

Les Éléments Traces Métalliques (ETM)

dans les SOLS.

TOUT ce qu'il FAUT SAVOIR !

par **Denis BAIZE**

Institut National de la Recherche Agronomique - Science du Sol - Orléans



AVERTISSEMENT

- Au cours de cet exposé, le mot "**SOLS**" sera employé dans son sens utilisé en **PÉDOLOGIE** : synonyme de **COUVERTURES PÉDOLOGIQUES**. Ce sont :
 - des formations **NATURELLES**, (*leur existence initiale ne dépend pas de l'Homme*)
 - des formations **CONTINUES** (*en plaine*), **TRIDIMENSIONNELLES**,
 - résultant de la **TRANSFORMATION** des roches (*au sens large*),
 - puis de leur **ÉVOLUTION** autonome sous l'action de facteurs climatiques et biologiques.
 - Ces formations naturelle constituent à la fois le **MILIEU de CROISSANCE des PLANTES** (plantes cultivées, essences forestières, végétation spontanée),
 - et l' **INTERFACE** entre **ATMOSPHERE**, **BIOSPHERE** et **LITHOSPHERE**, donc le réceptacle de toutes les contaminations d'origine humaine :
 - contaminations par voie atmosphérique diffuses ou concentrées,
 - contaminations liées à l'agriculture,
 - contaminations liées aux divers épandages.
- Ne pas confondre avec la notion (peu claire) de "SITES et SOLS POLLUÉS"**
(= terrains).

CHAPITRE 1

***Les QUESTIONS qui sont posées
(ou qui pourraient vous être posées)***

En EUROPE, de nombreuses préoccupations sont liées aux ETM

- les **POLLUTIONS INDUSTRIELLES** (datant surtout des débuts de l'ère industrielle) – Gestion des "friches" industrielles et des "points noirs". Mais aussi terrains agricoles riverains ;
- la présence de **CADMIUM** dans les **ENGRAIS PHOSPHATÉS** (pouvant représenter jusqu'à 3,5 g de Cd par hectare et par an) ;
- l'impact du **PLOMB** lié au **TRAFIC AUTOMOBILE** ;
- l'**ÉPANDAGE** sur des **TERRES AGRICOLES** de divers **DÉCHETS** et **EFFLUENTS** :
 - ◆ **EAUX USÉES BRUTES** (autrefois – cf. Ville de Paris)
 - ◆ **BOUES** de **STATIONS D'ÉPURATION URBAINES** ;
 - ◆ **COMPOSTS** d'**ORDURES MÉNAGÈRES** ;
 - ◆ **CUIVRE** et **ZINC** contenus dans les **LISIERS** de porc (ajoutés volontairement comme médicament) ;

QUEL DESTIN pour les MÉTAUX TRACES APPORTÉS ?

- Les SOLS joueront-ils un rôle d' **IMMOBILISATION** des métaux ?
Dans un tel cas, l'**ACCUMULATION** progressive indéfinie de métaux n'aura elle pas d'**EFFETS NUISIBLES** à moyen terme (50-200 ans) ?
par ex. le **TRANSFERT** des métaux vers les PLANTES puis les ANIMAUX, donc vers l'HOMME (notion de "**phyto-disponibilité**") ?
- Ou bien y aura t-il **MIGRATION** rapide (notion de "**mobilité**") :
 - vers les NAPPES PHRÉATIQUES profondes ?
 - ou vers les EAUX SUPERFICIELLES, par ruissellement ?
- L'effet "**BOMBE A RETARDEMENT**" est-il à redouter à moyen ou long terme ?
i.e. un relargage brutal, après une longue période d'accumulation, sous l'influence d'un changement environnemental important.

QUESTION :

Que penser d'une TENEUR en **CADMIUM** de **1,75 mg/kg**
et d'une TENEUR en **PLOMB** de **85 mg/kg**
dosées dans l'horizon de SURFACE d'un sol cultivé ?

On CONSTATE qu'elles sont **INFÉRIEURES** respectivement
à 2,0 et 100 mg / kg
= les SEUILS "sol" de la nouvelle réglementation française sur
l'épandage des boues urbaines sur les terres agricoles.

Ce constat est-il SUFFISANT ?

Une TOTALE **INNOCUITÉ** est-elle ASSURÉE *de facto* ?

MÊME QUESTION (version SUISSE) :

**Que penser d'une TENEUR en CADMIUM de 1,75 mg/kg
dosée dans l'horizon de SURFACE d'un sol cultivé ?**

**CONSTATER qu'elle est très SUPÉRIEURE à la
valeur indicative de l'ordonnance OSOL (0,80 mg/kg)
SUFFIT-il ?**

Doit on employer le mot POLLUTION ?

...ALERTER les AUTORITÉS ?

