais en prenant en compte non pas le métal total mais l'ion libre.
Le rôle des ligands organiques sur la spéciation des métaux est bien connu. Il apparaît donc évident que les ligands exsudés dans le sol rhizosphérique vont modifier cette spéciation. On pense à des effets de «protection » par une complexation à l'extérieur de la racine. L'exsudation pourrait être un mécanisme de défense face à une contamination. Mais aucune donnée quantitative n'est disponible et il est difficile de prendre en compte cette action du végétal. Or il est probable que, dans de nombreux cas où il n'est pas possible d'expliquer les niveaux de prélèvement observés à partir des données sur la solution du sol non rhizosphérique, ces phénomènes interviennent. La quantification puis la modélisation de ces effets sur le prélèvement de métaux sera l'objet du programme de recherche de Christophe Nguyen, chargé de recherche de l'équipe.

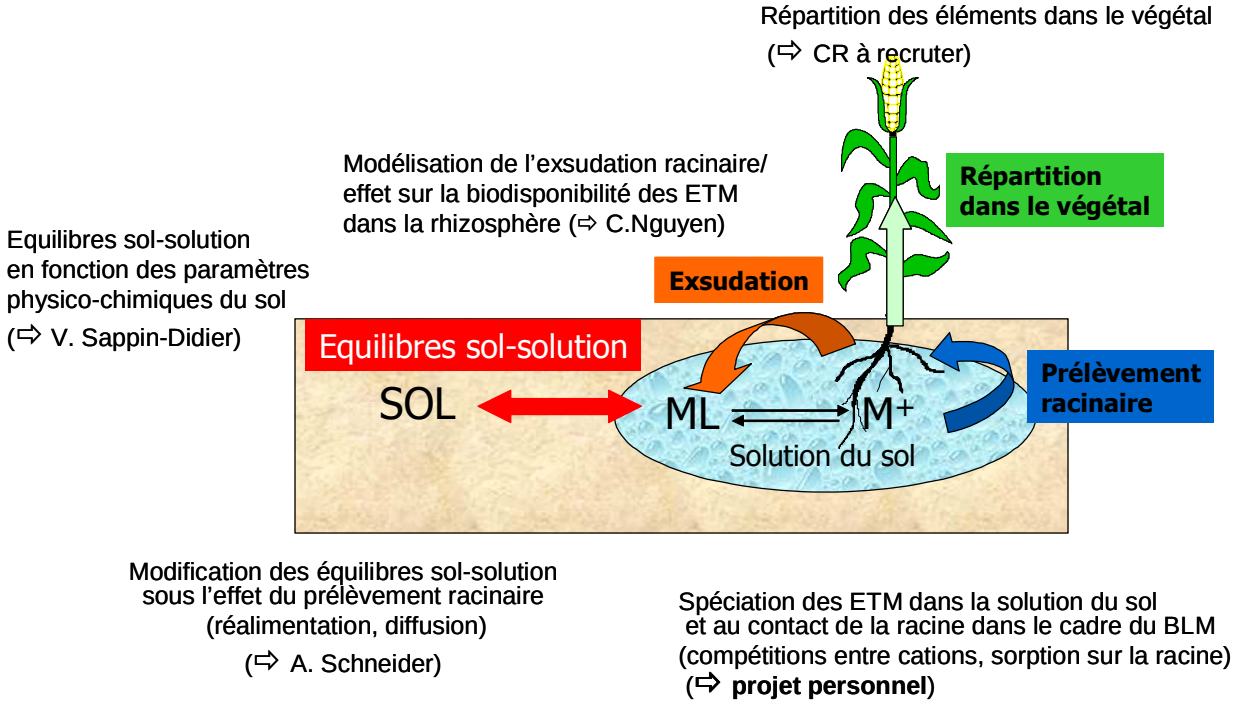


Figure 52 : Représentation schématique du transfert sol-plante et des différentes parties qui seront étudiées dans le projet d'équipe.

Une fois les métaux prélevés dans le végétal, il s'agit de comprendre et de quantifier leur stockage dans le compartiment racinaire ou leur translocation vers les parties aériennes pour pouvoir aboutir à notre objectif, à savoir, prévoir la concentration en métaux dans les organes récoltés et consommés.
Nous avons mis en évidence des comportements contrastés suivant les niveaux de contamination. Mais des questions restent en suspend. Y a-t-il un seuil de contamination qui déclenche un stockage ou un transfert ? Comment la translocation est-elle régulée ? Lors de la croissance du végétal, en particulier lors de la croissance de nouveaux organes tels que les fruits ou les graines, les contaminants sont-ils redistribués ou au contraire bloqués dans des organes en sénescence ?

Si la croissance du végétal n'est pas perturbée, il serait possible de coupler un modèle de croissance de biomasse à notre module de prélèvement racinaire pour prédire une concentration, après avoir défini les lois de répartition entre organes. Si la croissance est modifiée par le contaminant, il faudra alors décrire les lois de croissance pour des concentrations toxiques. Cela revient à considérer une rétroaction. L'utilisation de plantes génétiquement modifiées pour certaines fonctions permettrait de mieux quantifier l'importance de certains mécanismes, notamment au niveau du stockage et de la translocation des métaux.
Dans ce module plante, il va falloir allier une approche à l'échelle moléculaire à une approche à l'échelle de l'organe à la plante entière. En particulier, il conviendra de développer les études de spéciation dans le végétal afin de mieux comprendre le stockage et la distribution des métaux mais aussi d'évaluer le risque de transfert vers la chaîne alimentaire. Ces travaux seront menés en collaboration avec l'Université de Pau (M. Potin-Gautier, I. Le Hécho), qui apporte sa compétence analytique pour quantifier les différentes espèces chimiques dans les milieux complexes.
Il a été démontré que de nombreux transporteurs de métaux n'étaient pas spécifiques. En particulier, il semble y avoir un lien entre le transport du fer dans la plante et le transport de certains métaux tels que le zinc, le cadmium et peut-être également le cuivre. L'approche développée devra donc être pluriélémentaire et en particulier tenir compte de synergies ou de compétitions entre éléments, traces et majeurs.
Ces travaux nécessitent des compétences en physiologie végétale et écophysiologie sous l'effet de stress, qui manquent actuellement au sein de l'équipe. Ce programme de recherche à part entière devrait faire l'objet du travail d'un chargé de recherche dont le recrutement a été demandé.
Travaillant à l'interface solution-racine, je serai donc en forte interaction avec mes collègues. C'est grâce à ce travail en équipe, rassemblant des compétences complémentaires, que nous espérons aboutir à un modèle de transfert sol-plante des métaux. Nous souhaitons restreindre dans un premier temps notre approche à certains métaux de comportements contrastés : le cadmium, le zinc, le cuivre et le plomb.
Afin de pouvoir intégrer rapidement nos résultats, il nous faut travailler sur un sol identique pour tous, qui sera notre modèle commun. Nous avons choisi de travailler sur sols sableux, d'une part parce que ce sont les sols les moins tamponnés, dans lesquels des variations rapides et importantes de la disponibilité environnementale sont attendues. Ce sont donc les sols qui risquent de poser les plus gros problèmes de transfert sol-plante. D'autre part, ce sont des sols dont la concentration du fond géochimique est faible. Ainsi, une faible contamination sera plus facilement détectable car diluée dans une quantité plus faible de métaux endogènes. Enfin, dans ces sols, les principales phases sorbant les métaux sont les matières organiques et les oxyhydroxydes, les phyllosilicates étant souvent en faible concentration. Nous continuerons à privilégier des sols contaminés historiquement et à exclure les contaminations artificielles.
Il nous faut aussi choisir une plante modèle. Nous avons vu que les plantes développaient des stratégies d'accumulation différentes. Il est donc intéressant, comme nous l'avons fait en comparant la laitue et l'arabette, d'étudier deux plantes, accumulatrice dans les feuilles ou non. D'autre part, les monocotylédones et les dicotylédones ont des mécanismes racinaires de prélèvement différents. Il est également pertinent de comparer ces deux systèmes.
C'est pourquoi nous orientons actuellement notre choix vers deux plantes réunissant ces différentes caractéristiques : le colza, dicotylédone plutôt accumulatrice et le maïs, monocotylédone non accumulatrice qui a plutôt tendance à stocker dans les racines et peu transloquer vers les parties aériennes. Ces plantes sont très étudiées, aussi bien par les écophysiologistes que par les physiologistes végétaux. Au travers de collaborations, nottament au sein de notre unité de recherche pour le maïs, nous pourrions disposer de modèles de croissance écophysiologique et de plantes mutées pour certaines fonctions de prélèvement ou de distribution des éléments.

AUTRES ELEMENTS TRACES CONTAMINANTS

Nous avons vu que les éléments les plus documentés correspondaient à des éléments de fort intérêt économique ou ayant conduit à des catastrophes environnementales. Leurs études ont démontré que des effets apparaissaient pour des concentrations faibles. Or, il existe de nombreux contaminants, présents à ces niveaux de contamination, et pour lesquels il n'existe que très peu de références, nous rendant démunis face à des accidents ou des nouveaux cas de contamination par ces éléments. Certes des homologies chimiques pourraient permettre d'émettre des hypothèses mais il serait nécessaire de conduire une veille scientifique pour identifier des problèmes avant que des accidents ne se produisent. Cette veille est conduite au moyen de collaborations avec des collègues d'autres instituts ou de l'Université. C'est ainsi que je poursuis une collaboration avec l'Université de Pau et des Pays de l'Adour sur le transfert sol-plante de l'arsenic (Isabelle Le Hécho et Martine Potin-Gautier) ou des espèces organostanniques (Gaëtane Lespes). L'arsenic se comporte dans les sols comme un oxyanion. Sa physicochimie et son transfert du sol à la plante seront donc fortement différents de ceux des cations métalliques. Il diffère également par la possibilité de présenter deux états d'oxydation, de toxicité différente. Les études de spéciation menées par l'équipe du LCABIE de Pau sont donc primordiales pour aborder le transfert sol-plante.
Les espèces organostanniques présentent l'intérêt d'une spéciation complexe. Ces espèces chimiques sont constituées de métal et de radicaux organiques. Ces contaminants ont donc un comportement particulier du fait de ces propriétés. Ces grosses molécules sont capables d'être accumulées dans les végétaux [41]. Leur spéciation est également susceptible d'évoluer dans le sol [3] et dans le végétal. Ces molécules sont donc de bons modèles pour aborder le transfert des organo-métaux. Ces études pourraient être étendues aux espèces organiques du plomb, dont la dynamique dans les sols et le transfert sol-plante sont peu décrits. Je pense que tout en se focalisant sur quelques éléments d'intérêt, il est impératif de garder une ouverture vers d'autres contaminants, ne serait ce que pour avoir des arguments pour discuter d'éventuelles homologies par rapport à nos éléments d'intérêt.

PROJET DE RECHERCHE PERSONNEL.

Lors de mes travaux antérieurs sur les transferts du sol à la solution et de la solution à la plante, j'ai essentiellement cherché à comprendre les mécanismes et à identifier les paramètres influençant ces mécanismes de transfert.
Ma thématique de recherche récente s'est recentrée sur l'étude de la spéciation dans la solution du sol et son évolution au cours du temps, sur le pas de temps d'une culture. Ce choix était motivé par l'hypothèse que les concentrations en solution dans le sol pouvaient fortement évoluer, dans le sol non rhizosphérique ou dans le sol rhizosphérique, sous l'effet de paramètres indépendants du prélèvement et de la potentielle baisse de concentration à la surface de la racine qui en résulterait.
Le suivi temporel de la concentration en solution dans plusieurs sols contaminés m'a permis de constater une évolution importante, d'un facteur 1,5 à plus de 10 au cours d'un mois de culture en conditions contrôlées, sachant que ces différences peuvent intervenir après une semaine de culture. Comparativement, l'évolution de la concentration dans la solution du sol calculée grâce au formalisme de Barber-Cushman en considérant une concentration initiale ne variant que sous l'effet du prélèvement et de la diffusion diminue théoriquement la concentration à la surface racinaire de 50 % dans le cas d'une plante hyperaccumulatrice et 20 % dans le cas d'une plante non accumulatrice au bout de dix jours de prélèvement (Lehto et al., 2006). L'analyse de sensibilité du modèle de Barber-Cushman montre que la concentration en solution est le paramètre influant le plus sur le résultat (Sterckeman et al., 2004). Si ce paramètre varie indépendamment du prélèvement, cela aura donc une influence non négligeable sur le résultat. La mauvaise adéquation entre le prélèvement simulé par ce type de modèle et le prélèvement effectif vient peut-être du fait que l'on considère un paramètre d'entrée constant alors qu'il est variable.
Les variations de la concentration en métal total et libre dans la solution du sol sont donc à considérer si on veut prédire le transfert sol-plante. Cela semble encore plus évident si on

souhaite étendre la modélisation à des situations de plein champ dans lesquelles les évolutions de concentrations risquent d'être encore plus importantes sous l'effet de facteurs climatiques variables. Les expériences précédentes confortent donc mon choix de **centrer mes travaux sur la spéciation dans la solution du sol**. Les premiers éléments nous permettent d'attribuer ces évolutions à des modifications de la force ionique, de la concentration en proton, de la concentration en cations divalents majeurs ou en anions (notamment les nitrates), du potentiel rédox et de la concentration en ligands organiques dissous. Il semble donc indispensable de considérer en parallèle les autres éléments et leur évolution. Ainsi, il conviendrait **d'élaborer un modèle pluriélémentaire rendant compte de l'évolution de la concentration en métal libre en solution pour des sols contaminés.** Ce projet ne pourra se réaliser qu'au travers de collaborations avec des collègues spécialistes des cycles des éléments majeurs et de la dynamique de la matière organique en solution.

