HAL
open science

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

Christelle Dere

To cite this version:

Christelle Dere. 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. Sciences de la Terre. ENGREF (AgroParisTech), 2006. Français. NNT : . tel-00070810

HAL Id: tel-00070810

https://pastel.hal.science/tel-00070810

Submitted on 20 May 2006

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.

N° attribué par la bibliothèque
/__/__/__/__/__/__/__/__/__/__/

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'ENGREF
Spécialité : Sciences de l'Environnement

présentée par
Christelle Dère

Soutenue le
16 Mars 2006

*à **l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon***

MOBILITE ET REDISTRIBUTION A LONG TERME DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES EXOGENES DANS LES SOLS
Application à des Luvisols pollués par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye

devant le jury suivant :

M. Bruno FERRY	MC, ENGREF Nancy	Président du jury
MME. Catherine GRIMALDI	CR, INRA Rennes	Rapporteur
MME. Catherine KELLER	PR, Université Aix-Marseille III	Rapporteur
MME. Sabine HOUOT	DR, INRA Grignon	Examinatrice
M. Stephen NORTCLIFF	PR, University of Reading	Examinateur
M. Dominique KING	DR, INRA Orléans	Directeur de thèse
MME. Isabelle LAMY	CR, INRA Versailles	Encadrante
MME. Sophie CORNU	CR, INRA Orléans	Encadrante

Résumé

Afin d'identifier les principaux facteurs contrôlant la redistribution des éléments traces métalliques (ETM) exogènes dans le sol, nous avons utilisé une démarche intégrative à différentes échelles : constituants, solum et transect parcellaire. Cette démarche a été appliquée sur des Luvisols sableux de la région parisienne, fortement pollués par cent ans d'épandages massifs d'eaux usées brutes. Les ETM endogènes et les ETM exogènes ont été discriminés de manière à étudier spécifiquement le devenir des ETM amenés par les eaux usées brutes.

Dans l'horizon de labour, la distribution spatiale des ETM est fonction de la géométrie du système d'irrigation et de la topographie du terrain.

Dans le cas de Pb et de Cr, il n'y a pas d'exogène dans les horizons inférieurs (0.4-1m), constatation corroborée par leur spéciation, identique dans le sol contaminé et dans le sol témoin. Une estimation des flux d'ETM basée sur l'immobilité du chrome dans les sols, et sur la constance des rapports ETM/Cr dans les eaux d'épandage, indique que le plomb amené par les eaux usées brutes n'a pas migré. Les stocks d'exogène dans les horizons inférieurs montrent que par contre, Cu et Zn ont migré. Cu aurait été plus massivement mobilisé et exporté que Zn, ce dernier étant plus repiégé que Cu le long du profil. Les constituants et les mécanismes responsables du piégeage de Cu le long du solum n'ont pas été identifiés. Pour Zn, la recapture s'est faite principalement sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les quantités de Zn fixées sont fonction du nombre de sites et de leur accessibilité, conditionnée par l'organisation des flux d'eau dans la parcelle.

Mots-clefs : eaux usées brutes, sols sableux, Luvisols, éléments traces métalliques exogènes, redistribution, long-terme.

Abstract

In order to determine the main factors responsible for the distribution of exogenous trace metals (TM) in soil, we used an integrated multi-scale approach: constituents, solum and transect at the plot scale. This approach was applied to sandy Luvisols of Paris region that are highly polluted due to 100 years of raw waste water irrigation. Endogenous and exogenous TM contents were estimated in order to study the fate of those brought by the waste water.

In the ploughed surface horizon, the spatial distribution of TMs depends on the spatial design of the spreading system and on the plot topography.

No exogenous Pb and Cr are present in the deep horizons (0.4-1m). This result is coherent with the speciation of these elements which is similar in the polluted and in the unpolluted solum. TMs inputs to the soil were estimated considering that (i) the chromium is a poorly mobile element in soil and (ii) the TM/Cr ratios in waste water is poorly variable in time. This estimation showed that the Pb brought by the waste water to the soil was kept within the soil surface horizon. Stocks of exogenous Cu and Zn in the deep horizons showed that these elements migrated downward, Cu being more exported than Zn which has been retained more efficiently than Cu along the solum. Constituents and mechanisms responsible for Cu fixation along the solum were not identified. Zinc was mainly retained by iron and manganese oxides. The quantity of zinc retained was a function of the number of sites available and of their accessibility, which was in turn a function of the distribution of water fluxes within the plot.

Key-words: raw waste-water, sandy soils, Luvisols, exogenous trace metals, redistribution, long-term.

Avant propos

Cette thèse est constituée de quatre articles soumis ou acceptés dans des revues internationales à comité de lecture. Certains ont été rédigés en français avant d'être traduits, et pour une plus grande simplicité de lecture, ce sont les versions françaises qui sont présentées dans ce manuscrit. L'intégralité des bibliographies des différents articles a été regroupée à la fin du document. Un cinquième article, en lien avec les travaux présentés mais toutefois un peu en marge du cœur de la thèse, est présenté en annexe.

Remerciements

Merci à l'INRA et à la région Ile-de-France d'avoir financé cette thèse, et merci à Isabelle Lamy, Sophie Cornu, et Dominique King de l'avoir encadrée.

Je remercie les multiples directeurs d'unité qui m'ont accueillie au sein de leur laboratoire : Claire Chenu, Daniel Tessier et Guy Richard. Merci Guy pour tes nombreuses relectures, toujours pertinentes et constructives.

Je remercie Catherine Keller et Catherine Grimaldi d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Sabine Houot, Bruno Ferry et Stephen Nortcliff d'être membres du jury.

Je tiens à remercier tous les membres de mon comité de pilotage : Alain Bermond, Liliana Di Pietro, Bruno Ferry, Cyril Kao, Médard Thiry et Folkert van Oort.

Comme dans toute thèse, le nombre de personnes ayant pris part à ce travail est imposant. Qu'ils soient chercheurs, ingénieurs, techniciens, AJT, AGT, stagiaires, ou doctorants, beaucoup ont participé à cette thèse de par leurs conseils et/ou leur aide technique. Je remercie donc Folkert van Oort et Denis Baize pour leurs conseils en matière de prélèvements sur le terrain ; Anne Jaulin, pour m'avoir formée à l'utilisation du spectromètre d'absorption atomique et pour avoir activement participé à l'amélioration des déterminations analytiques ; Hocine Bourennane, dont la porte est toujours grande ouverte pour des explications en géostatistiques (et pour d'autres conversations plus légères) ; Catherine Pasquier, manipulatrice GPS efficace au bureau et sur le terrain ; Miguel Pernes pour les caractérisations DRX et ATD-ATG ; Loïc Prud'homme et Nicolas Chigot pour la détermination des propriétés hydrodynamiques du sol ; Marilyne Bruneau et Laetitia Citeau pour les analyses d'eaux gravitaires ; Cyril Kao et Cédric Chaumont, anciens collègues du Cemagref, pour leurs conseils en matière de suivi tensiométrique de plein champ ; Jocelyn Bonnet et Thibault Delannoy, mes deux stagiaires, petites mains dévouées au service de la science aux côtés de mes petites mains dévouées elles aussi à la science ; et aussi Christelle Fernandez, Eliane Huard, Nicole van Oort, Nelly Wolff, Sébastien Breuil, Pierre Courtemanche, Thomas Lagadec, Jean-Pierre Leydecker, Jean-Pierre Pétraud et Hervé Pouillot pour les différents services rendus sur le terrain, au laboratoire, ou au bureau.

Je n'oublie pas mes voisin(e)s de bureau (ou des bureaux voisins…) grâce auxquel(le)s le travail s'est effectué dans la bonne humeur : Anne, Arlène, Céline R et Céline CB (mes mères nourricières ;-)), Florence,

Isabelle Le., Sophie C, Sophie L, Cédric, David, Gregory, Vincent C, et bien d'autres. Merci d'avoir fait du bureau un lieu de convivialité et de bonne humeur.

Je remercie les hôtes qui m'ont accueillie à titre gracieux avec beaucoup de gentillesse et de bienveillance durant mes périodes de transit entre les deux unités : Hocine et Nathalie, Cyril, et Mathieu.

Enfin, le meilleur pour la fin, je tiens à remercier tout particulièrement Sophie, dont l'énergie et la vivacité n'ont d'égales que sa ténacité et sa bonne humeur. Merci beaucoup pour ton soutien. Merci à Nicolas et à Eric, garants, déménageurs, mais surtout, amis sincères. Merci à Aurélie et Mathilde, les deux personnes avec lesquelles les conversations téléphoniques ne s'arrêtent que lorsque la batterie du téléphone est vide. Et pour finir, merci à Nelly et à Martin, dont l'amitié n'a de virtuelle que le nom.

Sommaire

Introduction **1**

I. Problématique 1

II. Objectifs 5

III. Contexte 6

III.1. L'utilisation des eaux usées *6*

III.2. Conséquences sur les sols *6*

III.3. Conclusion *7*

Chapitre 1 : Présentation du site et stratégie d'échantillonnage **9**

I. Historique de l'épandage des eaux usées en région parisienne 9

II. Le cas de la plaine de Pierrelaye 9

III. Choix d'un site d'étude et stratégie d'échantillonnage 10

Chapitre 2 : Distribution spatiale des ETM dans l'horizon de surface **13**

I. Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography 13

I.1. Abstract *13*

I.2. Introduction *14*

I.3. Material and methods *16*

I.3.1. The site and the survey 16

I.3.2. Kriging methods 18

I.3.3. Validation criteria 20

I.4. Results and discussion *21*

I.4.1. Summary statistics 21

I.4.2. Variography analysis and spatial prediction of TE by ordinary kriging 23

I.4.3. Trace elements (TE) spatial distributions estimated by cokriging 26

I.4.4. Trace elements (TE) mapping by collocated cokriging method 28

I.4.5. Kriging TE using SOC map as an external drift 28

I.4.6. Validation results 31

I.4.7. Sensitivity of KED and CC methods to the sampling density of the target variables (TE) 34

I.5. Conclusion *37*

II. Recherche des facteurs responsables de la structure observée : 38

III. Conclusion 40

Chapitre 3 : Distribution des ETM en profondeur 41

I. Etude à l'échelle des constituants : devenir à long terme des métaux exogènes dans un Luvisol sableux soumis à une irrigation massive par des eaux usées brutes 41

I.1. Résumé *41*

I.2. Introduction *42*

I.3. Matériel et méthodes *43*

I.3.1. Les sols 43

I.3.2. Extraction et dosage des ETM 44

I.3.3. Spéciation des ETM exogènes 46

I.4. Résultats et discussion *46*

I.4.1. Localisation des ETM dans le sol témoin 48

I.4.2. Spéciation des ETM exogènes dans le sol contaminé 49

I.5. Conclusion *57*

II. Etude à l'échelle du solum : reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un Luvisol sableux soumis à 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes.... 58

II.1. Résumé *58*

II.2. Introduction *58*

II.3. Matériel et méthode *59*

II.3.1. Description du site 59

II.3.2. Prélèvements de sol et analyses 60

II.3.3. Stocks d'ETM dus à la contamination 61

II.3.4. Reconstitution des apports d'ETM en surface 61

II.3.5. Calcul des incertitudes 62

II.4. Résultats et discussion *62*

II.4.1. Estimation des stocks de polluants 62

II.4.2. Reconstitution des apports par le Cr 65

II.4.3. Discussion sur la mobilité relative des ETM au sein du solum 66

II.5. Conclusion 67

III. Etude à l'échelle de la toposéquence : déterminisme de la distribution tridimensionnelle du zinc dans un sol sableux suite à 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes 68

III.1. Résumé 68

III.2. Introduction 68

III.3. Matériels et méthodes 70

III.3.1. Présentation du site de Pierrelaye 70

III.3.2. Les sols 70

III.3.3. Stratégie d'échantillonnage 71

III.3.4. Estimation du fond pédo-géochimique naturel local 72

III.3.5. Analyses 73

III.4. Résultats et discussion 73

III.4.1. Distribution horizontale 73

III.4.2. Distribution verticale 76

III.5. Conclusion 83

Conclusion générale 85

Perspectives 89

Bibliographie 91

Annexe 103

Introduction

I. Problématique

Les éléments traces sont les 68 éléments minéraux, constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est, pour chacun d'eux, inférieure à 0,1% (Alloway, 1990c; Baize, 1997b). A eux tous, ils ne représentent que 0,6% du total des éléments. L'expression « élément trace métallique » (ETM) renvoie aux métaux (densité atomique supérieure à 6 g cm^{-3}) présents à l'état de traces (cadmium, chrome, cuivre, nickel, zinc, plomb…).

Les éléments traces métalliques dans les sols proviennent de différentes sources. Les uns, endogènes, sont hérités du matériau parental et redistribués dans les sols par les processus pédogénétiques. Ils constituent ce qu'on appelle le fond pédo-géochimique (Baize, 1997b). Les autres, exogènes, sont d'origine anthropiques (industries, épandages) ou naturelles (poussières, volcanisme) (Alloway, 1990c; Juste et Robert, 2000). Les principales sources d'ETM anthropiques sont les industries, l'urbanisme (chauffage, eaux usées, boues de station d'épuration), les transports (routiers, fluviaux), l'agriculture (fertilisants, herbicides, lisiers) (Alloway, 1990c). D'une manière générale, ces dernières décennies, la quantité d'ETM apportés aux sols a augmenté, entraînant des accumulations plus ou moins fortes de ces éléments (Alloway, 1990c; Juste et Robert, 2000; Lamy *et al.*, 2005). On peut distinguer deux types de pollutions, des pollutions dites ponctuelles, généralement réduites à la parcelle et le plus souvent apportées par des effluents agricoles (lisiers), industriels ou urbains, et des pollutions plus diffuses, de taille régionales, dont le vecteur est le plus souvent atmosphérique (fumées de centrales thermiques, d'usines métallurgiques…).

Cette accumulation d'ETM dans le sol peut avoir des impacts néfastes sur l'environnement, avec, selon les cas, un risque de contamination des cultures, des eaux de surface ou des eaux souterraines. En effet, si la plupart de ces éléments sont nécessaires à la vie, à l'exception de Pb et de Cd pour lesquels on ne connaît pas à l'heure actuelle d'utilité biologique, ils sont toxiques à forte concentration (Mc Bride, 1994).

Une fois dans le sol, les ETM peuvent être prélevés par les végétaux, ou bien être redistribués dans le sol, en surface par l'érosion et le ruissellement, ou en profondeur, en migrant avec la solution du sol (Figure 1). Leur devenir dans l'environnement est très variable selon l'élément considéré.

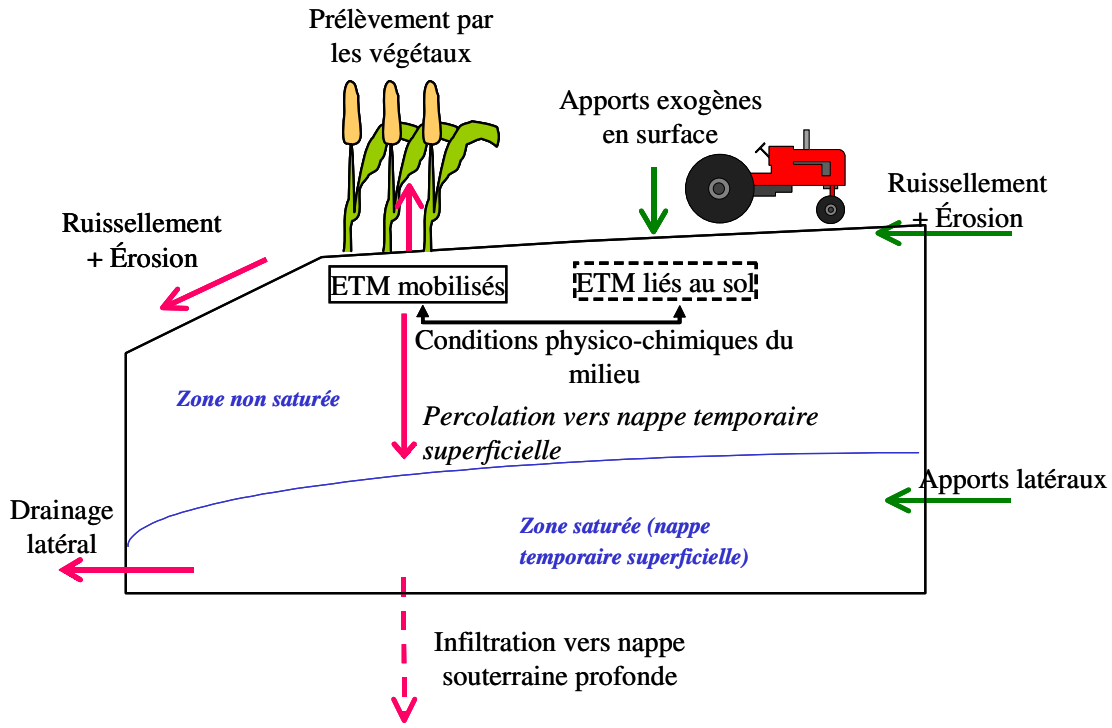


Figure 1 : Voies de transfert des éléments traces métalliques le long d'une toposéquence agricole ayant reçu des apports d'ETM en surface.

Concernant leur redistribution dans le sol, les ETM sont, en surface, redistribués latéralement par le labour et l'érosion diffuse (Korentajer *et al.*, 1993; Zhao *et al.*, 2001; Zang *et al.*, 2003). A notre connaissance, seuls Yingming et Corey (1993) et Mc Grath et Lane (1989) ont estimé les quantités de métaux redistribués par le travail du sol. Yingming et Corey (1993) ont estimé que le travail du sol redistribuait, en une vingtaine d'années 15% à 20% des ETM apportés ; et Mc Grath et Lane (1989) estiment cette proportion à 21-28% sur une quarantaine d'années.

Pour ce qui est de la redistribution verticale, Yingming et Corey (1993) estiment que le transfert vertical représente 12% à 15% des apports alors que Mc Grath et Lane (1989) le chiffrent à environ 1%. Cette différence s'explique du fait du nombre de facteurs intervenant : spéciation, type d'éléments, organisation des flux...

En effet, le passage des ETM dans la solution du sol est contrôlé par la forme (i.e. spéciation) sous laquelle ils se trouvent dans la phase solide : échangeables, adsorbés, complexés à la surface des constituants du

sol, ou co-précipités (Mc Bride, 1989; Kabata-Pendias, 1993). La matière organique, les carbonates, les argiles minéralogiques et les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse sont les principaux constituants impliqués dans la rétention des ETM (Alloway, 1990b; Mc Bride, 1994; Harter et Naidu, 1995). Ainsi, la mobilité des ETM dans les sols des propriétés chimiques (Alloway, 1990b; Sager, 1992; Kabata-Pendias, 1993; Mc Bride, 1994; Charlatchka et Cambier, 2000) des horizons. Les interactions entre les différentes spéciations des ETM sont présentées Figure 2.

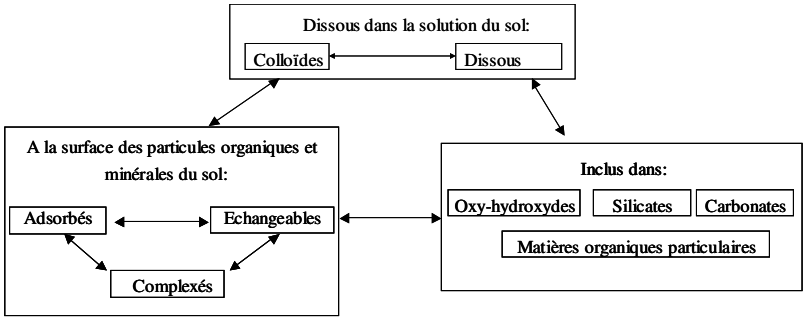


Figure 2 : Différentes formes chimiques sous lesquelles les métaux traces peuvent se trouver dans le sol et leurs interactions.

La spéciation dépend de la forme sous laquelle ont été amenés les ETM (Bataillard *et al.*, 2003; Haiyan et Stuanes, 2003), de la nature et des proportions des constituants du sol (matière organique, oxy-hydroxydes, argiles) (Sager, 1992; Ledin *et al.*, 1996), et des conditions du milieu (pH, Eh) (Alloway, 1995; Impellitteri *et al.*, 2001). De plus, les caractéristiques physico-chimiques du sol sont elles-mêmes influencées par les conditions extérieures au milieu (cf Figure 3).

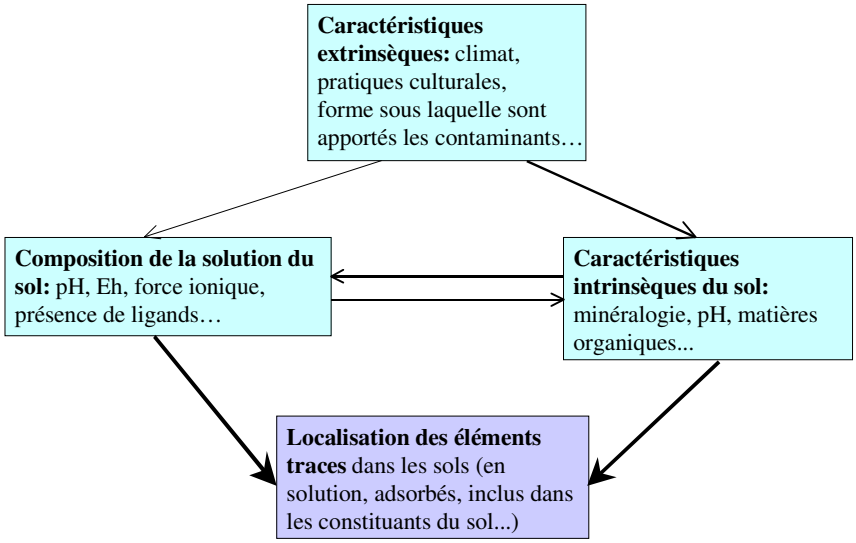


Figure 3 : Facteurs influençant la spéciation des métaux dans le sol.

Une fois les ETM présents dans la solution du sol, leur migration sera fonction des propriétés physiques, notamment hydrodynamiques, des horizons (perméabilité, structure, (Camobreco *et al.*, 1996; Simpson *et al.*, 2004)) et de l'organisation des flux d'eau dans la parcelle (Calvet et Graffin, 1974; Martaud et Dinh, 1983; Bejat *et al.*, 2000). Le sol étant organisé en une succession d'horizons aux caractéristiques pédologiques et hydrodynamiques différentes, les métaux vont être mobilisés (ou au contraire être à nouveau immobilisés) dans chacun des horizons lors du transfert de l'eau dans le sol.

Au final, on peut dire que la migration des ETM dans le sol dépend :

- de l'élément considéré (Zn, Pb…)
- des propriétés chimiques et physiques (perméabilité, structure) des horizons
- des caractéristiques physico-chimique de l'eau percolante (pH, Eh…)
- de la dynamique de l'eau transitant dans le sol et de l'organisation spatiale des flux d'eau

Tous ces paramètres doivent être pris en compte pour modéliser la mobilité, à long terme, de ces éléments persistants dans l'environnement.

Par conséquent, pour cerner au mieux la migration des ETM dans le sol, donc leur éventuel transfert vers les eaux souterraines, les eaux de surface, il faut prendre en compte deux échelles différentes :

- l'échelle microscopique des constituants (argile, oxy-hydroxydes, matières organiques…) pour comprendre la spéciation des ETM et leur mobilisation/immobilisation dans les différents horizons du sol.
- l'échelle macroscopique (solum, parcelle…) pour comprendre la migration des ETM, en relation avec les transferts de soluté.

Cependant, les études menées jusqu'à présent présentent trois limites principales :

- le plus souvent, les études traitant de la migration des métaux considèrent que les flux sont principalement verticaux, et se limitent à du 1D vertical. Cette approche ne permet pas de prendre en compte d'éventuels transferts latéraux, alors qu'ils existent fréquemment dans les sols (Gaskin *et al.*, 1989; Wilson *et al.*, 1993; Shaw *et al.*, 2001). Il serait donc intéressant d'évaluer le rôle de ces transferts dans la redistribution des ETM issus d'une contamination.

• la pollution d'un sol est souvent hétérogène du fait notamment du mode d'apport des polluants. On observe, dans l'horizon de surface, des variations à l'échelle métrique à pluri-métrique (Assadian *et al.*, 1998; Sterckeman *et al.*, 2000). Il est donc nécessaire d'étudier l'impact de la variabilité spatiale de la pollution sur la migration des ETM dans le sol. Sterckeman et al. (2000) ont observé, dans le cas d'une pollution minérale par des fumées d'usine, que la profondeur de migration du zinc était fonction de la contamination en surface. Pourtant, ce type de travaux reste rare et n'a jamais, à notre connaissance, été mené dans le cas de pollutions par des effluents organiques.

• le sol est un milieu hétérogène qui présente des propriétés chimiques et physiques variables à l'échelle métrique/plurimétrique (Gaston *et al.*, 2001; Cichota *et al.*, 2003; Giltrap et Hewitt, 2004; Mzuku *et al.*, 2005). Là encore, peu d'auteurs ont étudié l'impact de ces variations verticales et latérales sur la migration et la rétention des ETM dans le sol.

Aussi il semble nécessaire, pour une meilleure évaluation des risques liés à la migration d'ETM dans les sols contaminés, de procéder à des études multi-échelles. Ce type d'études permet d'identifier, à chaque échelle, les principaux facteurs mis en jeu dans la mobilisation et la migration des ETM, et de déterminer si ces facteurs sont les mêmes quelque soit l'échelle considérée.

II. Objectifs

L'objectif de ce travail est donc d'étudier la redistribution, à long terme, des ETM dans une parcelle fortement contaminée par les ETM. Dans un premier temps, l'étude a porté sur la distribution de la pollution en surface, puis, dans un deuxième temps, sur la redistribution des ETM en profondeur, en fonction des propriétés physico-chimiques des horizons et des constituants du sol. Le travail a été mené selon une logique d'échelles emboîtées constituants→ solum → parcelle.

Le site d'étude est un site contaminé par des eaux usées brutes. Le chapitre 1 est consacré à la présentation du site d'étude et au choix d'une stratégie d'échantillonnage. Le chapitre 2 présente l'organisation spatiale de la pollution dans l'horizon de surface. Le chapitre 3 porte sur la redistribution des ETM en profondeur, à l'échelle des constituants tout d'abord, puis du solum, et enfin du transect. Pour finir, la conclusion

rassemble les résultats marquants de ce travail, et les propositions de recherche souhaitées pour conforter et poursuivre ces travaux.

III. Contexte

III.1. L'utilisation des eaux usées

L'épandage d'eaux usées brutes en agriculture permet d'irriguer les cultures, d'épurer l'eau et de recycler des éléments nutritifs, le tout de manière économique. A la fin du 19ème, cette méthode avait souvent été mise en place autour des grandes villes pour éliminer les quantités croissantes d'eaux usées liées à l'urbanisation de la population (Streck et Richter, 1997a; Filip *et al.*, 1999; Vedry *et al.*, 2001). Il s'agissait alors d'un moyen de « traitement » des eaux usées à peu de frais. Avec la construction des usines de traitement d'eaux usées, ce procédé est/a été progressivement abandonné. Toutefois, il est encore utilisé dans les zones arides (dans lesquelles l'usage de l'eau doit être optimisé) et dans les régions où les moyens d'épuration sont insuffisants comparé aux volumes à traiter (Assadian *et al.*, 1999; Jiries *et al.*, 2002; Yadav *et al.*, 2002).

III.2. Conséquences sur les sols

Le problème le plus souvent observé est la salinisation des sols et un colmatage de la porosité dû à l'accumulation des particules organique et à la dispersion des argiles sous l'effet de la salinisation (Vinten *et al.*, 1983; Shahalam *et al.*, 1998; Tarchitzky *et al.*, 1999; Agassi *et al.*, 2003; Viviani et Iovino, 2004). Il en résulte une diminution de la conductivité hydraulique de l'horizon de surface, ce qui augmente le ruissellement et diminue l'infiltration.

Par ailleurs, même si certains auteurs rapportent que l'irrigation par des eaux usées n'a pas entraîné d'accumulation significative d'ETM dans l'horizon de surface (Cebula, 1980; Ramirez-Fuentes *et al.*, 2002), il est fait constat de nombreux cas de contamination par les métaux (Schirado *et al.*, 1986; Flores *et al.*, 1997; Schalscha et Ahumada, 1998; Jiries *et al.*, 2002), certains auteurs rapportant en outre une migration vers la profondeur (Flores *et al.*, 1997; Streck et Richter, 1997a). Ce type de pollution amené par des eaux usées est particulier car il amène de la matière organique, des sels et des flux d'eaux en plus ou moins grande quantité, et

de façon pas forcément homogène si on compare à une pollution diffuse par dépôt atmosphérique par exemple. L'introduction dans un sol de carbone organique n'est pas anodin, en raison des aspects ambivalents des relations matières organiques-métaux, aboutissant soit à un stockage soit à un relargage de métaux, suivant la nature de la matière organique et les conditions physico-chimiques du sol (Karapanagiotis *et al.*, 1991; Lamy *et al.*, 1994; Harter et Naidu, 1995; Christensen *et al.*, 1996; Merritt, 2003). De plus, la présence de sel peut favoriser la migration des ETM dans le sol (Boyle et Fuller, 1987).

III.3. Conclusion

L'irrigation par eaux usées brutes est une pratique qui a encore cours dans de nombreux pays, soit du fait de l'aridité du climat, soit du fait du manque de station de traitement. Dans ce contexte, l'étude d'un site pollué de longue date par l'épandage d'eaux usées offre un recul intéressant aux pays qui utilisent encore ce procédé, et qui doivent gérer au mieux le risque de pollution de leurs sols et de leurs cultures (Carr, 2004).

Chapitre 1 : Présentation du site et stratégie d'échantillonnage

I. Historique de l'épandage des eaux usées en région parisienne

Au milieu du 19ème siècle, le principe d'épuration des effluents urbains de la ville de Paris par le sol a émergé à la fois comme solution au problème de la pollution grandissante de la Seine et comme solution au déficit des matières organiques, révélé par les agronomes, dont souffraient les terres agricoles. Malgré de vives polémiques faisant s'affronter agronomes, urbanistes, hygiénistes, agriculteurs ou riverains, le principe du recyclage des eaux usées par épandage sur les terres agricoles prévalut finalement sur le rejet des effluents en rivière. Suite aux plaintes de riverains concernés par les épandages d'eaux usées de la ville de Paris, une enquête d'utilité publique fut lancée en 1876 pour recenser les arguments des plaignants et étudier la salubrité du procédé d'épandage. Les travaux d'irrigation par les eaux usées brutes furent déclarés d'utilité publique en 1894. Le système mis en place visait à répondre à quatre objectifs : débarrasser la ville de Paris de ses immondices, éviter la perte d'éléments fertilisants, limiter la pollution grandissante de la seine, récupérer l'eau épurée par le sol pour la distribuer aux parisiens. En 1894, on épandait 30 millions de m^3 d'eau sur une surface de 900 ha (soit une lame d'eau moyenne de 3,3 m) (D'Arcimoles *et al.*, 2000). Aux environs de 1910, on compte 220 millions de m^3 épandus sur 5500 hectares de terres irriguées par l'épandage des effluents parisiens répartis de part et d'autre de la Seine, et recevant en moyenne 40000 m^3 par hectare et par an (soit une lame d'eau moyenne de 4 m) (D'Arcimoles *et al.*, 2000). Devant l'intensification des épandages, les controverses ne cesseront de s'amplifier jusqu'en 1930, date de la construction de la première station d'épuration à Achères.

II. Le cas de la plaine de Pierrelaye

La plaine de Pierrelaye est une plaine agricole qui se situe dans la banlieue nord-ouest de Paris. L'irrigation par les eaux usées y a duré de 1899 à 2002, date à laquelle l'utilisation d'eau clarifloculée a été imposée sur le site (Vedry *et al.*, 2001). A l'origine, c'était une plaine entièrement maraîchère, puis la partie nord fut convertie en maïsiculture dans les années 70, et la partie sud en 2000, suite à l'interdiction faite par le Conseil Supérieur d'Hygiène de France de vendre de la production maraîchère de ce site (Baize *et al.*, 2002).

Les polluants métalliques apportés au cours d'un siècle d'irrigation par les eaux usées de la Ville de Paris sur des sols agricoles, ou par toute autre source dans un tel contexte péri-urbain, ont été progressivement incorporés dans l'horizon superficiel, soit directement avec l'infiltration de l'eau, soit mécaniquement suite aux labours annuels et retournement des croûtes de particules solides séchées en surface. Cette incorporation progressive a abouti à un horizon de labour fortement anthropisé, dont la contamination n'est pas influencée par la pédologie.

III. Choix d'un site d'étude et stratégie d'échantillonnage

Le nord de la plaine se trouve sous de grandes étendues de monoculture de maïs, alors que le sud est découpé en petit parcellaire anciennement sous maraîchage. Deux types de sol majoritaires dans la plaine sont les Calcisols et les Luvisols (Isambert et Baize, 2001) (figure 1).

Afin de nous affranchir de la variabilité liée aux pratiques culturales et aux changements de végétation, nous avons choisi de travailler dans la zone traditionnellement sous monoculture de maïs. L'îlot d'irrigation (zone délimitée par un réseau de bouches d'irrigation) y constitue l'unité d'organisation principale (figure 1).