**...entreprendre aussitôt de COÛTEUSES ÉTUDES sur la
biodisponibilité du cadmium ?**

GÉNÉRALITÉS sur les ETM

DÉFINITIONS

- Les **éléments traces** (abrev. = ET) sont les 80 éléments chimiques, constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1 %. Ils ne représentent à eux tous que **0,6 % du total**, alors que les **12 éléments majeurs** (O ; Si ; Al ; Fe ; Ca ; Na ; K ; Mg ; Ti ; H ; P ; Mn) représentent 99,4 %.
- Certains éléments traces sont des **métaux** (abrev. **ETM**) par ex. : Cd, Cr, Zn, Pb, Cu) d'autres sont des **non-métaux** (As, Se, B).
- Certains éléments traces sont indispensables aux **processus biologiques** donc à la production agricole végétale et animale : ce sont les **oligo-éléments** (Zn, Cu, Cr, Mo, B). D'autres ne jouent aucun rôle utile : Cd, Pb, Hg, Sn.
- Ils sont tous **potentiellement polluants**. Cela dépendra de leur concentration dans le milieu considéré (sols, air, eau, sédiments) mais surtout de leur **forme chimique** (spéciation).

Suite aux progrès des MÉTHODES d'ANALYSES, on TROUVE
TOUS les ÉLÉMENTS CHIMIQUES dans **TOUS les SOLS** !
Et aussi dans les EAUX, les BOUES, les PLANTES...

La plupart de ces éléments y sont à l'état de **TRACES**
(on compte **en mg / kg** ou ppm) **(1)**
d'où leur nom d' **ÉLÉMENTS en TRACES** !

Il y a donc des "MÉTAUX TRACES" dans les SOLS :
du Cadmium, du Plomb, du Zinc, du Chrome, du Mercure, etc. !

PARFOIS BEAUCOUP !

c'est-à-dire à des teneurs **supérieures aux VALEURS les PLUS**
FRÉQUENTES ou aux seuils de la nouvelle réglementation française relative
aux épandages de boues en agriculture.

(1) pour les sols, c'est la "terre fine" < 2 mm qui est analysée.

ORIGINE des MÉTAUX dans les SOLS

Les teneurs mesurées aujourd'hui dans les sols résultent :

De **PROCESSUS NATURELS** :

- une composition chimique initiale héritée du matériau parental,
- plus ou moins modifiée ensuite par l'évolution pédogénétique (différenciation d'horizons) ; **le fond pédo-géochimique ;**

D'APPORTS directs ou indirects liés aux **ACTIVITÉS HUMAINES** : **les diverses contaminations**

- **constituants involontaires** d'apports gérés à l'échelle de la **parcelle agricole** (fertilisants, fumiers, déjections animales, boues d'épuration, composts urbains, etc.) ;
- des **apports atmosphériques** d'origine lointaine (poussières et aérosols provenant des chauffages, activités industrielles, trafic automobile, incinérateurs, etc.) ;
- des **pollutions localisées** massives (souvent à proximité d'une source industrielle).

