



HAL
open science

Les interactions matières organiques du sol - éléments traces métalliques : enjeux scientifiques et environnementaux

Isabelle Lamy

► **To cite this version:**

Isabelle Lamy. Les interactions matières organiques du sol - éléments traces métalliques : enjeux scientifiques et environnementaux. Biodiversité et Ecologie. Institut National Agronomique Paris Grignon, 2006. tel-02823799

HAL Id: tel-02823799

<https://hal.inrae.fr/tel-02823799v1>

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.

Mémoire

Habilitation à Diriger des Recherches

Isabelle LAMY

**Les Interactions Matières Organiques du Sol –
Éléments Traces Métalliques : Enjeux Scientifiques et
Environnementaux**

Soutenue le 17 novembre 2006

Devant la commission :

Pierre Chassin	directeur de recherche à l'INRA - examinateur
Erik Smolders	professeur à l'Univ. catholique de Leuven - rapporteur
Gaëtane Lespes	professeur à l'Univ. de Pau et Pays de l'Adour - rapporteur
Jacques Berthelin	directeur de recherche au CNRS - rapporteur
Jean-Louis Morel	professeur à l'INPL - examinateur
Alain Bermond	professeur à l'INA-PG - examinateur
André Ambliès	professeur à l'Univ. de Poitiers – examinateur



Remerciements

Ce document est l'occasion de remercier l'ensemble des étudiants et stagiaires qui ont participé aux travaux présentés ici, et tous les collègues qui m'ont aidé à mener ces études au travers de collaborations ou de discussions, d'aide technique ou encore de soutien le long de mon parcours.

Je remercie sincèrement André Amblès, professeur à l'université de Poitiers, qui m'a aidé à mener ce projet d'HDR jusqu'au bout.

Je remercie aussi chaleureusement les collègues qui ont accepté avec beaucoup de spontanéité et de gentillesse de faire partie de mon jury, Gaétane Lespes, professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Jean-Louis Morel, professeur à l'INPL de Nancy, Jacques Berthelin, directeur de recherche au CNRS, Erik Smolders, professeur à l'université catholique de Leuven, Pierre Chassin, directeur de recherche à l'INRA et enfin Alain Bermond, professeur à l'INA-PG, qui m'a initiée au monde de la recherche.

Sommaire

1. Introduction.....	7
2. Un point sur les objets et les approches d'étude	10
3. La réactivité des MOS : Quelles matières organiques, pour quelle réactivité ?	14
Les matières organiques en solution et leur réactivité	14
Nature et propriétés acido-basiques.....	14
Problématique de la concentration en sites réactifs	15
Modélisation des propriétés acido-basiques.....	17
Application.....	20
Approches expérimentales et modélisation de la réactivité des matières organiques en solution.	20
Application.....	23
Les matières organiques particulaires et leur réactivité.....	25
La matière organique particulaire des sols et les phénomènes d'accumulation de métaux traces dans les sols.....	26
Quelle réactivité des Matières Organiques Particulaires vis-à-vis des métaux ?.....	27
Cas des microorganismes	29
Mise en évidence de modifications de spéciation des ETM par les microorganismes.....	30
Réactivité des parois cellulaires	32
Comment étudier la résistance des micro-organismes au cuivre ou au cadmium?.....	33
Les matières organiques non libres, en interactions ou sous forme de coatings.....	34
Réactivité des associations organo-minérales	35
Importance des coatings organiques sur les propriétés de surface des particules mobiles colloïdales de sol.....	37
4. Interactions entre dynamique des MOS et dynamique des ETM.....	39
Evolution des matières organiques et dynamique des métaux dans les sols	40
Incubations de MO contaminées dans un sol non contaminé	40
Influence du statut organique du sol: incubation d'un sol soumis à un stress métallique	42
Effets en retour des métaux sur la microflore des sols : réponse des rhizobia à des stress modérés de cuivre.....	43
5. La réactivité des MOS in situ / Les allers-retours laboratoire-terrain	44
Importance des ligands organiques dans la mobilité des ETM.....	45
Effet sur la mobilisation au sein des horizons.....	45
<i>Impact d'apports exogènes de matières organiques.....</i>	45
<i>Mobilité des métaux dans le cas d'apports atmosphériques.....</i>	46
au sein du profil de sol (migration)	51
<i>Effet de l'usage des sols sur la migration des ETM dans les profils de sols ...</i>	51
<i>Apports de matières organiques exogènes et migration des ETM dans les profils de sols</i>	54
6. Conclusion / perspectives	57
Proposition d'un projet de recherche axé sur les interactions éléments traces-microorganismes des sols	59
Motivation et état des lieux.....	59
Evaluer l'exposition	59
Choix des couples métaux-organismes.....	61
Différents niveaux d'approche et de difficulté	62
Résultats attendus.....	63
7. Références citées	64
8. CV et liste des publications et réalisations	69

Avant propos

J'ai commencé mes travaux scientifiques dans un contexte où la pollution des sols par les éléments traces potentiellement toxiques était avérée. Des pratiques culturales comme les épandages de boues étaient mis en cause, ou encore les dépôts atmosphériques pour les périmètres agricoles autour des usines, et les efforts de recherche sur le devenir de ces éléments dans les sols et dans les plantes étaient soutenus à la fois au niveau national et international par le ministère de l'environnement et la CEE.

Dans ce cadre, mes premiers travaux ont concerné la réactivité des matières organiques solubles des sols. L'objectif était de développer des méthodes de quantification des interactions matières organiques solubles/métaux, afin d'améliorer les modèles de prévision de la dynamique des métaux dans les sols. Ces travaux de thèse effectués au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université Claude Bernard de Lyon m'ont permis de me familiariser à la chimie de coordination en solution, et donné l'occasion d'appliquer ses concepts à des molécules issues du milieu naturel. Par la suite, mon insertion à l'INRA dans l'Unité de Science du Sol de Versailles s'est concrétisée par la prise en compte de la phase solide dans les mécanismes de réactivité des constituants des sols vis à vis des métaux. En utilisant les concepts de la physico-chimie interfaciale, il s'agissait alors de décrire, quantifier et modéliser les mécanismes de rétention des micropolluants métalliques par les constituants du sol.

A partir des années 90, et en relation avec les nouvelles réglementations relatives aux épandages de boues sur les sols, l'accumulation des éléments traces suscite de nombreuses questions non plus uniquement sur les risques à court terme tels que les contaminations des cultures ou des aquifères, mais aussi sur le long terme. Il est évident que dans ce cadre, le couplage des approches biotiques et abiotiques est nécessaire pour comprendre, quantifier et modéliser les cycles biogéochimiques des métaux traces dans les sols. En accord avec ce contexte, mes recherches ont abordé les relations microorganismes / éléments traces, ce qui m'a permis d'analyser non seulement les mécanismes de réactivité des matières organiques avec les métaux, mais aussi de décrire en retour l'effet des métaux sur les microorganismes, c'est à dire d'aborder les interactions matières organiques/éléments traces.

Ma carrière scientifique a donc débuté par une approche ascendante, partant de milieux simples qu'il s'agissait de complexifier pour mimer le milieu naturel. L'hypothèse sous jacente est qu'il est possible d'expliquer la répartition d'un métal dans un sol, autrement dit sa spéciation, à partir des connaissances précises et individualisées de chacune des composantes qui la gouvernent. Cependant l'approche descendante qui consiste à partir du milieu naturel et aller vers une simplification est plus intégrative. C'est cette approche que j'ai adopté ensuite, au sein de l'unité de science du sol qui regroupait pour cela les compétences nécessaires en physique, minéralogie, pédologie que venaient compléter mes compétences de chimiste. La recherche et la description d'indicateurs du fonctionnement des sols ont été abordés à partir de l'étude des constituants pris globalement dans leur complexité : il s'agissait d'étudier la réactivité des constituants des sols dans leur forme composite et complexe et non plus comme des assemblages de matériaux purs juxtaposés.

En prenant en compte à la fois les processus abiotiques et biotiques, mes travaux se sont progressivement orientés vers l'étude du devenir et des effets des micropolluants métalliques dans les sols. Le développement de recherches sur l'analyse des risques que ces travaux permettent d'envisager fait partie du projet de recherche que je souhaite désormais entreprendre.

Deux mots clés en particulier caractérisent mes recherches : matières organiques des sols (MOS) et éléments traces métalliques (ETM). Ils sont associés par les mots spéciation et interaction,

littéralement parlant, c'est à dire effet des matières organiques sur la dynamique des éléments traces mais aussi effet des éléments traces sur la dynamique des matières organiques. Il s'agit en particulier d'améliorer nos connaissances sur :

- 1) les mécanismes de réactivité des MOS vis-à-vis des ETM, et les modifications de spéciation qui en découlent : la complexation en solution ou aux interface solide-liquide reste encore mal décrite dans les modèles prédictifs de spéciation des ETM dans les sols, et en conséquence il en est de même pour la mobilité ou la biodisponibilité des ETM dans les sols
- 2) les mécanismes d'action des ETM sur la dynamique des MOS, et les modifications de turn-over qui en découlent : les mécanismes ayant trait à la biodégradation en milieu pollués, à la réponse des organismes aux stress métalliques ou la toxicité sont encore mal décrits, et notamment les relations entre MOS- ETM- microflore des sols prennent rarement en compte la nature des MOS et son évolution.

Les approches que j'ai suivies sont donc plutôt mécanistes, et se veulent explicatives des processus majeurs qui permettent d'évaluer la dynamique des métaux dans les sols. Je me suis donc attaché à comprendre, décrire, quantifier et modéliser les interactions complexes entre les métaux et les constituants organiques et minéraux des sols à partir de réactions à la fois abiotiques et biotiques. Si ces recherches ont bien un objectif de connaissance, leur finalité s'intègre dans une optique de gestion durable, dans un contexte où quasiment tous les sols ont désormais subit l'action de l'homme et peuvent être considérés comme contaminés.

Dans ce cadre, j'ai d'abord focalisé mes travaux sur l'importance et la réactivité des compartiments abiotiques du sol vis-à-vis des métaux, puis j'ai engagé des recherches permettant d'aborder la quantification des réactions biotiques et plus particulièrement l'interaction des microorganismes avec les éléments traces. Ces deux aspects m'ont permis d'avoir une vision globale des processus et mécanismes impliqués dans les interactions MOS-ETM, et leurs implications environnementales comme la mobilité des ETM dans les agrosystèmes.

Dans ce document, je présente les différents aspects des interactions MOS-ETM que j'ai abordés, afin de montrer comment ils se complètent et peuvent permettre de proposer un projet scientifique cohérent sur la relation devenir-effet des micropolluants dans les sols, qui se retrouve au centre de la thématique scientifique à aborder au final.

Le tableau synoptique page suivante résume de façon globale ces différents aspects, sur la base des thématiques abordées i) réactivité des matières organiques du sol, ii) interactions phases organiques – phases minérales, spéciation des ETM et modélisation, iii) déterminisme de la mobilité des ETM dans les sols et iv) réactivité des compartiments biologiques des sols et interactions MOS-ETM. Il rapporte sur une base chronologique les programmes scientifiques que j'ai coordonné ou auxquels j'ai participé qui y avaient trait, avec les encadrements d'étudiants et les publications majeures.

1. Introduction

La matière organique des sols est reconnue comme un constituant majeur: Son cycle fait partie intégrante du cycle du carbone, et sa réactivité est donnée comme à l'origine des nombreux processus ayant lieu dans les sols, lui conférant un rôle essentiel. Mais notre capacité à quantifier ou manipuler ses caractéristiques reste relativement limitée. Très tôt, la matière organique du sol, ou humus, a été décrite comme « un ensemble de matières brunâtres résultant de la décomposition des végétaux, qui, avec l'argile, servent de liant aux grains de sable ». On distinguait l'humus jeune, constitué de substances transitoires à faible durée de vie dans les sols, de l'humus stable qui caractérisait les produits terminaux. L'idée était déjà qu'il n'y a pas une, mais des, matières organiques des sols (MOS) au pluriel, ce qu'un dosage de carbone organique total du sol qui englobe l'ensemble ne peut suggérer.

Dès les années 60, Duchaufour (1970) décrit différents types d'humus dans un précis de pédologie, tandis que Kononova (1961) donne une définition plus générale et synthétique des matières organiques des sols comme étant constituées de trois fractions :

- Les résidus frais
- Les substances organiques
- Les substances humiques au sens strict,

ces dernières, au contraire des précédentes, ne pouvant être identifiées par les techniques classiques de la chimie et la biochimie comme étant des sucres, des acides aminés ou des protéines par exemple. Pour décrire entièrement la composition des matières organiques des sols, on inclut désormais une quatrième fraction, celle des organismes vivants, affirmant la reconnaissance de l'existence d'une grande diversité de matières organiques dans les sols, de natures différentes, dans un milieu vivant en continue évolution.

Ainsi, même s'il est établi que la matière organique joue un rôle très important dans les sols (Balesdent et al, 2005), il convient de distinguer si c'est le pool global des matières organiques qui est impliqué, ou si c'est une fraction particulière, qu'il faut alors savoir décrire, aussi bien dans son évolution que dans sa réactivité.

D'une façon générale, les rôles joués dans le sol par les matières organiques sont dus à leurs propriétés colloïdales et leur caractère à la fois hydrophile et hydrophobe. De plus, la présence de nombreux groupements fonctionnels réactifs confère aux MOS une grande CEC (capacité d'échange cationique) et des charges de surface variables avec le pH. Cette réactivité leur permet d'agir dans les sols en tant que source ou puits d'éléments. Mais si cette réactivité s'adresse aux éléments nutritifs tels que K, Na, Mg, Ca etc, indispensables pour les organismes vivants, elle concerne aussi les éléments traces métalliques (ETM). Parmi ces ETM, certains comme Zn ou Cu sont des oligo-éléments indispensables, tandis que d'autres comme Pb ou Cd ne sont ni indispensables ni utiles. Tous ces éléments sont mêmes toxiques à des concentrations plus ou moins fortes.

Si la réactivité des matières organiques vis-à-vis des ETM est évidente, confirmée par la présence des nombreux groupements fonctionnels donneurs de protons ou d'électrons, l'examen de la littérature rapporte cependant une ambivalence de comportement dans les sols. Ainsi on attribue aux MOS soit un rôle d'augmentation de la solubilité des ETM, par exemple lorsque la réactivité des ligands organiques solubles prédomine, soit d'augmentation de l'adsorption des ETM si des phases organiques solides sont mises en jeu. Une solubilité accrue des métaux peut être associée à une augmentation de leur toxicité (Dumestre et al, 1999), tandis que les phénomènes de sorption pourraient participer à ce qui est appelé « l'atténuation naturelle » de la pollution (Adriano et al, 2002).

Cette ambivalence de comportement des MOS vis à vis des ETM est-elle due au fait que ce n'est pas la même fraction qui est en cause ? Ou à la diversité naturelle des matières organiques ? Ou aux différentes conditions physico-chimiques qui gouvernent les systèmes et qui sont au final prépondérantes ?

Pourtant, accéder à la prévision de la dynamique des métaux dans les milieux terrestres, avec des sorties sur la biodisponibilité, la mobilité et la toxicité des éléments traces, doit rester une priorité dans le cadre des nouveaux objectifs de développement durable. Cela implique nécessairement la connaissance de la spéciation des métaux et de la nature et la réactivité des constituants réactifs vis-à-vis de ces ETM dans le sol (schéma ci-dessous), et en particulier du rôle des matières organiques des sols dans cette spéciation, que celles-ci soient sous forme soluble, solide ou même colloïdale (biocolloïdes ou sous forme de coatings sur des colloïdes du sol).

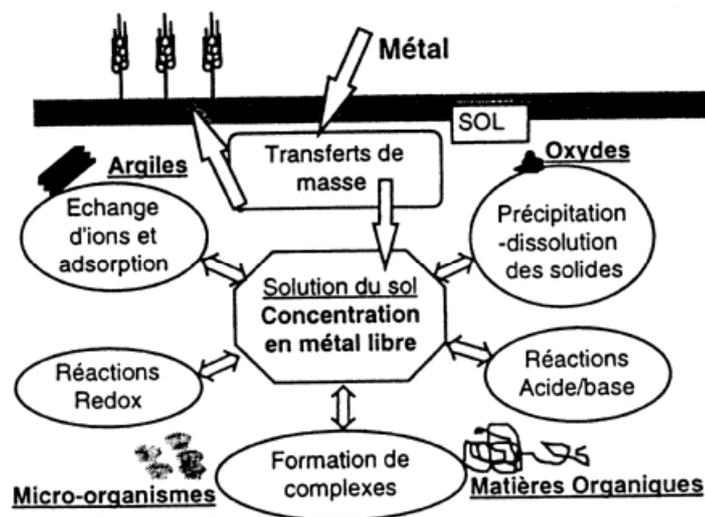


Figure 1 : Devenir d'un élément métallique dans le sol
(\Leftrightarrow réactions chimiques; \Rightarrow transports de masse)

Schéma conceptuel de l'incorporation d'un élément trace dans le sol, qu'il provienne de l'altération de la roche mère ou d'apports exogènes. Cette incorporation se traduit par sa répartition entre la solution du sol et les constituants réactifs minéraux (argiles, oxy-hydroxydes) et organiques (matières organiques et microorganismes) sous l'action de différentes réactions telles que précipitation, échange d'ions, adsorption, complexation, hydrolyse... Connaître sa spéciation c'est être capable de décliner sa teneur totale dans le sol en ses différentes formes physico-chimiques (Cambier et Lamy, 1999 [45]).

Cependant la spéciation expérimentale des ETM dans les matrices complexes est encore un domaine de recherche comme le montre la littérature abondante sur ce sujet (Tack et Verloo, 1995 ; Baun et Christensen, 2004 ; Meylan et al, 2004). En conséquence il n'y a pas de technique expérimentale générique opérationnelle et validée. En terme de spéciation théorique, les modèles de spéciation chimique des métaux prennent relativement bien en compte les phases minérales du sol, argiles et oxy-hydroxydes par exemple. Mais bien souvent dans les modèles thermodynamiques, la réactivité du carbone organique est soit négligée, faute de données, soit les phases organiques ne sont considérées qu'au travers d'une teneur totale en carbone organique. Or cette simplification ne recouvre pas la diversité des matières organiques potentiellement mise en jeu : des petits ligands organiques (ceux réputés à temps de vie courte), des substances humiques (de composition mal connue), des bioproduits (identifiables par les techniques de la biochimie), des résidus végétaux (tels que les matières organiques particulières), et des êtres vivants, (notamment les microorganismes).

Face à cette complexité, la réactivité des MOS a été souvent extrapolée à partir de données obtenues sur des molécules modèles dont la représentativité reste à démontrer. De plus, les propriétés des matériaux modèles peuvent être très éloignées de celles dans les sols notamment du fait de l'existence d'interactions entre phases minérales et organiques dans les sols. Or ces interactions affectent de façon non encore prévisible la distribution d'un élément trace parmi tous les groupements réactifs des constituants des sols impliqués, comme par exemple la synergie ou l'antagonisme.

Le déterminisme des relations nature et réactivité entre les matières organiques et les métaux est mal renseigné. En particulier, la connaissance des conséquences de nombreuses pratiques culturales (non labour, semis direct, épandages de boues de station d'épuration, composts, lisiers...) est largement insuffisante, et de fait la prévision du rôle essentiel que jouent les MOS sur la dynamique des métaux dans les sols reste mal, voire pas décrite. Ce qui vaut pour les relations nature et réactivité vaut également pour les processus de rétention et mobilité des métaux dans les sols. On ne sait pas encore quelle fraction, parmi le vivant, les matières organiques particulières ou les ligands organiques, joue un rôle clé, ni même quels sont les facteurs intrinsèques ou externes du sol qui les hiérarchisent.

Il en résulte au moins trois enjeux scientifiques pour améliorer notre capacité de prévision de la dynamique des métaux dans les sols :

- (i) identifier la ou les fractions organiques à prendre en compte dans la gestion des risques liés à la présence de métaux dans les sols,
- (ii) hiérarchiser les conditions de mobilisation ou au contraire d'adsorption des métaux en prenant en compte la nature des MOS, les conditions physico-chimiques et les interactions entre phases,
- (iii) tenir compte des interactions entre dynamique des MOS et dynamique des métaux, et quantifier l'impact de cette boucle rétroactive.

L'enjeu environnemental est important, puisqu'il s'agit, dans le cadre du développement durable, de mieux gérer les ressources sols et notamment les ressources en matières organiques, par des pratiques culturales dont on sait, ou qu'on soupçonne, qu'elles peuvent avoir un impact sur le fonctionnement des agrosystèmes. L'enjeu scientifique est de taille, puisqu'il s'agit au final de coupler des études sur la dynamique des MOS avec des études sur la dynamique des éléments traces dans les sols, deux thématiques qui ont avancé jusque là chacune de leur côté.

Dans ce document de synthèse, je présenterai d'abord les approches et les différents courants qui ont présidé les choix de mes recherches, puis les travaux en relation avec les trois enjeux scientifiques énoncés ci-dessus. Je montrerai comment mes travaux ont permis i) d'avancer dans la quantification de la réactivité des différentes fractions de MOS vis-à-vis des métaux, ii) de hiérarchiser certains paramètres conditionnant la mobilisation ou l'immobilisation des ETM dans les sols, et enfin iii) de coupler des données biologiques et chimiques pour avancer dans notre connaissance des interactions MOS-ETM.

2. Un point sur les objets et les approches d'étude

Parmi les difficultés de l'étude des matières organiques des sols en tant qu'objet, l'une réside dans le fait qu'il faille isoler le matériau organique de la matrice solide du sol pour l'étudier (il paraît plus facile de se débarrasser de la matière organique pour étudier les argiles que de se débarrasser d'une matrice siliceuse pour ne garder que les matériaux organiques). Une autre difficulté d'étude tient au fait qu'il s'agit d'un matériau hétérogène avec des dynamiques particulières. Ainsi, l'étude des petites matières organiques à temps de vie courte est délicate, mais celle des molécules à temps de vie très longue aussi car elles possèdent souvent des liaisons très fortes avec les phases solides. Le passage quasi obligé d'utiliser une procédure d'extraction plus ou moins drastique pour isoler du matériau avant de l'étudier a toujours été suspecté de créer des artefacts.

Deux grandes méthodologies d'extraction sont utilisées, parfois de façon couplée : les fractionnements physiques et les extractions chimiques.

Les extractions chimiques ont été d'abord développées dans un objectif d'isoler des matériaux appelés substances humiques (SH), utilisés à la fois pour élucider la structure mais aussi la réactivité des MOS. C'est ainsi qu'a été mise très tôt en évidence l'existence des groupements fonctionnels réactifs des substances humiques dont les plus importants quantitativement et qualitativement sont de type carboxylique et phénolique. Différentes propositions ont été faites pour décrire la structure de ces substances polyélectrolytiques et polyfonctionnelles, avec la caractéristique que cette structure pouvait varier avec le pH (Schnitzer et Khan, 1978 ; Stevenson, 1982).

Parmi les hypothèses majeures sur la structure des SH dans les sols, celle concernant l'existence de forces de liaison du type hydrogène liant les substances humiques aux phases solides a permis de généraliser un protocole pour isoler les substances humiques, en faisant intervenir en première étape une extraction alcaline afin de briser ces liaisons. L'observation qu'en milieu acide une partie des substances humiques extraites en milieu alcalin n'était pas soluble a permis de donner une définition opérationnelle à ces extraits. Ainsi, sont appelés « acides fulviques » les substances solubles à la fois en milieux acides et alcalins, « acides humiques » celles qui sont insolubles dans les milieux acides, tandis que « l'humine » représente la fraction organique insoluble, non extractible. De nombreux sous-ensembles ont également été proposés : acides hymatomélaniques, Béta-humus... (Holtzclaw et al, 1978). Une société américaine créée dans les années 80, l'International Humic Substance Society (IHSS), s'est organisée autour de scientifiques étudiant ces substances pour proposer non seulement un protocole générique visant à uniformiser l'ensemble des travaux foisonnants que ces définitions simples avaient engendrées (Aiken et al, 1985), mais aussi des matériaux extraits de sol ou d'eaux proposés (bien que chers) sur le marché comme des matériaux de référence¹ et considérés alors comme modèle.

La réactivité des MOS, ainsi matérialisée sur la base de structures hypothétiques des SH et expliquée par la mise en évidence de leurs groupements fonctionnels réactifs, a cependant trouvé ses limites dans l'impossibilité de relier les caractéristiques des fractions fulviques et humiques à la dynamique des MOS (Balesdent, 1996). De telles fractions, si elles permettent de modéliser la réactivité des MOS vis-à-vis des éléments traces et majeurs dans les sols, ne peuvent pas servir de descripteurs pour mieux gérer les matières organiques des sols en terme de qualité (Wander, 2004).

D'un autre côté les fractionnements physiques des sols, qui permettent d'isoler des fractions de carbone organique de taille et de composition à peu près homogènes entre elles, ont très vite été utilisés dans les modèles de turn-over du carbone organique. Ce fractionnement granulométrique et

¹ Voir le site internet de l'IHSS : <http://www.ihss.gatech.edu/>

granulo-densimétrique du carbone organique total du sol en pools liés aux tailles et à la densité des particules élémentaires, a permis de valider des modèles de turn-over du carbone, et d'aller plus loin dans l'interprétation et la prévision de scénarios d'évolution de la dynamique du carbone dans les sols. Un lien pouvait alors être fait plus directement avec les modes de gestion des sols, et leur productivité (Hesterberg, 1998), ce que n'autorisait pas les extractions chimiques.

On a donc bien abouti à une dichotomie des approches d'étude sur les MOS, associée à des différences d'objectifs de recherche : d'une part les études structurales et de réactivité des MOS vis-à-vis des protons et des éléments majeurs et en trace dans les sols mettant en jeu des fractionnements chimiques des sols, et d'autre part les études sur la dynamique des MOS, et la compréhension de leur contribution dans les différentes fonctions des sols, mettant en jeu des fractionnements physiques des sols. Cela a probablement contribué à ce que ces différents objectifs évoluent indépendamment, et se méconnaissent pendant un certain temps.

Ainsi, les études sur la réactivité des substances humiques se sont satisfaites de matériaux facilement extractibles et qui pouvaient être étudiés par des méthodes classiques de la chimie de coordination, permettant à la fois de quantifier et modéliser les interactions des matériaux organiques extraits avec les éléments majeurs et traces. D'un autre côté, les études sur le turn-over des MOS se sont satisfaites des fractions extraites à partir de fractionnements granulométriques qui permettaient de définir des pools organiques de stabilité et de cinétiques différentes dans les sols.

Cependant, ni les fractions opérationnelles des acides fulviques et humiques, ni les pools de MOS définies après fractionnement granulométrique ne représentent des entités simples, et restent, en fonction des types de sols, des fractions ayant des identités et donc des comportements différents. S'il a déjà été montré que les fractions fulviques et humiques ne pouvaient être identifiées à des turn-over précis, peut-on montrer au contraire que les pools des MOS répondant à la définition de fractions dynamiques ont un sens en terme de réactivité ? Des travaux ont été menés dans ce sens avec des micropolluants organiques (Benoit et al, 2000). Mais peu de travaux ont été faits avec les micropolluants minéraux, alors que les dynamiques des éléments en trace et celles des MOS sont clairement liées : la réactivité des MOS vis à vis des ETM est connue et on sait d'autre part que la présence des ETM dans les sols a une action, généralement qualifiée d'ordre toxique, sur la dynamique des MOS (Kandeler et al, 1996 ; Ross, 1994)

Enfin, récemment des extractions cinétiques des ETM des sols ont été mises au point (Bermond et al., 1998), avec comme objectif de mimer les aspects de non-équilibre du sol. Celles-ci ont permis de caractériser des pools de métaux extractibles rapidement ou plus difficilement, et qui peuvent être définis comme des pools de métaux labiles ou moins labiles (Fangueiro et al, 2005). Il reste néanmoins, comme pour la définition de pools de MOS, que la relation est délicate à faire entre ces compartiments et les constituants réels du sol, ou encore avec des liaisons ETM-constituants quantifiables (Labanowski et al, 2006 [28]).

Au final, s'appropriier ces compartiments fonctionnels et leur donner une correspondance avec des constituants du sol ou des associations de constituants reste un des challenges scientifiques des modèles couplés réactivité-dynamique. Ainsi, si on rapproche les deux grands types d'étude sur les MOS dans les sols, réactivité et turn-over, on voit que les modèles de turn-over ont scindé les MOS en plusieurs compartiments de labilité différentes, tandis que les modèles de réactivité n'ont gardé qu'un seul objet, les substances humiques, alors qu'on l'a vu, différentes fractions des MOS peuvent être impliquées dans les réactions vis-à-vis des micropolluants. Peut-on raisonner sur un seul objet pour la réactivité? Peut-on aussi définir des compartiments de MOS de réactivités différentes ? Quel pourrait en être l'intérêt dans l'amélioration des prévisions dans une modélisation ?

Pour répondre à ces questions, deux échelles d'étude sont à aborder et à emboîter, au niveau microscopique et au niveau macroscopique, concernant les processus et les mécanismes. A quel moment les processus de transformation des MOS : humification, biodégradation, minéralisation, interfèrent avec les processus de réactivité : complexation, adsorption, échange ? Et au niveau des mécanismes, en relation avec la nature des MOS, quel type de site réactif apparaissant (ou disparaissant) peut réagir avec (ou au contraire libérer) un micropolluant donné (complexe de sphère interne ou externe, chélate ou simple échange cationique) et ainsi modifier à la fois la dynamique du micropolluant, mais aussi la dynamique des MOS associées ? Il nous faut donc comprendre, dans un schéma conceptuel global, à la fois les déterminants de la nature des MOS dans les sols, ceux de leur dynamique, et en relation les déterminants de la dynamique des micropolluants.

Dans ce contexte et de par ma formation, mes travaux ont surtout été orientés vers les relations matières organiques des sols → ETM. J'ai ensuite abordé de façon plus spécifique les relations ETM → matières organiques des sols et je me suis intéressée aux déterminants de la nature des matières organiques des sols comme facteur de variation de la réactivité des MOS, qu'il s'agisse d'intrants organiques exogènes qui modifient la nature des MO endogènes, ou des modes de gestion des sols.

Les approches utilisées ont concerné soit des matériaux modèles soit des matériaux extraits de sol, qui étaient comparés lorsque possible, avec comme objectif de comprendre la pertinence de représentativité de l'un ou l'autre dans les modèles thermodynamiques de spéciation des métaux. La reconnaissance de la multiplicité des formes de MO dans les sols m'a amenée ainsi à m'intéresser aux différentes fractions telles que décrites précédemment, fraction des MO dissoutes, fraction des MOP, des Substance Humiques et fraction des microorganismes, que j'ai considérées en première approche comme des objets individuels auxquels je me suis attachée à quantifier la réactivité. Enfin les matières organiques non-individualisées, tels que les coatings de MO ont fait l'objet de ma part d'une curiosité à part entière, et je me suis attaché à comprendre l'importance de ces coatings sur les propriétés aux interfaces vis-à-vis des ETM. Parmi les facteurs de variation de la nature des MOS, ce sont les introductions de MO exogène en général qui ont mobilisé mon attention, en comparant avec les introductions de polluants uniquement sous forme minérale, sans apport de MO (introduction de boues de station d'épuration, d'eaux usées contaminées versus apports atmosphériques de polluants métalliques), ou encore l'apport de MO non polluée et les conséquences sur la réactivité des MOS.

Parmi les ETM c'est le cuivre qui a été privilégié d'une façon générale pour quantifier la réactivité des MOS, en raison de sa grande affinité pour les ligands organiques. Outre son importance environnementale, en particulier dans les sols de vigne où l'utilisation de bouillie bordelaise (CuSO_4) a abouti à l'accumulation de teneurs en Cu qui peuvent être très importantes (Florez-Veles et al, 1996 ; Besnard et al, 2001), cet élément a été souvent utilisé dans mes travaux comme une sonde de réactivité. Néanmoins, sa grande affinité peut masquer pour des molécules complexes des différences d'affinité entre sites, et dans ce cas, des éléments également d'importance environnementale tels que le cadmium ou le zinc qui ont une moindre affinité pour les ligands organiques peuvent permettre de mettre en évidence de telles différences.

Les hypothèses de travail que j'ai utilisées considèrent classiquement que les ligands organiques des sols possèdent des sites réactifs à charge variable spécifiques des éléments traces (Schéma 2). Une première étape nécessaire à la modélisation concerne la quantification de ces sites réactifs, et des hypothèses sur leur nature et sur les types de complexes formés. Ces approches permettent de tenir compte du pH dans les mécanismes de complexation et ainsi d'intégrer les phénomènes de compétition entre éléments pour les sites réactifs. Avec ces hypothèses de départ, les méthodes potentiométriques ou voltampérométriques sont bien adaptées pour mettre en évidence et quantifier les réactivités des

MOS vis-à-vis des ETM. Après avoir été mises au point et utilisées dans la communauté scientifique pour déterminer les constantes de stabilité thermodynamiques de ligands simples, organiques ou minéraux, vis-à-vis des éléments majeurs ou traces (tables de constantes de Sillen et Martell, 1964, et Baes et Mesmer, 1976), ces méthodes ont été par la suite appliquées à des substances plus complexes, où les concepts de la chimie de coordination des complexes organo-minéraux ont été étendus aux molécules de structure inconnue issues de milieux naturels.

Ainsi, qu'il s'agisse de ligands en solution, d'une paroi membranaire d'un microorganisme, de sites de bordures d'une argile ou de sites réactifs d'oxy-hydroxydes ou de matières organiques, on peut modéliser les interactions entre les sites réactifs SHx et un métal M par :



Les phénomènes de complexation en solution ou de surface sont donc considérés comme des mécanismes majeurs à la base de la redistribution des métaux dans les sols. La chimie de coordination en solution ou la chimie de coordination interfaciale permettent d'en modéliser et quantifier les réactions dès lors que le ou les ligands sont identifiés (schéma ci-dessous).

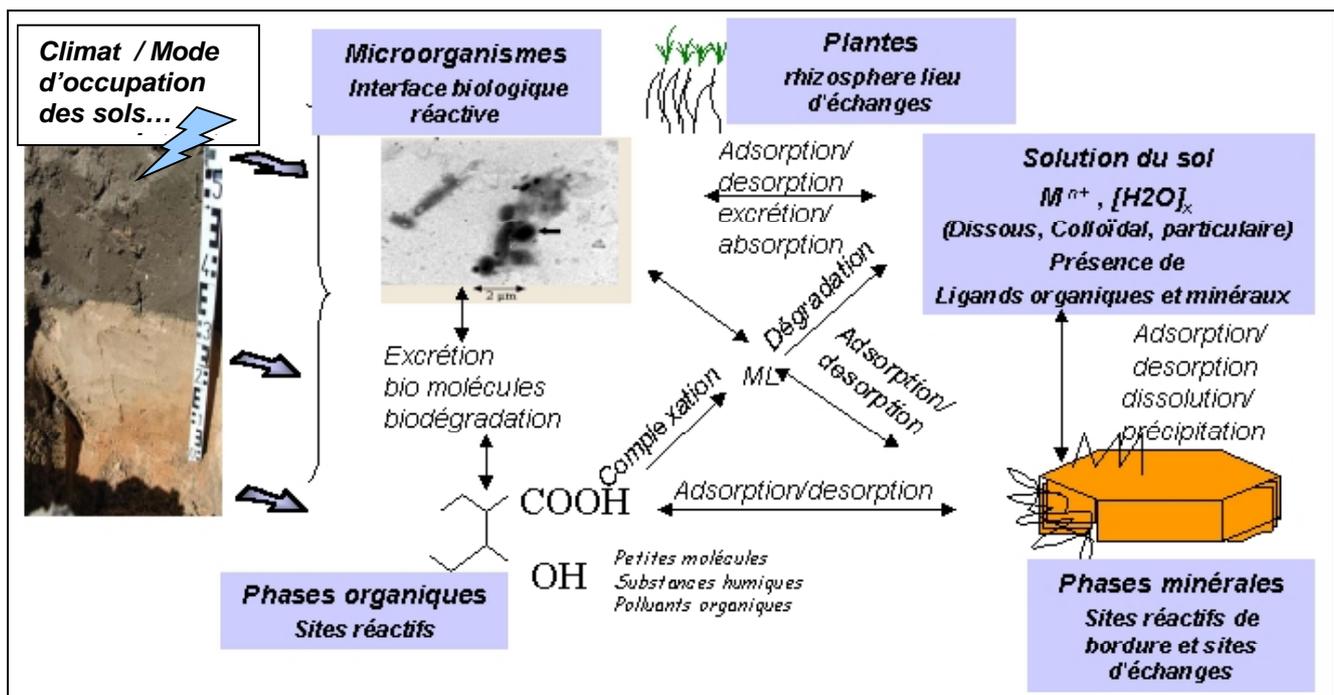


Schéma résumant les mécanismes majeurs à la base de la redistribution des ETM dans les sols, pour lesquels interviennent pour une grande part des ligands organiques : microorganismes, exomolécules, coating organiques, substances humiques ou petits ligands organiques de faible poids moléculaire. Hypothèses de travail : à l'échelle du profil de sol, et pour chaque horizon, l'ensemble des constituants qui interagissent avec les éléments traces possède des groupements réactifs spécifiques, le plus souvent à charge variable, qu'il est possible de quantifier.

3. La réactivité des MOS : Quelles matières organiques, pour quelle réactivité ?

Jones et al (2003) dans une revue récente sur les connaissances des MOS, postulent que la plupart des rôles joués par les matières organiques des sols se rapportent à la capacité des acides organiques à complexer les cations métalliques. C'est en effet cette propriété qui est mise en avant dans tous les phénomènes de rétention d'ions majeurs et traces, nutrition des plantes, ou pédogenèse etc...Il convient donc de bien pouvoir décrire cette propriété pour gérer au mieux cette capacité. Mais quelle matière organique, pour quelle réactivité ?

Les matières organiques en solution et leur réactivité

L'importance de la complexation d'un cation métallique dépend non seulement de la constante de stabilité du complexe métal-ligand, mais aussi de la constante de dissociation du ligand protoné. La connaissance des propriétés acido-basiques de ces substances organiques est donc importante à connaître avec précision.

Si celle-ci peut se faire de façon conventionnelle pour les petits acides organiques, leur détermination est moins aisée pour les substances humiques dont la structure est inconnue.

Nature et propriétés acido-basiques

Dans les solutions de sol, la gamme des teneurs en carbone organique généralement rencontrées est relativement large, et varie de 5 à plus de 50 mg Corg/l (Scott et al, 1998) suivant le type de sol, l'horizon considéré, et le mode d'occupation des sols. Mais on y retrouve dans des proportions plus ou moins différentes trois types majeurs de matières organiques : 1) les petits acides organiques de faible poids moléculaires, 2) les macromolécules de type fulvique, solubles quels que soit le pH de la solution, et 3) les matières organiques sous forme colloïdale, aussi bien les biocolloïdes (bactéries par exemple) que les matières organiques sous forme de coating sur des colloïdes² du sol.