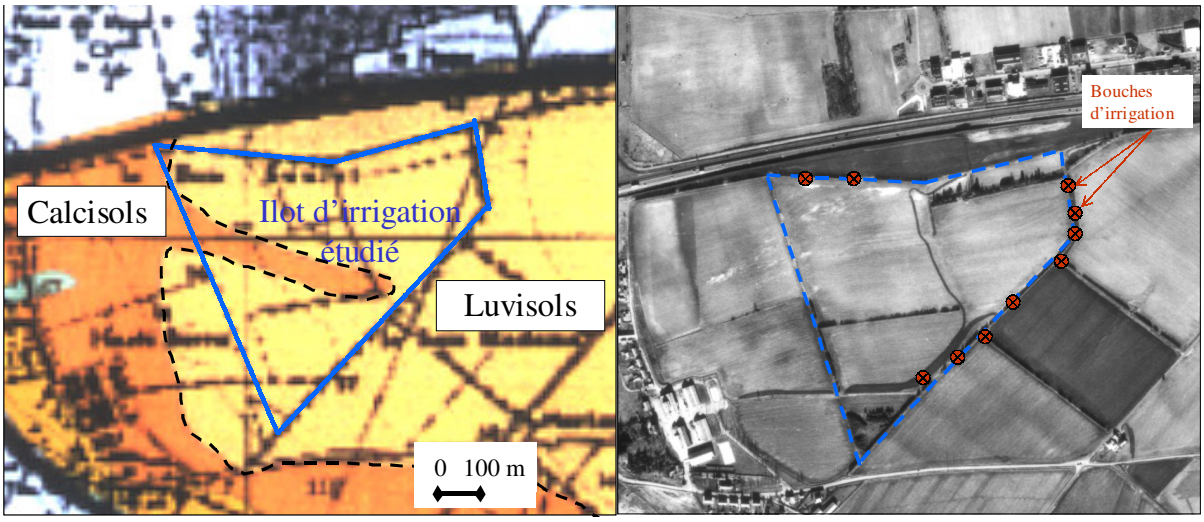


Figure 1 : Pédologie de l'îlot étudié (à gauche) et position des bouches d'irrigation autour de l'îlot (à droite).

Pour l'étude de la distribution de la pollution en surface, 87 échantillons de l'horizon de labour ont été prélevés de manière aléatoire au sein d'une grille à maille carrée (Figure 2).

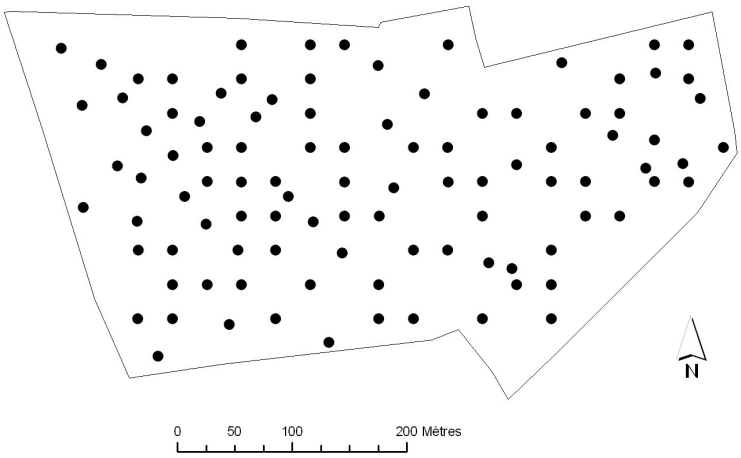


Figure 2 : Plan d'échantillonnage de l'horizon labouré au sein de l'îlot.

L'étude des redistributions en profondeur a été menée dans les Luvisols. Dans ce type de sol, les propriétés physico-chimiques des horizons sont très contrastées, ce qui laisse présager des comportements très différents des ETM selon les horizons. Trois transects ont été échantillonnés, deux orientés dans le sens de la pente, et un perpendiculairement à la pente (Figure 3).

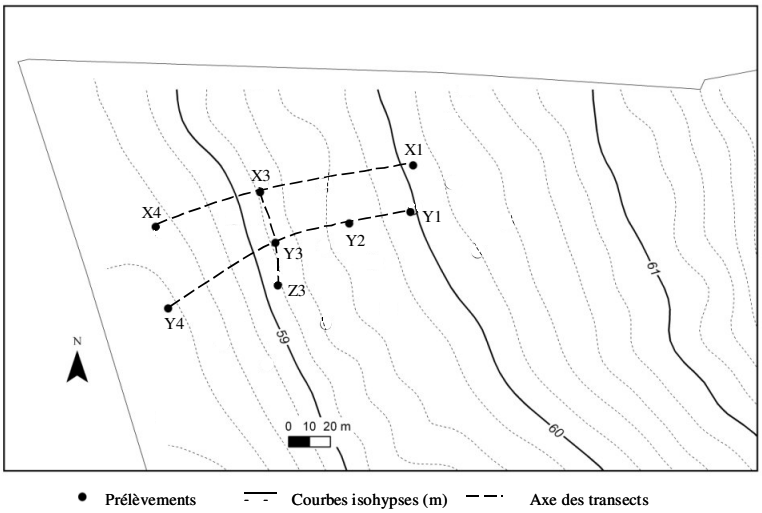


Figure 3 : Plan d'échantillonnage des transects.

Enfin, les bilans de flux d'une part, et l'étude de la redistribution des ETM au sein des constituants d'autres part, ont été réalisés sur un des solums échantillonné précédemment (Y1), choisi pour sa situation en position plane supposée limiter les phénomènes d'érosion en surface.

Chapitre 2 : Distribution spatiale des ETM dans l'horizon de surface

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'organisation spatiale de la pollution dans l'horizon de surface. Les apports d'eaux usées brutes étant arrêtés, cet horizon peut être considéré comme la source de polluants pour les horizons inférieurs. Lors d'une étude préliminaire, nous avions mis en évidence, sur une trentaine de points, une corrélation forte (coefficient de corrélation de Pearson compris entre 0.86 et 0.95) entre les teneurs en matière organique et les teneurs en ETM, pour la partie Nord de la plaine. Nous avons donc décidé d'utiliser cette corrélation pour améliorer l'estimation des teneurs en ETM au sein de l'îlot. Concrètement, il s'agissait d'utiliser le carbone organique comme un traceur de la contamination, et de prévoir les teneurs en ETM à partir de données sur les teneurs en carbone organique. C'est l'objet de l'article (accepté pour publication dans la revue Science of the Total Environment) présenté au début de ce chapitre. Dans une deuxième partie du chapitre, nous avons cherché à identifier les facteurs à l'origine de la distribution spatiale observée.

I. Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography

H. Bourennane [(1)], Ch. Dère [(2)], I. Lamy [(2)], S. Cornu [(1)], D. Baize [(1)], F. van Oort [(2)] D. King [(1)]

[(1)] INRA, Unité de Science du Sol, BP 20619 Ardon, 45166 Olivet Cedex, France

[(2)] INRA, Unité de Science du Sol, RD 10, 78026 Versailles Cedex, France

I.1. Abstract

Various approaches have been used to estimate metal pollutant element (TE) contents at unsampled locations in a 15 ha contaminated site located in the plain of Pierrelaye-Bessancourt (about 24 km Northwest of Paris). 87 samples of soil plough layer were randomly sampled at each mesh of a regular square grid over the whole study area and the total contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn were measured. A first set of 50 measurements, randomly selected from the 87 samples, was used for the prediction and another set of 37 measurements was kept for the validation. Topsoil organic carbon contents (SOC) were measured at 75 sites with 50 measurements sharing the same locations as TE. An aerial photography of the study area showing bare

soils was selected for relating brightness intensities and SOC. Mapping procedures used were ordinary kriging (OK), cokriging (COK), collocated cokriging (CC) and kriging with external drift (KED). SOC maps used as exhaustively sampled information in KED and CC of TE were obtained by KED and CC procedures, respectively, accounting for 75 SOC measurements and the brightness intensities of numerical counts provided by the visible bands of the aerial photograph bare soils. Consequently, for each TE four maps were generated, two maps resulting from KED and CC procedures (KED-SOC75P, CC-SOC75P), another one was provided by standard cokriging (COK-TE50SOC75) accounting for TE prediction set plus 75 SOC measurements and the last one corresponds to that estimated by ordinary kriging from only prediction set measurements (OK50). Three indices, (1) the mean prediction error (*ME*) and the mean absolute prediction error (|*ME*|), (2) the root mean square error (*RMSE*), and (3) the relative improvement (*RI*) of accuracy, as well as residuals analysis, were computed from the validation set (observed data) and predicted values. On the 37 test data, the results showed that the more accurate predictions were systematically those obtained by kriging accounting for SOC map predicted by KED from 75 SOC measurements and brightness values of the aerial photo (KED-SOC75P) followed closely by CC-SOC75P procedure, except for Cu and Zn where CC-SOC75P appeared to be slightly more accurate than KED-SOC75P. In regard to the *RI* of accuracy between prediction methods, the results confirmed once for all the benefit of accounting for SOC data set plus the exhaustively sampled information provided by the aerial photography regardless the considered TE. Nevertheless, for Cd, Pb, and Zn, the *RI* of accuracy was less than 20 % between the two most accurate methods (KED-SOC75P and CC-SOC75P) and standard cokriging in which the information provided by the aerial photography is ignored when mapping.

The sensitivity of KED-SOC75P and CC-SOC75P approaches to the sampling density of the target variables (TE) was assessed using ten random subsets of different sizes (25 and 33 observations) drawn from a prediction set that includes 50 data. Results have shown that the TE estimates by KED-SOC75P and CC-SOC75P approaches using only 25 TE samples were much more accurate than the estimates performed by OK50 and COK-TE50SOC75 approaches that use the whole samples of the prediction set. Moreover, the *RI* of accuracy was reduced by less than 15 % if the original sampling density was reduced by a third.

I.2. Introduction

Accurate characterization of the spatial distribution of pollutants in contaminated soils is essential for risk assessment and soil remediation. Predictions are often required as well as a quantification of the

uncertainties inherent in spatial prediction. However, costs involved with measuring trace element (TE) concentrations exhaustively, in order to account for wide variability of pollutant distribution at the field scale, are prohibitive. Thus, very often trace elements are sparsely sampled at the field scale and interpolation algorithms such as ordinary kriging (OK) commonly used for spatial estimates performs poorly for mapping the spatial variation (Goovaerts, 1999). Consequently, other geostatistical techniques have been used to improve the accuracy of spatial prediction of target variables, especially those based on easy to obtain auxiliary variables (e.g. Bourennane et al., 1996; Zhang et al., 1997; Chaplot et al., 2000; Mueller and Pierce, 2003; Bourennane and King, 2003).

The present study is part of a research program (Baize et al., 2002), which assesses the risks of metal transfer into the food chain, metal migration towards depth and risks of contamination of groundwater, and feasibility of phytoremediation of polluted soils of the 1500 ha wide plain of Pierrelaye-Bessancourt (France). Consequently, accurate maps of TE spatial distribution are required for a proper risk assessment and soil remediation projects.

Preliminary soil survey of the whole 1500 ha irrigation area of Pierrelaye-Bessancourt combined with geochemical analytical work revealed strong correlation between organic carbon contents and metal pollutants (Baize et al., 2002). Correlation was different for areas under distinct major land use and management (Lamy et al., 2005), ascribed to historic of irrigation practices and the intensity of additional urban and organic residue amendments. Strong correlation of organic carbon and metal pollutants was found to be mainly due to their simultaneous introduction in the soils via irrigation of soils with raw wastewater from the Paris region. Such close relationships between organic carbon and total metal element concentrations in soils amended with organic waste residues were also stressed in literature (Karapanagiotis et al., 1991; McBride, 1994; Alloway 1995; McBride et al., 1997). Additional detailed study on metal distribution in a representative soil profile of the study area gave evidence for distinct metal associations with phosphate mineral, particulate organic matter, clay mineral and iron oxides, but the far most dominant metal localization was found with amorphous "urban organic matter intimately mixed with very fine carbonate crystals, occurring as organic coatings around sand skeleton grains (van Oort et al., 2005)".

This study aims to examine the potential value of aerial photographs to infer topsoil organic carbon content variation in a raw wastewater contaminated area. Indeed as revealed in other studies over the study area and more generally stressed in the literature, TE concentrations in topsoil horizons are often related to topsoil organic carbon 'SOC'. Moreover, it is well known that brightness intensities of numerical counts provided by the

visible bands of aerial photographs bare soils could be explained by SOC content variations (Krishnan et al., 1980; Escadafal et al., 1988 & 1989; Fernandez et al., 1988; Chen et al., 2000).

Thus, the basic idea is to accurately map SOC over the 15 ha study area using an aerial photography of bare soils and SOC measurements, and then to examine the impact of accounting for SOC map previously predicted in enhancing spatial estimates of TE.

For the purposes above, collocated cokriging (CC) and kriging with an external drift (KED) methods (Wackernagel, 1995; Goovaerts, 1997; Deutsch and Journel 1998; Chilès and Delfiner, 1999) were used to predict TE accounting for SOC maps predicted by CC and KED, respectively, using numerical counts of exhaustively sampled information provided by an aerial photography of study area bare soils and 75 SOC measurements.

Obviously, the more straightforward way to estimate a target variable from much more sampled variable is to perform cokriging (COK). Thus our target variables (TE), sampled at 50 locations, were also estimated by cokriging using TE samples and 75 SOC measurements.

Moreover, to examine the performances of CC, KED and COK methods over the commonly used method for spatial estimates, namely ordinary kriging (OK) method, the spatial distribution of total contents in Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn obtained by the mentioned methods above were compared to these resulting from OK. Finally, the sensitivity of the more accurate method in our study regarding the sampling density of the target variables (TE) was examined using different sample densities.

As several methods are compared, the objective way of making the comparisons is to validate the predictions against actual observations that had not been used in obtaining the predictions. Accordingly, the data set was split up into two subsets: the first set (prediction set) was used for inference and prediction, and the second set (validation set) for the purpose of validation.

I.3. Material and methods

I.3.1. The site and the survey

The study area (one irrigation plot in the plain of Pierrelaye-Bessancourt) is located about 24 km Northwest of Paris covering a surface of 15 ha. According to Baize et al., (2002), wastewater has been used for

garden market irrigation between 1899 and 2000 over the study area. Moreover, soils were amended with urban sludge and smut compost in the middle 60's.

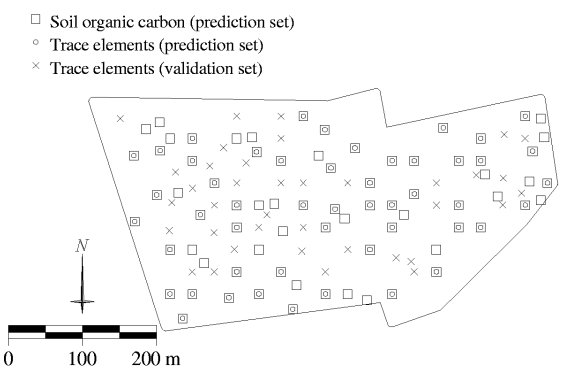


Figure 1a: Global sampling pattern: sample position sites

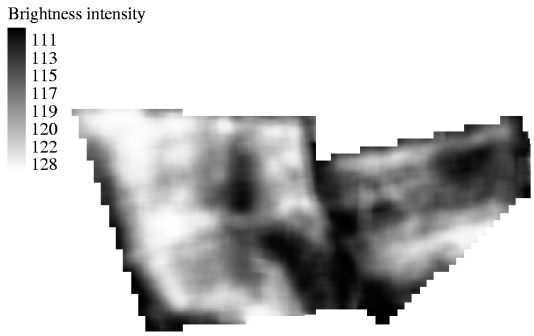


Figure 1b: Aerial photograph of the study area after pre-processing

Topsoil samples (plough layer) were randomly taken on each mesh of a regular square grid over the study area. Thus, the total contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn were measured after HF + $HClO_4$ + HCl digestion at 87 locations. 37 sites randomly selected were kept aside for validation (the validation set). Therefore, the 50 remainder sites formed the prediction set. Topsoil organic carbon contents (SOC) were measured at 75 sites (Fig. 1a). Among these SOC 75 sites, 50 measurements shared the same locations as TE. SOC and TE (prediction set) were thus measured on the same soil samples for the 50 shared locations. Finally, the brightness values of an aerial photography (Fig. 1b) of the bare soils, taken in April 1996, were assigned to these locations (75 sites). Thus, based on the geographic co-ordinates of the soil observations in the field, each soil sample hwas assigned related with the mean brightness value of 10 cells around the sample location. Furthermore, dry topsoil conditions, previous to the photo acquirement, were the main criterion to select the aerial photography among the large number of aerial photographs available for the study area. The brightness values of the selected aerial photography are thus an indicator of SOC variations due to the wastewater spreading. In any case the brightness values in our study neither reflect the topsoil wet over the study area nor variations of topsoil texture which is sandy over the whole study area.

I.3.2. Kriging methods

The mapping procedures included the ordinary kriging, cokriging, collocated cokriging and kriging with external drift. The theory underlying these methods has been described in several geostatistical textbooks (e.g. Wackernagel, 1995; Goovaerts, 1997; Deutsch and Journel, 1998; Chilès and Delfiner, 1999; Webster and Oliver, 2000). Here, we describe the major steps for these procedures.

I.3.2.1. Ordinary kriging (OK)

In this section, we recall the forms of the predictor. We assume that the target variable, $Z(\mathbf{x})$ is a random variable at all positions $\mathbf{x}$ in the region and that the particular set of values in the region is just one realization of it, $z(\mathbf{x})$.

In the ordinary kriging, the predictor of $z(\mathbf{x}_0)$ for an unsampled location $\mathbf{x}_0$ is:

$$z_{OK}{}^{*}(\mathbf{x}_0) = \sum_{\alpha=1}^{n} w_\alpha z(\mathbf{x}_\alpha), \qquad (1)$$

where w_α, are weights associated with the *n* sampling points. The weights sum to unity, a condition that ensures a zero error in expectation.

I.3.2.2. Cokriging (COK)

Let there be *V* auxiliary variables, $V = 1, 2, ..., N,$ and let us denote the one we wish to predict as *z*: this will usually have been less densely sampled than the others. Thus, the total set of variables consists of $V+1$ attributes. The ordinary cokriging estimator is a linear combination of weights w_α^l with data from different variables located at sample points $(\mathbf{x}_\alpha)$ in the neighborhood of a point $\mathbf{x}_0$. **I**n the case of a single auxiliary variable $(V=1)$, as in our study, the ordinary cokriging estimator of $z(\mathbf{x}_0)$ for an unsampled location $\mathbf{x}_0$ is written:

$$z_{COK}^{*}(\mathbf{x}_0) = \sum_{\alpha_1=1}^{n_1} w_{\alpha_1} z(\mathbf{x}_{\alpha_1}) + \sum_{\alpha_2=1}^{n_2} w'_{\alpha_2} V(\mathbf{x}'_{\alpha_2}) \qquad (2)$$

where the w_{α_1} 's are the weights applied to the n_1 z samples and the w'_{α_2} are the weights applied to the n_2 V samples.

In the framework of a joint intrinsic hypothesis we wish to estimate a particular variable of a set of ($V+1$) variables on the basis of an estimation error which should be nil on average. This condition is satisfied by choosing weights which sum up to one for the target variable and which have a zero sum for the auxiliary variables.

$$\sum_{\alpha=1}^{n_l} w_\alpha^l = \begin{cases} 1 \text{ if } l = z \\ 0 \text{ otherwise} \end{cases}.$$

I.3.2.3. Collocated cokriging (CC)

Cokriging requires a joint model for the matrix of semivariance functions including the *Z* semivariance $\gamma_Z(\mathbf{h})$, the *U* semivariance $\gamma_U(\mathbf{h})$, and the cross *Z-U* semivariance $\gamma_{ZU}(\mathbf{h})$.

Consequently, the inference becomes extremely demanding in terms of data and the subsequent joint modeling is particularly tedious. We state however that algorithms exist to fit automatically a linear model of coregionalization (e.g. Goulard, 1989; Goulard and Voltz, 1992) to a set of direct and cross semivariograms. In any case, for mainly the reason mentioned above, the cokriging has not been extensively used in practice. Algorithms such as kriging with an external drift, which can only account for auxiliary variable that is available at all primary data locations and interpolation grid nodes, and collocated cokriging, beyond its own shortcoming, have been developed to shortcut the tedious inference and modeling process required by cokriging.

Indeed, a reduced form of cokriging called collocated cokriging (Xu et al., 1992) exists and consists of retaining only the collocated auxiliary variable $U(\mathbf{x}_0)$, provided that it is available at all locations being estimated. The cokriging estimator (2) is written:

$$Z_{CC}^*(\mathbf{x}_0) = \sum_{\alpha=1}^{n1} w_\alpha Z(\mathbf{x}_{\alpha_1}) + w' U(\mathbf{x}_0), \qquad (3)$$

with the single constraint that all weights must sum to one and the auxiliary variable must be rescaled to the mean of the primary variable to ensure unbiased estimation.

The corresponding cokriging system requires the inference and modeling of only the Z semivariance $\gamma_Z(\mathbf{h})$ and the Z-U cross semivariance $\gamma_{ZU}(\mathbf{h})$. The modeling can be relieved by the Markov-type

approximation (Zhu and Journel, 1993; Almeida and Journel, 1994; Goovaerts, 1997) through the following model:

$$\gamma_{ZU}(\mathbf{h}) = B.\gamma_Z(\mathbf{h}), \quad \forall \mathbf{h} \qquad \textbf{(4)}$$

where $B = \sqrt{C_U(0)/C_Z(0)}.\rho_{ZU}(0)$, $C_Z(0), C_U(0)$ are variances of *Z* and *U*, and $\rho_{ZU}(0)$ is a linear correlation coefficient of collocated data.

The main assumption underlying the Markov-type model is that which assume that the experimental semivariogram of the primary variable is proportional to the cross semivariogram. Thus, it is important to check whether such proportionality actually holds true.

I.3.2.4. Kriging with external drift (KED)

KED is a particular case of universal kriging. It allows the prediction a variable *Z*, known only at small set of points of the study area, through another variable *s,* exhaustively known in the same area. We choose to model *Z* with a random function $Z(\mathbf{x})$ and *s* as a deterministic variable $s(\mathbf{x})$. The two quantities are assumed to be linearly related, i.e. it is assumed that the expected value of $Z(\mathbf{x})$ is equal to $s(\mathbf{x})$ up to a constant a_0 and a coefficient b_1.

Thus, KED consists in incorporating into the kriging system supplementary universality conditions about one or several external drift variables $s_i(\mathbf{x}), i = 1, 2,.., M$ measured exhaustively in the spatial domain. The functions $s_i(\mathbf{x})$ need to be known at all locations $\mathbf{x}_\alpha$ of the samples $Z(\mathbf{x})$ as well as at nodes of the estimation grid.

In this method, we assume linear relationships between the variable of interest and the auxiliary variables. This assumption is very important in the prediction using KED method. Thus, if a non-linear function better describes the relationships between the two variables, this function should first be used to transform the data of the auxiliary variable. The transformed data could then be used as external drift.

I.3.3. Validation criteria

The performances of mapping procedures were assessed using several criteria. Therefore, the accuracy of the mapping procedures was assessed by computing (1) histograms of residuals resulting from each mapping

procedure and scatter plots of actual versus predicted values at each validation site, (2) the mean prediction error (*ME*) as well as the mean absolute prediction error (|*ME*|), and (3) the root mean square error of prediction (*RMSE*) which are defined as follows

$$ME = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[Z(\mathbf{x}_i) - Z^*(\mathbf{x}_i)\right] \qquad \text{and} \qquad |ME| = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\left[Z(\mathbf{x}_i) - Z^*(\mathbf{x}_i)\right]\right| \quad (5)$$

$$RMSE = \left\{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[Z(\mathbf{x}_i) - Z^*(\mathbf{x}_i)\right]^2\right\}^{0.5} \quad (6)$$

ME criterion was used to check the conditional bias property which consist in assuming that prediction errors cancel out leading to an unbiased estimator over the whole range of values. Furthermore, |*ME*| criterion was measured for more relevant comparisons which avoid the fact that the negative and positive biases tend to cancel each other.

The *RMSE* criterion is a measure of accuracy of the various prediction methods. *RMSE* value should be as small as possible for accurate prediction.

Finally, the relative improvement (*RI*) of accuracy was calculated by

$$RI = \frac{(RMSE_R - RMSE_E)}{RMSE_R} \times 100 \quad (7)$$

where $RMSE_R$ and $RMSE_E$ are the root mean square errors for the reference and evaluated methods, respectively. Thus, if *RI* is positive, the accuracy of the evaluated method is superior to the reference and conversely (Zhang et al., 1992).

I.4. Results and discussion

I.4.1. Summary statistics

Table 1 reports the descriptive statistics of the different data sets. The sample statistics of sets P and V differed except for Ni. This illustrates the importance of sampling variation which not only might influence the statistics of the different data sets but also the results of the validation study. Nevertheless, the mean values of sets P and V were statistically similar for all variables. The marginal distributions were approximately symmetric to moderately skewed (Cd). The brightness values of an aerial photography assigned to sample locations exhibit

symmetrical distribution and lower CV. Topsoil organic carbon contents (SOC) are much higher than usual SOC contents in sandy agricultural soils. This clearly illustrates the long term use of raw wastewater for market garden practices in the study area leading to an important accumulation of exogenous organic matter. Scatter plots of SOC versus TE as well as linear correlation coefficient values (Fig. 2a) reveal high correlations between topsoil organic carbon contents and trace element concentrations, confirming the findings by Baize et al., 2002 and Lamy et al., 2005. Moreover, TE are strongly correlated (Table 2), stressing their simultaneous input originating from raw wastewater irrigation. Finally, the scatter plot of SOC versus brightness value (Fig. 2b) indicates that the assumption of a linear relationship between SOC and brightness value is not unreasonable.

Table 1: Descriptive statistics of the different data sets (P: prediction set; V: validation set)

Variable		n	Unit	Min	Max	Mean	S.D.	CV (%)	Skewness
Cd	P	50	mg kg^{-1}	1.58	11.51	3.98	2.07	52	1.53
	V	37	mg kg^{-1}	1.80	12.64	3.94	2.20	56	1.98
Cr	P	50	mg kg^{-1}	41.82	147.58	76.03	26.35	35	0.94
	V	37	mg kg^{-1}	47.88	150.47	77.06	25.92	34	1.06
Cu	P	50	mg kg^{-1}	66.88	319.33	173.40	64.72	37	0.43
	V	37	mg kg^{-1}	91.66	339.54	185.33	71.89	39	0.69
Ni	P	50	mg kg^{-1}	11.56	29.37	18.97	4.71	25	0.47
	V	37	mg kg^{-1}	12.80	31.69	19.31	4.72	24	0.96
Pb	P	50	mg kg^{-1}	117.73	648.66	321.58	131.24	41	0.64
	V	37	mg kg^{-1}	138.75	757.39	358.62	151.24	42	0.65
Zn	P	50	mg kg^{-1}	297.48	1241.21	684.07	233.07	34	0.55
	V	37	mg kg^{-1}	372.20	1294.30	722.63	251.01	35	0.79
SOC	P	75	g kg^{-1}	10.40	41.83	21.48	7.66	36	0.62
Value*		75		109.21	125.90	116.79	4.56	4	0.14

**Brightness values at sample locations obtained from an aerial photography*

Table 2: Linear correlation matrix for six TE in the topsoil (values based on prediction set: n = 50)

Variable	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	1					
Cr	0.92	1				
Cu	0.78	0.94	1			
Ni	0.84	0.93	0.90	1		
Pb	0.77	0.89	0.96	0.86	1	
Zn	0.84	0.96	0.98	0.91	0.94	1

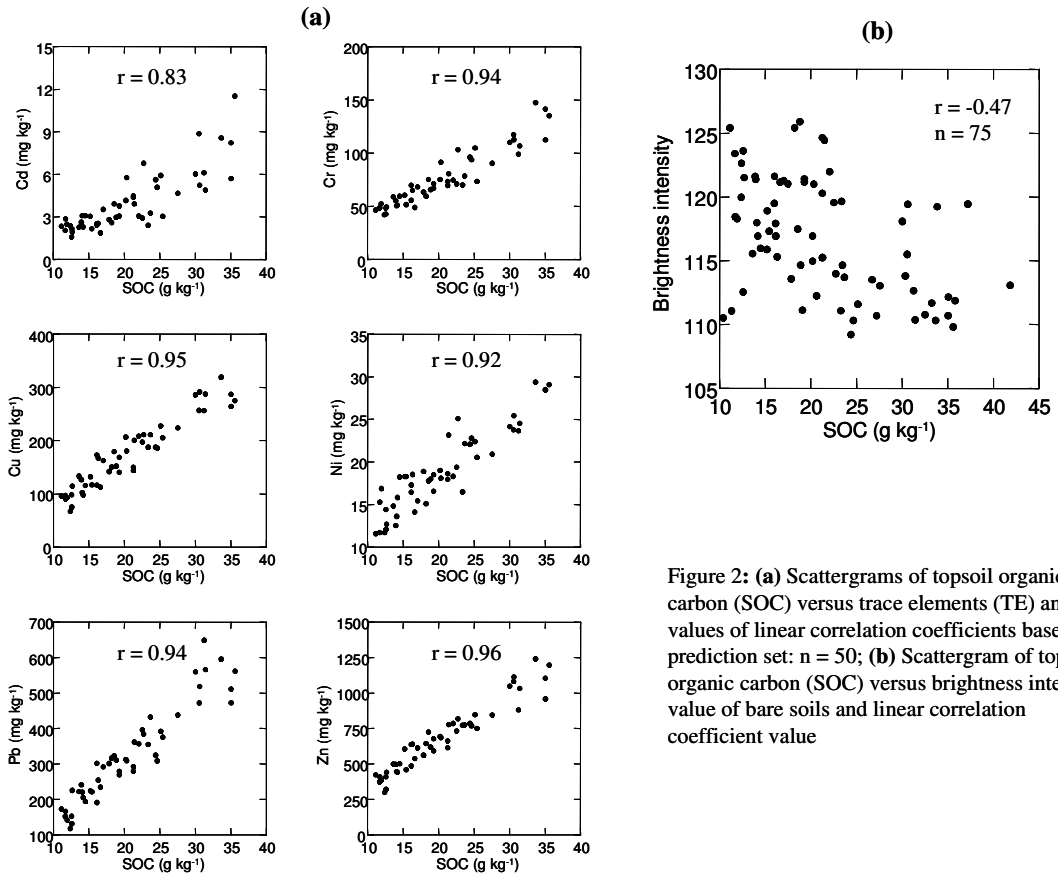


Figure 2: **(a)** Scattergrams of topsoil organic carbon (SOC) versus trace elements (TE) and values of linear correlation coefficients based on prediction set: n = 50; **(b)** Scattergram of topsoil organic carbon (SOC) versus brightness intensity value of bare soils and linear correlation coefficient value

I.4.2. Variography analysis and spatial prediction of TE by ordinary kriging

The spatial autocorrelation (Fig. 3) was quite strong for all TE. To these experimental variograms were fitted nested models (pure nugget plus a spherical model and power model). The coefficients of the fitted functions are given in Table 3. In an attempt to validate the variogram models, the cross validation was used on the original data (prediction set). Every known point was estimated by using a neighborhood around it, but not itself. Having made such calculations, the mean error defined by

$$R = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[z^{*}(\mathbf{x}_i) - z(\mathbf{x}_i)\right], \tag{8}$$

should be close to zero, and the ratio of the mean squared error to the kriging variance

$$S_R^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[\left\{\frac{z^{*}(\mathbf{x}_i) - z(\mathbf{x}_i)}{\sigma_k(\mathbf{x}_i)}\right\}\right]^2, \tag{9}$$

should be close to unity.

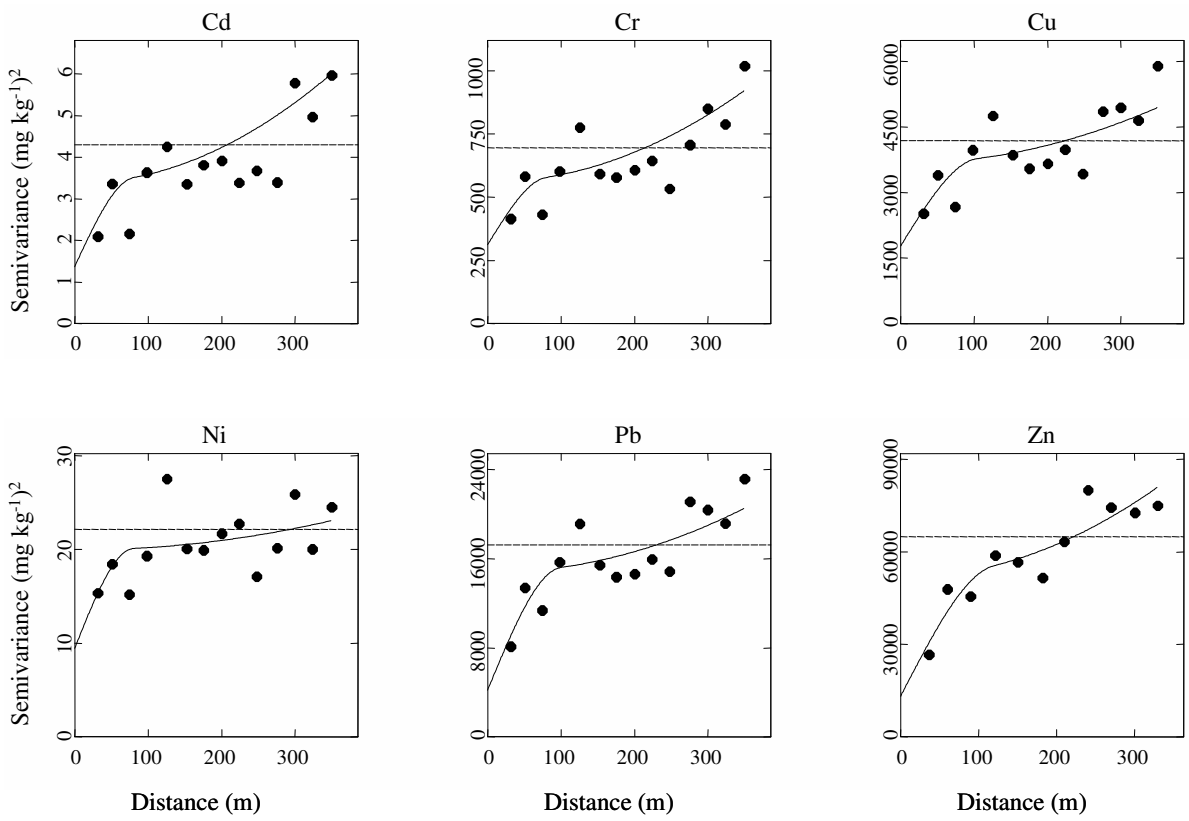


Figure 3: Experimental variograms (dots) and their theoretical models fit (solid lines)

Table 3 : Coefficient of the theoretical variogram functions fitted to the experimental variograms of six TE.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Nugget (mg kg^{-1})^2	1.37	312	1774	9.41	4176	17378
Spherical model						
Range: (m)	80	80	105	80	100	90
Sill: (mg kg^{-1})^2	2	247	1888	10.50	10555	27702
Power model						
Range: (m)	180	135	190	160	160	155
Sill: (mg kg^{-1})^2	0.70	54	379	0.66	1212	3965
Power	2	2	2	2	2	2

Table 4: Cross validation results in moving neighborhood for TE data: statistics based on prediction set (n = 50)

Variables	R	S_R^2
Cd	-0.076	1.152
Cr	-0.547	1.109
Cu	-0.466	0.980
Ni	-0.078	1.034
Pb	0.325	1.020
Zn	-0.521	1.052

R = Mean error; S_R^2 = the ratio of the mean squared error to the kriging variance

The results of the calculations (Table 4) using a moving neighborhood are revealing. They show that mean errors (between -0.547 and 0.325) are close to zero, and the variance ratios (between 0.980 and 1.152) are close to 1. Thus, using the fitted variogram functions and the kriging equation system, TE were estimated (Fig. 4) over the 15 ha study area from only punctual measurements corresponding to each TE, respectively. The smooth variations (Fig. 4) could be attributed to the nugget effect and the smoothing inherent in the estimator. Furthermore, smooth aspects of maps (Fig. 4) are very likely due to the short range of the semivariograms and the low sampling intensity of the prediction set. The resulting maps (Fig. 4) showed globally similar patterns and they reveal that to TE concentrations are higher near to irrigation inlets except for two irrigation inlets at the middle part of the study area and one in the south east part of the maps. Actually, some irrigation inlets are not functional. Finally, spatial distribution of TE concentrations is partly related (results not shown) to flow paths estimated from digital elevation model (DEM) even if slope intensity is very gentle over the study area.