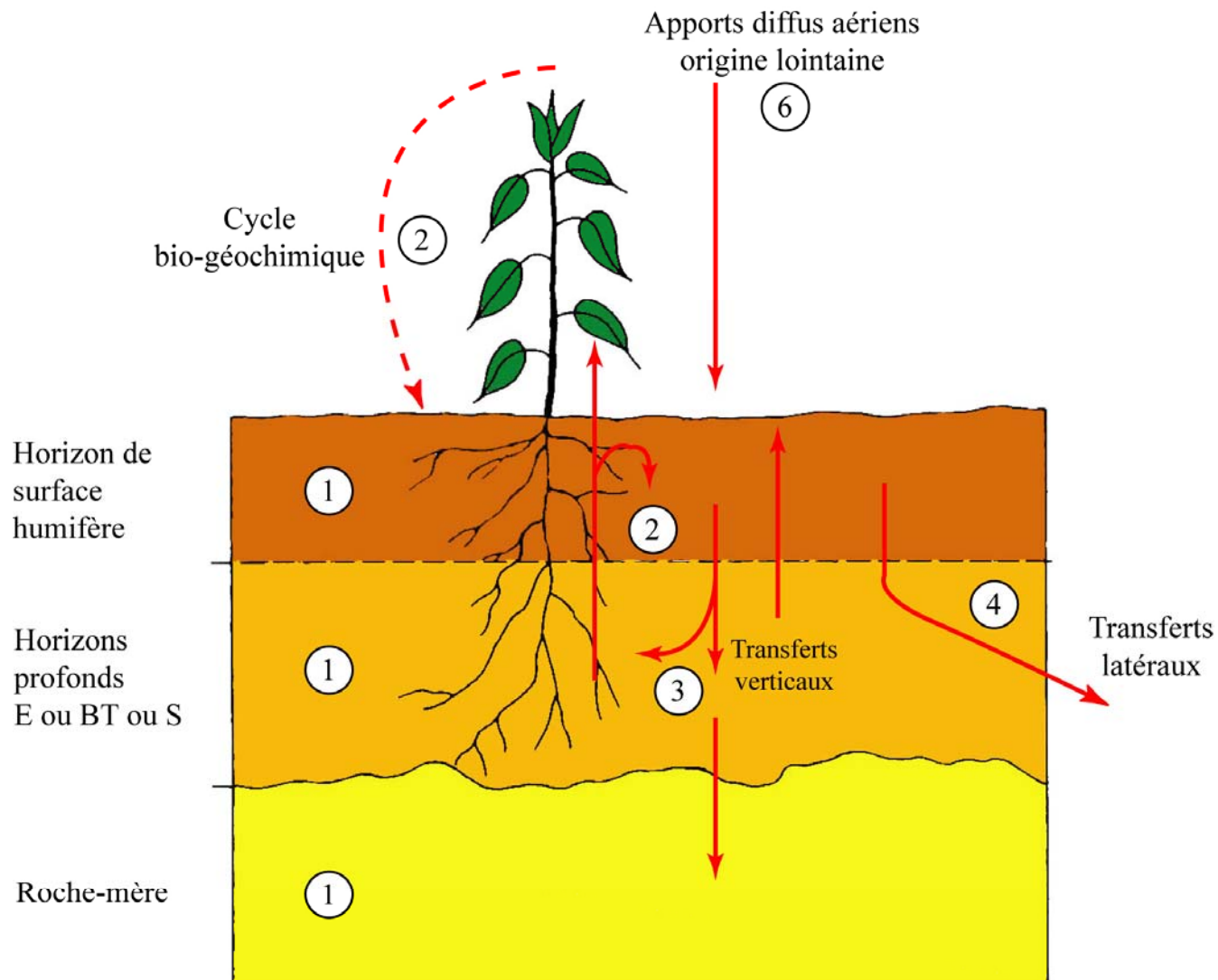


Schéma de l'acquisition des teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Milieux naturels.

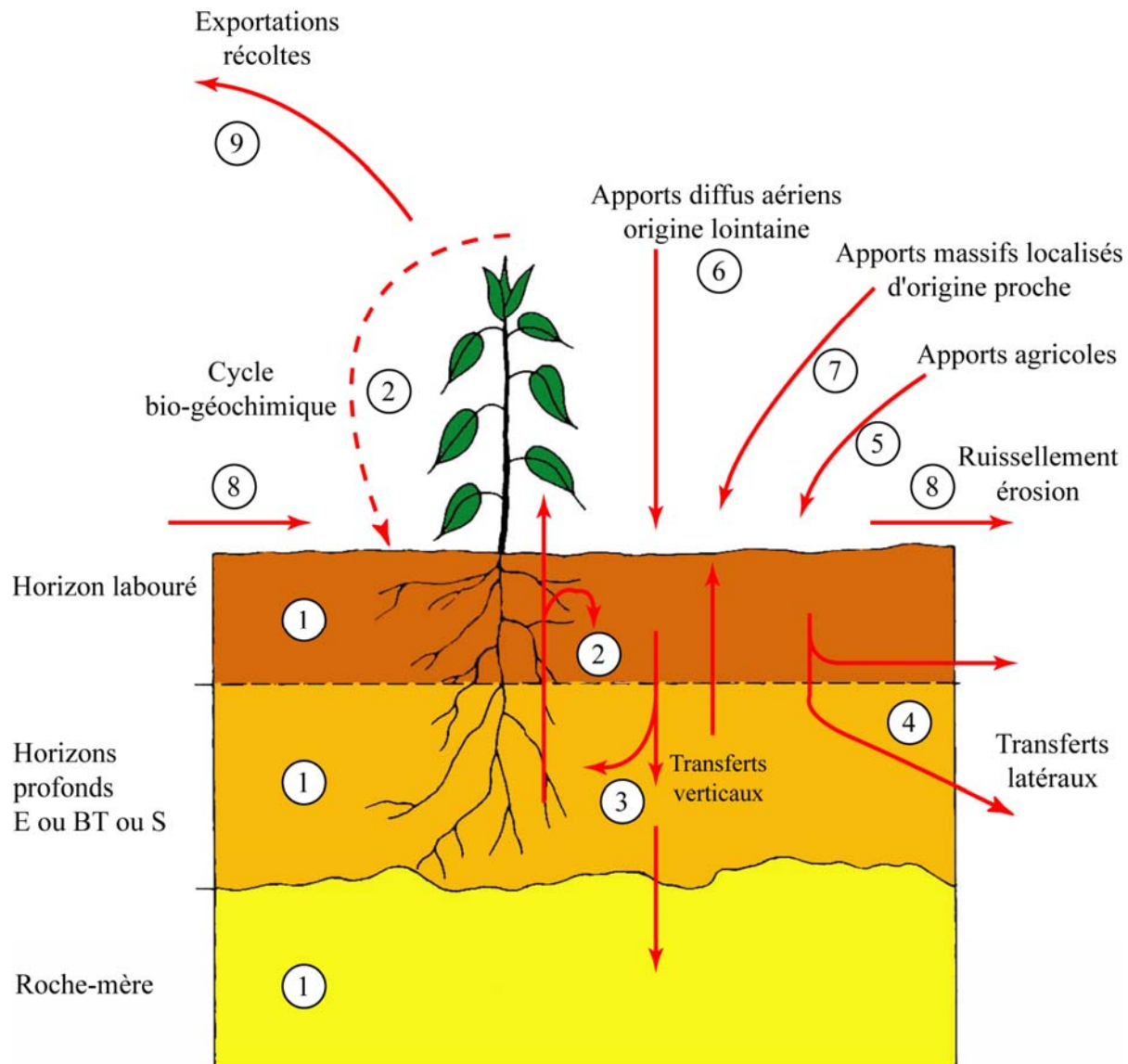


Schéma de l'acquisition des teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Milieux anthropisés.

Les TENEURS NATURELLES mesurées AUJOURD'HUI

sont le RÉSULTAT d'un ÉQUILIBRE ACQUIS sur de TRÈS LONGUES DURÉES

10.000 - 100.000 - 1 MILLION d'ANNÉES.