La plante va également influencer la spéciation à l'interface sol-racine.

D'une part, comme nous l'avons vu, elle va prélever de l'eau et induire un flux convectif d'éléments. Si ces éléments ne sont pas tous absorbés par la racine, ils vont s'accumuler à la surface. C'est le cas en particulier du calcium ou du magnésium (Lorentz et al., 1994). Ainsi, on pourrait observer une augmentation de la force ionique à la surface racinaire. A l'inverse, le prélèvement de cations et anions majeurs va appauvrir la zone rhizosphérique en certains éléments et cela peut entraîner une diminution de la force ionique.

D'autre part, il est connu que le fonctionnement racinaire peut induire une acidification (Hinsinger et al., 2003). Les seules évolutions de la force ionique et du pH vont influencer la sorption ou la désorption des métaux sur la phase solide, dans la zone rhizosphérique (Figure 53).

L'activité de la racine et de son cortège de microorganismes peut produire des ligands organiques plus ou moins complexants, qui vont modifier la spéciation de l'ion libre en solution. Le rôle de ces ligands peut varier suivant la labilité du complexe métal-ligand. Soit le complexe ne se dissocie pas, et donc le métal complexé ne participe plus à l'alimentation de la racine, soit il se dissocie suffisamment rapidement pour constituer un compartiment transitoire qui participera aux échanges solution-racine.

Enfin, le prélèvement de l'élément trace métallique, s'il est plus important que le flux convectif, ce qui est le cas pour les sols modérément contaminés, peut induire une diminution de concentration locale, à la surface racinaire. Il faut alors tenir compte du flux diffusif de réalimentation qui peut soit tamponner la concentration au niveau de sa valeur initiale soit ne réalimenter que partiellement la solution.

Il paraît important de quantifier ces évolutions de spéciation en solution. Je souhaite ainsi orienter mes travaux vers la prédiction de la concentration des métaux (essentiellement Cd, Cu, Zn et Pb) à l'interface solution-racine. Ces travaux se feront en étroite collaboration avec des collègues spécialistes du fonctionnement de la rhizosphère, notamment Philippe Hinsinger de l'UMR Rhysim de Montpellier.

Comme il est difficile voire impossible de mesurer la composition de la solution du sol à l'interface sol-racine, il faudra alors passer par de la modélisation géochimique. Cela pourrait se réaliser sur la base du modèle précédent, en ajoutant un module de prélèvement. Compte tenu des connaissances actuelles, ce module de prélèvement devra être construit dans le cadre du modèle du ligand biotique (BLM) et prendre en compte la sorption sur la surface racinaire et les cations compétiteurs pour les ligands racinaires (Figure 53).

Pour cela, un verrou de connaissance important est la caractérisation de la réactivité de la surface racinaire vis-à-vis des métaux. Il s'agit d'être en mesure de quantifier la densité de site, l'évolution de cette densité au cours du temps, les constantes de complexation des métaux et l'effet des cations compétiteurs majeurs, à savoir le proton et le calcium pour la plupart des cations métalliques divalents. Il faudra également prendre en compte les compétitions entre Zn^{2+} et Cd^{2+} et peut-être les compétitions avec Fe^{2+} et Mn^{2+} sachant que les transporteurs de métaux ne sont pas spécifiques.

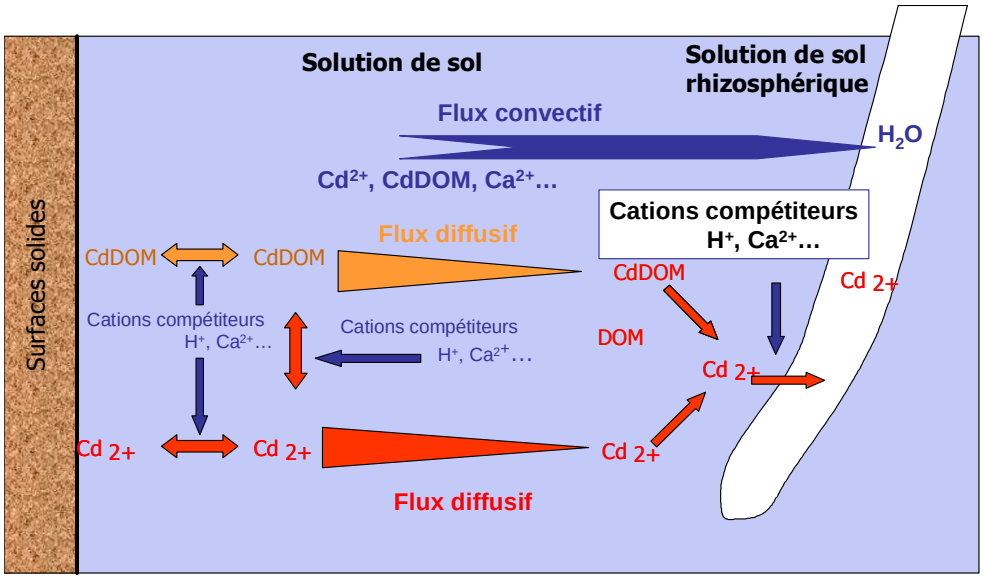


Figure 53 : Transfert sol-racine d'un métal dans le cadre conceptuel du modèle du ligand biotique - exemple du cadmium.

Par une approche similaire à celle que j'ai utilisée pour caractériser la réactivité des constituants amorphes des sols, je souhaite **étudier la réactivité des surfaces racinaires pour les cations Cd^{2+}, Zn^{2+} et Pb^{2+}**. Ceci nous permettra de renseigner un modèle de prélèvement basé sur le concept du BLM.

Tout le raisonnement précédent est basé sur le prélèvement de l'ion libre. Or, nous avons vu que les ligands organiques peuvent former en solution des complexes labiles. Pour tenir compte de ces complexes dans une modélisation, il faut soit introduire dans le calcul géochimique un compartiment ligand organique qui sera décrit par ces constantes d'association et de dissociation vis-à-vis du métal ou des métaux d'intérêt, soit mesurer de manière opérationnelle un compartiment labile et non plus un compartiment libre, ce compartiment labile étant cela pris en compte pour alimenter la racine. C'est cette approche que nous privilégions quand nous utilisons la DGT. En effet, la DGT accumule sur la couche de résine non seulement l'ion libre mais aussi les métaux contenus dans des complexes labiles (Scally et al., 2003; 2006). L'hypothèse nous permettant d'utiliser cette mesure DGT est que les complexes qui se dissocient à la surface de la résine Chelex se dissocient également à la surface de la racine. La DGT permet d'obtenir soit une concentration, soit un flux, d'un ensemble d'espèces labiles. En travaillant en cinétique, cette technique donne également accès à des paramètres décrivant la réactivité de la phase solide vis-à-vis des métaux et les cinétiques de désorption. L'intégration de ces mesures dans un modèle mécaniste a été proposé récemment mais n'a pas été testé en condition de culture réelle (Lehto et al., 2006). Je souhaite ainsi **utiliser cette approche couplant DGT et simulation numérique pour prédire le prélèvement et comparer les simulations des situations réelles d'accumulation de métaux**. En effet, l'avantage de cette approche est théorique puisque l'on prend en compte la spéciation et les compétitions entre éléments (toujours sous l'hypothèse que la spéciation et les compétitions sont du même ordre de grandeur près d'une racine et près d'une résine Chelex). Cette technique permet aussi d'induire une déplétion et d'en enregistrer directement la conséquence. Mais l'avantage est également pratique car, par une série de mesures simples, qui peuvent se réaliser en conditions contrôlées ou sur le terrain, il est possible d'obtenir les différents paramètres qui caractérisent la solution du sol, le sol et les cinétiques de sorption/désorption.

En fait, je propose de faire évoluer la modélisation du transfert sol-plante soit en considérant une concentration initiale variable, soit en considérant non plus une concentration en métal libre mais une concentration en métal labile mesurée par DGT. La comparaison de ces deux modes de simulations nous permettra d'évaluer l'approche la plus pertinente et les paramètres les plus influents. Par ce choix, l'influence du sol sur le transfert sol-plante sera

privilégiée. Il faudra alors tester différentes situations, en jouant à la fois sur le niveau de contamination, sur le cortège ionique variable des sols (en particulier en faisant varier les cations compétiteurs H^+ et Ca^{2+}), et sur la texture des sols. Ainsi nous testerons différents sols, vis-à-vis d'un modèle végétal commun.
Si la DGT s'avère pertinente pour prédire le transfert sol-plante, nous pourrons l'utiliser en tant qu'indicateur sur un grand nombre de sols et le comparer à différents végétaux, afin de classer les sols suivant leur phytodisponibilité potentielle. L'avantage de cette mesure est qu'elle est pluriélémentaire. Nous aurons donc accès à différents contaminants mais je souhaite focaliser mon approche sur les quatre contaminants Cd, Cu, Pb et Zn.
Nous avons vu que le prélèvement dépendait non seulement du sol mais aussi de la plante. En particulier, le prélèvement va dépendre de la surface de prélèvement, à savoir de la surface racinaire, qui peut varier sous l'effet d'autres facteurs que l'effet des cations métalliques. Il serait donc nécessaire pour prévoir le prélèvement de coupler un modèle de croissance racinaire à la prédiction du flux de métal vers la racine et, pour prévoir la concentration dans le végétal, de répartir ce prélèvement entre les différents organes suivant une loi à déterminer et coupler également avec un module de production de biomasse. Ce programme dépasse le cadre de mon projet personnel et sera pris en charge de manière collective.

PROJET DE TRANSFERT VERS LA PROFESSION AGRICOLE : GESTION AGRONOMIQUE DES SOLS CONTAMINES

L'agriculture, par la gestion contrôlée des sols, par le choix d'itinéraires techniques ou de variétés végétales adaptées peut aussi contribuer à limiter les transferts vers d'autres compartiments de l'environnement (nappes, aquifères supérieurs) et vers l'alimentation. Les nouvelles connaissances acquises au cours de ce projet permettront, en aval des travaux des scientifiques, de proposer des modes de gestion des sols, des itinéraires techniques permettant de réduire la phytoaccumulation et d'éviter les risques de phytotoxicité qui peuvent avoir un impact sur le rendement. En amont, elles devraient fournir des données aux décideurs pour l'établissement de normes réalistes par rapport aux spécificités nationale et régionales et aux scientifiques qui s'intéressent à l'impact de ces xénobiotiques sur la santé des consommateurs.
Ainsi, il me paraît essentiel de diffuser nos connaissances mais aussi de s'inscrire dans une demande. Depuis plusieurs années, d'abord au travers de collaborations régionales puis nationale, j'ai cherché à construire des collaborations avec les partenaires des instituts techniques. Ces relations ont pris la forme de conseils pour interpréter des résultats, de participation à des comités de pilotage, de réponses communes à des appels d'offre nationaux ou européens et d'un grand programme régional de recherche.
Je pense aujourd'hui qu'il faut intensifier le lien entre la recherche finalisée et son application. Pour cela, il est nécessaire de disposer de structures dans lesquelles la mise en commun de données, d'informations, est possible. Ces structures, lieux privilégiés d'échanges, pourraient être à l'initiative de projets scientifiques et techniques, nationaux et européens. Cette possibilité nous est offerte au travers de groupements d'intérêt scientifique ou de réseaux mixtes thématiques. C'est ainsi que s'est organisé le GIS Qualis qui regroupe des laboratoires de recherches, des instituts techniques et des organismes privés autour de la thématique de la sécurité sanitaires des aliments. Ce GIS est en cours de constitution et je participe à son comité de pilotage scientifique.
Je participe également à un projet de réseau mixte thématique sur la problématique des contaminants dans les grandes cultures. Ce réseau qui se constituerait autour de laboratoires de recherche (INRA, CNRS et Universités) et des grands instituts techniques traitant de diverses productions végétales (Arvalis, CETIOM, ITB…) s'intéresserait aux contaminants chimiques (métaux, métalloïdes, contaminants organiques persistants) et aux contaminants d'origine biologique (mycotoxines). Il serait organisé autour de projets techniques ou scientifiques rassemblant tout ou partie des participants au réseau.
En ce qui concerne les éléments traces, il s'agirait d'une part de collecter des valeurs de référence pour connaître un niveau moyen de contamination des différentes productions.

mais surtout de relier ces niveaux de contamination observés à des données explicatives, liées aux sols, aux conditions climatiques, aux pratiques agricoles, au matériel végétal utilisé. Nous savons que tous ces facteurs jouent un rôle mais nous sommes incapables actuellement de hiérarchiser ces paramètres pour des situations de plein champ. Nous avons vu que ces données manquent au niveau national.
Il s'agirait alors de constituer une base de données commune, afin de synthétiser l'information. Il serait pertinent de constituer au niveau national un réseau de parcelles dont les productions seraient suivies sur plusieurs années afin de prendre en compte l'effet des successions culturales mais aussi de rendre compte du comportement de différents végétaux vis-à-vis d'une même disponibilité environnementale.
Afin de garantir une homogénéité d'approche entre les différents partenaires, il est indispensable de construire des protocoles communs pour l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon, l'analyse ainsi que des modes de vérification de la justesse et de la reproductibilité des analyses, passant par la création de matériaux de référence.
Enfin, ces travaux devraient conduire à la création d'un guide de bonnes pratiques pour limiter les transferts d'éléments traces potentiellement toxiques vers les productions végétales récoltées.
Ce réseau serait aussi l'occasion de poser de nouvelles questions de recherche et donc sûrement à l'origine de plusieurs projets scientifiques.