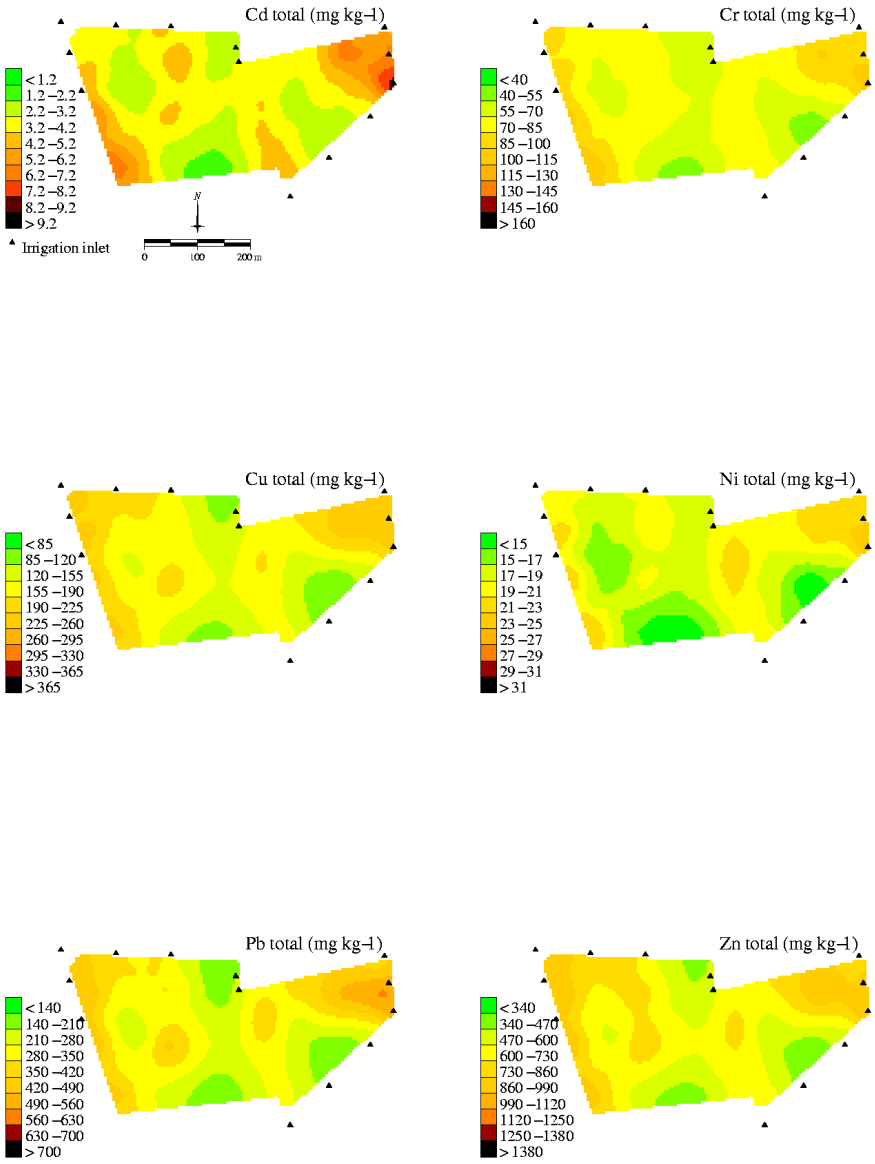


Figure 4: Maps of six elements (TE) estimated by ordinary kriging.

I.4.3. Trace elements (TE) spatial distributions estimated by cokriging

As shown (Fig. 2a) TE are strongly related to SOC and less densely sampled (Fig. 1a) than SOC. Thus, we can use our knowledge of the spatial relations between TE and SOC to estimate the target variables (TE) from data on them plus those of SOC which we regard as auxiliary variable. The linear model of coregionalization was fitted (Fig. 5) to the cross-variograms of SOC with TE. The degree of coregionalization was assessed by the closeness of the cross-variogram to the 'hull of perfect correlation' (Wackernagel, 1995), which comprises the lines of perfect positive and negative correlation. Thus, the lines of the fitted models (Fig. 5) showed positive coregionalizations, as did the correlation coefficients and were closer to the hull (dashed lines in Fig. 5) of perfect correlation, indicating stronger spatial relations between SOC and selected TE. Thus, using the fitted model of coregionalization and the cokriging equation system, trace elements were estimated by cokriging (Fig. 6) using 50 TE measurements and 75 SOC measurements as auxiliary variable. The cokriged TE maps (Fig. 6) showed similar pattern than those resulting from ordinary kriging (Fig. 4) with more detail and less smoothness than the kriged TE maps. Moreover, the cokriging estimation variances (values not shown) are smaller than those of kriging estimates especially at the points where SOC values were known.

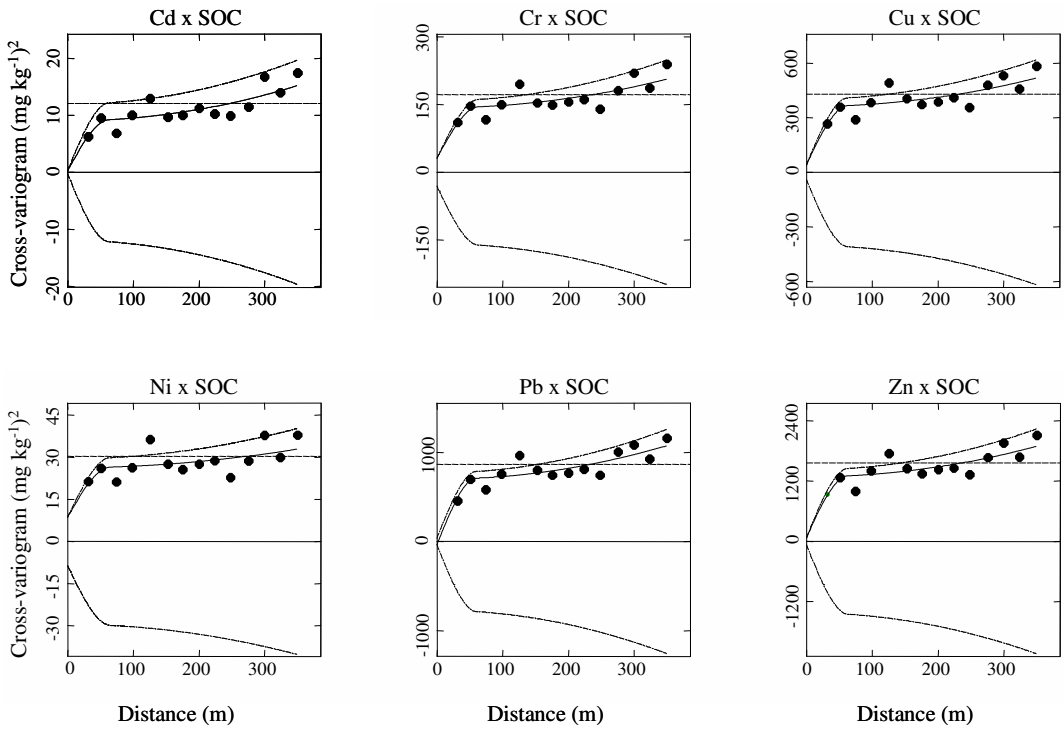
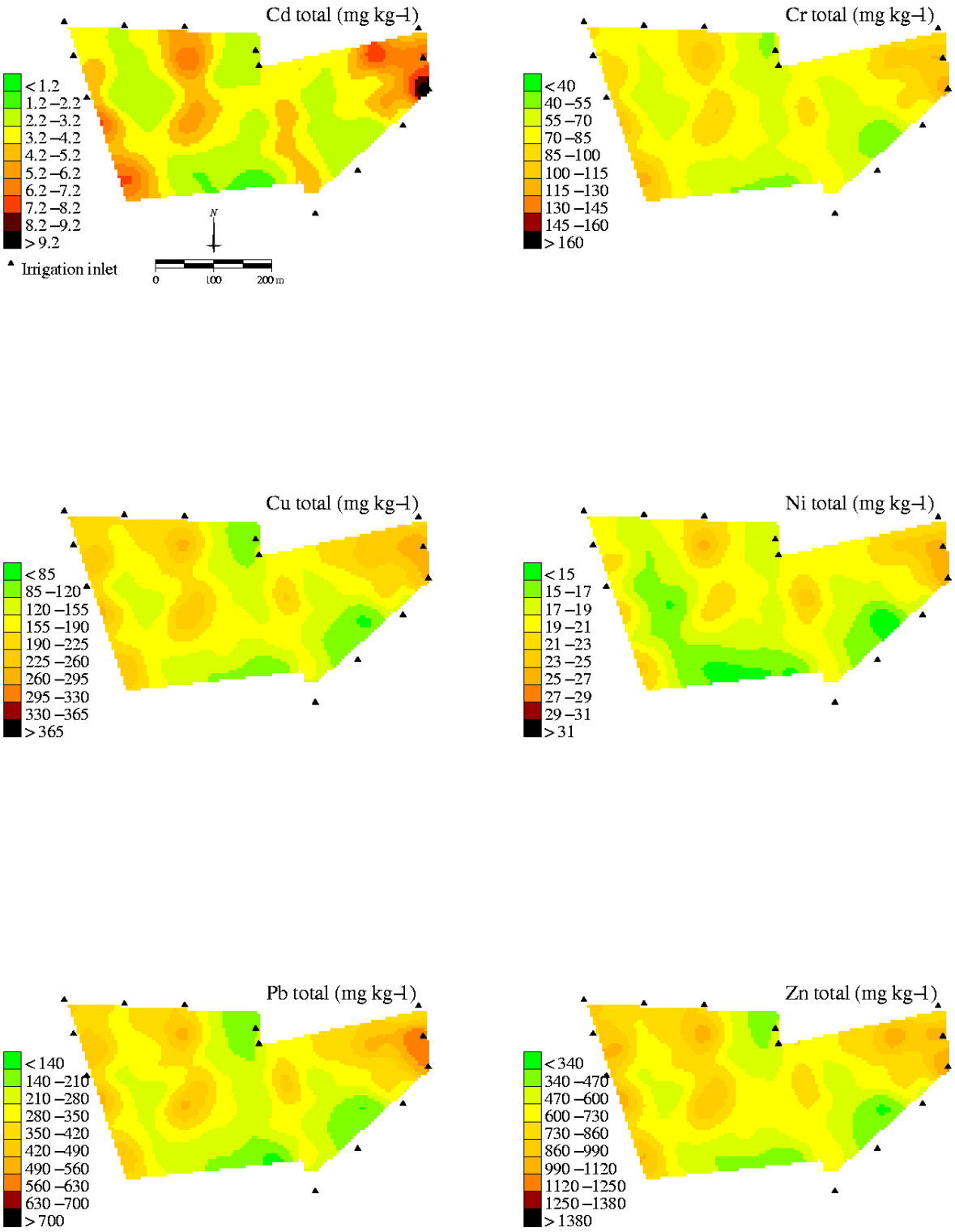


Figure 5: Cross-variograms of TE versus SOC. The experimental values are plotted as points and the solid lines are of the model of coregionalization. The dashed lines in graphs are the hulls of perfect correlation.



<u>Figure 6:</u> Maps of six trace elements (TE) estimated by cokriging using 50 TE measurements and 75 soil organic carbon (SOC) measurements.

I.4.4. Trace elements (TE) mapping by collocated cokriging method

TE concentrations in topsoil horizons are strongly related to SOC (Fig. 2a) on the one hand and the brightness values provided by the visible bands of the aerial photograph bare soils are sufficiently related to SOC contents (Fig. 2b) on the other hand. Thus, the idea was to accurately map SOC over the whole study area using aerial photography of bare soil exhaustively sampled information and punctual measurements of SOC and then the resulting SOC map is integrated in TE estimates by collocated cokriging (CC) method.

To examine: (i) the benefit of collocated cokriging in spatial estimates of TE concentrations and (ii) the usefulness to estimate SOC map accounting for aerial photography bare soil exhaustively sampled information, SOC map used in collocated cokriging of TE was estimated by collocated cokriging accounting for the brightness values provided by the visible bands of the aerial photograph bare soils plus 75 SOC measurements of the prediction set. Obviously, the estimates above require the inference and modeling of variogram relative to the variable considered as the exhaustively sampled information in spatial estimates of SOC. Having made SOC spatial estimates, the SOC map was then used for TE estimates (Fig. 7) by collocated cokriging. A visual comparison as well as quantitative measures through summary statistics between TE maps (Fig. 6 and Fig. 7) showed some discrepancy between them with more detail and less smoothness for TE estimates by CC procedure. Indeed, the extreme TE values are much more reproduced by CC method. Consequently, there is large discrepancy between the dispersion variances of cokriged TE maps compared to the dispersion variances of collocated cokriging TE maps. Nevertheless, the mean values of TE are similar regardless the mapping procedure.

I.4.5. Kriging TE using SOC map as an external drift

Kriging with an external drift (KED) is another way for incorporating exhaustively sampled auxiliary information in estimates of a target variable.

As in the sub-section above, SOC map used as an external drift variable in kriging TE was estimated by kriging with external drift procedure accounting for the brightness values provided by the visible bands of the aerial photograph bare soils plus 75 SOC measurements of the prediction set.

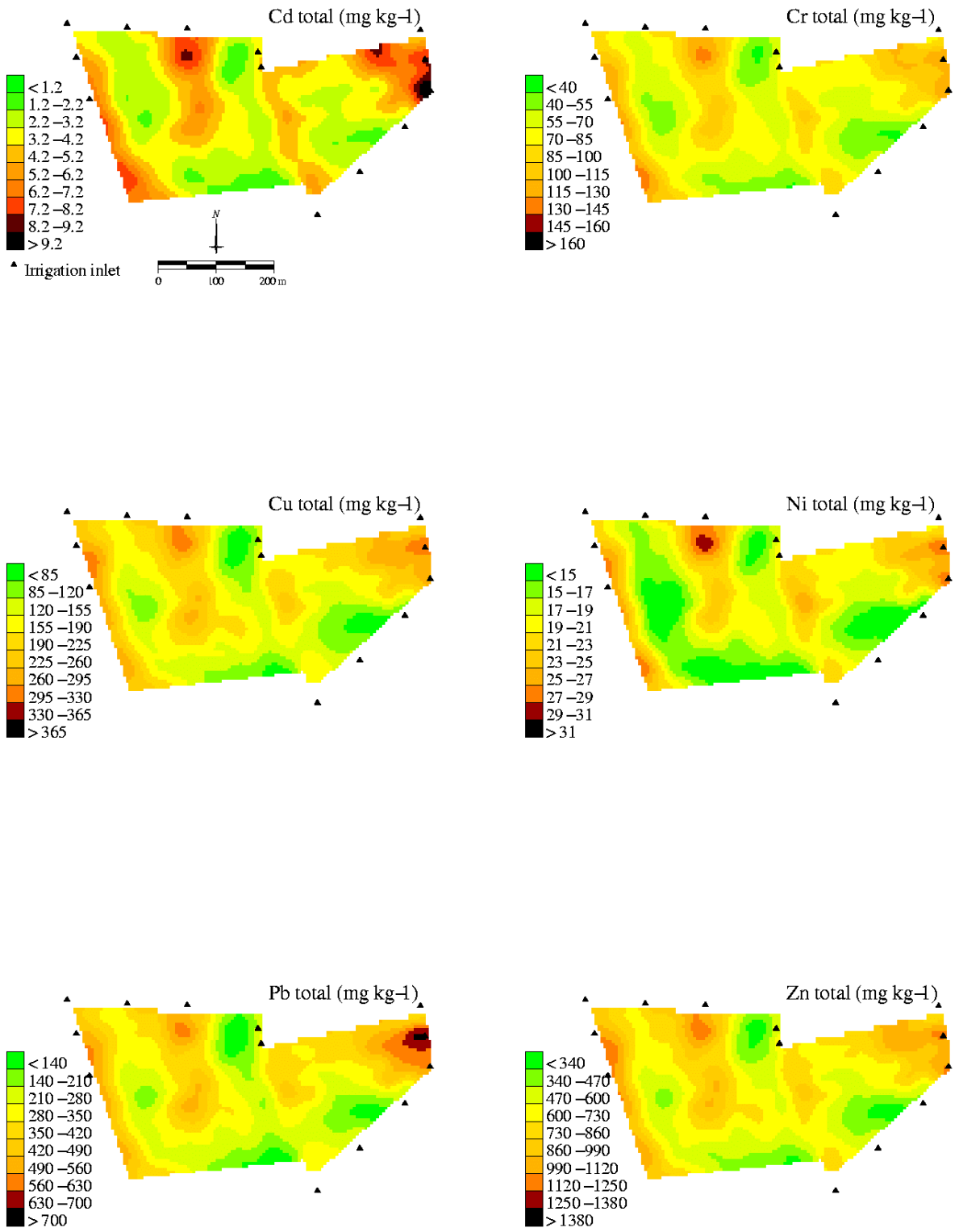


Figure 7: Maps of six trace elements (TE) estimated by collocated cokriging (CC) using 50 TE measurements and soil organic carbon (SOC) map estimated by CC using 75 SOC measurements and an aerial photograph.

The structural analysis, for the TE data using SOC map as an external drift, was performed in two steps: (i) determination of the degree of the drift, and (ii) inference of the optimal generalized covariance compatible with the degree of the drift.

The determination of the degree of the drift was performed in moving neighborhood. The principle in this drift identification phase consists in selecting data points as targets, fitting polynomials for several order assumptions and deriving the least squares errors for each assumption. The optimal drift assumption is the one, which produces, on average, the smallest error variance. However, the drawback of this method is its lack of robustness against possible outliers. As a matter of fact, an outlier will produce large variances whatever the degree of the polynomial and will reduce the discrepancy between results. Thus, a more efficient criterion, for each target point, is to rank the least squared errors for the various polynomial orders. The first rank is assigned to the order producing the smallest error, the second rank to the second smallest one and so on. These ranks are finally averaged on the different target points and the smallest averaged rank corresponds to the optimal degree of the drift. Thus, the drift identification step (Table 5) reveals functions corresponding to the universality condition, linear drift and the condition of the external drift (F_1) for all selected TE except for Cd and Ni where the drift identification step reveals functions corresponding to the universality condition and the condition of the external drift induced by the external drift. F_1 is the constraints induced by the external drift variable, namely SOC.

Table 5: Drift identification step for TE data using SOC as an external drift

TE	*Drift trial*	*Mean rank*	*Mean of error*	Variance of error
Cd	1, F_1	0.50	-0.013	1.50
	1, X Y, F_1	0.50	-0.019	1.55
Cr	1, X Y, F_1	0.40	-0.071	94.45
	1, F_1	0.60	-0.067	126.57
Cu	1, X Y, F_1	0.44	0.221	507.15
	1, F_1	0.56	0.060	626.12
Ni	1, F_1	0.38	-0.001	4.36
	1, X Y, F_1	0.62	0.012	4.68
Pb	1, X Y, F_1	0.46	0.410	2587
	1, F_1	0.54	-0.062	2458
Zn	1, X Y, F_1	0.46	0.540	6335
	1, F_1	0.54	0.040	7805

The inference of the optimal generalized covariance was performed in moving neighbourhood. The procedure consists in finding the optimal generalized covariance, knowing the degree of the drift. The first task is to calculate the weights that must be attached to each point of the measure in order to constitute an authorized

linear combination of order k. The order k of the random function is known as it comes from the inference performed in the previous step (drift identification step). All the possible combinations were tested and the ones, which lead to non-authorized generalized covariances, are dropped. In order to select the optimal covariance, a cross validation test is performed and the model, which leads to the standardized error closest to 1, is finally retained.

Thus, the optimal covariance functions of TE are summarized in (Table 6). The cross validation (results not shown), performed on the original data, confirms the validity of the covariance models selected. Having determined the degree of the drift and the optimal covariance functions, TE variables were kriged (Fig. 8) using SOC map as an external drift.

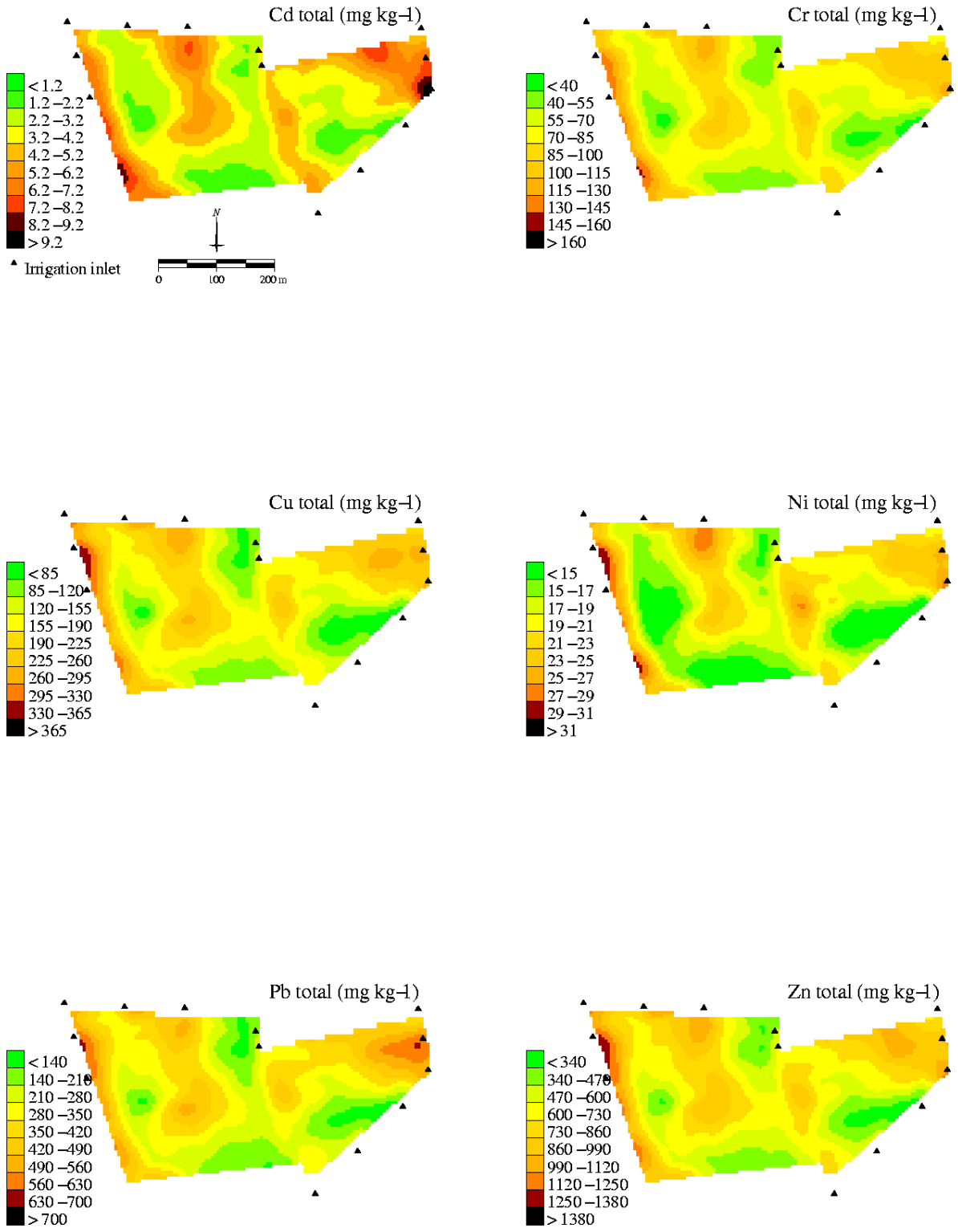
Table 6: Inference of the optimal generalized covariance to TE data using SOC as an external drift

TE	*Score*	*Order 1 generalized covariance*	*Spline generalized covariance*	*Order 3 generalized covariance*
Cd	1.448	2.48	0	0
Cr	1.284	148.66	0	0
Cu	1.213	763.85	0	0
Ni	1.271	4.01	0	0
Pb	1.302	4027.80	0	0
Zn	1.192	9225.40	0	0

The differences between maps for each TE, according to the mapping procedure, are obviously owing to the sampling density of background information used in TE target variables estimates and the algorithm type used. Thus, the comparisons of the predictions against actual observations that had not been used in obtaining the predictions were performed to assess the performances of each TE mapping procedure.

I.4.6. Validation results

Table 7 shows the *RMSE*, |*ME*|, *ME* and r of measured versus predicted TE at each of the 37 validation sites. *ME* values revealed that the less biased predictions were obtained by CC-SOC75P and KED-SOC75P procedures except for Ni where COK-TE50SOC75 appeared to be the less biased mapping procedure. *ME* values (Table 7) revealed also that CC-SOC75P could provide higher biased (Cd and Cr). However, *ME* values should be taken with caution because the negative and positive biases tend to cancel each other. Nevertheless, |*ME*| criterion values globally confirmed that KED-SOC75P and CC-SOC75P appeared to be the less two biased predictions methods.



<u>Figure 8:</u> Maps of six trace elements (TE) estimated by kriging with external drift (KED) using 50 TE measurements and soil organic carbon (SOC) map estimated by KED using 75 SOC measurements and an aerial photograph

Table 7: Mean prediction error (ME), mean absolute prediction error (|ME|), root mean square error (RMSE) and linear correlation coefficient (r) of measured versus predicted TE at each of the validation sites.

	OK50	COK-TE50SOC75	CC-SOC75P	KED-SOC75P
Cd				
r	0.60	0.71	0.73	0.79
ME	0.10	-0.09	-0.21	-0.01
|*ME*|	1.34	1.14	1.09	0.95
RMSE	1.82	1.61	1.52	1.46
Cr				
r	0.49	0.67	0.75	0.80
ME	1.95	-1.55	-2.59	0.07
|*ME*|	18.32	15.01	13.09	12.03
RMSE	23.13	20.08	17.33	16.10
Cu				
r	0.67	0.75	0.85	0.86
ME	13.84	5.16	1.06	7.29
|*ME*|	44.90	37.13	29.73	29.92
RMSE	58.50	50.54	39.75	40.02
Ni				
r	0.61	0.72	0.79	0.82
ME	3.13	-0.02	-0.19	0.24
|*ME*|	3.13	2.61	2.15	1.98
RMSE	4.05	3.53	2.94	2.77
Pb				
r	0.68	0.72	0.75	0.80
ME	41.66	26.03	15.49	28.91
|*ME*|	91.09	83.65	78.56	75.15
RMSE	122.19	111.04	101.68	98.76
Zn				
r	0.66	0.76	0.84	0.85
ME	42.47	12.17	-0.94	22.83
|*ME*|	152.07	121.82	103.57	106.09
RMSE	204.81	174.18	143.42	146.81

OK50 = prediction of TE by OK using 50 TE measurements of the prediction set.
COK-TE50SOC75 = prediction of TE by cokriging (COK) using 50 TE and 75 SOC measurements.
CC-SOC75P = prediction of TE by collocated cokriging (CC) using 50 TE measurements of the prediction set and SOC map predicted by CC from 75 SOC measurements and brightness values of aerial photo.
KED-SOC75P = prediction of TE by kriging with external drift (KED) using 50 TE measurements of the prediction set and SOC map predicted by KED from 75 SOC measurements and brightness values of aerial photo.

In terms of accuracy, *RMSE* values (Table 7) showed that the more accurate predictions were those obtained by kriging with an external drift (KED) accounting for SOC map predicted by KED from 75 SOC measurements and brightness values of the aerial photo followed closely by CC-SOC75P procedure. However, an inverse situation was observed for Cu and Zn where CC-SOC75P appeared to be slightly more accurate than KED-SOC75P.

In regard to the relative improvement (*RI*) in estimation accuracy between the methods of prediction, the results (Table 8) based on the reference method KED-SOC75P, revealed that the accuracy of the reference method (KED-SOC75P) was quite superior to OK50 and to a less degree to COK-TE50SOC75 method. Indeed the *RI* of accuracy between the reference method and COK-TE50SOC75 ranged between 10 and 19 % (column 3 in Table 8) for Cd, Pb and Zn and less

than 30 % for the other selected TE. Finally, the *RI* of accuracy (column 4 in Table 8) of the reference method (KED-SOC75P) and CC-SOC75P method was slight and could be considered as not significant.

	OK50	COK-TE50SOC75	CC-SOC75P
Cd	-24.66	-10.27	-4.11
Cr	-43.66	-24.72	-7.64
Cu	-46.18	-26.29	0.67
Ni	-46.21	-27.44	-6.14
Pb	-23.72	-12.43	-2.96
Zn	-39.51	-18.64	2.31

Table 8: The relative improvement (RI %) in estimation accuracy between prediction methods: values based on the reference method KED-SOC75P

Accordingly, the benefit of accounting for SOC map, predicted from SOC punctual measurements plus the exhaustively sampled information provided by the aerial photography bare soils was confirmed once again regardless the considered TE and the kriging method used namely collocated cokriging or kriging with external drift.

The histograms of residuals resulting from each prediction method (Figs. 9a to 9c) confirmed once for all that KED-SOC75P and at less degree CC-SOC75P performed well the TE estimates. Those two kriging procedures seem to be equivalent in our study. Indeed, they showed similar and smaller residual dispersion ranges compared to the ones resulting from OK50 and COK-TE50SOC75 procedures regardless of the selected TE. Moreover, KED-SOC75P and CC-SOC75P showed closely similar correlation coefficient between true and predicted values at each of the validation site.

However, it is important to bear in mind that our validation results and conclusions could drastically change depending on the data used for prediction and validation. In other words, we are aware that additional investigations are needed to support our conclusions by analyzing for example if the ranking of techniques used in this study might have been different if: (i) the data had been split differently, and (ii) the incorporation and propagation of the uncertainties have been performed throughout the study.