Les acides organiques de faible poids moléculaires ont un rôle important dans les sols, mais leur durée de vie courte en fait des objets difficiles à étudier dans le milieu naturel. Il s'agit de molécules bien définies et identifiables, de type aliphatique ou aromatique, et contenant en majorité des groupements carboxyliques, phénoliques, hydroxyles et méthoxyles. De nombreuses publications donnent les compositions et teneurs des matières organiques des petits acides organiques en solution trouvées dans les solutions de sol, dont la revue récente de Strobel, (2001) qui décrit l'influence de la végétation sur la composition des acides carboxyliques de faible poids moléculaire dans les solutions de sol. Ainsi de nombreux acides organiques de faible poids moléculaire sont présents en différentes proportions, avec des concentrations qui varient de 0.1 à 50 μM (Jones, 1998) parmi lesquels les acides carboxyliques peuvent représenter de moins de 10% (sol sous forêt) à plus de 30% (sol sous culture) du carbone en solution. Il a été montré l'importance de ces petits acides organiques dans de nombreuses réactions chimiques et processus dans les sols et solutions de sol, de par la présence de groupements réactifs agissant en tant que ligands vis-à-vis des cations métalliques (Strobel, 2001).

Dans le cas de ces petits acides organiques, et pour peu que l'on ait les moyens de les identifier et les quantifier individuellement dans les solutions de sol, il est aisé d'en déduire leurs teneurs en sites d'après les concentrations molaires des acides, et de connaître via les tables de constantes du type de

² on entend ici par colloïde, une phase solide mobile du sol en suspension dans la solution du sol

celles de Sillen et Martell (1964), leurs constantes d'acidité de même que de réactivité vis-à-vis des ions. Il n'en n'est pas de même pour l'autre partie du carbone en solution, assimilé dans sa majorité dans la littérature à des acides fulviques (Wolt, 1994). Ceux-ci sont décrits comme des mélanges hétérogènes de composés organiques polyfonctionnels et polyélectrolytiques, qui font que la définition de « mole d'acides fulviques » n'est plus possible (Sposito, 1989). Le passage d'une teneur en carbone organique en solution à une teneur en sites réactifs devient complexe, et il convient d'utiliser d'autres approches pour caractériser leurs propriétés acido-basiques ou de réactivité : ces concepts ont pour la plupart été développés durant ces vingt dernières années (Dudal et Gérard, 2004).

Enfin, les études concernant les biocolloïdes et leur caractéristiques sont plutôt récentes, liées à la fois au développement de matériels et techniques adaptés à l'étude de tels petits objets, et à la reconnaissance de leur importance dans les processus de réactivité et de transfert dans les solutions de sol (Kretzschmar et al, 1999).

Des questions demeurent cependant, mises en évidence dans les récentes revues de Kalbitz et al (2000) et Jones et al (2003) qui mettent l'accent sur le fait que, si l'on a déjà un certain nombre de données, elles sont souvent fragmentaires, rendant les prévisions de la dynamique des MO en solution à l'échelle du terrain encore incertaines. En conséquence, la prévision de leur réactivité le sera également. Les trous de connaissance concernent les facteurs environnementaux qui contrôlent les quantités et qualité des matières organiques en solution, l'impact des propriétés des MOS sur les relargages de matières en solution, les mises en évidence des contrôles biologiques versus physico-chimiques sur les relargages et rétention des MO en solution.

Et en particulier, quel rôle exact donner à l'une ou l'autre de ces fractions organiques en solution citées précédemment ? Peut-t-on dire que ce sont les petits acides organiques les plus réactifs ?, quel rôle peuvent avoir dans les solutions de sol les acides fulviques, molécules plus complexes et aux propriétés adsorbantes plus importantes? Pour répondre à cette question, il faut pouvoir quantifier et comparer les pouvoirs complexants des petits acides organiques avec ceux des molécules naturelles (substances humiques). Or la comparaison des réactivités est rendue difficile car le formalisme utilisé dans ces deux cas n'est pas le même.

Deux approches expérimentales et de modélisation m'ont permis d'apporter des réponses à ces questions, concernant d'une part les propriétés des fractions complexes de carbone en solution, et d'autre part la réactivité des petits acides organiques versus celle des substances humiques :

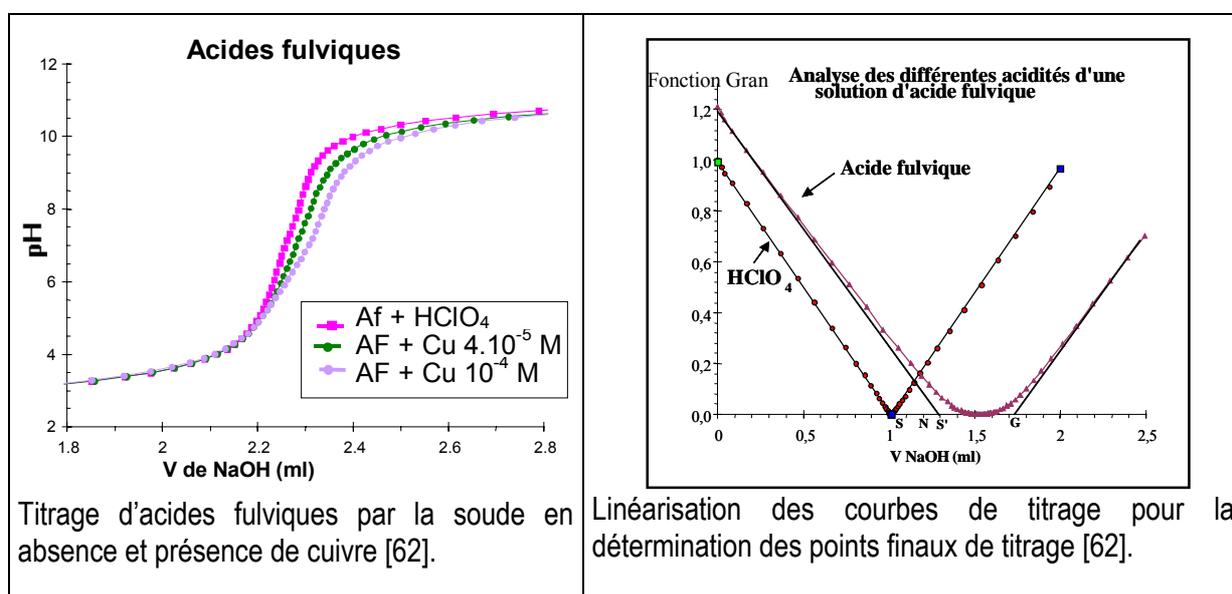
- 1) l'utilisation d'hypothèses simplificatrices dans le traitement des données, permettant de donner un côté pratique aux résultats dans un objectif de modélisation,
- 2) l'utilisation des mêmes formalismes pour traiter les données concernant un mélange déterminé de petits ligands connus ou une macromolécule de structure inconnue (voir encadré), de sorte à pouvoir comparer leur propriétés dans les mêmes termes.

Problématique de la concentration en sites réactifs

Toute modélisation de données de réactivité nécessitera la connaissance de la concentration en sites réactifs. Pour les substances humiques, cette donnée est soit assimilée à l'acidité totale et acquise par la mesure de la concentration en groupes fonctionnels titrables, soit assimilée à la capacité complexante maximale des substances humiques, déterminée par ajout de métal à ligand et pH constants. Dans les deux cas, et en raison de la complexité des substances en question, cette détermination reste opérationnelle et présentera des avantages et inconvénients. Ainsi, la première simplification généralement faite, est celle de considérer l'existence conceptuelle prédominante dans les propriétés acido-basiques et de complexation de deux types de sites, du type carboxylique et du type

phénolique. Ces sites se dissocient respectivement en milieu acide ($\text{pH} < 7$) et en milieu alcalin. Par contre si la concentration en sites dissociables n'est pas déterminée (déterminable) expérimentalement elle doit être prise dans la littérature.

Dans mes travaux, j'ai utilisé une méthode originale et pratique issue de celle de Gran (1950) qui utilise le titrage du ligand en présence d'un acide fort, et exploite les données en comparant les courbes linéarisées en absence ou en présence de ligand (Figures ci-dessous). L'avantage est l'accès direct à des teneurs en sites, exprimées en $\text{meq H}^+/\text{g Corg}$ (ou $\text{meq H}^+/\text{L}$). L'inconvénient est lié à la partie opérationnelle : des sites à haut pKa , supérieurs à 9-10 qui ne pourront pas être déterminés alors que leur probabilité d'existence est grande (Perdue, 1985). Ceci est bien mis en évidence lorsqu'on utilise cette approche pour déterminer les sites titrables d'un mélange connu de petits acides organiques dans lequel il existe des pKa des OH-phénoliques de l'ordre de 11, qui peuvent être déterminés par ajustement mathématique de courbe en testant des hypothèses, mais pas par exploitation directe simple des courbes de titrage (Bizri et al, 1985 [23] ; Lamy et al, 1985 [22]),



Dans un objectif de quantification de leurs propriétés acido-basiques et complexantes, j'ai eu l'occasion de travailler avec différents matériaux naturels, soit des solutions extraites de sol, soit des solutions directement recueillies in situ par lysimétrie. Les propriétés de ces molécules organiques naturelles ont été comparées à celles de molécules synthétiques qui m'ont servi à la fois de modèles de matières organiques de celles du sol, et parfois d'objets plus faciles à manipuler (petits ligands organiques possédant les groupements fonctionnels carboxyliques et phénoliques typiques, ou macromolécule synthétique au comportement polyfonctionnel).

J'ai ainsi déterminé des gammes de valeurs de concentrations en sites titrables allant de 5.1 $\text{meqH}^+/\text{g Corg}$ pour la fraction organique soluble d'une boue de station d'épuration (Lamy et al, 1993 [16]), valeur plus faible que celle que l'on peut trouver dans la littérature pour un type de matériau équivalent (Baham et Sposito, 1986), à 11.8 $\text{meqH}^+/\text{g Corg}$ pour des AF extraits d'un horizon de surface de sol cultivé contaminé (sol du Nord de la France, Lamy et al, 1994 [15]) avec une différenciation de 30% pour les groupements de type COOH et 70% pour les groupements de type $\text{-OH}\phi$, valeur plus proche de celles rencontrées dans la littérature (Buffle, 1988). Par contre, pour un même échantillon de sol (horizon B d'un andosol), le titrage des AF extraits donnait 4 $\text{meqH}^+/\text{g Corg}$ avec une répartition de 65% -COOH et 35% $\text{-OH}\phi$, alors que pour les AF extraits de la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) de ce même

échantillon, on a obtenu des valeurs de 12 meqH+/g Corg avec une répartition des sites 75-25 (Latrille et al, 2003 [11]). Ces différences obtenues pour un même horizon montrent que les substances humiques individualisées des fractions fines du sol ont des caractéristiques différentes de celles qu'on détermine généralement pour les substances humiques extraites du pool total du sol.

Modélisation des propriétés acido-basiques

Pour la détermination des propriétés acido-basiques, le traitement des données expérimentales s'est effectué suivant deux approches : soit la prise en compte effective de deux types de classes de sites pour lesquels des équations simples telle que celle d'Henderson-Hasselbalch peuvent être appliquées (voir ci-dessous l'encadré), soit on considère un modèle continu au lieu de discret, qui prend en compte de façon non discriminée les sites comme un tout.

Classiquement, on décrit la dissociation des groupements monoacides qui libèrent un proton selon l'équation (1) avec une constante de dissociation K_a (2)



$$K_a = ([A^-] \times [H^+])/[AH] \quad (2)$$

soit:

$$\text{Log}(K_a) = \text{log}[H^+] + \text{log}([A^-]/[AH])$$

$$\text{D'où } -\text{log}(H^+) = -\text{log}(K_a) - \text{log}([A^-]/[AH])$$

$$\text{Soit } \text{pH} = \text{p}K_a - \text{log}([A^-]/[AH]) \quad (3)$$

La constante de dissociation des sites (α_A) exprime le rapport entre la concentration en sites dissociés $[A^-]$ et la concentration totale en sites C_A (4). La concentration en sites protonés $[HA]$ peut alors se formuler en fonction du coefficient de dissociation et de la concentration totale en sites (5).

$$\alpha_A = [A^-] / C_A \text{ d'où } [A^-] = C_A \times \alpha_A \quad (4)$$

$$\text{or } C_A = [A^-] + [AH] \Rightarrow [AH] = C_A - C_A \times \alpha_A \Rightarrow [AH] = (1 - \alpha_A) \times C_A \quad (5)$$

$$\text{et } [A^-] / [AH] = \alpha_A / (1 - \alpha_A) \quad (6)$$

En remplaçant $[A^-]/[AH]$ dans l'équation (3) par son expression équivalente (6) on a :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{log}[\alpha_A / (1 - \alpha_A)] \quad (7)$$

L'équation d'Henderson-Hasselbalch (8) est obtenue en rajoutant une constante empirique « n » à l'équation (7) pour rendre compte des effets électrostatiques :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + n \cdot \text{log}[\alpha_A / (1 - \alpha_A)] \quad (8)$$

A demi-dissociation, pour $\alpha_A = 0,5$, on a alors $\text{pH} = \text{p}K_a$

Si on considère l'existence de deux types de sites distincts : les sites d'acidité faible (Af, du type COOH) et les sites d'acidité très faible (Atf, du type OHφ), leurs coefficients de dissociation se calculent en négligeant la dissociation des sites Atf pour Af, et en considérant que tous les sites Af sont déprotonés pour les sites Atf : la concentration totale des sites complexants est alors la somme des sites d'acidité faible et très faible.

Ainsi, à partir des données de titrage de ligands organiques par une base, et en un point donné du dosage, la concentration totale en protons neutralisables C_H est (9) :

$$C_H = E_0 + C_A - [Na] = h - oh + [HA] \quad (9)$$

Avec E_0 la concentration initiale en acidité très forte, $[Na]$ la concentration de la soude ajoutée dans la cellule de tirage, $[HA]$ la concentration en sites protonés, C_A la concentration totale en sites complexants, oh la concentration en ions OH libres, et h la concentration en protons libres.

L'équation (9) permet de déduire l'expression de la concentration en sites dissociés $[A^-]$ qui est calculable en tout point de la courbe de titrage : $[A^-] = h - OH - E_0 + [Na]$. Pour calculer le coefficient de dissociation des sites Atf

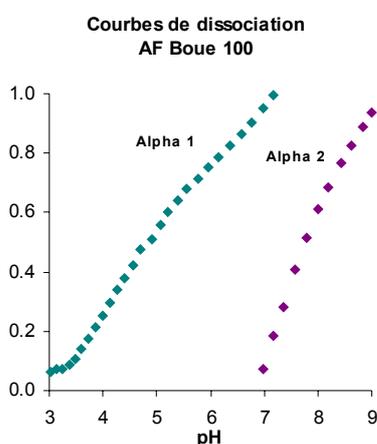
Les constantes de dissociations correspondantes α_1 et α_2 s'expriment par :

$$\alpha_1 = ([Na] + h - OH - E_0) / Af \quad (10)$$

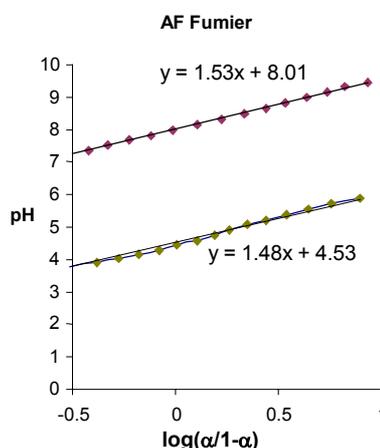
$$\alpha_2 = ([Na] + h - OH - E_0 - Af) / Atf + Af \quad (11)$$

La figure ci dessous (gauche) donne l'exemple de courbes de dissociation α_1 et α_2 en fonction du pH respectivement pour les groupements d'acidité faible et très faible d'acides fulviques.

Sur la figure de droite est donné un exemple de représentation de l'équation d'Henderson-Hasselbalch appliquée aux données de titrage d'acides fulviques extraits d'un sol ayant reçu du fumier.



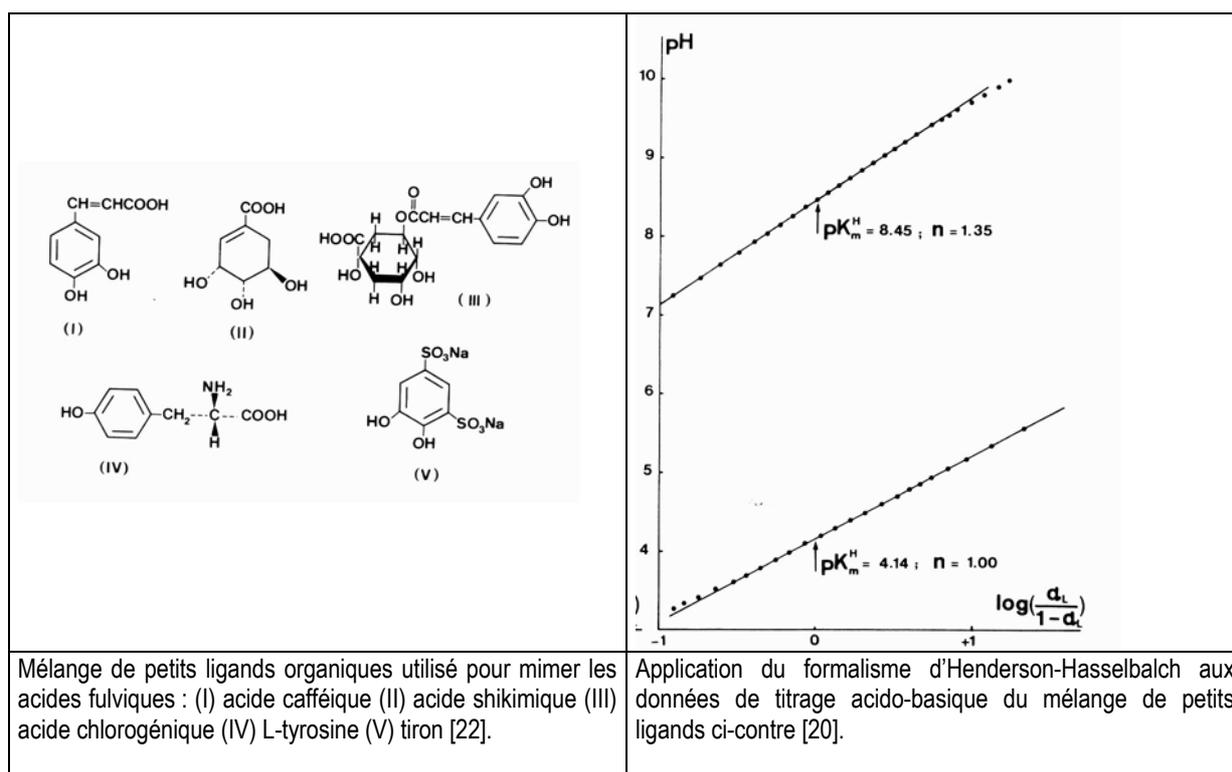
Courbe de dissociation $\alpha_1 = f(pH)$ et $\alpha_2 = f(pH)$ des sites réactifs d'acides fulviques extraits d'un sol amendé par des boues de station d'épuration. La dissociation des sites d'acidité très faibles paraît plus rapide (pente plus forte) que celle des sites d'acidité faibles, avec un domaine de validité restreint entre pH 7 et 9 qui peut suggérer que tous les sites n'ont pas été dosés. [35]



Equation d'Henderson-Hasselbalch appliquée aux données de titrage d'un extrait d'acides fulviques d'un sol amendé par du fumier. Ce type de représentation très opérationnel permet de déterminer graphiquement les pKa et n, respectivement les ordonnées à l'origine et les pentes des droites de régression. [35]

Les acides fulviques sont parfois assimilés par simplification à un mélange de petits ligands organiques. Cependant, l'application du formalisme d'Henderson-Hasselbalch tel que décrit ci-dessus, au titrage acido-basique d'un mélange de petits acides organiques connus montre bien les différences (Lamy et al, 1988 [20]). L'équation est vérifiée sur un bien plus large domaine de pH, et en milieu acide, la pente n de la droite est égale à 1,0 (figures ci-dessous). Ce résultat est attendu en raison de l'absence d'interactions électrostatiques considérées comme le facteur principal de variation des valeurs de pKa avec le degré de dissociation. Mais en milieu alcalin, la pente n est trouvée égale à 1,35. Ce résultat suggère soit que la nature des sites qui se dissocient dans ce domaine de pH est différente (on a effectivement un mélange de sites hydroxyles de l'acide shikimique et de groupements OH phénoliques des autres ligands, tandis qu'en milieu acide seuls des groupements carboxyliques co-existaient), soit que les calculs ne sont pas valables, car effectués avec une valeur sous-estimée de sites d'acidité très faible, due à l'impossibilité matérielle de doser des sites réactifs de pKa > 10.

Dans cet exemple, la valeur de pKa = 4,14 déterminée en milieu acide pour le mélange multiligand ne peut pas être attribuée à un acide particulier, même majoritaire. Par contre il est intéressant de voir que cette valeur expérimentale correspond à la moyenne calculée des pKa des acides pris individuellement, pondérée par leur concentration relative dans le mélange (soit : $[1 \times (4,45) + 2 \times (4,01)] / 2 = 4,16$). De la même façon, la moyenne pondérée des pK des acidités très faibles pour lesquelles la dissociation est observée donne $[0,5 \times (7,61) + 1 \times (8,66) + 0,5 \times (8,27)] / 3 = 8,30$, valeur proche de la valeur expérimentale déterminée : pK = 8,45 (Lamy et al, 1988 [20]).



Pour les molécules naturelles du type acides fulviques extraits de sol, ou les macromolécules synthétiques modèles des SH tel que l'acide polycatéchol-triglycine (PCTG) (Lamy et al, 1988 [20]), l'équation d'Henderson-Hasselbalch ne s'applique que dans des domaines discrets restreints, et ce d'autant plus que la présence d'un seul type de groupements fonctionnels ne sera pas vérifiée (par exemple, groupements OH phénoliques et groupements amine, qui se dissocient dans la même gamme de pH).

L'exemple du mélange multiligand permet de retrouver une notion avancée très tôt dans la littérature par Gamble et Schnitzer (1973), qui établissaient que les valeurs expérimentales observées pour les substances humiques étaient des moyennes pondérées des « quotients d'action de masse » de toutes les valeurs pour un type de groupement fonctionnel. Ce résultat diminue de fait la signification des valeurs de pKa ainsi déterminées pour les substances humiques, puisqu'il n'est pas possible de remonter aux données intrinsèques individuelles de chaque groupement fonctionnel. Cependant, de telles données restent très utiles dans un objectif de comparaison entre échantillons. De plus, elles sont indispensables pour modéliser la réactivité des SH lorsqu'on décrit la complexation comme une compétition entre des protons et des cations métalliques pour des sites réactifs.

Application

On a vu que des matériaux organiques très différents (boues de station d'épuration, AF de sols) pouvaient être caractérisés, par potentiométrie, par des teneurs en sites réactifs également très différentes. Nous avons voulu vérifier que cette approche globale et simplificatrice, utilisant des données traitées par des modèles discrets, permettait quand même de discriminer, pour un même matériau, la nature de ses matières organiques constitutives.

Ainsi, nous avons caractérisé les propriétés des acides fulviques extraits d'un sol qui avait subi plusieurs types d'apports organiques exogènes sur une longue période. Nous avons utilisé l'essai agronomique de l'INRA de Bordeaux situé à Ambarès, établi sur un sol sableux avec des parcelles amendées par du fumier et des boues de station d'épuration à différentes doses. Nous avons alors montré que d'une part le pourcentage d'extraction de la fraction fulvique était identique quels que soient les échantillons, témoin, fumier ou amendés malgré des teneurs en carbone des échantillons différentes, et que d'autre part l'empreinte organique de ces ajouts de matières organiques exogènes au sol se retrouvait nettement dans les caractéristiques acido-basiques des fractions organiques solubles extraites. Ainsi, des descripteurs simples tels que les teneurs en sites carboxyliques et phénoliques déterminées par les méthodes citées précédemment, ou encore les constantes d'acidité (pKa) permettent d'évaluer des différences de nature de carbone du type fulvique, malgré les défauts des techniques d'extraction dont on aurait pu penser que leur effet drastique lissait les propriétés des substances extraites. Les techniques d'extraction restent donc assez discriminantes et les formalismes employés suffisamment génériques pour être utilisés dès lors que des sites réactifs peuvent être titrés (Soubrand et Lamy, 2006 [35]).

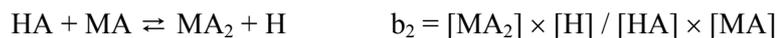
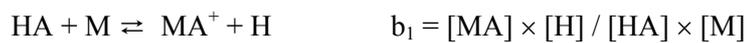
Approches expérimentales et modélisation de la réactivité des matières organiques en solution

Pour rendre compte de la réactivité des matières organiques en solution, on peut se demander quelle option choisir ? Une simplification qui consisterait à considérer le carbone dissous en solution comme un mélange de petits acides organiques, ou l'option de la description plus complexe des acides polyélectrolytiques et polyfonctionnels ? D'une façon générale, s'il est admis que environ 70% du carbone organique en solution serait sous une forme colloïdale ou macromoléculaire, du type acide fulvique (Wilson et al, 1988), on perdrait donc en représentativité à utiliser la première option des ligands simples. Mais qu'est ce que cela impliquerait en terme de prévision ?

Dans l'objectif de répondre à ces questions, j'ai appliqué dans mes travaux l'approche expérimentale classique et très informative de la potentiométrie pour l'étude de la réactivité des matières organiques solubles, et tiré profit des dosages acido-basiques des ligands en présence de

métaux et des bilans de protons pour exploiter les données de titrage en considérant la compétition entre les ions métalliques et les protons pour les sites réactifs.

Pour les matériaux complexes, une évaluation possible des constantes de stabilité est basée sur les compétitions entre l'ion métallique et les protons des sites réactifs complexants. La formation de complexes de type MA et MA₂ est caractérisée par des constantes conditionnelles (b₁ et b₂). Le modèle utilisé est de type continu et non plus discret et on suppose que l'ensemble des sites est décrit par un seul coefficient de dissociation $\alpha_A = [A^-] / C_A$. (les charges sont omises par simplification)



Au cours du dosage, il est possible de déterminer à différents pH, un degré de formation r représentant le nombre moyen de sites complexants liés par ion métallique (Bizri *et al.*, 1984) :

$$r = \sum MA_r / C_M$$

$$r = ([MA] + 2[MA_2]) / C_M$$

$$\Rightarrow r = (C_A - [HA] - a) / (m + [MA] + [MA_2])$$

C_A = concentration totale des sites complexants (A_f + A_{tf}) = a + [AH] + [MA] + 2 [MA₂]

[AH] = concentration des sites complexants non dissociés

a = concentration des sites complexants dissociés,

C_M = concentration totale de l'ion métallique = m + [MA] + [MA₂] et m = teneur en métal libre

En présence de métal la dissociation de l'ensemble des sites est décrite par un degré de dissociation α_m . On fait l'hypothèse que le ligand se dissocie de façon identique en absence ou en présence de métal.

$$\alpha_m = (a + \sum r([MA_r]) / C_A$$

$$C_A - [Na] = h - oh - Eo + [AH]$$

$$\Rightarrow C_A - [AH] = h - oh - Eo + [Na]$$

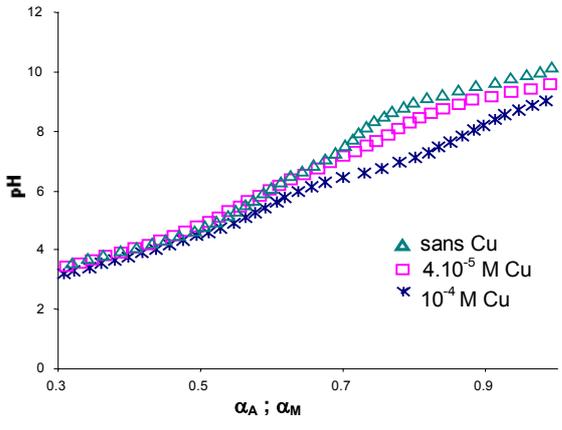
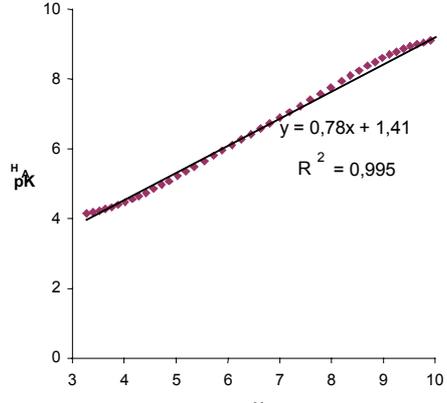
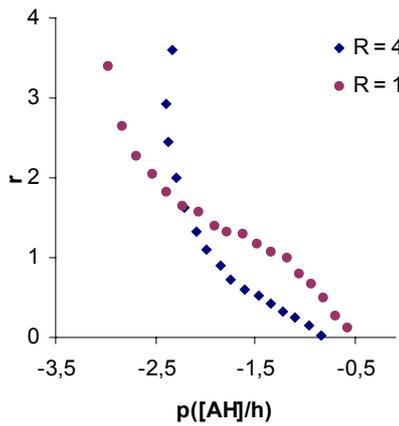
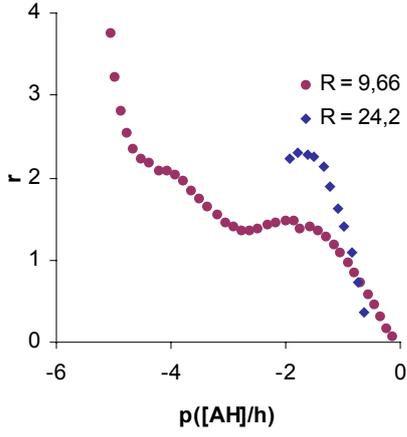
$$\text{Donc : } \alpha_m = (h - oh - Eo + [Na]) / C_A \quad \text{et } [AH] = C_A \times (1 - \alpha_m)$$

Avec Eo la concentration initiale en acidité très forte, [Na] la concentration de la soude ajoutée dans la cellule de titrage, [HA] la concentration en sites protonés, C_A la concentration totale en sites complexants, oh la concentration en ions OH⁻ libres, et h la concentration en protons libres.

Les faisceaux de courbes pH = f(α_m) permettent de visualiser la libération supplémentaire de protons due à la complexation (figure de gauche ci-dessous). La concentration en sites dissociés « a » est déterminée à chaque pH avec la relation :

$$a = ([AH] \times 10^{-pK_a}) / h$$

appliquée aux données de titrage de la solution de ligand seule, en supposant un continuum des sites : à chaque pH correspond une valeur de constante conditionnelle de pK_a (figure de droite ci-dessous).

<p>Métabolites : extrait organique d'un sol à chaud sous pression</p> 	<p>Métabolites</p> 
<p>Variation des constantes α_A (sans cuivre) et α_M (en présence de cuivre) en fonction du pH pour un extrait organique de sol [62].</p>	<p>Variation de pK_a en fonction du pH (application d'un modèle continu à l'ensemble des sites réactifs titrables [62].</p>
<p>En prenant le \log_{10} de l'équation donnant la constante de stabilité des complexes formés, on obtient :</p> $\log(b_1) = \log [MA] + \log[h] - \log[HA] - \log[M]$ <p>d'où $\log(b_1) = \log([MA]/[M]) - \log([HA]/[h])$</p>	
<p>Or à demi-équivalence $[MA] = [M]$ alors $\log(b_1) = p([HA]/[h])$. Le raisonnement est identique pour calculer la constante b_2.</p> <p>Ainsi, le tracé des courbes de formation $r = f(p([AH]/[h]))$ permet d'évaluer aux demi-valeurs de r les constantes de stabilité des différents complexes formés.</p>	
<p>AF Témoin</p> 	<p>Métabolites Témoin</p> 
<p>Courbes de formation d'acides fulviques en présence de cuivre pour différents rapports $R = C_A/C_M$. Ici, des complexes type MA sont préférentiellement formés sur le domaine de pH étudié pour $R = 4,6$ ($r < 1$ puis données non cohérentes avec les hypothèses), et des complexes du type MA_2 pour $R = 11,6$ (r tend vers 2) [35].</p>	<p>Dans l'exemple ci-dessus, pour $R = 9,66$ on observe la formation successive des complexes du type MA et MA_2 (r varie de 1 à 2 sur tout le domaine de titrage). Par contre la formation de complexes de type MA_2 est immédiate pour $R = 24,2$ (c'est à dire en présence d'excès de ligands) [35].</p>

Application

Ce formalisme, appliqué indifféremment pour décrire dans les mêmes termes les propriétés complexantes de substances humiques naturelles ou modèles, ou d'un mélange connu de ligands organiques de faible poids moléculaire, permet de hiérarchiser la réactivité des petits ligands par rapport aux macromolécules. Ainsi, les petites molécules présentent un pouvoir complexant plus fort à haut pH, même si à bas pH la multiplicité des sites de différentes affinités des macromolécules leur confère un pouvoir complexant non négligeable (figure de gauche ci-dessous) (Lamy et al, 1988 [20]).

De plus, on a pu montrer expérimentalement que la compétition entre des molécules de bas poids moléculaire (par exemple l'acide caféique) et une SH de synthèse, le PCTG, était en faveur du petit ligand (figure droite ci-dessous). Ainsi, même si la macromolécule présente des propriétés de complexation non négligeables, le complexe Cu-PCTG en compétition avec des teneurs croissantes en acide caféique se dissocie au profit de la formation du complexe Cu - acide caféique. (Lamy et al, 1987 [21]). La constante de formation de ce dernier complexe ayant été déterminée comme $\log K_{ML} = 12,85$ (avec l'existence de l'espèce MHL, $\log K_{MHL} = 6,03$; Lamy et al, 1985 [22]), ces résultats suggèrent que la complexation du PCTG avec le cuivre est quantitativement plus faible, soit une constante de stabilité inférieure à 12. Une expérience intéressante serait d'encadrer ainsi la constante de réactivité du PCTG, par cette approche de compétition avec des ligands de propriétés complexantes de plus en plus faibles.

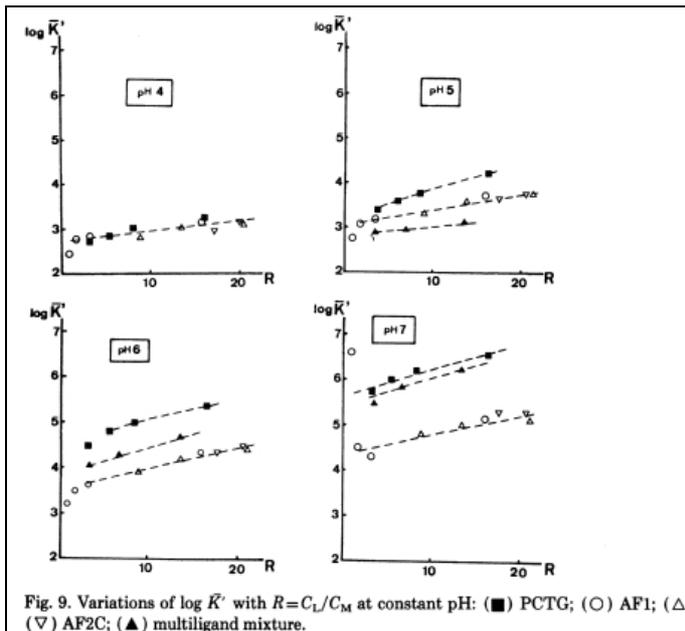


Fig. 9. Variations of $\log K'$ with $R = C_L/C_M$ at constant pH: (■) PCTG; (○) AF1; (△) AF2C; (▲) multiligand mixture.

En appliquant le même modèle d'interprétation des données à différents ligands organiques, on montre que le pH, le rapport ligand/métal et la nature des ligands organiques interviennent dans la réactivité vis-à-vis du métal [20].

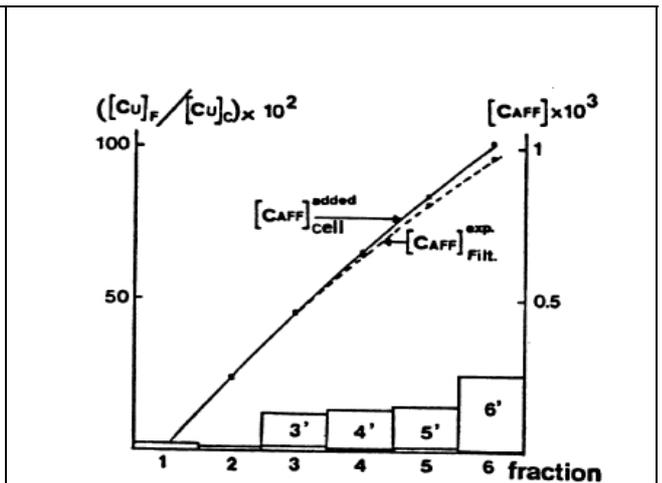


Fig.6. % of copper in the filtrates after H_2O or caffeic acid ('') additions.

Expérience d'ultrafiltration : Cu sous forme de gros complexe organo-métallique dans la cellule ne traverse pas la membrane, sauf si un petit ligand organique vient modifier la spéciation et entre en compétition [21].

Dans la littérature, les données souvent reportées pour la détermination de la réactivité des ligands organiques complexes correspondent à des titrages à pH constant, avec ajout de métal à une concentration initiale donnée en ligand. Les réactions de complexation sont alors décrites par les formalismes de Scatchard, Hill ou Perdue classiquement appliqués à des polyélectrolytes polyfonctionnels (Lamy, 1986 [49]). Pour un pH donné, il est alors courant de considérer l'existence de deux types de sites ayant des affinités différentes pour les métaux, et la teneur totale en sites réactifs

doit donc être répartie entre ces deux types de sites. Par exemple, Sposito et al (1981) ont déterminé une répartition de 10% pour les sites de forte affinité, et de 90 % pour les sites de plus faible affinité vis-à-vis des métaux. C'est ce type de données qui a été intégré dans la base de données de SOILCHEM (Sposito et Coves, 1988), un des premiers programmes thermodynamiques permettant de prendre en compte les réactions de complexation en solution avec les matières organiques dissoutes, aussi bien avec des petits ligands organiques qu'avec des molécules plus complexes (acides fulviques). En effet, SOILCHEM propose deux options possibles pour mimer la réactivité des MOS dissoutes : soit d'utiliser un mélange de petits ligands choisis pour leur représentativité dans le milieu sol (acétate, citrate, oxalate, salicylate, tartrate, arginine, lysine etc...), dont les constantes de stabilité vis à vis des ETM sont connues, soit d'utiliser des espèces nommées FUL1 et FUL2, considérées par le programme comme les deux sites réactifs d'un ligand fulvique. Si le programme intègre bien les coefficients stœchiométriques et les constantes de formation des complexes avec les AF, il faut savoir que celles-ci ont été obtenues à pH 5 par ajout de métal à teneur en ligand fixée. Les constantes ainsi déterminées sont des constantes conditionnelles valables à un pH donné, et le programme aura tendance à sous-estimer la proportion de métaux complexés au carbone organique pour des pH > 5 et à sur-estimer pour des pH < 5, la capacité de complexation augmentant avec le pH.