PROJET DE VALORISATION VERS L'ENSEIGNEMENT UNIVERSITAIRE

Nous avons vu dans que, aussi bien au niveau du sol que de la plante, des avancées importantes ont été réalisées à l'échelle moléculaire. La prise en compte de la spéciation est indispensable pour comprendre les mécanismes de transfert des métaux. Mais s'arrêter à cette échelle d'investigation est réducteur et ne nous permet pas d'intégrer des mécanismes complexes. En parallèle, de nombreux travaux se font à l'échelle de la plante entière, mais s'expliquent par des mécanismes à l'échelle moléculaire. Afin de pouvoir aborder ces mécanismes complexes et de mieux les comprendre à l'avenir, il est nécessaire de rassembler des connaissances à ces différentes échelles. Ainsi les cursus de formation à la recherche sur la dynamique et les effets des contaminants dans les milieux (écotoxicologie au sens large) doivent rassembler des disciplines complémentaires. Dans le master 1 auquel je participe, nous avions tenté de rassembler des disciplines différentes (agronomie, pédologie, science forestière…) mais avec une approche plutôt macroscopique.
J'aimerais poursuivre mes activités d'enseignement en tentant de rapprocher les échelles, et en particulier en allant du microscopique au macroscopique.
Je souhaiterais ainsi participer à un enseignement de niveau Master qui ferait la synthèse entre ces approches, allant de la chimie environnementale à l'écotoxicologie. Cette possibilité est ouverte lors du prochain quadriennal de l'Université Bordeaux I. Pour comprendre la complexité de notre environnement, il faut que les étudiants soient capables d'intégrer des changements d'échelle mais aussi de synthétiser différentes approches proposées par différents domaines scientifiques. C'est grâce à ces décloisonnements que les futurs chercheurs que nous formons pourront résoudre les questions que nous soulevons aujourd'hui.

ENCADREMENT D'ETUDIANTS ET ENSEIGNEMENT

LISTE DES ETUDIANTS ENCADRES, CO-ENCADRES ET DES PARTICIPATIONS A L'ENCADREMENT

ENCADREMENT DE POST-DOCTORAT

Oliva P. 2004, Utilisation des signatures isotopiques comme traceur des transferts sol-plante et de l'origine du plomb accumulé dans les organes consommés de végétaux cultivés (encadrement)

CO-ENCADREMENT DE THESES[(2)]

Dauthieu M. Etude et modélisation de l'accumulation et de la répartition du Cd dans un végétal en croissance en fonction de l'exposition (en cours), Université de Pau et des Pays de l'Adour. (Directeur M. Potin-Gautier)
Cornu J.Y, Etude et modélisation de l'exposition de végétaux au Cd et du Pb dans les sols sableux agricoles (en cours) , Université Bordeaux I (Directeur S. Pellerin)
Semlali R., 2000, Localisation, dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols, *Thèse de l'ENGREF*, 112 pages. (Directeur M. Robert)
Latrille C ., 1998, Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fonds géochimique naturel, *Thèse de l'Université Nancy I*, 126 p. (Directeur M. Robert)

PARTICIPATION A L'ENCADREMENT DE THESES

Heroult J., Impact de l'épandage de produits résiduaires sur la biodisponibilité des organoétains : exposition des végétaux récoltés, Université de Pau et des Pays de l'Adour. (en cours) (Participation à l'encadrement– Encadrant principal : G. Lespes)
Marcic C., 2005, Evaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol – plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration Université de Pau et des Pays de l'Adour. (participation à l'encadrement – Encadrant principal : G. Lespes)
Quilici H., 2003, Comportement chimique du plomb dans l'environnement, *Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III*, 273 pages. (participation à l'encadrement – Encadrant principal : M. Loubet)
Dahmani-Muller H., 2000, Phytoréhabilitation des sols pollués par des éléments métalliques : facteurs et mécanismes de prélèvement dans les sols et d'accumulation par les espèces métalliques, *Thèse de l'ENGREF,* 151 pages (Participation à l'encadrement– Encadrant principal : M. Robert)
Mercier P., 1998, Contribution méthodologique à l'étude des matières en suspension . Application au transfert particulaire en sol drainé, *Thèse de l'E.N.G.R.E.F*, 135 pages (participation à l'encadrement – Encadrant principal : M. Robert)
Huber K., 1997, Altération minérale et transferts de matière dans des sols issus de moraines acides d'âge croissant (chronoséquence) des alpes suisses, *Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, 207 pages (participation à l'encadrement – Encadrant principal – J.C. Védy)

[(2)] : Un co-encadrement correspond à un encadrement décidé au début de la thèse et une implication dès la définition du sujet de thèse.
Une participation à l'encadrement correspond à une implication plus ponctuelle, sur une expérimentation par exemple, et se fait souvent dans le cadre de collaborations avec l'encadrant principal.

ENCADREMENT DE STAGES (DEA, DESS, 3EME ANNEE D'ECOLE D'INGENIEUR)

Soulacroix Y., 2006, Biodisponibilité du cuivre dans des sols contaminés à antécédents viticoles, Master 2 Recherche Systèmes Ecologiques, ENITAB-Université de Bordeaux I, 25p + ,annexes. (co-encadrement)
Zaarour N., 2005, Impact de la qualité des eaux d'irrigation et de la solution du sol sur le transfert sol-plante du Cd dans des sols sableux contaminés, Master 2 Recherche « Systèmes écologiques », Université de Bordeaux I, 23 p. + annexes (Encadrement)
Cechetto A., 2003, Impacts d'une contamination en ETM sur la morphologie racinaire du maïs et la composition en éléments traces des organes végétaux, Mémoire de 3ème année de l'ENSAR 42 p. (Co-encadrement)
Vignet M., 2003, Analyse de la distribution spatiale d'éléments traces métalliques dans un interface sol-vigne, Mémoire de 3ème année de l'ENITAB, 65 p. (Co-encadrement)
Balet J., **2002**, Impact d'un apport de boues résiduaires en milieu forestier : Bilan de la teneur en Éléments en Traces dans le milieu, DESS Eau, Santé et Environnement, Université Bordeaux II, 62 p. (Co-encadrement)
Carrilho de Almeida L., **2000**, Spéciation en zinc et en cadmium dans la solution du sol, *DEA Environnement et Matériaux, Université de Pau et des Pays de l'Adour*, 35 p.(Encadrement).
Semlali R., 1997, Mise en évidence du transfert colloïdal dans des sols en place, sur sites naturels ou pollués, *DEA Science et Technique de l'Environnement, Université Paris XII-ENGREF-ENPC*, 38 pages (Encadrement)

PARTICIPATION A L'ENCADREMENT DE STAGES (DEA, DESS, 3EME ANNEE D'ECOLE D'INGENIEUR)

Bonniord V., 2006, Etude de la spéciation et de la mobilité de métalloïdes (As, Sb) dans des sols agricoles et des plantes cultivées, Master 2 recherche Chimie et Microbiologie de l'eau, Universités de Poitiers, Limoges et Rennes, 31 p. + annexes (participation à l'encadrement – Encadrants principaux : M. Potin-Gautier, I. Le Hécho - LCABIE)
Dubascoux S., 2004, Etude de la dégradation des organo-étains dans un sol, DEA « Environnement et matériaux », Université de Pau et des Pays de l'Adour, 25 p. (participation à l'encadrement – Encadrant principal : G. Lespes - LCABIE)
Grégoire P., 2004, Mise au point de protocoles analytiques pour l'étude de la distribution d'éléments traces dans une plante cultivée, DEA « Chimie et microbiologie de l'eau, option chimie », Université de Poitiers, 36 p. (participation à l'encadrement – Encadrants principaux : M. Potin-Gautier, I. Le Hécho - LCABIE)
Roudaut A., **2002.** Etude des relations sols-nappes-plantes dans un site expérimental d'épandage de boues d'épuration sur sols forestiers landais, DEA Sciences de la terre et environnement, Université Paul Sabatier, Toulouse,30 pages. (participation à l'encadrement – Encadrant principal : M. Loubet - LMTG)

ENCADREMENT DE STAGES (MASTER 1ERE ANNEE, 2EME ANNEE D'ECOLE D'INGENIEUR, MAITRISE, BTS.LICENCE)

Gaudnik C., 2006, Suivi écophysiologique d'une culture d'Arabidopsis thaliana sauvage (écotype Columbia) sur sol en fonction d'un gradient de contamination, Master 1 Systèmes écologiques, ENITAB- Université Bordeaux 1, 10 p.
Lacoste J., 2006, Phytodisponibilité de métaux traces (zinc, cadmium) dans des sols contaminés, Licence 1 Sciences de la Vie et de la Santé, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 11 p.
Domengine H., 2004, Analyse de la concentration en métaux lourds de chamipgnons issus de sites d'épandage de boues de station d'épuration, Mémoire de Master 1ère année, Université Bordeaux I, 15 p.

Petit C., 2003, Adaptation de méthodes de minéralisations micro-ondes pour le dosage des éléments traces dans les sols et les végétaux, *Mémoire de MST, Université de Pau et Pays de l'Adour* , 34 p. + annexes

Gérard C., **2002,** Etude du transfert des éléments chimiques dans un sol landais après épandage de boues de station d'épuration en forêt, DES Sciences Naturelles, Université Bordeaux I, 53 p.

Pannetier S., **2000**, Etude de l'incidence des amendements de béringite sur l'abondance des minéraux amorphes dans les sols : conséquences sur l'immobilisation des cations métalliques, *Mémoire de 3ème année d'IUP, EGID-Bordeaux III*, 57 pages.

Chassagne S., **2000**, Relations de transfert de métaux dans le système sol-plante sur des sols amendés par des boues de station d'épuration, *Mémoire de MST, Université de Pau et Pays de l'Adour*.

Bonin C., 1996, Quel protocole doit-on adopter pour analyser un andosol en climat tempéré?, *Rapport de BTSA*, 43 pages.

PARTICIPATION A DES JURYS DE THESE

Vila M., 2006, Utilisation de plantes agronomiques et lacustres dans la dépollution des sols contaminés par le RDX et le TNT : approches en laboratoire, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (examinateur).

Marcic C., 2005, Evaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol – plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration, Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, (examinateur).

Quilici H., 2003 Comportement chimique du plomb dans l'environnement, Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III (membre invité)

Parat C., 2002, Effet à long terme de l'apport répété de déchets organiques sur l'évolution de la matière organique, Université de Bourgogne, (examinateur)

Huber K., 1997, Altération minérale et transferts de matière dans des sols issus de moraines acides d'âge croissant (chronoséquence) des alpes suisses, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Co-rapporteur)

Coullery P., 1996, Comportement de métaux lourds en agrosystèmes tempérés à faible taux de pollution, *Ecole polytechnique fédérale de Lausanne* (Co-rapporteur)

BILAN DE L'ENCADREMENT DES ETUDIANTS EN POST-DOCTORAT ET THESE (PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET DEVENIR DES ETUDIANTS)

OLIVA Priscia

Post-doctorat
DATE : 09/03 – 09/04
SITE DE REALISATION : UMR TCEM - INRA – Centre de Bordeaux Aquitaine
ENCADRANT : L. Denaix (100 %)
Publications : 3 communications orales, 1 article en préparation
Devenir après-post-doctorat : Maître de Conférence en Pédologie à l'Université P. Sabatier de Toulouse

HUBER Karin

Thèse
DATE : 1994 - 1997
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
SITE DE REALISATION : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
ENCADRANTS : J.C. Védy (EPFL), C. Keller (EPFL), L. Denaix (10%)
Publications : 1 article, 5 communications orales
Devenir après-thèse : Chercheur contractuel en Allemagne

MERCIER Pascale

Thèse
DATE : 1994 - 1998
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : ENGREF
SITE DE REALISATION : Unité de Science du Sol, INRA – Centre de Versailles
ENCADRANTS : M. Robert, G. de Marsily (LGA – UMR CNRS-U. Paris VI), L. Denaix (30 %)
Publications : 1 article
Devenir après-thèse : Ingénieur à l'Agence de l'eau Seine Normandie

LATRILLE Christelle

Thèse
DATE : 1994-1998
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Université Henri Poincaré de Nancy I
SITE DE REALISATION : Unité de Science du Sol, INRA – Centre de Versailles
ENCADRANTS : M. Robert, F. van Oort, L. Denaix (30%), F. Elsass
Publications : 2 articles, 4 communications orales
Devenir après-thèse : Ingénieur de recherche au CEA Cadarache puis au CEA Saclay

DAHMANI-MULLER Hamida

Thèse
DATE : 1996-2000
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : ENGREF
SITE DE REALISATION : Unité de Science du Sol, INRA – Centre de Versailles
ENCADRANTS : M. Robert, F. van Oort, M. Balabane, L. Denaix (10%)
Publications communes : 1 article, 1 communication orale, 1 poster
Devenir après-thèse : Ingénieur CDD