I.4.7. Sensitivity of KED and CC methods to the sampling density of the target variables (TE)

To examine the effect of sampling density of the target variables (TE) on the performance of the more accurate methods determined above, namely KED-SOC75P and CC-SOC75P, two subsets of 25 and 33

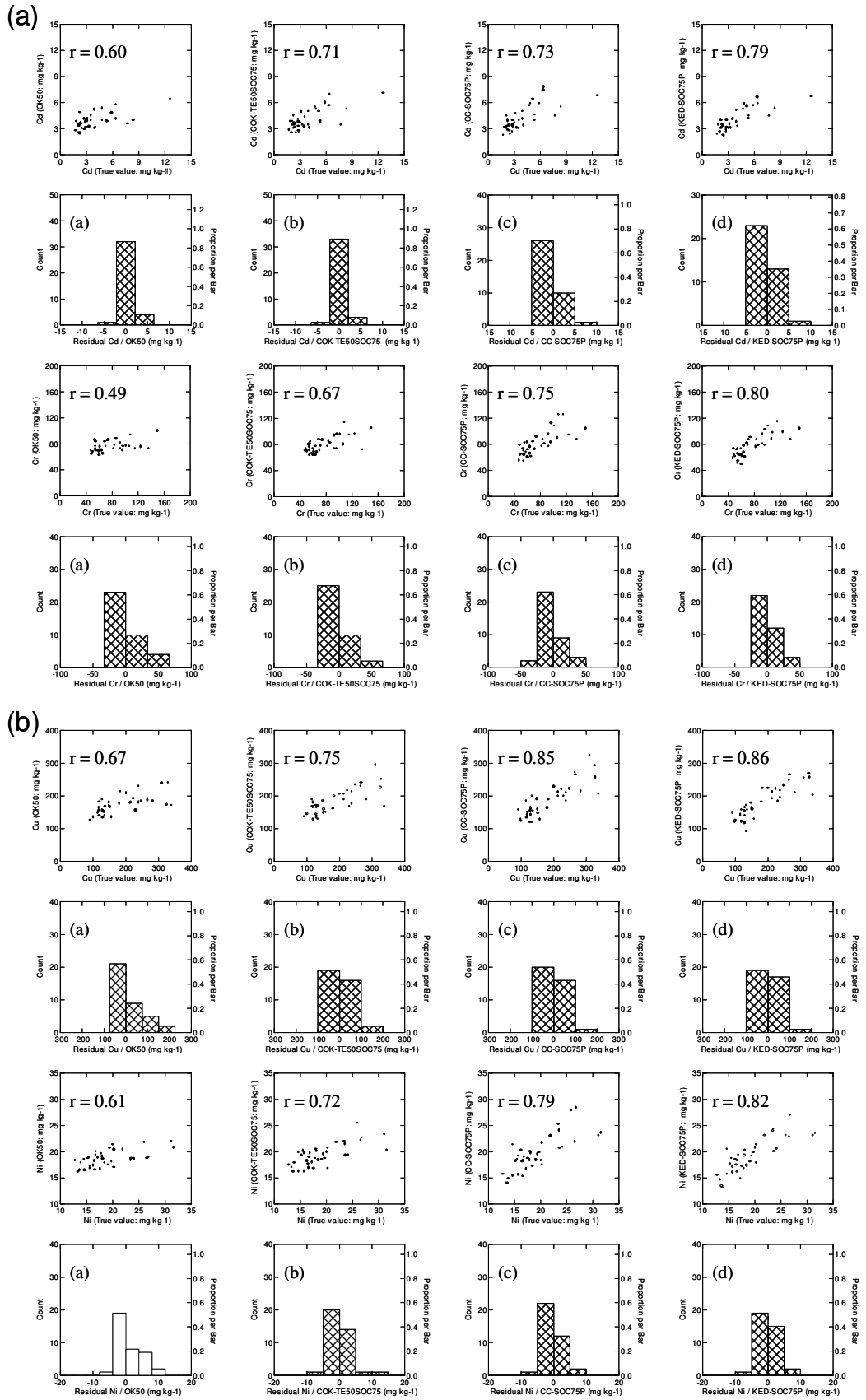
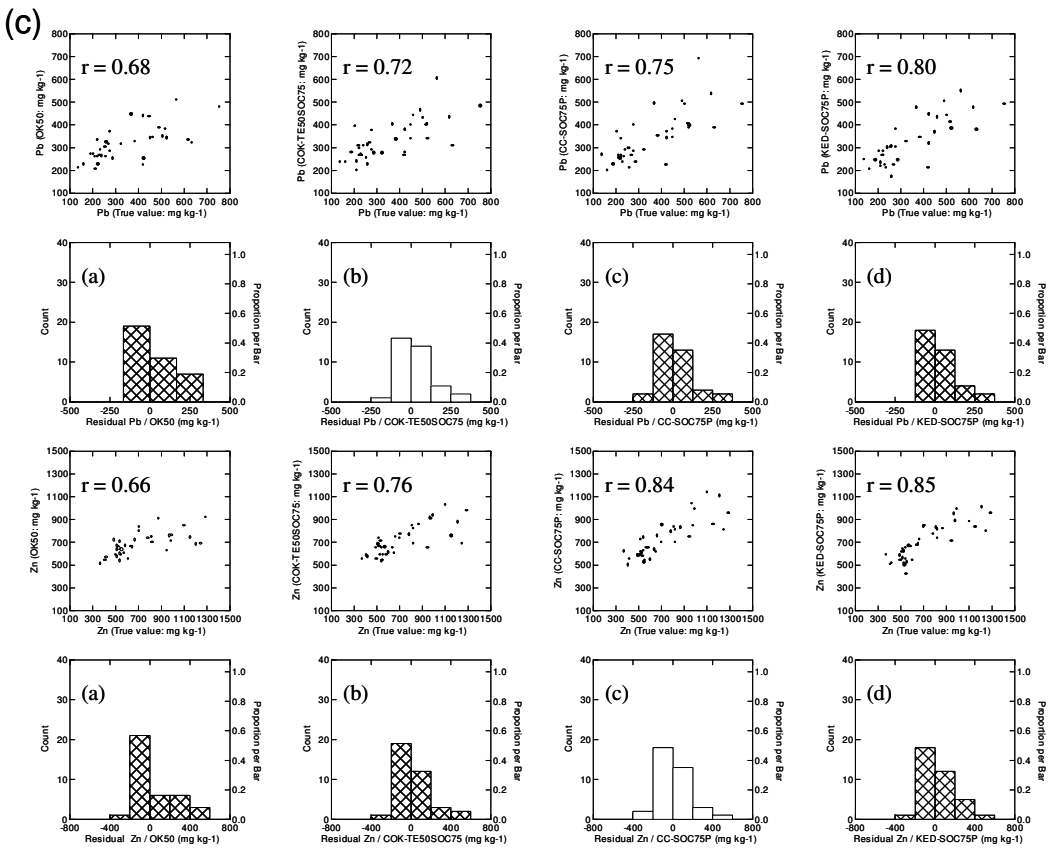


Figure 9: ***(a)*** *Scattergrams of Cd and Cr (True versus predicted values) and histograms of residuals resulting from (a) OK50, (b) COK-TE50SOC75, (c) CC-SOC75P, (d) KED-SOC75P.* ***(b)*** *Scattergrams of Cu and Ni (True versus predicted values) and histograms of residuals resulting from (a) OK50, (b) COK-TE50SOC75, (c) CC-SOC75P, (d) KED-SOC75P.*



*<u>Figure 9</u> **(c)**: Scattergrams of Pb and Zn (True versus predicted values) and histograms of residuals resulting from (a) OK50, (b) COK-TE50SOC75, (c) CC-SOC75P, (d) KED-SOC75P.*

observation sites of TE were randomly selected ten times, respectively, from the 50 sites of the prediction set. For each subset, predictions of TE contents were performed over the study area by KED-SOC75P and CC-SOC75P, respectively.

The validation set was used to assess the performances of KED-SOC75P and CC-SOC75P according to sample size of the target variable. Table 9 summarizes values of *RMSE* for the two sampling schemes and for each TE as well as *RMSE* values (Table 9, columns 2 and 5) when the whole samples of the prediction set were considered.

As expected, the results suggested that the accuracy of estimates were better when considering all samples of the prediction set. However, the *RI* of accuracy was reduced by less than 15 % if the original sampling density was reduced by a third. This is true for all select TE regardless the mapping procedure considered. Consequently, the cost required for 17 additional samples should be compared to the relative improvement of accuracy estimates and the overall measurement errors. Finally, results (Table 9, columns 4 and 7) showed that the TE estimates by KED-SOC75P and CC-SOC75P approaches using only half of prediction set

Sample size of the target variable and mapping procedure						
RMSE						
	KED50	KED33	KED25	CC50	CC33	CC25
Cd	1.46	1.60	1.66	1.52	1.73	1.81
Cr	16.10	16.71	17.17	17.33	18.06	18.34
Cu	40.02	42.07	43.60	39.75	41.12	41.42
Ni	2.77	2.83	2.87	2.94	3.03	3.03
Pb	98.76	102.39	105.43	101.68	102.54	103.34
Zn	146.81	152.94	157.27	143.42	150.05	151.31

Table 9: Root mean square error (RMSE) for estimated TE by KED-SOC75P and CC-SOC75P approaches using two different sampling densities of the target variable

samples were much more accurate than the estimates performed by OK50, COK-TE50SOC75 approaches that use the whole samples of the prediction set (*cf. RMSE values in Table 7*).

I.5. Conclusion

Interpolations of the target variables (topsoil Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) were improved effectively by using much more numerous topsoil carbon (SOC) samples than TE samples and exhaustively sampled information provided by the brightness values of an aerial photography taken over the whole study region. Indeed, the results suggested that the trace elements (TE) estimates from 50 TE measurements accounting for SOC map predicted from 75 SOC measurements and an aerial photography of the study area bare soils were the more accurate predictions regardless the mapping procedure considered, namely KED or CC. Results have shown also that the reduction by a third of the target variables original sample size reduced the relative improvement of accuracy by less than 15 %. In addition, results revealed that the TE estimates by KED-SOC75P and CC-SOC75P approaches using TE sampling density reduced by half were much more accurate than the TE estimates performed by ordinary kriging (OK50) and cokriging (COK-TE50SOC75) approaches that use the whole samples of the prediction set. Consequently, the approach tested over restricted area (15 ha) could be applied to the whole plain of Pierrelaye-Bessancourt (1500 ha) using few TE samples in addition of much more numerous easy and cheaper to measure SOC plus an aerial photography bare soils of the plain in order to better estimate TE.

The results of this paper are specific for wastewater contamination sites which frequently occur around urbanized areas and big cities through the world. In this sense, the results of our study represent important contribution for soil sampling strategies and study cost limitation of contaminated area. Indeed, SOC predicted

from easy to obtain information such as aerial photograph may be used to infer variation in TE in soil reducing thus soil sampling and analysis costs. Of course, the cost versus benefit balance still needs to be explored explicitly as well as incorporating spatial uncertainties about the exhaustively sampled information used in kriging with external drift and collocated cokriging of the target variable.

II. Recherche des facteurs responsables de la structure observée :

Dans l'îlot étudié, on distingue plusieurs zones. Une première zone très polluée, située dans la partie est de l'îlot, se trouve juste en face de 3 bouches d'irrigation (zone A, figure 10). La teneur en métaux décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne des bouches d'irrigation (bouches B8, B9 et B10, figure 10). La langue de pollution suit approximativement les lignes de niveau, ce qui laisse penser que pour cette zone, l'étalement de la pollution est principalement lié à l'écoulement de l'eau polluée en surface, et du labour (qui se pratique dans selon l'axe nord-est/sud-ouest dans cette partie de l'îlot),

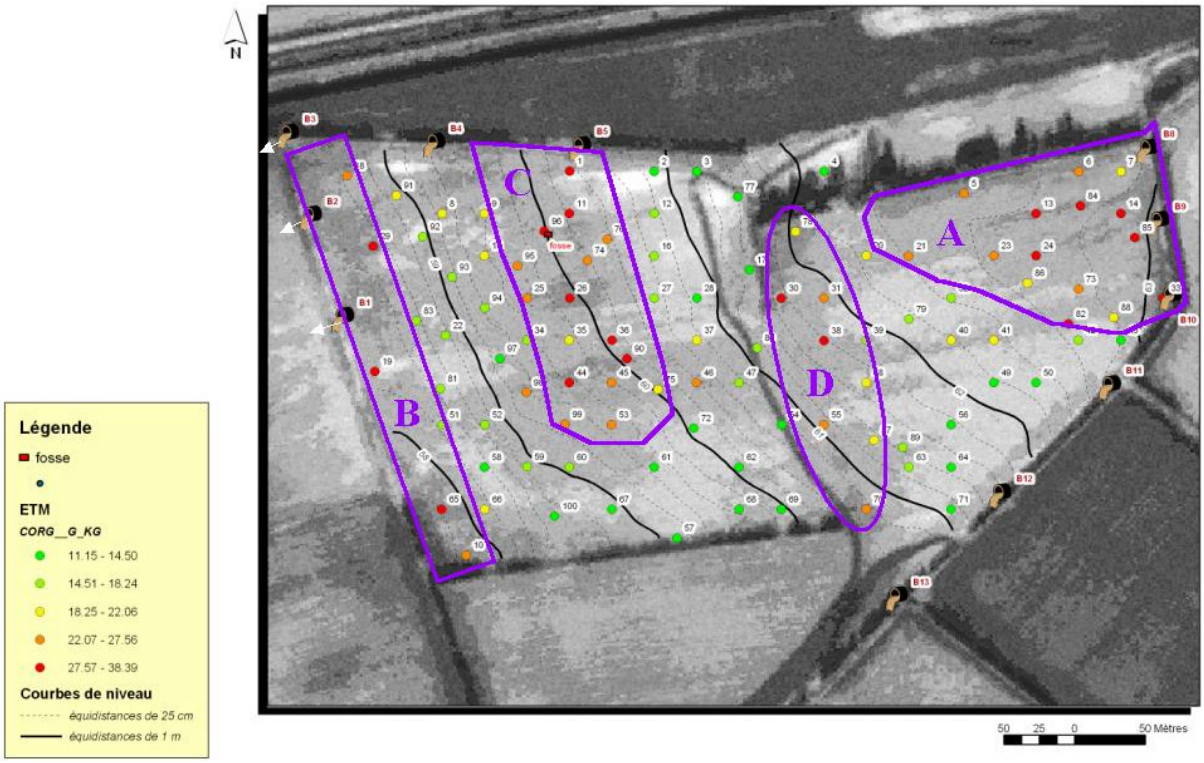


Figure 10 : Zones de contamination forte (représentée par la teneur en carbone organique) au sein de l'îlot d'irrigation, et topographie.

Dans la partie sud-ouest de l'îlot (zone B), on a une zone de sol fortement polluée qui longe le bord de parcelle. Les sondages effectués dans cette zone montrent que l'horizon de labour y est particulièrement épais

(jusqu'à 60cm dans la partie la plus au sud). Cette langue polluée s'expliquerait donc par l'accumulation en bas de pente du flux d'eau polluée et de particules de sol polluées érodées un peu plus haut dans la parcelle. Notons que l'érosion doit être accentuée par le labour, orienté est-ouest dans cette partie de l'îlot.

Dans la partie nord, on observe une langue de pollution qui descend vers le sud à peu près jusqu'au milieu de la parcelle (zone C). Plusieurs scénarii peuvent expliquer cette zone fortement polluée :

- les courbes de niveau montrent que l'eau ne peut s'écouler naturellement depuis la bouche B5 vers la partie sud de la parcelle (figure 10), il faut donc que l'agriculteur repartisse « artificiellement » l'eau pour que toute la zone soit irriguée. Pour cela, soit il installe un boudin, soit il creuse une rigole. Le panache de pollution pourrait donc correspondre à l'emplacement d'un de ces boudins ou d'une ancienne rigole.

- la zone de pollution pourrait correspondre à l'accumulation de la pollution sur une zone de replat → explication purement topographique

- enfin, il se pourrait que le panache observé soit le résultat de l'accumulation de la pollution en bas d'une ancienne parcelle (Figure 11), avec un déplacement récent du « panache » vers l'ouest du fait du labour → explication topographique et historique. Ce mécanisme pourrait expliquer la présence d'une langue de pollution un peu plus à l'est (Figure 10, zone D), au niveau d'une limite d'ancienne parcelle (Figure 11). Dans le cas de la zone D, on n'observe pas de déplacement du panache vers l'ouest, mais cela pourrait s'expliquer par le fait que l'agriculteur cultive séparément la partie ouest et la partie est de l'îlot.

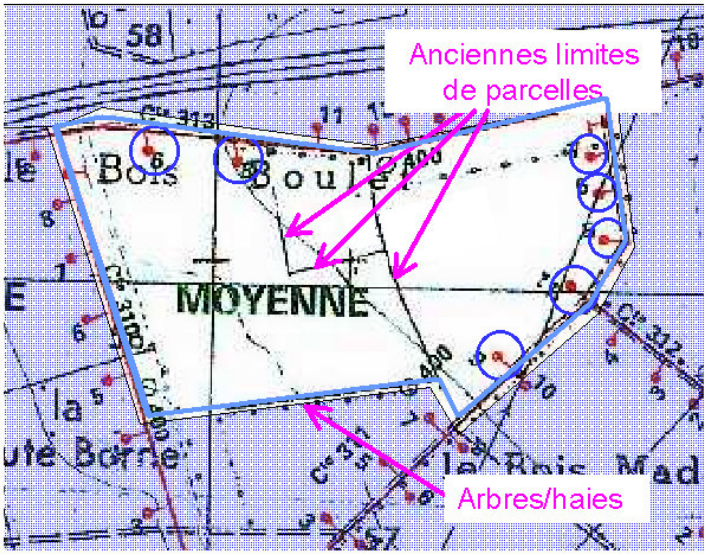


Figure 11 : Limites (connues) de l'ancien parcellaire au sein de l'îlot étudié

Enfin, malgré la présence de deux bouches d'irrigation dans la partie sud-est de l'îlot (Figure 10, bouches B11, B12), la zone n'est que faiblement contaminée. Il est possible que ces bouches n'aient que peu servi, avec un impact limité sur la pollution de la parcelle. Aujourd'hui, ces 2 bouches sont totalement désaffectées.

On peut donc retenir comme facteurs principaux de variation de la pollution dans l'horizon de surface :

- la distance à la bouche d'irrigation (contamination plus forte à proximité de la bouche)
- la topographie (accumulation de la pollution en bas de pente et dans les zones de replat, du fait des flux d'eau et de l'érosion)
- l'historique (non-utilisation de certaines bouches, mise en place de systèmes pour répartir le flux au sein de l'îlot, limites de l'ancien parcellaire)

III. Conclusion

Les teneurs en ETM de l'horizon de surface varient du simple au quadruple au sein de l'îlot d'irrigation étudié, principalement en fonction de la topographie et de l'historique du site. En effet, la pollution est plus forte près des bouches d'irrigation et dans les zones de replat, et certaines bouches semblent ne pas avoir été utilisées (ou tout du moins pas à une époque à laquelle les eaux étaient très chargées en ETM). Toutes les teneurs en ETM sont fortement corrélées entre elles et à la teneur en carbone organique, qui est, pour cet horizon, un bon indicateur de la contamination.

Chapitre 3 : Distribution des ETM en profondeur

Dans le chapitre précédent, nous nous étions intéressés à la distribution spatiale des ETM dans l'horizon de surface, dans ce chapitre nous traiterons de la distribution des ETM dans les horizons inférieurs. L'étude a été menée à plusieurs échelles.

Tout d'abord, à l'échelle des constituants, de manière à identifier les phases impliquées dans la rétention des métaux exogènes dans chaque horizon d'un profil de sol. C'est l'objet du premier article présenté dans ce chapitre (soumis à la revue Environmental Pollution) et présenté ici en version française sous le titre « Devenir à long terme des métaux exogènes dans un luvisol sableux soumis à une irrigation massive par des eaux usées brutes ». Ensuite, à l'échelle du profil de sol, de manière à estimer les flux d'éléments ayant été redistribués le long du profil ou exportés hors de celui-ci. C'est l'objet du deuxième article, intitulé « Reconstitution de cent années d'irrigation massive par des eaux usées brutes et migration des éléments traces métalliques dans un luvisol sableux » qui a été accepté pour publication dans les Comptes Rendus Géosciences. Enfin, la migration des ETM est replacée dans un cadre plus large, à l'échelle de transects parcellaires, de manière à étudier l'influence des flux d'eau et de la variabilité de la contamination en surface sur le départ et la redistribution des ETM en profondeur. C'est l'objet du troisième article de ce chapitre, intitulé « Déterminisme de la distribution tridimensionnelle du zinc dans un sol sableux suite à cent d'ans d'épandage d'eaux usées brutes » qui a été soumis à Science of the Total Environment.

I. Etude à l'échelle des constituants : devenir à long terme des métaux exogènes dans un Luvisol sableux soumis à une irrigation massive par des eaux usées brutes

C. DÈRE [a,b], I. LAMY [a], S. CORNU [b]

[a] *Unité de Science du Sol, Inra Versailles, RD10, 78026 Versailles Cedex, France*

[b] *Unité de Science du Sol, Inra Orléans, av. de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet Cedex, France*

I.1. Résumé

Des eaux usées brutes ont été massivement épandues sur des Luvisols sableux de la région parisienne de 1899 à 2002. Il en a résulté une importante pollution des sols par Zn, Cu, Pb et Cr. Afin d'identifier les phases du sol impliquées dans la rétention de ces métaux, des extractions séquentielles ont été réalisées sur un solum

irrigué par des eaux usées brutes et sur un solum témoin. Les parts endogènes et exogènes des ETM dans le sol contaminé ont été discriminées en utilisant les corrélations existant entre éléments traces métalliques (ETM) et éléments majeurs, corrélations établies à partir de sols non pollués géographiquement proches. Il apparaît que dans le sol contaminé, il n'y a pas de plomb ni de chrome exogène sous l'horizon de surface, tandis que l'on trouve du zinc et du cuivre exogènes jusqu'à la base du solum. Les métaux endogènes se trouvent principalement dans la fraction résiduelle, alors que les métaux exogènes paraissent associés à la matière organique dans l'horizon de surface du sol contaminé, et que le zinc exogène semble s'être refixé sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse dans les horizons sous-jacents.

I.2. Introduction

L'épandage d'eaux usées brutes en agriculture permet d'irriguer les cultures, d'épurer l'eau et de recycler des élément nutritifs, le tout de manière économique. A la fin du 19ème, cette méthode avait souvent été mise en place autour des grandes villes pour éliminer les quantités croissantes d'eaux usées liées à l'urbanisation (Streck et Richter, 1997a; Filip *et al.*, 1999; Vedry *et al.*, 2001). Avec la construction des usines de traitement d'eaux usées, ce procédé est/a été progressivement abandonné. Toutefois, il est encore utilisé dans les zones arides (dans lesquelles l'usage de l'eau doit être optimisé) et dans les régions où les moyens d'épuration sont insuffisants comparé aux volumes à traiter (Assadian *et al.*, 1999; Jiries *et al.*, 2002; Yadav *et al.*, 2002). En fonction de la qualité et de la quantité d'eau épandue, cette pratique peut mener à l'accumulation d'éléments traces métalliques (ETM) dans les sols. Une fois amenés au sol, la mobilité de ces ETM est contrôlée par la forme (i.e. spéciation) sous laquelle ils se trouvent : échangeables, adsorbés, complexés à la surface des constituants du sol, ou co-précipités (Kabata-Pendias, 1993; Mc Bride, 1994). Cette spéciation dépend de la forme sous laquelle ils ont été amenés (Bataillard *et al.*, 2003), de la nature et des proportions des constituants du sol (matière organique, oxy-hydroxydes, argiles) (Sager, 1992; Ledin *et al.*, 1996), et des conditions du milieu (pH, Eh) (Alloway, 1995; Impellitteri *et al.*, 2001). Cette spéciation évolue au cours du temps. Pour prévoir la mobilité à long terme de ces éléments dans l'environnement, il est nécessaire de déterminer si cette évolution se fait vers des formes de plus en plus stables ou au contraire vers des formes de plus en plus mobiles. C'est ce que l'on nomme l'hypothèse du plateau, ou, au contraire, du *'time-bomb'* (Chang *et al.*, 1997; Mc Grath *et al.*, 2000). Peu d'études ont été menées sur la spéciation à long terme des ETM dans les sols pollués par des eaux usées brutes (Flores *et al.*, 1997; Ahumada *et al.*, 1999) et encore moins sur les ETM effectivement apportés en

comparaison de ceux appartenant au fond pédogéochimique propre à chaque sol (Schalscha *et al.*, 1980; Flores *et al.*, 1997; Ahumada *et al.*, 1999; Schalscha *et al.*, 1999). Il est donc nécessaire d'acquérir des données supplémentaires sur ce problème. Dans ce cadre, l'étude des sites pollués de longue date fournit un recul intéressant aux pays qui utilisent encore cette technique.

L'objectif de cette étude est de déterminer les phases impliquées dans la rétention à long terme des ETM amenés par des eaux usées brutes. Pour cela, nous nous sommes implantés dans la plaine de Pierrelaye, au nord-ouest de Paris (France). Ce site a été massivement irrigué par des eaux usées brutes de 1899 à 2002, avec pour résultat une contamination importante des sols par les ETM (Bourennane *et al.*, 2006). Nous y avons échantillonné deux solums appartenant à la même série pédologique, l'un ayant reçu des eaux brutes, l'autre non. La discrimination des parts endogène et exogène des ETM dans le sol contaminé a été faite en utilisant la méthode proposée par Baize et Sterckeman (2001). Pour les deux profils, les constituants du sol ont été identifiés et quantifiés, puis la spéciation du zinc, du cuivre, du plomb et du chrome a été déterminée via des extractions séquentielles. La spéciation des ETM exogènes, obtenue après soustraction du fond pédo-géochimique naturel, est ensuite discutée en fonction des constituants du sol identifiés.

I.3. Matériel et méthodes

I.3.1. Les sols

Les sols étudiés sont des Luvisols sableux (FAO, 1998), développés dans une formation sablo-calcaire remaniée issue du calcaire de Saint-Ouen, des sables de Beauchamp et du calcaire du Lutétien. Le sol témoin est situé en dehors de la zone d'épandage, à environ 800m du sol contaminé. Les caractéristiques physico-chimiques des deux solums sont résumées tableau 1. La nature des minéraux phylliteux a été déterminée par diffraction des rayons X sur la fraction <2µm isolée par centrifugation, après destruction de la matière organique (MO) et saturation calcium (Robert et Tessier, 1974). Les spectres ont été déconvolués par le logiciel DECOMPXR, de manière à estimer les proportions des différents minéraux phylliteux présents (Lanson, 1997; Pernes-Debuyser *et al.*, 2003). Les horizons sont de texture sableuse, et l'analyse thermique différentielle et termo-gravimétrique (ATD-ATG) indique qu'ils sont composés principalement de quartz.

Tableau 1 : Caractéristiques pédologiques des sols étudiés.

		Granulométrie (µm)														
		0-2	2-50	50-2000	CEC	C_{org}	Fe_M*	$CaCO_3$	pH	Nature de la fraction 0-2µm†						ATD-ATG
			$g.kg^{-1}$		$cmol^+.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$mg.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$		Smectite	IS‡	Illite	Mica	Kaolinite	Chlorite	
Sol contaminé	Ap	85	134	781	12	30	7.2	28	6.9	-	++	+	+	++	+	quartz 89%
	E	39	72	889	3.8	1.6	2.9	<1	7.4	-	++	++	+	+	+	quartz 96%
	Bt	180	83	737	13	2.8	8.1	<1	7.4	+++	-	+	-	+	-	quartz 74%
	C_{1k}	120	135	745	5.9	0.4	2.9	296	8.6	+++	-	+	-	+	-	quartz 57% calcite 26%
	C_{2k}	98	123	779	5.4	3.1	2.6	252	8.6	+++	-	+	-	+	-	quartz 67% calcite 21%
Sol témoin	Ap	88	75	837	6.6	7.9	3.8	18	8.2	-	+++	+	+	+	-	
	E	112	90	798	8.0	2.6	5.2	2	8.1	+++	-	+	-	+	-	
	Bt	204	89	707	15	3.4	8.7	1	8.2	+++	+	+	-	+	-	
	C_k	94	99	807	6.1	1.8	3.8	165	8.7	+++	-	+	-	+	-	

* FeM : Fer extrait selon la méthode de Mehra et Jackson (1960)
† - absent
+ peu abondant (0 à 25%)
++ abondant (25 à 50%)
+++ très abondant (plus de 50%)
‡ IS : interstratifié gonflant Illite/Smectite

Dans le sol contaminé, l'horizon cultivé Ap (0-40 cm) est particulièrement riche en carbone organique (3% de Corg). L'horizon E (40-60 cm) est composé presque exclusivement de quartz, et contient peu de phases potentiellement pièges pour les métaux (argiles, matière organique, oxy-hydroxydes de fer). Dans l'horizon Bt (60-80 cm), les teneurs en argile et en fer extrait selon la méthode Mehra-Jackson (Fe_M) (Mehra et Jackson, 1960) sont les plus importantes du solum. En bas de profil, on trouve les horizons C1k (80-95 cm) et C2k (95-105 cm), riches en carbonates (17 à 30% de $CaCO_3$). Le pH croît avec la profondeur, passant de 6.9 dans l'horizon de surface à 8.6 dans les horizons calcaires.

Le sol témoin présente un profil proche de celui du sol contaminé, avec toutefois une teneur en argile plus élevée dans l'horizon E que dans le sol contaminé. Par ailleurs, le sol témoin a un pH légèrement plus basique en surface que le sol contaminé (pH=8.2 dans l'horizon Ap du sol témoin contre pH=6.9 dans celui du sol contaminé).

Les sols ont été prélevés horizon par horizon le long de fosses (une pour le sol témoin, une pour le sol pollué). Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air, émottés et tamisés à 2 mm.

I.3.2. Extraction et dosage des ETM

Les teneurs totales en Zn, Cu, Cr, et Pb ont été déterminées sur échantillon broyé à 200µm, par attaque acide $HF+HClO_4$ puis dosage par ICP AES (Zn, Cu, Cr) et ICP MS (Pb), (Ciesielsky *et al.*, 1997).

Les extractions séquentielles ont été réalisées en triplicat pour chaque horizon, sur 2 g de sol broyé à 200 µm. Cinq extractions sont successivement réalisées :

- étape 1 : extraction par 20 mL de nitrate de potassium 1M pendant 16h00 à température ambiante, avec agitation continue par retournement (Miller *et al.*, 1983) ;
- étape 2 : extraction par 16 mL d'acétate de sodium 1M, acidifié à pH=5.0 par ajout d'acide acétique, pendant 3h00, avec agitation continue par retournement (Tessier *et al.*, 1979)
- étape 3 : extraction par 40 mL d'hydroxylamine hydrochlorique 0.25M + acide chlorhydrique 0.25M pendant 2h00 à 60°C, avec agitation occasionnelle (Hall *et al.*, 1996).
- étape 4 : extraction par 10 mL d'eau oxygénée 30% acidifiée à pH=2.0 avec de l'acide nitrique + 6 mL d'acide nitrique 0.02M pendant 2h00 à 85°C avec agitation occasionnelle. Puis ajout de 6 mL d'eau oxygénée 30% acidifiée à pH=2, 3h00 à 85°C. Après refroidissement, ajout 10 mL acétate d'ammonium 3.2M + acide nitrique 20% (v/v), ajustement du volume à 40 mL avec de l'eau mQ, puis agitation 30 min (Tessier *et al.*, 1979).
- résiduel : minéralisation totale $HF+HClO_4$ (Ciesielsky *et al.*, 1997).

Après chaque étape, les échantillons ont été centrifugés 10 min à 12096 g. Les surnageants ont été pipetés, filtrés à 0.20µm, acidifiés à pH=1 avec HNO_3, et conservés en chambre froide jusqu'au dosage. Entre deux étapes, les culots ont été rincés avec 40 mL d'eau mQ pendant 1h00, avec agitation permanente par retournement. Après centrifugation (10 min à 12096 g), les eaux de rinçage ont été éliminées.

Quatre blancs ont été réalisés à chaque étape (deux composés du réactif seul et deux composés d'eau milliQ acidifiée à pH=1 par HNO_3). En outre, deux blancs (eau milliQ acidifiée à pH=1 par HNO_3) ont suivi toute la séquence des extractions.

Les teneurs en Zn, Cu, Pb et Cr, ainsi que les teneurs en Fe et en Mn (étape 3) des différents extraits ont été déterminées par spéctrométrie d'absorption atomique (Varian AA220, avec correction de fond par lampe au deutérium) avec atomisation de flamme ou atomisation électrothermique.

Les limites de quantification des ETM aux différentes étapes de l'extraction séquentielle sont reportées tableau 2. Elles correspondent à la teneur en élément pour 10 mAbs. Les teneurs en Zn, Pb, Cu et Cr des blancs sont inférieures aux limites de quantification, sauf pour le cuivre aux étapes 3 et 4. Pour ces cas, la teneur en cuivre des blancs a été soustraite aux teneurs mesurées dans l'échantillon (la teneur dans l'échantillon étant, au minimum, 10 fois supérieure à la teneur mesurée dans les blancs).

Tableau 2 : Limites de quantification des éléments dosés par SAA dans les différentes matrices. (GF : atomisation électrothermique ; F : flamme ; TCA : flamme avec tube concentrateur d'atomes)

	Zn	Cu	Pb	Cr	Fe	Mn
			µg.L^{-1}			
Etape 1	8 (TCA)	8 (GF)	75 (GF)	14 (GF)		
Etape 2	5 (TCA)	40 (TCA)	76 (GF)	92 (GF)		
Etape 3	30 (F)	1.4 (GF)	6 (GF)	35 (GF)	160 (F)	60 (F)
Etape 4	26 (F)	1.3 (GF)	4 (GF)	15 (GF)		

I.3.3. Spéciation des ETM exogènes

Dans les sols, la teneur totale en ETM est égale à la teneur en ETM naturellement présents (ETM endogènes) plus la teneur en ETM apportés par la contamination (ETM exogènes). Pour discriminer les parts endogène et exogène des ETM dans le sol contaminé, nous avons utilisé la démarche typologique (Baize, 1997a; Baize et Sterckeman, 2001; Lamy *et al.*, 2006) qui se base sur les relations linéaires existant entre ETM et éléments majeurs pour les horizons non contaminés d'une même série de sols. Pour établir ces relations, 8 horizons de subsurface (E, Bt, C) ont été prélevés sur 4 Luvisols situés en dehors de la zone d'épandage. Les teneurs en ETM issus du FPGN dans le sol contaminé ont ensuite été calculées à partir des teneurs en éléments majeurs (Fe, Al) mesurées dans le sol contaminé et des équations de droite établies à partir des sols non contaminés.

La spéciation des ETM exogènes est estimée en soustrayant la spéciation du sol témoin à la spéciation du sol contaminé proportionnellement à la teneur en ETM endogènes. Pour l'horizon Ap du sol pollué, c'est la spéciation de l'horizon E du sol témoin qui a été prise comme référence car l'horizon de surface du sol témoin subit les retombées d'ETM liées à la pollution diffuse.

I.4. Résultats et discussion

Les résultats des extractions séquentielles sont présentés figure 1. Les taux de recouvrement (tableau 3) sont compris entre 80% et 120%, sauf dans le cas d'échantillons présentant de faibles teneurs en métaux. Ces taux des recouvrement sont tout à fait acceptables d'après Tessier (1979). Les coefficients de déviation standard entre réplicats sont inférieurs à 15%, sauf pour quelques cas dans lesquels les quantités de métaux extraites sont proches de la limite de quantification.