En ÉCOSYSTÈME NATUREL, pour les ETM comme pour les majeurs, nous nous trouvons en "RÉGIME STATIONNAIRE" :

- l'altération des MINÉRAUX PRIMAIRES,**
- la LIXIVIATION verticale vers les NAPPES PHRÉATIQUES,**
- les APPORTS ATMOSPHÉRIQUES naturels d'origine lointaine,**
... sont des processus impliquant des FLUX INFIMES !

TOUT CE QUI ÉTAIT MOBILE EST PARTI DEPUIS LONGTEMPS !

**CE QUI RESTE EST ASSOCIÉ FORTEMENT à des PHASES STABLES,
ou est pris dans le CYCLE BIO-GÉOCHIMIQUE.**

Il n'EN VA PAS de MÊME pour les APPORTS ANTHROPOGÈNES !

- arrivés très récemment (le plus souvent 10 à 150 ans maxi)
- arrivés brusquement (régime "perturbé")
- entrés par la surface du sol (épandages, voie atmosphérique)
- sous des formes assez mobiles et/ou bio-disponibles (par ex. associés à des matières organiques, rapidement minéralisées)...

d'où des **REDISTRIBUTIONS** et/ou des **MODIFICATIONS des FORMES CHIMIQUES**
à COURT TERME...

Le FOND PÉDO-GÉOCHIMIQUE NATUREL (FPGN)

c'est donc :

la **CONCENTRATION** d'une substance dans un **HORIZON** de sol,

- ◆ résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques,
- ◆ en **DEHORS** de tout **APPORT** d'origine **HUMAINE**.

D'un endroit à un autre, cette concentration peut être **très variable**, en fonction de la composition du **MATÉRIAU PARENTAL** ("**héritage**") et en fonction du type d' **évolution pédogénétique**.

Toujours bien **préciser** pour **QUEL TERRITOIRE** est défini le FPGN : pays, région, bassin versant, parcelle agricole, aire d'existence d'une "série de sols" ?

Le "fond pédo-géochimique naturel **LOCAL**" est le plus intéressant. Il peut être défini pour un **HORIZON**, un **SOLUM** ou une "SÉRIE de SOLS".