SEMLALI Réda

Thèse
DATE : 1997 - 2000
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : ENGREF
SITE DE REALISATION : Unité de Science du Sol, INRA – Centre de Versailles
ENCADRANTS : M. Robert, L. Denaix (50%), F. van Oort
Publications communes : 4 articles à comité de lecture, 1 article de vulgarisation, 2 chapitres d'ouvrage, 5 communications orales, 3 posters
Devenir après-thèse : Ingénieur Recherche et Développement (VBC 3000)

QUILICI Hervé

Thèse
DATE : 1999-2003
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Université P. Sabatier Toulouse
SITE DE REALISATION : LMTG, Toulouse
ENCADRANTS : M. Loubet (LMTG – UMR CNRS-U. P. Sabatier-IRD-OMP), A. Probst (LMTG – UMR CNRS-U. P. Sabatier-IRD-OMP), L. Denaix (10%)
Publications communes : 1 article en préparation, 1 communication orale, 2 posters
Devenir après-thèse : Ingénieur consultant

MARCIC Christophe

DATE : 2002 - 2005
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Université de Pau et Pays de l'Adour
SITE DE REALISATION : LCABIE Pau
ENCADRANTS : G. Lespes (LCABIE – UMR CNRS-UPPA), I. Le Hécho (LCABIE – UMR CNRS-UPPA), L. Denaix (20%)
Publications communes : 1 article, 1 publication soumise, 2 exposés, 1 poster
Devenir après-thèse : post-doctorat en Suisse

CORNU Jean Yves

Thèse
DATE : 11/2003 -...
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Université Bordeaux I
SITE DE REALISATION : UMR TCEM - INRA – Centre de Bordeaux Aquitaine
ENCADRANTS : S. Pellerin, L. Denaix (80%)
Publications : 1 article publié, 1 publication soumise, 1 article en préparation, 3 communications orales, 3 posters

HEROULT Julien

DATE : 10/2004 -
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Université de Pau et Pays de l'Adour
SITE DE REALISATION : LCABIE Pau
ENCADRANTS : G. Lespes (LCABIE – UMR CNRS-UPPA), M. Bueno (LCABIE – UMR CNRS-UPPA), L. Denaix (20 %)
Publications : 1 poster

DAUTHIEU Maxime

Thèse
DATE : 11/2004 -
UNIVERSITE D'INSCRIPTION : Université de Pau et Pays de l'Adour
SITE DE REALISATION : UMR TCEM - INRA – Centre de Bordeaux Aquitaine
ENCADRANTS : M. Potin-Gautier (LCABIE – UMR CNRS-UPPA), L. Denaix (40%)
Publications : 1 article en préparation, 1 poster

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Après une mobilité thématique et géographique en 1998, j'ai souhaité m'investir dans l'enseignement supérieur.
J'ai débuté des activités d'enseignement sous forme de conférences dispensées à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (ENSG). Il s'agissait de présenter à des futurs ingénieurs spécialisés dans le traitement de l'eau les effets environnementaux d'un sous-produit du traitement des eaux, à savoir les boues de station d'épuration. J'ai pratiqué cet enseignement de 3ème année pendant trois ans, jusqu'à l'arrêt de cette spécialité suite à une restructuration des enseignements à l'ENSG en 2002. Cette expérience a confirmé mon goût pour l'enseignement et m'a ainsi encouragée à m'investir dans cette voie.
Combinant une formation initiale d'ingénieur, une spécialisation en Science de la Terre et des compétences dans les domaines de l'environnement, je me sentais capable de pratiquer des enseignements spécialisés mais aussi des enseignements plus généralistes.
Au sein de l'Ecole Nationale des Ingénieurs des Techniques Agricoles de Bordeaux (ENITAB), j'ai participé en 2001 à la mise en place d'une option de première année sur les éléments traces afin de donner aux élèves ingénieurs une ouverture vers un problème environnemental. J'ai ainsi fait partie du groupe des 3 enseignants qui ont défini son contenu pédagogique, divisé en quatre parties détaillant :
les problèmes environnementaux à l'échelle de l'écosystème,
les techniques de détection et de mesure des éléments traces dans différentes matrices,
les effets sur les êtres vivants,
la réglementation sur les éléments traces dans le milieu.
Cette option, d'une durée d'une semaine/an, rassemble 25 à 30 étudiants. Elle est dirigée par un Maître de Conférence de l'ENITA, M. Le Hénaff, et j'assure 9 heures de cours illustrées par une sortie d'une journée.
Lors de la mise en place du LMD à l'Université Bordeaux 1, une réflexion a été engagée entre les chercheurs de l'INRA, les enseignants de l'ENITAB et les enseignants des Universités Bordeaux 1 et Bordeaux 2. Il est apparu la nécessité de créer un enseignement en écologie, rassemblant le milieu terrestre et le milieu aquatique. Ainsi, un Master « Systèmes écologiques » a été créé et est reconnu aujourd'hui conjointement par l'Université Bordeaux 1 et l'ENITAB. Avec d'autres collègues, nous avons jugé important de donner aux étudiants désirant se spécialiser en écologie terrestre, les bases du fonctionnement des sols sous contrainte anthropique. Ainsi, j'ai pris la responsabilité avec un professeur de l'ENITA, E. Saur, d'un module optionnel de 1ère année de master dont j'assure la coordination entre les différents enseignants. Le contenu pédagogique de ce module vise à donner les bases en sciences du sol, sciences agronomiques et forestières et à faire comprendre les conséquences de l'usage anthropique des sols sur leur fonctionnement ou dysfonctionnement. Cette option rassemble une trentaine d'étudiants depuis 2 ans. J'enseigne ainsi la minéralogie et la biogéochimie des sols et participe aux enseignements de pédologie.
Dans le cadre de ce parcours de Master, j'ai également été sollicitée pour les enseignements de 2ème année du master recherche « Systèmes écologiques » et du master professionnel « Eau, Santé, Environnement ».
A partir de l'année 2005-2006, j'ai pris la charge d'un cours de 10h (Toxicologie environnementale) à l'Université Paris XI dans le cadre d'un nouveau Master Recherche en Chimie, Spécialité Radiochimie « Du nucléaire à l'environnement ».

DETAIL DES ENSEIGNEMENTS DISPENSES

Responsabilités d'enseignement :

Responsable du module optionnel « Sol et Gestion des écosystèmes terrestres » (6 ECTS) du Master 1ère année « Systèmes écologiques – Fonctionnement, dysfonctionnement, gestion et modélisation » de l'Université de Bordeaux 1, mutualisé avec l'ENITA de Bordeaux et mis en place dès l'année scolaire 2003-2004. Cette option rassemble chaque année de 30 à 35 étudiants.

Participation à l'enseignement supérieur

Université de Bordeaux 1
Master « Systèmes écologiques »
1ère année (depuis 2003) :
« Constituants des sols » : 3h de cours ;
« Contamination des sols » : 2h de cours ;
TP de découverte des sols dans le paysage : 8h
2ème année Recherche (depuis 2004)
«Spéciation des éléments en solution » TD : 3h

Université Bordeaux 2
DESS « Eau et Santé » (depuis 2003) :
ce DESS a été transformé en Master professionnel 2ème année en 2004 et est intégré dans le parcours du Master « Systèmes écologiques » de l'Université de Bordeaux 1.
« Eléments traces dans les sols : cycle naturel, contaminations et risques pour l'environnement » : 6 h de cours.

Université Paris XI, INSTN, ECP, ENSCP
Master en Sciences et Technologies, mention Chimie, Spécialité Radiochimie « du nucléaire à l'environnement » (depuis 2005)
« Toxicologie environnementale » : 10h de cours.

ENITA de Bordeaux
1ère année : Approfondissement « Détection des éléments traces » (cours optionnel) :
9h de cours, 8h de TP (sortie) (depuis 2001)
3ème année – option GIAF
« les éléments traces métalliques : décontamination, phytoremédiation, gestion agronomique des sols contaminés » : 3 heures de cours (depuis 2003)

Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy

1999-2001 : 3ème année « Valorisation de déchets : exemple des boues de STEP » : 6 h de conférence.

Formation professionnelle

ENITA de Bordeaux (2004)
« Impacts environnementaux de l'épandage des boues » : 3h

INSTN (2004 - 2006)
Cycle de formation en Toxicologie Humaine et Environnementale
« Concepts en écotoxicologie » : 1h30
« Devenir des métaux dans les biotopes : systèmes aquatiques continentaux »: 1h15
« Devenir des métaux dans les biotopes : systèmes sols/plantes »: 1h30

ADMINISTRATION DE LA RECHERCHE

COORDINATION DE PROJETS SCIENTIFIQUES

J'assure la coordination de 3 projets ou sous-projets scientifiques groupant plusieurs laboratoires autour de la thématique « transfert sol-plante des contaminants ».

PROGRAMME TOXICOLOGIE NUCLEAIRE ENVIRONNEMENTALE

Depuis 2004, j'assure avec M. Lebrun, professeur de l'Université de Montpellier, la coordination scientifique du projet TRANSPLAM (Transfert Sol-Plante d'éléments Métalliques) du programme inter-organismes Toxicologie Nucléaire Environnementale pour une durée de 3 ans. Ce projet regroupe 16 laboratoires, 65 chercheurs, 10 post-doctorants et 3 doctorants, les doctorants et post-doctorants étant financés par le programme. La coordination scientifique consiste en l'élaboration du projet intégré à partir de lettres d'intention individuelles de chaque laboratoire postulant, l'animation scientifique du projet (une réunion annuelle), la rédaction du rapport d'activité annuel et la présentation de ce rapport devant le comité de programme lors d'un séminaire annuel ainsi que l'interface administrative et scientifique entre les chercheurs et le comité de programme.

PROJET REGIONAL « SECURITE SANITAIRE DES ALIMENTS »

Suite à une demande régionale de structuration de la recherche autour des thématiques santé-environnement, différents laboratoires de l'INRA, du CNRS, des universités Bordeaux 1 et 2, de l'UPPA, de l'ENITA et des instituts techniques de la profession agricole se sont rassemblés autour d'une thématique « Sécurité sanitaire des aliments ». Deux thèmes sont apparus comme fédérateurs et ont été structurés autour de deux grands types de contaminants : les contaminants chimiques (organiques et métalliques) et les contaminants biologiques (mycotoxines). J'ai pris en charge l'animation du groupe « Contaminants métalliques » qui regroupe 4 unités de recherche, 2 cellules de transfert et une unité de service. Nous avons ainsi proposé en 2004 un grand programme de recherche, pour une durée de 2 ans, qui a été évalué positivement et soutenu financièrement par la région Aquitaine. La structuration entreprise a conduit à élargir la réflexion aux laboratoires présents en région Midi-Pyrénées. Deux programmes interrégionaux concernant une partie des laboratoires impliqués dans le projet ont d'ailleurs été proposés en 2005.
Mon activité d'animation consiste essentiellement à favoriser des collaborations entre laboratoires sous la forme de réponse commune à des appels d'offre, co-encadrement de thèse ou post-doctorat, répartition des tâches entre laboratoires et à assurer l'interface entre les laboratoires et les instituts techniques.

PROGRAMME ECODYN

En 2003, différents laboratoires se sont regroupés pour répondre à un appel d'offre ECODYN «Etude pluridisciplinaire des mécanismes de contamination des hydrosystèmes continentaux et des zones rivulaires par les métaux (Cd, Zn) » . Ce projet a été soutenu par le programme ECODYN et financé pour 3 ans. Il se compose de deux parties : une étude sur le comportement et l'effet des métaux dans le milieu aquatique et une étude du comportement et de l'effet des métaux dans le milieu terrestre. J'assure avec B. Dupré, Directeur de recherche CNRS au LMTG Toulouse, la coordination de cette partie du programme, A. Boudou et G. Blanc, professeurs de l'Université Bordeaux 1 assurant la coordination pour la partie aquatique. Ce projet associe des laboratoires de chimie analytique, de géologie de la surface, d'environnement, d'écotoxicologie, de biologie végétale. Notre travail de coordination consiste donc en une à deux réunions annuelles de bilan des travaux ainsi qu'un effort particulier de mise en commun de résultats ce qui implique un contact, au quotidien avec les laboratoires.

PARTICIPATION A DES PROJETS SCIENTIFIQUES

J'ai participé à d'autres projets de recherche :

- des conventions de recherche avec des entreprises : Anjou Recherche-Vivendi sur l'épandage de boues en parcelle forestière ou EDF sur la modélisation du transfert sol-eau-plante et UMICORE via le GIS ECOBAG pour l'évaluation du transfert sol-eau-plante dans un secteur contaminé en métaux et métalloïdes.
- des conventions de recherche avec des agences publiques notamment l'Ademe sur les arrières effets des épandages de boues en sols agricole ou sur les « Charges critiques » pour la partie « charges critiques en métaux »
- un programme de recherche piloté par l'INRA, l'AIP Agrede pour le projet d'épandage de boues sous forêts piloté par J.-M. Carnus.
- des programmes régionaux pluridisciplinaires et pluriorganismes, dont un financé par la région Nord-Pas de Calais, le PRC,
- un programme de recherche, EPANDAGRI, financé par plusieurs organismes et délégué à plusieurs équipes de l'INRA membres du réseau éléments traces sur l'évaluation de la contamination d'un secteur agricole historiquement contaminé par de l'irrigation avec des eaux usées non traitées.