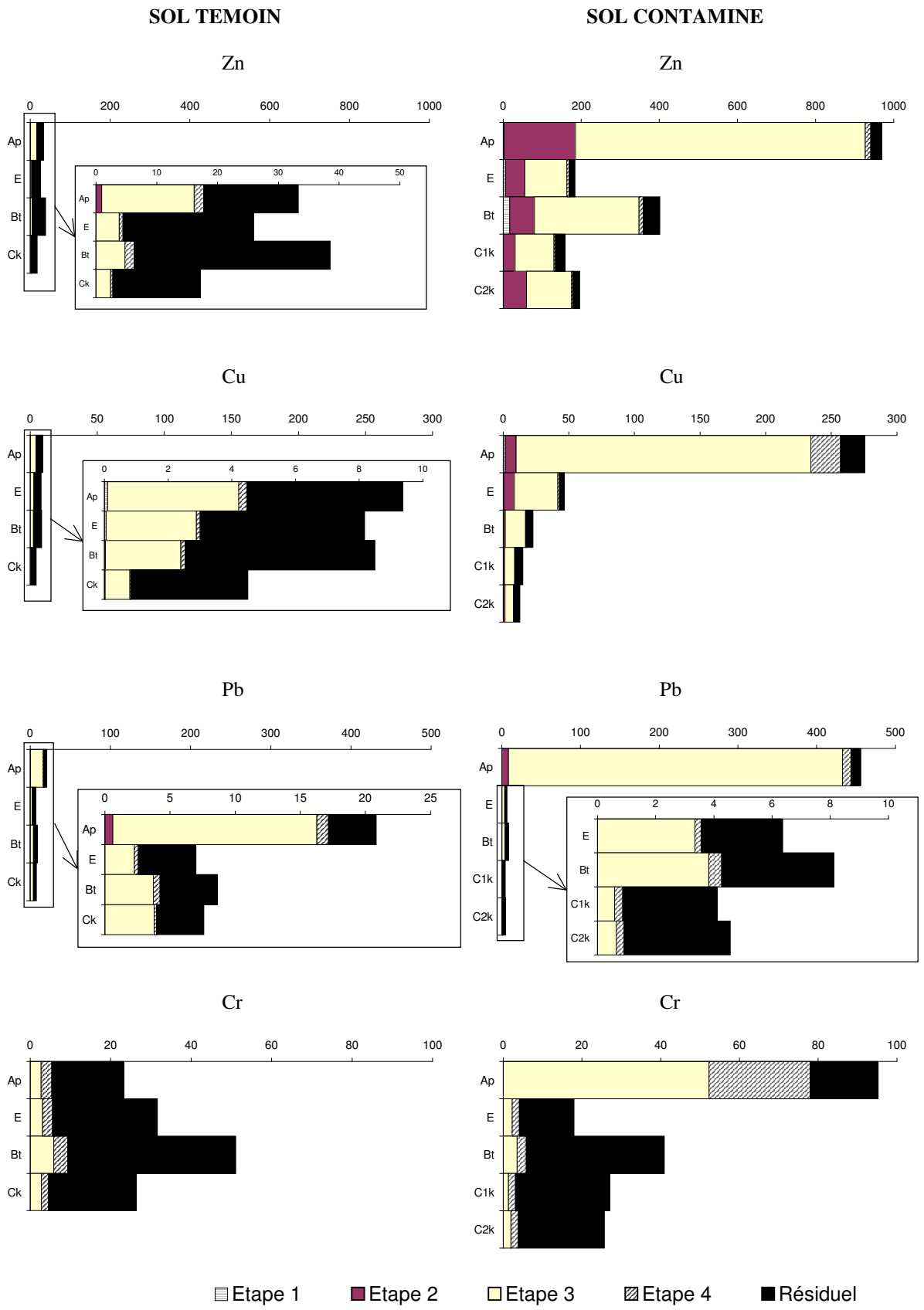


Figure 1 : *Quantités de Zn, Cu, Pb et Cr extraites dans le sol témoin (à gauche) et dans le sol contaminé (à droite) ($\mu g.g^{-1}$).*

Tableau 3 : Comparaison entre la somme des quantités extraites à chaque étape de l'extraction séquentielle et la teneur totale en ETM des horizons.

		Zn			Cu			Pb			Cr		
		Somme µg.g^{-1}	Teneur totale µg.g^{-1}	Recouvrement %	Somme µg.g^{-1}	Teneur totale µg.g^{-1}	Recouvrement %	Somme µg.g^{-1}	Teneur totale µg.g^{-1}	Recouvrement %	Somme µg.g^{-1}	Teneur totale µg.g^{-1}	Recouvrement %
Sol témoin	Ap	33	33	101	9.5	7.1	134	22	18	117	24	20	117
	E	26	26	100	8.3	6.2	134	8.1	8.7	93	33	29	112
	Bt	39	39	100	8.7	6.4	135	9.7	10	93	52	49	106
	Ck	17	15	115	4.7	2.8	167	8.7	5.2	168	27	21	130
Sol contaminé	Ap	970	982	99	276	259	106	457	435	105	96	114	84
	E	184	179	103	46	45	103	7.4	7.4	100	19	14	131
	Bt	401	420	96	23	22	105	9.2	10	86	41	42	98
	C1k	158	147	107	15	12	129	5.1	5.1	102	28	19	148
	C2k	196	177	111	13	10	122	5.6	5.3	107	27	18	151

I.4.1. Localisation des ETM dans le sol témoin

Dans le sol témoin, les quantités de zinc, cuivre, chrome et plomb extraites aux étapes 1 et 2 sont négligeables (inférieures à 1µg d'ETM par gramme de sol) quelque soit l'horizon considéré, et à l'étape 4, les quantités extraites représentent moins de 10% de la teneur en ETM des horizons.

L'étape 3 extrait 45% du zinc dans l'horizon Ap et environ 15% dans les autres horizons. La quantité de Cu extrait à l'étape 3 décroît avec la profondeur, et passe de 43% du cuivre total dans l'horizon Ap à 16% dans l'horizon C. Pour Pb, on extrait 75% du plomb de l'horizon Ap à cette étape. Pour les autres horizons, les quantités de Pb extraites représentent de 28% (horizon E) à 43% (horizon C) de la teneur totale. Les quantités de chrome extraites à cette étape représentent environ 10% du chrome total pour tous les horizons.

Dans les horizons E, Bt et Ck, Zn, Cu et Cr se trouvent principalement dans la fraction résiduelle. Ces observations concordent avec celles de Fernandez *et al.* (2004), Andersen *et al.* (2002), et Mc Grath (1996). Pour Pb, la fraction résiduelle dans ces horizons représente 42% à 55%. Dans l'horizon Ap, la fraction résiduelle est moins importante que dans les autres horizons et représente 47% du zinc, 51% du cuivre, 75% du chrome et 17% du plomb. La fraction résiduelle se compose principalement de phases silicatées non extraites par les réactifs précédents (Cornu et Clozel, 2000). Dans notre cas, les teneurs en ETM de la phase résiduelle sont bien corrélées avec les teneurs en <2µm des horizons (figure 2), cette fraction résiduelle représente donc bien les minéraux argileux (Navas et Lindhorfer, (2003).

Ces résultats confirment l'origine pédogénétique des ETM dans le sol témoin, avec toutefois une légère contamination en ETM dans l'horizon Ap qui se traduit par une proportion plus faible de la phase résiduelle et

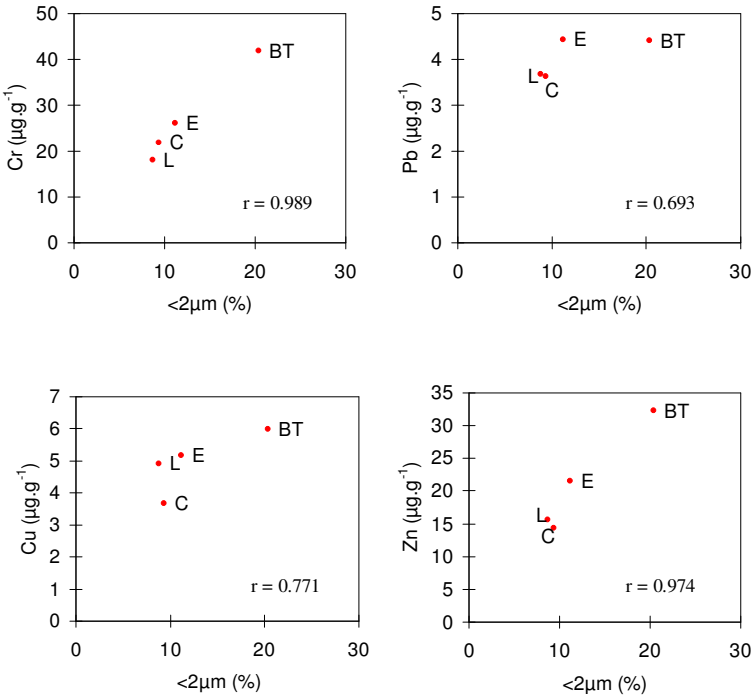


Figure 2 : Quantités de Zn, Cu, Pb, Cr dans les résidus du sol témoin en fonction de la teneur en particules <2 µm de l'horizon (r = coefficient de corrélation de Pearson).

une augmentation des quantités extraites à l'étape 3, étape censée extraire principalement les oxy-hydroxydes de fer et manganèse mal cristallisés (Hall *et al.*, 1996).

I.4.2. Spéciation des ETM exogènes dans le sol contaminé

I.4.2.1. Estimation des teneurs en ETM exogènes

Les relations ETM/ éléments majeurs ainsi que les teneurs en fond pédogéochimique naturel estimées à partir de ces relations sont présentées tableau 4. Seules les relations présentant les meilleurs coefficients de détermination, i.e. Cr avec Fe, et Zn, Cu, Pb avec Al ont été utilisées.

D'après ces calculs, il n'y aurait pas, dans le sol contaminé, de Cr et de Pb exogènes sous l'horizon Ap, mais on trouverait du cuivre et du zinc exogènes jusqu'à la base du solum. Ces estimations sont corroborées par les extractions séquentielles qui donnent la même spéciation dans le sol témoin et dans le sol contaminé pour Pb et Cr dans les horizons E, Bt, C1k et C2k, mais une spéciation différente pour Cu et Zn (figure 1).

Tableau 4: Teneurs totales et teneurs en endogène des ETM dans le sol contaminé.

	Zn		Cu		Pb		Cr	
	Total	Endogène*	Total	Endogène†	Total	Endogène‡	Total	Endogène§
	mg.kg^{-1}							
Ap	982	17	259	4	436	6	114	24
E	179	12	45	3	7	5	14	13
Bt	420	35	22	7	11	9	42	41
C_{1k}	147	12	12	4	5	5	19	18
C_{2k}	177	11	10	3	5	5	18	17

* [Zn] = 1.67 x [Al] + 0.12 ; r = 0.98; avec r, coefficient de corrélation de Pearson.
† [Cu] = 0.25 x [Al] + 1.77 ; r =0.79
‡ [Pb] = 0.30 x [Al] + 3.11 ; r =0.83
§ [Cr] = 1.95 x [Fe] + 2.76 ; r =0.99

I.4.2.2. Spéciation des ETM exogènes dans l'horizon Ap et mobilité

La spéciation des ETM d'origine exogène est présentée figure 3.

Dans l'horizon de surface, on extrait 78% du zinc exogène à l'étape 3, 19% à l'étape 2, 2% dans la phase résiduelle et 1% à l'étape 4. Dans le cas du cuivre exogène, 82% est extrait à l'étape 3, 8% à l'étape 4, 6% dans la phase résiduelle et 3% à l'étape 2. Le Pb exogène est presque exclusivement extrait à l'étape 3 (94%), le reste se répartissant en proportions égales entre les étapes 2, 4 et la fraction résiduelle. Le Cr exogène est extrait aux étapes 3 (75%) et 4 (25%).

Peu de métaux exogènes sont extraits à l'étape 1, et seul le zinc est extrait en proportion importante (20%) à l'étape 2.

L'étape 3 consiste en une réduction des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Cependant, comme cette étape est pratiquée en milieu acide et à chaud, elle peut solubiliser une partie importante de la matière organique, et par là même, les métaux qui lui sont associés (Hall *et al.*, 1996). Ainsi, dans cet horizon très riche en matière organique (tableau 1), il est probable qu'une fraction non négligeable de cette dernière soit extraite lors de l'étape 3, le reste étant ensuite oxydé à l'étape 4 (Tessier et al., 1979). Il est donc raisonnable d'attribuer, pour cet horizon, les quantités de métaux extraites à l'étape 3 à des métaux liés à la matière organique.

L'étape 4 libère principalement du chrome, et environ deux fois plus de cuivre exogène que de zinc, alors que la teneur totale en cuivre de l'horizon est quatre fois moins importante que celle en zinc. Ce résultat s'explique par la grande affinité du cuivre vis-à-vis de la matière organique (Baker, 1990) ; (Miller *et al.*, 1983; Mc Bride, 1989; Mesquita, 1998).

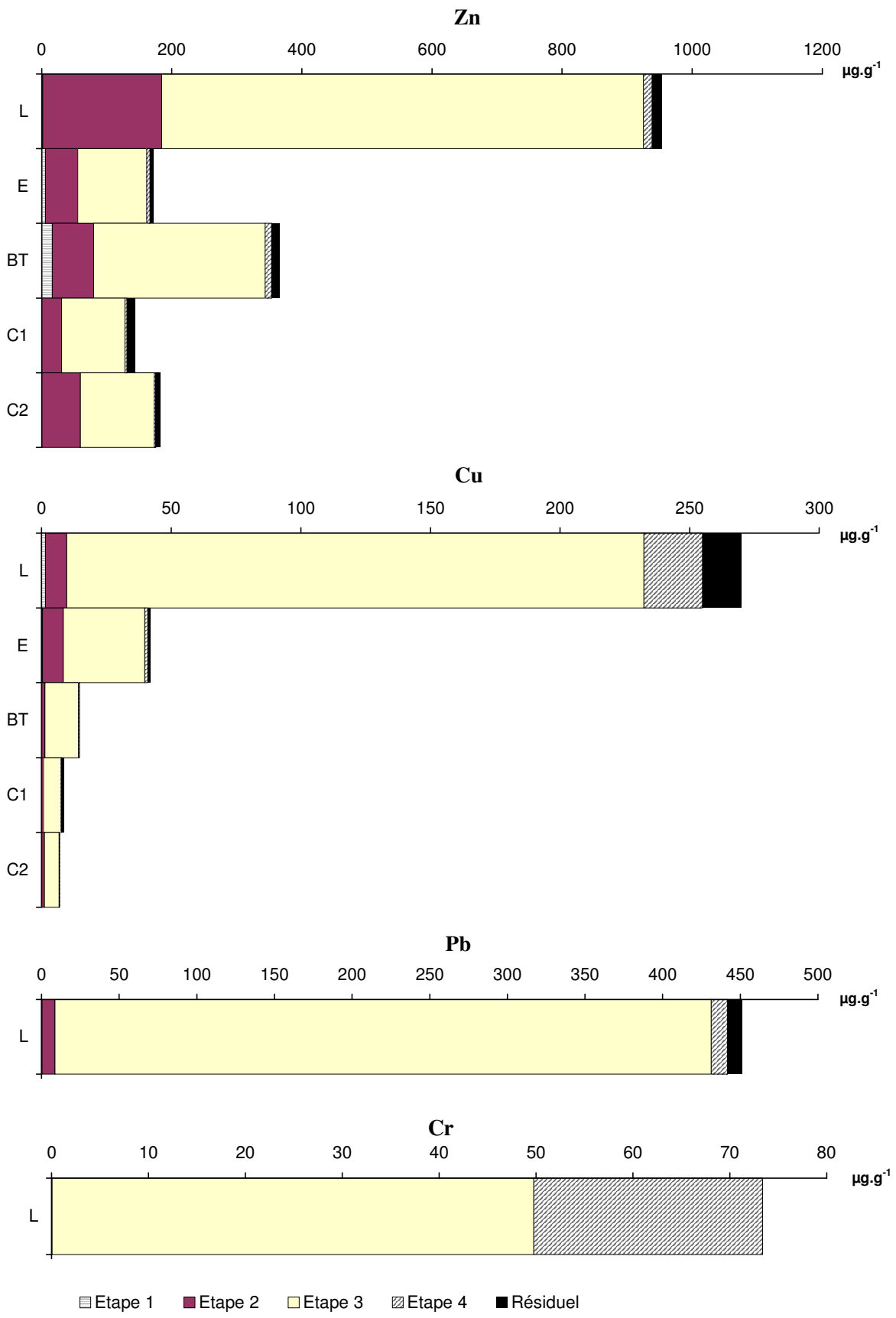


Figure 3 : Spéciation des ETM exogènes dans le sol contaminé.

Pour tous les éléments considérés, la fraction résiduelle reste minoritaire, et représente au maximum 6% des ETM exogènes (Cu). Deux phénomènes peuvent expliquer la présence d'ETM exogènes dans la phase résiduelle : soit une stabilisation des métaux avec le temps, c'est à dire leur évolution vers des formes non extractibles comme le suggèrent Emmerich *et al.* (1982c) dans des sols amendés par des boues, soit par la réadsorption d'une partie des métaux extraits aux étapes précédentes sur les phases restantes et/ou par la destruction incomplète des phases porteuses de métaux aux étapes précédentes (Nirel et Morel, 1990; Cornu et Clozel, 2000). Dans notre cas, le résidu d'extraction de l'horizon Ap contient du carbone organique non détruit à l'étape 4, (tableau 5). Il est donc probable que la présence d'ETM exogènes dans la phase résiduelle corresponde ici à un artéfact expérimental.

Tableau 5 : Teneurs en carbone organique des résidus d'extraction séquentielle du sol contaminé.

	Corg	
	$mg.g^{-1}$	% de la teneur initiale
Ap	6.6	22
E	0.26	16
Bt	0.53	19
$C1_k$	0.24	67
$C2_k$	0.22	7.0

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Schalscha *et al.* (1999) qui trouvent que dans l'horizon de surface d'un sol irrigué par des eaux usées brutes, le zinc exogène se trouve principalement dans la fraction extraite par NH_2OH à 96°C en étape 3, et le cuivre dans la fraction extraite par H_2O_2 en étape 4, fractions qui correspondent vraisemblablement, d'après notre discussion précédente, à des fractions organiques pour Cu, et/ou liées aux oxy-hydroxydes pour Zn.

Dans l'horizon Ap, il est probable que la spéciation des ETM reflète simplement la spéciation des ETM dans les eaux usées brutes. Ainsi Emmerich *et al.* (1982c) et Essington et Mattigod (1991) ont rapporté, dans le cas de sols amendés par des boues, que la spéciation des ETM dans l'horizon de surface dépendait de la spéciation des ETM dans la boue et non des propriétés-physico-chimiques du sol. Dans notre cas, nous ne disposons pas de la spéciation des ETM dans les eaux usées brutes, et dans la bibliographie, il n'y a, à notre connaissance, que Schalscha *et al.* (1980) qui aient pratiqué des extractions séquentielles sur des eaux usées brutes. Ils indiquent que le zinc est principalement extrait par $Na_4P_2O_7$ en étape 3, le cuivre par l'EDTA en étape 4. Or l'EDTA attaque les carbonates, une partie des matières organiques et des oxy-hydroxydes (Beckett, 1989; Cornu et Clozel, 2000), et le pyrophosphate met en solution la matière organique mais provoque aussi la mise en suspension des petits colloides d'oxy-hydroxydes. Ainsi, malgré la diversité des protocoles utilisés, il

semblerait que Zn et Cu soient bien apportés, au moins en grande partie, sous forme organique et/ou liée aux oxy-hydroxydes, résultats cohérents avec leur spéciation dans l'horizon de surface.

Si on considère que les ETM extraits à l'étape 1 correspondent à des formes facilement mobilisables (Pueyo *et al.*, 2003), ceux extraits à l'étape 2 à des formes moyennement mobilisables, et ceux extraits aux étapes 3 et 4 à des formes peu mobilisables, on peut définir, pour l'horizon Ap, la séquence de mobilité suivante : Zn>>Cu>Pb>Cr. Cette séquence est cohérente avec celle définie à partir des teneurs totales en ETM exogènes dans les horizons E, Bt, $C1_k$ et $C2_k$ (Zn>Cu>Pb=Cr).

I.4.2.3. Spéciation du zinc exogène dans les horizons E, Bt, C1k et C2k, et relation avec les propriétés physico-chimiques des horizons

Dans le cas de Zn, le profil de teneur en exogène (figure 3) a une forme qui suit l'évolution générale des teneurs en matière organique, Fe_M et particules <2µm (tableau 1) : diminution au niveau de l'horizon E, ventre au niveau de l'horizon Bt, puis décroissance au niveau des horizons C1k et C2k. Toutefois, les teneurs en zinc exogène ne sont pas, d'un point de vue statistique, significativement corrélées à ces paramètres.

Les ETM extraits à l'étape 1 correspondent à des ETM présents sous forme échangeable dans le sol (Miller *et al.*, 1983). C'est dans les horizons E et Bt que l'on extrait le plus de zinc exogène à cette étape (figure 4). Pour les horizons C1k et C2k, on n'extrait pas de zinc à cette étape, alors que leur CEC est plus élevée que celle de l'horizon E. Cela pourrait-être dû à une coprécipitation du zinc avec les carbonates après qu'il s'est adsorbé à leur surface (Papadopoulos et Rowell, 1989; Zachara *et al.*, 1991).

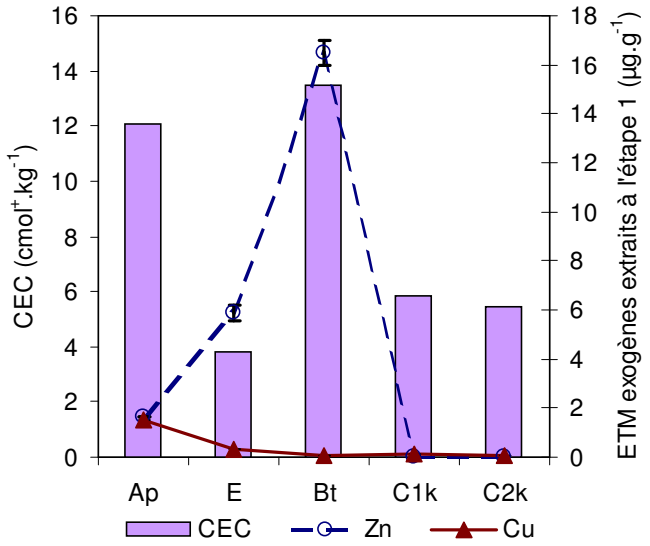


Figure 4 : Evolution des teneurs en zinc et en cuivre exogènes extraits à l'étape 1, comparée à l'évolution de la capacité d'échange cationique (CEC) dans le sol contaminé.

Les ETM extraits à l'étape 2 correspondent à la fraction acido-soluble (carbonates) et/ou spécifiquement adsorbée (Tessier *et al.*, 1979; Han et Banin, 1995). La quantité de Zn exogène extraite à cette étape suit particulièrement bien l'évolution de la teneur en matière organique le long du solum (figure 5). Ces résultats suggèrent que le zinc exogène extrait à cette étape était spécifiquement adsorbé sur la matière organique.

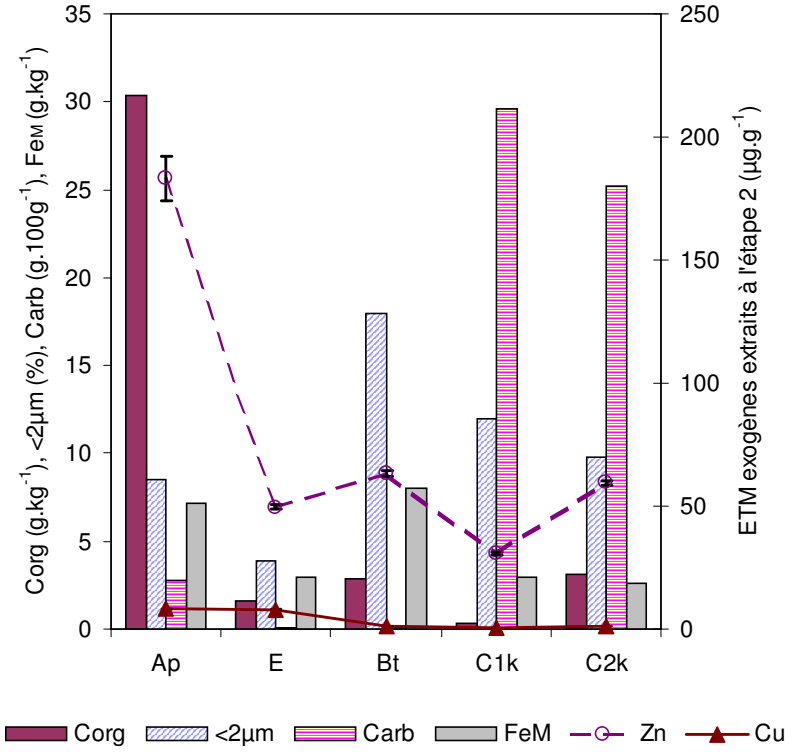


Figure 5 : Evolution des teneurs en zinc et en cuivre exogènes extraits à l'étape 2, comparée à l'évolution des teneurs en carbone organique (Corg), en fraction inférieure à 2µm, en carbonates (Carb), et en fer extrait selon la méthode de Mehra et Jackson (1960) (Fe_M), dans le sol contaminé.

Pour tous les horizons, c'est à l'étape 3 qu'est extraite la majorité du zinc exogène : de 60% dans l'horizon E à 72% dans l'horizon Bt. Comme nous l'avons discuté plus haut, les métaux extraits à cette étape peuvent être liés soit à des phases réductibles, soit à la matière organique. Dans les horizons E à C2k, les teneurs en exogène extraites à cette étape suivent l'évolution de la teneur en Fe_M (figure 6). Il semble donc que, contrairement au cas de l'horizon Ap, le Zn extrait à l'étape 3 dans les horizons de profondeur soit lié aux oxy-hydroxydes de fer et de Mn.

La matière organique est oxydée à l'étape 4 (Tessier *et al.*, 1979; Beckett, 1989). Le profil de zinc exogène extrait à cette étape suit globalement l'évolution de la teneur en carbone organique le long du profil, mais on ne retrouve pas l'augmentation de la teneur en carbone organique présente dans l'horizon C2k (figure 7).

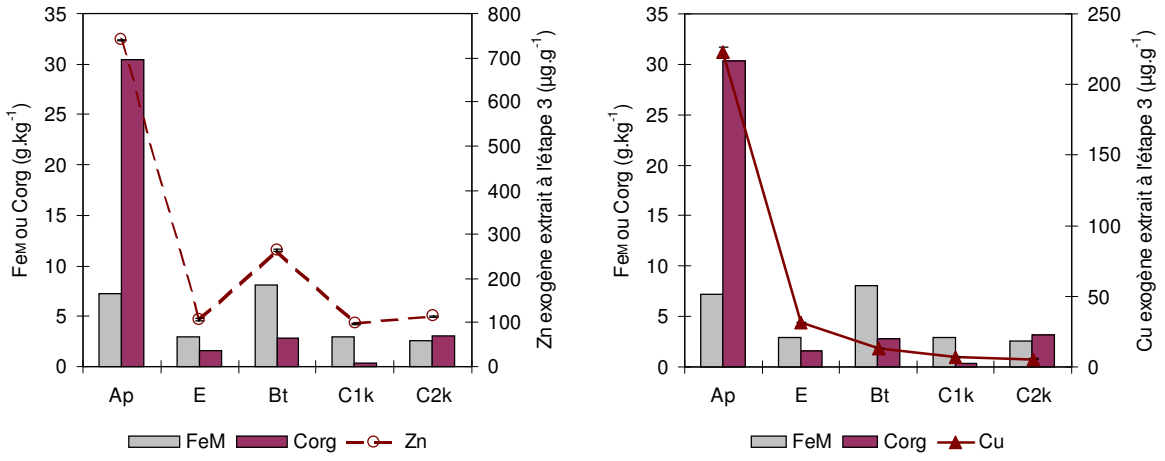


Figure 6 : Evolution des teneurs en zinc et en cuivre exogènes extraits à l'étape 3, comparée à l'évolution de la teneur en fer extrait selon la méthode de Mehra et Jackson (1960) (Fe_M) et de la teneur en carbone organique (Corg), dans le sol contaminé.

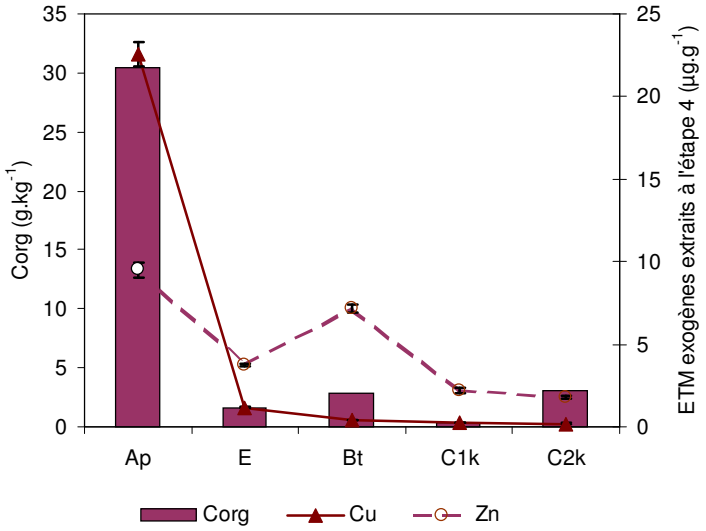


Figure 7 : Evolution des teneurs en zinc et en cuivre exogènes extraits à l'étape 4, comparée à l'évolution de la teneur en carbone organique (Corg), dans le sol contaminé.

Peu de zinc exogène est associé à la phase résiduelle (de 6 à 13 µg de Zn par gramme de sol, ce qui représente 3 à 9% du zinc exogène extrait). Les teneurs en zinc exogène présentes dans le résidu suivent à peu près l'évolution des teneurs en argile des horizons et la quantité d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse bien cristallisés non détruits à l'étape 3 (tableau 6). La présence d'exogène dans cette fraction est donc probablement due à un artéfact expérimental.

Tableau 6 : Quantités de fer et de manganèse extraites à l'étape 3 de l'extraction séquentielle.

		Fe extrait		Mn extrait	
		$mg.g^{-1}$	% Fe_M *	$\mu g.g^{-1}$	% Mn
Sol contaminé	Ap	5.9	81	130	81
	E	1.2	41	9.3	21
	Bt	3.4	43	24	25
	C_{1k}	0.88	30	259	84
	C_{2k}	0.74	28	241	84
Sol témoin	Ap	1.4	37	160	81
	E	1.8	34	133	70
	Bt	3.3	38	120	58
	C_k	1.1	29	76	63

* teneur rapportée à celle du fer extrait selon la méthode de Mehra et Jackson (1960) (Fe_M)

Domergue et Védy (1992), Emmerich *et al.* (1982b) et Mc Bride *et al.* (1997), rapportent que, dans la solution d'un sol amendé par des boues, le zinc se trouve principalement sous forme ionique Zn^{2+}. Or dans les sols, l'adsorption de Zn^{2+} est liée à la CEC des horizons, leur teneur en argile et en oxy-hydroxydes (Miller *et al.*, 1983; Boyle et Fuller, 1987; Kiekens, 1990; Agbenin et Olojo, 2004). Par ailleurs, Lu *et al.* (2005) et Ma et Uren (1998) ont montré que dans des sols, l'incorporation de zinc exogène apporté sous forme de sel de nitrate ou de chlorure soluble, se fait en premier lieu dans les fractions échangeables et acido-solubles, puis évolue en quelques heures vers des formes moins facilement mobilisables. Il est alors extrait dans la fraction réductible et/ou la fraction oxydable. Nos résultats concernant la spéciation du zinc exogène après 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes sont cohérents avec les observations faites par ces auteurs.

I.4.2.4. Spéciation du cuivre exogène dans les horizons E, Bt, C1k et C2k, et relation avec les propriétés physico-chimiques des horizons

Dans le cas de Cu, la teneur en exogène décroît progressivement depuis la surface vers la profondeur (tableau 4). Pour tous les horizons, c'est à l'étape 3 qu'est extraite la majorité du cuivre : de 75% (horizon E) à 96% (horizon Bt) (figure 6). A l'étape 4, la teneur en exogène extraite décroît avec la profondeur et présente une rupture de pente assez nette sous l'horizon Ap (figure 7). Quelque soit l'étape d'extraction considérée, il n'y a pas de lien net entre les teneurs en Cu exogène extraites et les paramètres pédologiques mesurés (figures 4 à 7). Cette absence de lien pourrait être due à la faible réactivité du cuivre en solution vis à vis des constituants du sol. En effet, (Emmerich *et al.*, 1982a; Domergue et Vedy, 1992; Mc Bride *et al.*, 1997) indiquent que dans un sol amendé par des boues, le cuivre en solution se trouve sous forme de complexes organo-metalliques, et

(Camobreco *et al.*, 1996; Mesquita *et al.*, 2004) ont montré que cette forme s'adsorbe peu sur les constituants du sol. Cette inhibition de l'adsorption est d'autant plus importante que le pH du sol est élevé (Mesquita, 1998), ce qui, dans notre sol, est le cas en bas de profil. De plus, le flux de cuivre circulant à travers le solum est peut être inférieur à la capacité de fixation des horizons, et dans ce cas la quantité de cuivre à piéger deviendrait le facteur limitant de l'adsorption, au lieu que ce soit la quantité de sites de fixation présents dans les horizons. Enfin, il est possible que le cuivre soit piégé dans les horizons par un mécanisme qui ne peut être mis en évidence à travers les paramètres mesurés, comme, par exemple, une coagulation des complexes Cu-MO sous l'effet d'une augmentation du pH ou de force ionique (Temminghoff *et al.*, (1998).

I.5. Conclusion

Après 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes, le sol irrigué est fortement contaminé en surface par Zn, Pb, Cu, et Cr. Dans l'horizon de surface, la matière organique semble jouer un rôle important dans la rétention des ETM, probablement en lien avec la forme sous laquelle ils ont été apportés.

Dans les horizons E, Bt, C1k et C2k du sol contaminé, il n'y a pas de plomb ni de chrome exogènes, et leur origine endogène est confirmée par leur spéciation, identique dans le sol témoin et dans le sol contaminé. Les métaux issus du fond pédogéochimique se trouvent principalement dans la fraction résiduelle.

Pour ce qui est de Zn et de Cu exogènes, on les retrouve jusqu'à la base du solum contaminé.

Le long du profil, les teneurs en cuivre exogène extraites à chaque étape suivent une simple décroissance avec la profondeur, sans rapport avec la quantité de phases potentiellement pièges présentes dans les horizons. Cela peut être dû à la forme sous laquelle Cu migre (complexes organometalliques), à un flux de polluants inférieur à la capacité de fixation de l'horizon, ou encore à un mécanisme de piégeage ne pouvant être mis en évidence à travers les paramètres mesurés.

Pour le zinc, on constate que les quantités d'exogène extraites à chaque étape 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 E, Bt, C1k et C2k.