Ainsi, pour les formalismes utilisant des données à pH constant, il faut noter que durant les titrages le rapport ligand/métal évolue (ajout de métal), ce qui est un facteur de variation des constantes de stabilité conditionnelles. Par contre, l'approche que j'ai utilisée concerne une description de la complexation à pH variable, mais avec des rapports ligand/métal constants. Mais par définition, les constantes conditionnelles sont aussi variables avec le pH. La comparaison de ces deux approches, pour ne pas dire écoles, m'a permis de mieux comprendre leur utilité et leur pertinence pour quantifier le comportement d'un mélange mal défini de substances organiques de sol.

Parmi les résultats majeurs, j'ai ainsi montré :

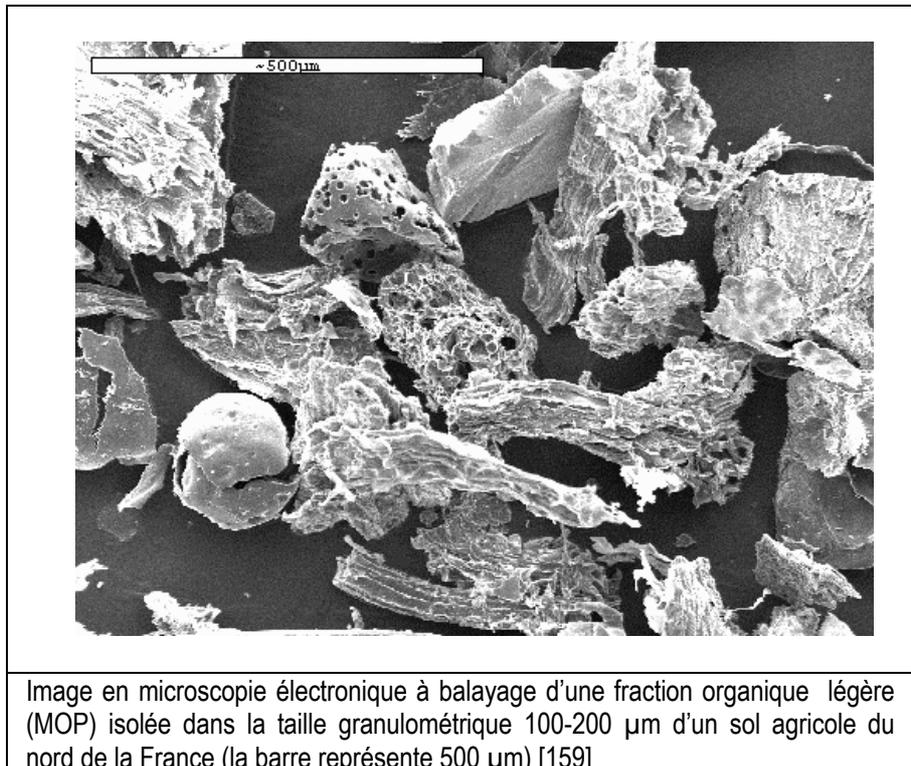
- que dans les systèmes composites, la formation de complexes simples du type MA ou MA₂ est plus une exception que la règle : les modèles et les calculs thermodynamiques doivent prendre en compte la formation de complexes mixtes du type MAB, statistiquement plus probables dans les milieux naturels où se côtoient différents types de ligands organiques ou minéraux,
- que les constantes de stabilité conditionnelles qui sont utilisées pour quantifier la réactivité de mélanges complexes de molécules augmentent avec le pH, à rapport constant ligand[A]/métal[M], mais diminuent quand [M] augmente, à pH et [A] constants : ces règles sont importantes à considérer pour la spéciation des métaux dans les sols et dans les eaux quand on compare des pollutions fortes ou faibles.
- que les petits ligands organiques de faible poids moléculaire sont plus complexants que les substances humiques pour des pH > 5 ; cependant leur durée de vie étant plus faible dans les sols que celle des macromolécules humiques, leur rôle dans les sols sera différent
- que les modèles continus sont plus adaptés et généraux que les modèles discrets pour décrire les mécanismes de complexation des SH avec les métaux ; cependant les modèles discrets trouvent une réalité pratique notamment par rapport à une comparaison avec des mécanismes et des liaisons connues avec des ligands monomères simples.

Une application pratique illustre ces résultats (Lamy et al, 1994 [15]) :

Elle concerne le calcul de la spéciation de Pb et Cd à pH 8 dans des percolats sous sols pollués (sols du Nord de la France contaminés par apports atmosphériques). Malgré des pH alcalins (sols chaulés, cultivés) des transferts de métaux sont quand même observés in situ. Or des données de complexation du carbone en solution avec Pb ou Cd n'existent pas dans la littérature et les programmes de calcul thermodynamique de type SOILCHEM, qui prennent en compte la matière organique dissoute dans les calculs de spéciation, ne sont valables que à pH 5. Aussi, pour rendre compte de ces transferts en solution observés in situ, les stabilities des complexes formés avec Pb et Cd par la matière organique soluble ont été décrites en termes de constantes de stabilité dépendantes du pH (modèle continu) en utilisant les acides fulviques extraits du sol comme modèles de ligands organiques solubles. Les constantes déterminées ont été introduites dans la base de donnée de SOILCHEM, pour décrire les réactions en milieux alcalins. Pour ces pH élevés, les résultats ainsi obtenus ont permis de rendre compte d'une complexation organique en solution jusqu'à hauteur de 50% pour Pb, et 15% pour Cd, les carbonates étant les ligands inorganiques compétiteurs majeurs. Ca est apparu comme le cation compétiteur majeur pour les sites réactifs de la matière organique. Une telle compétition sera d'ailleurs retrouvée dans d'autres modélisations (voir plus loin, le paragraphe sur l'importance des coatings organiques), et on montrera qu'il est toujours nécessaire de la prendre en compte dans les validations de données de laboratoire par des données terrain.

Les matières organiques particulaires et leur réactivité

Les matières organiques particulaires (MOP) sont des matériaux organiques figurés, que l'on peut isoler des sols par fractionnement granulo-densimétrique dans une gamme de taille de particules généralement $>50 \mu\text{m}$ (cf figure ci-dessous). Christensen (2001) les appelle « the uncomplexed organic matter » et leur labilité permettrait d'en faire un indicateur de la qualité des sols en terme de turn-over (Balesdent, 1996, Wander, 2004).



Les MOP sont des matériaux intéressants pour étudier la fraction des matières organiques dans les sols qui évolue continuellement et rapidement. Il était donc intéressant d'utiliser ces matériaux organiques dans le cadre des études sur le fonctionnement biogéochimique du sol vis-à-vis des ETM. C'est ainsi que des fractions granulométriques isolées sous eau et leurs teneurs en carbone, azote, éléments majeurs mais aussi traces peuvent être considérées comme le reflet du fonctionnement biogéochimique du sol : tel élément se retrouvera dans telle fraction avec telle teneur suite à un fonctionnement particulier du sol qui l'a amené dans ce compartiment fonctionnel particulier. Aussi, pour étudier les liaisons potentielles des MOP avec les ETM, nous avons effectué des fractionnements granulométriques sans utiliser de dispersants chimiques de sorte à ne pas modifier la spéciation des éléments traces.

Fractionnements granulométriques et granulo-densimétriques ont ainsi été effectués sur des échantillons de terrain, dans un objectif d'intégrer un ensemble de processus du fonctionnement biogéochimique du sol dans la localisation et la spéciation des ETM. En utilisant des essais agronomiques pour lesquels il existe des témoins sans apports de pollution, on peut mieux comprendre le statut des intrants, en comparant les distributions des métaux entre ETM endogènes et ETM des parcelles contaminées. Mais pour des situations réelles de terrain, on est souvent dans le cas d'une absence de situation témoin. Par exemple, les pollutions de sol par apport atmosphérique ont contaminé des surfaces importantes, ce qui augmente le risque en s'éloignant pour rechercher des zones non contaminées de ne pas être sur le même type de sol. On peut cependant approcher les mécanismes de réactivité de ces fractions particulières de matière organique en utilisant des échantillons de terrain situés dans une même aire géographique contaminée, mais présentant des gradients de contamination. Ce sont ces deux approches qui ont été privilégiées jusque là dans mon travail, dans le cadre d'une approche descendante partant d'échantillons de terrain pour répondre à deux questions scientifiques :

- quel rôle jouent les MOP dans les phénomènes d'accumulation des ETM dans les sols ?
- Quelle est la réactivité des MOP vis-à-vis des ETM, par rapport aux autres fractions organiques des sols ?

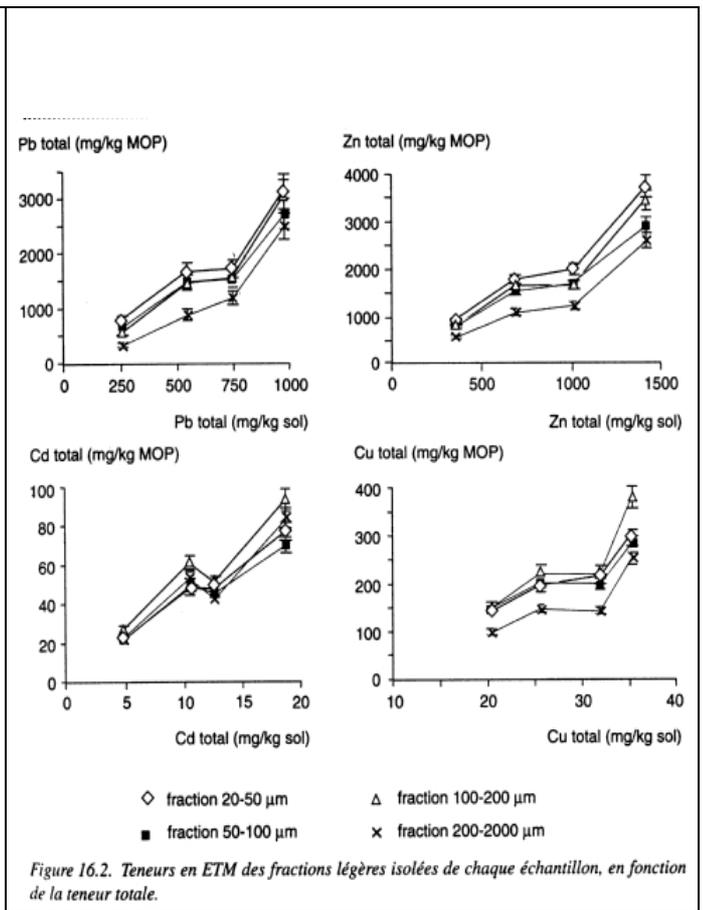
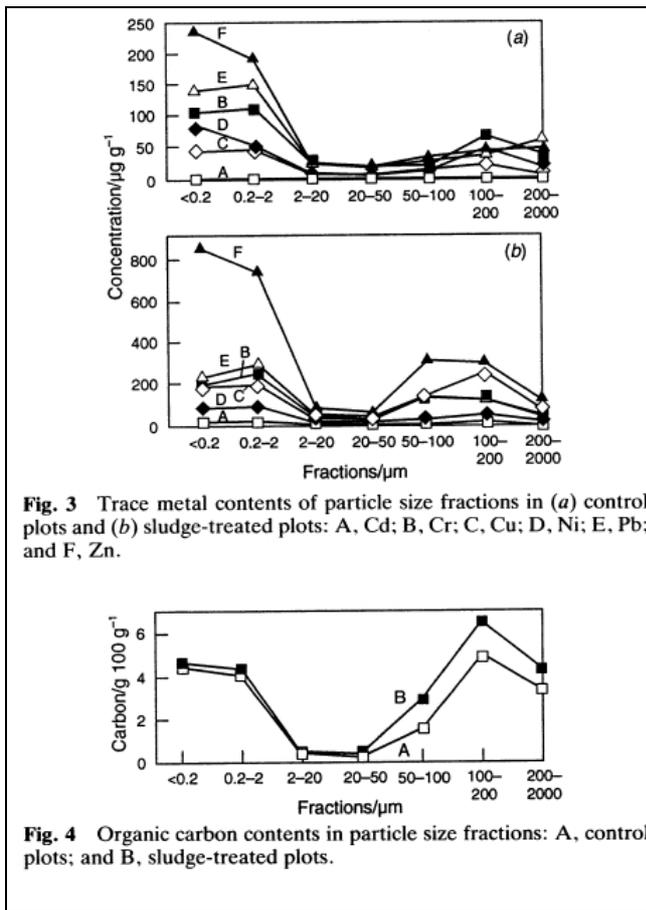
La matière organique particulaire des sols et les phénomènes d'accumulation de métaux traces dans les sols

Le rôle des MOP dans les phénomènes d'accumulation de métaux dans les sols a été mis en évidence avec des parcelles d'un essai agronomique établi sur un sol limoneux (pollution ancienne, les ajouts étant arrêtés 12 ans avant l'échantillonnage). Nous avons comparé des parcelles témoin et des parcelles du même sol ayant reçu des boues de station d'épuration contaminées en ETM (Ducaroir et Lamy, 1995 [14]) ; c'est à notre connaissance une des premières fois que ce rôle a été établi.

Les dosages des éléments majeurs et traces dans les fractions granulométriques et granulo-densimétriques des échantillons des horizons de surface ont amené le constat suivant :

- les ETM, qu'ils soient d'origine anthropique ou provenant du fond géochimique sont liés principalement aux fractions fines < 2 μm ainsi qu'aux fractions grossières des sols, et en particulier aux matières organiques particulières, (Figure gauche ci-dessous)
- Ces fractions présentent des facteurs d'enrichissement en métaux très importants, de l'ordre de 2 à 10 fois la teneur en ETM du sol

- En comparant les facteurs d'enrichissement des MOP de la parcelle témoin (i.e. des métaux endogènes) avec ceux de la parcelle contaminée (i.e. des métaux endogènes + exogènes), on peut facilement graduer le degré de pollution des sols en chaque ETM
- Un test est ainsi proposé, qui fait intervenir le rapport entre les teneurs en un ETM d'une fraction dite légère (MOP isolées par flottaison dans l'eau) et les teneurs du même ETM dans la fraction dense correspondante (fraction à majorité minérale qui sédimente rapidement), à comparer entre parcelles témoin et contaminées. On prend ainsi en compte le fonctionnement biogéochimique du sol en intégrant la répartition des éléments endogènes pour mettre en évidence et comprendre celle des métaux exogènes.



Les teneurs en éléments majeurs et traces dans des fractions granulométriques obtenues sans dispersant de façon à minimiser les changements de spéciation, montrent que le carbone organique et les métaux sont localisés majoritairement dans les fractions fines, mais aussi dans les fractions les plus grossières, dont on peut isoler les MOP [14]

Pour des échantillons prélevés suivant un gradient de pollution dans le périmètre agricole d'une usine métallurgique, on a isolé les MOP et leurs teneurs en métaux sont mises ici en relation avec les teneurs en métaux des échantillons de sol en fonction de la taille des MOP extraites : les fractions organiques 20-50 et 50-100 μm sont plus riches en métaux que les MOP plus grossières. [42]

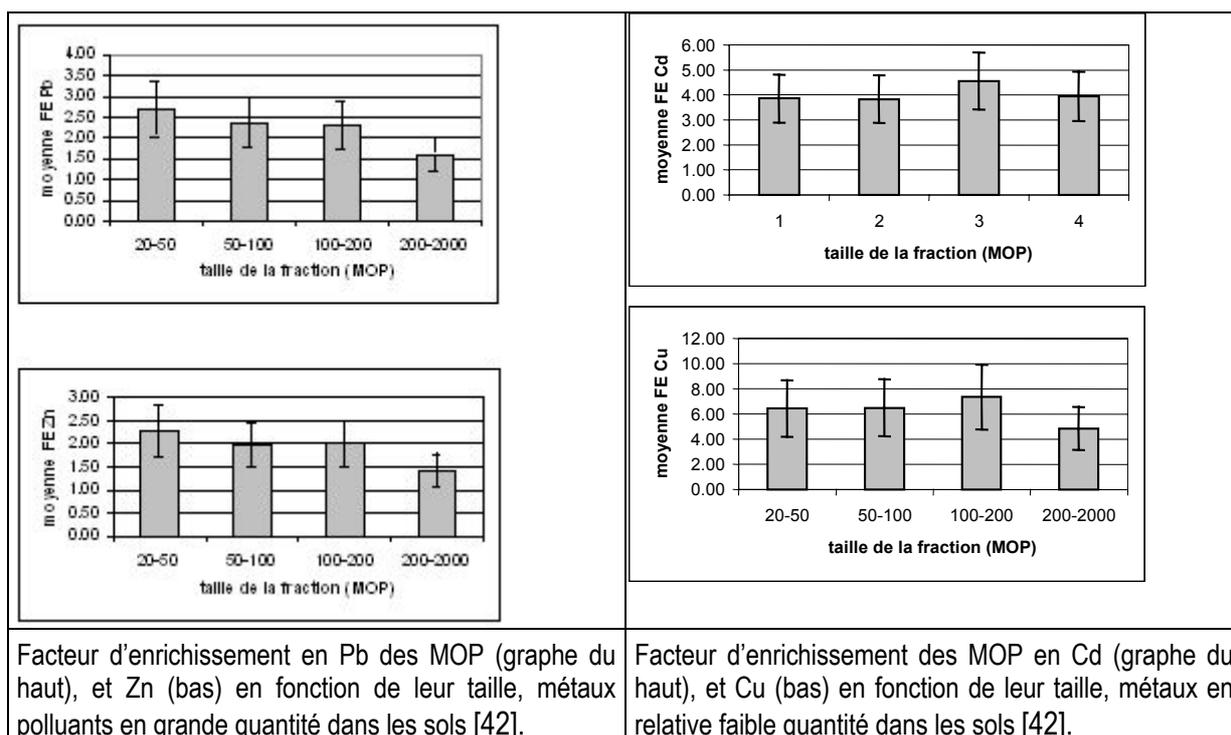
Quelle réactivité des Matières Organiques Particulaires vis-à-vis des métaux ?

Les résultats des précédents travaux, mettant en évidence de fortes teneurs en ETM des MOP, qu'il s'agisse d'ETM endogènes de sols non pollués ou exogènes dans le cas de pollution, nous ont amené à aborder la question majeure concernant (i) la nature de la matière organique particulaire associée aux fortes teneurs en métaux et (ii) les mécanismes sous-jacents à cette accumulation.

Pour cela, une étude a été effectuée sur un périmètre agricole d'un site majoritairement contaminé en Pb et Zn par des retombées atmosphériques. Ce site a le double avantage que la pollution ne soit pas engendrée par des matières organiques exogènes, et de présenter un gradient de contamination in situ allant d'une contamination qu'on pourrait qualifier de diffuse ($\cong 250 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb) à celle de sites pollués ($\cong 1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb) suivant la rose des vents. Il avait par contre le désavantage de ne pas pouvoir y identifier de sols témoins. Des fractionnements granulométriques et granulodensimétriques ont été effectués sur différents échantillons d'horizon de surface de sols du même type et présentant ce gradient en métaux.

Les résultats ont montré que plus les sols sont pollués, plus les MOP sont riches en métaux, et ce de façon quasi linéaire (figure ci-dessus, droite), autrement dit on n'observe pas in situ de « saturation » des MOP (Lamy et al, 2002 [42]). Deux résultats majeurs ont permis de clarifier les processus mis en jeu :

1. Plus les MOP sont fines, plus leurs teneurs en métaux sont élevées. Cette réactivité inversement proportionnelle à la taille des particules pourrait aller dans le sens de facteurs abiotiques contrôlant la fixation de métaux sur des particules organiques réactives. Le temps de résidence de ces particules fines est également plus long dans le sol que celui des particules grossières.
2. Deux types de comportement sont observés selon les métaux (Figures ci-dessous). Pour Pb et Zn, les facteurs d'enrichissement sont faibles, et tendent à augmenter quand la taille des MOP diminue. En revanche, ils sont élevés pour Cd ou Cu et restent sensiblement constants qu'elles que soient les MOP. Par comparaison avec les mécanismes de transferts et de régulation des métaux par les microorganismes ou les plantes, ces facteurs d'accumulation d'autant plus élevés que les teneurs en métaux dans le sol sont faibles suggèrent que les processus à l'origine de l'accumulation des métaux par les MOP résultent en partie de l'action des êtres vivants. Ce n'est pas étonnant si on considère que les MOP sont un mélange de débris végétaux et d'un cortège bactérien et fongique. A ce titre, on peut donc bien parler d'enrichissement en métaux des MOP, en raison de l'intervention des êtres vivants.



On peut donc bien parler de réactivité des matières organiques particulières, même si les mécanismes à l'origine de ces enrichissements ne sont pas encore connus. Ceux –ci ont probablement pour origine commune à la fois des processus abiotiques et des processus biotiques, ce qui fait des MOP des matériaux particuliers à étudier dans les sols, notamment pour leurs liaisons avec les métaux.

La quantification de cette réactivité est en cours dans le cadre de la thèse de Julien Sébastia [53] et du travail de Jérôme Labanowski [28], en post-doc actuellement à l'unité. Les premiers résultats montrent que les MOP sont des matériaux qui possèdent des sites réactifs titrables, capables de fixer des ETM, et que les métaux qu'elles contiennent à l'origine sont fixés de façon plus ou moins forte, selon l'extractant (EDTA ou résines échangeuses d'ions par exemple). Cependant l'histoire de l'échantillon, incluant la nature de l'intrant, pourrait être déterminante sur la nature des MOP formées et sur leur réactivité. Ainsi, il serait intéressant de vérifier si des MOP de sol « non contaminé », (il s'agit alors de facteurs d'accumulation d'éléments traces endogènes), ou des MOP de sol contaminé de longue date (pollution ancienne), pourraient présenter ce que l'on nomme dans la littérature « l'atténuation naturelle », (Adriano et al, 2002), c'est à dire un vieillissement de pollution qui va dans le sens d'une augmentation de la stabilité des liaisons métal-constituant (sans préjuger du mécanisme de cette stabilisation).

Mais même si l'on arrive à comprendre et quantifier les mécanismes d'accumulation des ETM sur les MOP, l'effet en retour de cette accumulation sur la minéralisation et le devenir de ces MOP reste encore inconnu et peu étudié (voir plus loin, chapitre 4), malgré l'importance évidente des interactions entre la dynamique des ETM et la dynamique du carbone dans les sols.

Cas des microorganismes

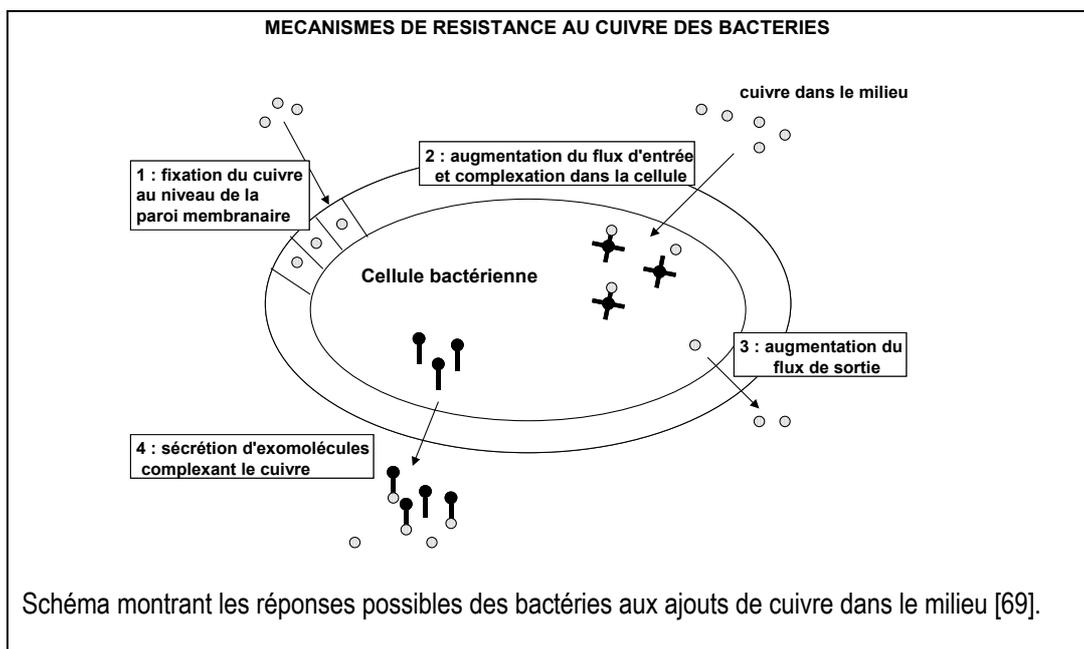
Les microorganismes correspondent à une fraction biologique vivante des matières organiques, mais le % de carbone qu'ils représentent par rapport à la teneur totale en carbone organique du sol reste faible. Pourtant il est évident que les microorganismes sont indispensables et indissociables des sols, remplissant de très nombreuses fonctions (Paul et Clark, 1989). Ils interviennent à ce titre dans le cycle du carbone mais aussi dans la dynamique des ETM dans les sols, de par leur petite taille, leur grande surface spécifique, la présence de groupements fonctionnels de surface réactifs et donc leur capacité à sorber les ETM (Ledin et al, 1999 ; Fein et al, 2001).

Ledin et al (1996) ont montré expérimentalement l'importance de l'accumulation des éléments traces par les microorganismes dans un système multi-compartiment mimant la présence des différents constituants des sols : des bactéries, des champignons, des matières organiques (solide = tourbe et soluble = acides fulviques), des surfaces minérales (kaolinite et oxyde d'Al) dans des proportions mimant celles des sols (1:3:10:100:100 en poids), chaque type de constituant étant placé dans des chambres séparées par des membranes laissant passer les ions. Lorsqu'on introduit un élément trace dans ce système, on observe qu'il se répartit suivant les différents constituants avec un net pourcentage en faveur des matières organiques et des microorganismes, ces derniers étant particulièrement impliqués dans les conditions de milieu acide. Les possibilités de sorption des métaux par les microorganismes ont ensuite été vérifiées et comparées avec celles d'autres constituants du sol (Ledin et al, 1999). Dans la littérature, on trouve de nombreux exemples de mécanismes développés par des microorganismes en présence de métaux, qu'il s'agisse de mécanismes de résistance ou d'adaptation. Cette réaction des microorganismes en retour à la présence de métaux est à même de perturber le système dans un sens de modification de la spéciation des métaux : c'est cette interaction qu'il est

intéressant de comprendre et décrire pour pouvoir coupler les dynamiques des métaux et du carbone dans les sols.

Dans mes travaux, j'ai abordé à la fois les capacités de complexation des microorganismes et l'étude de leur réponse à la présence d'ETM, dans un double objectif de quantification des propriétés de complexation de surface, et de compréhension des mécanismes de résistance/adaptation.

Dans la littérature, les mécanismes de résistance ont été déterminés de façon précise dans un nombre restreint de cas, et concernant seulement quelques souches microbiennes. En général, la description précise de ces mécanismes relève de l'utilisation de nombreuses approches moléculaires pour mettre en évidence des phénomènes d'induction de protéines. Mais de nombreux autres mécanismes peuvent être induits par des produits organiques extracellulaires non-spécifiques, qui ne peuvent être mis en évidence par ce type de démarche. Nous avons voulu pour notre part développer un schéma général d'étude simple qui pourrait être utilisé dans un objectif de screening avant de mettre en jeu des techniques plus lourdes. Dans ce schéma, il s'agit de pouvoir distinguer les parts respectives des exomolécules produites en réponse à la présence de polluant, le rôle des parois cellulaires, ou le rôle des métabolites organiques produits à l'intérieur des cellules (cf figure ci-dessous). Ainsi, le comportement de microorganismes dans des milieux de croissance en absence et en présence de contaminants est étudié dans trois compartiments : le milieu intracellulaire, les parois cellulaires et le milieu extracellulaire. Pour mettre en évidence les distributions de métaux et de carbone organique, des fractionnements physiques (centrifugation, ultrafiltrations) des milieux en solution ont été privilégiés (Lamy et al, 1999 [44]).

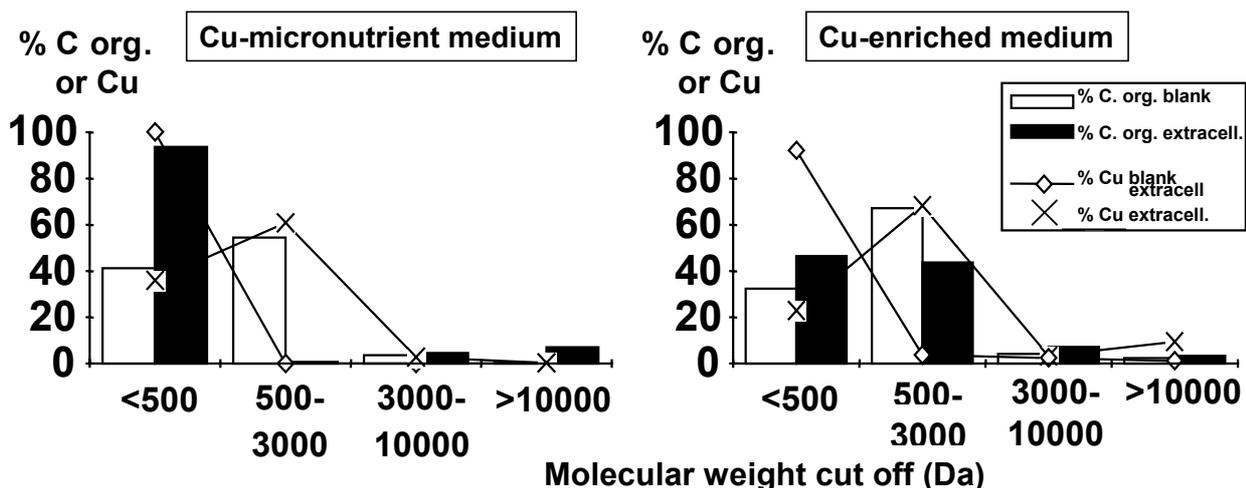


Mise en évidence de modifications de spéciation des ETM par les microorganismes

L'approche expérimentale utilisée mettait en jeu des bactéries, isolées d'un sol mono-contaminé en cuivre (essai agronomique d'Hagetmau, INRA Bordeaux). Nous avons cultivé les bactéries dans un milieu dit « minimum », supplémenté ou non en cuivre, dans lequel l'asparagine était utilisée à la fois comme seule source de carbone et comme complexant du cuivre. De façon à estimer la distribution en

poids moléculaire des produits solubles bactériens, les compartiments extracellulaires et intracellulaires ont été ultrafiltrés avec des membranes d'ultrafiltration de poids moléculaire décroissants, tandis que les parois bactériennes isolées étaient lyophilisées pour être étudiées à part. Les blancs correspondaient à des milieux non inoculés. Les résultats des dosages de carbone et de cuivre dans les différentes fractions isolées par ultrafiltration montrent clairement les changements de spéciation du cuivre entre le milieu à $t = 0$ et en présence de bactéries : (figures ci-dessous) :

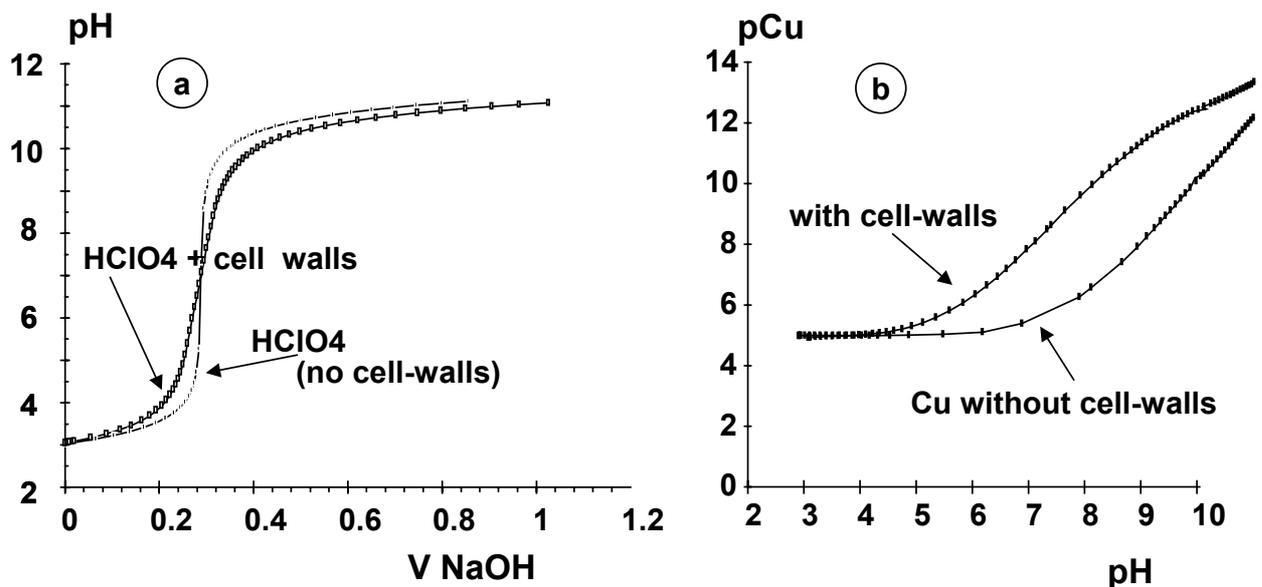
- Dans le milieu minimum (Cu = oligo-élément) et en absence de bactéries, Cu est retrouvé majoritairement dans la fraction < 500 Da (figure ci-dessous, gauche), probablement sous forme libre ou complexé avec de petits ligands organiques ou minéraux, tandis qu'en présence de bactéries le cuivre se déplace dans les fractions de taille en poids moléculaire 500-3000 Da mais sans relation avec le carbone organique
- Dans le milieu enrichi en cuivre (figure ci-dessous, droite), la même tendance est observée pour le cuivre en absence et en présence de bactéries, i.e. déplacement de Cu de la fraction < 500 Da vers la fraction 500-3000 Da, mais cette fois en relation avec des molécules organiques de même taille, comprise également entre 500 et 3000 Da
- La présence de cuivre dans le milieu extracellulaire a induit aussi un changement de spéciation du cuivre intracellulaire (non montré). Ce résultat a été mis en évidence par ultrafiltration avec une membrane de seuil de coupure élevé : 30 000 Da. Dans le milieu minimum, Cu intracellulaire est trouvé majoritairement dans les fractions $< 30\ 000$ Da, tandis que dans le milieu enrichi en cuivre, Cu intracellulaire est retrouvé dans la fraction $> 30\ 000$ Da avec le carbone organique. En termes de quantités, il n'y a pas plus de carbone produit dans un cas que dans l'autre, mais c'est probablement la nature du carbone de ces fractions $>$ ou $< 30\ 000$ Da qui est différente, s'exprimant dans cette expérience par une réactivité différente.



Teneurs en carbone organique et en cuivre des différentes fractions en poids moléculaire des milieux de culture : en blanc et losange = en absence de bactéries, en noir et croix = en présence de bactéries, à gauche pour le milieu sans cuivre (= Cu en concentration d'oligo-élément) et à droite pour le milieu enrichi en cuivre (= ajout de sulfate de cuivre) [44].

Réactivité des parois cellulaires

Les titrages potentiométriques des parois bactériennes en absence de cuivre présentent une réponse globale qui inclue la neutralisation de charges de surface variables avec le pH, la présence de sites titrables du type carboxylique, qui se dissocient autour de pH 4-5, et des groupements de type phénolique, qui se dissocient après pH 7 (figure ci-dessous, gauche). En présence de cuivre, on observe un relargage supplémentaire de protons indiquant une compétition entre les protons et le cuivre pour les sites de surface. Les mesures simultanées de pH et de cuivre libre, effectuées avec une électrode sélective de cuivre, montrent l'importance de la complexation de surface par ce matériau, et indiquent clairement que la complexation est dépendante du pH, intervenant dès pH > 4 (figure ci-dessous, droite). Les parois bactériennes sont donc capables de fixer du cuivre à partir d'une solution. D'une façon générale, les études sur le compartiment des microorganismes dans les sols se sont intensifiées, et ceux-ci sont reconnus comme des phases accumulatrices de métaux (au sens large, dans l'intracellulaire ou sur les surfaces externes)



Mise en évidence des capacités de complexation des membranes de bactéries par potentiométrie (à gauche, titrage des sites de surface, et à droite titrage des parois en présence de cuivre avec une électrode spécifique de l'ion libre Cu^{2+} ; $\text{pCu} = -\log[\text{Cu}]$) [44].

Dans ces travaux, la réponse de l'organisme à la présence de métaux est associée à la production de carbone organique en solution. Il est alors nécessaire de savoir comment aborder avec rigueur les études sur la résistance des micro-organismes, si ceux-ci modifient sans cesse la spéciation des ions en solution. En effet, la teneur totale en métal introduite dans le milieu se répartit entre des concentrations en ions libres, réputées les plus toxiques (Campbell et al, 2002), et différentes espèces dont la toxicité va dépendre de la labilité et des constantes de formation des espèces complexées du cuivre, (Angle et Chaney, 1989). Pour un milieu et une concentration totale donnée, il faut que les teneurs en éléments toxiques restent constantes au cours du temps pour pouvoir établir des seuils de toxicité.

Comment étudier la résistance des micro-organismes au cuivre ou au cadmium?

Dans l'étude présentée ci-dessus (Lamy et al, 1999 [44]), les concentrations en Cu^{2+} libre dans les différentes conditions initiales de milieu de culture étaient connues, calculées avec les constantes de stabilité de la L-asparagine pour les différents cations du milieu. Cependant ces conditions initiales vont varier en fonction du temps pendant la phase de croissance des microorganismes, qui d'une part utilisent le substrat et d'autre part produisent des exomolécules aux propriétés potentiellement complexantes influençant en retour les teneurs en ion libre Cu^{2+} du milieu. De façon à contrôler les activités des ions libres en solution malgré les déplacements d'équilibre, il convient d'utiliser un milieu où la teneur en ion métallique libre reste constante, ce qui peut se faire en utilisant des ligands qui jouent le rôle de tampon métallique (Angle et Chaney, 1989, Knight et McGrath, 1995).