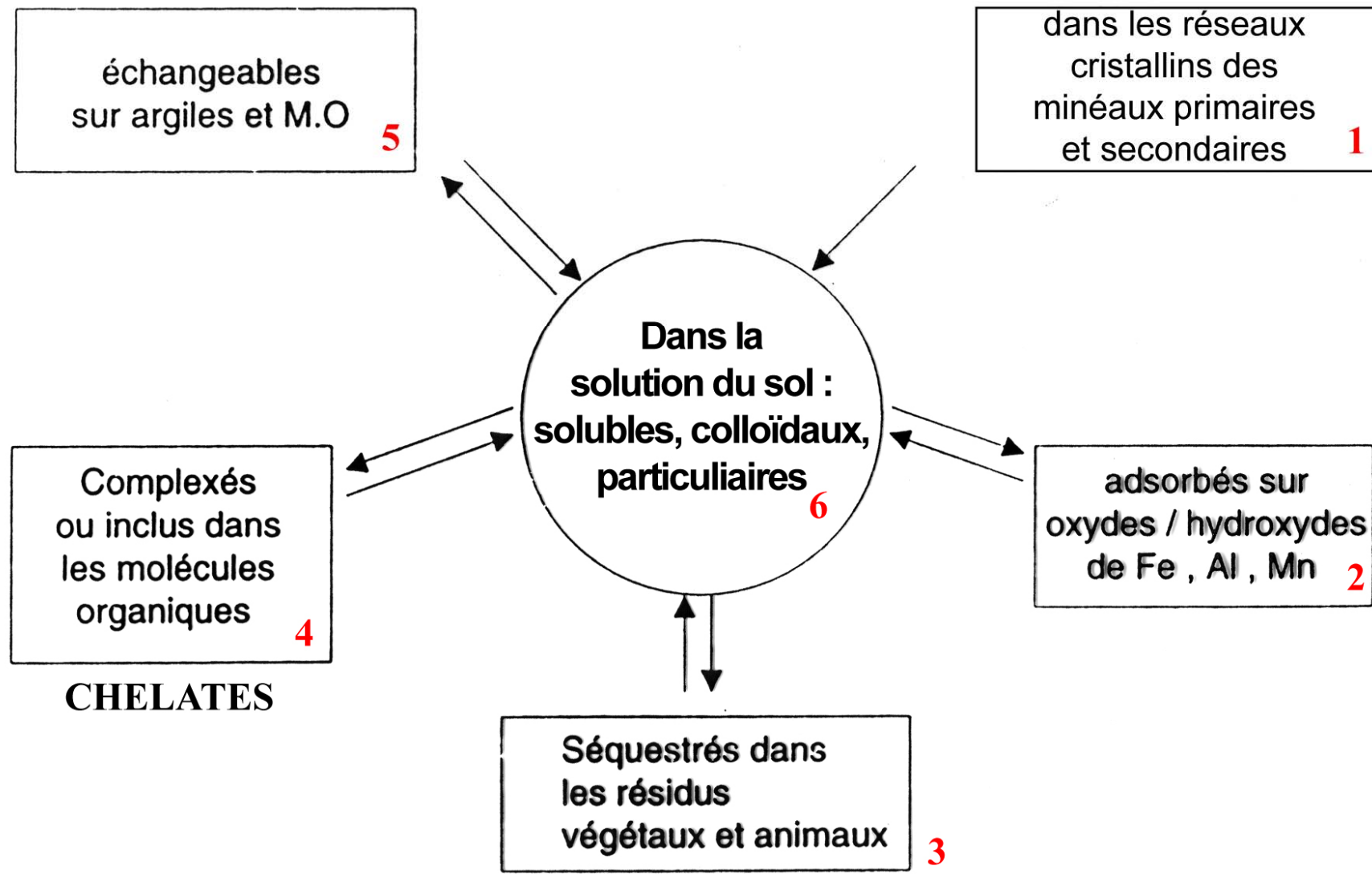
CONTAMINATION vs POLLUTION

Impossibilité d'un accord international (ISO). Divergences selon PAYS et selon DISCIPLINE. Proposition de **Christian JUSTE** = **Domy ADRIANO**.

Dans les DEUX CAS, on CONSTATE dans le SOL :

- * une **AUGMENTATION** NETTE de la TENEUR en une SUBSTANCE potentiellement dangereuse,
 - * par rapport au FOND PÉDO-GÉOCHIMIQUE naturel local.
 - * suite à une ou plusieurs ACTIVITÉ(S) HUMAINE(S).
- on emploiera le mot **CONTAMINATION** lorsqu'aucun **effet négatif** n'est observé sur un quelconque compartiment de l'écosystème ou de l'agro-système étudié;
 - on emploiera le mot **POLLUTION** lorsqu'un ou plusieurs **effets négatifs** sont observés sur un ou plusieurs compartiment(s) de l'écosystème ou de l'agro-système étudié.

MAIS !



Différentes formes et localisations des éléments traces dans les sols.

La répartition d'un ETM dans les compartiments du sol ne demeure pas figée au cours du temps. En permanence les éléments passent d' UNE FORME À UNE AUTRE sous l'influence de modifications externes naturelles ou anthropiques (changements de pH, de degré d'aération, de température, d'hydratation, d'environnement chimique, etc.).

La MOBILITÉ c'est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. C'est donc plutôt un POTENTIEL de TRANSFERT.

Un élément peut ainsi passer successivement dans des compartiments d'énergie de rétention décroissante pour aboutir dans la SOLUTION du SOL, voire dans son atmosphère (cas de Hg).

C'est dans la solution du sol que les racines des plantes puisent préférentiellement mais d'autres transferts peuvent avoir lieu entre d'autres compartiments et les racines. Dans la solution du sol = possibilité de lessivage vers la profondeur (nappes phréatiques).

La BIODISPONIBILITÉ

Propriété d'une **ESPÈCE CHIMIQUE** ou d'un **ÉLÉMENT** présent dans le sol d'être plus ou moins **ABSORBÉ** par les organismes vivants via la **SOLUTION** du SOL. Quand plantes = **phytodisponibilité**.

Cette propriété s'applique aussi bien aux éléments nutritifs (P, K) qu'aux oligo-éléments ou autres métaux potentiellement toxiques. La biodisponibilité implique le franchissement d'une barrière biologique : parois cellulaires (racines ou stomates chez les végétaux supérieurs).

Biodisponibilité et phytodisponibilité sont des **POTENTIELS** résultant de l'**INTERACTION** de trois séries de facteurs :

- espèces chimiques présentes dans la solution du sol (nature et concentration),
- espèce et variété de l'organisme vivant considéré (génome),
- propriétés physico-chimiques et microbiologiques du sol.

Une fois entré dans la plante, l'élément (ou l'espèce chimique) est soit stocké dans les racines, soit redistribué dans d'autres organes (tiges, feuilles, grain) en fonction d'une "stratégie" propre à chaque plante, en fonction du caractère utile (nutritif) ou toxique de l'élément.

MOBILITÉ et BIODISPONIBILITÉ

Le rêve des chimistes est d'estimer la disponibilité au laboratoire en appliquant **SÉPARÉMENT** ou **SÉQUENTIELLEMENT** différents **RÉACTIFS supposés SÉLECTIFS** (sels neutres tels que NaNO_3 , NO_3NH_4 ou CaCl_2 , acide oxalique, acide acétique, complexants tels que EDTA, DTPA, etc.) sur un échantillon de sol. Chacun étant supposé extraire un **SEUL COMPARTIMENT** (ETM échangeables, ETM liés aux MO, liés aux carbonates, liés aux oxydes de fer).

Mais il est très difficile d'extraire les ETM correspondant à un compartiment précis, par exemple extraire seulement le Cd associé aux MO.