Au final, c'est une multiplicité de facteurs (origine des ETM, saturation ou non des sites, phases impliquées dans la rétention) qui peuvent expliquer les profils de teneurs en Zn, Pb, Cu et Cr observés dans le sol contaminé. C'est pourquoi l'on ne peut établir, pour l'ensemble du profil, de corrélation statistique entre un paramètre pédologique donné et les teneurs en ETM.

Si on considère que les métaux extraits aux premières étapes de l'extraction séquentielle correspondent à des formes facilement mobilisables, on obtient, pour les exogènes, la séquence de mobilité suivante : Zn>>Cu>Pb>Cr.

Une évolution de la spéciation des métaux exogènes pourrait être envisagée, par exemple en cas d'arrêt de l'irrigation par des eaux usées riches en matière organique. Un tel arrêt pourrait entraîner une baisse de la teneur en carbone organique de l'horizon de surface, avec une nécessaire réorganisation de la spéciation des métaux, voire leur mobilité accrue vers la profondeur.

II. Etude à l'échelle du solum : reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un Luvisol sableux soumis à 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes.

Christelle Dère [1, 2], Isabelle Lamy [1], Folkert van Oort [1], Denis Baize [2], Sophie Cornu [2]
[1]Unité de Science du Sol, INRA, RD10/route de Saint-Cyr, 78026 Versailles Cedex, France
[2]Unité de Recherche en Science du Sol, INRA, av. de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet Cedex, France

II.1. Résumé

Des eaux usées brutes ont été massivement épandues sur des Luvisols sableux de la région parisienne de 1899 à 2002. Actuellement, les sols présentent une importante pollution par les éléments traces métalliques (ETM). Afin d'estimer la migration verticale des ETM, un bilan de masse a été réalisé sur un profil de sol. La contamination des différents horizons a été calculée par soustraction du fond pédo-géochimique et les apports ont été reconstitués à l'aide de Cr. On montre ainsi que Pb et Cr n'ont pas migré dans le solum contrairement à Ni, Zn, Cu et Cd. Ces derniers sont refixés en profondeur selon les propriétés physico-chimiques des horizons traversés.

II.2. Introduction

L'épandage d'eaux usées brutes est une pratique courante en agriculture car elle est économique, permet d'irriguer les cultures, d'épurer l'eau et de recycler des élément nutritifs, mais elle peut mener à l'accumulation d'éléments traces métalliques (ETM) dans le sol (Jiries *et al.*, 2002; Yadav *et al.*, 2002; Luo *et al.*, 2003). Une fois ces ETM apportés au sol, leur mobilité est conditionnée par les propriétés chimiques (nature des

constituants, pH, Eh) (Sager, 1992; Kabata-Pendias, 1993; Alloway, 1995; Quantin *et al.*, 2002; Bruand, 2005) mais aussi physiques (perméabilité, structure) (Camobreco *et al.*, 1996; Simpson *et al.*, 2004) des horizons en place. Ces caractéristiques variant en fonction du type de sol, et de la forme sous laquelle les ETM ont été apportés (Bataillard *et al.*, 2003; Haiyan et Stuanes, 2003), il est difficile de prévoir le comportement des ETM dans les sols. Dans le cas d'épandages massifs d'eaux usées, les sols sableux sont choisis préférentiellement afin de limiter les engorgements. Constitués principalement de quartz, ils contiennent peu de minéraux susceptibles de retenir les ETM dans l'horizon de surface (carbonates, argiles, oxy-hydroxydes de fer et de manganèse) (Alloway, 1990b; Mc Bride, 1994). Cette particularité physico-chimique (haute filtrabilité et faible réactivité) engendre un risque élevé de migration des ETM vers la profondeur. Compte tenu de la faible réactivité du quartz, on peut penser que si des ETM migrent, ils seront principalement exportés hors du solum (Lozet et Mathieu, 1990), et peu ou pas refixés le long du solum. Or seule une approche de type bilan entrée/sortie permet d'estimer ce type d'exportations. A notre connaissance, peu d'études proposent ce type d'approche dans le cas de pollution par les eaux usées brutes, notamment en raison de la difficulté à reconstituer les apports. Ainsi Schirado *et al.* (1986) ne disposant que de 23 analyses d'eau récoltées entre 1977 et 1981 pour reconstituer les apports d'ETM liés à 100 ans d'irrigation par des eaux usées brutes, et ne disposant pas de solum témoin, ne parviennent pas à établir de bilan satisfaisant. Dans cet article, nous avons réalisé un bilan de flux des ETM dans un sol sableux ayant subi 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes. Les migrations verticales le long d'un solum échantillonné en situation plane, et les exportations hors de ce dernier sont estimées (i) après calcul du fond pédo-géochimique naturel local selon Baize (1997a) et Legret *et al.* (1988) ; (ii) après reconstitution des apports grâce à l'utilisation de Cr pris comme élément invariant (Mc Bride *et al.*, 1997).

II.3. Matériel et méthode

II.3.1. Description du site

Le site étudié se situe au nord-ouest de Paris. L'irrigation par les eaux usées brutes y a duré de 1899 à 2002, date à laquelle l'utilisation d'eau clarifloculée a été imposée. La zone a été exploitée en maraîchage jusqu'en 1970 puis convertie en maïsiculture. Les échantillons de sols ont été prélevés en 2001.

Tous les sols étudiés sont développés dans une formation superficielle sablo-calcaire issue du calcaire de Saint-Ouen, des sables de Beauchamp et du calcaire du Lutétien. Le solum pollué est un Luvisol, sableux en

surface, qui présente de haut en bas, un horizon cultivé (L), épais (40 cm), de couleur noire, riche en carbone organique (3%), un horizon éluvial (E) (20 cm), un horizon illuvial (BT) sablo-argileux (18% d'argile) (20 cm), et deux horizons sableux calcaires (C_1 et C_2, 15 et 10 cm respectivement), contenant 30 et 25% de $CaCO_3$ respectivement (Tableau I -a et b-). Les solums témoins appartiennent à la même série que le solum pollué, mais se situent en dehors de la zone d'épandage (0,5 à 3 km de distance).

Tableau I (a) : Caractéristiques pédologiques du sol contaminé.

	Granulométrie (µm)									
	0-2	2-50	50-2000	C_{org}	$CaCO_3$	Fe_M *	Fe_T †	CEC	pH	Mv ‡
	g.kg^{-1}							cmol$^+$.kg^{-1}		g.cm^{-3}
L	85	134	781	30,4	28	7,2	10,9	12,1	6,9	1,4
E	39	72	889	1,6	<1	2,9	5,4	3,8	7,4	1,7
BT	180	83	737	2,8	<1	8,1	19,6	13,5	7,4	1,6
C_1	120	135	745	0,4	296	2,9	7,6	5,9	8,6	1,6
C_2	98	123	779	3,1	252	2,6	7,4	5,4	8,6	nd

* Fer extrait selon la méthode de Mehra et Jackson (1960)
† Fer total (extraction $HF+HClO_4$)
‡ Masse volumique

Tableau I (b) : Teneurs totales en métaux dans le sol contaminé.

	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni
	mg.kg^{-1}					
L	982 ± 49	436 ± 22	259 ± 13	4,7 ± 0,2	89 ± 4	22 ± 1
E	179 ± 9	7,4 ± 0,4	45 ± 2	0,25 ± 0,01	13,5 ± 0,7	6,9 ± 0,3
BT	420 ± 21	10,7 ± 0,5	22 ± 1	0,31 ± 0,02	41 ± 2	23 ± 1
C_1	147 ± 7	5,1 ± 0,3	11,6 ± 0,6	0,49 ± 0,02	15,9 ± 0,8	11,9 ± 0,6
C_2	177 ± 9	5,3 ± 0,3	10,4 ± 0,6	0,51 ± 0,03	15,8 ± 0,8	12,7 ± 0,6

II.3.2. Prélèvements de sol et analyses

Un solum sous irrigation, et quatre solums en dehors de la zone d'épandage ont été choisis. Les cinq horizons du solum pollué ainsi que huit horizons de subsurface (E, BT, C) des solums témoins ont été prélevés sur fosses. Les échantillons ont été séchés à l'air puis tamisés à 2 mm. La granulométrie (cinq fractions sans décarbonatation), le pH eau, la CEC cobaltihexammine, ainsi que les teneurs en carbone organique, en calcaire total et en fer libre (Mehra et Jackson, 1960) ont été mesurées. Après minéralisation totale des échantillons par

$HF+HClO_4$, les teneurs totales en Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Al et en Pb, Cd ont été déterminées par ICP-OES et ICP-MS, respectivement. La masse volumique du sol pollué a été mesurée par prélèvement de cylindres (Baize, 2000).

II.3.3. Stocks d'ETM dus à la contamination

La teneur en ETM apportés par la contamination est égale à la teneur totale en ETM mesurée dans les différents horizons moins la teneur en ETM naturellement présents dans chacun d'entre eux. Cette dernière est estimée par la démarche typologique (Legret *et al.*, 1988; Baize, 1997a; Lamy *et al.*, 2006), qui consiste à utiliser les relations linéaires existant entre ETM et éléments majeurs dans les horizons non contaminés d'une même série de sols, pour déterminer les quantités d'ETM issus du fond pédo-géochimique dans les sols contaminés. Les stocks d'ETM exogènes sont ensuite calculés pour chaque horizon en multipliant les teneurs en ETM exogènes par la masse volumique et l'épaisseur de l'horizon.

II.3.4. Reconstitution des apports d'ETM en surface

L'irrigation par les eaux usées brutes ayant duré cent ans, nous ne disposons pas des données nécessaires (qualité et quantité d'eau épandue) pour reconstituer directement les apports sur une période aussi longue. Pour contourner ce problème, Mc Bride *et al.* (1997) utilisent le chrome -élément peu mobile dans le sol et apporté uniquement par les eaux usées- comme marqueur du stock total de polluants apportés. A partir du rapport ETM/Cr dans ces eaux (R), et du stock de Cr exogène de l'horizon de surface du sol contaminé (S_{Cr}), nous estimons le stock d'ETM apporté par les eaux usées brutes (I), tel que $I=R\times S_{Cr}$. En effet, une chronologie de la composition chimique de boues d'épuration montre que le rapport ETM/Cr varie moins que les teneurs en ETM (données non présentées). Par extension, nous considérons que ceci est extrapolable aux eaux usées brutes. Nous disposons de 43 analyses d'eaux usées brutes, récoltées du 08/01/1997 au 24/12/1998 (Tableau II).

Etant donné la faible pente de la zone étudiée (1%), on considère qu'il n'y a pas eu de redistribution massive des ETM en surface par l'érosion, et que le stock de chrome exogène actuellement présent dans l'horizon de surface représente bien tout le chrome qui a été apporté par les épandages.

Tableau II : Composition moyenne des eaux usées brutes récoltées entre le 08/01/1997 et le 24/12/1998 (43 échantillons).

	Teneurs totales						Moyenne des rapports				
	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni	Zn/Cr	Pb/Cr	Cu/Cr	Cd/Cr	Ni/Cr
	mg.kg^{-1}										
Moyenne	194	32	76	2.2	6.8	8.8	34.9	5.9	13.6	0.5	2.3
Intervalle de confiance*	77.2	13.2	29.2	1.1	2.7	1.7	8.1	1.8	4.5	0.2	0.8

* Dagnelie (1998)

II.3.5. Calcul des incertitudes

L'incertitude est de 5% pour les teneurs en ETM, en Fe et en Al ; 1 cm pour l'épaisseur des horizons ; égale à l'écart-type pour les densités ; à l'intervalle de confiance d'une moyenne (Dagnelie, 1998) pour les rapports d'éléments dans les eaux usées. Pour le fond pédo-géochimique, l'incertitude est égale à l'écart type résiduel de la régression (Tomassone *et al.*, 1983). Pour les variables dérivées, l'incertitude d'une somme ou d'une différence est égale à la somme des incertitudes ($\Delta(A+B)=\Delta(A-B)=\Delta A+\Delta B$), et l'incertitude relative d'un produit ou d'un quotient est la somme des incertitudes relatives (pour C=AxB ou $C=\frac{A}{B}$, $\frac{\Delta C}{C}=\frac{\Delta A}{A}+\frac{\Delta B}{B}$)

II.4. Résultats et discussion

II.4.1. Estimation des stocks de polluants

Le fond pédo-géochimique local est estimé avec les relations présentant les meilleurs coefficients de corrélation, i.e. Cr, Ni avec Fe, et Zn, Cu, Pb avec Al (Figure 1). Pour Cd, la teneur moyenne des horizons C des sols témoins est utilisée (Tableau III).

Les stocks d'ETM exogènes sont présentés Figure 2. L'horizon L est le plus contaminé, quel que soit l'élément considéré. Zn, Cu, Ni et Cd exogènes sont présents dans les horizons inférieurs, contrairement à Pb et Cr.

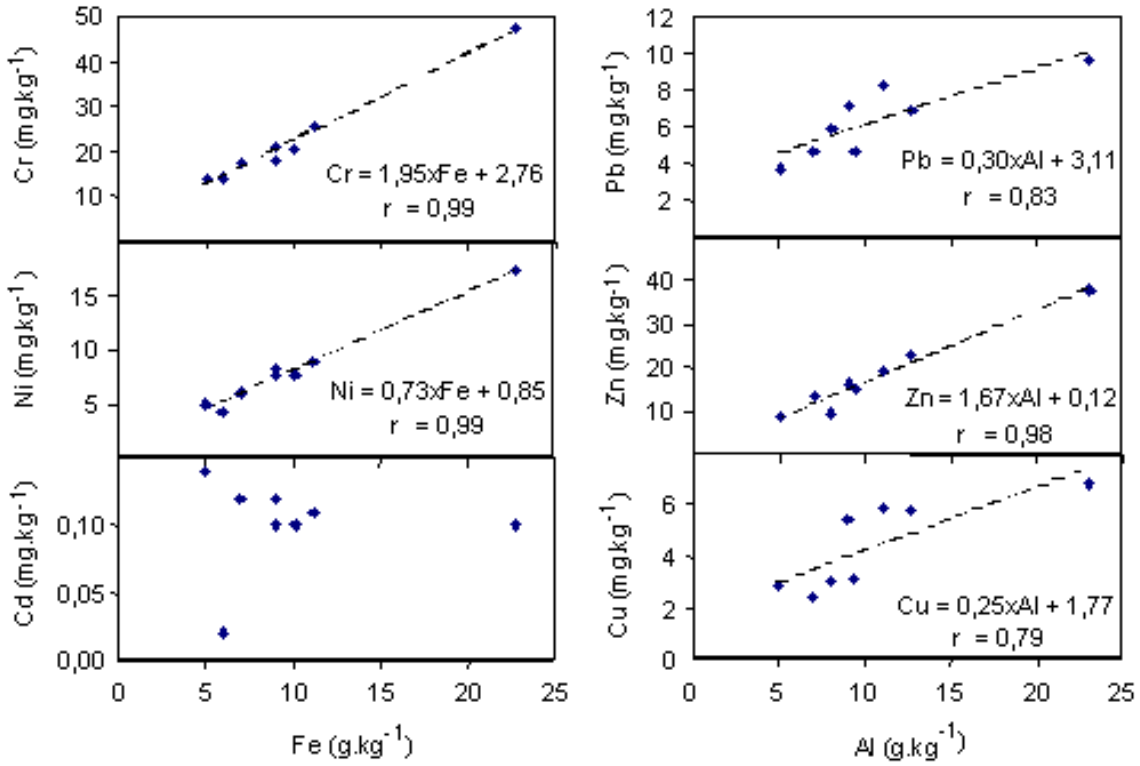


Figure 1: Relation entre teneurs en éléments majeurs et teneurs en ETM dans les sols non contaminés (horizons de surface exclus)

Tableau III: Teneurs en ETM issus du fond pédo-géochimique dans les horizons du sol contaminé.

Horizon	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni
	mg.kg^{-1}					
L	17 ± 3	6 ± 2	4 ± 1	0,10 ± 0,04	24 ± 3	8,8 ± 1,1
E	12 ± 3	5 ± 1	3 ± 1	0,10 ± 0,04	13 ± 2	4,8 ± 0,9
BT	35 ± 4	9 ± 2	7 ± 2	0,10 ± 0,04	41 ± 4	15 ± 1,4
C_1	12 ± 3	5 ± 1	4 ± 1	0,10 ± 0,04	18 ± 2	6,4 ± 0,9
C_2	11 ± 3	5 ± 1	3 ± 1	0,10 ± 0,04	17 ± 2	6,2 ± 0,9

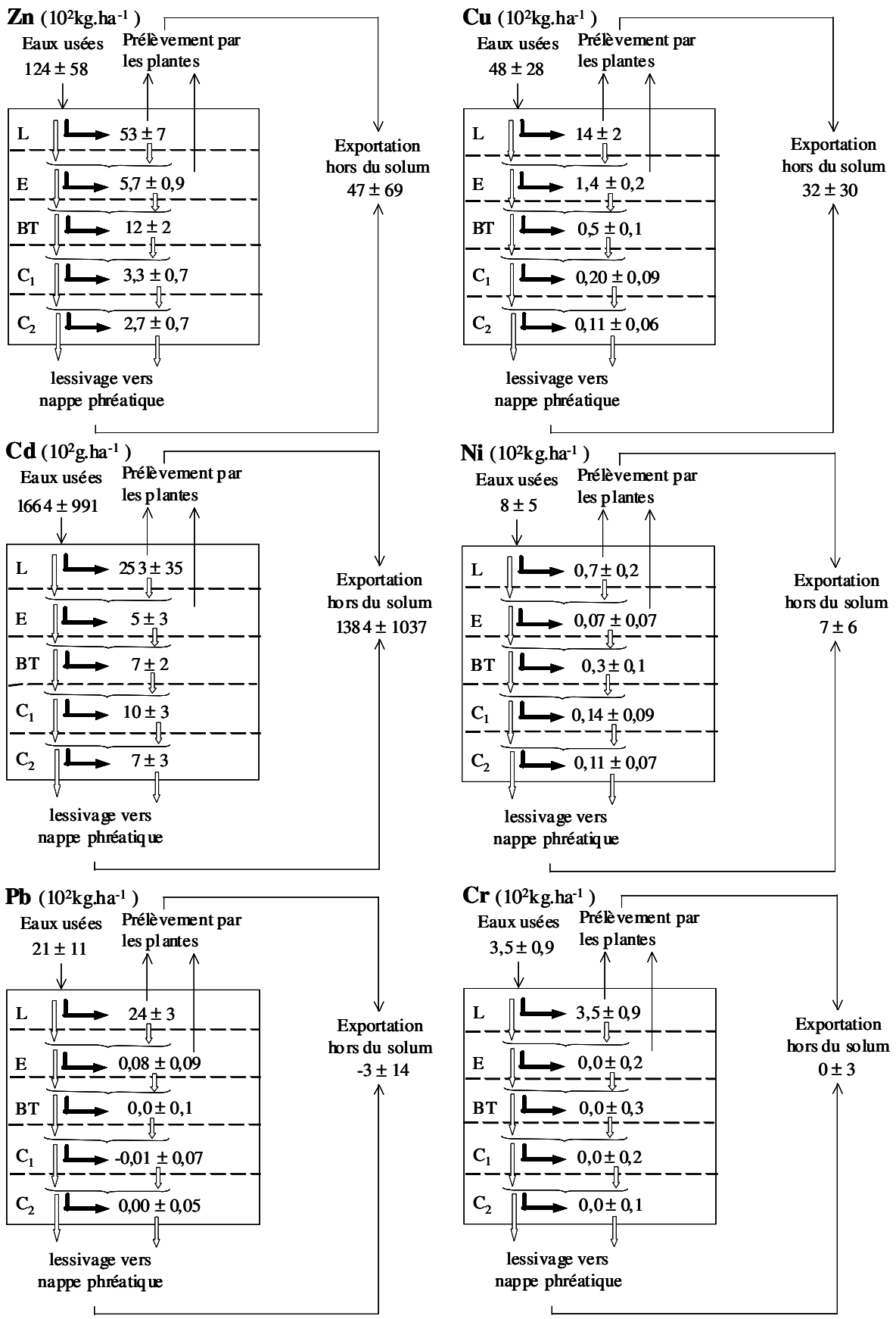


Figure 2: Stocks de métaux exogènes amenés, présents, et exportés, le long du solum contaminé.

Les stocks d'ETM exogènes dans les horizons E, BT, C_1 et C_2 représentent 45% pour Ni, 31% pour Zn, 14% pour Cu, et 10% pour Cd, des stocks totaux d'ETM exogènes présents dans le solum. Pour Ni et Zn, le stock d'exogène maximal est dans l'horizon BT. Pour Cu, les stocks décroissent progressivement depuis la surface vers la profondeur. Pour Cd, les stocks sont relativement homogènes sur toute la hauteur du solum, avec une légère augmentation dans l'horizon calcaire C_1. A notre connaissance, ces quantités de métaux exogènes en profondeur sont bien supérieures à celles rapportées dans la littérature dans le cas de pollutions par des amendements organiques (Mc Grath et Lane, 1989; Yingming et Corey, 1993).

Les stocks observés en bas de profil montrent que le BT ne constitue pas une barrière étanche, mais fonctionne plutôt comme un filtre qui retient partiellement Ni, Zn et Cd. Cet effet filtre est dû au taux de fraction <2µm (18%). L'horizon agit comme un filtre chimique d'une part (adsorption plus importante des ETM du fait du nombre de sites de fixation plus important) et comme un filtre physique d'autre part, en bloquant d'éventuels transferts particulaires.

Pb et Cr sont entièrement présents dans l'horizon de surface. Ces deux éléments sont relativement peu mobiles (Ahumada *et al.*, 1999), il est donc probable qu'ils n'aient pas migré. Cependant, des exportations sous des formes non réactives vis-à-vis du sol (complexes stables, dissous ou colloïdaux), ne peuvent être exclues. Citeau (2004) rapporte que Pb est principalement sous forme colloïdale dans les eaux de ce sol, tout comme Cornu *et al.* (2001) dans le cas d'un Ferrasol ayant reçu des boues de station d'épuration. Richards *et al.* (1998) ont eux observé du chrome colloïdal dans un sol sous apport de boues de STEP. Cependant, les teneurs mises en jeu dans ces études restent faibles (quelques dizaines de $\mu g.L^{-1}$ au maximum).

Les profils de pollution montrent une migration des ETM selon une séquence Ni>Zn>Cu=Cd>Pb=Cr. Toutefois, l'étude des stocks des différents horizons ne prend pas en compte les éventuelles exportations d'éléments hors du solum. Cornu *et al.* (2001) et Richards *et al.* (1998) ont montré, dans un sol pollué par des boues, que de telles exportations d'ETM pouvaient avoir lieu, sans qu'elles se marquent sur la phase solide du sol. Il convient donc de distinguer « non migration » et « non refixation », les pertes totales en ETM ne pouvant être estimées que par un bilan entrée/sortie.

II.4.2. Reconstitution des apports par le chrome

Les apports en métaux estimés sont cohérents avec les stocks de polluants mesurés dans le sol (Figure 2). Tout d'abord, aucun apport estimé n'est significativement inférieur aux quantités de métaux exogènes

présentes dans le sol. Ensuite, la quantité de métaux exportée, différence entre les apports estimés et les stocks présents dans le solum, est importante dans le cas de Ni, et Cd, réputés mobiles, mais nulle dans le cas de Pb, élément considéré comme peu mobile. Ces résultats confortent les hypothèses faites pour l'estimation des apports. Comme il n'y a pas de Pb exogène sous l'horizon de surface, on peut raisonnablement penser que Pb n'a pas migré. Ni, Cd, et Cu, ont été massivement exportés hors du solum (84, 83 et 67% respectivement). L'exportation estimée en Zn (38%) se situe dans la gamme d'incertitude, il est donc possible qu'il n'ait pas été exporté, mais juste redistribué le long du profil. Ainsi, alors que Ni et Zn présentent des profils de distribution proches au sein du solum, seul Ni semble avoir été exporté massivement.

On obtient la séquence de mobilité suivante : Ni=Cd>Cu>Zn>Pb. Que l'on se base sur l'étude des stocks au sein du solum ou sur les exportations hors du profil, on voit que Ni est l'élément le plus mobile, et Pb le moins mobile.

II.4.3. Discussion sur la mobilité relative des ETM au sein du solum

La mobilité relative des différents ETM s'explique par la spéciation des ETM en solution, ainsi que par les propriétés physico-chimiques des horizons traversés.

On distingue deux principaux groupes d'éléments selon leur forme en solution : des éléments principalement présents sous forme cationique, à savoir Zn (Emmerich *et al.*, 1982b; Domergue et Vedy, 1992) et Ni (Emmerich *et al.*, 1982a) ; et des éléments plutôt présents sous forme de complexes organiques, comme Cu (Emmerich *et al.*, 1982a ; Domergue et Vedy, 1992; Mc Bride *et al.*, 1997) ou sous forme colloïdale comme Pb (Cornu *et al.*, 2001; Citeau, 2004). Cd semble avoir un comportement mixte dans la mesure où certains auteurs le décrivent comme étant sous la forme majoritairement Cd^{2+} (Emmerich *et al.*, 1982a; Domergue et Vedy, 1992), alors que d'autres observent une complexation importante avec la matière organique dissoute. Ainsi Lamy *et al.* (1993) ont montré que la matière organique dissoute favorisait la mobilisation de Cd dans des sols soumis à des épandages de boue et limitait sa refixation dans le sol.

Zn^{2+} est très réactif vis-à-vis des argiles et des oxy-hydroxydes (Kiekens, 1990). Boyle et Fuller (1987) indiquent que la CEC et la teneur en fraction <2µm sont les principaux facteurs impliqués dans la rétention de Zn dans un sol. Etant donné que l'horizon BT contient 18% de fraction < 2µm, 0,8% de fer libre (Mehra Jackson), et présente une CEC de 13 $cmol^{+}.kg^{-1}$, c'est dans cet horizon que Zn a été préférentiellement piégé. En ce qui concerne Ni, beaucoup d'auteurs ont observé une migration nette de Ni dans les sols (Mc Grath, 1987;

Legret *et al.*, 1988; Mc Bride *et al.*, 1997; Cornu *et al.*, 2001). Cd, sous sa forme cationique, présente une haute affinité pour les oxy-hydroxydes de fer et la calcite (Alloway, 1990a), ce qui expliquerait les quantités de Cd observées dans l'horizon BT et les horizons C_1 et C_2, respectivement. Sa possible complexation en solution par de la matière organique dissoute laisserait supposer que dans notre cas, Cd est parti majoritairement sous forme de complexes Cd-MO, non refixés sur le sol lors de leur migration dans le profil, et que Cd sous forme Cd^{2+}, minoritaire, s'est lui refixé dans les horizons riches en oxy-hydroxydes de fer (BT) ou en carbonates (C_1 et C_2) au cours de la descente.

Pour ce qui est de Cu, les complexes Cu-matière organique en solution peuvent coaguler à haut pH (≥ 7) et en présence de [Ca^{2+}], et ainsi être piégés dans le solum (Domergue et Vedy, 1992; Romkens *et al.*, 1996; Temminghoff *et al.*, 1998). Ce mécanisme pourrait expliquer l'important stock de Cu exogène observé dans l'horizon E. Cu étant un oligo-élément, il est probable qu'une quantité non négligeable de Cu exporté hors du solum l'ait été par les plantes lorsque la plaine était encore sous maraîchage. Cette quantité ne peut cependant être différenciée de celle exportée vers la nappe.

II.5. Conclusion

Suite à une irrigation massive par des eaux usées brutes, le Luvisol étudié présente une contamination importante de l'horizon de surface en Zn, Pb, Cu, Cd, Cr et Ni. L'étude des stocks d'ETM dans les horizons E, BT, C_1 et C_2 indique qu'une migration importante de Ni, Zn, Cu, et Cd vers la profondeur a eu lieu, dans des proportions qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été rapportées par aucun auteur dans le cadre de pollutions par des eaux usées brutes ou d'autres effluents organiques. De plus, malgré les approximations faites pour reconstituer les apports, il semble que les quantités de Ni, Cd et Cu ayant quitté l'horizon de surface contaminé dépassent largement les quantités présentes dans les horizons inférieurs (i.e. refixées), ce qui indiquerait une exportation massive de ces ETM hors du profil, avec une incidence forte sur les plantes et/ou les eaux de sub-surface de la région.

III. Etude à l'échelle de la toposéquence : déterminisme de la distribution tridimensionnelle du zinc dans un sol sableux suite à 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes

C. DÈRE [a,b], S. CORNU [b], I. LAMY [a]

[a] *Unité de Science du Sol, INRA, RD10, 78026 Versailles Cedex, France*

[b] *Unité de Science du Sol, INRA, av. de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet Cedex, France*

III.1. Résumé

De 1899 à 2002, des eaux usées brutes ont été massivement épandues sur des Luvisols sableux de la région parisienne, entraînant une importante contamination des sols par les éléments traces métalliques. Afin d'identifier les facteurs à l'origine de la redistribution verticale et horizontale des ETM à l'échelle parcellaire, une étude de la distribution tridimentionnelle d'un élément particulièrement mobile (le zinc) a été menée. Les parts endogènes et exogènes du zinc ont été discriminées à partir de sols témoins de même type que le sol contaminé et géographiquement proches. En surface, la distribution spatiale du zinc est fonction de la géométrie du système d'irrigation et de la morphologie du terrain. Les teneurs les plus importantes sont observées près de la bouche d'irrigation et dans les zones de très faible pente. Le zinc exogène a migré jusqu'à la base des solums étudiés (1 m de profondeur), et sa distribution en profondeur dépend des propriétés physico-chimiques des horizons. Dans l'horizon E, le piégeage du zinc exogène dépend du nombre de sites réactifs disponibles, tandis que dans l'horizon Bt, il est fonction de la verticalité/latéralité du drainage. En outre, il semble qu'il y ait des transferts latéraux de zinc exogène dans l'horizon C. Dans le cas de sols contaminés par des eaux usées brutes, l'organisation du flux d'eau en surface et en subsurface est un facteur déterminant dans la redistribution du zinc au sein de la parcelle.

III.2. Introduction

Les activités humaines, minières et agricoles, amènent d'importantes quantités d'éléments traces métalliques (ETM) dans les sols (Alloway, 1990c; Juste et Robert, 2000). Une fois ces ETM accumulés dans le sol, se pose le problème de leur transfert dans l'environnement, c'est à dire leur prélèvement par les plantes, leur migration vers les nappes, ou leur entraînement par érosion.

Afin d'identifier les facteurs qui contrôlent la rétention des ETM dans les sols, différentes approches complémentaires ont été menées : au laboratoire, en batch, pour étudier la réactivité des divers constituants du sol et du sol lui-même vis-à-vis des ETM (Buchter *et al.*, 1989; Zachara *et al.*, 1991; Ledin *et al.*, 1996; Elzinga *et al.*, 1999), sur des colonnes de sol, pour prendre en compte l'aspect hydrodynamique (Emmerich *et al.*, 1982b; Cornu *et al.*, 2001; Kaschl *et al.*, 2002), et enfin, in-situ, de manière à tenir compte des facteurs environnementaux (Mc Grath, 1987; Mc Bride *et al.*, 1997; Udom *et al.*, 2004). Ces travaux ont montré que (i) la matière organique, les carbonates, les minéraux argileux et les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse sont les principales phases pièges pour les ETM (Mc Bride, 1989; Alloway, 1990b; Sager, 1992), (ii) la migration des ETM dans le sol dépend des propriétés chimiques (nature des constituants, pH, Eh (Alloway, 1990b; Sager, 1992; Kabata-Pendias, 1993; Mc Bride, 1994; Charlatchka et Cambier, 2000)) et physiques (perméabilité, structure(Camobreco *et al.*, 1996; Simpson *et al.*, 2004)) des horizons, (iii) la migration des ETM est un phénomène assez lent (Streck et Richter, 1997a), ce qui nécessite que les études soient menées sur le long terme.

Toutefois, ces études présentent une limitation importante liée à leur approche 1D qui néglige complètement la variabilité naturelle à la fois de la pollution et des propriétés du sol.

En effet, la pollution d'un sol n'est pas homogène et présente, pour l'horizon de surface, des variations à l'échelle métrique à pluri-métrique (Assadian *et al.*, 1998; Sterckeman *et al.*, 2000; Bourennane *et al.*, 2006). Cette distribution évolue dans le temps sous l'effet du labour et de l'érosion diffuse (Williams *et al.*, 1987; Korentajer *et al.*, 1993; Zhao *et al.*, 2001; Zang *et al.*, 2003). A notre connaissance, seuls Yingming et Corey (1993) et Mc Grath et Lane (1989) ont estimé les quantités de métaux redistribués latéralement par le travail du sol. Yingming et Corey (1993) ont estimé qu'il redistribuait, en une vingtaine d'années 15% à 20% des ETM apportés. Mc Grath et Lane (1989) estiment cette proportion à 21-28% sur une quarantaine d'années. Cependant, peu d'auteurs se sont intéressés à l'impact de la variabilité spatiale de la pollution sur la migration des ETM dans le sol. Pourtant Sterckeman et al. (2000) ont montré que la profondeur de migration du zinc était fonction de la contamination en surface.

Par ailleurs, de nombreuses études montrent que les propriétés physiques et chimiques du sol sont variables à des échelles métriques à plurimétriques (Gaston *et al.*, 2001; Cichota *et al.*, 2003; Giltrap et Hewitt, 2004; Mzuku *et al.*, 2005). Toutefois, peu d'auteurs ont étudié l'impact de ces variations sur la rétention des ETM dans le sol.

Nous avons donc cherché à déterminer l'impact de ces différents paramètres (variabilité spatiale de la pollution et des propriétés physico-chimiques du sol) sur la redistribution tridimentionnelle à long terme d'une pollution dans un Luvisol sableux, en utilisant un élément mobile, le zinc (Williams *et al.*, 1987 ; Lamy *et al.*, 2006), comme traceur de cette pollution.