Ainsi, déterminer la résistance de microorganismes aux ETM suppose de pouvoir les cultiver sur des milieux nutritifs riches en ces éléments, et caractérisés par rapport à une spéciation métallique et non uniquement par leur seules concentrations totales en métal. Il doit également être possible de contrôler la spéciation métallique au cours du temps, pendant les phases de croissance des populations qui déplacent les équilibres. Nous avons sélectionné différentes molécules organiques dans la littérature par rapport à leurs caractéristiques acido-basiques et complexantes, de sorte qu'elles répondent au cahier des charges fixé pour faire à la fois un milieu nutritif et un milieu de détermination de la résistance aux métaux (Desvergnès, 1997 [68]). En particulier dans ce cahier des charges, figure la présence d'un complexant très fort du fer, le HBED³, qui permet de garder Fe sous forme complexée même en présence de concentrations croissantes en Cu (Laguerre et al, 2006 [3]). Un jeu de 9 milieux théoriques a été défini, correspondant à des activités croissantes connues en cuivre libre. La validation expérimentale de ces milieux a été effectuée au cours d'une thèse co-encadrée avec le laboratoire de microbiologie des sols de l'INRA de Dijon (Courde, 2000 [55]).

L'intérêt de disposer de tels milieux est évident pour toutes les études de toxicité, mais leur utilité va au-delà. Ainsi, ils peuvent permettre de mieux quantifier les seuils de résistance, et en particulier de tester des souches de référence connues pour leur résistance au cuivre mais dont le seuil de résistance ne fait appel qu'à une teneur totale en métal. De même, suite au développement des biosenseurs qui permettent de définir, par luminescence, la biodisponibilité des métaux pour les micro-organismes, il serait intéressant de comparer les résistances et les seuils déduits de ces milieux de culture, avec de tels tests de biodisponibilité. Des travaux ont été menés dans ce sens dans le cadre d'un projet ECODYN, avec les équipes de l'INRA-microbiologie de Dijon, et du CNRS-LTHE de Grenoble (Lejon et al, 2005 [76])

Les microorganismes ne sont pas les seuls à modifier la spéciation des ETM dans les sols. La macrofaune est aussi connue pour interagir fortement avec les matières organiques des sols et le cycle des éléments majeurs, et par conséquent également celui des éléments traces. Dans une étude en microcosme (Ablain et al, 2006 [34]), on a pu montrer que les vers de terre *Nicodrilus giardi* étaient capables de modifier la spéciation des éléments traces, qu'ils soient d'origine endogène ou exogène, en comparant la répartition des éléments majeurs et traces dans différents compartiments du sol : les turricules de vers, les parois des galeries, et le sol non perturbé par les activités du ver.

Ces différents effets montrent bien l'importance de la vie biologique dans la dynamique des éléments traces dans les sols. Or ce sont des processus qui, n'étant pas encore paramétrés, ne sont pas introduits dans les modèles de spéciation thermodynamique des éléments traces. Tout un pan du fonctionnement biogéochimique des sols est ainsi négligé dans la dynamique des ETM dans les sols.

³ HBED = N,N'-di-(2-hydroxybenzoyl)-ethylenediamine-N,N'-diacetic acid

Les matières organiques non libres, en interactions ou sous forme de coatings

Dans les sols, les matières organiques ne sont pas uniquement sous forme libre, comme les molécules en solution ou les MOP, mais elles sont aussi décrites sous la forme d'assemblages organo-minéraux plus connus sous le nom de complexe argilo-humique (Chenu, 2001).

Les associations organo-minérales peuvent modifier de façon qualitative et quantitative la réactivité des constituants du sol pris individuellement. Dans la littérature, l'étude des mécanismes d'adsorption de composés organiques sur la surface de particules minérales a très tôt montré un effet ambivalent vis-à-vis de l'adsorption de métaux, montrant soit une augmentation, soit une diminution de réactivité, soit aucun effet (Lamy et al, 1991 [18]). S'il est évident que les propriétés de surface des minéraux peuvent être modifiées suite à l'adsorption de matières organiques, ces modifications se font encore dans un sens non prévisible, du fait probablement d'un manque de relation entre nature et réactivité et d'une modélisation complète de l'interface solide-solution. Les modèles développés sont généralement basés sur celui de la double couche, qui décrit l'interface comme la superposition d'une couche interne (la couche de Stern) avec les contre-ions complexés avec les sites de surface, et d'une couche externe (ou couche diffuse) contenant le nuage des ions attirés électrostatiquement par les charges de surface (Citeau et al, 2006 [4]). Suivant que les complexes en solution prédomineront sur les mécanismes d'adsorption, ou que ceux-ci seront effectués via des ponts métalliques ou des ponts organiques, les associations organo-minérales n'auront pas la même stabilité (cf schéma ci-dessous).

Les comportements ambivalents des matières organiques dans les sols peuvent-ils s'expliquer par les propriétés d'adsorption ou de complexation des constituants pris individuellement et quelles sont les modifications éventuelles d'interactions interfaciales ? Quels sont les déterminants des modifications de réactivité vis-à-vis des micropolluants qui vont dans le sens de l'antagonisme, de la synergie, ou de l'absence d'effet ? Qu'est ce qui va être hiérarchisant : la nature du ligand, celle de la surface ou les rapports (teneur en ligand / teneur en métal) ? Quelles sont les implications environnementales de l'existence de ces interactions ?

Ambivalent effect of O.M. on trace element dynamics

2. Reactivity of O.M. is ambivalent
Depending on nature and physico-chemical conditions, adsorption or solubilisation will be observed

Organic Ligand / Trace Metal / Solid Phase

→ - Metal Solubilisation or ?
- Metal adsorption

M + L ⇌ ML
Liquid phase

M + L ⇌ ML
Solid phase

I. Lamy - Seminar on solid waste management- Shanghai 4-5 Nov 2002

Modèle explicatif du rôle ambivalent des MOS : Si le ligand organique L complexe le métal M en solution et que ce type d'équilibre prédomine, une augmentation de la solubilisation du métal sera observée. Par contre, si le ligand s'adsorbe et favorise ainsi la formation d'un complexe de surface : $L(\text{surface}) + M(\text{solution}) \leftrightarrow ML(\text{surface})$, ou si le complexe ML formé en solution a plus tendance à s'adsorber sur les surfaces, une diminution des teneurs en solution du métal sera observée [92].

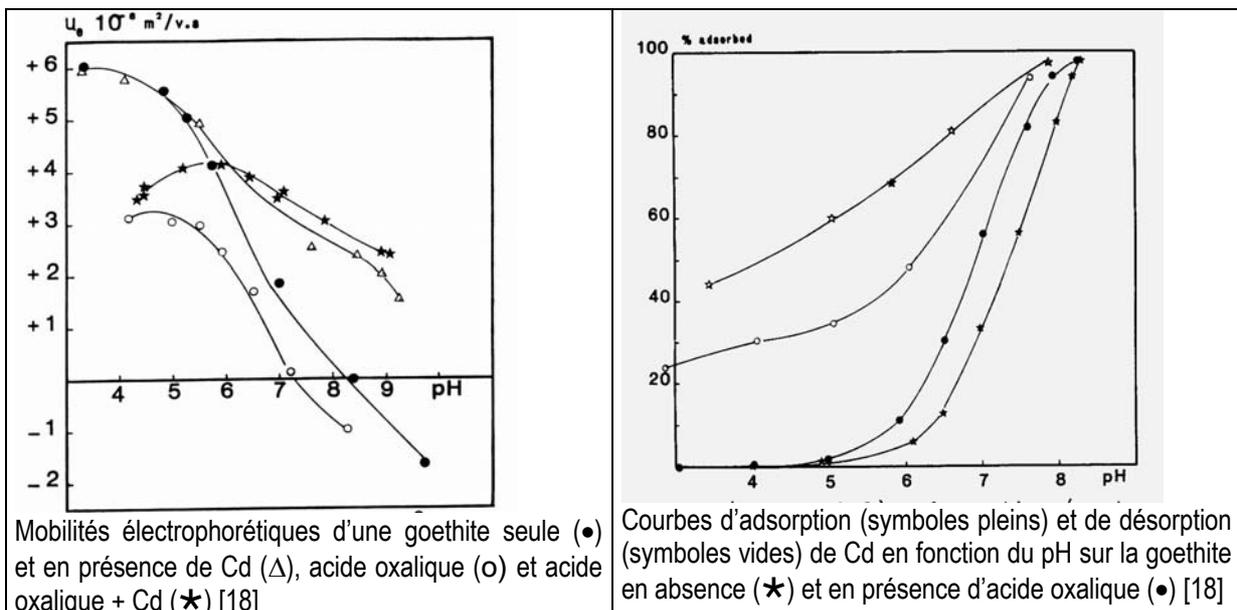
Pour répondre à ces questions, des travaux expérimentaux ont été menés au laboratoire avec :

- soit des molécules modèles, i.e. des phases solides ayant ou non des sites de surface à charge variable, et des molécules organiques possédant des groupements carboxyliques ou phénoliques mimant ceux des matières organiques ;
- soit des échantillons de sol, pour lesquels les associations matière organique-matière minérale ont été montrées ou sont connues pour être stables et importantes.

Réactivité des associations organo-minérales

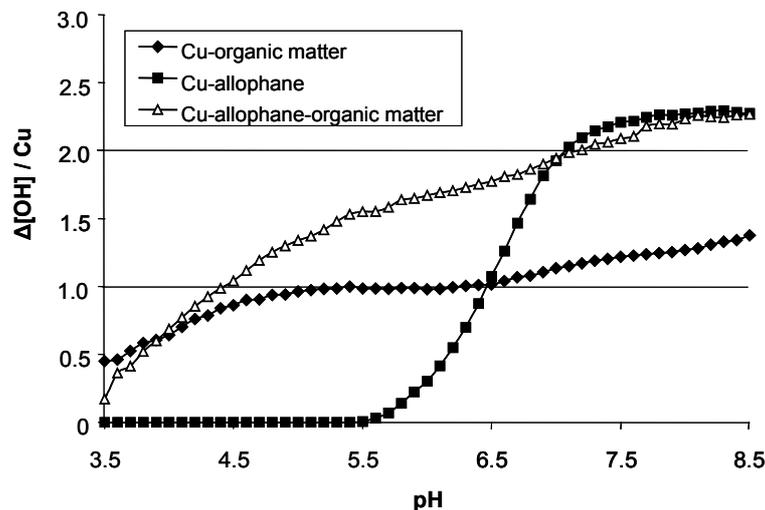
De nombreux types d'associations organo-minérales peuvent exister dans les sols. J'ai étudié en particulier des phases du type hydroxyde de fer en présence de ligands organiques solubles (Lamy et al, 1991 [18]), des argiles minéralogiques en présence de polymères organiques (Khandal et al, 1992 [17]), ou encore des aluminosilicates synthétiques en présence d'acides fulviques extraits de sol comme molécules organiques modèles (Latrille et al, 2003 [11]). Dans chaque cas, la réactivité des systèmes binaires : ligand minéral + ligand organique, et ligand seul + métal, a été comparée avec la réactivité des systèmes ternaires ligands minéral + organique + métal.

Dans les systèmes binaires mettant en jeu des phases minérales en présence d'un cation métallique, on observe typiquement que l'adsorption augmente avec le pH. Les courbes présentent un profil typique de « pH-adsorptive-edge » avec une augmentation très importante de l'adsorption dans une gamme restreinte de pH. Le cas de l'adsorption du cadmium sur la goethite, un oxyde de fer synthétisé au laboratoire présentant des charges variables, en présence ou non d'acide oxalique est ainsi très informatif des mécanismes mis en jeu. Les titrages potentiométriques ou les mesures de mobilités électrophorétiques effectués dans les systèmes binaires montrent que dans les conditions où l'anion organique se désorbe, le cation métallique s'adsorbe, les maxima d'adsorption étant dans des gammes de pH suffisamment différentes. Mais en présence d'acide oxalique, l'adsorption du cadmium sur la goethite est augmentée, ainsi que sa désorption. On montre que les sites de surface de la goethite ne sont jamais saturés même en présence d'excès de ligand organique ou de métal dans nos conditions expérimentales, ainsi la compétition entre anion et cation pour les sites de surface est mineure. Les résultats suggèrent dans ce cas une liaison de surface du cadmium en présence d'acide oxalique par l'intermédiaire d'un pont oxalate entre la surface et le cadmium, sachant que l'acide oxalique forme des complexes de faible stabilité en solution avec le cadmium (Lamy et al, 1991 [18]).



Dans le cas d'une argile minéralogique faiblement réactive la kaolinite, nous avons étudié les mécanismes par lesquels différents polymères ioniques et non ioniques influencent l'adsorption de la fluméquine, micropolluant organique bactéricide aux propriétés d'acide faible. La kaolinite possède une charge permanente et quelques sites à charge variable titrables par potentiométrie, donc accessibles pour une détermination de réactivité. Nous avons montré que l'adsorption de la fluméquine sur la kaolinite s'effectue par ces groupements de bordure à charge variable. Ainsi, tout processus qui va affecter les sites de bordure de l'argile est susceptible d'impacter le comportement d'adsorption de la fluméquine. Nous avons montré que l'influence de concentrations croissantes dans le milieu de polymères sur l'adsorption de l'acide faible peut être décrite de trois façons : aucun changement, une diminution ou une diminution suivie d'une augmentation. Ces différences de comportement ont été attribuées à la compétition des sites d'adsorption par les polymères anioniques, et un blocage des sites par les polymères cationiques ou non-ioniques (Khandal et al, 1992 [17]).

Enfin, la démarche descendante qui consiste à utiliser des échantillons de sol et à décortiquer et comprendre les interactions qui y président est aussi riche d'enseignement. Ainsi, les Andosols sont des sols qui ont deux caractéristiques intéressantes : ils ont des propriétés physiques et chimiques spécifiques dues à la présence de grandes quantités de matières organiques et de minéraux non cristallisés tels que les allophanes, et ils sont naturellement riches en éléments traces en raison des teneurs importantes en Cu, Zn, Ni et Cr de la roche mère basaltique dont ils sont issus. Tous ces constituants peuvent, individuellement, interagir avec les ETM, mais l'effet de leurs interactions n'est pas connu. Nous avons ainsi utilisé plusieurs approches complémentaires pour comprendre la géochimie de ces sols. En particulier, l'affinité de Zn et Cu a été étudiée par potentiométrie avec des matériaux colloïdaux mimant ceux du sol : des allophanes synthétiques riches en Al et des acides fulviques extraits de la fraction < 2 μm de l'horizon d'étude. On montre en particulier une synergie dans la complexation de surface : i.e. en présence de matière organique l'adsorption de Cu et Zn sur les allophanes est favorisée (figure ci dessous) (Latrille et al, 2003 [11]).



Le nombre de protons libérés par cuivre total présent ($\Delta[\text{OH}^-]/\text{Cu}$) est indicatif des réactions de complexation mises en jeu. Pour l'allophane, la complexation de surface commence vers pH 5.5 et 2 protons sont libérés dès pH 7.2, indiquant la formation de complexes de surface du type MS_2 (S site hydroxyle de surface). Pour la MO, la complexation intervient dès pH 3.5, et dès pH 5 un proton est libéré (des complexes du type MA avec A un site réactif type carboxylique sont formés). La libération de protons pour le système allophane + MO + Cu reflète la réactivité du système ternaire : plus de protons sont libérés dans le système ternaire, notamment avant pH 5.5, montrant la synergie d'interaction de ces deux colloïdes pour la réactivité vis-à-vis de Cu. [11]

Importance des coatings organiques sur les propriétés de surface des particules mobiles colloïdales de sol

Dans les modèles prédictifs de répartition des ions, une grande partie des matières organiques en solution est souvent assimilée à des colloïdes, pour lesquels on peut assigner ou non des propriétés électrostatiques (Wilson et al, 1988 ; Benedetti et al, 2002 ; Bataillard et al, 2003). Dans mes travaux, j'ai eu l'occasion de vérifier l'hypothèse généralement admise que les matières organiques en solution sont composées d'un mélange pour une faible part de petits acides organiques (poids moléculaire < 500 Da, déterminé par ultrafiltration), et d'une majorité de carbone organique localisé dans les fractions > 500 ou 3000 Da : ce carbone organique ainsi localisé est considéré comme étant colloïdal (Soubrand, 2001 [62], Soubrand et Lamy, 2006 [35], Citeau, 2004 [51], Citeau et al, 2006 [4]).

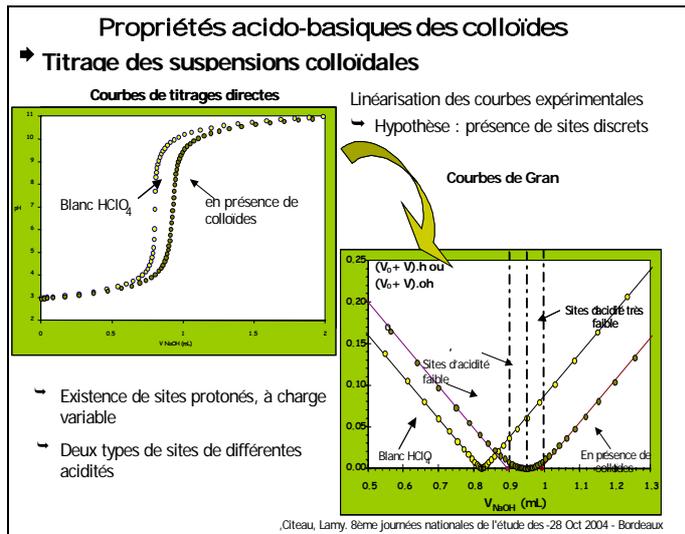
Pendant ces résultats ne signifient pas forcément que la matière organique ayant des propriétés colloïdales est sous forme libre. En effet, certains auteurs suggèrent que la matière organique peut être sous forme de coating sur des particules colloïdales (Heil et Sposito, 1993 ; Kaplan et al, 1993 ; Bertsch et Seaman, 1999). Ces coatings organiques pourraient induire des modifications de charge de surface (par exemple augmentation de charge négatives) des colloïdes circulant dans les aquifères, avec un effet sur leur stabilité et leur transport. Quelles seraient alors les implications pour la réactivité vis-à-vis des ETM de ces phases solides mobiles dans les eaux des sols ? Une uniformisation due à la présence de ces coatings organiques ? Ou au contraire une différenciation ?

Nous avons voulu répondre à ces questions en étudiant la réactivité vis-à-vis d'ETM de colloïdes isolés d'eaux gravitaires de sols. Ces travaux s'intégraient dans un cadre plus général de quantification du rôle des colloïdes mobiles de la solution du sol dans les transferts de métaux dans les profils de sol. L'objectif était de décrire les caractéristiques principales de nature et de réactivité de ces colloïdes naturels, sous leur forme composite, et de mettre en évidence le rôle de la matière organique dans leurs propriétés de surface. Ceci a pu être fait en couplant des méthodes d'étude directes, microscopie électronique analytique et microscopie à force atomique (META et AFM), et indirectes, en étudiant les propriétés de surface des colloïdes avant et après un traitement oxydant H₂O₂ (Citeau et al, 2006 [4])

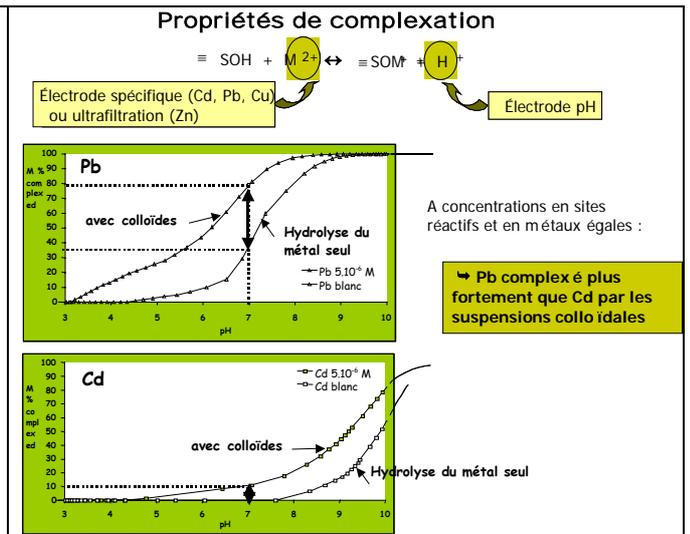
Une des originalité du travail a consisté à utiliser des matériaux naturels, prélevés sur site. Un premier travail a permis de mieux connaître la nature des colloïdes porteurs de métaux qui circulent dans les eaux gravitaires de sols contaminés (Citeau et al, 2001 [12] ; 2003 [10]). Il s'agissait ensuite d'obtenir des données génériques intégrables dans les modèles de spéciation chimique afin de prévoir le rôle de ces colloïdes dans la mobilisation des métaux (voir plus loin, paragraphe 5). Pour déterminer les données d'entrées indispensables à ces modèles (densités de sites de surface, surface spécifique et propriétés acido-basiques et de complexation vis-à-vis des métaux des colloïdes), nous avons adapté les techniques et les outils développés initialement pour des matériaux modèles à des particules environnementales naturelles récoltées in situ (Citeau et al, 2003, 2006). Les eaux gravitaires provenaient de plusieurs sols qui diffèrent par leur source de contamination : minérale par apports atmosphériques ou organiques par apports de boues ou eaux usées chargées en matières organiques contaminées. Comme la nature des colloïdes dépend du type de sol et de son mode de fonctionnement (Citeau et al, 2001 [12]), cette façon de procéder a permis de prendre en compte l'influence de la nature des colloïdes sur les propriétés de complexation des métaux.

Les propriétés de surface des colloïdes isolés des solutions gravitaires de sol ont été déterminées au laboratoire par potentiométrie (Figures ci-dessous, haut) et modélisées avec le programme FITEQL (Herbelin et Westall, 1999) (Figures ci-dessous, bas). Dans l'étape d'ajustement des données expérimentales aux données théoriques, il n'a pas été possible de faire converger les modèles avec des

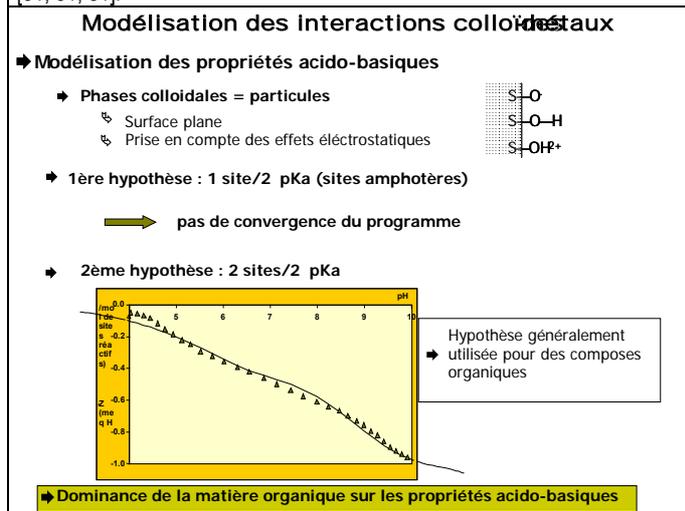
hypothèses sur l'existence de sites de surface amphotères, généralement utilisées dans le cas de surfaces minérales. En revanche, nous avons pu modéliser les sites réactifs de surface des colloïdes en supposant l'existence de deux types de sites différents ayant des pKa différents, ce qui est caractéristique de la matière organique comme nous l'avons vu précédemment. Ces résultats suggèrent l'importance de coatings organiques sur les propriétés de surface des colloïdes minéraux, qui lissent en quelque sorte leurs propriétés interfaciales. En croisant les résultats de différentes techniques (AFM, META, microélectrophorèse en solution et potentiométrie), nous avons pu mettre en évidence expérimentalement la présence de tels coatings sur des colloïdes naturels, (voir figures suivantes) (Citeau et al, 2006 [4]).



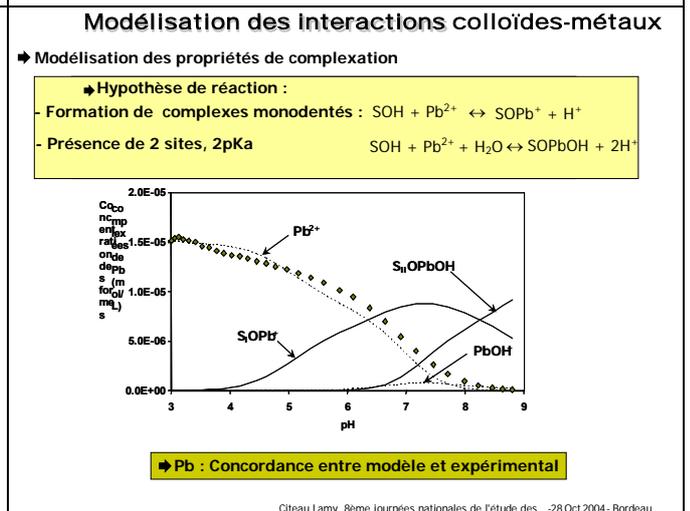
Propriétés acido-basiques des colloïdes
Les suspensions colloïdales ont été titrées par potentiométrie, mettant ainsi en évidence la présence de sites à charges variables, regroupés ici en deux types : ceux qui se dissocient avant pH 7, du type carboxylique, et ceux qui se dissocient après pH 7, du type phénolique [31, 51, 81].



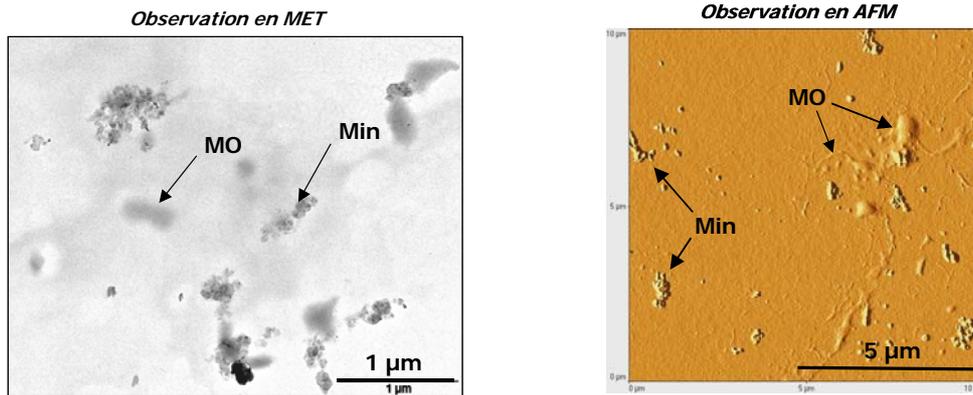
Réactivité des colloïdes vis-à-vis des métaux
La réactivité des suspensions colloïdales a pu être quantifiée au laboratoire en utilisant la potentiométrie et la compétition des métaux avec le proton pour les sites à charge variable [31, 51, 81].



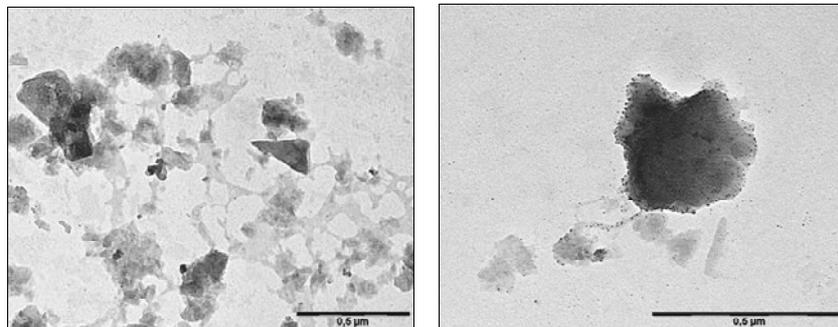
Modélisation des propriétés acido-basiques des suspensions colloïdales avec FITEQL : seule l'hypothèse de la présence de deux sites, deux pKa et non un site amphotère a donné des résultats, suggérant l'influence de la matière organique en coatings ou non [31, 51, 81].



En supposant l'existence d'espèces monodentés et la présence de complexes mixtes hydroxylés, on a pu obtenir une convergence du modèle d'ajustement et décrire ainsi la spéciation du Pb en présence d'une suspension colloïdale avec une bonne concordance avec les données expérimentales [31, 51, 81].



Observation de colloïdes des eaux gravitaires d'un sol cultivé. A gauche, en MET, à droite, en AFM. Les colloïdes minéraux (Min) observés sont des smectites, interstratifiées, oxy-hydroxydes de fer, silice et phosphates de Ca, tandis que les colloïdes organiques (MO) sont visibles en tant que bactéries et phases organiques libres [4]



Images META de suspensions colloïdales de sols après colorations des matières organiques : à gauche coloration à l'acétate d'uranyle et citrate de Pb qui met en évidence un réseau entre les colloïdes minéraux ; et à droite, coloration de Thiéry qui montre la fixation de grains d'Ag sur des fibres organiques et sur les surfaces des colloïdes minéraux [4]

Dans cette étude, les données indiquent clairement une influence des matières organiques, probablement sous forme de coatings, sur les caractéristiques générales des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires et notamment les charges de surface. Or ces caractéristiques sont directement reliées aux propriétés de réactivité et de transfert des colloïdes dans les sols.

4. Interactions entre dynamique des MOS et dynamique des ETM

Etudier la réactivité des matières organiques du sol vis-à-vis des éléments traces métalliques permet de prendre en compte les modifications de spéciation des ETM dues aux constituants organiques du sol. Mais pour rendre compte des processus qui ont lieu dans les sols en présence d'une contamination métallique, il manque cependant la prise en compte de la boucle rétro-active de l'effet des ETM sur la matière organique. Cet effet s'exprime de différentes façons, et interviendra en particulier dans des perturbations du cycle du carbone organique, limitant par exemple la biodégradation, ou provoquant la production d'exo-molécules suite à des mécanismes de résistance mis en place par les microorganismes du sol.

Ainsi, étudier la réponse biologique et physico-chimique d'un sol à un stress métallique permet d'approcher quelques uns des mécanismes qui sous-tendent ces interactions complexes matière organique/métaux. Deux types de « stress métalliques » peuvent être invoqués, correspondant à deux situations effectives de contamination des sols in situ : soit la contamination métallique est amenée avec des matières organiques exogènes avec les pratiques agricoles (boues de station d'épuration par exemple), soit la contamination est uniquement minérale, par exemple amenée au sol par dépôts atmosphériques.

Même si l'introduction de matières organiques dans les sols complique le système, dans les deux cas de nombreuses questions se posent encore pour décrire les processus et mécanismes mis en jeu. Parmi ces questions majeures se pose encore la question du comportement des métaux liés aux MOS au cours de la biodégradation ou d'une façon générale de leur évolution. Les métaux sont-ils relargués ou au contraire maintenus plus fortement par les MOS évoluées ? D'une façon générale, comment intervient et est modifiée la toxicité du milieu en fonction du devenir des MOS ? Y-a-t-il diminution de la biodégradation en raison d'une toxicité agissant sur la microflore dégradante ? Ou accumulation d'un carbone résistant à la biodégradation en relation avec une résistance intrinsèque de MOS riches en métaux ? Et, en ce qui concerne la biomasse des sols, comment celle-ci interagit-elle avec la présence de métaux dans les sols ?

Ces questions sont d'importance, car elles soulèvent nombre d'indéterminés dans les modèles prédictifs, où on fait souvent l'hypothèse que les processus et mécanismes ont lieu de la même façon et avec la même ampleur au cours du temps. Dans les cas un peu extrêmes de réhabilitation de sols contaminés par des métaux par phytoremédiation par exemple, on peut se poser la question de savoir si les processus de biodégradation des MOS vont rester les mêmes à $t = 0$ et dans le temps en raison des changements de conditions physico-chimiques que la réhabilitation impose. Et si il y a évolution, l'extraction par des plantes de métaux biodisponibles, facilement échangeables, va-t-elle entraîner une augmentation de la biodégradation des matières organiques du sol, par exemple du fait que la toxicité du milieu diminue ? Auquel cas, cette biodégradation des MOS va-t-elle à son tour entraîner une immobilisation ou au contraire une remise en solution des métaux ?, Avec quel impact en retour ?

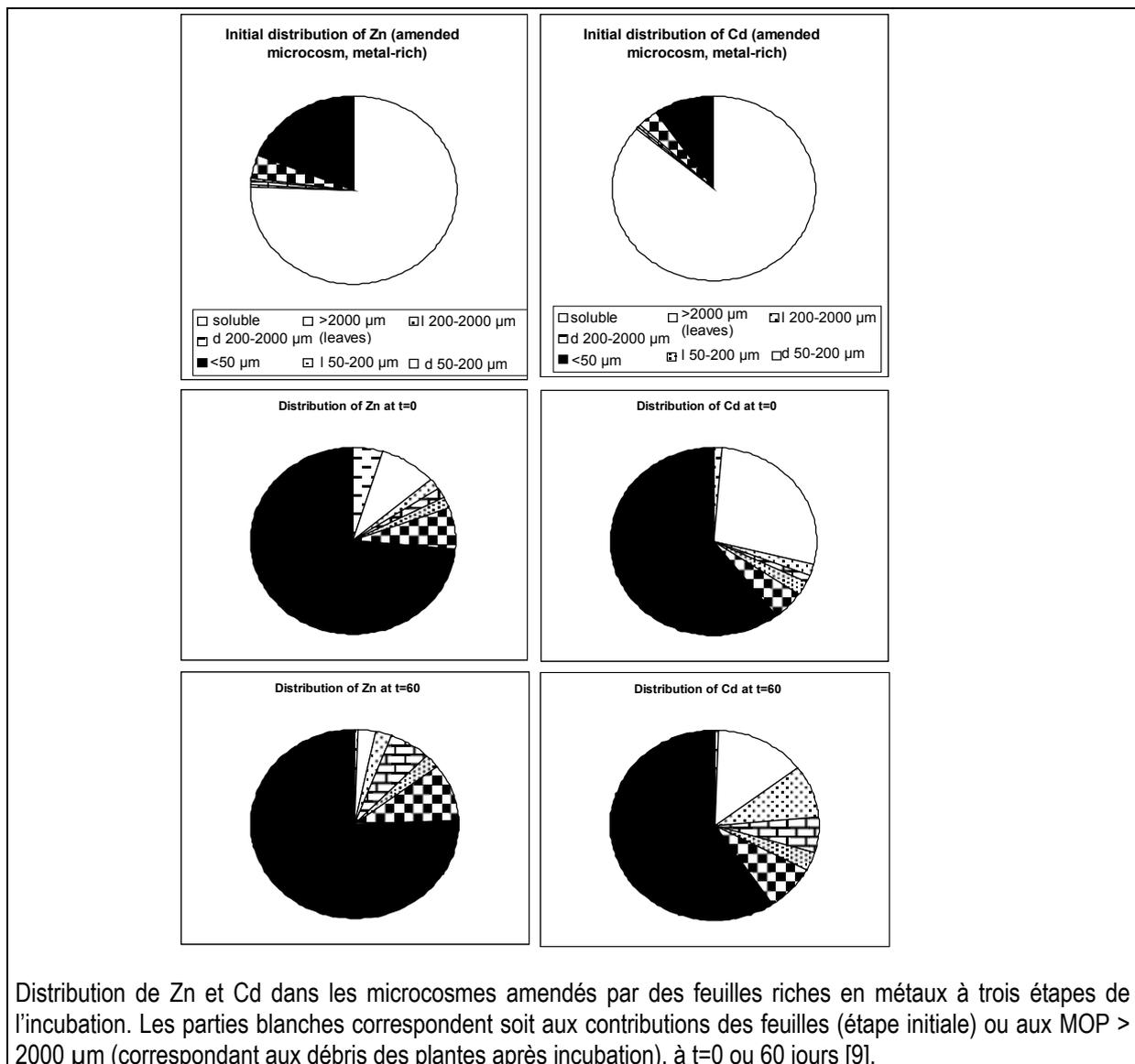
On voit bien à travers ces questions la complexité des interactions MOS/ ETM. C'est pour répondre à ces questions que des études mettant en jeu des microcosmes ont été menées, dans lesquels la dynamique du carbone et celle des ETM a été suivie. (Laguerre et al, 2006 [3], Boucher et al, 2005a,b [8, 9], Sebastia et al, 2006 [25], Lejon et al, 2006 [24], Ablain et al, 2006 [34]).

Evolution des matières organiques et dynamique des métaux dans les sols

Incubations de MO contaminées dans un sol non contaminé

Dans ce travail, on a mis en jeu dans des microcosmes du matériel végétal enrichi naturellement en métaux, dont la biodégradation a été comparée à celle du même matériau pauvre en métaux (métallophyte *Arabidopsis halleri*, soit prélevée sur terrain pollué, soit cultivée en serre sur sol non contaminé). L'objectif était de mieux comprendre l'effet des métaux contenus dans les feuilles d'*Arabidopsis halleri* sur la biodégradation de ce matériau organique, et de croiser ces données avec celles concernant le devenir des métaux contenus dans les feuilles au cours de la biodégradation. Les végétaux ont été mis à incuber pendant une soixantaine de jours dans un sol non pollué (Boucher et al, 2005a,b [8, 9]). Les descripteurs biologiques suivis étaient la respiration (CO₂ émis), la biomasse microbienne, et le carbone résiduel dans les fractions organiques grossières, tandis que les

descripteurs chimiques tenaient compte au cours de l'incubation de la répartition sol/solution de Zn et Cd. Les résultats ont montré que dans de telles conditions, la minéralisation des feuilles contaminées ou non contaminées s'est effectuée de la même façon. Cependant, au cours de l'incubation, on montre l'existence d'un pool de carbone qui semble être préférentiellement conservé dans le cas du matériel contaminé, et qui pourrait à terme s'accumuler (Boucher et al, 2005a [8]). Ces résultats, croisés avec le suivi de la répartition des métaux au cours du temps, montrent l'existence de trois phases. La première, où la minéralisation n'est pas affectée, correspond au transfert abiotique rapide de la fraction la plus soluble des métaux contenus dans les végétaux, vers les phases fines du sol où ils sont adsorbés immobilisant ainsi cette fraction potentiellement toxique. Dans un deuxième temps, il y a augmentation de la biomasse qui s'accompagne d'un enrichissement en métaux de certaines fractions du sol, particulièrement les MOP. Enfin, seulement pour les apports de végétaux contaminés, les teneurs en Zn et Cd augmentent en solution, et la biomasse microbienne diminue. Un changement de spéciation des métaux est suggéré, depuis des formes adsorbées, non toxiques, vers des formes en solution plus toxiques (figure ci-dessous) (Boucher et al, 2005b [9]).



Ainsi, l'évolution des matières organiques contaminées quand elles sont enfouies dans un sol entraîne un bien relargage d'une partie des métaux dans le système, mais une récalcitrance vis-à-vis de

la biodégradation et des phénomènes de toxicité dus aux métaux libérés pourraient être observés à plus long terme.