J'ai également participé à des projets de recherche sélectionnés à partir de réponses à appels à projets émanants d'organismes de recherche ou des ministères de la Recherche ou de l'Environnement. Ainsi, j'ai participé au « Programme Nationale Sol et Erosion » piloté par A. Manceau du LGIT Grenoble, au programme PNETOX piloté par P. Hinsinger et à deux programmes ECCO – ECODYN, piloté par P. Hinsinger pour l'un et G. Blanc et A. Boudou pour l'autre.

Au niveau international, j'ai fait partie de deux actions COST :

- le COST 622 « Soil Resources of European Volcanic Systems» m'a permis de collaborer avec des collègues de l'Université de Naples ([28,29]),
- le COST 837 « Plant biotechnology for the removal of organic pollutants and toxic metals from wastewaters and contaminated sites", pour lequel j'ai participé à l'organisation d'un Workshop à Bordeaux en 2002 ("Risk assessment and sustainable land management using plants in trace-element-contaminated soils").

ACTIVITES D'ANIMATION ET D'EVALUATION DE LA RECHERCHE

Depuis 2002, j'exerce les fonctions d'animateur d'équipe. Cette équipe « Biogéochimie et transfert sol-plante des Eléments traces » (BIOGET) est composée actuellement de 3 chargés de recherche, 1 ingénieur de recherche, 2 techniciennes, un postdoctorant et 2 doctorants. Nous accueillons régulièrement des étudiants pour des stages de master ou d'école d'ingénieur.
A la création de l'UMR, j'ai été chargée par le département Environnement et Agronomie de l'INRA et en accord avec le futur directeur de l'UMR, Sylvain Pellerin, de rédiger un projet d'équipe centré sur la sécurité sanitaire des productions agricoles. Ce projet a été rédigé après discussions avec mes collègues de l'équipe et le futur directeur de l'UMR. Il a été validé par le département et lors des évaluations de l'Unité qui ont suivi. L'évolution des thématiques des chercheurs et l'arrivée d'un nouveau chercheur va nous conduire à rédiger un nouveau projet d'équipe pour le futur quadriennal.

Je suis également membre élu titulaire du Conseil Scientifique du Centre INRA de Bordeaux en tant que titulaire et membre élu titulaire du Conseil Scientifique du Département Environnement et Agronomie de l'INRA.
J'ai participé du groupe de travail « Prospective Géochimie à l'INRA » constitué dans le département Environnement et Agronomie afin de produire une synthèse et un rapport sur l'importance de la géochimie à l'INRA ainsi qu'au comité scientifique de l'Unité de Service de Recherche et d'Analyse Végétale et Environnementale visant à bâtir le projet scientifique de cette unité de service.

J'ai effectué des évaluations de projets de recherche concernant des réponses à appels d'offre des programmes ECODYN, GESSOL et PNETOX.

J'ai été lecteur pour différentes revues scientifiques (European Journal of Soil Science, Plant and Soil, Etudes et Gestion des Sols, Colloids and Surface A, Environmental Pollution, Chemosphere, Environmental Science and Technology, Plant Physiology Biochemistry, Journal of Food Composition and Analysis, Journal of Environmental Quality).

J'ai participé à des jurys de sélection professionnelle (Passage Agent Technique AGT - Adjoint Technique AJT) et des jury de recrutement d'AJT, d'Ingénieur de Recherche et de Maître de Conférence.

BIBLIOGRAPHIE CITÉE

Abd-Elfattah A, Wada K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science* (1981); 32.

Accomasso G M, Zelano V, Daniele P G, Gastaldi D, Ginepro M, Ostacoli G. A Study on the Reproducibility of Tessier Extractions in a Fluvial Sediment and a Comparison between Different Dissolution Procedures in a Reference Material. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (1993); 49: 1205-1212.

Adams M L, Zhao F J, McGrath S P, Nicholson F A, Chambers B J. Predicting cadmium Concentrations in Wheat and Barley Grain Using soil properties. *J. environ. Qual* (2004); 33: p 532-541.

Adhikari T, Rattan R K. Modelling zinc uptake by rice crop using a Barber-Cushman approach. *Plant Soil* (2000); 227: 235-242.

Ager F J, Ynsa M D, Dominguez-Solis J R, Lopez-Martin M C, Gotor C, Romero L C. Nuclear micro-probe analysis of Arabidopsis thaliana leaves. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* (2003); 210: 401-406.

Ahsan H, Chen Y, Parvez F, Zablotska L, Argos M, Hussain I, Momotaj H, Levy D, Cheng Z Q, Slavkovich V, van Geen A, Howe G R, Graziano J H. Arsenic exposure from drinking water and risk of premalignant skin lesions in Bangladesh: Baseline results from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study. *American Journal of Epidemiology* (2006); 163: 1138-1148.

Allison J D, Brown D S, Novo-Gradac K J 1990 MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental system. Environ. Res. Lab. USEPA, Athens, GA.

Allison J D, Perdue E M. Modeling metal-humic interactions with MINTEQA2. In: Senesi N and Miano T Ms. Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health, Elsevier Sceince, 1994, pp 927-942.

Anderson M A, Morel F M M. Copper sensitivity of Gonyaulax tamarensis. *Limnomogy and Oceanography* (1978); 23: 283-295.

Andersson A, Nilsson K O. Influence on the levels of heavy metals in soil and plant from sewage sludge used as fertilizer. *Swedish Journal of Agricultural Research* (1976); 6.

Antunes P M C, Berkelaar E J, Boyle D, Hale B A, Hendershot W, Voigt A. The biotic ligand model for plants and metals: Technical challenges for field application. *Environ. Tox. Chem.* (2006); 25: 875-882.

Baize D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, 1997, 408 pp.

Baker A J M, McGrath S, Reeves R D, Smith J A C. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology of a biologicalresource for phyoremediation of metal-polluted soils. In: Terry N and Banuelos G Ss. Phytoremediation, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI, 1998.

Barbante C, Schwikowski M, Doring T, Gaggeler H W, Schotterer U, Tobler L, Van De Velde K, Ferrari C, Cozzi G, Turetta A, Rosman K, Bolshov M, Capodaglio G, Cescon P, Boutron C. Historical record of European emissions of heavy metals to the atmosphere since the 1650s from Alpine snow/ice cores drilled near Monte Rosa. *Environmental Science & Technology* (2004); 38: 4085-4090.

Barber S.A. Soil nutrient bioavailability : a mechnanism approach, New-York, USA, 1995, 414 p pp.

Barcelo J, Poschenrieder C. Structural and ultrastructural changes in heavy metal exposed plants. In: Prasad M N Vs. Heavy Metal Stress in Plants, Springer, 2004, pp 223-248.

Benbrahim M, Denaix L, Carnus J-M, Timbal J, Chossat J-C, Scheifler R, Vaufleury A G d, Badot P-M, Tricot A, Lolive J. Effets environnementaux des épandages de boues de station d'épuration en plantation de pin maritime. In: Tercé Ms. Agricultureet épandages de déchets urbains et agro-industriels, 2003, pp 95-105.

Berkelaar E, Hale B. The relationship between root morphology and cadmium accumulation in seedlings of two durum wheat cultivars. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* (2000); 78: 381-387.
Berkelaar E, Hale B A. Accumulation of cadmium by durum wheat roots: bases for citrate-mediated exceptions to the free ion model. *Environ. Tox. Chem.* (2003); 22.
Bermond A. Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. In: ECRIN As. Spéciation des métaux dans les sols, Paris, 1999, pp 73-95.
Bindler R, Brännvall M-L, Renberg I, Emteryd O, Grip H. Natural Lead Concentrations in Pristine Boreal Forest Soils and Past Pollution Trends: A Reference for Critical Load Models. *Environ. Sci. Technol.* (1999); 33: 3362-3367.
Bingham F T. Bioavailability of Cd to food Crops in relation to heavy metal content of sludge-amended soil. *Environmental Health Perspectives* (1979); 28: p 39-43.
Bingham F T, Page A L, Mitchell G A, Strong J E. Effects of liming an acid soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni, and Zn on yield and Cd content of wheat grain. *J. Environ. Qual.* (1979); 8.
Bingham F T, Sposito G, Strong J E. The effect of sulfate on the availability of cadmium. *Soil Science* (1986); 141.
Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, Zakharova O, Gussman C, Kapulnik Y, Ensley B D, Raskin I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science & Technology* (1997); 31: 860-865.
Bochatay L, Persson P, Sjoberg S. Metal ion coordination at the water-manganite (gamma-MnOOH) interface I. An EXAFS study of cadmium(II). *Journal of Colloid and Interface Science* (2000); 229: 584-592.
Boutron C, Rosman K, Barbante C, Bolshov M, Adams F, Hong S M, Ferrari C. Anthropogenic lead in polar snow and ice archives. *Comptes Rendus Geoscience* (2004); 336: 847-867.
Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* (2004); 277: 1-18.
Brenes E, Pearson R W. Root responses of three gramineae species to soil acidity in an oxisol and an ultisol. *Soil Science* (1973); 116.
Briat J F, Lebrun M. Plant responses to metal toxicity. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Iii-Sciences De La Vie-Life Sciences* (1999); 322: 43-54.
Brune A, Urbach W, Dietz K J. Compartmentation and Transport of Zinc in Barley Primary Leaves as Basic Mechanisms Involved in Zinc Tolerance. *Plant Cell and Environment* (1994); 17: 153-162.
Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach. Ellis Horwood: Chichester, 1988.
Campbell P G C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free ion activity model in speciation and bioavailability. In: Tessier A and Turner D Rs. Aquatic Systems, John Wiley and Sons, New-York, 1995, pp 45-102.
Cataldo D A, McFadden K M, Garland T R, Wildung R E. Organic constituents and complexation of nickel (II), iron (III), cadmium (II), and plutonium (IV) in soybean xylem exudates. *Plant Physiol.* (1988); 86.
Chaignon V 2001 Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées - Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. *In* Géosciences de l'Environnement. Université d'Aix-Marseille III.
Chan D Y, Hale B A. Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as sources of variation. *Journal of Experimental Botany* (2004); 55: 2571-2579.
Chang A C, Hyun H N, Page A L. Cadmium uptake for Swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: Plateau or time bomb? *J. Environ. Qual.* (1997); 26: 11-19.
Charlet L, Polya D A. Arsenic in shallow, reducing groundwaters in southern Asia: An environmental health disaster. *Elements* (2006); 2: 91-96.

Chaudri A M, Zhao F J, McGrath S P, Crosland A R. The cadmium content of british wheat grain. *J. Environ. Qual.* (1995); 24: 850-855.
Cheng T, Allen H E. Prediction of uptake of copper from solution by lettuce (Lactuca sativa romance). *Environ. Tox. Chem.* (2001); 20: 2544-2551.
Chenu C, Plante A F. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organo-mineral complex'. *Europ. J. Soil Sci.* (2006); 57: 596-607.
Choi Y E, Harada E, Wada M, Tsuboi H, Morita Y, Kusano T, Sano H. Detoxification of cadmium in tobacco plants: formation and active excretion of crystals containing cadmium and calcium through trichomes. *Planta* (2001); 213: 45-50.
Christensen J B, Botma J J, Christensen T H. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Wat. Res.* (1999); 33: 3231-3238.
Christensen J B, Christensen T H. Complexation of Cd, Ni,and Zn by DOC in polluted groundwater: A comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Environmental Science & Technology* (1999); 33: 3857-3863.
Ciffroy P, Siclet F, Damois C, Luck M, Duboudin C. A dynamic model for assessing radiological consequences of routine releases in the Loire river: Parameterisation and uncertainty/sensitivity analysis. *Journal of Environmental Radioactivity* (2005); 83: 9-48.
Citeau L, Lamy I, van Oort F, Elsass F. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* (2003); 217: 11-19.
Citeau L, Lamy I, Van Oort F, Elsass F. Role of colloids in the metal mobilisation in soils : A field study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* (2002); 66: A142-A142.
Claassen N. B S A. Simulation model for nutrient uptake from soil by a growing plant root system. *Agronomy Journal* (1976); 68: 961-964.
Clark C J, McBride M B. Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on allophane and imogolite. *Clays Clay Min.* (1984); 32: 300-310.
Cohen C K, Fox T C, Garvin D F, Kochian L V. The role of iron-deficiency stress responses in stimulating heavy-metal transport in plants. *Plant Physiol.* (1998); 116: 1063-1072.
Cooperband L R, Logan T J. Measuring in-Situ Changes in Labile Soil-Phosphorus with Anion-Exchange Membranes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1994); 58: 105-114.
Costa G, Morel J L. Efficiency of H+-ATPase activity on cadmium uptake by four cultivars of lettuce. *J. Plant Nutr.* (1994); 14: 627-637.
Coullery P 1997 Comportement de métaux lourds en agrosystèmes tempérés à faible taux de pollution. pp 138. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
Crew H M, Davies B E. Heavy metal uptake from contaminated soils by six varieties of lettuce (Lactuca sativa L.). *J. agric. Sci., Camb.* (1985); 105: 591-595.
Curie C, Panaviene Z, Loulergue C, Dellaporta S L, Briat J F, Walker E L. Maize yellow stripe1 encodes a membrane protein directly involved in Fe(III) uptake. *Nature* (2001); 409: 346-349.
Cushman J.H. Nutrient transport inside and outside the root rhizosphere : theory. *Soil Science American Journal* (1982); 46: 704-709.
Dahmani-Muller H 2000 Phytoréhabilitation des sols pollués par des éléments métalliques: facteurs et mécanismes de prélèvement dans les sols et d'accumulation par des espèces métallophytes. pp 151. ENGREF.
Davison W, Zhang H. In-Situ Speciation Measurements of Trace Components in Natural-Waters Using Thin-Film Gels. *Nature* (1994); 367: 546-548.
De Pieri L A, Buckley W T, Kowalenko C G. Cadmium and lead concentrations of commercially grown vegetables and soils in the Lower Fraser Valley of British Columbia. *Can. J. Soil Sci.* (1997); 77: 51-57.