Ainsi, sur un site contaminé par 100 ans d'irrigation avec des eaux usées brutes, nous avons analysé (1) la distribution de la pollution dans l'horizon de surface, (2) les migrations verticales le long de toposéquences. Les teneurs en polluant fixées en profondeur ont été estimées après soustraction du fond pédo-géochimique naturel local estimé grâce à la démarche typologique (Baize, 1997a; Baize et Sterckeman, 2001; Lamy *et al.*, 2006). Le déterminisme de la distribution du zinc exogène en surface et en profondeur a ensuite été recherché à l'aide de critères géomorphologiques (topographie, géométrie du système d'irrigation) pour ce qui est de la pollution en surface et des caractéristiques pédologiques (teneur en fraction <2 µm, en fer libre, en carbonates et en carbone organique) pour ce qui est de la profondeur.

III.3. Matériels et méthodes

III.3.1. Présentation du site de Pierrelaye

Le site étudié est localisé à Pierrelaye, dans la banlieue nord-ouest de Paris. De 1899 à 2002, les cultures ont été irriguées avec des eaux usées brutes, ce qui a provoqué une contamination importante des sols par les ETM (Bourennane *et al.*, 2006). L'irrigation y est organisée par îlots, entités d'une dizaine d'hectares constituées par une ou plusieurs parcelles et entourées de bouches d'irrigation. La zone a été exploitée en maraîchage jusqu'en 1970 puis convertie en maïsiculture. L'étude ci après a été réalisée en 2002.

III.3.2. Les sols

Les sols étudiés sont des Luvisols sableux (FAO, 1998), développés dans une formation sablo-calcaire remaniée. Ils présentent, de haut en bas, un horizon de surface cultivé (Ap) épais (40 cm environ), de couleur noire, riche en carbone organique (2% à 3%) ; un horizon éluvial (E) d'épaisseur variable (5 à 40 cm), pauvre en phases potentiellement pièges pour les métaux (argiles, matière organique, oxy-hydroxydes de fer) ; un horizon sablo-argileux (Bt) (15% à 25% de particules <2 µm) de 15 à 55 cm d'épaisseur ; et en bas de profil un horizon

Tableau 1 : Caractéristiques pédologiques des solums étudiés.

Profile	Horizon	Depth cm	<2µm	$CaCO_3$ g kg^{-1}	Org C	Fe_M	CEC $cmol^+$ kg^{-1}
X1	L	0-40	101	40	30.3	8.4	9.9
	E	40-80	61	<1	1.7	3.5	4.0
	BT	80-110	247	<1	3.5	10.6	16.7
	C	110-120	79	138	3.7	3.5	5.0
X3	L	0-45	71	20	17.1	6.0	6.8
	E	45-70	58	1	1.2	3.7	3.9
	BT	70-95	243	1	3.0	9.7	16.7
	C	95-100	174	401	10.3	4.7	8.6
X4	L	0-37	105	34	32.3	8.7	11.4
	E	37-70	65	<1	1.9	3.8	4.7
	E/BT	70-85	121	1	2.3	5.8	7.9
	BT	85-100	152	19	3.3	6.7	10.6
	C	100-110	153	286	2.4	3.9	7.8
Y1	L	0-40	85	28	30.4	7.2	12.1
	E	40-60	39	<1	1.6	2.9	3.8
	BT	60-80	180	<1	2.8	8.1	13.5
	C_1	80-95	120	296	0.4	2.9	5.9
	C_2	95-105	98	252	3.1	2.6	5.4
Y2	L	0-40	75	21	20.5	5.9	8.2
	E	40-46	149	<1	3.0	6.9	10.2
	BT	46-55	204	1	3.4	8.7	14.0
	C	55-65	111	447	3.5	3.1	5.5
Y3	L	0-35	82	20	18.1	5.9	7.5
	E	35-70	93	<1	1.7	5.4	5.6
	BT	70-90	230	<1	2.8	8.7	15.3
	C	90-110	78	180	0.6	3.5	4.9
Y4	L	0-40	107	25	28.4	8.1	11.9
	E	40-65	32	1	0.8	2.6	1.9
	BT	65-120	260	1	2.0	10.0	16.9
	C	120-130	90	202	1.7	4.2	5.9
Z3	L	0-40	86	17	17.1	5.9	7.8
	E	40-50	158	<1	2.7	6.5	10.4
	BT	50-80	205	2	3.3	8.8	14.8
	C	80-100	143	319	1.2	4.3	7.5

sableux calcaire (C) contenant de 14% à 45% de $CaCO_3$ (Tableau 1).

III.3.3. Stratégie d'échantillonnage

L'agriculteur installe, en sortie de chaque bouche d'irrigation, un tuyau souple perpendiculairement à la pente pour amener l'eau jusqu'au centre de l'îlot. A partir de la géométrie du réseau d'irrigation, et de la topographie, nous avons défini les zones d'influence des différentes bouches d'irrigation au sein d'un îlot. Dans une de ces zones, nous avons prélevé l'horizon de surface en 21 points répartis de manière aléatoire sur une surface d'environ 1,7 ha (Figure 1).

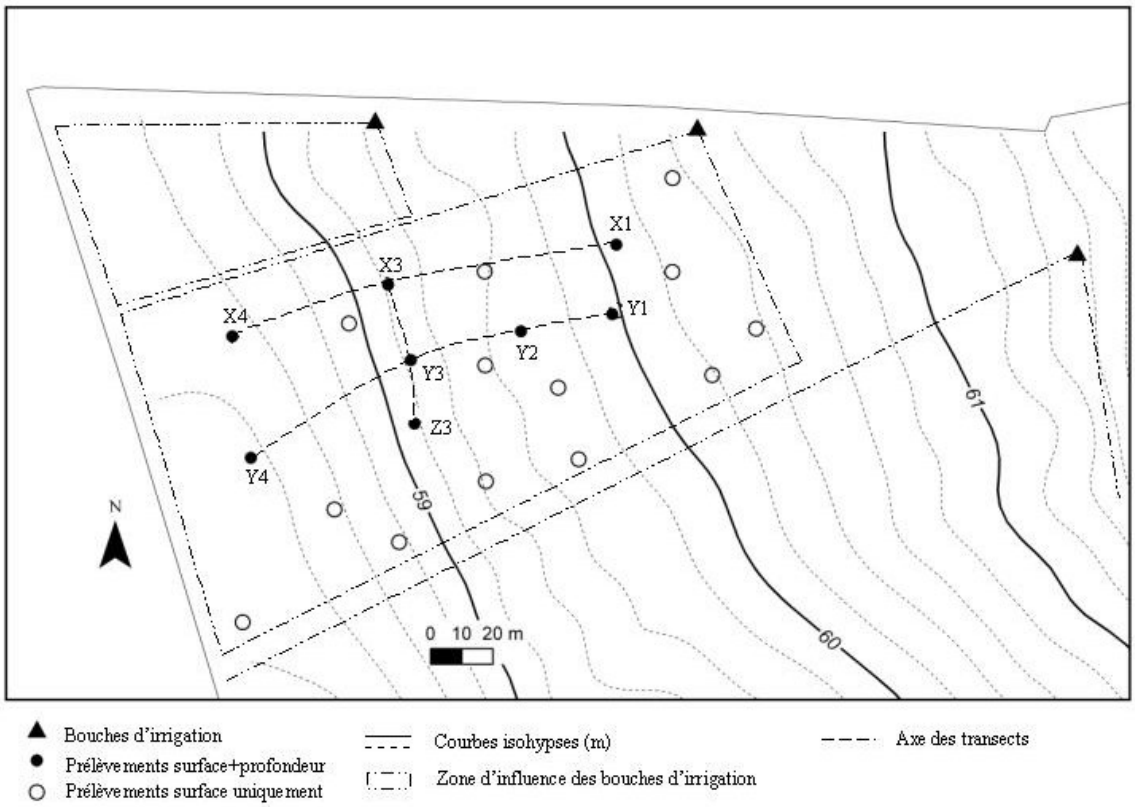


Figure 1 : Plan de prélèvement des sols au sein de l'îlot.

Pour l'étude des redistributions verticales, 8 solums ont été échantillonnés de manière à former trois transects (X, Y et Z), orientés dans le sens de la pente (X et Y), ou perpendiculairement à la pente (Z).

Les prélèvements ont été réalisés à la tarière.

Un modèle numérique d'altitude (MNA) a été établi à partir de levés topographiques fins du terrain réalisés à l'aide d'un tachéomètre laser. L'altitude et la pente aux points de prélèvements ont été moyennées sur un rayon de 10 m pour s'affranchir du micro-relief.

III.3.4. Estimation du fond pédo-géochimique naturel local

Dans les sols, la teneur totale en ETM est égale à la teneur en ETM naturellement présents (ETM endogènes) plus la teneur en ETM apportés par la contamination (ETM exogènes). Pour discriminer les parts endogène et exogène des ETM dans un sol, nous avons utilisé la démarche typologique (Baize et Sterckeman, 2001; Dère *et al.*, 2006; Lamy *et al.*, 2006) basée sur les relations linéaires existant entre ETM et éléments majeurs pour les horizons non contaminés d'une même série de sols. Pour établir ces relations, des prélèvements ont été réalisés le long de fosses sur quatre solums non pollués, du même type que les sols contaminés (Luvisols

sableux), et situés en dehors de la zone d'épandage, i.e. à moins de deux kilomètres de distance de la zone polluée. L'horizon de surface pouvant être affecté par les pollutions diffuses (pesticides, pollution atmosphérique), seuls les horizons de subsurface (E, Bt, C) ont été prélevés (huit en tout, sur cinq profils). Les teneurs en ETM endogènes dans les sols contaminés ont ensuite été calculées à partir des teneurs en fer mesurées dans les sols contaminés, et de la relation ETM-Fe établie à partir des sols non contaminés.

III.3.5. Analyses

Les échantillons ont été séchés à l'air puis tamisés à 2 mm. Les teneurs totales en zinc et en fer des horizons des sols pollués et des sols témoins ont été déterminées par ICP-OES, après minéralisation totale des échantillons par $HF+HClO_4$ (Ciesielsky *et al.*, 1997). Pour les horizons de surface du site contaminé, les teneurs en carbone organique et en zinc total ont été mesurées. Pour les échantillons provenant des transects, on a analysé en outre les paramètres pédologiques suivants : la granulométrie 5 fractions sans décarbonatation, le pH eau, la CEC cobaltihexamine, la teneur en carbone organique, la teneur en calcaire total et la teneur en fer libre extrait par la méthode de Mehra et Jackson (1960) (FeM).

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Distribution horizontale

Dans l'horizon de surface, le fond pédo-géochimique est négligeable, de l'ordre de 2% de la teneur totale (Tableau 2), i.e. inférieur à l'incertitude analytique (5% d'après Ciesielsky et al. (1997)). On peut donc raisonner en teneurs totales pour cet horizon.

La distribution spatiale du zinc dans l'horizon de surface est présentée dans la Figure 2. Les teneurs maximales sont observées en haut et en bas de parcelle. Elles décroissent en s'éloignant de la bouche d'irrigation (jusqu'à 160 m), puis augmentent à nouveau en se rapprochant du bord de la parcelle (Figure 3), qui correspond à une zone de replat (Figure 1). Les teneurs en zinc les plus élevées se trouvent dans les zones de pente inférieure à 1.2%, et les teneurs les plus faibles dans les zones de pente plus forte (>1.5%) (Figure 3). En pratiquant une régression polynomiale de degré 2 à partir des deux paramètres pente et distance à la bouche d'irrigation, on obtient :

Tableau 2 : Teneurs en zinc endogène (estimée à partir de la teneur totale en fer) et en zinc exogène dans l'horizon Ap.

Profile number	Total Fe	Endogenous Zn*	Exogenous Zn†
	$g.kg^{-1}$	$mg.kg^{-1}$	
X1	11.8	21	1053
X3	8.5	15	652
X4	12.7	22	1014
Y1	10.9	19	962
Y2	9.2	17	708
Y3	8.9	16	627
Y4	11.9	21	946
Z3	8.7	16	607

* $[Zn]_{Endogenous} = 1.63 \times [Fe] + 1.62$; r = 0.96 (r = Pearson correlation coefficient)

† $[Zn]_{Exogenous} = [Zn]_{Total} - [Zn]_{Endogenous}$

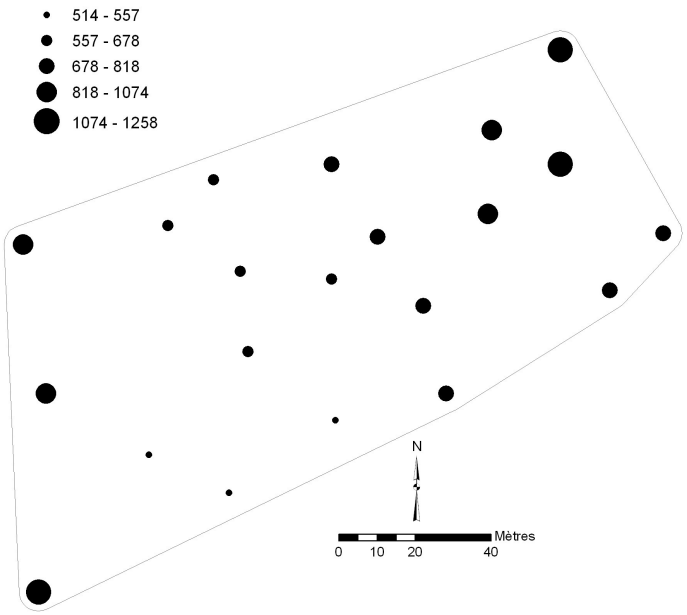


Figure 2 : Teneurs totales en zinc dans l'horizon de surface (Ap), en $mg.kg^{-1}$.

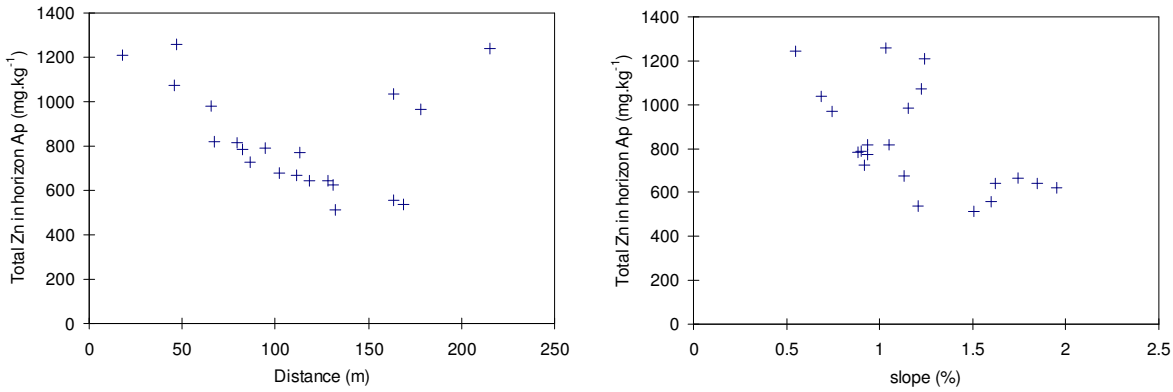


Figure 3 : Teneurs totales en zinc dans l'horizon de surface (Ap) en fonction de la distance à la bouche d'irrigation (à gauche) et de la pente du terrain (à droite).

$$[ZnT_{Ap}] = 2653 - 1568\ s + 530.4\ s^2 - 13.55\ d + 0.0484\ d^2 \qquad (r^2=0.86)\ ;$$

avec $[ZnT_{Ap}]$ = teneur totale en zinc dans l'horizon Ap ($mg.kg^{-1}$) ;

s = pente du terrain au point de prélèvement (%) ;

d = distance entre le point de prélèvement et la bouche d'irrigation (m).

Cette équation permet d'expliquer 86% de la variabilité du zinc dans l'horizon de surface. La comparaison entre teneurs estimées et teneurs observées est présentée (Figure 4).

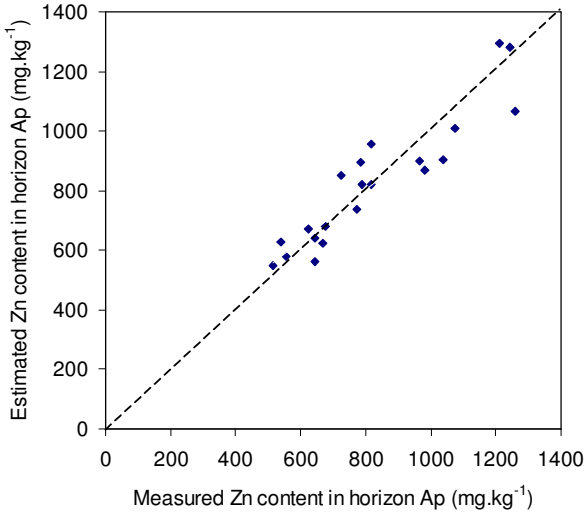


Figure 4 : Comparaison entre teneurs estimées et teneurs observées dans l'horizon de surface Ap.

Par ailleurs, dans cet horizon, la teneur en zinc est fortement corrélée à la teneur en carbonate de calcium (R = 0.99) et à la teneur en carbone organique (R = 0.97). Si le zinc est très réactif vis-à-vis de ces deux composés (Kiekens, 1990; Zachara *et al.*, 1991), il est cependant probable que cette corrélation marque ici, outre une affinité chimique, une origine commune. En effet, Marx et al. (1988) ont montré qu'une précipitation significative de carbonate de calcium pouvait se produire dans l'horizon de surface d'un sol cultivé abondamment irrigué, y compris en climat humide, et que la précipitation de $CaCO_3$ était maximale près de la bouche d'irrigation. En ce qui concerne la matière organique, la corrélation peut s'expliquer par le dépôt de particules organiques déjà riches en métaux lors des épisodes d'irrigation par les eaux usées. Ceci est cohérent avec les fortes teneurs en zinc se trouvant près de l'émissaire (ce qui indiquerait un dépôt rapide des particules les plus grossières), et dans les zones de pente faible (zones dans lesquelles l'infiltration de l'eau et la sédimentation des particules sont les plus importantes (Hairsine *et al.*, 2002; Santos *et al.*, 2003)). De plus, les

teneurs en carbone organique sont élevées par comparaison à celles d'un sol sableux cultivé classique, ce qui suggère que le carbone présent actuellement dans l'horizon de surface est principalement d'origine exogène (i.e. amené par les eaux usées brutes). La corrélation forte entre les teneurs en zinc et les teneurs en carbone organique et en carbonate de calcium marque leur origine commune.

La distribution spatiale du zinc dans l'horizon de surface correspond à une logique de sédimentation des particules polluées présentes dans les eaux usées brutes, c'est-à-dire des teneurs fortes près des bouches d'arrivée d'eau et dans les zones de pente faible. Il est toutefois probable qu'elle a évolué au cours du temps du fait du labour et de l'érosion diffuse. Le labour a pû favoriser un étalement du panache de pollution selon un axe Nord-Est/Sud-Ouest (Williams *et al.*, 1987; Mc Grath et Lane, 1989; Yingming et Corey, 1993), et l'érosion diffuse accentuer le contraste de teneurs entre zones de pente forte et zones de pente faible, de par l'arrachement de particules polluées dans les zones de pente forte d'une part, et leur sédimentation dans les zones de pente faible d'autre part.

III.4.2. Distribution verticale

III.4.2.1. Horizon E

Les teneurs en zinc exogène dans l'horizon E sont présentées Tableau 3. Elles représentent de 89% à 94% de la teneur totale mesurée, ce qui montre que le zinc exogène a migré le long du profil. Il n'y a pas de lien entre la teneur en zinc exogène dans l'horizon E et celle de l'horizon Ap (Figure 5), contrairement à ce qu'avaient observé Sterckeman et al. (2000). Dans l'horizon E, la teneur en fer libre, la capacité d'échange cationique, la teneur en fraction <2 µm et la teneur en carbone organique sont significativement corrélées rentre elles ($R \geq 0.90$). On peut donc considérer que la teneur en fer libre représente bien la quantité totale de sites disponibles dans l'horizon. On constate que globalement, la teneur en zinc exogène de l'horizon dépend de la teneur en fer libre pour les points X1, X3, X4, Y1, Y2 et Y4 (Figure 6), selon la relation

$$[ZnE_E] = 270 \ln([FeM]) - 138 \qquad (r^2 = 0.98) ;$$

avec $[ZnE_E]$ = teneur en zinc exogène dans l'horizon E ($mg.kg^{-1}$) ;

$[FeM]$ = teneur en fer libre ($g.kg^{-1}$).

Tableau 3 : Teneurs en zinc endogène (estimée à partir de la teneur totale en fer) et en zinc exogène dans l'horizon E.

Profile number	Total Fe	Endogenous Zn*	Exogenous Zn†
	$g.kg^{-1}$	$mg.kg^{-1}$	
X1	6.7	13	194
X3	7.0	13	221
X4	7.4	14	229
Y1	5.4	10	169
Y2	15.0	26	378
Y3	10.9	19	217
Y4	4.6	9	100
Z3	14.5	25	196

* $[Zn]_{Endogenous} = 1.63 \times [Fe] + 1.62$; r = 0.96 (r = Pearson correlation coefficient)

† $[Zn]_{Exogenous} = [Zn]_{Total} - [Zn]_{Endogenous}$

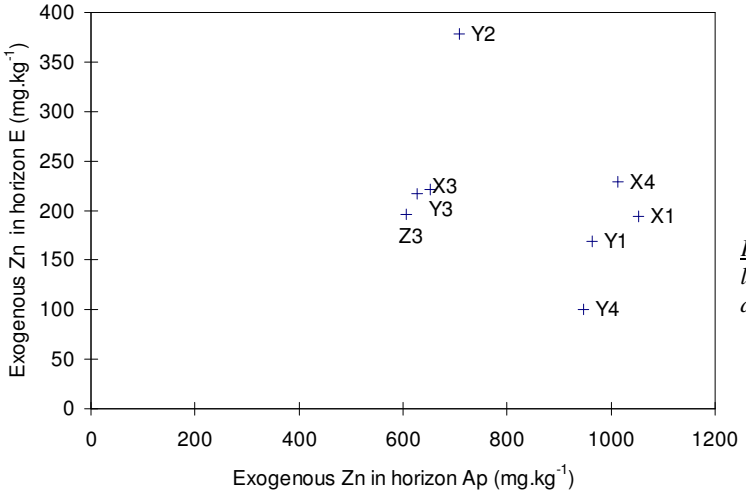


Figure 5 : Teneurs en zinc exogène dans l'horizon E en fonction de celles mesurées dans l'horizon Ap.

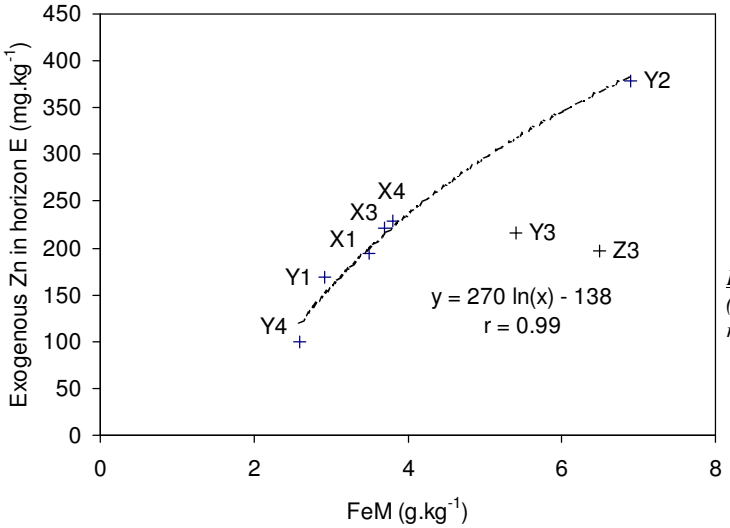


Figure 6 : Teneur en zinc exogène et en fer libre (FeM) dans l'horizon E (régression logarithmique réalisée en omettant les points Y3 et Z3).

Les profils X1, X4, Y1 et Y4 présentent des teneurs en zinc dans l'horizon Ap, et des pentes en surface similaires (donc une infiltration d'eau identique) (Figure 7). On peut donc supposer que le flux de zinc quittant l'horizon Ap et traversant l'horizon E est similaire dans les quatre profils. Par conséquent, la différence de teneurs en zinc exogène dans l'horizon E observée entre les quatre profils s'explique uniquement par leurs différentes potentialités à piéger le zinc exogène : plus il y a de phases potentiellement pièges dans l'horizon, plus on a de zinc exogène piégé. Le fait qu'il existe une relation commune, définie à partir de la teneur en fer libre, entre les différents points, suggère que les sites de fixation sont saturés. Y2 présente une contamination en surface moindre que X1, X4, Y1 et Y4, mais supérieur dans l'horizon E. Cependant, il se situe dans une zone de faible pente, ce qui favorise l'infiltration (Santos *et al.*, 2003), et donc le départ de zinc exogène de l'horizon de surface Ap. De par sa position dans une zone favorisant le flux de polluants vers la profondeur, et de par l'importante teneur en fer libre de l'horizon, l'horizon E du profil Y2 a piégé beaucoup de zinc exogène. La relation commune avec les points précédents indique que tous les sites de fixation sont vraisemblablement occupés. Au final, le facteur limitant la quantité de zinc exogène piégée dans l'horizon E est, pour ces cinq profils, la quantité de sites de fixation disponibles, et non le flux de polluants.

Les points Y3 et Z3 présentent, eux, des teneurs en zinc inférieures à celles que l'on aurait pu attendre au vu de leur teneur en fer libre. Ils présentent, avec X3 des teneurs en zinc exogène dans l'horizon E proches, alors qu'ils ont des teneurs en fer libre très différentes. D'après les teneurs en zinc exogène dans l'horizon Ap et la pente du terrain en surface (Figure 7), on peut supposer que le flux de zinc exogène arrivant dans l'horizon E a été à peu près identique pour ces trois profils. On peut supposer que dans le cas de X3, cette quantité a suffi pour saturer les sites de fixation, tandis que dans le cas de Y3 et de Z3, beaucoup plus riches en fer libre, elle fut insuffisante pour saturer tous les sites. Pour ces trois profils, il apparaît que c'est la quantité de polluants arrivant dans l'horizon E qui est le facteur limitant de la quantité de zinc exogène présent dans l'horizon E.

On constate que même si la pente du terrain en surface est faible (2% au maximum), ses variations ont une influence forte sur la quantité de zinc quittant l'horizon Ap. Si l'on compare, par exemple, les profils Y2 et Z3, on voit que leurs teneurs en zinc dans l'horizon de surface sont proches (607 $mg.kg^{-1}$ pour Z3, 708 $mg.kg^{-1}$ pour Y2), leurs teneurs en fer libre dans l'horizon E sont proches (6.5 $g.kg^{-1}$ pour Z3, 6.9 $g.kg^{-1}$ pour Y2), mais la pente du terrain en Z3 est deux fois plus forte qu'en Y2 (1.95% en Z3 contre 0.92% en Y2). Il en résulte que la teneur en zinc exogène dans l'horizon E de Z3 est inférieure de moitié à celle de Y2 (197 $mg.kg^{-1}$ pour Z3, contre 378 $mg.kg^{-1}$ pour Y2). La pente du terrain en surface constitue ainsi un paramètre déterminant dans la

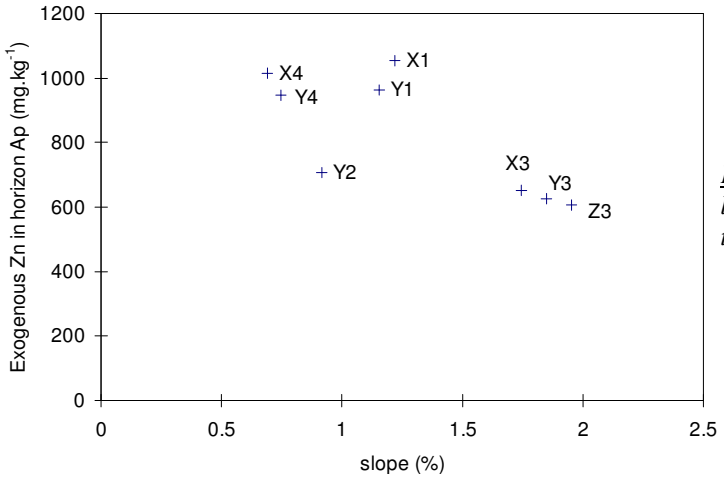


Figure 7 : Teneurs en zinc exogène dans l'horizon Ap en fonction de la pente du terrain au point de prélèvement.

migration du zinc vers la profondeur, l'infiltration de l'eau se faisant préférentiellement dans les zones de pente faible.

III.4.2.2. Horizon Bt

Les teneurs en zinc exogène dans l'horizon Bt sont présentées Tableau 4. Elles représentent de 50 à 93% de la teneur totale de l'horizon. Elles ne sont pas corrélées aux teneur en zinc exogène dans l'horizon E (Figure 8) et sont significativement anticorrélées à la teneur en fraction <2 µm et à la teneur en fer libre (R de 0.71 et 0.74 respectivement). On constate qu'à l'exception de Z3, les points s'alignent suivant la relation (Figure 9) :

$$[ZnE_{Bt}] = -2.66 \times [<2\ \mu m] + 792 \quad (r = 0.88)\ ;$$

avec $[ZnE_{Bt}]$ = teneur en zinc exogène dans l'horizon Bt ($mg.kg^{-1}$) ;

$[<2\ \mu m]$ = teneur en fraction inférieure à 2 µm ($g.kg^{-1}$).

Le fait que les teneurs en zinc exogène soit anti-corrélées aux teneurs en fraction <2 µm est dû à la perméabilité des horizons. Moins l'horizon Bt est riche en fraction <2 µm, plus il est perméable, donc plus le flux d'eau chargée en zinc peut traverser l'horizon facilement, ce qui aboutit à de fortes teneurs en zinc exogène dans l'horizon. A l'inverse, plus l'horizon est riche en fraction <2 µm, moins il est perméable, donc plus le flux d'eau sera drainé latéralement sur le toit de l'horizon Bt, au détriment du drainage vertical. On se rapprocherait alors d'un comportement de type planosolique. Jamagne (1978) indique, dans sa séquence théorique d'évolution des Luvisols, qu'un faciès de type planosolique peut apparaître lorsque l'hydromorphie est importante, ce qui fut

Tableau 4 : Teneurs en zinc endogène (estimée à partir de la teneur totale en fer) et en zinc exogène dans l'horizon Bt.

Profile number	Total Fe	Endogenous Zn*	Exogenous Zn†
	$g.kg^{-1}$	$mg.kg^{-1}$	
X1	27.7	47	101
X3	24.9	42	226
X4	15.4	27	331
Y1	19.6	33	387
Y2	19.7	34	232
Y3	22.8	39	196
Y4	26.6	45	44
Z3	21.1	36	36

* $[Zn]_{Endogenous} = 1.63 \times [Fe] + 1.62$; r = 0.96 (r = Pearson correlation coefficient)

† $[Zn]_{Exogenous} = [Zn]_{Total} - [Zn]_{Endogenous}$

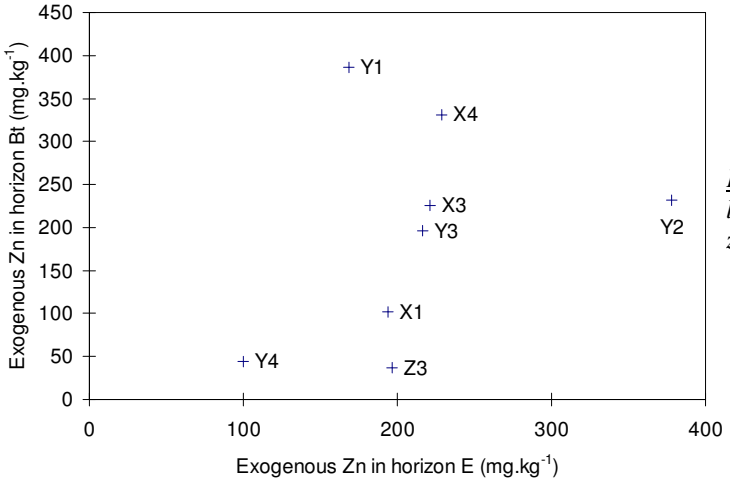


Figure 8 : Teneurs en zinc exogène dans l'horizon Bt en fonction des teneurs en zinc exogène de l'horizon E.

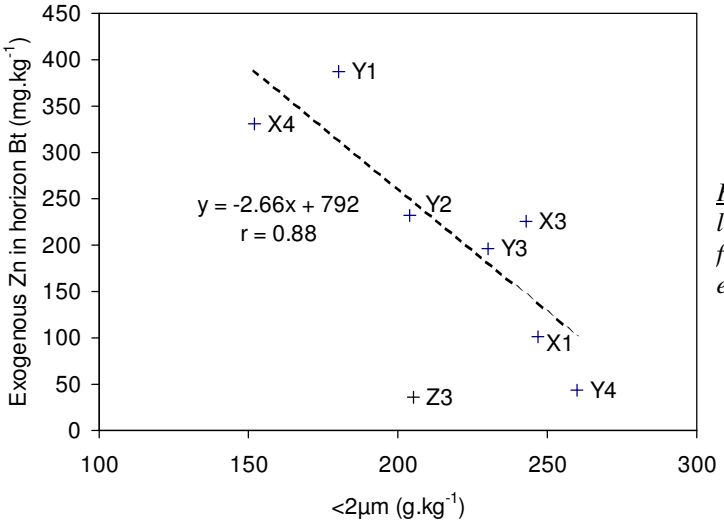


Figure 9 : Teneur en zinc exogène dans l'horizon Bt en fonction de la teneur en fraction <2µm de l'horizon (Z3 non pris en compte lors de la régression).

probablement notre cas compte tenu des quantités massives d'eau épandues (1 à 4 m de lame d'eau annuelle). De plus, Presley et al. (2004) ont montré que l'irrigation accélère l'évolution pédo-génétique des sols, du fait d'une altération plus importante des minéraux et une augmentation de l'illuviation des argiles. D'après les critères morphologiques définis par Baize (1995), les Planosols se caractérisent, pour une teneur en fraction <2 µm inférieure à 200 $g.kg^{-1}$ dans l'horizon E, par un passage, en moins de 8 cm comptés verticalement, à un horizon dans lequel la teneur en fraction <2 µm est au minimum le double de celle de l'horizon E. D'après ces critères, les profils X1 et Y4 sont à la charnière entre Luvisols et Planosols (Tableau 1), il est donc probable que le fonctionnement hydrique de ces deux profils soit proche de celui des Planosols.