Influence du statut organique du sol: incubation d'un sol soumis à un stress métallique

Le croisement de données biologiques et chimiques au cours du temps a été utilisé aussi pour montrer l'importance de la nature des matières organiques des sols dans sa réponse globale à un stress métallique, ici le cuivre. En effet, plusieurs études ont montré que, selon leur origine et leur composition, les amendements organiques peuvent entraîner une modification non seulement quantitative mais qualitative des matières organiques du sol, y compris des matières organiques dissoutes (MOD) (Nardi et al., 2004; Rivero et al., 2004). Or la dynamique de ce compartiment, résultat de processus biotiques et abiotiques dans les sols, est en relation directe avec la microflore du sol, qui minéralise et synthétise en permanence les molécules organiques (Kalbitz et al., 2000; Marschner et Kalbitz, 2003). Toutefois, les interactions entre les MOD, la microflore du sol et les métaux ont été peu étudiées dans des sols agricoles. Dans un travail nous nous sommes donnés comme objectif d'aborder plus particulièrement deux questions : 1) est-ce que des apports d'amendements organiques différents induisent de façon significative des différences de nature des MOS, et en conséquence des différences de réactivité vis-à-vis du cuivre et/ou d'impact sur la microflore ? et 2) peut-on mettre en évidence un lien direct entre la dynamique des MOD et l'activité de la microflore des sols après un ajout de métaux ?

Dans cette étude, notre échantillonnage s'est appuyé sur un site expérimental en vignoble (Macon) dont le sol est limono argileux (pH 6,7) et faiblement contaminé en cuivre (60 ppm). Ce site est organisé en différentes parcelles qui ont reçu des apports répétés de matières organiques, avec des parcelles témoin (sans amendement organique), des parcelles amendées avec de la paille et des parcelles amendées avec du compost de résineux. Des résultats préliminaires ont montré que ces apports exogènes de matières organiques pendant 15 ans ont entraîné des modifications des communautés bactériennes et fongiques des sols. Les modifications de structure génétique des communautés de bactéries sont reliées avec le statut organique du sol, exprimé en première approche par des rapports AF/AH (Lejon et al, 2006 [24]).

Ces sols (0-5cm de profondeur), ont été mis à incuber pendant 0, 15 et 35 jours en présence ou en absence de cuivre et les descripteurs chimiques de l'impact du cuivre ont eu trait à la solution du sol extraite (pH, teneurs totales en carbone organique et cuivre) avec un fractionnement des MOD réalisé par ultrafiltration afin de séparer deux fractions : les petites molécules les plus labiles (< 500 Da) et les molécules plus grosses (>500 Da). En parallèle, les biodescripteurs concernaient les mesures de C-CO₂, la densité des communautés bactériennes totales cultivables hétérotrophes (CH) ainsi que les communautés bactériennes résistantes au cuivre (CuR). Les résultats montrent qu'à l'exception, du biodescripteur « respiration », probablement trop intégrateur, tous les autres biodescripteurs indiquent un effet du cuivre mais à des temps différents de l'incubation, en fonction du statut organique du sol. Les descripteurs chimiques, eux, ne montrent pas systématiquement les mêmes tendances (figures ci-dessous) (Sebastia et al, 2006 [25]).

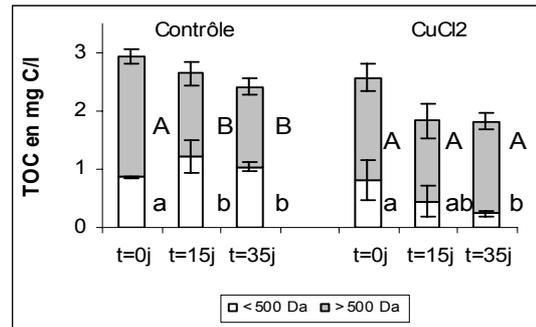
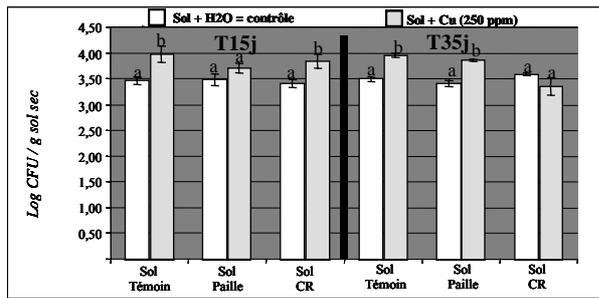


Figure gauche : Dénombrement des bactéries résistantes au cuivre pour les sols témoin, paille et compost à t = 15 et 35 jours après ajout de cuivre, et droite : Fractionnement du carbone organique total en solution pour le témoin en absence et en présence de cuivre [77].

Cette étude met en évidence un impact des intrants organiques sur la nature du carbone organique des sols, avec pour conséquence une influence sur l'impact du cuivre dans le sol. La spéciation du cuivre est montrée différente dans les différentes situations, et en conséquence les effets observés sont différents.

Dans ces travaux, ainsi que les précédents mettant en évidence la modification de la spéciation des éléments traces par les bactéries et les vers de terre, on a fait en sorte que les conditions n'aillent pas jusqu'à la mortalité et éviter une composante toxicité. Mais même sans aller jusque là, si l'effet en retour de concentrations (croissantes) en éléments traces sur la biomasse des sols est connu, les contributions respectives sur l'effet général observé restent encore mal renseignées. Nous avons ainsi abordé cet aspect en regardant l'impact du cuivre sur une population en particulier du sol, les rhizobiums.

Effets en retour des métaux sur la microflore des sols : réponse des rhizobia à des stress modérés de cuivre

Dans les sols, les organismes peuvent avoir différentes exigences physiologiques, et répondre différemment aux changements environnementaux comme l'ajout d'une pollution métallique. L'effet global d'un stress métallique tel qu'étudié précédemment ne préjuge en rien des contributions individuelles, qui restent mal renseignées. Or, connaître les réponses des différentes populations permettrait de mieux documenter les effets des contaminations sur l'importance de la biodiversité, en relation avec les fonctions dans les sols. En effet, une théorie consensuelle est que la préservation de la biodiversité est une assurance d'une adaptation facile à des changements environnementaux, et est donc essentielle pour maintenir les fonctions des sols. On peut se demander cependant si la stabilité fonctionnelle dépendra plus du maintien de la taille d'une communauté fonctionnelle plutôt que de sa diversité génétique et de sa structure. Pour apporter des éléments de réponse sur l'importance de la biodiversité et de la redondance fonctionnelle dans la stabilité fonctionnelle dans les sols, nous avons étudié en particulier une fonction biologique particulière des agrosystèmes : la fixation symbiotique de l'azote entre les rhizobiums, bactéries ubiquistes dans les sols, et les légumineuses (Laguerre et al, 2006 [3]). Cette étude a utilisé le milieu nutritif mis au point pour étudier la résistance des bactéries du sol en utilisant un tampon métallique (cf paragraphe précédent).

Deux populations de rhizobium ont été visées dans cette étude, une population monospécifique de *R. leguminosarum* bv. *Viciae*, qui nodule la vesce *Vicia sativa*, et les communautés de rhizobium qui nodulent les haricots *Phaseolus vulgaris*. Ces populations indigènes ont été étudiées dans un essai agronomique établi pour connaître les effets d'applications répétées de sulfate de cuivre dans le sol,

correspondant ainsi à une mono-contamination en cuivre. Les teneurs en cuivre total du sol variaient au final de 14 mg/kg pour le témoin, à 91 mg/kg pour le sol le plus contaminé. Les résultats montrent que la taille des populations de rhizobium de la vesce est réduite significativement dans les sols les plus riches en cuivre, ce qui n'est pas observé pour les populations de rhizobium de haricots. Cependant que ce soit pour le haricot ou la vesce, le nombre de nodules formés est réduit sur les plantes poussant sur la parcelle la plus contaminée en cuivre, suggérant un effet additionnel toxique du cuivre sur la physiologie de la plante. La diversité des génotypes de rhizobium n'est pas été affectée par les teneurs croissantes en cuivre dans le sol, et en conséquence la structure génétique des populations de *R. leguminosarum* bv. *Viciae* n'est pas modifiée. Par contre la composition des communautés nodulant le haricot a été trouvée modifiée avec les teneurs croissantes en cuivre dans le sol. En particulier, les espèces *R. leguminosarum* bv. *Phaseoli* de la communauté ont vu leur fréquence réduite, en raison d'une sensibilité plus grande au cuivre, tandis que deux autres lignées identifiées par la biologie moléculaire ont montré une sensibilité bien moindre.

Nos résultats suggèrent donc que la redondance fonctionnelle entre les espèces montrant des tolérances différenciées à la présence de cuivre, a permis de préserver la taille des communautés nodulant le haricot. Par contre, l'abondance des rhizobiums nodulant la vesce a été affectée par les applications répétées de cuivre, en raison de communautés constituées de façon mono spécifique de génotypes sensibles au cuivre.

Avec l'étude des processus biotiques et abiotiques sous-jacents au fonctionnement de sols contaminés, j'ai pu avancer dans la connaissance et la généralisation des lois qui gouvernent la répartition d'un élément entre ses différentes espèces chimiques, ou spéciation. Ceci permet d'enrichir cette discipline générale qu'est la biogéochimie des milieux terrestres. C'est une voie d'approche majeure dans les études menant non seulement à la compréhension de la dynamique des éléments dans les sols, mais aussi à leurs effets.

Comme nous l'avons vu, donner la répartition d'un élément entre ses différentes espèces chimiques en plus d'une concentration totale fait inévitablement appel à des hypothèses et des approximations, concernant le type de matière organique réactive, le nombre de sites, le type de complexe formé etc. Mes recherches ont toujours visé à diminuer les incertitudes et imprécisions qui résultaient de ces approximations, mais aussi à faire en sorte que ces approximations ne soient pas limitantes dans l'élargissement des concepts depuis le modèle jusqu'à son application au champ. Réciproquement, la validation des hypothèses par des études in situ a fait une grande partie de mes travaux, menés souvent en parallèle et en aller-retour terrain-laboratoire. La paragraphe suivant fait une synthèse de ces allers-retours.

5. La réactivité des MOS in situ / Les allers-retours laboratoire-terrain

Dans ces études de terrain, j'ai privilégié l'effet des MOS sur la dynamique des ETM avec comme objectif l'application des données de laboratoire et de validation des modèles de spéciation. Ainsi, dans les études de terrain, les objectifs étaient de vérifier l'importance des ligands organiques, sous forme solide, soluble ou colloïdale, dans la mobilité des éléments traces dans les sols. Peut-on ainsi facilement valider la réactivité des MOS quantifiée au laboratoire ?, Mesurer l'importance des phénomènes de complexation avec la matière organique dans la mobilité des ETM ?, Mettre en évidence et dans quelles conditions leur ambivalence de comportement ?, Ou leur effet bombe à retardement sur la mobilité/biodisponibilité des métaux ?

Les situations choisies concernaient soit des contaminations organiques, soit des contaminations minérales, afin de répondre aux objectifs de connaissance des interactions MOS / ETM. L'importance de ces interactions dépendant de la nature de l'intrant, de la spéciation sous laquelle le polluant aura été introduit, et du type de sol ainsi que du mode de gestion des sols, les situations de terrain ont été choisies de sorte à ne faire varier qu'un facteur dans chaque cas. Cependant, ces études in situ allaient au delà. En effet, ce qui manque le plus actuellement dans la littérature ce sont des données de terrain qui permettent de valider les données acquises au laboratoire, ou de valider des hypothèses conceptuelles d'une façon générale. Ainsi chacune de ces études in situ avait aussi pour objectif d'acquérir des données de terrain pour validation des modèles. Ce sont surtout les modèles mécanistiques de répartition solide-liquide et de transfert qui ont été utilisés, et la mobilité qui a été déterminée in situ et modélisée. Mais la validation d'un modèle conceptuel de transfert des ETM dans les profils de sol a également pu être effectuée en étudiant le déterminisme de la distribution tridimensionnelle de la pollution dans un sol sableux (Dère et al, 2006 [26]).

D'une façon générale, nous avons décrit la mobilité des ETM dans les sols via deux processus : la mobilisation et la migration. La mobilisation correspond au passage au sein des horizons des ETM d'une phase solide à une phase liquide (ou une phase solide mobile), alors que la migration correspond au transfert des ETM au sein du profil de sol. La mobilité des éléments traces dans les sols n'est pas une caractéristique d'un élément donné, mais plutôt une propriété qui dépend de nombreux facteurs à la fois propres à l'élément (sa chimie) et au sol (ses propriétés), mais aussi externes au sol (climat, topographie...). Etudier ces facteurs nécessite de faire des changements d'échelle, pour approcher les mécanismes au niveau moléculaire et les processus à l'échelle du profil de sol ou de la parcelle. Il est important pour hiérarchiser ces facteurs de savoir si ils ont la même importance quelle que soit l'échelle d'approche, ou si des facteurs importants à une échelle donnée, peuvent ne pas ou plus l'être à une autre échelle.

Importance des ligands organiques dans la mobilité des ETM

Effet sur la mobilisation au sein des horizons

Impact d'apports exogènes de matières organiques

L'impact des apports exogènes de matières organiques sur la mobilité des ETM dans les sols a été étudié in situ sur des sols limoneux soumis à des épandages de boues de station d'épuration (Lamy et al, 1993 [16]). On a pu observer une mobilisation de Cd et de carbone organique soluble dans les eaux drainées dans les jours qui suivaient l'épandage de boues de station d'épuration, et ce malgré des domaines de pH 6,5 – 7 où classiquement les éléments sont réputés peu mobiles. Pour expliquer ce comportement on a quantifié, au laboratoire, le rôle des ligands organiques solubles de la boue dans la complexation de Cd en solution. Puis on a comparé cette capacité de complexation en solution à la capacité de rétention du sol pour le cadmium. Un modèle mécaniste simple a permis de modéliser et comprendre les effets des ligands organiques solubles de la boue dans le système ternaire sol + boue + matière organique soluble, en faisant l'hypothèse d'absence d'interactions entre phase solide et liquide.

Une simulation du comportement du cadmium en présence des deux ligands solide et liquide indique que les matières organiques solubles augmentent la capacité complexante de la solution du sol et diminuent la capacité de rétention du sol dans des domaines de pH 5 – 7 (figure ci-dessous). Le % théorique de Cd complexé en solution avec la matière organique est alors à sa valeur maximale de l'ordre de 12%, une valeur faible et difficile à mettre en évidence expérimentalement compte tenu des teneurs totales observées in situ (au maximum 3 µg/L). Ce pourcentage est du même ordre de

grandeur que celui obtenu par Tills et Alloway (1983) en utilisant des méthodes chromatographiques pour mettre en évidence des espèces organiques du cadmium dans des solutions de sols pollués (5,6%), tandis qu'en utilisant des teneurs totales et le programme thermodynamique de répartition des espèces GEOCHEM, Baham et Sposito (1986) ont calculé une valeur théorique de 5% du cadmium total en solution lié à la matière organique soluble pour des ligands extraits de boues liquides. Dans mon travail, les études au laboratoire ont permis de prévoir la mobilité du cadmium dans des milieux neutres ou alcalins lors d'apports exogènes de ligands organiques solubles dans les sols, et peuvent être reliés aux observations de terrain, i.e. aux concentrations mesurées dans les eaux de drainage.

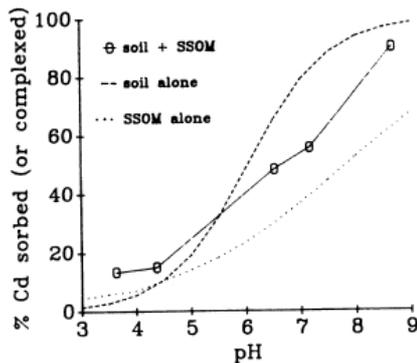


Fig. 6. Comparison of the behavior of Cd ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$) in the mixed system (soil + SSOM) with the two simple ones: Cd + soil alone and Cd + SSOM alone. In this case, data correspond to complexed Cd in solution.

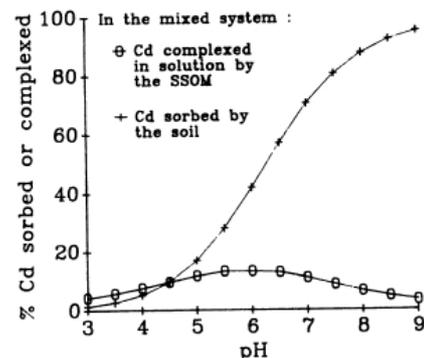


Fig. 7. Speciation of cadmium in the mixed system Cd-soil-SSOM as predicted by computer modeling (see text).

Les données de complexation de Cd avec une boue liquide, ainsi que de sorption sur un sol et dans le système boue+sol (partie gauche) ont été utilisées pour modéliser la spéciation de Cd dans le système ternaire (partie droite) à partir des équations de bilan de masse et des constantes globales de réactivité. Entre pH 5 et 7, les ligands organiques solubles rendent compte de 12% de la spéciation du Cd, ce qui est suffisant pour expliquer les migrations observées sur le terrain [16].

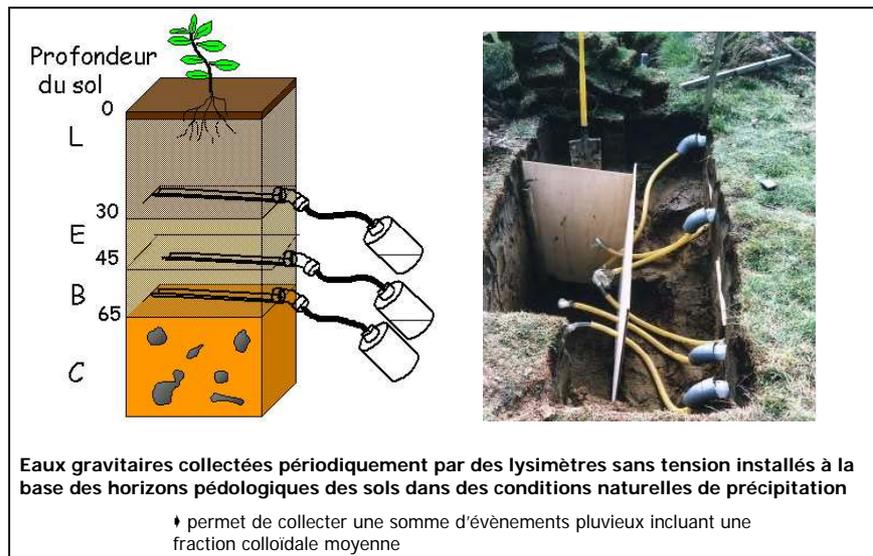
Mobilité des métaux dans le cas d'apports atmosphériques

Un autre exemple d'aller-retour laboratoire – terrain, concerne une étude in situ menée pendant plusieurs années (4 ans) sur le suivi de la qualité des eaux gravitaires percolant dans des sols pollués. Ces travaux s'inscrivaient dans une vaste étude intégrée sur le devenir des éléments traces dans les friches industrielles du Nord de la France (van Oort et al, 2002). Un des objectifs était de quantifier l'importance des transferts colloïdaux des métaux dans les sols.

Des fosses lysimétriques ont été installées dans différents profils des sols du périmètre agricole contaminé par les dépôts atmosphériques en Pb, Zn et Cd des activités industrielles locales ayant fonctionné entre les années 1900 et 1962. Les sites ont été choisis de sorte à faire varier l'usage du sol, en rapport avec le type de sol (podzol sous forêt, luvisols cultivés sous maïs ou luvisol très fortement pollué sous pelouse métallicole, à Mortagne du Nord) avec des gradients de contamination suivant la distance par rapport au point d'émission de la pollution.

Dans les eaux recueillies régulièrement dans des lysimètres sans tension (figure ci-dessous), les teneurs totales en éléments majeurs et traces ont été déterminées ainsi que la spéciation de ces derniers, exprimée en séparant les formes colloïdales des formes dissoutes par ultracentrifugation. La stabilité des complexes métalliques a été étudiée opérationnellement dans les solutions collectées, par une méthode d'échange d'ions. Dans les eaux gravitaires de trois sites étudiés, on a toujours détecté

les ETM Zn, Cd et même Pb, qui est généralement considéré comme un élément immobile fortement retenu par la matrice du sol dans les horizons de surface (Citeau et al, 2003 [10]). On montre dans les deux luvisols, que Pb est toujours de l'ordre de 75 % sous forme colloïdale en solution, et qu'une fraction importante de Pb est sous forme de complexes stables ou de complexes labiles, avec des cinétiques de dissociation lentes (en référence à la résine échangeuse d'ions). Zn et Cd par contre sont trouvés majoritairement sous forme dissoute, et principalement sous forme d'ions libres ou de complexes labiles. Dans le podzol, tous les métaux sont trouvés sous forme dissoute.



Dispositif d'échantillonnage sur le terrain pour le recueil d'eaux gravitaires filtrées ensuite 0.5µm puis ultracentrifugées à 270 000g pour isoler la fraction colloïdale en présence d'une grille de microscopie. [12, 51]

L'ensemble de ces données de terrain a pu être exploité en particulier dans un objectif de validation de modèles pour la prévision de la mobilisation des métaux dans les sols (Citeau, 2004 [51]). Les modèles choisis utilisent différentes approches pour décrire et prévoir la distribution solide-liquide des métaux dans les sols : isotherme de Freundlich (Butcher et al., 1989), approche empirique (McBride et al., 1997 ; Sauvé et al., 2000), approche mécaniste (Tipping et al., 2003). Ils sont basés sur des équations simples, du type de celle présentée ci-dessous, faisant intervenir des paramètres physico-chimiques du sol couramment analysés tels que le pH, la teneur totale en métal (M_T), la teneur en matière organique (OM) et/ou la CEC, pour être facilement applicables afin de prévoir la concentration en métal en solution (M_{diss}) :

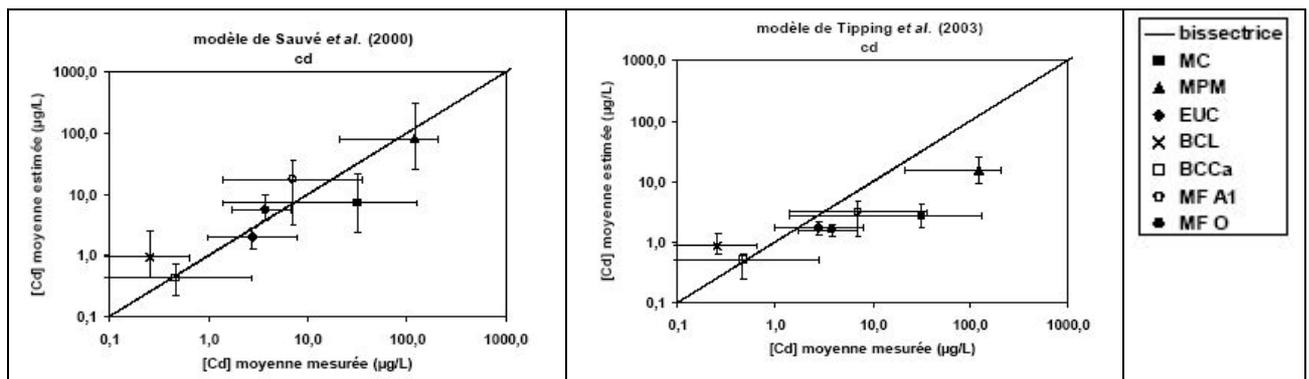
$$\text{Log}(M)_{diss} = a + b\text{pH} + c\text{log}(M)_T + d\text{log}(OM)$$

Le modèle d'adsorption de Tipping prend en compte en plus deux paramètres importants dans le cas de sols riches en matières organiques pour déterminer la concentration en métal dissous : la concentration en carbone organique dissous et la concentration en métal mobilisable du sol (= extrait par HNO_3 0,43 M). (Laurent, 2003 [60])

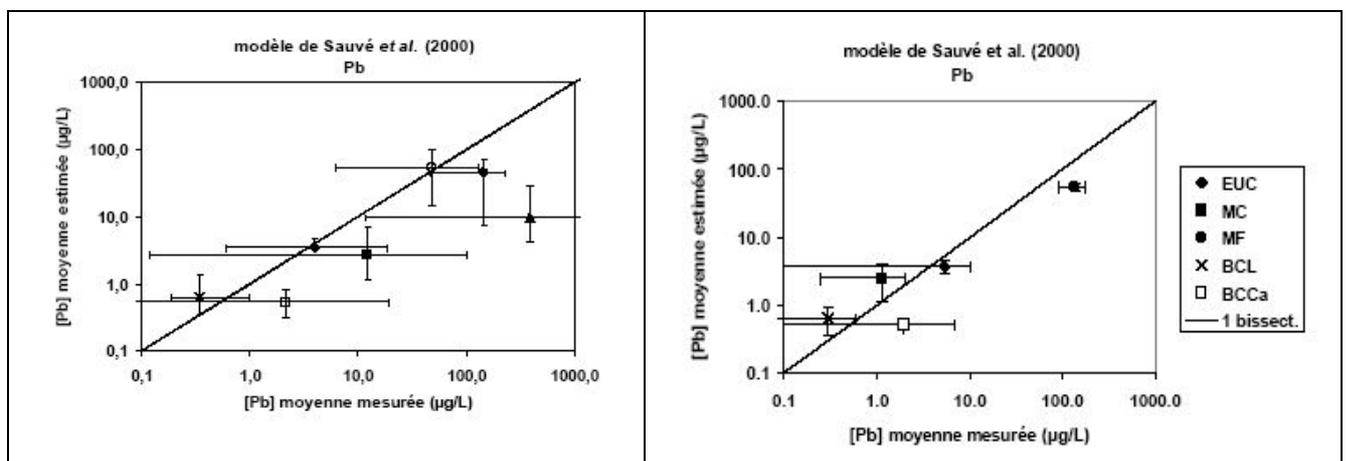
Pour tous les métaux, le modèle d'adsorption qui prévoit le mieux les concentrations moyennes en solution observées in situ est celui qui tient compte du pH, de la teneur totale en métal dans le sol et de la teneur en matière organique du sol (modèle de Sauvé et al, 2000). Ces facteurs explicatifs permettent de prévoir une concentration moyenne en solution, de manière approchée mais satisfaisante

(figures ci-dessous, haut) probablement parce que le modèle de Sauvé a été élaboré à partir d'un grand nombre de données provenant de 70 études. Il couvre ainsi une large gamme de types de sol, de sources de pollution et de concentrations en métaux, et les équations établies peuvent être ainsi généralisées à de nombreux sols.

Toutefois, les équations semi-empiriques établies ont montré certaines limites en particulier pour ceux de nos sols pour lesquels la CEC semble jouer un rôle important dans la mobilisation des métaux. On a observé que l'on n'améliore pas significativement la prévision des concentrations en solution en ajoutant la concentration en carbone organique dissous comme le proposent Tipping et al. (2003). Cela pourrait signifier que la concentration en carbone organique dissous ne joue pas un rôle significatif dans le contrôle de la concentration en métal en solution, ou encore que la concentration en carbone organique dissous est déjà intégrée dans le terme de la teneur en carbone organique du sol. Enfin, lorsque le métal est en majorité sous forme colloïdale dans la solution du sol comme nous l'avons vu pour Pb, les modèles ont tendance à sous-estimer la concentration en solution. Nous avons alors comparé les concentrations totales en plomb en solution estimées par le modèle de Sauvé avec les concentrations en Pb sous forme dissoute déterminées après ultracentrifugation, c'est-à-dire sans les formes colloïdales (figures ci-dessous, bas). Le modèle semble alors mieux estimer les concentrations de Pb dissous que les concentrations totales en Pb. Ainsi, pour les éléments dont la fraction colloïdale est importante dans les solutions de sol, le modèle peut fortement sous estimer la concentration en solution.



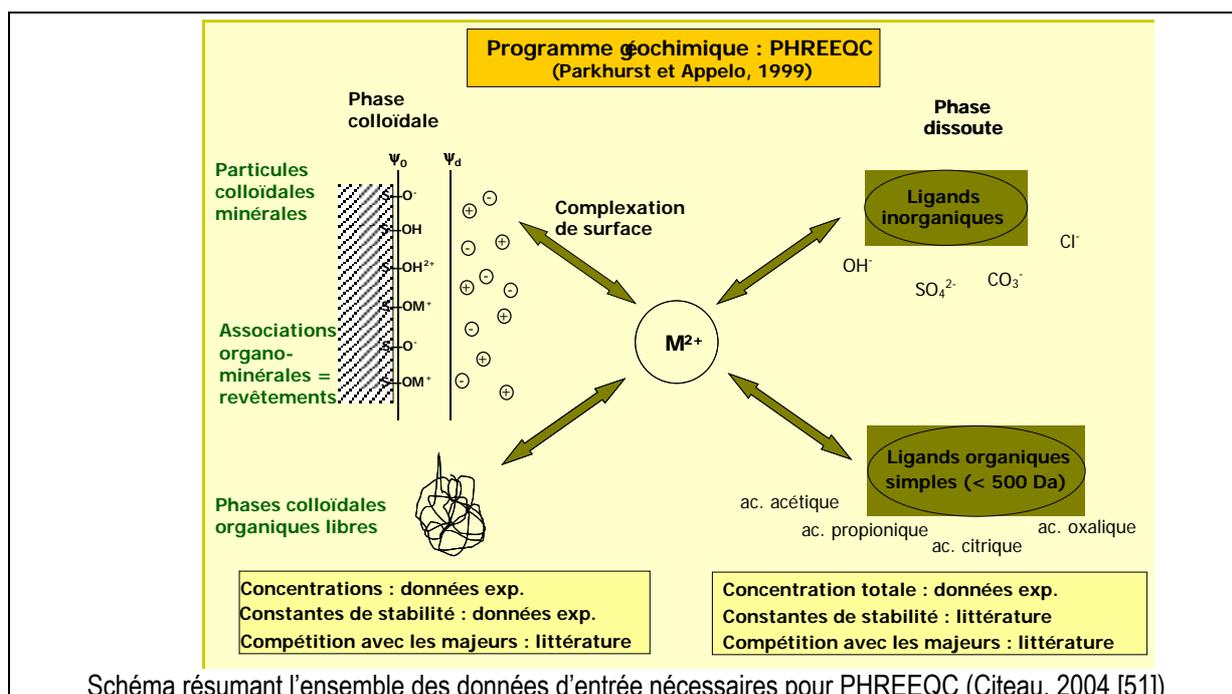
Concentration en Cd en solution estimées par les modèles d'adsorption en fonction des concentrations totales en Cd mesurées dans les eaux gravitaires de différents sols [60].



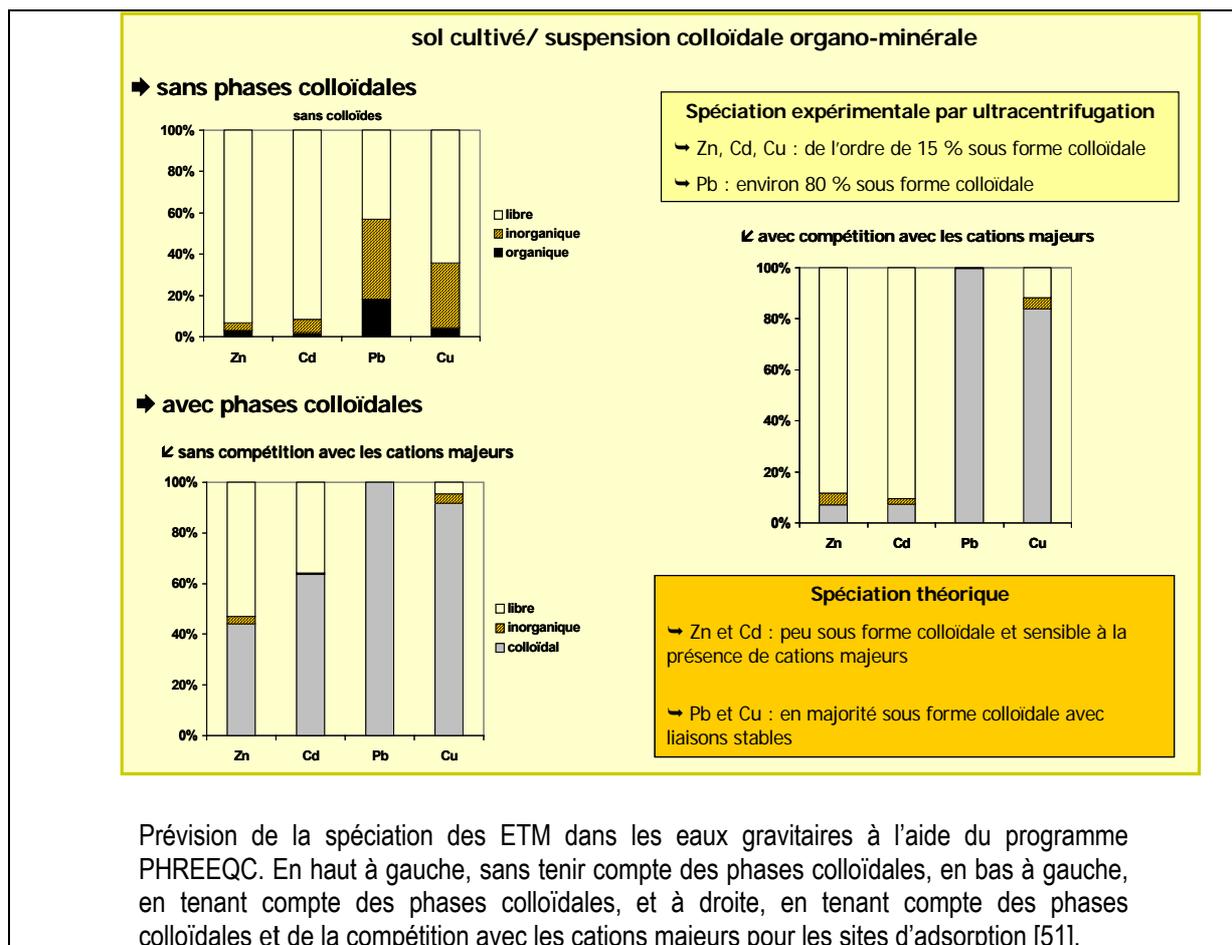
Concentrations estimées en Pb dissous pour différents sols par le modèle de Sauvé en fonction des concentrations effectivement mesurées in situ dans les eaux gravitaires de différents sols. Graphe de gauche, teneurs totales en Pb, graphe de droite, teneurs en Pb dissous, hors espèces colloïdales [60].

L'existence de formes colloïdales en solution serait donc à prendre en compte dans les modèles géochimiques, or actuellement les données d'entrée pour rendre effective cette prise en compte concernent soit des colloïdes synthétiques modèles, soit sont négligées. Pour notre part, nous avons voulu utiliser nos données de terrain couplées avec les données de réactivité des colloïdes naturels déterminées au laboratoire, pour tester la pertinence de la prise en compte du rôle des colloïdes dans la spéciation des ETM des eaux gravitaires de sol (Citeau, 2004 [51]).

Ainsi, les données sur la réactivité des colloïdes vis-à-vis des métaux acquises au laboratoire, présentées au chapitre 3, ont été introduites dans le code de calcul PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) car ce code reste ouvert et permet la prise en compte de la complexation par des surfaces solides, en plus de la complexation des ions par des ligands dissous, pourvu que l'on sache définir les espèces présentes et leurs constantes de formation (figure ci-dessous). Les données d'entrée du modèle sont à la fois celles, originales, déterminées expérimentalement, plus des données de la littérature notamment pour ce qui concerne les compétitions avec les cations majeurs. Un certain nombre d'hypothèses ont été faites concernant les matières organiques en solution, comme le choix de la différenciation en deux pools : les matières organiques dissoutes et les matières organiques colloïdales (Citeau et Lamy, 2006a [31]).

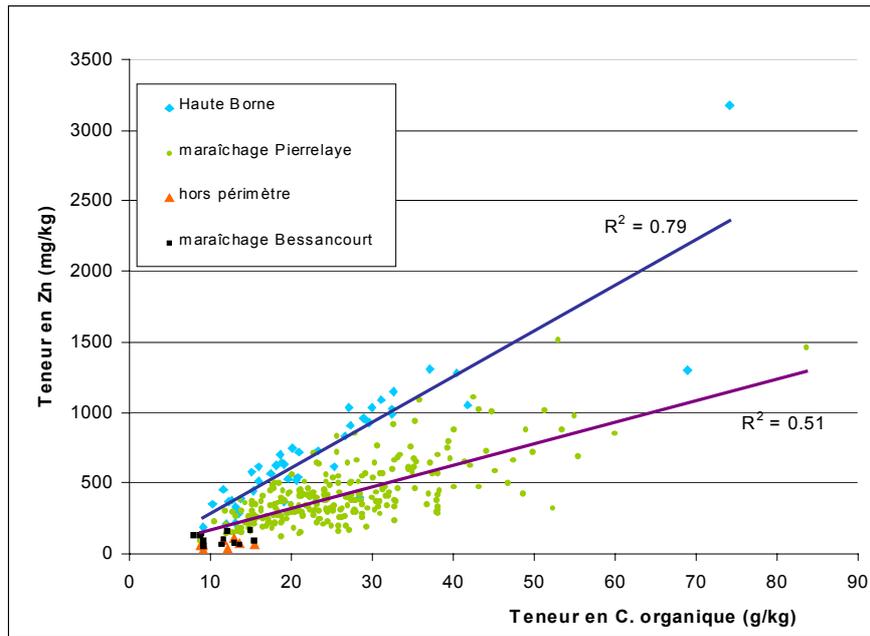


Les résultats théoriques obtenus ont été comparés avec la détermination expérimentale de la spéciation des métaux dans les solutions de sol collectées in situ (d'après des suivis de terrain ≥ 3 ans), en termes de présence de formes colloïdales ou dissoutes (Citeau et Lamy, 2006b [32]). Les résultats théoriques permettent de bien rendre compte des tendances observées sur le terrain, alors que ce n'est pas le cas en absence de prise en compte des formes colloïdales, ni même en absence de prise en compte des compétitions avec les cations majeurs. On valide ainsi le rôle des colloïdes dans la spéciation des ETM en solution, et notamment on retrouve par modélisation que Pb est majoritairement sous forme colloïdale dans la solution du sol, alors que Zn et Cd sont majoritairement sous forme dissoute (Figure ci-dessous), à condition de prendre en compte l'ensemble des interactions et compétitions présentes (Citeau, 2004 [51]).



Ainsi, que la matière organique soit sous forme colloïdale (par exemple en coating comme nous l'avons vu) ou sous forme dissoute, son importance dans la spéciation des ETM en solution est réelle. Mais la modélisation nous a montré que d'autres facteurs peuvent être prépondérants, comme nous l'avons observé dans une étude où la présence de carbonates en solution, pour des sols calcaires soumis à des épandages de boues de station d'épuration, contrôle plus la spéciation en solution du cadmium que les teneurs en carbone organique (Tercé et al, 2002 [43]).