De Pieri L A, .Buckley W T, Kowalenko C G. Micronutrient concentrations of commercially grown vegetables and of soils in the Lower FraserValley of Bristish Columbia. *Can. J. Soil Sci.* (1996); 76: 173-182.
de Willigen P, van Noordwijk M. Roots, Plant Production and Nutrient Use Efficiency, Wageningen, 1987.
Decloître F. La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure, en France. *Cah. Nutr. Diét.* (1998); 33: 167-175.
Degryse F, Smolders E, Merckx R. Labile Cd complexes increase Cd availability to plants. *Environmental Science & Technology* (2006); 40: 830-836.
Djafer M, Lamy I, Tercé M. Interaction of metallic cationswith the hydrous goethite (*a*-FeOOH) surface. *Progress in Colloid and Polymer Science* (1989); 79: 150-154.
Duchaufour P. Pedology: soil, vegetation, environment. Pedologie: sol, vegetation, environnement., 1991.
Durrieu G, Maury-Brachet R, Boudou A. Goldmining and mercury contamination of the piscivorous fish, Hoplias aimara in French Guiana (Amazon basin). *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2005); 60: 315-323.
Dyer J A, Trivedi P, Scrivner N C, Sparks D L. Lead sorption onto ferrihydrite. 2. Surface complexation modeling. *Environmental Science & Technology* (2003); 37: 915-922.
Dyer J A, Trivedi P, Scrivner N C, Sparks D L. Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science* (2004); 270: 56-65.
Dzombak D A, Fish W, Morel F M M. Metal-Humate Interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution models. *Environmental Science & Technology* (1986); 20: 669-675.
Ebbs S D, Kochian L V. Toxicity of zinc and copper to Brassica species: Implications for phytoremediation. *J. Environ. Qual.* (1997); 26: 776-781.
Epstein A L, Gussman C D, Blaylock M J, Yermiyahu U, Huang J W, Kapulnik Y, Orser C S. EDTA and Pb-EDTA accumulation in *Brassica juncea* grown in Pb-amended soil. *Plant Soil* (1999); 208: 87-94.
Erel Y, Veron A, Halicz L. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1997); 61: 4495-4505.
Ernstberger H, Davison W, Zhang H, Tye A, Young S. Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS. *Environmental Science & Technology* (2002); 36: 349-354.
Farmer V C. Possible roles of a mobile hydroxyaluminium orthosilicate complex (proto-imogolite) and other hydroxyaluminium and hydroxy-iron species in podzolization. Migrations organo-minerales dans les sols temperes, 1981.
Farmer V C, Fraser A R. Chemical and colloidal stability of sols in the Al2O3-Fe2O3-SiO2-H2O system: their role in podzolization. *Journal of Soil Science* (1982); 33.
Florijn P J, Nelemans J A, VAN Beusichem M L. Cadmium uptake by lettuce varieties. *Netherlands Journal of Agricultural Science* (1991); 39: 103-114.
Florijn P J, Vanbeusichem M L. Uptake and Distribution of Cadmium in Maize Inbred Lines. *Plant Soil* (1993); 150: 25-32.
Forbes E A, Posner A M, Quirk J P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. *Journal of Soil Science* (1976); 27: 154-166.
Frery N, Maury-Brachet R, Maillot E, Deheeger M, de Merona B, Boudou A. Gold-mining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in French Guiana: Key role of fish in dietary uptake. *Environmental Health Perspectives* (2001); 109: 449-456.
Gabrielli P, Barbante C, Boutron C, Cozzi G, Gaspari V, Planchon F, Ferrari C, Turetta C, Hong S M, Cescon P. Variations in atmospheric trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles. *Atmospheric Environment* (2005); 39: 6420-6429.
Gasser U G, Juchler S J, Sticher H. Chemistry and speciation of soil water from serpentinic soils: importance of colloids in the transport of Cr, Fe, Mg and Ni. *Soil Science* (1994); 158: 314-322.

Ge Y, MacDonald D, Sauve S, Hendershot W. Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by WinHumicV and NICA-Donnan model. *Environmental Modelling & Software* (2005); 20: 353-359.
Ginocchio R, Rodriguez P H, Badilla-Ohlbaum R, Allen H E, Lagos G. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2002); 21: p 1736-1744.
Girling C A, Peterson P J. The significance of the cadmium species in uptake and metabolism of cadmium in crop plants. *J. Plant Nutr.* (1981); 3.
Gray C W, McLarren R C, Roberts A H C, Condron L M. Cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. *Aust. J. Soil Res.* (1999); 37: 461-477.
Greger M. Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. In: Prasad M N Vs. Heavy Metal Stress in Plants, Springer, 2004, pp 462.
Grill E, Gekeler W, Winnacker E L, Zenk M H. Homo-phyochelatins are heavy metal bonding peptides of homo-glutathione containing fabales. *FEBS Lett.* (1986); 205: 47-50.
Grill E, Winnacker E L, Zenk M H. Phytochelatins, a class of heavy-metal-binding peptides from plants, are functionally analogous to metallothioneins. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1987); 84.
Grill E, Winnacker E L, Zenk M H. Phytochelatins: the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants. *Science, USA* (1985); 230.
Grolimund D, Borkovec M, Barmettler K, Sticher H. Colloid-Facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study. *Environ. Sci. Technol.* (1996); 30: 3118-3123.
Grolimund D, Sticher H, Barmettler K, Elimelech M, Borkovec M, Kretzchmar R. Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns. *Environ. Sci. Technol.* (1998); 32: 3562-3569.
Gross J, Stein R J, Fett-Neto A G, Fett J P. Iron homeostasis related genes in rice. *Genetics and Molecular Biology* (2003); 26: 477-497.
Gupta S K, Aten C. Comparaison and evalution of extraction media and their suitability in asimple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *International journal of environmental analytical chemistry* (1993); 51: 25-46.
Gustafsson J P. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* (2001); 244: 102-112.
Haghiri F. Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc and soil temperature. *J. Environ. Qual.* (1974); 3.
Hansmann W, Koppel V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology* (2000); 171: 123-144.
Harada M. Minamata Disease - Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental-Pollution. *Critical Reviews in Toxicology* (1995); 25: 1-24.
Hargé J C 1997 Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Université de Grenoble 1,.
Harmsen J, Rulkens W, Eijsackers H. Bioavailability: concept for understanding or tool for predicting? *Land Ccontamination and Reclamation* (2005); 13: 161-171.
Harper M P, Davison W, Tych W. DIFS - a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. *Environmental Modelling & Software* (2000); 15: 55-66.
Harper M P, Davison W, Zhang H, Tych W. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1998); 62: 2757-2770.
Hart J J, Norvell W A, Welch R M, Sullivan L A, Kochian L. Characterisation of Zinc Uptake, Binding, and Translocation in Intact Seedlings of Bread anf Durum Wheat Cultivars. *Plant Physiol.* (1998); 118: 219-226.
Helyar K R. Effects of aluminium and manganese toxicities on legume growth. Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils., 1978.

Herren T, Feller U. Transfer of Zinc from Xylem to Phloem in the Peduncle of Wheat. *J. Plant Nutr.* (1994); 17: 1587-1598.
Hinsinger P. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. Advances in Agronomy, Vol 64, 1998, pp 225-265.
Hinsinger P, Plassard C, Jaillard B. Rhizosphere: A new frontier for soil biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* (2006); 88: 210-213.
Hinsinger P, Plassard C, Tang C X, Jaillard B. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant Soil* (2003); 248: 43-59.
Ho M D, Evans G J. Operational speciation of cadmium, copper, lead and zinc in the NIST standard reference materials 2710 and 2711 (Montana soil) by the BCR sequential extraction procedure and flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Communications* (1997); 34: 363-364.
Holm P E, Christensen T H, Tjell J C, McGrath S P. Speciation of Cadmium and Zinc with Application to Soil Solutions. *J. Environ. Qual.* (1995); 24: 183-190.
Hooda P S, Zhang H, Davison W, Edwards A C. Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): soil moisture effects on its performance in soils. *Europ. J. Soil Sci.* (1999); 50: 285-294.
Hough R L, Tye A M, Crout N M J, McGrath S P, Zhang H, Young S D. Evaluating a 'Free Ion Activity Model' applied to metal uptake by Lolium perenne L. grown in contaminated soils. *Plant Soil* (2005); 270: 1-12.
Hovmand M F, Tjell J C, Mosbaek H. Plant uptake of airborne cadmium. *Environmental Pollution, A* (1983); 30.
Ildefonse P, F. J, G. M, G. C, M. B, M. B, C. D, P. C, P. P, G.E. B, T. T, J. O. Approche intégrée de la spéciation des métaux dans les sols. In: ECRIN As. Spéciation des métaux dans les sols, Paris, 1999, pp 179-213.
Inaba T, Kobayashi E, Suwazono Y, Uetani M, Oishi M, Nakagawa H, Nogawa K. Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease. *Toxicology Letters* (2005); 159: 192-201.
Jansson G, Öborn I. Cadmium content of Swedish Carrots and the influence of soil factors. *Acta Agriculturae Scandinavica Sect. B Soil and Plant Sci.* (2000); 50: 49-56.
Jarvis S C, Jones L H P, Hopper M J. Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots. *Plant Soil* (1976); 44.
Jinadasa K B P N, Milham P J, Hawkins C A, Cornish P S, Williams P A, Kaldor C J, Conroy J P. Survey of Cadmium levels in vegetables and soils of Great Sydney, Australia. *J. Environ. Qual.* (1997); 26: 924-933.
John M K. Varietal response to lead by lettuce. *Water, Air, and Soil Pollution* (1977); 8.
John M K, Laerhoven C J V. Differential effects of cadmium on lettuce varieties. *Environmental Pollution* (1976); 10.
John M K, van Laerhoven C J, Chuah H H. Factors affecting plant uptake and phytotoxicity of cadmium added to soils. *Environmental Science & Technology* (1972); 6: 1005-1006.
Juillot F 1998 Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur uneanomalie géochimique naturelle en plomb. Université de Paris 6.
Juillot F, Morin G, Ildefonse P, Trainor T P, Benedetti M, Galoisy L, Calas G, Brown G E. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist* (2003); 88: 509-526.
Jung J, Logan T J. Effects of Sewage-Sludge Cadmium Concentration on Chemical Extractability and Plant Uptake. *J. Environ. Qual.* (1992); 21: 73-81.
Juste C, Chassin P, Gomez A, Linères M, Mocquot B, Feix I, Wiart J. Les microéléments métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Ademe, 1995, 209 pp.

Juste C, Mench M. Long-Term Application of Sewage Sludge and Its Effects on Metal Uptake by Crops. In: Adriano D Cs. Biogeochemistry of Trace Metals, Lewis Publishers, Boca Raton, 1992, pp 159-193.
Kalis E J J, Weng L P, Dousma F, Temminghoff E J M, Van Riemsdijk W H. Measuring free metal ion concentrations in situ in natural waters using the Donnan Membrane Technique. *Environmental Science & Technology* (2006); 40: 955-961.
Kaplan D I, Adriano D C, Bertsch P M, Miller W P. Soil-Borne Colloids As Influenced by Water Flow and Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* (1993); 27: 1193-1200.
Karthikeyan K G, Elliott H A. Surface complexation modeling of copper sorption by hydrous oxides of iron and aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science* (1999); 220: 88-95.
Kasuya M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. *Water Science and Technology* (2000); 42: 147-154.
Keller C. Some microscopic mineral particles of biological origin in soil solutions. *Europ. J. Soil Sci.* (1997); 48: 193-199.
Keller C, Domergue F-L. Soluble and particulate transfer of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a Podzol. *Geoderma* (1996); 71: 263-274.
Kinniburgh D, Milne C J, Benedetti M F, Pinheiro J P, Filius J, Koopal L K, Riemsdijk W H v. Metal Ion Binding by Humic Acid: Apllication of the NICA-Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.* (1996); 30: 1687-1698.
Kinniburgh D, Riemsdijk W H v, Koopal L K, Borkovec M, Benedetti M F, Avena M J. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* (1999a); 151: 147-166.
Kinniburgh D G, van Riemsdijk W H, Koopal L K, Borkovec M, Benedetti M F, Avena M J. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* (1999b); 151: 147-166.
Klaminder J, Renberg I, Bindler R, Emteryd O. Isotopic trends and background fluxes of atmospheric lead in northern Europe: Analyses of three ombrotrophic bogs from south Sweden. *Global Biogeochemical Cycles* (2003); 17.
Klapheck S, Fliegner W, Zimmer I. Hydroxymethyl-Phytochelatins (Gamma-Glutamylcysteine)(N)-Serine Are Metal-Induced Peptides of the Poaceae. *Plant Physiol.* (1994); 104: 1325-1332.
Kramer U, CotterHowells J D, Charnock J M, Baker A J M, Smith J A C. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature* (1996); 379: 635-638.
Kramer U, Grime G W, Smith J A C, Hawes C R, Baker A J M. Micro-PIXE as a technique for studying nickel localization in leaves of the hyperaccumulator plant Alyssum lesbiacum. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* (1997); 130: 346-350.
Kuboi T, Noguchi A, Yazaki J. Family-dependent cadmium accumulation characteristics in higher plants. *Plant Soil* (1986); 92: 405-415.
Kupper H, Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, McGrath S P. Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators Alyssum lesbiacum, Alyssum bertolonii and Thlaspi goesingense. *Journal of Experimental Botany* (2001); 52: 2291-2300.
Lagerwerff J V. Uptake of cadmium, lead, and zinc by radish from soil and air. *Soil Science* (1971); 111: 129-133.
Lagriffoul A, Mocquot B, Mench M, Vangronsveld J. Cadmium toxicity effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and activities of stress related enzymes in young maize plants (Zea mays L.). *Plant Soil* (1998); 200: 241-250.
Lasat M M, Baker A J M, Kochian L. Physiological Characterization of Root Zn 2+ Absorption and Translocation to Shoots in Zn Hyperaccumulator and Nonaccumulator Species of Thlaspi. *Plant Physiol.* (1996); 112: 1715-1722.
Leblanc J C, Verger P, Guérin T, Volatier J L 2004 Etude de l'alimentation totale française : mycotoxines, minéraux et éléments traces. pp 72. INRA.