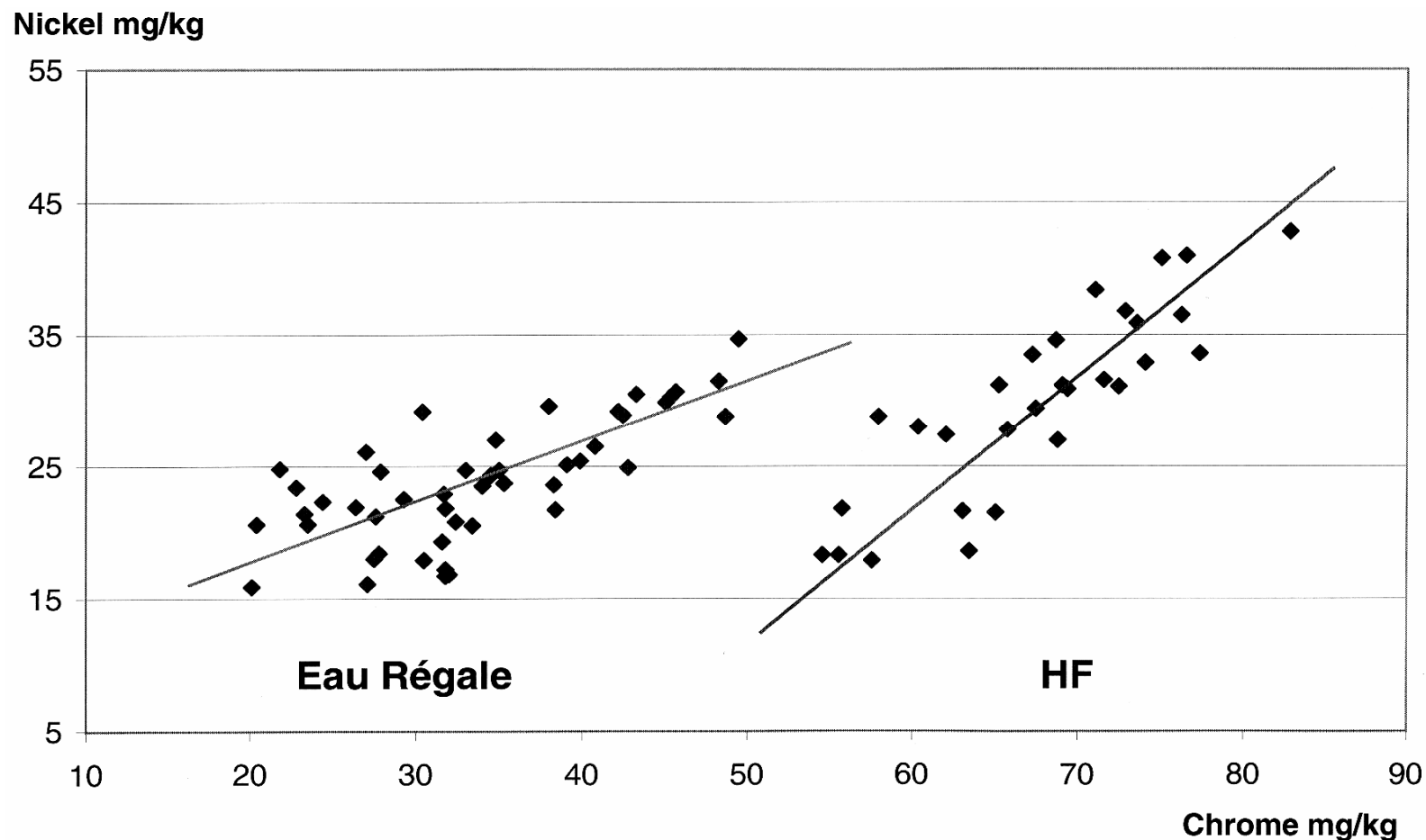
De plus, un extractant adapté pour tel ETM n'est pas forcément satisfaisant pour un autre, celui qui donne de bons résultats pour un certain type de sol, ne donnera pas de bons résultats pour un autre.

Il est très difficile de **SIMULER IN VITRO** un tel processus biologique (organisme vivant, inter-agissant avec le milieu extérieur). Mobilité et biodisponibilité, telles qu'évaluées dans les laboratoires, sont donc plutôt des **indicateurs de prédiction** de phénomènes.

Les TENEURS "TOTALES" en ÉLÉMENTS TRACES

- Pour atteindre une teneur vraiment **TOTALE** il faut employer un processus analytique capable **d'extraire toutes les formes** de l'élément que l'on veut doser, y compris celles intégrées **dans les réseaux cristallins des minéraux silicatés**.
- d'où l'emploi par certains laboratoires de l'association d' **acides forts** HF + HClO₄ pour dissoudre la totalité de la phase minérale.
Autres méthodes "totales" : la **fusion alcaline** ou la **fluorescence X**.
- Mais beaucoup de laboratoires préfèrent utiliser la mise en solution par l' **eau régale** (*aqua regia*) ER = HCl + HNO₃) jugée **moins périlleuse** à mettre en oeuvre.
Or, on observe des différences importantes entre les résultats de ces deux méthodes, surtout pour Cr, Ni, Zn et Pb. C'est pourquoi la méthode de "digestion" par l'eau régale est désormais dite "**pseudo-totale**".

Donc, il n'est pas possible de confronter ou de mettre ensemble des valeurs obtenues par des méthodes de **mise en solution** tellement différentes !



Relation NICKEL / CHROME obtenue pour des échantillons de sols d'une même "série" : **sols argileux de la plaine de la LYS** (département du Nord).
Comparaison entre mise en solution ER et HF.