Enfin, cette relation MOS-ETM a été exploitée de façon originale dans une étude concernant le devenir des ETM dans des sols ayant reçu pendant une certaine d'années des épandages d'eaux usées de la ville de Paris. Les horizons de surface des sols de ce site ont reçu de grandes quantités d'intrants, et ils sont désormais très riches en carbone organique et en ETM. De très bonnes corrélations ont été observées in situ entre teneurs en Corg et teneurs en ETM (Lamy et al, 2004 [161]), notamment du fait que les métaux et la matière organique ont été apportés ensemble. L'existence de ces corrélations a été exploitée pour effectuer une cartographie des teneurs en ETM de la zone contaminée, à partir des teneurs en Corg déduites des grisés de photos aériennes. Il s'agissait d'utiliser le carbone organique comme un traceur de la contamination, et de prévoir les teneurs en ETM à partir des données sur les teneurs en carbone organique des horizons de surface, moins chers et plus faciles à obtenir que celles des teneurs en métaux. Sur un échantillonnage de 87 points, 50 ont été utilisés pour construire le modèle, et 37 gardés pour la validation (Bourennane et al, 2006 [6]).



Relations entre teneurs en Zn et en carbone organique des horizons de surface de la plaine de Pierrelaye [156, 161]. Dans l'étude menée sur cette plaine, il s'agissait en particulier de savoir quelle signification bio-géo-chimique donner à ces corrélations mathématiques ?

au sein du profil de sol (migration)

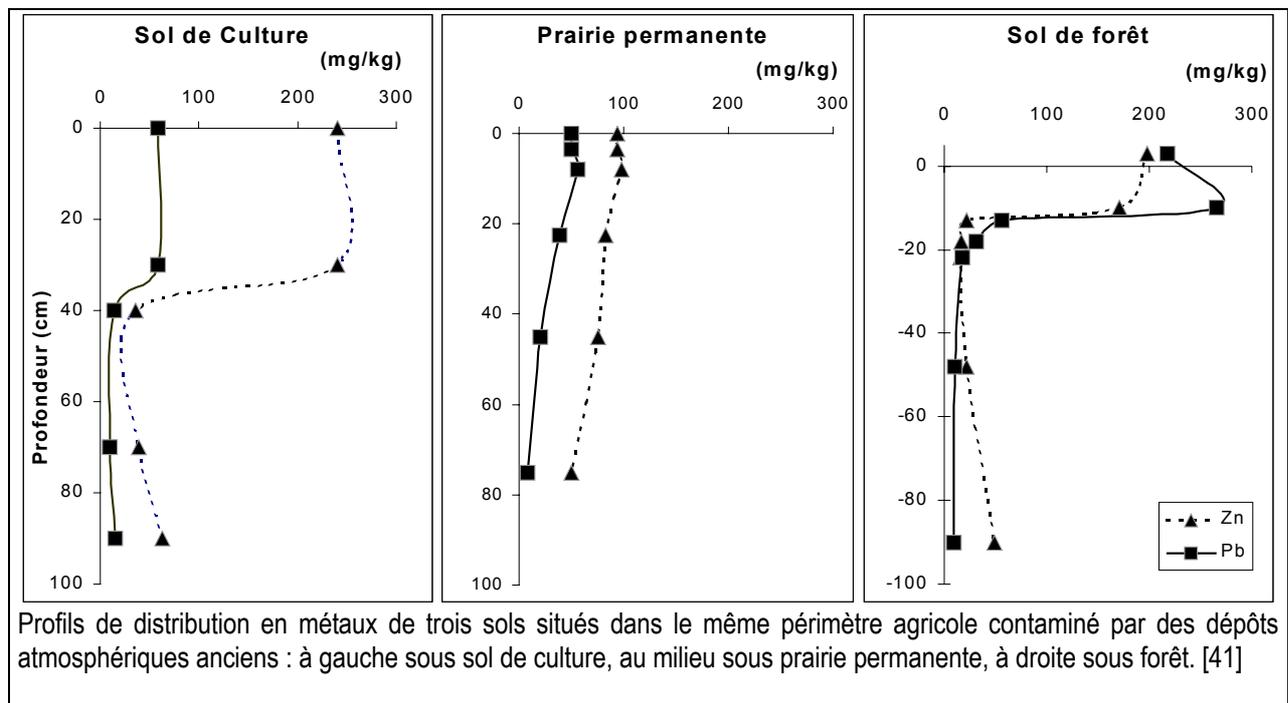
Effet de l'usage des sols sur la migration des ETM dans les profils de sols

L'effet du type de sol et de leur usage sur la migration des ETM dans les profils a été étudié plus particulièrement dans le périmètre agricole de la zone contaminée par dépôts atmosphériques de Mortagne-du-Nord (van Oort et al, 2002).

La figure ci-dessous de la distribution des teneurs en ETM avec la profondeur sous différents usages et types de sol pour une même aire géographique retranscrit ces données de façon claire : sous culture, l'homogénéisation des retombées atmosphériques dans l'horizon L labouré est facilement observée, et la mobilité des 2 éléments Pb et Zn a été faible (figure de gauche). Par contre, la diminution relative des teneurs en Zn sur les premiers 20 cm du sol forestier (horizons O et A, figure de droite) peut être due au lessivage plus élevé de Zn que de Pb dans cet environnement acide. Enfin, le résultat du mélange par une faune abondante, des horizons de surface et sous-jacents dans le sol de prairie (figure du milieu) a entraîné une diminution progressive des teneurs depuis la surface jusqu'en profondeur.

Des calculs de stocks d'ETM ont été effectués sur 100 cm pour ces trois sols et leur comparaison montre que plomb a peu migré (ou migré de façon identique) hors du profil quelles que soient les situations d'usage des sols car les stocks sont identiques. Pour le zinc, et en sol de forêt, les stocks sont nettement inférieurs montrant une perte par lixiviation de cet élément en particulier. Par contre sous prairie permanente, on vérifie que malgré des teneurs en zinc inférieures dans l'horizon de surface à celles du sol de culture, il n'y a pas de lixiviation comme dans la forêt en raison des valeurs voisines des stocks pour le sol cultivé et la prairie permanente. Les stocks de métaux dans les profils de sols

sont donc un bon moyen de comparaison et doivent être utilisés comme outils pour discuter de la mobilité des éléments in situ, plutôt qu'en termes de concentrations totales (Lamy et al, 2005 [5]).



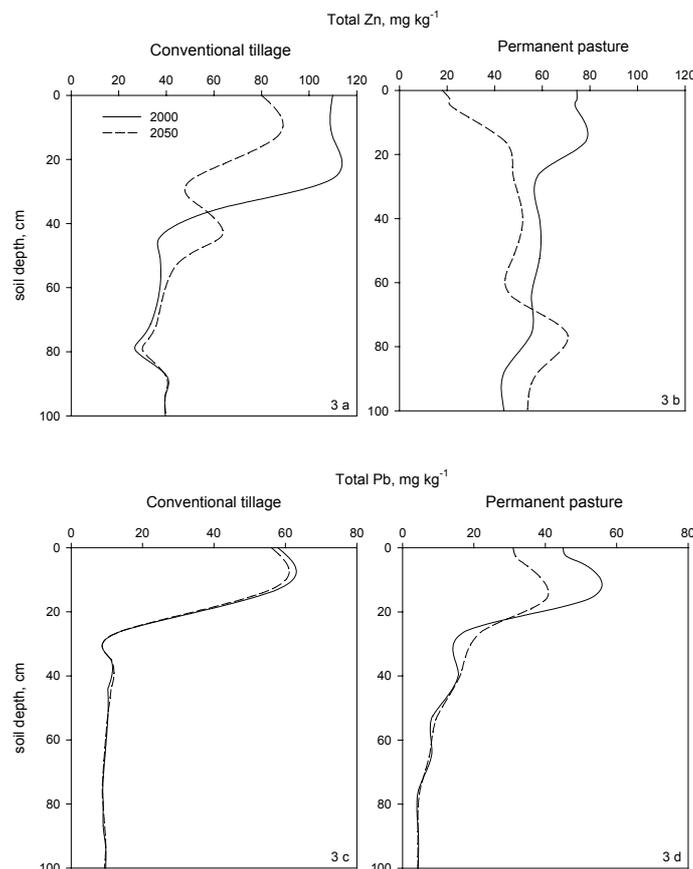
Il est évident cependant que la nature des matières organiques dans ces trois situations n'est pas identique. La question de son influence dans la répartition des profils de distribution des métaux s'est posée, et un essai de paramétrisation de la mobilité des métaux a été effectuée par des extractions cinétiques à l'EDTA (Fernandez et al, 2006 [29]), que nous avons comparées dans le cas du sol cultivé à des extractions cinétiques à l'acide citrique, un complexant moins fort que l'EDTA (Labanowski et al, 2006 [28]). L'EDTA est souvent utilisé en agronomie dans les extractions de solutions de sol, pour mimer la biodisponibilité des métaux, ou en science du sol pour atteindre le compartiment des métaux liés aux matières organiques ou associés aux minéraux secondaires ou aux oxydes (Payà-Pérez et al, 1993). Enfin, dans la littérature, il est souvent postulé que les métaux extraits d'un sol avec un mélange d'acides organiques étaient bien corrélés avec la fraction mobile des métaux dans la solution du sol (Naidu et Harter, 1998).

Les extractions EDTA ont été effectuées sur des fractions granulométriques des différents horizons des sols de prairie et de culture. Elles mettent en évidence des différences notables de répartition des métaux et de mobilité dans ces différentes fractions, en relation avec la présence d'agrégats plus marquée dans le cas de la prairie que du sol de culture, et ce tout le long du profil (Fernandez et al, 2006 [29]).

Les essais d'extractions cinétiques comparées entre EDTA et citrate ont été effectués sur le sol de culture en particulier. Ils montrent que la mobilité de Zn et Cd est plus forte que celle de Cu et Pb quand on utilise le citrate, mais avec l'EDTA seuls les taux d'extraction de Pb et Cu augmentent. Les cinétiques d'extraction sont similaires pour Zn et Cu avec les deux extractants malgré leurs forces d'extraction différentes, ce qui suggère que ces deux métaux ont des spéciations « simples » avec les constituants du sol, avec des forces de liaisons dans une gamme de valeurs restreintes. Par contre pour Pb et Cd, les comportements cinétiques différents observés avec les deux extractants suggèrent

l'existence dans le sol de spéciations « complexes », avec de larges gammes de valeurs pour les forces de liaison des métaux avec les constituants du sol. Cette image de la spéciation paraît conforme à la chimie des éléments : une complexation « simple » pour Zn, fixé majoritairement par des minéraux du sol, et pour Cu, lié majoritairement à la matière organique, tandis pour Pb et Cd les ligands potentiels sont multiples, organiques et minéraux comme les carbonates et les phosphates qui forment des liaisons stables avec ces éléments.

Cette paramétrisation de la mobilité obtenue en laboratoire (Labanowski et al, 2006 [28]), conjuguée avec les données de terrain obtenues pendant un suivi de plusieurs années de la composition des eaux gravitaires (Citeau, 2004 [51]) et de la connaissance des distributions des métaux dans les profils de sol (van Oort et al, 2002), ont permis une tentative de modélisation prédictive du transport à long terme de Zn et Pb en utilisant le modèle de transfert Hydrus-2D (Rheinheimer dos Santos et al, 2006 [27]). Cette prévision donne des résultats assez cohérents par rapport aux observations in situ, bien que la mobilité semble quand même sur-estimée au laboratoire même dans les conditions de non-équilibre que sont censées représenter les cinétiques d'extraction, ce qui entraîne donc une sur-estimation des transferts in situ (figure ci-dessous).

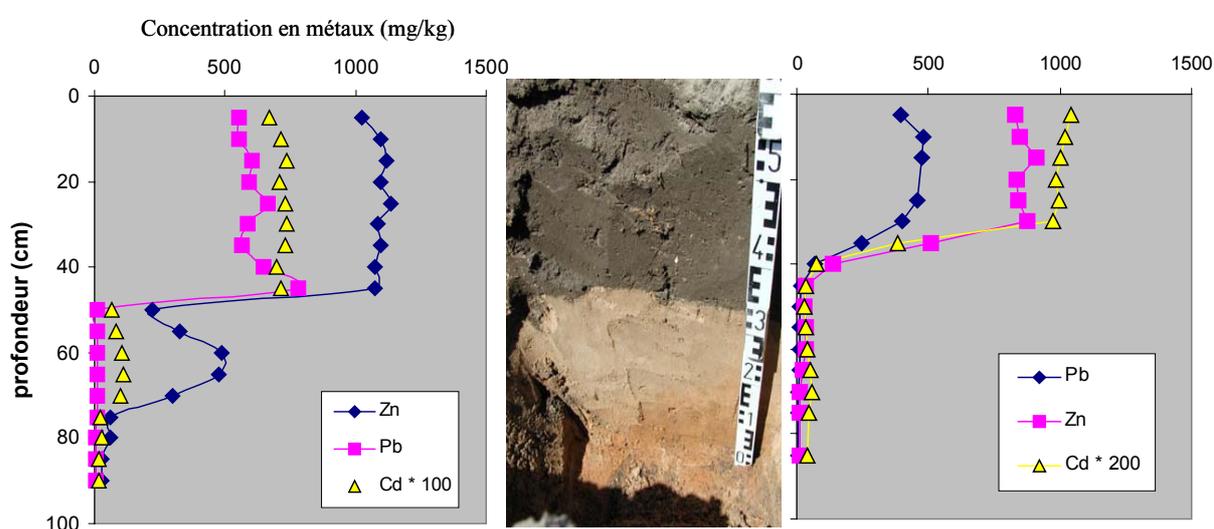


Simulation par le code de calcul Hydrus-2D des distributions en Zn et Pb dans les différents horizons du sol agricole (CA) et de la prairie permanente (PP) en 2000 (actuel) et prévision pour 2050, établi à partir d'hypothèses de mobilité des ETM sur la base d'extractions cinétiques EDTA [27].

Apports de matières organiques exogènes et migration des ETM dans les profils de sols

Outre les sites d'étude des sols amendés par des boues de station d'épuration (Gaultier et al, 2003 [38]), un site en particulier a été spécifiquement étudié : le site de Pierrelaye-Bessancourt dans la région parisienne, où des sols sableux ont reçu pendant une centaine d'années les eaux usées brutes de la ville de Paris. Sur le périmètre d'irrigation, les horizons de surface des sols sont désormais très riches en matières organiques avec des contenus en métaux très importants (Lamy et al, 2004 [161]). Ces apports de métaux et de matières organiques ont été accompagnés de flux d'eaux importants à forte force ionique.

L'observation de plusieurs profils de Luvisols de la plaine a montré des distributions de métaux différentes (Lamy et al, 2006 [5]), en particulier lorsqu'on se situe sous monoculture de maïs ou sous maraîchage (respectivement PC01 à gauche et PC25 à droite, figure ci-dessous). Les deux profils présentent cependant en surface des teneurs du même ordre de grandeur pour les métaux, avec pour le sol PC25 des teneurs en carbone organique supérieures au sol PC01 (6,5 % et 4,2% respectivement)

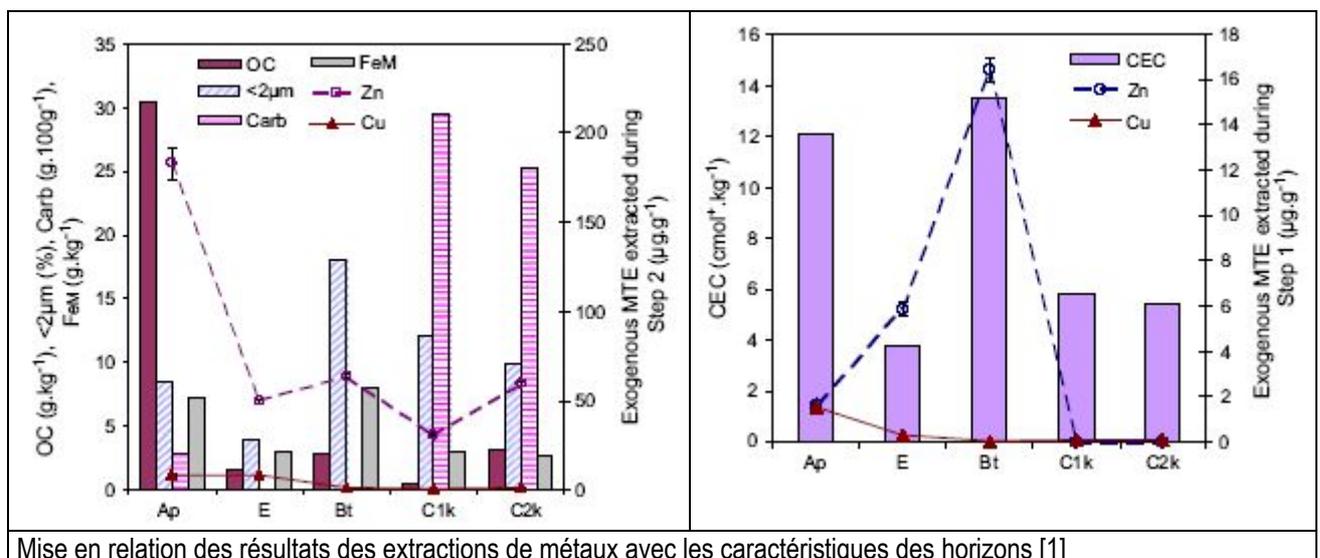


Profils des teneurs en métaux sous maraîchage (droite) ou monoculture de maïs (gauche) pour deux Luvisols de la plaine de Pierrelaye, irrigués par 100 ans d'eaux usées brutes [5].

Si dans le profil sous maïs la migration des métaux, en particulier de Zn et Cd est facilement mise en évidence en raison de la présence d'un ventre au niveau de l'horizon d'accumulation d'argile BT, sur le deuxième profil ces migrations de métaux ne sont pas évidentes. L'absence de marques de transferts ne signifie pas forcément qu'il n'y a pas eu de migration : il peut y avoir eu migration sans piégeage si les espèces en solution qui percolent ont une stabilité plus grande que les constituants des horizons qu'ils traversent. Ce peut être le cas de Pb, dont nous avons vu la présence majoritaire sous forme colloïdale très stable dans les eaux gravitaires. Ce type de résultat nous a amené à rechercher, dans le cadre d'un autre site pollué, des traces de migration du plomb dans les horizons profonds. De telles marques de transfert ont effectivement été retrouvées en profondeur dans des conditions susceptibles de jouer le rôle de piège pour Pb : i.e. dans des structures externes de porosité, où Pb se retrouve associé avec du fer (études au synchrotron sur lames minces de sol). Ces résultats (van Oort et al, 2006 [7]) montrent bien que Pb circule dans les eaux gravitaires des sols même à des concentrations faibles, et probablement sous des formes colloïdales relativement stables avec donc une large contribution potentielle de la matière organique.

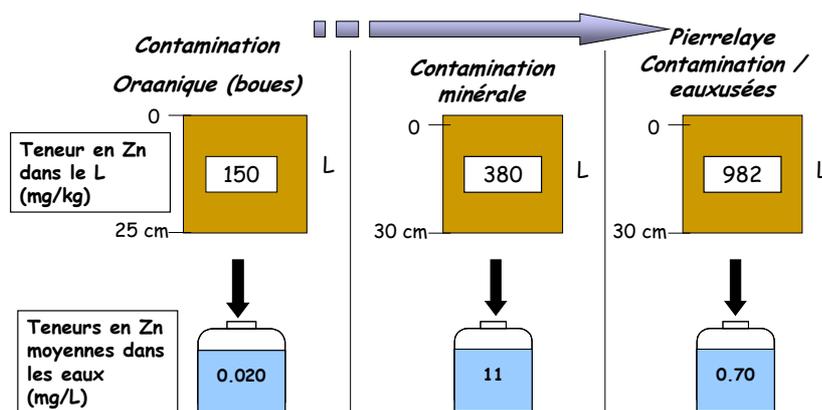
Dans le contexte de Pierrelaye, il est évident que les teneurs totales des différents horizons ne peuvent pas être utilisés pour mettre en évidence la mobilité des métaux dans les sols. Mais cette difficulté est souvent rapportée dans la littérature pour des comparaisons verticales de teneurs en métaux (McBride et al, 1997). Nous avons alors développé une approche typologique pour mettre en évidence les migrations éventuelles de métaux. Cette approche s'applique sur des sols de même type, développés sur le même substrat géologique et de la même région et nécessite de connaître les valeurs du fond pédogéochimique local. Dans ce cas, Il existe des relations entre métaux traces et éléments majeurs comme le fer dans les horizons de sols, relations qui ne sont plus vérifiées en cas de valeurs anormales, que cette anomalie soit d'origine naturelle ou due à la pollution anthropique. L'approche a été testée avec un élément du fond pédo-géochimique, le chrome, puis appliqué aux ETM polluants. Cette approche permet un examen beaucoup plus fin des teneurs dans les horizons, en prenant en compte les relations avec les autres constituants, et permet de montrer que dans pratiquement tous les profils il existe des marques de transfert des métaux (Lamy et al, 2006 [5]). On observe alors qu'il n'y a pas de lien direct évident des transferts d'ETM avec les teneurs en matières organiques des horizons de surface des sols, pourtant importantes.

L'inconvénient de ce type de site d'étude est, d'une part, la grande variabilité des teneurs de surface liée à la façon dont la pollution est apportée au sol (bouches d'irrigation) et, d'autre part, l'absence d'historique qui ne permet pas de faire des reconstitutions. Mais l'utilisation de sols témoins vrais permet de soustraire dans les différents horizons le fond pédo-géochimique afin d'avoir accès à la contamination. A cet effet, on a utilisé un invariant, le chrome, pour reconstituer les apports en métaux. On observe alors que les métaux qui migrent sont refixés en profondeur selon les propriétés physico-chimiques des horizons traversés (Dère et al, 2006b [2]), mais que des migrations massives hors du profil ont probablement eu lieu. Cependant, des extractions séquentielles classiques effectuées sur les différents horizons n'ont pas permis de mettre en évidence de façon spécifique les liaisons des métaux avec les matières organiques de ces sols, probablement en raison d'une non-spécificité des extractants utilisés (Dère et al, 2006a [1]). Le long du profil, les teneurs en cuivre exogène extraites de façon séquentielle suivent une simple décroissance avec la profondeur, sans rapport avec la quantité de phases potentiellement pièges dans chaque horizon, tandis que pour Zn (figures ci-dessous), les résultats d'extraction suivent l'évolution des propriétés physico-chimiques des horizons, avec un rôle important des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse dans la rétention du zinc exogène pour les horizons de subsurface E, BT et C.



On voit qu'à l'échelle d'étude des constituants, ou même à l'échelle de l'horizon, il n'est pas forcément évident de mettre en évidence les déterminants de la distribution spatiale des ETM dans les sols, et le rôle de la matière organique dans la mobilité des ETM. Lorsque l'on passe à l'échelle de la parcelle, le déterminisme de la répartition des ETM examiné en particulier pour Zn -élément le plus mobile- a été montré comme étant le résultat de l'organisation des flux d'eaux en surface et en subsurface. Les transferts latéraux jouent un rôle notamment dans la redistribution de Zn au niveau des horizons BT et C, alors que en surface, c'est la géométrie du système d'irrigation et la morphologie du terrain (zones de replats et zones de plus fortes pentes induisant des temps de contacts plus ou moins longs) qui gèrent la distribution spatiale de Zn (Dère et al, 2006 [26]). Cependant Dère (2006 [52]) a montré que ces différentes échelles d'études pouvaient s'emboîter, avec entre chaque niveau des résultats tout à fait cohérents permettant d'expliquer la mobilité et la redistribution des ETM dans ces sols soumis à des flux d'eaux importants. On vérifie bien ainsi que suivant l'échelle d'étude, les déterminants à prendre en compte ne sont pas les mêmes, mais qu'en faisant un changement d'échelle, chaque résultat n'est pas en contradiction avec l'autre.

En terme de bilan des études de terrain menées à ce jour sur le déterminisme de la distribution et de la mobilité des ETM dans les sols, on montre bien qu'il n'y a pas de corrélation entre teneur totale dans le sol en ETM et teneurs en solution. Le schéma ci-dessous compare les teneurs moyennes de Zn en solution des eaux gravitaires de trois sols sableux ayant reçu des types de contamination différentes (organiques ou minérales) et présentant un gradient de teneurs totales en Zn. Les teneurs totales en carbone organique des sols sont respectivement de gauche à droite 1,5% ; 1,1%, et 4,2 %. On voit que le sol n'ayant pas reçu d'intrants organiques (au centre, fig. ci-dessous) est celui qui montre les mobilités de Zn les plus importantes. Le sol le plus contaminé par contre (à droite, fig. ci-dessous), ne présente pas des teneurs en Zn en solution en commune mesure avec les teneurs totales en Zn de l'horizon de surface. Ainsi, quelque soient les mécanismes qui prévalent dans la rétention des ETM par les matières organiques, il est évident que celles ci interviennent de façon majeure dans les phénomènes de distribution et de rétention des ETM dans les sols.



Dans ces études de terrain, c'est surtout l'effet global des matières organiques sur la mobilité des ETM qui a été recherché et observé in situ. Mais parmi les motivations à continuer les études de terrain malgré la complexité qu'elles sous-tendent, il y a la motivation de s'orienter vers des effets plus intégrateurs et révélateurs d'une toxicité ou d'une perturbation du fonctionnement du sol, autrement dit aller au delà de la caractérisation des dangers pour expliciter les risques et, en particulier, les risques qu'il y a à cultiver des sols pollués.

6. Conclusion / perspectives

Pour décrire la réactivité des substances organiques des sols vis-à-vis des cations métalliques, j'ai surtout étudié les fractions fulviques des substances humiques comme représentatives des fractions réactives solubles. Les techniques et approches que j'ai développées pour cela m'ont beaucoup servi par la suite pour faire avancer des questions de recherche, même s'il est clair que de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été faites. Les modèles complexes du type NICA-Donnan ou WHAM par exemple, permettent d'obtenir de très bons ajustements de données expérimentales en prenant en compte des distributions continues de sites plutôt que discrètes, ou en rajoutant des termes électrostatiques. Il est aussi possible de considérer l'existence d'une dizaine de pKa, au lieu de 2, pour mieux ajuster des courbes de détermination de propriétés acido-basiques, mais leur réalité pratique n'est pas effective. L'apport des mes travaux dans ce contexte a été de développer des approches pour pouvoir contraindre ces modèles à partir d'une approche expérimentale simple, applicable à des matériaux complexes, composites. L'idée est de pouvoir traiter les constituants du sol, et en particulier les matières organiques, dans leur globalité et non comme une somme de matériaux purs juxtaposés.

Si le développement de ces modèles permet de mieux prévoir la spéciation des ETM en prenant en compte le rôle des matières organiques des sols, leur point faible est peut être encore leur non-généricité, notamment pour les sols riches en matières organiques et les sols fortement contaminés. Aussi, c'est dans ce sens que je souhaite continuer à améliorer nos connaissances : comprendre l'effet d'une contamination sur le fonctionnement du sol, et déterminer quel facteur manque ou quel module dans la prévision ne permet pas de prévoir correctement la dynamique des ETM dans les sols. Dans ce document, j'ai voulu montrer mon approche multi-fraction, qui considère la matière organique du sol non pas comme une entité globale, mais plutôt comme une somme de fractions toutes différentes les unes des autres, dont la réactivité pourrait se sommer.

S'il est nécessaire de quantifier la réactivité de ces fractions et de hiérarchiser leur rôle vis-à-vis des ETM, leur comportement dans les sols montre déjà leurs différences : les MOP apparaissent enrichies en ETM, ceux-ci semblent fortement liés ; les substances humiques sont capables de fixer mais aussi de relarguer les ETM ; les microorganismes peuvent adsorber mais aussi absorber les ETM et répondent en modifiant de façon sensible les équilibres ; enfin les structures organo-minérales du sol en agrégats sont à même de complexifier les échanges ETM-constituants.

Les modèles de turn-over du carbone prennent en compte de telles fractions organiques, au moins les MOP, les autres pools étant plus conceptuels. Le challenge scientifique des interactions matières organiques - métaux est donc bien dans la relation qu'on arrivera à faire entre les pools de carbone des modèles de turn-over, que l'on ne sait pas encore attribuer à des constituants ou des associations de constituants, et les différentes fractions des matières organiques des sols de réactivités différentes, que l'on ne sait pas encore attribuer à des turn-over.

C'est bien par le couplage d'approches biologiques et physico-chimiques que pourront se faire ces avancées. J'ai commencé ma carrière scientifique par des études de mécanismes, sur des matériaux modèles, à une échelle microscopique. J'ai par la suite étudié des processus, sur des échantillons de sols, à une échelle macroscopique. Par des allers-retours laboratoire-terrain, j'ai pu profiter pleinement de cette double approche et valider en retour, sur certains concepts, mes travaux de laboratoire par le terrain, ou les hypothèses de terrain par le laboratoire. Cela me conforte dans l'idée que les changements d'échelle peuvent être très informatifs, et probablement plus productifs qu'en allant toujours plus loin dans une seule direction.

L'ensemble de mes travaux, analysés sous l'aspect des risques liés à la présence d'éléments traces métalliques dans les sols, m'amène à me positionner dans le cadre de l'écotoxicologie. Mes travaux sur les mécanismes m'ont permis de discuter avec les scientifiques qui traitent de l'exposition, et de l'importance de l'étude de la spéciation dans la compréhension des mécanismes d'effets des ETM sur les êtres vivants. Mon environnement scientifique à l'unité, en particulier, fait que je suis sensibilisée aussi aux aspects dynamiques des processus dans les sols et à l'importance des approches physiques dans la compréhension de leur fonctionnement. Enfin, travailler avec des pédologues oblige aussi à se positionner sur des échantillons de sol dont on connaît l'histoire, ce qui rend moins abstrait et facilite les approches de laboratoire.

Le projet scientifique que je propose de développer se nourrit de ces expériences acquises et correspond à une évolution de mes travaux vers la description de la relation devenir-effet des ETM dans les sols.

Je propose de renouveler mon questionnement scientifique sur trois points :

- Les MOP, en tant que particules organiques labiles du sol riches en métaux : quel rôle ont-elles dans la dynamique des métaux ? Source ou puit ? Quelles conséquences pour les êtres vivants ?
- L'exposition des êtres vivants aux micropolluants : dans la relation devenir-effet, comment améliorer notre compréhension et notre description des processus non seulement aux interfaces mais aussi en termes de résultantes dans le sol ?
- Les microorganismes, en tant qu'acteurs du contrôle de la pollution des sols, dans un couplage dynamique du carbone organique – dynamique des micropolluants : ont-ils par exemple un rôle dans la détoxification des milieux, permettant à des microorganismes sensibles de vivre localement dans un milieu contaminé ?

A partir de ces trois points comme portes d'entrée d'un nouveau projet scientifique, je propose de prolonger mon expérience acquise dans la description des processus abiotiques et biotiques qui régissent la dynamique des micropolluants métalliques, vers ceux qui gouvernent le fonctionnement du sol. Ce projet correspond à un virage thématique délibéré vers l'écotoxicologie : il accompagne au sein de mon unité le regroupement, que nous avons souhaité, de compétences sur le devenir des polluants et sur leur effets. Ce regroupement entre l'unité de « Science du Sol » et l'équipe « Xénobiotique et Environnement » de l'unité de phytopharmacie du centre de Versailles-Grignon, a permis de créer l'unité PESSAC⁴, reconnue au 1^{er} janvier 2006.

Dans ce contexte, je propose de m'intéresser à l'exposition des organismes aux ETM dans les sols en incluant la spéciation des ETM, domaine de recherche qui reste ouvert en ce qui concerne l'écotoxicologie terrestre et qui est toujours un domaine d'intérêt pour moi. Cela nécessite aussi de s'intéresser aux effets en retour des ETM sur les organismes. Le champ de recherches que j'ai exploré jusque là m'oriente vers des indicateurs à temps de vie courte dans le sol : dans ce sens je privilégierai en première approche les MOP et les constituants organiques solubles dans la solution du sol.

Faire le lien entre spéciation et effet, i.e. présence d'une (ou plusieurs) forme spécifique d'un ETM et son impact, continuer à mieux comprendre le rôle des MOS, et avancer dans les concepts des relations biodisponibilité-exposition et de l'effet en retour de l'organisme vivant : ce sont là encore des challenges scientifiques à relever pour améliorer nos connaissances et nos capacités de prévision des écosystèmes contaminés.

⁴ PESSAC = Physicochimie et Ecotoxicologie des SolS d'Agrosystèmes Contaminés

Proposition d'un projet de recherche axé sur les interactions éléments traces-microorganismes des sols

Motivation et état des lieux

Le développement des méthodes d'évaluation des risques pour les sols contaminés est devenu une nécessité face aux demandes croissantes concernant la poursuite de l'utilisation de ces sols notamment agricole ou même foncière.

Les enjeux scientifiques résident dans l'identification des formes à risque des micropolluants une fois ceux-ci incorporés dans le sol, et la connaissance de l'évolution de ces formes dans le temps. Les sols sont rarement contaminés par un seul type de contaminant, mais plutôt par des multipollutions mettant en jeu des métaux et des composés traces organiques (CTO). Les risques que représentent ces micropolluants dépendent à la fois de leur toxicité et de l'exposition. Mais comme pour les ETM, tous les CTO introduits dans les sols n'entrent pas en contact avec un organisme cible : dans les sols les facteurs physiques, chimiques et biologiques ont un rôle déterminant dans l'accessibilité et les formes des micropolluants.

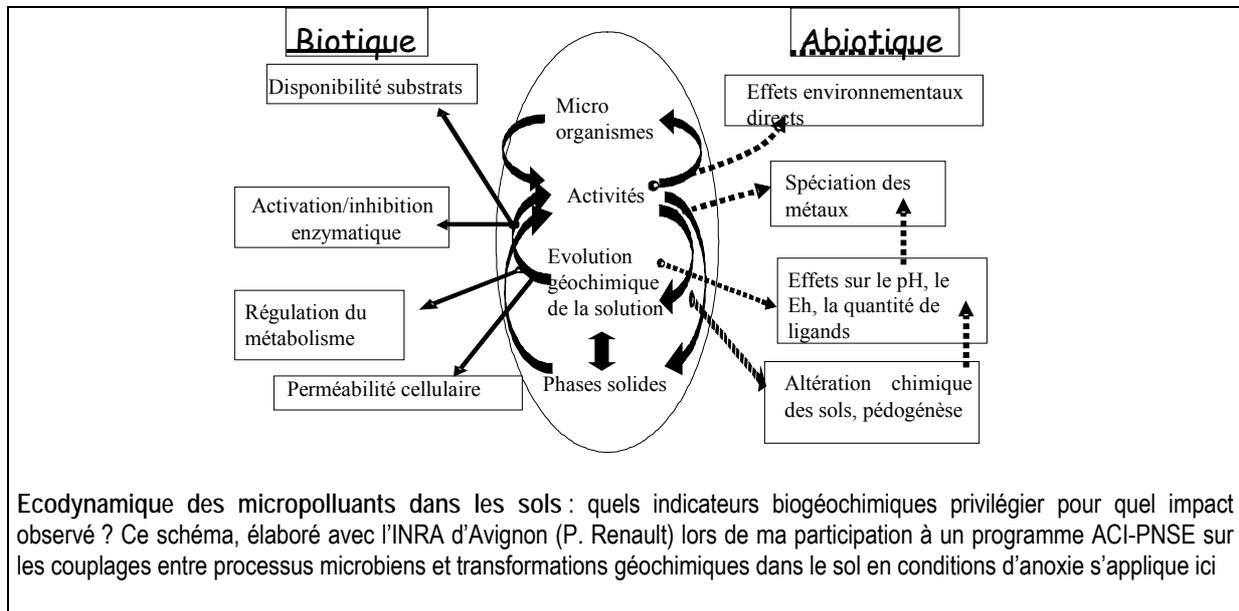
L'écotoxicologie, prise ici au sens de l'étude du devenir des polluants et de leurs effets sur les organismes vivants dans un écosystème donné, suppose trois approches : évaluer les données au laboratoire sous conditions contrôlées pour un nombre limité d'organismes, étudier le suivi des polluants dans les compartiments emboîtés de l'écosystème pour évaluer l'étendue de la contamination et l'exposition, et évaluer les effets en utilisant des paramètres écologiques comme la présence ou absence d'organismes indicateurs pour quantifier l'impact des polluants. Cependant l'observation d'un effet en présence d'un polluant est souvent faite sans qu'une approche mécanistique de la relation de cause à effet soit abordée. Mais les approches mécanistiques, si elles fournissent les données essentielles de compréhension et de passage d'une échelle d'étude à l'autre, ne suffisent pas à elles seules pour appréhender la globalité des impacts. Or c'est bien l'étude des problèmes engendrés par les micropolluants dans les sols qu'il s'agit d'aborder. Pour cela, une approche intégrée et descendante, avec l'observation des effets à différentes échelles d'étude donne un retour aux causes.

Evaluer l'exposition

De par mes compétences et mes goûts pour les approches mécanistiques, j'envisage de développer les approches sur la compréhension des mécanismes à l'origine des effets observés sur les organismes vivants, de développer des outils pour des approches à différents niveaux, cellulaires ou plus globaux, et de rechercher des indicateurs de biodisponibilité dans nos connaissances des relations « constituants des sols-réactivité ». Pour avancer dans ces connaissances, il faut se donner les moyens d'étudier la spéciation d'un polluant, son évolution dans le temps, et la réponse des microorganismes à une exposition. Pour cela il faut développer et mettre en place un couplage au service de cette thématique de méthodes physico-chimiques (par exemple pour l'étude des ligands organiques), de méthodes biochimiques (pour par exemple des mesures d'activités enzymatiques et quantifier l'effet sur une activité), et de méthodes de la chimie analytique (pour des dosages par exemple de quantités de protéines, et une mesure de l'effet sur une fonction, ou de métaux en solution et de leur spéciation (voir schéma ci-dessous)

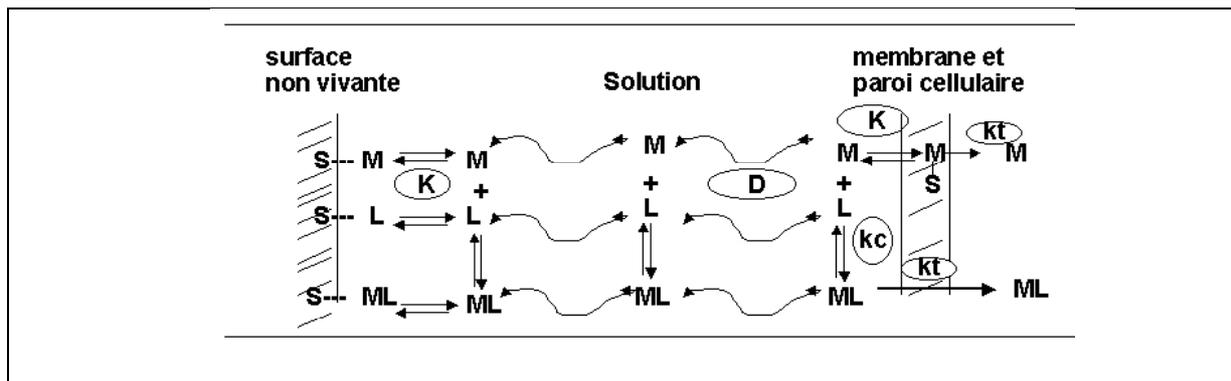
Il est clair que c'est la biodisponibilité qui est au centre du projet que je souhaite développer, en tenant compte de composantes essentielles des propriétés des sols comme l'agrégation (Deneff et Six,

2005), composante nécessaire à prendre en compte dans la définition de la biodisponibilité comme le suggèrent nos derniers travaux (Fernandez et al, 2006 [29]), ou en montrant que certains pools de micropolluants, de par leur localisation ou leurs formes chimiques dans les sols ne sont pas accessibles aux êtres vivants donc pas biodisponibles (van Oort et al, 2006 [30]).