Lebourg A 1996 Etude de l'extraction des méraux en vue de la détermination de laur biodiponibilité. *In* Sciences. pp 154. Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille.
Lebourg A, Sterckeman T, Ciesielski H, Proix N. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *J. Environ. Qual.* (1998); 27: 584-590.
Lehto N J, Davison W, Zhang H, Tych W. An evaluation of DGT performance using a dynamic numerical model. *Environmental Science & Technology* (2006a); 40: 6368-6376.
Lehto N J, Davison W, Zhang H, Tych W. Theoretical comparison of how soil processes affect uptake of metals by diffusive gradients in thinfilms and plants. *J. Environ. Qual.* (2006b); 35: 1903-1913.
Leleyter L, Probst J L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (1999); 73: 109-128.
Li Y M, Chaney R L, Schneiter A A, Miller J F, Elias E M, Hammond J J. Screening for low grain cadmium phenotypes in sunflower, durum wheat and flax. *Euphytica* (1997); 94: 23-30.
Lobinski R, Potin-Gautier M. Metals and biomolecules - bioinorganic analytical chemistry. *Analusis* (1998); 26: M21-M24.
Lofts S, Spurgeon D J, Svendsen C, Tipping E. Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd, and Ph: A method based on free ion concentrations. *Environmental Science & Technology* (2004); 38: 3623-3631.
Lorentz S E, Hamon R E, Holm P E, Domingues H C, Sequeira E M, Christensen T H, McGrath S P. Cadmium and Zinc in plants and soil solutions from contaminated soils. *Plant Soil* (1997); 189: 21-31.
Lozano-Rodriguez E, Hernandez L E, Bonay P, CarpenaRuiz R O. Distribution of cadmium in shoot and root tissues of maize and pea plants: Physiological disturbances. *Journal of Experimental Botany* (1997); 48: 123-128.
Lu Y F, Allen H E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM) - link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Wat. Res.* (2002); 36: 5083-5101.
Lumsdon D G, Farmer V C. Solubility characteristics of proto-imogolite sols: how silicic acid can de-toxify aluminium solutions. *Europ. J. Soil Sci.* (1995); 46.
Ma H Z, Kim S D, Cha D K, Allen H E. Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to Ceriodaphnia dubia. *Environ. Tox. Chem.* (1999); 18: 828-837.
Mahler R J, Bingham F T, Page A L. Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: effect on yield and cadmium uptake by lettuce and chard. *J. Environ. Qual.* (1978); 7: 274-281.
Manceau A, Lanson B, Schlegel M L, Hargé J-C, Musso M, Eybert-Bérard L, Hazemann J-L, Chateigner D, Lamble G M. Quantitative Zn Speciation in Smelter-Contaminated Soils by EXAFS Spectroscopy. *American Journal of Science* (2000); 300: 289-343.
Maneux E, Grousset F E, Buat-Ménard P, Lavaux G, Rimmelin P, Lapaquellerie Y. Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: The Arcachon lagoon (France). *Water, Air and Soil Pollut.* (1999); 114: 95-120.
Mavrocordatos D, Perret D. Non-artifacted specimen preparation for transmission electron microscopy of submicrons soil particles. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* (1995); 26: 2593-2602.
McBride M, Blasiak J J. Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1979); 43: 866-870.
McBride M, Sauve S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Europ. J. Soil Sci.* (1997a); 48: 337-346.
McBride M, Sauvé S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Europ. J. Soil Sci.* (1997b); 48: 337-346.

McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. *Soil Science* (2002a); 167: p 62-67.
McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. *Soil Science* (2002b); 167: 62-67.
McBride M B. Cupric ion activity in peat soil as a toxicity indicator for maize. *J. Environ. Qual.* (2001); 30: 78-84.
McBride M B. Retention of Cu2+, Ca2+, Mg2+, and Mn2+ by amorphous alumina. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1978); 42.
McBride M B. Toxic Metal Accumulation from Agricultural Use of Sludge - Are Usepa Regulations Protective. *J. Environ. Qual.* (1995); 24: 5-18.
McLaughlin M J, Andrew S J, Smart M K, Smolders E. Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: I. Effects of complexation and calcium competition in nutrient solutions. *Plant Soil* (1998a); 202: 211-216.
McLaughlin M J, Lambrechts R M, Smolders E, Smart M K. Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: II. Effects due to sulfate addition to soil. *Plant Soil* (1998b); 202: 217-222.
McLaughlin M J, Palmer L T, Tiller K G, Beech T A, Smart M K. Increased Soil-Salinity Causes Elevated Cadmium Concentrations in Field-Grown Potato-Tubers. *J. Environ. Qual.* (1994a); 23: 1013-1018.
McLaughlin M J, Tiller K G, Smart M K. Speciation of cadmium in soil solutions of saline/sodic soils and relationship with cadmium concentrations in potato tubers (Solanum tuberosum L). *Aust. J. Soil Res.* (1997); 35: 183-198.
McLaughlin M J, Williams C M J, McKay A, Kirkham R, Gunton J, Jackson K J, Thompson R, Dowling B, Partington D, Smart M K, Tiller K G. Effect of cultivar on uptake of acdmium by potato tubers. *Australian Journal of Agriculture Research* (1994b); 45: 1483-1495.
McLaughlin M J, Williams C M J, McKay A, Kirkham R, Gunton J, Jackson K J, Thompson R, Dowling B, Partington D, Smart M K, Tiller K G. Effect of cultivar on uptake of cadmium by potato tubers. *Australian Journal of Agriculture Research* (1994c); 45: 1483-1495.
McNear D H, Peltier E, Everhart J, Chaney R L, Sutton S, Newville M, Rivers M, Sparks D L. Application of quantitative fluorescence and absorption-edge computed microtomography to image metal compartmentalization in Alyssum murale. *Environmental Science & Technology* (2005); 39: 2210-2218.
Meijboom F W, Noordwijk M v 1991 Rhizon soil solution samplers as artificial roots. *In* Root Ecology and its practical application 3rd ISSR Symposium, Wien, Austria, 1991. Eds Kutschera L and al. pp 793-795.
Meuwly P, Thibault P, Schwan A L, Rauser W E. 3 Families of Thiol Peptides Are Induced by Cadmium in Maize. *Plant Journal* (1995); 7: 391-400.
Milne C J, Kinniburgh D G, Tipping E. Generic NICA-Donnan model parameters far proton binding by humic substances. *Environmental Science & Technology* (2001); 35: 2049-2059.
Miquel G 2001 Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. pp 365. Sénat.
Mitchell G A, Bingham F T, Page A L. Yield and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel, and zinc. *Journal of Enviromental Quality* (1978); 7: 165-171.
Monna F, Lancelot J, Croudace I W, Cundy A B, Lewis J T. Ph isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology* (1997); 31: 2277-2286.
Mullins G L, Sommers L E, Barber S A. Modeling the plant uptake of cadmium and zinc from soils treated with sewage sludge. *Soil Science American Journal* (1986); 50: 1245-1250.

Nan, Zhongren, Li J, Zhang J, Cheng G. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under field conditions. *The Science of the Total Environment* (2002); 285: p 187-195.
Nawrot T, Plusquin M, Hogervorst J, Roels H A, Celis H, Thijs L, Vangronsveld J, Van Hecke E, Staessen J A. Environmental exposure to cadmium and risk of cancer: a prospective population-based study. *Lancet Oncology* (2006); 7: 119-126.
Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, Carlton-Smith C, Chambers B J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment* (2003); 311: 205-219.
Nirel P M V, Morel F M M. Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.* (1990); 24: 1055-1056.
Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques. *J. Environ. Qual.* (2005); 34: 496-507.
Nriagu J, Becker C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories - Reply. *Science of the Total Environment* (2004); 327: 331-333.
Nriagu J O. A global asessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* (1989); 338: 47-49.
Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* (1988); 333: 134-139.
Oborn I, Jansson G, Johnson L. A filed study on the influence of soil pH on trace element levels in spring wheat (*Triticum aestivum*), potatoes (*Solanum tuberosum*) and carrots (*Daucus carota*). *Water, Air and Soil Pollut.* (1995); 85: 835-840.
Ogawa T, Kobayashi E, Okubo Y, Suwazono Y, Kido T, Nogawa K. Relationship among prevalence of patients with Itai-itai disease, prevalence of abnormal urinary findings, and cadmium concentrations in rice of individual hamlets in the Jinzu River basin, Toyama prefecture of Japan. *International Journal of Environmental Health Research* (2004); 14: 243-252.
Ouzounidou G, Ciamporova M, Moustakas M, Karataglis S. Responses of Maize (Zea-Mays L) Plants to Copper Stress .1. Growth, Mineral-Content and Ultrastructure of Roots. *Environmental and Experimental Botany* (1995); 35: 167-176.
Ouzounidou G, Moustakas M, Eleftheriou E P. Physiological and ultrastructural effects of cadmium on wheat (Triticum aestivum L) leaves. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (1997); 32: 154-160.
Page A L, Bingham F T, Nelson C. Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by cadmium solution concentration. *Journal of Enviromental Quality* (1972); 1: 288-291.
Paquin P R, Gorsuch J W, Apte S, Batley G E, Bowles K C, Campbell P G C, Delos C G, Di Toro D M, Dwyer R L, Galvez F, Gensemer R W, Goss G G, Hogstrand C, Janssen C R, McGeer J C, Naddy R B, Playle R C, Santore R C, Schneider U, Stubblefield W A, Wood C M, Wu K B. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology* (2002); 133: 3-35.
Parker D R, Pedler J F. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant Soil* (1997); 196: 223-228.
Parker D R, Pedler J F, Ahnstrom Z A, Resketo M. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal toxicity towards higher plants: experimental evidence with copper and zinc. *Environ. Tox. Chem.* (2001); 20: 899-906.
Pearson J N, Rengel Z. Uptake and Distribution of Zn-65 and Mn-54 in Wheat Grown at Sufficient and Deficient Levels of Zn and Mn .1. During Vegetative Growth. *Journal of Experimental Botany* (1995a); 46: 833-839.
Pearson J N, Rengel Z. Uptake and Distribution of Zn-65 and Mn-54 in Wheat Grown at Sufficient and Deficient Levels of Zn and Mn .2. During Grain Development. *Journal of Experimental Botany* (1995b); 46: 841-845.
Pearson J N, Rengel Z, Jenner C F, Graham R D. Transport of zinc and manganese to developing wheat grains. *Physiologia Plantarum* (1995); 95: 449-455.

Peijnenburg W, Baerselman R, de Groot A, Jager T, Leenders D, Posthuma L, Van Veen R. Quantification of metal bioavailability for lettuce (Lactuca sativa L.) in field soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (2000); 39: 420-430.
Peijnenburg W J G, Posthuma L, Eijsackers H J P, Allen H E. A conceptuel framework for implementation of Bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (1997); 37: 163-172.
Perdue E M. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization. Acidic Functional Groups of Humic Substances, John Wiley and Sons, New York NY., 1985, pp 493-526.
Pich A, Scholz G. Translocation of copper and other micronutrients in tomato plants (Lycopersicon esculentum Mill): Nicotianamine-stimulated copper transport in the xylem. *Journal of Experimental Botany* (1996); 47: 41-47.
Pichard A, Bisson M, R. D, Houeix N, Hulot C, Lacroix G, Lefevre J P, Leveque S, Magaud H, Morin A, Pepin G 2005 Cadmium et ses dérivés. *In* Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. pp 60, INERIS.
Plénet D, Tauzin J, Linères M, Morel C, Schneider A, Gomez A, Pellerin S, Chassin P 1999 Bilans géochimiques des éléments minéraux majeurs et des éléments métalliques dans les cultures de maïs. Impact d'apports de boues de station d'épuration sur les transferts d'éléménts vers les grains et l'eau de drainage. pp 36. Unité d'Agronomie INRA Aquitaine.
Ramos I, Esteban E, Lucena J J, Garate A. Cadmium uptake and subcellular distribution in plants of Lactuca sp Cd-Mn interaction. *Plant Science* (2002); 162: 761-767.
Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V, Collins C R. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* (1999); 63: 2971-2987.
Renberg I, Brannvall M L, Bindler R, Emteryd O. Stable lead isotopes and lake sediments - a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Science of the Total Environment* (2002); 292: 45-54.
Renberg I, Persson M W, Emteryd O. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature* (1994); 368: 323-326.
Rengel Z. Mechanistic Simulation-Models of Nutrient-Uptake - a Review. *Plant Soil* (1993); 152: 161-173.
Robert M. Le sol, une interface dans l'environnement: les grands types de pollution mettant en cause le sol. *Sciences* (1995); 95: 23-29.
Romero-Puertas M C, Palma J M, Gomez M, Del Rio L A, Sandalio L M. Cadmium causes the oxidative modification of proteins in pea plants. *Plant Cell and Environment* (2002); 25: 677-686.
Römkens P, Hoenderboom G, Dolfing J. Copper Solution Geochemistry in Arable Soils: Field Observations and Model Application. *J. Environ. Qual.* (1999); 28: 776-783.
Römkens P F A M, Salomons W. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: Consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science* (1998); 163: 859-871.
Roy S, Negrel P. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Science of the Total Environment* (2001); 277: 225-239.
Roy S B, Dzombak D A. Chemical Factors Influencing Colloid-facilitated Transport of Contaminants in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* (1997); 31: 656-664.
Sadana U S, Bijay S. Effect of cadmium-zinc interaction on yield and cadmium and zinc content of maize (Zea mays L.). *Current Science* (1989); 58.
Salt D E, Blaylock M, Kumar N P B A, Dushenkov V, Ensley B D, Chet I, Raskin I. Phytoremediation : A Novel Strategy for the Removel of Toxic Metals from the Environment Using Plants. *Biotechnology* (1995); 13: 468-474.
Salt D E, Prince R C, Baker A J, Raskin I, Pickering I J. Zinc ligands in the Metal Hyperaccumulator Thlaspi caerulescens As Determined Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* (1999); 33: 713-717.