UTILITÉ et INCONVÉNIENTS des TENEURS TOTALES

- La teneur totale en un ET est une mesure d'un **STOCK** à un moment donné. La répétition dans le temps de ces mesures en un même lieu permet un suivi des teneurs ("monitoring"). On peut constater d'éventuels accroissements ;
- les teneurs totales sont **faciles à interpréter**, quel que soit le contexte pédologique de l'échantillon (pH, granulométrie, présence de calcaire, d'oxydes de fer, etc.).

A la différence des **extractions partielles, sélectives ou séquentielles** !

- en Europe, la plupart des **valeurs seuils** sont actuellement exprimées sous la forme de teneurs totales.
- Mais, les teneurs totales ne permettent pas de distinguer les formes chimiques présentes. Donc, elles ne donnent **aucune information** sur la **mobilité** de l'élément, ni sur sa **disponibilité** ou sa **toxicité** vis-à-vis des organismes vivants.
- Nous allons voir cependant que raisonner sur les concentrations totales permet l'**estimation** du **degré de contamination** par les activités humaines, à condition d'être capable d'**évaluer le niveau local** du **fond pédo-géochimique naturel**.

IMPORTANTANCE des FORMES CHIMIQUES

Quand on raisonne sur les ETM dans les SOLS, il est essentiel de bien faire la part :

- de ce qui est NATUREL (fond pédo-géochimique local) et
- de ce qui résulte d' apports ou de contaminations d'origine humaine.

Pourquoi ?

Parce que les métaux des apports anthropiques sont sous des formes assez réactives (par ex. liées aux matières organiques) et entraînent éventuellement des dangers

alors que les métaux naturels sont le plus souvent immobilisés sous des formes chimiques relativement inertes (par exemple adsorbés fortement sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse).

Ce qui est **IMPORTANT** ce sont les **FORMES CHIMIQUES** des ETM (leur "**spéciation**") et NON PAS leurs TENEURS TOTALES.