Lors d'une intervention aux journées INRA sur l'écotoxicologie à Evian en 1999 sur les relations entre « spéciation des métaux et toxicité » [106], j'avais présenté les limites du modèle de l'ion libre "toxique" (FIAM, free ion activity model), mis en défaut lorsqu'on raisonne à teneur en métal libre constante mais à rapport ligand/métal variable. De nombreux travaux dans la littérature décrivent désormais les exceptions du FIAM, et montrent que pour évaluer l'impact d'un métal sur un être vivant il convient d'étudier plutôt les interfaces et en particulier les interfaces biologiques pour mieux définir des seuils de toxicité. C'est ce que propose le BLM (Biotic Ligand Model), corollaire du FIAM, qui présente l'avantage de déplacer l'intérêt que l'on porte à l'exposition en solution (l'activité de l'ion libre en solution) vers les récepteurs biologiques (voir schéma ci-dessous). Il reste cependant à appliquer ces concepts à l'écotoxicologie terrestre, alors qu'ils ont été développés pour l'écotoxicologie aquatique.

Représentation des réactions à prendre en compte pour décrire les relations devenir-effet d'un métal dans un sol, en présence de différents ligands L solubles, organiques ou minéraux, et en présence de surfaces réactives vivantes et non vivantes (S = site réactif de surface vivante ou non vivante). Les surfaces non vivantes peuvent correspondre à des oxydes, des argiles, des carbonates ou même des débris cellulaires, et les réactions de complexation aux interfaces peuvent être décrites suivant différents formalismes classiques. Les surfaces vivantes peuvent en outre absorber les ions aux interfaces, et des mesures biologiques permettent de rendre compte de cette absorption. En retour, il peut y avoir un effet mesuré par les perturbations engendrées dans la solution sur la spéciation du métal en solution. Les phénomènes de diffusion (D) peuvent ou non être limitants, de même que les cinétiques de transferts à travers les membranes, les constantes de formation ou dissociation (k) et les constantes de complexation (K).



Dans un schéma idéal, mon projet identifié comme « impact des êtres vivants sur la redistribution des métaux dans les sols et quantification des effets », développe une approche analytique qui ferait un aller-retour avec une approche corrélative basée sur des situations de terrain bien connues, et viendrait alimenter un thème traitant plus spécifiquement de la dimension intégratrice des impacts, qui devra être décliné par ailleurs dans l'unité.

L'approche que je propose de développer est cruciale, car elle doit apporter les données d'entrée de base des modèles. Elle tient compte qu'un sol même fortement pollué continue à vivre et à produire, et place donc au centre d'un modèle explicatif les microorganismes du sol comme des acteurs du contrôle de la pollution. Ainsi, sous une contrainte métallique par exemple, l'activité d'adaptation de différentes communautés de microorganismes (modifications de métabolisme, excrétion de ligands organiques...) entraînera une évolution géochimique (locale ?) via la solution du sol de la phase solide. L'impact des polluants pourra être recherché dans certaines caractéristiques de la solution du sol en relation avec les processus au niveau des interfaces biologiques et minérales, et devra être associé à un fonctionnement (ou seuil d'alerte de dysfonctionnement) du sol.

Cet impact global sur le sol, et plus particulièrement l'effet sur la microflore du sol doit être croisé avec la spéciation des polluants pour aborder l'exposition. L'approche expérimentale doit être dynamique pour tenir compte de l'évolution des conditions physico-chimiques avec le temps et aborder la relation devenir-effet. Une première proposition est d'axer une partie des recherches sur les exomolécules produites comme indicateur-traceur des relations devenir-effet, sachant que la plus grande majorité des acides organiques qui entrent dans la solution du sol proviennent des exsudats racinaires, ou des lyses et libération venant des microorganismes du sol (Van Hees et al., 2005) et sont à même de modifier la spéciation des métaux. Ceci implique que des pas de temps courts soient privilégiés, mais pour des allers-retours et validations labo-terrain, il sera nécessaire d'aborder les processus à plus long terme.

Choix des couples métaux-organismes

Les descripteurs actuellement utilisés prennent mal en compte les populations fongiques qui ont pourtant une grande pertinence écologique (biomasse élevée, origine de nombreuses chaînes trophiques, tolérance à des situations de stress...). Il semble donc pertinent de mobiliser nos efforts dans un premier temps sur les champignons comme microorganismes. Quant aux métaux comme micropolluants, la littérature et nos expériences de terrain montrent que les sols pollués en métaux sont très riches en champignons, même pour des pH alcalins alors que les champignons sont réputés acidophiles. L'ex-équipe Xénobiotiques étudie depuis de nombreuses années le rôle des systèmes enzymatiques fongiques sur la transformation des CTO et les effets en retour des composés sur ces mêmes systèmes enzymatiques. Mais une analyse bibliographique montre qu'une démarche similaire reste à développer en ce qui concerne les ETM, puis les mélanges ETM/CTO. Enfin, l'application aux milieux complexes tels que le sol est loin d'être acquise. Pour le choix des métaux à considérer, on

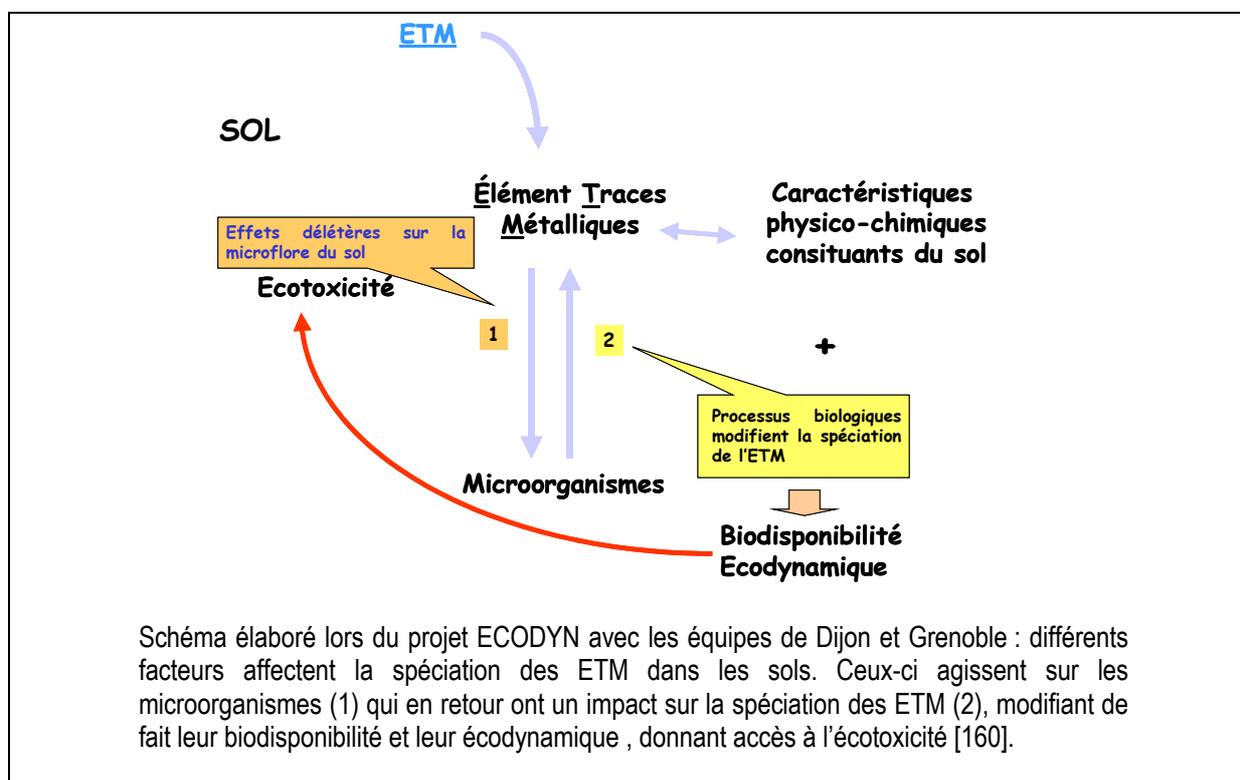
distinguera ceux nécessaires aux organismes (Cu, Zn), mais toxiques aux fortes doses, et ceux non utiles tels que Pb et Cd. Outre leur problématique environnementale, ils sont vus aussi comme des sondes de réactivité vis à vis des ligands organiques ou minéraux en raison de leurs affinités différenciées.

Différents niveaux d'approche et de difficulté

Je pense nécessaire d'étudier l'importance des ligands dans la biodisponibilité et la toxicité des ETM selon deux schémas expérimentaux complémentaires :

- 1) des milieux où la concentration en polluant augmente, celle en ligand restant constante, et
- 2) des milieux où les concentrations en polluant et en ligand augmentent en proportions, afin de garder une teneur en métal libre constante.

Dans les différents cas, la réponse de l'organisme sera mise en regard de la spéciation en solution du métal. Les expériences pourront être menées en fonction de différents paramètres physico-chimiques, et en particulier le pH comme premier facteur à tester, mais aussi la température, la croissance des champignons étant très sensible à celle-ci : une baisse de température peut diminuer la croissance du champignon, et donc augmenter l'exposition au polluant. Enfin, la nature de la source de carbone sera également un paramètre intéressant à tester, les champignons sont sensibles à la source de carbone et la chimie des métaux dépend de la nature des ligands mis en jeu (voir schéma ci-dessous). L'importance de ces différents paramètres servira à vérifier que le statut physico-chimique et biologique du milieu (le sol en particulier) hors polluant n'induit pas des réponses plus importantes que celle du polluant lui-même. Ceci impliquera de faire évoluer de façon indépendante ces paramètres afin de les hiérarchiser. L'utilisation de souches modèles maintenues au laboratoire sera menée en parallèle avec celle de souches endogènes des sols, de même que les milieux simples devront être confrontés au milieu sol.



Résultats attendus

D'une façon générale, ces premiers développements visent à répondre aux questions suivantes :

- 1) Est-ce que la détermination de l'ion libre en solution suffit aux études des relations devenir-effet ou aux approches écotoxicologiques en général?
- 2) Alors que la teneur totale en carbone organique du sol apparaît souvent comme un facteur limitant le risque d'exposition aux pollutions, de quelle fraction organique parle-t-on?, comment différencier les rôles joués par des ligands de faible poids moléculaire par rapport à celui de substances humiques dans la dynamique des métaux?
- 3) Quels paramètres quantifiables doit-on mettre en avant pour prendre en compte les fractions organiques vivantes dans le sol afin d'obtenir de meilleures prévisions de la dynamique des métaux dans les sols ? A quelles échelles spatiales et de temps ?

Ce projet doit fournir les données de base indispensables à toute modélisation du devenir des ETM dans les sols dans un objectif de prévision. Des avancées sont attendues en particulier dans l'étude de la capacité des êtres vivants à modifier la spéciation des métaux, ce qui doit permettre de mieux décrire et quantifier ce qu'on nomme dans la littérature "l'atténuation naturelle". En particulier, l'étude des processus de détoxification des milieux par les microorganismes devra apporter des réponses (i) à l'échelle de l'individu pour comprendre les processus mis en place par certains microorganismes pour s'adapter à des milieux pollués et (ii) à l'échelle des populations pour vérifier si les mécanismes mis en place par les uns, ne profitent pas aux autres suite à des modifications de spéciation allant vers une baisse locale de toxicité.

Dans le cadre de couplages d'études au laboratoire et de terrain, ce sont les études à l'échelle du profil du sol, en fonction des caractéristiques du sol, de son état de pollution et son mode de gestion qui permettront la recherche d'indicateurs d'impact des polluants sur le fonctionnement du sol.

Le projet scientifique que je propose de développer tient compte de mon expérience acquise, et correspond à un prolongement de mes travaux. Il vise à décrire et quantifier les processus abiotiques et biotiques qui gouvernent le fonctionnement du sol, et ceux qui régissent la dynamique des micropolluants métalliques. Il s'insère dans l'unité dédiée à l'écotoxicologie des sols nouvellement créée, dans une thématique encore peu abordée à l'INRA aux cotés de l'écotoxicologie aquatique mieux représentée.

7. Références citées

- Adriano D.C., Bolan N.S., Koo B-J., Naidu R., van der Lelie D., Vangronsveld J., Wenzel W.W. 2002. Natural remediation processes: bioavailability interactions in contaminated soils. Proceedings 17th WCSS, 14-21 August, Thailand, pp 501-1-9.
- Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., McCarthy P. 1985. Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, isolation, and characterization. John Wiley & Sons, New York.
- Angle J.S., Chaney R.L. 1989. Cadmium resistance screening in nitrilotriacetate-buffered minimal media. Applied Environmental Microbiology, 55, 2101-2104.
- Baes C., Mesmer R.E. 1976. The hydrolysis of cations. John Wiley & Sons, New York.
- Baham J., Sposito G. 1986. Proton and metal complexation by water-soluble ligands extracted from anaerobically digested sewage sludge. Journal of Environmental Quality, 15, 239-244.
- Balesdent J. 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. European Journal of Soil Science, 47, 485-493.
- Balesdent J., Chenu C. et Feller C. 2005. Stockage et recyclage du carbone. *In*: Sols et Environnement. Cours, exercices et études de cas. Girard M-C., Walter C., Rémy J-C., Berthelin J. et Morel J-L. (Eds). Dunod, Paris, Chap. 10.
- Bataillard P., Cambier C., Picot C. 2003. Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. European Journal of Soil Science, 54, 365-376.
- Baun D.L., Christensen T.H. 2004. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. Waste Management and Research, 22, 3-23.
- Benedetti M., Ranville J.F., Ponthieu M., Pinheiro J.P. 2002. Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. Organic Geochemistry, 33, 269-279.
- Benoit P., Barriuso E., Bergheaud V., Etievant V. 2000. Binding capacities of different soil size fractions in the formation of herbicide-bound residues. Agronomie, 20, 505-512.
- Bermond A., Yousfi I., Ghestem J-P. 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. Analyst, 123, 785-789.
- Bertsch P.M., Seaman J.C. 1999. Characterization of complex mineral assemblages: Implications for contaminant transport and environmental remediation. Proc. Natl. Acad. Sci., 96, 3350-3357.
- Besnard E., Chenu C., Robert M. 2001. Influence of organic amendments on copper distribution among particle size and density fractions in Champagne vineyard soils. Environmental Pollution, 112, 329-337.
- Bizri, Y., Cromer, M., Scharff, J. P., Guillet, B. et Rouiller, J. 1984. Constantes de stabilité de complexes organo-minéraux. Interactions des ions plombeux avec les composées organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 227-234.

Buffle J. 1988. Complexation reactions in aquatic systems : an analytical approach. Ellis Horwood limited Publishers, Chichester.

Butcher B., Davidoff B., Amacher M.C., Hinz C., Iskandar I.K., Selim H.M. 1989. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soil Science*, 148, 370-379.

Campbell P.G.C., Errécalde O., Fortin C., Hiriart-Baer V., Vigneault B. 2002. Metal bioavailability to phytoplankton—applicability of the biotic ligand model. *Comp. Biochem. Physiol.* 133, 189–206.

Chenu C. 2001. Le complexe argilo-humique des sols : état des connaissances actuelles. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 87(3), 3-12.

Christensen B.T. 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European journal of Soil Science*, 52, 345-353.

Denef K., Six J. 2005. Clay mineralogy determines the importance of biological versus abiotic processes for macroaggregate formation and stabilization. *European journal of Soil Science*, 56, 469-479.

Duchaufour P. 1970. *Précis de pédologie*. Masson. Paris. 481p.

Dudal, Y.; Gérard, F. 2004. Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models : a review of the theories and applications. *Earth-Science Reviews*, 66, 199-216.

Dumestre A., Sauvé S., McBide M., Baveye P., Berthelin J. 1999. Copper speciation and microbial activity in long term contaminated soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 36, 124-131.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuça H., Duarte A. 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments : choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 66, 844-857.

Fein J. B., Martin A. M., Wightman P. G. 2001. Metal adsorption onto bacterial surfaces: development of a predictive approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23), 4267-4273.

Florez-Velez L. M., Ducaroir J., Jaunet A. M., Robert M. 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by different methods. *European Journal of Soil Science*, 47, 523-532.

Gamble D. S., Schnitzer M. 1973. *In* Singer P.C. (Ed.), Trace metal and metal-organic interactions in natural waters. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, Chap. 9.

Gran G. (1950) Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chemica Scandinavia*, 4, 559-577.

Heil D., Sposito G. 1993. Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. II. Surface charge, *Soil Science Society of American Journal*, 57, 1246-1253.

Herbelin A.L., Westall J.C. (1999) FITEQL: a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Version 4.0; Report 99-01; Department of chemistry, Oregon State University, Corvallis.

- Hesterberg D. 1998. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67, 121-133.
- Holtzclaw K.M., Keech D.A., Page A.L., Sposito G., Ganje T.J., Ball N.B. 1978. Trace metal distributions among the humic acid, the fulvic acid and precipitable fractions extracted with NaOH from sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 7, 124-127.
- Jones D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil*, 205, 25-44.
- Jones D.L., Dennis P.G., Owen A.G., van Hees P.A.W. 2003. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil*, 248, 31-41.
- Kalbitz K., Solinger S., Park J.-H., Michalzik B., Matzner E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science* 165, 277–304.
- Kandeler E., Kampichler C., Horak O. 1996. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. *Biology and Fertility of Soils*, 23, 299-306.
- Kaplan D.I., Bertsch P.M., Adriano D.C., Miller W.P. 1993. Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 27, 1193-1200.
- Knight B., McGrath S.P. 1995. A method to buffer the concentrations of free Zn and Cd ions using a cation exchange resin in bacterial toxicity studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 2033-2039.
- Kononova M.M. 1961. Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Pergamon Press Paris. 450p.
- Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M. 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. in Agronomy*, 66, 121-192.
- Ledin M., Krantz-Rülcker C., Allard B. 1996. Zn, Cd and Hg accumulation by microorganisms, organic and inorganic soil components in multi-compartment systems. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 791-799.
- Ledin M., Krantz-Rülcker C., Allard B. 1999. Microorganisms as metal sorbents: comparison with other soil constituents in multi-compartment systems. *Soil Biology and Biochemistry*, 31, 1639-1648.
- Marschner B., Kalbitz K. 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma* 113, 211-235.
- McBride M., Sauvé S., Hendershot W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 48, 337-346.
- McBride M., Richards B., Steenhuis T., Russo J., Sauvé S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, 162, 487-500.
- Meylan S., Odzak N., Behra R., Sigg L. 2004. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltametric measurements, diffuse gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta*, 510, 91-100.

Naidu R., Harter R.D. 1998. Effect of different organic ligands on cadmium sorption and extractability from soils. *Soil Science Society of American Journal*, 62, 644-650.

Nardi S., Morari F., Berti A., Tosoni M., Giardini L. 2004. Soil organic matter properties after 40 years of different use of organic and mineral fertilisers. *European Journal of Agronomy*, 21, 357-367.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water resources investigations Report 99-4259*, Denver.

Paul E.A. et Clark F.E. 1989. *Soil microbiology and biochemistry*. Academic Press, San Diego.

Payà-Pérez A., Sala J., Mousty F. 1993. Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 223-230.

Perdue E.M. 1985. Acidic functional groups of humic substances. *In*: Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. (Eds), *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterisation*. John Wiley & Sons, New York. pp 493-526.

Rivero C., Chirenje T., Ma L.Q., Martinez G., 2004. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma* 123, 355–361.

Ross S.M. 1994. *Toxic metals in soil-plant systems*. John Wiley & Sons, Chichester, England.

Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence of pH, total metal burden, and organic matter. *Water Air and Soil Pollution*, 100, 133-149.

Schnitzer M., Khan S.U. 1978. Soil organic matter. *Developments in soil Science* n°8. Elsevier Scientific Pub. Comp. Amsterdam, 319p.

Scott M.J., Jones M.N., Woof C., Tipping E. 1998. Concentrations and flux of dissolved organic carbon in drainage water from an upland peat system. *Environ. Intern.*, 24 (5/6), 537-546.

Sillen L.G., Martell A.E. 1964. *Stability of metal-ligand complexes*. Special Publication n°17, The Chemical Society, London.

Slaveykova V.I., Wilkinson K. J. 2005. Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: critical review of the biotic ligand model. *Environmental Chemistry*, 2, 9-24.

Sposito G., Holtzclaw K.M., Levesque-Madore C.S. 1981. Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: I. Determination of stability constants and linear correlation analysis. *Soil Science Society of American Journal*, 45, 465-468.

Sposito G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press. New York.

Sposito, G., Coves J. 1988. SOILCHEM, a computer program for the calculation of chemical speciation in soils, Riverside and Berkeley, University of California, Davis.

Stevenson F.J. 1982. Humus chemistry - genesis, composition, reactions, John Wiley & Sons, New York, 443 p.

Strobel, B.W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review. *Geoderma*, 99, 169-198.

Tack F.M., Verloo M.G. 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59, 225-238.

Tills A.R., Alloway B.J. 1983. The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soil solution from polluted soils. *Journal of Soil Science*, 34, 769-781.

Tipping E., Rieuwerts J., Pan G., Ashmore M.R., Lofts S., Hill M.T.R., Farago M.E., Thornton I. 2003. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125 (2), 213-225.

Van Hees P.A.W., Jones D.L., Nyberg L., Holmström S.J.M., Godbold D.L., Lundstrom U.S. 2005. Modelling low molecular weight organic acid dynamics in forest soils. *Soil Biology Biochemistry*, 37, 517-531.

van Oort F., Gaultier J.P., Hardy R., Bourennane H. 2002. Distributions spatiales et stratégies d'échantillonnage. //: Baize D., Tercé M. (Eds.), *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*, INRA Éditions, Versailles, , pp. 283-298.

Wander M. 2004. Soil organic matter fractions and their relevance to soil function. In: Magdoff F. and Ray R.W. (Eds) *Soil organic matter in sustainable agriculture. Advances in Agroecology*. CRC Press Inc., Boca Raton, USA, pp 64-102.

Wilson M.A., Collin P.J., Malcolm R.L., Perdue E.M., Cresswell P. 1988. Low molecular weight species in humic and fulvic fractions. *Organic Geochemistry*, 12, 7-12.

Wolt J. 1994. *Soil Solution Chemistry*. Wiley, New York.

LISTE DES PUBLICATIONS ET REALISATIONS

I – PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES (au 31 mars 2006)

I.1 Articles (ou communications) primaires (résultats originaux)

I.1.1. Dans périodique à Comité de Lecture

1. Dère C., Lamy I, Jaulin A., Cornu S., 2006a. Long term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater. *Environmental Pollution (sous presse)*.
2. Dère C., Lamy I., van Oort F., Baize D., Cornu S. 2006b. Trace metal inputs reconstitution and migration assessment in a sandy luvisol after 100 years of massive irrigation with untreated wastewaters. *Comptes rendus Géosciences (sous presse)*
3. Laguerre G., Courde L., Nouaïm R., Lamy I., Revellin C., Breuil M.C., Chaussod R. 2006. Response of rhizobial populations to moderate copper stress applied to an agricultural soil. *Microbial Ecology (sous presse)*
4. Citeau L., Gaboriaud, F., Elsass F., Thomas F., Lamy I. 2006. Investigation of physico-chemical features of soil colloidal suspensions. *Colloids and Surface (sous presse)*.
5. Lamy I., van Oort F., Dère C., Baize D. 2006. Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science (en ligne le 27/10/ 2005)*
6. Bourennane H., Dère Ch., Lamy, I., Cornu, S., Baize, D., van Oort, F., King D. 2006. Enhancing spatial estimates of metal pollutant elements in raw wastewater contaminated fields using topsoil carbon map predicted from aerial photography. *Sci. Total Environ.* 361, 229-248.
7. van Oort F., Jongmans A.G., Citeau L., Lamy I., Chevallier P. 2006. Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *Europ. J. Soil Sci.* 57, 154-166.
8. Boucher U., Balabane M., Lamy I., Cambier P. 2005. Decomposition in soil microcosms of leaves of the metallophyte *Arabidopsis halleri*. effect of leaf-associated heavy metals on biodegradation. *Environ. Pollut.*, 135, 187-194.
9. Boucher U., Lamy I., Cambier P., Balabane M. 2005. Decomposition of leaves of the metallophyte *Arabidopsis halleri* in soil microcosms: Fate of Zn and Cd from plant residues. *Environ. Pollut.*, 135, 323-332.
10. Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 217, 11-19.
11. Latrille C., Denaix L., Lamy I. 2003. Interaction of copper and zinc with allophane and organic matter in the B horizon of an Andosol. *Europ. J. Soil Sci.*, 54, 357-364.

12. Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. 2001. Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ. C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences, 332, 657-663.
13. Denaix L., Lamy I., Bottero J.Y. 1999. Structure and affinity towards Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. Colloids and Surfaces. 158, 315-325.
14. Ducaroir J., Lamy I. 1995. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment, Analyst, 20:741-745.
15. Lamy I., Cambier P., Bourgeois S. 1994. Pb and Cd complexation with soluble organic carbon and speciation in alkaline soil leachates, Environ. Geochem. Health, 16, 1-16.
16. Lamy I., Bourgeois S., Bermond A. 1993, Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal, J. Environ. Qual. 22:731-737.
17. Khandal R. K., Chenu C., Lamy I., Tercé M. 1992. Adsorption of different polymers on kaolinite and their effect on flumequine adsorption, Applied Clay Sci. 6:343-351.
18. Lamy I., Djafer M., Tercé M. 1991. Influence of oxalic acid on the adsorption of cadmium at the goethite surface, Water Air Soil Poll. 57-58:457-465.
19. Djafer M., Lamy I., Tercé M. 1989. Interaction of metallic cations with the hydrous goethite (alpha-FeOOH) surface, Progr. Colloid Polym. Sci. 79:150-154.
20. Lamy I., Cromer M., Scharff J.P. 1988. Comparative study of copper(II) interactions with monomeric ligands and synthetic or natural organic materials from potentiometric data, Anal. Chim. Acta, 212, 105-122.
21. Lamy I., Cromer M., Scharff J.P. 1987. Binding strength evaluation of Cu(II) complexation with organic ligands of environmental interest, Science of Total Environ., 62, 271-274.
22. Lamy I., Seywert M., Cromer M., Scharff J.P. 1985. Simple and mixed ligand complexes of copper(II) with polyfunctional phenolic compounds as models of natural substances, Anal. Chim. Acta, 176, 201-212.
23. Bizri Y., Cromer M., Lamy I., Scharff J.P. 1985. Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acide caféique et tiron) et naturels (substances humiques), Analisis, 13, 128-133.

Pour info, soumis

24. Lejon D., Sebastia J., Lamy I., Chaussod R., Ranjard L. Relationships between soil organic status and microbial communities in agricultural soils submitted to various types organic management. Accepté-corrrections en cours à *Microbial Ecology*
25. Sebastia J., Lejon D., Chaussod R., Ranjard, L., Lamy I., Impact of added copper on soil bacteria: a microcosm study for relating chemical and biological descriptors. *Soumis à Soil Biology and Biochemistry*
26. Dère C., Cornu S., Lamy I., Factors affecting Zn distribution in the surface and subsoil of a sandy Luvisol after long-term irrigation of raw wastewater. Accepté- à *Soil Use and Management*
27. Rheinheimer dos Santos D., Tessier D., Labanowski J., Citeau L., Fernandez C., Lamy I., van Oort F., Cambier C. Modeling the long-term transport of Zn and Pb in contaminated soils based on present characteristics of soil horizons and leachates with hydruS-2D. *Soumis à Environmental Pollution*
28. Labanowski J., Fernandez C., Bermond A., Cambier C., Lamy I., van Oort F. Kinetic extractions to assess mobilization of trace metals (Zn, Pb, Cd and Cu) in metal contaminated soils: EDTA vs citrate. *Soumis à Environmental Pollution*
29. Fernandez C., Labanowski J., Bermond A., Cambier C., Lamy I., van Oort F. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 2. Distribution and mobility of Zn & Pb in size fractions. *Soumis à European Journal of Soil Science*

30. van Oort F., Lamy I., Baize D., Jongmans A.G., Chevallier P. 2005. Multi-scale metal pollutant distribution patterns in a wastewater-irrigated sandy Luvisol (Paris region, France). *Soumis à Geoderma*

Pour info, en préparation

31. Citeau L., Lamy I. Taking into account colloids in chemical modeling : 1. acido-basic and complexation properties of mobile soil colloids (Environ. Sci. technol.)
32. Citeau L., Lamy I. Taking into account colloids in chemical modeling : 2. from the laboratory to the field (Environ. Sci. technol.)
33. Dumat C., Quenea K., Lamy I., Bermond A. Study of the interaction between trace metals and soil organic matter in the various size fractions of a cultivated contaminated soil (Environmental pollution).
34. Ablain F., Lamy I., Cluzeau D. Activities of *Nicodrilus giardi* induce redistribution of both endogenous and exogenous trace metals in soil (Environmental pollution)
35. Soubrand M., Lamy I. Effect of soil organic inputs on the nature and reactivity of its fulvic acid fraction (J. Environ. Quality)
36. Lamy I., van Oort F., Baize D. 100 ans d'épandages d'eaux usées urbaines sur des terrains maraîchers en banlieue de Paris : Quelle stratégie d'étude des impacts environnementaux? (Cahiers de l'Agriculture)
37. Huber K., Denaix L., Lamy I. Nature and time stability of Fe-rich colloids in groundwaters beneath industrial waste-land (Environ. Sci. technol.)

I.1.2. Dans périodique sans comité de lecture

38. Gaultier J.P., Cambier P., Citeau L., Lamy I., van Oort F., Isambert M., Baize D., Tercé M. (2003). Devenir des éléments traces dans les sols du Vexin français soumis à des épandages de boues. In : Tercé M. (coord.), *Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels. Les dossiers de l'environnement de l'INRA*, 25, 63-74.

I.1.3. Autres

39. Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. 2002. Role of colloids in the metal mobilisation in soils : A field study . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (15A) A142-A142 Suppl.
40. Lamy I., "Nature and functions of the organic matter in the environment", Editorial et présentation de 12 articles originaux, *Agronomie*, 20 (5), 449-592 (2000). Guest editor et coordinateur du numéro Spécial July-August 2000,

I.2 Synthèses scientifiques

Chapitre d'ouvrage

41. Lamy I., Sterckeman T, Cambier P., Jaffrezic A., van Oort F., Baize D., Chaussod R., Denaix L., Cornu S., (2005). Présence et impact des éléments traces dans les sols. In : *Girard M.C., Walter C., Rémi J.-C., Berthelin J., Morel J.L. (Eds.) Sols et Environnement*, Dunod, Paris, chapitre 21, pp. 469-490.
42. Lamy I., Ducaroir J., Sterckeman T., Douay F. (2002). Réactivité des matières organiques - Contamination d'origines industrielles dans les sols cultivés, In : *Baize D., Tercé M. (Eds.)*, Les éléments métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales, INRA-Editions, Versailles, pp 269-282.
43. Tercé M., Morel J-L., Baize D., Bermond A., Bourgeois S., Cambier P., Gaultier J-P., Lamy I., Mench M., Mocquot B., Moisan H. (2002). Devenir du cadmium apporté par des épandages de boues urbaines en céréaliculture intensive. In : *Baize D., Tercé M. (Eds.)*, Les éléments métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales, INRA-Editions, Versailles, pp 455-469.

44. Lamy I., Loys S., Courde L., Vallaeys T., Chaussod R. (1999). Ultrafiltration as a means to investigate copper resistance mechanisms in soil bacteria. In : *Berthelin et al (Eds), Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on soil and Freshwater Environments*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, pp 107-117.
45. Cambier P., Lamy I. (1999). Différents aspects des interactions entre les matières organiques des sols et les micropolluants minéraux. In : *Le Coz C., Tassin B., Thevenot D. (Eds.), La matière organique dans les milieux naturels*, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, pp. 93-106.
46. Lamy I., Latrille C. et Ducaroir J. (1999) Apport des fractionnements physiques dans l'étude de la dynamique des éléments trace dans les sols. In: Spéciation des métaux dans le sol, Les Cahiers des Clubs CRIN- Paris, pp. 56-72.
47. Lamy I., Cambier P., van Oort F., Denaix L., Mench M., Mollier A., Sappin-Didier V., Chaussod R., Nouaïm R., Ranjard L., Schwartz C., Morel J-L., Schmitt-Sirguy C., Baize D., Bourrenane H., Cornu S., King D., Bermond A., Bourgeois S. (2006) Bilan environnemental d'un secteur contaminé par des épandages d'eaux usées : 1. Eléments pour une gestion durable des sols de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt. In: Sous les pavés la terre, *Les Cahiers des Clubs CRIN- Paris*, 13p (sous presse)
48. Lamy I., Cambier P., van Oort F., Denaix L., Mench M., Mollier A., Sappin-Didier V., Chaussod R., Nouaïm R., Ranjard L., Schwartz C., Morel J-L., Schmitt-Sirguy C., Baize D., Bourrenane H., Cornu S., King D., Bermond A., Bourgeois S. (2006) Bilan environnemental d'un secteur contaminé par des épandages d'eaux usées : 2. Biodisponibilité des métaux et possibilités de remédiation des sols de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt. In: Sous les pavés la terre, *Les Cahiers des Clubs CRIN- Paris*, 9p (sous presse).

I.3. Rapports Diplômants

49. Lamy I., (1986). Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles et naturels. Etude comparative des interactions cuivre(II)-ligand(s) monomère(s), et cuivre(II)-polymères. Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard. Lyon I n° 9386, 180 pp.
50. Lamy I., (1983). Contamination par le plomb et le cadmium du maïs cultivé sur sols pollués. Mémoire de DEA « Chimie de la pollution, physique, énergétique et chimie de l'atmosphère », Université Paris 7. 62 pp.

II. Travaux encadrés

Thèses / encadrement

51. Citeau Laetitia. soutenue le 18/05/04. Ecole doctorale ABIÉS. Encadrement I. Lamy – Dir. A. Bermond – bourse ADEME. « Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu) ». [4, 7, 10, 12, 27, 31, 32]. (Laetitia est depuis en CDD avec l'AESN).
52. Dère Christelle. soutenue le 16/03/06. Ecole doctorale ABIÉS. Co-encadrement I. Lamy / S. Cornu – Dir. D. King – bourse cofinancée INRA-Région Ile de France. « Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols : application à des Luvisols pollués par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye ». [1, 2, 5, 6, 26] . (Christelle a depuis déposé différents dossiers pour une recherche de post-doc.
53. Sebastia Julien . Décembre 2003-décembre 2006. Ecole doctorale ABIÉS Encadrement I. Lamy – Dir. A. Bermond – bourse cofinancée INRA-Région Ile de France. « Réactivité des matières organiques et mobilité des métaux dans les sols : étude d' agrosystèmes contrastés dans la gestion de leurs intrants organiques » [24, 25, 76, 77, 122, 123]

Thèses / co-encadrement avec apport significatif

54. Ablain F. 2002. Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole. Thèse Université de Rennes I. [34] (Frédérique a depuis effectué différents CDD avec plusieurs organismes)
55. Courde L., 2000. Etude des effets d'applications répétées de cuivre sur l'activité et la diversité de la microflore des sols. Thèse Université de Bourgogne. [3] (Laurence est en CDD au CNRS, service valorisation)
56. Latrille C., 1998. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fonds géochimique naturel. Thèse Université de Nancy I. [11] (Christelle est désormais IR au CEA)
57. Denaix L., 1993. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'émogolite et les allophanes. Thèse Université Paris VI. [13] (Laurence est depuis CR à l'INRA de Bordeaux)

Mémoires de Stages

58. Chastel E. et Santucci A. (2006). « Mise en place d'un réseau de surveillance des sols pollués sur la plaine de Pierrelaye-Bessancourt ». Mémoire de projet d'ingénieur DAA Agronomie, spécialisation AGER, INA- Paris Grignon.
59. Meneghetti M. (2005) « Relations matières organiques solubles-cuivre dans le sol : effets d'apports organiques exogènes » DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 46p+Ann.
60. Laurent C. (2003) « Modèles d'adsorption des métaux en traces (Zn, Cd, Pb, Cu) dans les sols : synthèse bibliographique et validation ». DESS Pollutions chimiques et environnement, Univ. Paris XI, Orsay, 55p. Co-encadrement Philippe Cambier.
61. Delannoy T. (2003) « Etude des risques liés à la présence de métaux dans un sol pollué ». Stage d'ingénieur, Institut Supérieur de l'Environnement, Saint-Quentin-en Yvelines, 51p+Ann.
62. Soubrand M. (2001) « Effet à long terme de différents apports d'amendements organiques des sols agricoles vis à vis des éléments traces métalliques ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 48p+Ann.
63. Citeau L. (2000) « Etude de la spéciation des métaux dans les eaux gravitaires de sols contaminés ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 47p+Ann.
64. Fernandes Lobato N. (2000) « Recherche d'indicateurs minéralogiques et chimiques de stress métallique dans la rhizosphère du maïs cultivé sur sol pollué ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 51p+Ann.
65. Huber K. (1999). « Forme des métaux dans les eaux de sites pollués sous différents modes d'occupation des sols (Friche industrielle, périmètre agricole et écosystème forestier) ». Rapport de stage post-doctoral, 73 p+Ann.
66. Nikolic N. (1999). « Conséquences de la présence de métaux sur le comportement dans les sols de l'amtrole, herbicide utilisé en sol de vignoble ». DEA Fonctionnement physique chimique et biologique de la biosphère continentale - INAPG-UMPC PVI-ENS, 42 p+Ann.
67. Ablain F. (1998). « Mise au point méthodologique de l'évaluation de l'impact de l'activité lombricienne sur la redistribution des polluants métalliques des boues de station d'épuration dans un sol agricole ». DEA National de Science du Sol – ENSAR de Rennes, 25p+Ann.