Santa-Maria G E, Cogliatti D H. The regulation of zinc uptake in wheat plants. *Plant Science* (1998); 137: 1-12.
Santamaria-Fernandez R, Moreda-Pineiro A, Hill S J. Optimization of a multielement sequential extraction method employing an experimental design approach for metal partitioning in soils and sediments. *Journal of Environmental Monitoring* (2002); 4: 330-336.
Sappin-Didier V, Brayette S, Jadé C, Baize D, Masson P, Mench M. Phytodisponibilité du cadmium pour le blé. Rôle des paramètres pédologiques et agronomiques. In: Baize D and Tercé Ms. Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales, INRA Editions, 2002, pp 565.
Sarret G, Saumitou-Laprade P, Bert V, Proux O, Hazemann J L, Traverse A S, Marcus M A, Manceau A. Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator Arabidopsis halleri. *Plant Physiol.* (2002); 130: 1815-1826.
Sarret G, Vangronsveld J, Manceau A, Musso M, d'Haen J, Menthonnex J-j, Hazemann J-L. Accumulation Forms of Zn and Pb in Phaseolus vulgaris in the Presence and Absence of EDTA. *Environ. Sci. Technol.* (2001); 35: 2854-2859.
Sauvé S, Dumestre A, McBride M, Hendershot W. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb2+ and Cu2+. *Environ. Tox. Chem.* (1998); 17: 1481-1489.
Sauvé S, Hendershot W, Allen H. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH and total metal burden. *Environ. Sci. Technol.* (2000); 34: 1125-1131.
Sauvé S, Manna S, Turmel M C, Roy A G, Courchesne F. Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the organic horizons of a forest soil. *Environmental Science & Technology* (2003); 37: 5191-5196.
Sauve S, Martinez C E, McBride M, Hendershot W. Adsorption of free lead (Pb2+) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (2000); 64: 595-599.
Sauvé S, McBride M, Norvell W A, Hendershot W H. Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter. *Water, Air and Soil Pollut.* (1997); 100: 133-149.
Scally S, Davison W, Zhang H. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta* (2006); 558: 222-229.
Scally S, Davison W, Zhang H. In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in solution using DGT. *Environmental Science & Technology* (2003); 37: 1379-1384.
Schneider A. Adaptation of the ion exchange method for the determination of the free ionic fraction of cadmium in solution. *J. Environ. Qual.* (2006); 35: 394-401.
Schutzendubel A, Schwanz P, Teichmann T, Gross K, Langenfeld-Heyser R, Godbold D L, Polle A. Cadmium-induced changes in antioxidative systems, hydrogen peroxide content, and differentiation in Scots pine roots. *Plant Physiol.* (2001); 127: 887-898.
Sharma R K, Agrawal M. Single and combined effects of cadmium and zinc on carrots: Uptake and bioaccumulation. *J. Plant Nutr.* (2006); 29: 1791-1804.
Shuman L M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *J. Environ. Qual.* (1999); 28: 1442-1447.
Slaveykova V I, Wilkinson K J. Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model. *Environmental Chemistry* (2005); 2: 9-24.
Smolders E. Cadmium uptake by plants. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* (2001); 14.
Smolders E, Lambregts R M, McLaughlin M J, Tiller K G. Effect of soil solution chloride on cadmium availability to Swiss chard. *J. Environ. Qual.* (1998); 27: 426-431.
Smolders E, McLaughlin M J. Chloride increases cadmium uptake in Swiss chard in a resin-buffered nutrient solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1996a); 60: 1443-1447.

Smolders E, McLaughlin M J. Effect of Cl on Cd uptake by Swiss chard in nutrient solutions. *Plant Soil* (1996b); 179: 57-64.
Sparks D L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* (2001); 100: 303-319.
Sparks K M, Johnson B B, Wells J D. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *Europ. J. Soil Sci.* (1995); 46: 621-631.
Sposito G, Coves J. SOILCHEM: A computer program for calculation of chemical speciation in soils. *Kearney Found. Soil Sci.* (1988).
Stephan U W, Scholz G. Nicotianamine - Mediator of Transport of Iron and Heavy-Metals in the Phloem. *Physiologia Plantarum* (1993); 88: 522-529.
Sterckeman T, Perriguey J, Cael M, Schwartz C, Morel J L. Applying a mechanistic model to cadmium uptake by Zea mays and Thlaspi caerulescens: Consequences for the assessment of the soil quantity and capacity factors. *Plant Soil* (2004); 262: 289-302.
Steveninck R F M v, Babare A, Fernando D R, Steveninck M E v. The binding of zinc, but not cadmium, by phytic acid in roots of crop plants. *Plant Soil* (1994); 167.
Strawn D G, Scheidegger A M, Sparks D L. Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide water interface. *Environmental Science & Technology* (1998); 32: 2596-2601.
Tack F M G, Verloo M G. Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (1996); 64: 171-177.
Teutsch N, Erel Y, Halicz L, Banin A. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* (2001); 65: 2853-2864.
Thorup-Kristensen K, Boogaard R v d. Vertical and horizontal development of the root system of carrot following green manure. *Plant Soil* (1999); 212: 145-153.
Thys C, Vanthomme P, Schrevens E, Proft M d. Interactions of Cd with Zn, Cu, Mn and Fe for lettuce (Lactuca sativa L.) in hydroponic culture. *Plant, Cell and Environment* (1991); 14.
Tipping E. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* (1998); 4: 3-48.
Tipping E. Wham - a Chemical-Equilibrium Model and Computer Code for Waters, Sediments, and Soils Incorporating a Discrete Site Electrostatic Model of Ion-Binding by Humic Substances. *Computers & Geosciences* (1994); 20: 973-1023.
Tipping E, Rieuwerts J, Pan G, Ashmore M R, Lofts S, Hill M T R, Farago M E, Thornton I. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution* (2003); 125: 213-225.
Van Assche F, Cardinaels C, Clijsters H. Induction of enzyme capacity in plants as a result of heavy metal toxicity: Dose-response relations in Phaseolus vulgaris L., treated with zinc and cadmium. *Environmental Pollution* (1988); 52: 103-115.
van Assche F, Clijsters H. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant, Cell and Environment* (1990); 13.
Van de Velde K, Barbante C, Cozzi G, Moret I, Bellomi T, Ferrari C, Boutron C. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment* (2000); 34: 3117-3127.
Van Lune P, Zwart K B. Cadmium uptake by crops from the subsoil. *Plant Soil* (1997); 189: 231-237.
Vassil A D, Kapulnik Y, Raskin I, Salt D E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. *Plant Physiol.* (1998); 117: 447-453.
Vazquez M D, Poschenrieder C, Barcelo J. Ultrastructural Effects and Localization of Low Cadmium Concentrations in Bean Roots. *New Phytol.* (1992); 120: 215-226.
Védry B, Goussailles M, Affholder M, Lefaux A, Bontoux J 2000 Du traitement des eaux d'égout à la réutilisation des eaux usées : un siècle d'histoire des champs d'épandage parisiens. *In* IWA, Paris, juin 2000, 2000.
Vert G, Briat J F, Curie C. Arabidopsis IRT2 gene encodes a root-periphery iron transporter. *Plant Journal* (2001); 26: 181-189.

Veysseyre A, Moutard K, Ferrari C, Van de Velde K, Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, Boutron C. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmospheric Environment* (2001); 35: 415-425.

Vigneault B, Campbell P G C. Uptake of cadmium by freshwater green algae: Effects of pH and aquatic humic substances. *Journal of Phycology* (2005); 41: 55-61.

Vinkel B 2001 Analyse de la composition en éléments traces dans le grain de variétés de blé - Programme QUASAR. pp 86. ISPED.

Violante A, Ricciardella M, Pigna M. Adsorption of heavy metals on mixed Fe-Al oxides in the absence or presence of organic ligands. *Water Air and Soil Pollution* (2003); 145: 289-306.

Wada K. Allophane and imogolite. In: Dixon J B and Weed S Bs. Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, 1989.

Wallace A, Berry W L. Dose-response curves for zinc, cadmium and nickel in combinations of one, two, or three. *Soil Science* (1989); 147.

Wallace A, Romney E M. Synergistic trace metal effect in plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* (1977); 8: 699-707.

Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, Singh B, Bochereau F J M, Penny C. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Science of the Total Environment* (2003a); 311: 19-33.

Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, Singh B R, Bochereau F J M, Penny C. Field trials to asses the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *The Science of the Total Environment* (2003b); 311: p 19-33.

Weggler K, McLaughlin M J, Graham R D. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *J. Environ. Qual.* (2004); 33: 496-504.

Weggler-Beaton K, McLaughlin M J, Graham R D. Salinity increases cadmium uptake by wheat and Swiss chard from soil amended with biosolids. *Aust. J. Soil Res.* (2000): 37-45.

Welch R M, J.J.Hart, Norvell W A, Sullivan L A, Kochian L V. Effects of nutrient solution zinc activity on net uptake, translocation, and root export of cadmium and zinc by separated sections of intact durum wheat (Triticum turgidum L. var. durum) seedling roots. *Plant Soil* (1999); 208: 243-250.

Weng L, Temminghoff E J M, Van Riemsdijk W H. Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique. *Europ. J. Soil Sci.* (2001); 52: 629-637.

Weng L P, Temminghoff E J M, Lofts S, Tipping E, Van Riemsdijk W H. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environmental Science & Technology* (2002); 36: 4804-4810.

Weng L P, Van Riemsdijk W H, Temminghoff E J M. Kinetic aspects of donnan membrane technique for measuring free trace cation concentration. *Anal. Chem.* (2005); 77: 2852-2861.

Wiersma D, van Goor B J, van der Veen N G. Cadmium, lead, mercury, and Arsenic concentrations in Crops and Correspondig Soils in th Netherlands. *Journal Agric Food Chem.* (1986); 34: p 1067-1074.

Wierzbicka M. Lead in the apoplast of Allium cepa L. root tips - ultrastructural studies. *Plant Science* (1998); 133: 105-119.

Wolnik K A, Fricke F L, Capar S G, Braude G L, Meyer M W, Satzger R D, Bonnin E. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 1. Cadmium and lead in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn, and wheat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1983); 31.

Wolnik K A, Fricke F L, Capar S G, Meyer M W, Satzger R D, Bonnin E, Gaston C M. Elements in major raw agricultural crops in the United States. 3. Cadmium, lead, and eleven other elements in carrots, field corn, onions, rice, spinach, and tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1985); 33.

Wu J, Hsu F C, Cunningham S D. Chelate-Assisted Pb Phytoextraction: Pb Availability, Uptake and translocation Constraints. *Environ. Sci. Technol.* (1999); 33: 1898-1904.
Zhang H, Davison W. Performance-Characteristics of Diffusion Gradients in Thin-Films for the in-Situ Measurement of Trace-Metals in Aqueous-Solution. *Anal. Chem.* (1995); 67: 3391-3400.
Zhang H, Davison W, Knight B, McGrath S. In Situ Measurement of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. *Environ. Sci. Technol.* (1998a); 32: 704-710.
Zhang H, Davison W, Miller S, Tych W. In situ high resolution measurement of fluxes of Ni, Cu,Fe and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1995); 59: 4181-4192.
Zhang H, Lombi E, Smolders E, McGrath S. Kinetics of Zn release in soils and prediction of Zn concentration in plants using diffusive gradients in thin. *Environmental Science & Technology* (2004); 38: 3608-3613.
Zhang H, Young S D. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. II. The soil solution. *Soil Use and Management* (2005); 21: 459-467.
Zhang H, Zhao F-J, Sun B, Davison W, McGrath S. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ. Sci. Technol.* (2001); 35: 2602-2607.
Zhang T H, Shan X Q, Li F L. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* (1998b); 29: 1023-1034.