ACQUISITION de la COMPOSITION
en ETM d'un SOL ou d'un HORIZON de Sol

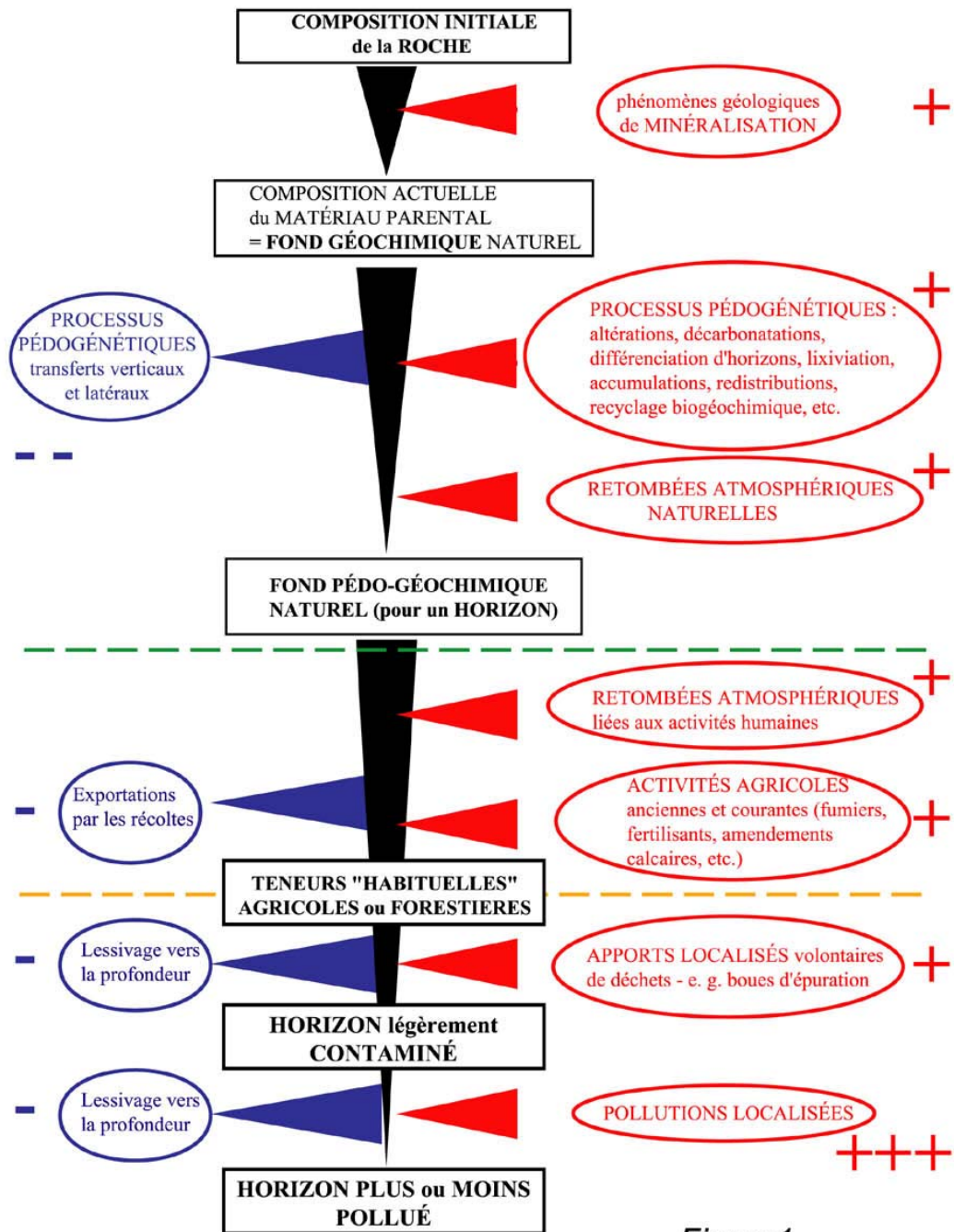


Figure1

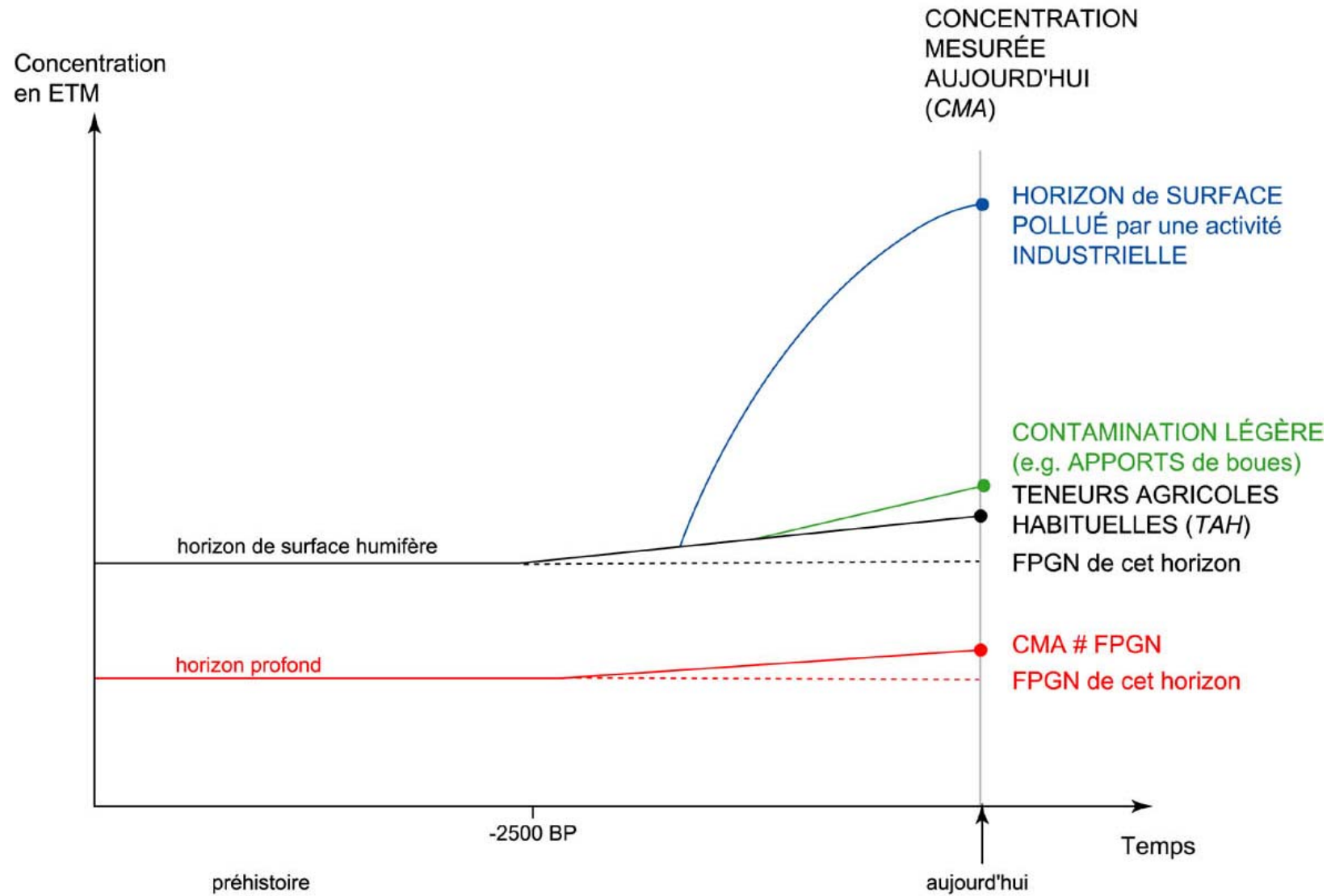


Figure 2

Remarques sur le VOCABULAIRE :

- Quand les **ÉLÉMENTS TRACES** (métalliques ou non) sont indispensables à la vie (par exemple le cuivre, le zinc, le molybdène, le bore, mais aussi le fer, le manganèse), ils sont appelés **OLIGO-ÉLÉMENTS**, mot connoté très positivement.

Les agriculteurs apportent régulièrement ces **OLIGO-ÉLÉMENTS** sur leurs sols (par ex. Zn pour cultiver du maïs). Les étudiants fatigués en achètent en pharmacie.

- Mais, lorsqu'ils sont jugés indésirables (car potentiellement toxiques), **LES MÊMES ÉLÉMENTS** (et d'autres comme le cadmium, le mercure, le plomb) sont appelés "**MÉTAUX LOURDS**", terme journalistique très péjoratif destiné à faire peur !

Éviter ce terme au profit d'**ETM** ou de **ETPT = éléments traces potentiellement toxiques.**