68. Desvergnès S. (1997). « Analyse d'un milieu nutritif adapté à l'étude de la résistance aux métaux de bactéries du sol ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 44p+Ann.
69. Loys S. (1996), « Etude physico-chimique du mécanisme de résistance au cuivre de bactéries du sol ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 41p+Ann.
70. Andalouci A. (1995). Dosage des polysaccharides et des phénols dans la matière organique hydrosoluble des sols. Rapport de stage BTS Chimie, Lycée Technique de Genevilliers, 20p+Ann.
71. Gavrilovic S. (1994). « Réactivité de la matière organique hydrosoluble des sols vis-à-vis d'un herbicide: l'atrazine ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ. Paris XII-Val de Marne, 40p+Ann.
72. Jacobi A. (1993). Détermination du phosphore organique d'un sédiment par extraction des acides fulviques et humiques. Rapport de stage unité d'approfondissement de l'ENSAM, Montpellier, 35p+Ann.
73. Nguyen T. (1992). Utilisation des résines échangeuses d'ions pour la spéciation de solutions de sols. Rapport de stage ENSAM, Montpellier, 25p+Ann..
74. EL Fartass N. (1991). « Etude de la matière organique des sols : extraction et caractérisation ». Rapport de stage BTS Chimie – Genevilliers, 39p+Ann.
75. Bassimane A. (1991). « Complexation du cadmium par des boues de station d'épuration. Compétition avec la capacité d'échange d'un sol ». DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Univ Paris XII-Val de Marne, 46p+Ann.

III. Communications dans des congrès, symposiums

Exposés oraux (I = invité, souligné = le co-auteur qui a présenté la communication)

76. Lejon D., Sebastia J., Lamy I, Martins J., Spadini L., Lèveque J., Chaussod R., Ranjard L. (2005). Relations entre la dynamique des populations microbiennes et la mobilité des métaux dans les sols: cas du cuivre. Premier colloque de restitution scientifique programme ECCO, Toulouse, 5-7 Déc.
77. Sebastia J., Lamy I., Lejon D., Ranjard L., Chaussod R. (2005) Soil response to copper contamination as influenced by the nature of organic matter inputs. *8th international Conference on Biogeochemistry of trace elements- ICOBTE*, Adelaïde, Australie, 3-7 April.
78. Lamy I., van Oort F., Dère Ch., Baize D. (2005) Fate of metal elements under long term supply of organic matter: the case of raw wastewater irrigated cultivated soils. *8th international Conference on Biogeochemistry of trace elements-ICOBTE*, Adelaïde, Australie, 3-7 April.
79. (I) Lamy I. (2005) Quelle gestion agricole pour un site pollué : exemple des sols d'Achères. *Les journées du club CRIN du MEDD, groupe de travail sur les sols urbains*, 17 Mars, Paris
80. (I) Lamy I. (2005) Comment les réactions biotiques et abiotiques gouvernent le fonctionnement du sol ?. *Forum des Labos, centre INRA Versailles-Grignon « la pollution du sol et ses conséquences : quelles réponses possibles ? »*, 10 février, Versailles.
81. Citeau, L., Lamy I. (2004) Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). *8^{èmes} Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 26-28 octobre, Bordeaux.
82. Bourennane H., Dère Ch., Lamy, I., Cornu, S., Baize, D., van Oort, F., King D. (2004). Estimations spatiales d'éléments en traces dans les sols à partir d'informations aisément accessibles : utilisation couplée du carbone organique et de la photographie aérienne. *8^{èmes} Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 26-28 octobre, Bordeaux

83. Bourennane H., Dère Ch., Lamy, I., Cornu, S., Baize, D., van Oort, F., King D. (2004). Enhancing spatial estimates of some soil trace elements over a high contaminated sewage area using topsoil carbon map predicted from aerial photography. *Digital Soil Mapping Workshop*, 14-17 Septembre, Montpellier, France.
84. Lamy I., Citeau L., Douay F. (2004). Formes de transfert des métaux dans la solution du sol. *Séminaire du Programme de Recherches Concertées Nord-Pas-de-Calais « Environnement et activités humaines »*, 7-8 juillet, Lille.
85. Fernandez, C., van Oort, F., Lamy, I. (2004). Physical and chemical study on irreversibility of water retention properties in an Azoren Andisol. *Cost 622 Final Joint Meeting. Volcanic Resources in Europe*, Akureyri-Egilsstadir (Iceland), 4-8 Juin 2004.
86. Citeau L., Lamy, I., van Oort, F. (2003). Spéciation des métaux dans les sols environnant une friche industrielle : importance du transport colloïdal. *Devenir et effets des contaminants métalliques dans les agrosystèmes et écosystèmes terrestres – Influence de l'usage des sols*. Colloque INRA-ISA-MEDD, 22-23 Mars, Lille.
87. Lamy, I., Sterckeman T., Douay F. (2003). Réactivité de la matière organique vis à vis des métaux dans les sols d'un périmètre agricole contaminé par des retombées industrielles. *Devenir et effets des contaminants métalliques dans les agrosystèmes et écosystèmes terrestres – Influence de l'usage des sols*. Colloque INRA-ISA-MEDD, 22-23 Mars, Lille.
88. Citeau, L., Lamy, I. (2003). Nature and reactivity of natural colloids towards trace metals in soils. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements-ICOBTE*, June 15-19, Uppsala, Sweden. Proc. Vol 2, 490-491.
89. (I) Lamy I. (2003). Trace element mobility in long term field studies of sludge amended or waste water irrigated soils. Invited conference for the « natural remediation symposium » *In 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements-ICOBTE*, June 15-19, Uppsala, Sweden. Proc. Vol 2, 318-319.
90. Lamy I., Citeau L., Dère C., van Oort F. (2003). Matières organiques et mobilité des métaux dans les sols : études in situ. 5^{ème} colloque sur *la matière organique naturelle*, GF-IHSS (Groupe Français de l'International Humic Substance Society), 26-28 Mars, Clermont-Ferrand.
91. Baize, D., Lamy, I., van Oort, F., Dère, C., Chaussod, R., Sappin-Didier, V., Bermond, A., Bourgeois, S., Schmitt, C., Schwartz, C. (2002). 100 years spreading of urban waste water on market-garden soils close to Paris (France): subsequent impacts and hazards. *Trans. 17th World Congress of Soil Science*, August, 14-21, Bangkok, Thailand, *CDRom Transactions n°204*, Volume I, p 1-10 (oral, extended abstract).
92. (I) Lamy I. (2002). Field studies on heavy metal mobility in soils after raw or sewage sludge application. *Seminar on sludge and municipal solid wastes management, Tongji University-INRA seminary, Institut of waste treatment and reclamation*, 4-5 Nov. Shanghai, China.
93. Lamy I. (2002). Transfert de métaux dans les sols soumis à des épandages. Formes dissoutes et colloïdales des éléments traces. *Université de l'Eau, eaux dans la ville et développement durable*, Univ. PXII 13^{ème} journées Sciences et Techniques de l'Environnement, 15-16 Mai.
94. Dère, C., Lamy, I., Cornu, S., van Oort, F., Baize, D. (2002). Migration des métaux dans un Luvisol contaminé par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes : relation entre les propriétés physiques et physico-chimiques du sol et les profils de teneurs observés. *Tèmes Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 22-24 octobre, Orléans, Actes p. 53-54.
95. Citeau L., Lamy, I. (2002). Nature et réactivité des colloïdes circulant dans les sols contaminés par des métaux. *Tèmes Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 22-24 octobre, Orléans, Actes p. 45-46.

96. Lamy, I. (2002). Réactivité des matières organiques vis-à-vis des métaux : cas des matières organiques particulières et des matières organiques solubles. *7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 22-24 octobre, Orléans, *Actes* p. 51-52.
97. van Oort, F., Lamy, I., Baize, D., Bourennane, H. (2002). Comment définir une contamination métallique pour les agrosystèmes? Par la teneur totale en surface, le profil de teneurs ou les stocks de métaux? *7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 22-24 octobre, Orléans, *Actes* p. 57-58.
98. Chaussod R., Ranjard L., Nouaïm R., Echairi A., Breuil M.C., Nowak V., Cornet L., Martin-Laurent F., et Lamy I. 2002. Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : évaluation des effets sur le fonctionnement microbiologique des sols. *7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols*, 22-24 octobre, Orléans, *Actes* p. 211.
99. Citeau, L., Huber, H., Lamy, I., van Oort, F., Elsass F. (2001). Transfert des métaux en sites et sols pollués : cas du site de Mortagne du Nord. Colloque "Industrie Minérale et Environnement, aspects géochimiques, hydrogéochimiques, biogéochimiques", ENSMP, 5-6 février, Paris, *Mém. Sci. de la Terre*, 40, 45-48. (*oral, extended abstract*).
100. Soubrand M., Lamy I. (2001). Effets à long terme de différents apports d'amendements organiques sur la réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des éléments traces métalliques. *4^{ème} colloque du GF-IHSS (Groupe Français de l'International Humic Substance Society)*, 21-22 Nov, Limoges.
101. Lamy I, Citeau L., Elsass F. and van Oort F., (2001), Colloidal and dissolved forms of trace metals in gravitational water of a metal-polluted agricultural soil, *6th Intern. Conf. On the Biogeochemistry of trace elements-ICOBTE, July 29- August 2, Guelph, Ontario, Canada*.
102. Lamy I., Fleury A. (2000) Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées, *6èmes journées du GIS sol Urbain, 7-8 Décembre, Marne La Vallée*.
103. Lamy I, Citeau L., Denaix L., Elsass F. and van Oort F., (2000), Significance and fate of mineral and organic colloids in gravitational water of metal-polluted soils, *ISMOM, Interaction of Soil Minerals with organic components and microorganisms "Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interactions and Ecosystem Health"*, 22-26 May, Naples, Italie.
104. Huber K., Lamy I., Denaix L., van Oort F (1999). Speciation of soluble and colloidal Zn and Cd in groundwater beneath industrial waste land sites. *5th Int. Conf. On the Biogeochemistry of Trace elements- ICOBTE, 11-15 July, Vienna, Autriche* (Exposé, extended abstract).
105. Huber K., Lamy I., Denaix L., van Oort F (1999). Etude des formes de transport des métaux dans les sols pollués. *Réunion conjointe projets PRC-Nord Pas de Calais et Mortagne, 10-11 Mars, Lille*.
106. Lamy I. (1999). Spéciation des métaux et toxicité. *Séminaire INRA – Ecotoxicologie, 2-3 Février, Evian*.
107. Balabane M., van Oort F., Lamy I. (1999). Problématique des sols contaminés en métaux lourds. Apport de l'analyse des matières organiques particulières grossières. *3^{ème} colloque du GF-IHSS (Groupe Français de l'International Humic Substance Society)*, 2-3 Juin, Versailles.
108. Lamy I., Ducaroir J., Sterckeman T., Semmoud A. et Huvenne J-P. (1998). Distribution et spéciation des métaux dans les sols – Rétention des métaux traces par la matière organique particulière et caractérisation moléculaire des interactions. *Réunion du comité scientifique PRC Nord Pas de Calais, Lille, 6 Janv 1998*. (Exposé, rapport)
109. Denaix L., Latrille C., Lamy I. and van Oort F. (1998). Mineral weathering and geochemical background of heavy metals in a holocene andisols from the Central Massif, France. *Cost 622, Soil resources of european volcanic systems, Iceland, 5-10 July 1998*.
110. Ducaroir J, and Lamy I. (1997). Particle size separation as a means of trace element speciation in soil: evidence of the role of organic matter. *4th international conference on the biogeochemistry of trace elements-ICOBTE,, Berkeley, Californie, USA, 23-26 Juin*.

111. Latrille Ch., Denaix L., Lamy I. and Robert M.. (1997). Allophanes reactivity towards Cu and Zn; implications in the translocation of trace elements in an Andosol. *4th international conference on the biogeochemistry of trace elements-ICOBTE, Berkeley, California, USA, 23-26 Juin.*
112. Lamy I., Latrille Ch, et Denaix L. (1997). Etude comparative de la réactivité des acides fulviques extraits d'un sol ou de sa fraction particulaire < 2µm. *2^{ème} colloque analyse et diversité des substances humiques naturelles, groupe français IHSS, Dijon 27-28 Novembre.*
113. Lamy I., (1996). Reactivity of the soil soluble organic matter with atrazine, *Proceeding des 1^{ères} journées du groupe français de l'IHSS, les substances humiques dans l'environnement, Toulouse 28-29 Nov.* (Exposé, extended abstract).
114. Latrille Ch., Denaix L., Lamy I. (1996), Réactivité des allophanes vis à vis du Cuivre et du Zinc. International Workshop on Colloids in the Environment, Aix en Provence 29-31 oct.
115. Denaix L. et Lamy I. (1995) Structure et réactivité de surface d'aluminosilicates amorphes naturels ou synthétiques, Séminaire COST D5, Chemistry at surfaces and interfaces, 24-25 Janv. 95, Les Milles.
116. Lamy I., Cambier P and Bourgeois S. (1993), Pb and Cd complexation with soluble organic carbon and speciation in soil leachates, 2nd Intern. Conf. on the Biogeochemistry of trace elements-ICOBTE, Taipei, Taiwan, Republic of China, Sept. 93, Proceeding p.42.
117. Cambier P., Bourgeois S., Lamy I., Bermond A., Charlatchka R. (1993), Solubility of heavy metals in polluted soils, with respect to pH, pE, and biological activity, Proceed. Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment, Toronto, Canada, Sept.93. Eds. R. J. Allan and J. O. Nriagu. CEP Consultants Ltd Edinburgh. 2:534-537.
118. Cambier P, J. Ducaroir, Lamy I. et M. Tercé (1992), Réactions aux interfaces solides-solutions dans les sols, Les Dossiers de la Cellule Environnement de l'INRA n°4, Séminaire Altération et restauration de la qualité des eaux continentales, Port Leucate 1 et 2 Octobre 1992.
119. Lamy I., Cambier P. and Tercé M. (1991), Adsorption behaviour of heavy metal in presence of organic ligand, Proceed. Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment, Edinburg, England, Sept.91. Ed. J. G. Farmer. CEP Consultants Ltd Edinburgh. 2:103-106.
120. Cambier P., Lamy I., Tercé M. (1990), Modélisation des réactions aux interfaces solides minéraux-solutions naturelles, Proceedings. Journées Nationales de l'étude du sol, 19-21 Nov., Orléans.
121. Lamy I., Djafer M. and Tercé M. (1989). Adsorption-desorption of metallic cation on goethite, Proceed. Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment, Genève, Suisse, Sept.89. Ed. J. P. Vernet. CEP Consultants Ltd Edinburgh. 2:313-316.

résumés de posters :

122. Sebastia J., Lejon D.P.H., Chaussod R., Ranjard L., Lamy I. (2006) Effet de différents intrants organiques et du cuivre sur la dynamique de la matière organique dissoute : une approche biogéochimique. *Colloque Les matières Organiques en France Etat de l'art et Prospectives, Carqueiranne, 23-24 Janvier 2006 (poster).*
123. Sebastia J., Lamy I. (2006) Nature et réactivité des différentes fractions des matières organiques du sol vis-à-vis des métaux : cas du cuivre. *Colloque Les matières Organiques en France Etat de l'art et Prospectives, Carqueiranne, 23-24 Janvier 2006 (poster).*
124. Labanowski J., Fernandez C., van Oort F., Lamy I., Cambier P., Bermond A. (2005). Spéciation du Zn et du Cd dans un sol : apport d'une approche combinée physique, chimique et directe. *Séminaire Toxicologie nucléaire environnementale, Paris 4-6 Déc. 2005 (poster).*

125. Fernandez C., Labanowski J., van Oort F., Lamy I., Cambier P. (2005). Usage des sols (prairie-culture) et distribution des polluants métalliques (Zn-Pb) – étude à différentes échelles. *Séminaire Toxicologie nucléaire environnementale, Paris 4-6 Déc. 2005* (poster).
126. Ranjard L., Nouaïm R., Nowak V., Breuil M.C., Lamy I., Chaussod R. (2003). Impact des pratiques agricoles sur la qualité biologique des sols : incidence d'un siècle d'épandage d'eaux usées sur l'abondance et la diversité des communautés microbiennes telluriques. *Colloque SMGBM, Tanger (Maroc) 18-20 Déc. 2003*. (poster).
127. Baize, D., Lamy, I., van Oort, F., Bourennane, H., Chaussod, R. (2003). 100 years spreading of urban waste water on market-garden soils close to Paris (France): soil pollution by trace metals and spatial variability. *Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*, Uppsala, Sweden, Vol. I-3, 250-251. (poster).
128. Bourennane, H., Baize, D., King, D., van Oort, F., Lamy, I. (2003). Evaluation of kriging methods for assessing the spatial distribution of some soil trace elements contamination.. *Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*, Uppsala, Sweden, Vol. I-3, 252-253. (poster).
129. Dère, C., Lamy, I., Cornu, S., van Oort, F., Baize, D. (2003). Stocks and fluxes of trace metals in a Luvisol of a contaminated suburban field. *Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*, Uppsala, Sweden, Vol. I-1, 44-45. (poster).
130. Bourgeois, S., Bermond, A., Lamy, I. (2003). Study of the use of two chemical reagents (NaOH and H₂O₂) to assess the amount of trace metals associated with organic matter : application to soil samples submitted to a 100 years spreading of urban wastewater. *Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*, Uppsala, Sweden, Vol. I-1, 44-45. (poster).
131. Citeau, L., Lamy, I., van Oort, F., Elsass, F., (2002). Influence of land use on the nature of mobile colloids: implications for the metal transfer in soils. *Trans. 17th World Congress of Soil Science, August, 14-21, Bangkok, Thailand*, (poster) *CDRom Transactions n°1289, Volume I, p 1-7. (extended abstract)*.
132. Dère, C., Cornu, S., Lamy, I., Baize, D. (2002). Distribution of metal polluting trace metals along a toposequence in a contaminated suburban field. *17th World Congress of Soil Science, August, 14-21, Bangkok, Thailand*, (poster). *CDRom Transactions n°859, volume III pp.900*.
133. Chaussod R., Ranjard L., Nouaïm R., Echairi A., Breuil M.C., Nowak V., Cornet L., Martin-Laurent F., Lamy, I. (2002). Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : évaluation des effets sur le fonctionnement microbiologique des sols. *7èmes Journées Nationales de l'Etude des Sols, 22-24 octobre, Orléans, Actes p. 211* (poster).
134. Citeau L., Lamy I, Elsass F. and van Oort F., 2001, Influence of Land-Use on the Colloidal and Dissolved Forms of Trace Elements in Gravitational Waters of Metal-Polluted Soils, *6th Intern. Conf. On the Biogeochemistry of trace elements, July 29- August 2, Guelph, Ontario, Canada* (poster, extended abstract, 3ème prix du meilleur poster)
135. Lamy I., Sterckeman T. and Douay F. (2000), Reactivity of soil organic matter towards heavy metals in an agricultural perimeter polluted by a Pb smelter. *10th International meeting of the International Humic Substances Society, Toulouse 24-28 July* (poster)
136. Lamy I., Citeau L., Denaix L., Elsass F. and van Oort F., 2000, Importance et rôle des colloïdes minéraux et organiques circulant dans les eaux gravitaires de sols contaminés par des retombées atmosphériques métalliques, 6èmes journées nationales de l'étude des sols "Les enjeux actuels de l'antropisation des sols", 25-28 Avril, Nancy (poster)
137. Courde L., Borris G., Lamy I., Vallaeys T., Breuil M.C., Laguerre G. and Chaussod R. (1999). Effects of repeated applications of copper sulfate on the diversity of fluorescent Pseudomonas. Tolerance to copper appears as related to genotypical characteristics. *BAGECO-6. 6th symposium on bacterial genetics and ecology. 20-24 June, Florence, Italie*. (poster).

138. Gommy C., Haguenoer J.-M., Lamy I., Laureyns J., Ledesert B., Perdrix E., Semmoud A., Sobanska S. (1999). Distribution and speciation of lead in soils contaminated by industrial dusts. *IARC -International Conference on Lead Exposure, Reproductive Toxicity and Carcinogenicity, 7-9 June, Gargnano, Italie* (poster).
139. Lamy I., Ducaroir J. and Sterckeman T. (1998), Identification of metal-accumulating compartments in soils polluted by aerial industrial emissions. *16^e World Congress of Soil science, Montpellier 20 – 26 August* (poster).
140. Courde L., Vallaëys T., Nouaïm R., Lamy I., Ducaroir J., Lineres M. and Chaussod R. (1998). Microbiological aspects of copper contamination of soil. *16^e World Congress of Soil science, Montpellier 20 – 26 August* (poster).
141. Courde L., Borris G., Lamy I., Vallaëys T., Breuil M.C., Laguerre G. and Chaussod R. (1998). Impacts du cuivre sur les populations de *Pseudomonas* Fluorescents. Variabilité Génétique et capacités adaptatives. *2^{ème} colloque « Causes et conséquences de la diversité et de la variabilité microbienne », Aussois 8-11 Déc. 1998* (poster).
142. Loys S., Lamy I., Courde L., Vallaëys T. and Chaussod R. (1996). Investigation of copper resistance mechanisms in bacteria isolated from copper enriched soil: a biochemical approach. 2nd international symposium "interactions of soil minerals with organic components and microorganisms"-ISMOM, Nancy 3-6 Sept (poster).
143. Denaix L. and Lamy I. (1995). Surface properties and reactivity of imogolite or allophanes and their precursors, *Terra Nova*, 7, p.252, European Union of Geosciences, 9-13 Avril 1995, Strasbourg (poster).
144. Ducaroir J. and Lamy I. (1994), Particle size distribution of trace elements in a long term sludge treated soil : the role of organic matter. 2nd Intern. Symposium on speciation of elements in toxicology, environmental and biological sciences, 15-18 Juin 1994, Loen, Norvège (poster).
145. Bourgeois S., Bermond A. and Lamy I. (1993), The balance of cadmium and copper in soil after sewage sludge application, Abstracts Second Intern. Conf. on the Biogeochemistry of trace elements-ICOBTE, Taipei, Taiwan, Republic of China, Sept. 93, p.11 (poster).
146. Lamy I., Djafer M. and Tercé M. (1990), Study of the influence of oxalic acid on the adsorption of Cd(II) at the goethite surface, Abstracts Intern. Conf. on Metals in Soils, Water, Plants and Animals, 30 Avril-3 Mai, Orlando, Floride, USA (poster).
147. Lamy I., Cambier P. and Tercé M. (1990), Adsorption-desorption at the aqueous solution/variable charge oxide interface, 14th Intern. Congress of Soil Science, 12-19 Août, Kyoto, Japon (poster).
148. Lamy I., Djafer M., Thoisy-Dur J.C. et TERCE M. (1989). Etude de l'adsorption d'ions à l'interface de différents oxydes de fer par une méthode électrocinétique et une méthode potentiométrique, *Proceed. 5^{ème} congrès de chimie analytique du GAMS, 4-8 Déc, Paris-Nord, Villepinte* (poster).

IV. DOCUMENTS A VOCATION DE TRANSFERT (enseignement, développement et vulgarisation, valorisation) ou relatifs à l'animation de la recherche

II. 1. Enseignement - Création écrites et audiovisuelles

149. Cours de science du sol, Niveau master I et II (INA-PG et Université PVI), TD : "propriétés physico-chimiques des sols", conférence : "les sols pollués: du danger au risque" et cours : "les constituants organiques des sols, origine et propriétés", 10 h (2004 -...).
150. Cours de science du sol, Niveau DEA (Université de Créteil-Val de Marne) "les matières organiques des sols : origine, organisation et propriétés", années 2000 à 2005, interventions de 3h.

151. Cours de science du sol, niveau BTSA (Lycée Agricole du Val d'Oise), premières et deuxièmes années, période de 1989 à 1992 (cours sur une année entière)
152. Diaporama-Conférence de 1h30 : « les sols pollués, du danger au risque » mairie de Saint Ouen L'aumône, 16 Mai 2003 à 20h30.
153. Diaporama-conférence « petit déjeuner thématique de l'agence départementale de l'environnement » du Val d'oise : communication autour du projet Epandagri devant une centaine d'élus locaux, journalistes et citoyens, 18 septembre 2002.
154. Table ronde sur "l'avenir de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt" organisée par la mairie de Bessancourt : participation avec les élus locaux, les agriculteurs et la population concernée et communication sur le projet Epandagri. 20 Septembre 2003

V. Autres :

Travaux coordonnés

155. Organisation du 3ème colloque « Nature et Fonctions des Matières Organiques dans l'Environnement », comité d'organisation : Lamy I., Benedetti M. et Dumat C., organisé sous l'égide du Groupe Français de l'IHSS (International Humic Substances Society), 2-3 juin 1999, Versailles

Coordination et responsabilité scientifique de contrats :

156. Lamy I. et al. 2000-2003. « Etude d'un secteur pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversion végétale – EPANDAGRI ». Programme de recherche intégrée multi-partenaire – ADEME- Région Ile de France - DRIAF- AESN-DIREN.
157. Lamy I. et al. Sept 98 - Sept 2000 « Etude des paramètres de transport de métaux (Zn, Pb, Cd) dans les sols pollués en vue de leur modélisation ». Ministère de l'environnement, Projet de recherches intégrées de la friche industrielle de Thun-St.-Amand-Mortagne du Nord. Contrat DGAD/SRAE/98142.
158. Lamy I., Sterckeman T. et Cieselski H. 1999-2001, « Etude de la spéciation des métaux Zn, Pb, Cd, Cu dans les sols pollués. Relation entre métaux polluants et matière organique du sol », Contrat PRC Nord Pas de Calais, groupe Spéciation n° AO1042.
159. Lamy I. et al. 1997-1998 « Rétention des métaux trace par la matière organique particulaire » - Programme de Recherches Concertées Nord - Pas de Calais / Etude d'un secteur pollué par les métaux / distribution et spéciation des métaux.

Participation à des contrats : rapports

160. Ranjard, L., Lamy, I., Leveque, J., Martins, J. (2005). Relations entre la dynamique des populations microbiennes et la mobilité des métaux dans le sol : cas du cuivre. Rapport final Ecodyn. 6p.
161. Lamy I. et al.. (2004). Projet Epandagri, étude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversion végétales. Rapport final, Rapport de synthèse, janvier 2004. INRA, Unité de Science du Sol, Versailles, 33p.
162. Lamy I. et al. (2003). Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversion végétales. 3ème rapport de contrat Epandagri, décembre 2003. INRA, Unité de Science du Sol, Versailles, 205p.
163. Gaultier, J.P., Cambier, P., Lamy I., van Oort, F., Citeau, L., Isambert, M., Baize, D. (2002). Etude du devenir des ETM apportés par les boues dans différents sols du Vexin français. Rapport final de l'AIP "Agréde", INRA, Unité de Science du Sol, Versailles, 27p.

164. Lamy I. et al. (2002). Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversion végétales. 2ème rapport de contrat Epandagri, décembre 2002. INRA, Unité de Science du Sol, Versailles, 108p.
165. Hinsinger, P. Ambrosi J.P., Andrieux P., Casellas C., Chaignon V., Elsass F., Gilbin R., Lamy I., Mousain D., van Oort F., Voltz M. (2005). Spéciation, biodisponibilité et toxicité du cuivre dans les sols et les sédiments d'un bassin versant viticole en Languedoc-Roussillon. Rapport final PNETOX-I (2002), In : Programme national d'écotoxicologie : avancées récentes de la recherche. La Documentation Française, Paris, pp 11-47.
166. Lamy I. et al. (2001). Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversions végétales. 1er rapport d'avancement du programme Epandagri, déc. 2001 Contrat Région IdF/ A01349. INRA, Unité de Science du Sol, Versailles, 65p.
167. Lamy I., Citeau, L., Elsass, F, van Oort, F. (2001). Etude des paramètres de transport de métaux (Zn, Pb, Cd) dans les sols pollués en vue de leur modélisation. Rapport final. 64 p. Contrat DGAD/SRAE/98142.
168. Lamy I., Dère, C., Citeau, L., van Oort, F. (2001). Evaluation de la Mobilité des Métaux dans les Sols contaminés de la Plaine de Pierrelaye - Bessancourt. Premier Rapport d'Avancement des Travaux dans le cadre du Projet Epandagri. Contrat AESN/A01270. Déc. 2001, 11p.
169. Lamy I., Dère, C., Lagadec, T., van Oort, F. (2001). Etat des Lieux du Niveau de Contamination en Polluants. Déterminisme du Comportement des Sols vis-à-vis des Eléments Traces Métalliques. Premier Rapport d'Avancement des Travaux dans le cadre du Projet Epandagri. Contrat MAP/DRAIF/ B03326. Nov. 2001, 25p.
170. Lamy I., Sterckeman T. et Cieselski H. (2001), Etude de la spéciation des métaux Zn, Pb, Cd, Cu dans les sols pollués. Relation entre métaux polluants et matière organique du sol, Rapport Final, 46 p. Contrat PRC Nord Pas de Calais, groupe Spéciation n° AO1042.
171. Lamy I., Huber K., Denaix L., van Oort F. (2000) Etude des paramètres de transport de métaux (Zn, Pb, Cd) dans les sols pollués en vue de leur modélisation. Rapport intermédiaire. 65 p. Contrat DGAD/SRAE/98142.
172. Balabane et al. + Lamy I. (2000) Dynamique des matières organiques dans les sols pollués en éléments métalliques. Contribution à la modélisation de l'état et du devenir des polluants des sites pollués. Rapport final MATE / 98112.
173. Chaussod R. et al. + Lamy I. (1999) Etude des effets biologiques de la contamination des sols par le cuivre et le cadmium, sur deux dispositifs expérimentaux de longue durée. Rapport de fin d'AIP INRA « ECOSOL ».
174. Lamy I., Ducaroir J. et Sterckeman T. (1998) Addenda au rapport 97 « Rétention des métaux trace par la matière organique particulaire » - Programme de Recherches Concertées Nord - Pas de Calais / Etude d'un secteur pollué par les métaux / distribution et spéciation des métaux.
175. Morel J.L. et al.+ Lamy I. (1998). Elaboration d'une stratégie d'étude et de suivi de la qualité d'un agrosystème sous contrainte d'apports d'éléments traces métalliques. Rapport d'AIP INRA « ECOMET »
176. Cambier P., Lamy I., Tercé M., Bourgeois S., Bermond A. (1993), Mobilité des métaux lourds de sols pollués soumis à des contraintes physicochimiques et à des apports destinés à leur réhabilitation. Rapport de contrat SRETIE n°90232.
177. Lamy I. (1991), Complément à l'étude préliminaire lignosulfonates : étude quantitative des phénomènes observés en présence de Mn(II), Zn(II) et Cu(II). Rapport d'étude SCPA.
178. Bermond A., Bourgeois S., Bresson L.M. et Lamy I.. (1991), Etude de la mobilité en plein champ des métaux lourds apportés par des boues de station d'épuration. Rapport fin de contrat MRT n° 89217.

179. Lamy I. et Scharff J. P. (1990), Etude préliminaire de la complexation du zinc et du manganèse par les acides lignosulfoniques. Rapport d'étude SCPA.

Documents à vocation de transfert

180. Lamy I., Cambier P., Mougin C. 2002. « l'épandage des boues urbaines sur les sols : du danger au risque » , poster préparé pour le stand INRA de Pollutec (coordinateur : S. Colleu, Service de Communication, Centre INRA Versailles-Grignon)
181. Lamy I. 2001. poster sur la pollution des sols, destiné grand public, dans le cadre d'exposition itinérante "Le sol, une ressource à protéger" (5 posters) de l'opération "Nos amis les sols" Yvelines Environnement (coordinateur : S. Colleu, Service de Communication, Centre INRA Versailles-Grignon).
182. Collectif – 2000 Journées portes ouvertes du centre de Versailles. Ensemble de posters, animations et fiches de presse présentant les recherches et l'unité de science du sol (J-P Gaultier, coord.)
183. Lamy I., (1999) Coordinateur Actes du 3ème colloque "Nature et Fonctions des Matières Organiques dans l'Environnement" 2-3 juin 1999, Versailles, 75 p., INRA Editions.
184. Ducaroir J, Lamy I. Tercé M. (1996). L'épandage de boues de station d'épuration des eaux usées sur les sols agricoles : le problème de leur charge en métaux lourds. Manifestation Cinquantième de l'INRA, Versailles, 6-8 Juin, 2p.
185. Ducaroir J, Lamy I. (1996). Quels sont les éléments qui polluent? Manifestation Cinquantième de l'INRA, Versailles, 6-8 Juin, poster
186. Ducaroir J, et Lamy I.. (1996). Qu'appelle-t-on un sol pollué? Manifestation Cinquantième de l'INRA, Versailles, 6-8 Juin, poster
187. Lamy I. (1995). « Rôle épurateur du milieu rural: cas des boues de station d'épuration », document résumé sur l'interface rural-urbain, intervention au conseil scientifique de centre, Oct. 95, 2p.
188. Lamy I. et Chenu C. (1995). « Méthodes d'étude de la matière organique des sols », Compte-rendu de l'intervention au CIRCEE-Lyonnaise des eaux, Juillet 95, 30p.
189. Lamy I. (1995). « Apport des méthodes électrochimiques dans l'étude de la réactivité des constituants du sol vis-à-vis des polluants », document interne de synthèse, séminaire Mai 95, 15p.
190. Balabane M., Lamy I. et van Oort F. (1995). Plaquette de l'unité de science du sol de Versailles.
191. Collectif (1995), Répertoire des Appareils et Techniques du centre de Versailles en collaboration avec les membres du « groupe jeunes chercheurs du centre de Versailles » auquel j'appartenais alors, sur proposition du président de centre F. Rapilly.

CURRICULUM VITAE

Isabelle LAMY
née le 14 Mars 1959 à Paris
4 rue de l'Yvette
91430 Igny
3 enfants, nés en 94, 96 et 98

ENSEIGNEMENTS SUIVIS

Doctorat - Univ. Claude Bernard, Lyon, Lab. de chimie minérale
Diplôme d'Etudes Approfondies "*Chimie de la pollution*" - Univ. Paris VII
Maîtrise Sciences et Techniques "*Protection et gestion de l'environnement*" Univ. Paris VII
Etudes supérieures:- Lycée Paul Valéry: Math. Sup. Bio.
- Lycée Lakanal Sceaux, Math Spé Bio.
Etudes secondaires: - Lycée intercommunal de Clamart (92)

DIPLOMES ACQUIS

1986 Thèse de Doctorat - Mention très honorable et félicitations
1983 DEA - Mention Bien
1982 Maîtrise de Sciences et Techniques - Mention Bien
(+ U.V. de « Droit de l'Environnement » et de « Sociologie »)
1980 DEUG « Sciences de la Nature et de la Vie » (Univ. Paris-Sud, Orsay)
1977 Baccalauréat série D, Mention Bien

POSTES OCCUPES INRA

1983 : Attachée Scientif. contractuelle, affectée à l'Unité Science du sol, Versailles
1987 : Chargée de recherche 2ème classe - Unité de Science du Sol - Versailles
1991 : Chargée de recherche 1ère classe - Unité de Science du Sol - Versailles

THEMES DE RECHERCHE

Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des éléments traces métalliques
Interactions phases minérales-phases organiques, spéciation des métaux et modélisation
Déterminisme de la mobilité des métaux dans les sols
Réactivité des compartiments biologiques et interactions matières organiques-métaux

AUTRES EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

1981-1983 : Interrogateur/Correcteur physique-chimie classes de terminales C et D, lycée Charlemagne, Paris
1988-1992 : Enseignement de science du sol, classes de BTSA, Ecole Technique du Paysage, Frouville, Nesles-la-Vallée (95)

STAGES, FORMATIONS SCIENTIFIQUES

2006 « *Chimie et Toxicologie humaine et environnementale* » CEA Saclay, 4 jours
2005 « *Biodisponibilité des micropolluants* » Ecole chercheur INRA, Grignon, 2 jours
2000 « *Du risque en général, au risque ecotoxicologique en particulier* »
Ecole chercheur INRA sur le risque, Dinard, 2 jours
1984 « *Initiation aux méthodes d'analyse organique dans les sols et les sédiments* »
Centre de Pédologie Biologique de Nancy, stage de formation, une semaine

- 1983-1986 « *Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles et naturels. Etude comparative des interactions cuivre(II)-ligands monomères et cuivre(II)-polymères* »
Université Claude Bernard de Lyon. Lab. de Chimie Minérale (thèse), Pr. J.P. Scharff:
- 1982-1983 « *Etude de la contamination par le plomb et le cadmium du maïs cultivé sur sols pollués* ».
Lab. de Chimie Analytique de l'INA-PG (Stage de DEA, 1 an), Pr. C. Ducauze
- 1982 « *Dosage des métaux traces dans les sédiments marins du golfe du Saint-Laurent, et des alcalino-terreux et des sulfates dans les eaux interstitielles des sédiments* »
Université du Québec, Rimouski (Canada), Départ. d'océanographie, (3 mois), Pr. J. Lebel
- 1982 « *Mesure de la différence en pression partielle CO₂ surface de la mer- air par chromatographie en phase gazeuse, et échantillonnages* ».
Campagne Océanographique en Mer Rouge à bord du Marion Dufresne (Maître d'oeuvre, Lab. d'océanographie, Univ. Paris VI, 3 semaines), Pr. A. Poisson

AUTRE

- Formation interne INRA « l'assurance qualité » (2002)
- Formation interne INRA « savoir débattre avec le public » (2001)
- Formation « président de jury de concours » (1997) (participation à un jury en tant que présidente)
- Formations « membre de jury de concours » (1992) (participation à 8 concours internes et externes en tant que membre de jury)
- Membre élue de la CLFP (Commission locale Formation Permanente) (1997, 1 mandat)
- Membre élue du conseil scientifique de centre-INRA Versailles (2 mandats de 95 à 2003)
- Membre élue du conseil scientifique du département Environnement et Agronomie (2002-2006)
- Membre nommée du conseil scientifique du SIAAP (Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) (2003-)
- Sauveteur secouriste (un recyclage par an)
- Initiateur niveau III de plongée sous-marine

PUBLICATIONS

- 25 publications dans des revues internationales à comité de lecture (+ 6 soumissions, et 7 en cours de rédaction), 8 chapitres de livre, 1 éditorial invité avec présentation de 12 articles dans un numéro d'« Agronomie », 5 articles dans des revues d'actes de congrès
- 46 communications orales et 30 posters affichés
- 20 rapports de recherche dans le cadre de différents contrats dont 4 en responsabilité scientifique et coordination
- relecteur de revues (J. Environ. Qual., Geoderma, Envir. Chem., Eur. J. Soil Sci....) et expertise de dossiers de demandes de financement régionaux, participation à 10 comités de pilotage de thèse et 1 thèse en tant qu'examineur

ENCADREMENT

- 3 thèses en encadrement plein et 4 thèses en encadrement significatif
- 11 encadrements ou co-encadrements de DEA (master 2), 8 stagiaires niveau bac +2, +3 ou +4, 2 post-doctorants

ENSEIGNEMENT

Participation à des cours de DEA, puis niveau master M1 et M2 de Paris VI et INA-PG, interventions dans l'école européenne SOCRATES