Par conséquent, les profils présentant une teneur en zinc exogène importante au niveau de l'horizon Bt reflètent un fonctionnement hydrique principalement vertical (l'eau chargée en zinc traverse l'horizon Bt et le zinc est piégé dans l'horizon), tandis que les profils présentant de faibles teneurs en zinc exogène dans l'horizon Bt reflètent un fonctionnement hydrique avec une forte composante latérale.

Cependant, malgré une teneur en fraction <2 µm de 205 $g.kg^{-1}$, le profil Z3 présente une teneur faible en zinc exogène dans l'horizon Bt (36 $mg.kg^{-1}$). Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que l'horizon E de ce profil n'était pas encore saturé vis-à-vis du zinc. On peut supposer que le piégeage du zinc exogène se fait pour l'instant presque exclusivement dans l'horizon E pour ce profil, et qu'il faille attendre que presque tous les sites de fixation de l'horizon E soient occupés pour observer une hausse des teneurs dans l'horizon Bt.

III.4.2.3. Horizon C

Les teneurs en zinc exogène dans l'horizon C sont présentées dans le Tableau 5. Elles représentent de 30 à 91% de la teneur totale de l'horizon. Elles ne sont pas corrélées aux teneurs en fraction < 2µm, ni aux teneurs en $CaCO_3$, ni aux teneurs en zinc dans l'horizon Bt. Toutefois, il semble qu'une tendance générale se dégage, avec des teneurs en zinc exogène faibles dans l'horizon C lorsqu'elles sont faibles dans l'horizon Bt, et des teneurs fortes dans l'horizon C quand elles sont fortes dans l'horizon Bt (Figure 10). Cela est cohérent avec le fonctionnement de l'horizon Bt mis en évidence précédemment : plus l'horizon Bt est argileux, plus la composante verticale du flux est faible, donc moins il y a de zinc exogène qui parvient dans l'horizon C. On remarque que Z3 a un comportement différent puisque la teneur en zinc exogène est plus importante dans l'horizon C que dans l'horizon Bt (72 $mg.kg^{-1}$ dans l'horizon C contre 36 $mg.kg^{-1}$ dans l'horizon Bt). Etant donné que le piégeage du zinc exogène a lieu principalement dans l'horizon E pour ce profil, l'apport de zinc

Tableau 5 : Teneurs en zinc endogène (estimée à partir de la teneur totale en fer) et en zinc exogène dans l'horizon C.

Profile number	Total Fe	Endogenous Zn*	Exogenous Zn†
	$g.kg^{-1}$	$mg.kg^{-1}$	
X1	8.7	16	46
Y3	9.1	16	44
X3	12.3	22	54
Z3	10.3	18	71
X4	10.7	19	55
Y4	11.9	21	9
Y2	7.4	14	26
Y1 (C_1)	7.6	14	133
Y1 (C_2)	7.4	14	164

* $[Zn]_{Endogenous} = 1.63 \times [Fe] + 1.62$; r = 0.96 (r = Pearson correlation coefficient)

† $[Zn]_{Exogenous} = [Zn]_{Total} - [Zn]_{Endogenous}$

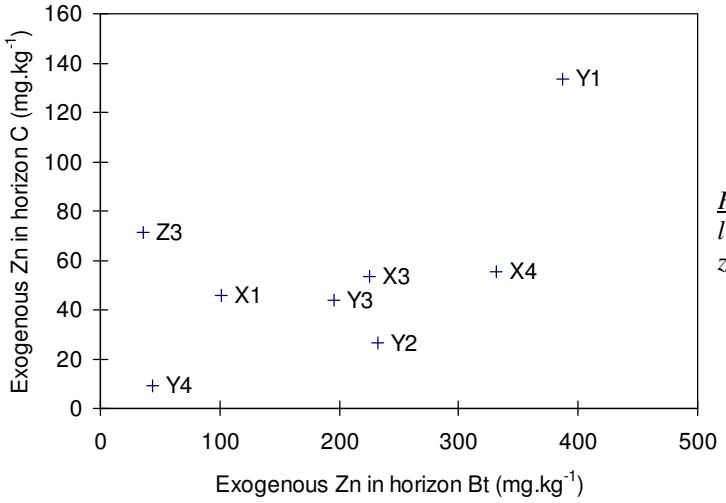


Figure 10 : Teneur en zinc exogène dans l'horizon C en fonction de la teneur en zinc exogène dans l'horizon Bt.

exogène dans l'horizon C via des chemins d'écoulement préférentiel à travers le Bt semble peu probable. Une explication possible serait l'existence d'apports latéraux directement dans l'horizon C.

En raison de la multiplicité des phénomènes mis en jeu, i.e. quantité de zinc quittant l'horizon Ap, quantité de zinc retenue dans l'horizon E, quantité pouvant traverser l'horizon Bt, quantité de phases potentiellement pièges dans l'horizon C, et existence ou non d'apports latéraux, il est difficile d'établir une loi générale de fonctionnement pour cet horizon. Le cumul du nombre de facteurs à prendre en compte se traduit par une variabilité spatiale plus forte des teneurs en zinc exogène en profondeur qu'en surface. Ainsi, sur huit profils, on constate que la déviation standard des teneurs en zinc exogène dans l'horizon de surface (Ap) est de 23%, tandis qu'elle est de 37% dans l'horizon E, de 66% dans l'horizon Bt, et de 75% dans l'horizon C.

Dans notre cas, le fonctionnement hydrique du sol et les transferts latéraux jouent un rôle important dans la redistribution du zinc à l'échelle parcellaire. Ces résultats se démarquent de travaux précédents dans lesquels la capacité d'adsorption des horizons, déterminée en batch au laboratoire, expliquait de manière satisfaisante la distribution du zinc et du cadmium à l'échelle parcellaire, et dans lesquels les propriétés hydrodynamiques des horizons n'avaient que peu d'influence sur les quantités d'ETM piégées dans les horizons (Streck et Richter, 1997a; 1997b; Seuntjens *et al.*, 2002). D'autres auteurs avaient eux montré l'insuffisance d'une modélisation purement thermodynamique pour expliquer des profils de teneurs en ETM, notamment dans le cas de transferts préférentiels via la macroporosité du sol (Sidle *et al.*, 1977; Zhang et Xu, 2003) ou en présence d'horizons aux propriétés physiques contrastées (Seuntjens *et al.*, 2001).

Au final, il semble qu'une modélisation thermodynamique basée sur les coefficients de partage sol/solution permette de décrire de manière satisfaisante le transport des ETM dans les sols, sauf pour ceux qui présentent un fonctionnement hydrique particulier, du fait, par exemple d'une macroporosité, ou de transferts latéraux (dont l'exemple le plus extrême sont les Planosols).

III.5. Conclusion

Dans l'horizon de surface, la distribution spatiale du zinc dépend de l'organisation du flux en surface, lui même fonction de la géométrie du système d'irrigation et de la topographie du terrain. Les teneurs les plus fortes sont observées au niveau de l'arrivée d'eau et dans les zones de pente faible.

Pour les horizons inférieurs, nous n'observons pas de lien statistique entre les teneurs en zinc exogène dans les horizons E, Bt, C, et la contamination en surface. Dans l'horizon E, la quantité de zinc exogène observée dépend du nombre de sites réactifs disponibles et de la quantité de polluant arrivant dans l'horizon (quantité fonction de la teneur en zinc dans l'horizon Ap et de la pente du terrain en surface). Dans l'horizon Bt, la teneur en zinc exogène est principalement fonction de la perméabilité de l'horizon. Les faibles teneurs en fraction <2 µm favorisent le drainage vertical de l'eau, et donc l'adsorption du zinc dans l'horizon Bt, tandis que les fortes teneurs en fraction <2 µm favorisent un drainage latéral au sommet de l'horizon Bt, et donc empêchent son piégeage dans l'horizon. Pour l'horizon C, les paramètres influençant la fixation du zinc exogène dans l'horizon sont plus difficiles à identifier, compte tenu de l'effet cumulatif des paramètres contrôlant les teneurs en zinc exogène dans les horizons sus-jacents.

Au final, le fonctionnement hydrique du sol apparaît comme un facteur déterminant dans la distribution horizontale et verticale du zinc exogène au sein de la parcelle étudiée. Il est donc important de raisonner la migration des ETM exogènes dans le sol en fonction des propriétés chimiques des horizons (i.e. leur réactivité vis-à-vis des ETM) mais aussi en fonction de leurs propriétés physiques (notamment leur perméabilité). En terme de modélisation, cela implique d'utiliser une modélisation 3D couplée chimie-transfert qui tienne compte des transferts latéraux de soluté dans les sols.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'identifier les principaux facteurs contrôlant la redistribution des éléments traces métalliques (ETM) issus d'une contamination au sein d'une parcelle agricole, dans le contexte particulier d'épandage d'eaux usées brutes.

Nous avons constaté que **dans l'horizon de surface** (horizon labouré)**, la contamination est importante** et les teneurs en ETM exogènes représentent 98% des teneurs totales. La distribution spatiale des ETM dans cet horizon dépend de l'organisation des flux d'eau en surface, lui même fonction de la géométrie du système d'irrigation et de la topographie du terrain. Nous avons ainsi observé que les teneurs les plus fortes se trouvent au niveau des bouches d'arrivée d'eau et dans les zones de pente faible, du fait de la sédimentation des particules organo-minérales chargées en métaux à la surface du sol. De plus, on observe une très bonne corrélation entre la matière organique et les ETM qui résulte de leur origine commune et de leur affinité chimique.

Dans les horizons inférieurs (0,40-1m), les stocks en ETM exogènes indiquent qu'une **migration importante de Ni, Zn, Cu, et Cd vers la profondeur** a eu lieu. Ainsi, localement, les stocks d'ETM exogènes dans les horizons E, Bt, C_1 et C_2 représentent 45% pour Ni, 31% pour Zn, 14% pour Cu et 10% pour Cd des stocks d'ETM exogènes présents dans le solum. Ces proportions sont largement supérieures à celles rapportées par les auteurs dans le cadre de pollutions par des eaux usées brutes ou d'autres effluents organiques. L'étude de la spéciation du zinc et du cuivre exogènes le long du solum a montré que pour le zinc, ce sont les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse qui sont principalement impliqués dans le repiégeage de l'élément au cours de son transfert, tandis que pour le cuivre, le mécanisme de refixation est plus difficile à identifier, du fait sans doute de la migration sous forme de complexes organo-metalliques de Cu en solution. Cette différence de réactivité du zinc et du cuivre vis-à-vis des constituants des différents horizons du sol, du fait de leur spéciation en solution, pourrait expliquer pourquoi, d'après nos estimations de flux, le cuivre semble avoir été principalement exporté hors du solum, tandis que le zinc semble avoir été principalement redistribué le long du profil. Aussi, si l'on se base sur la spéciation des ETM exogènes dans l'horizon de surface ou sur les stocks d'ETM exogènes présents dans les horizons inférieurs, le zinc apparaît comme étant plus mobile que le cuivre,

séquence qui s'inverse lorsque l'on considère les quantités totales de métaux ayant quitté l'horizon de surface au lieu de celles refixées dans les horizons inférieurs. Quoiqu'il en soit, les ETM actuellement piégés dans le solum semblent l'être sous une forme peu mobilisable dans les conditions actuelles du milieu.

Dans le cas du plomb et du chrome, il n'y a pas d'exogène sous l'horizon de labour. Ce constat est corroboré par leur spéciation dans les horizons E, Bt, C_1 et C_2 qui est identique à celle du sol témoin. L'estimation des flux d'ETM basée sur l'immobilité du chrome dans les sols, et sur la faible variabilité des rapports ETM/Cr dans les eaux d'épandage au cours du temps, indique qu'il n'y a pas eu de départ massif du plomb depuis l'horizon de surface. On ne peut toutefois pas rejeter l'hypothèse d'un départ (de l'ordre de quelques pourcents) de ces deux éléments sous des formes qui n'auraient pas réagi avec les constituants du sol, i.e. qui n'auraient pas pu être refixées le long du solum au cours de leur transfert (par exemple sous forme de colloïdes).

A l'échelle de la toposéquence, **le fonctionnement hydrique du sol est apparu comme un facteur déterminant de redistribution des ETM exogènes dans les horizons inférieurs**. En effet, nous avons vu que dans l'horizon E, très perméable et dans lequel les sites sont facilement accessibles, la quantité de zinc exogène répond à une logique de saturation de sites, avec comme facteur limitant, la quantité de phases potentiellement pièges présentes dans l'horizon, et la quantité de polluant arrivant dans l'horizon (quantité fonction de la teneur en zinc dans l'horizon Ap et de la pente du terrain en surface). Dans l'horizon Bt, la teneur en zinc exogène est principalement fonction de la perméabilité de l'horizon. Les faibles teneurs en fraction <2 µm favorisent le drainage vertical de l'eau, et donc l'adsorption du zinc dans l'horizon Bt, tandis que les fortes teneurs en fraction <2 µm favorisent un drainage latéral au sommet de l'horizon Bt, et donc empêchent sa recapture dans l'horizon. Ainsi l'horizon Bt contient un grand nombre de sites de fixation qui ne sont cependant pas forcément accessibles du fait de l'organisation des flux d'eau en subsurface. Enfin, dans l'horizon C, il semble qu'il y ait des apports latéraux de zinc exogène, directement en profondeur.

Au final, l'organisation des flux d'eau en surface (ruissellement, zones d'infiltration préférentielle) et en subsurface (drainage vertical et latéral) est un facteur majeur qu'il convient de prendre en compte dans la redistribution en surface et en profondeur des ETM exogènes. Il faut donc raisonner en fonction des propriétés chimiques des horizons (i.e. leur réactivité vis à vis des ETM) mais aussi en fonction de leurs propriétés physiques (notamment leur perméabilité). D'un point de vue

méthodologique, la combinaison entre expériences en laboratoire (caractérisation des phases porteuses d'ETM et spéciation) avec les études sur le terrain (prise en compte des variations des propriétés physico-chimiques du milieu à l'échelle métrique) est le seul moyen d'aboutir à une bonne compréhension de la redistribution des ETM exogènes dans un sol. Dans notre cas, nous avons vu que la réactivité des métaux vis-à-vis des constituants des différents horizons du sol n'était pas toujours suffisante pour rendre compte des profils de teneurs en ETM observés à l'échelle parcellaire, et qu'il fallait intégrer le fonctionnement hydrique du sol. Il est probable que l'importance du fonctionnement hydrique du sol dans la redistribution des ETM soit fortement lié au type de contamination étudié ici, à savoir l'épandage d'eaux usées brutes. En effet, les grandes quantités d'eau épandues ont certainement favorisé la redistribution par l'érosion en surface, et le lessivage vers la profondeur. Cependant, on peut penser qu'il est important de tenir compte de l'organisation des transferts d'eau en subsurface pour tous les sols présentant des horizons aux propriétés physiques contrastées.

Perspectives

Sachant que l'irrigation par des eaux usées brutes a été récemment interdite et remplacée par une irrigation avec des eaux clarifloculées, il serait intéressant d'étudier l'effet de cet arrêt sur la spéciation des métaux dans l'horizon de surface et sur leur mobilité vers la profondeur.

La première perspective serait donc de comparer les flux d'ETM exogènes passés, évalués dans ce travail, avec les flux d'ETM au sein de la parcelle au moment de l'arrêt, puis après. Un suivi de terrain avait été mené dans ce sens dans le cadre de la thèse (récolte d'eaux gravitaires, analyses de végétaux, suivi hydrodynamique et construction d'un modèle de bilan hydrique), mais les données n'ont pu être valorisées ici, par manque de temps.

Par ailleurs, dans le cas des métaux, l'aspect hydrodynamique est encore trop souvent négligé et la plupart des modélisations se font pour des systèmes de type batch et des réactions à l'équilibre. Une suite directe de ce travail serait donc de réaliser une modélisation couplée chimie/transfert, de manière à tester différents scénarii de transfert d'ETM dans le solum. Le but ne serait pas d'obtenir une représentation exacte de la réalité, mais plutôt de retrouver une tendance concordante avec ce qui est observé actuellement (notamment en ce qui concerne les profils de teneurs en ETM). Une certain nombre de données d'entrée classiquement utilisées par ce type de code ont déjà été acquises dans le cadre de la thèse (propriétés hydrodynamiques des horizons, coefficients de partage sol/solution, spéciation des ETM dans la phase solide…) ou dans le cadre d'autres travaux menés au laboratoire (spéciation des ETM en solution).

Bibliographie

Agassi, M., Tarchitzky, J., Keren, R., Chen, Y., Goldstein, D., Fizik, E., 2003. Effects of prolonged irrigation with treated municipal effluent on runoff rate. Journal of Environmental Quality 32, 1053-1057.

Agbenin, J.O., Olojo, L.A., 2004. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. Geoderma 119 (1/2), 85-95.

Ahumada, I., Mendoza, J., Navarrete, E., Ascar, L., 1999. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater. Communications in Soil Science and Plant Analysis 30 (9-10), 1507-1519.

Alloway, B.J., 1990a. Cadmium, in: Alloway, B.J. (ed), Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 100-124.

Alloway, B.J., 1990b. Heavy metals in soils, pp 7-28.

Alloway, B.J., 1990c. The origins of heavy metals in soils, in: Alloway, B.J. (ed), Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.

Alloway, B.J., 1995. The mobilisation of trace elements in soils, in: R. Prost (ed), Contaminated soils, INRA, Les colloques n°85, Proceedings of the 3rd ICOBTE, Paris, 15-19 may.

Almeida, A., Journel, A., 1994. Joint simulation of multiple variables with a Markov-type coregionalization model. Mathematical Geology, 26, 565-588.

Andersen, M.K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H.C.B., Strobel, B.W., 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. European Journal of Soil Science 53 (3), 491-502.

Assadian, N.W., Esparza, L.C., Fenn, L.B., Ali, A.S., Miyamoto, S., Figueroa, U.V., Warrick, A.W., 1998. Spatial variability of heavy metals in irrigated alfalfa fields in the upper Rio Grande River basin. Agricultural water management 36, 141-156.

Assadian, N.W., Fenn, L.B., Flores-Ortiz, M.A., Ali, A.S., 1999. Spatial variability of solutes in a pecan orchard surface-irrigated with untreated effluents in the upper Rio Grande River basin. Agricultural water management 42, 143-156.

Baize, D., Girard, M.C., 1995. Référentiel pédologique, INRA, Paris.

Baize, D., 1997a. Recherche des contaminations par démarche typologique, in: Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA, Paris, pp. 215-218.

Baize, D., 1997b. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols., INRA, Paris.

Baize, D., 2000. Guide des analyses en Pédologie, INRA, Paris.

Baize, D., Sterckeman, T., 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. Science of the Total Environment 264 (1-2), 127-139.

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. 17th WCSS, Bangkok, August 14-21, paper n°204, 1-10.

Baker, D.E., 1990. Copper, in: Alloway, B.J. (ed), Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 151-176.

Bataillard, P., Cambier, P., Picot, C., 2003. Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. European Journal of Soil Science 54 (2), 365-376.

Beckett, P.H., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. Advances in Soil Science 9, 143-176.

Bejat, L., Perfect, E., Quisenberry, V.L., Coyne, M.S., Haszler, G.R., 2000. Solute transport as related to soil structure in unsaturated intact soil blocks. Soil Science Society of America. Journal 64, 818-826.

Bourennane, H., King, D., Chéry, P., Bruand, A., 1996. Improving the kriging of a soil variable using slope gradient as external drift. European Journal of Soil Science, 47, 473-483.

Bourennane, H., King, D., 2003. Using multiple external drifts to estimate a soil variable. Geoderma, 114, 1-18.

Bourennane, H., Dère, C., Lamy, I., Cornu, S., Baize, D., van Oort, F., King, D., 2006. Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography. Science of the Total Environment, doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.05.011.

Boyle, M., Fuller, W.H., 1987. Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc migration through soils. Journal of Environmental Quality 16 (4), 357-360.

Bruand, A., 2005. Toward conditions favourable to mobility of trace elements in soils. Comptes Rendus Geosciences 337 (6), 549-550.

Buchter, 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 (5), 370-379.

Calvet, R., Graffin, P., 1974. Description mathématique des phénomènes de transport des solutions aqueuses dans les milieux poreux. Annales Agronomiques 25 (2-3), 123-155.

Camobreco, V., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H., Mc Bride, M.B., 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. Soil Science 161 (11), 740-750.

Carr, R.M., 2004. The safe use of urban wastewater in agriculture. Waterlines 23 (1), 5-8.

Cebula, J., 1980. Contents of some trace elements in soil irrigated with municipal wastewater. Environment Protection Engineering 6 (2), 145-151.

Chang, A.C., Hyun, H.-N., Page, A.L., 1997. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? Journal of Environmental Quality 26, 11-19.

Chaplot, V., Walter, Ch., Curmi, P., Hollier-Larousse, A., 2000. The use of auxiliary geophysical data to improve a soil-landscape model. Soil Science, 12, 961-970.

Charlatchka, R., Cambier, P., 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. Water, Air, and Soil Pollution 118, 143-167.

Chen, F., Kissel, D.E., West, L.T., Adkins, W., 2000. Field-scale mapping of surface organic carbon using remotely sensed imagery. Soil Science Society of America Journal, 64, 746-753.

Chilès, J. P., Delfiner, P., 1999. Geostatistics Modeling Spatial Uncertainty. Wiley Series in Probability and Statistics.

Christensen, J., Jensen, D., Christensen, T., 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. Water Research 30 (12), 3037-3049.

Cichota, R., Lier, Q.d.J.v., Rojas, C.A.L., 2003. Spatial variability of infiltration in a red argissol (Alfisol). Revista Brasileira de Ciencia do Solo 27 (5), 789-798.

Ciesielsky, H., Proix, N., Sterckeman, T., 1997. Détermination des incertitudes liées à une méthode de mise en solution des sols et sédiments par étude interlaboratoire. Analusis 25, 188-192.

Citeau, L., 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). Thèse de l'INA-PG, Paris.

Cornu, S., Clozel, B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels: analyse critique. Etude et Gestion des Sols 7 (3), 179-189.

Cornu, S., Neal, C., Ambrosi, J.P., Whitehead, P., Neal, M., Sigolo, J., Vachier, P., 2001. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferrasols (Sao Paulo, Brazil). Science of the Total Environment 271, 27-48.

Dagnelie, P., 1998. Statistique théorique et appliquée, tome 2, De Boeck & Larcier, Bruxelles.

D'Arcimoles, M., Borraz, O., Salomon, D., 2000. Les mondes des boues: la difficile institutionnalisation des filières d'épandage des boues d'épuration urbaines en agriculture, convention ADEME/CNRS n°9875044.

Dère, C., Lamy, I., van Oort, F., Baize, D., Cornu, S., 2006. Reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un luvisol sableux soumis à 100 d'irrigation massive par des eaux usées brutes. Comptes Rendus Géoscience (accepté).

Deutsch, C., Journel, A., 1998. GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide. Oxford University Press, Oxford. UK.

Domergue, F.L., Vedy, J.-C., 1992. Mobility of heavy metals in soil profiles. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 46, 13-23.

Elzinga, E.J., van Grinsven, J.J., Swartjes, F.A., 1999. General purpose freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. European Journal of Soil Science 50 (1), 139-149.

Emmerich, W.E., Lund, L.J., Page, A.L., Chang, A.C., 1982a. Predicted solution phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. Journal of Environmental Quality 11 (2), 182-186.

Emmerich, W.E., Lund, L.J., Page, A.L., Chang, A.C., 1982b. Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils. Journal of Environmental Quality 11 (2), 174-178.

Emmerich, W.E., Lund, L.J., Page, A.L., Chang, A.C., 1982c. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. Journal of Environmental Quality 11 (2), 178-182.

Escadafal, R., Girard, M. C., Courault, D., 1988. La couleur des sols: appréciation, mesure et relations avec les propriétés spectrales. Agromonie, 8, 147-154.

Escadafal, R., Girard, M. C., Courault, D., 1989. Munsell soil color and soil reflectances in the visible spectral bands of landsat MSS and TM data. Remote Sensing Environnement 46, 27-37.

Essington, M.E., Mattigod, S.V., 1991. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. Soil Science Society of America Journal 55 (2), 350-356.

FAO, 1998. A world reference base for soil resources. FAO, ISRIC, ISSS, Rome, Italy.

Fernandez, E., Jimenez, R., Lallena, A.M., Aguilar, J., 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. Environmental Pollution 131 (3), 355-364.

Fernandez, R.N., Schulze, D.G., Coffin, D.L., Van Scoyoc, G.E., 1988. Color, organic matter, and pesticide adsorption relationships in a soil landscape. Soil Science Society of America Journal, 52, 1023-1026.

Filip, Z., Kanazawa, S., Berthelin, J., 1999. Characterization of effects of a long-term wastewater irrigation on soil quality by microbiological and biochemical parameters. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 162 (4), 409-413.

Flores, L., Blas, G., Hernandez, G., Alcala, R., 1997. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico City. Water, Air, and Soil Pollution 98 (1-2), 105-117.

Gaskin, J.W., Dowd, J.F., Nutter, W.L., Swank, W.T., 1989. Vertical and lateral components of soil nutrient flux in a hillslope. Journal of Environmental Quality 18 (4), 403-410.

Gaston, L.A., Locke, M.A., Zablotowicz, R.M., Reddy, K.N., 2001. Spatial variability of soil properties and weed populations in the Mississippi Delta. Soil Science Society of America Journal 65 (2), 449-459.

Giltrap, D.J., Hewitt, A.E., 2004. Spatial variability of soil quality indicators in New Zealand soils and land uses. New Zealand Journal of Agricultural Research 47 (2), 167-177.

Goovaerts, P., 1997. Geostatistics for Natural resources Evaluation. Oxford University Press.

Goovaerts, P., 1999. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. Geoderma, 89, 1-45.

Goulard, M., 1989. Inference in a coregionalization model. In: Armstrong, M. (Ed.), Geostatistics, Kluwer, Amsterdam, 397-408.

Goulard, M., Voltz, M., 1992. Linear coregionalization model: tool for estimation and choice of cross-variogram matrix. Mathematical Geology, 24, 269-286.

Hairsine, P.B., Beuselinck, L., Sander, G.C., 2002. Sediment transport through an area of net deposition. Water Resources Research 38 (6), 22/1-22/7.

Haiyan, W., Stuanes, A.O., 2003. Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou City, Hunan Province, China. Water, Air, and Soil Pollution 147 (1-4), 79-107.

Hall, G., Vaive, J., Beer, R., Hoashi, M., 1996. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxyde phase extraction. Journal of Geochemical Exploration 56, 39-78.

Han, F.X., Banin, A., 1995. Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: the carbonate dissolution step. Communications in Soil Science and Plant Analysis 26 (3&4), 553-576.

Harter, R.D., Naidu, R., 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. Advances in Soil Science 55, 219-263.

Impellitteri, C.A., Allen, H.E., Yin, Y., You, S.-J., Saxe, J., 2001. Soil properties controlling metal partitioning, in: Selim, H.M., Sparks, D.L. (eds), Heavy metals release in soils. Lewis Publisher, Boca Raton, pp. 149-165.

Isambert, M., Baize, D., 2001. Carte des sols agricoles de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, INRA, Convention Epandagri 2002 05, n°B04727.

Jamagne, M., 1978. Les processus pédogénétiques dans une séquence évolutive progressive sur formations limoneuses loessiques en zone tempérée froide et humide. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, série D 286, 25-27.

Jiries, A.G., Al-Nasir, F.M., Beese, F., 2002. Pesticide and heavy metals residue in wastewater, soil and plants in wastewater disposal site near Al-Lajoun Valley, Karak/Jordan. Water, Air, and Soil Pollution 133 (1/4), 97-104.

Juste, C., Robert, M., 2000. Les apports et les sources de contaminants en traces. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France 86 (3), 13-24.

Kabata-Pendias, A., 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. Applied Geochemistry Suppl. (2), 3-9.

Karapanagiotis, N.K., Sterritt, R.M., Lester, J.N., 1991. Heavy metal complexation in sludge-amended soil. The role of organic matter in metal retention. Environmental Technology 12, 1107-1116.

Kaschl, A., Römheld, V., Chen, Y., 2002. The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. Science of the Total Environment 291 (1-3), 45-57.

Kiekens, L., 1990. Zinc, in: Alloway, B.J. (ed), Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 261-279.

Korentajer, L., Stern, R., Aggasi, M., 1993. Slope effects on cadmium load of eroded sediments and runoff water. Journal of Environmental Quality 22 (4).

Krishnan, P., Alexander, J. D., Butler, B. J., Hummel, J. W., 1980. Reflectance technique for predicting soil organic matter. Soil Science American Journal, 44, 1282-1285.

Lamy, I., Bourgeois, S., Bermond, A., 1993. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. Journal of Environmental Quality 22 (4), 731-737.

Lamy, I., Cambier, P., Bourgeois, S., 1994. Pb and Cd complexation with soluble organic carbon and speciation in alkaline soil leachates, in: Adriano, D.C. (ed), Biogeochemistry of trace elements. Science and Technology Letters, Northwood, pp. 1-16.

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 en traces dans les sols, in: Girard, M.C., Walter, C., Rémy, J.C., Berthelin, J., Morel, J.L. (eds), Sols et environnement. Dunod, Paris, pp. 467-490.

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 doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00765.x.

Lanson, B., 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. Clays and Clay Minerals 45, 132-146.

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 (6), 791-799.

Legret, M., Divet, L., Juste, C., 1988. Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. Water Research 22 (8), 953-959.

Lozet, J., Mathieu, C., 1990. Dictionnaire de Science du Sol, Lavoisier, Paris, France.

Lu, A., Zhang, S., Shan, X., 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. Geoderma 125 (3/4), 225-234.

Luo, Y., Jiang, X., Wu, L., Song, J., Wu, S., Lu, R., Christie, P., 2003. Accumulation and chemical fractionation of Cu in a paddy soil irrigated with Cu-rich wastewater. Geoderma 115 (1-2), 113-120.

Ma, Y.B., Uren, N.C., 1998. Transformations of heavy metals added to soil - application of a new sequential extraction procedure. Geoderma 84 (1/3), 157-168.

Martaud, M., Dinh, T.D., 1983. Recherche en laboratoire sur la migration du mercure en milieu poreux saturé en relation avec un cas réel de pollution des eaux, Les Colloques n°15. INRA, Paris, pp. 175-185.

Marx, D.B., Gilmour, J.T., Scott, H.D., Ferguson, J.A., 1988. Effects of long-term water management in a humid region on spatial variability of soil chemical status. Soil Science 145 (3), 188-193.

Mc Bride, M.B., 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advances in Soil Science 10, 1-56.

Mc Bride, M.B., 1994. Environmental chemistry of soils, Oxford University Press, New-York.

Mc Bride, M.B., 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 (7), 487-500.

Mc Grath, D., 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. Science of the Total Environment 178, 37-44.

Mc Grath, S.P., 1987. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. Pollutants Transport and Fate in Ecosystems Suppl. (6), 301-317.

Mc Grath, S.P., Lane, P.W., 1989. An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge. Environmental Pollution 60, 235-256.

Mc Grath, S.P., Zhao, F.J., Dunham, S.J., Crosland, A.R., Coleman, K., 2000. Long-term changes in the extractability and bioavailability of the zinc and cadmium after sludge application. Journal of Environmental Quality 29, 875-883.

Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Minerals 7, 317-327.

Merritt, K.A., Erich, M.S., 2003. Influence of organic matter decomposition on soluble carbon and its copper-binding capacity. Journal of Environmental Quality 32, (6) 2122-2131.

Mesquita, M.E., 1998. Copper and zinc competitive adsorption in schistic and granitic acid soils. Agrochimica 42 (5), 235-245.

Mesquita, M.E., Carranca, C., Vieira e Silva, J.M., Gusmao, R., 2004. Effect of dissolved organic matter and pH on copper adsorption. Agrochimica 48 (5/6), 222-232.

Miller, W., Mc Fee, W., Kelly, J., 1983. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. Journal of Environmental Quality 12 (4), 579-584.

Mueller, T. G., Pierce, F. J., 2003. Soil carbon maps: enhancing spatial estimates with simple terrain attributes at multiple scales. Soil Science Society of America Journal, 67, 258-267.

Mzuku, M., Khosla, R., Reich, R., Inman, D., Smith, F., MacDonald, L., 2005. Spatial variability of measured soil properties across site-specific management zones. Soil Science Society of America Journal 69 (5), 1572-1579.

Navas, A., Lindhorfer, H., 2003. Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). Environment International 29 (1), 61-68.

Nirel, P.M., Morel, F.M., 1990. Pitfalls of sequential extractions. Water Research 24 (8), 1055-1056.

van Oort, F., Lamy, I., Baize, D., Jongmans, A.G., Chevalllier, P., 2005. Multiscale metal pollutant distribution patterns in a wastewater-irrigated sandy Luvisol (Paris region, France). Geoderma, (submitted).

Papadopoulos, P., Rowell, D.L., 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. Journal of Soil Science, UK 40 (1), 39-48.

Pernes-Debuyser, A., Pernes, M., Velde, B., Tessier, D., 2003. Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France). Clays and Clay Minerals 51 (5), 577-584.

Presley, D.R., Ransom, M.D., Kluitenberg, G.J., Finnell, P.R., 2004. Effects of thirty years of irrigation on the genesis and morphology of two semiarid soils in Kansas. Soil Science Society of America Journal 68 (6), 1916-1926.

Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. Journal of Environmental Quality 32, 2054-2066.

Quantin, C., Becquer, T., Berthelin, J., 2002. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. Comptes Rendus Geosciences 334 (4), 273-278.

Ramirez-Fuentes, E., Lucho-Constantino, C., Escamilla-Silva, E., Dendooven, L., 2002. Characteristics, and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lengths of time. Bioresource Technology 85 (2), 179-187.

Richards, B., Steenhuis, T., Peverly, J., Mc Bride, M., 1998. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. Environmental Pollution 99, 965-977.

Robert, M., Tessier, D., 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Annales Agronomiques 25 (6), 859-882.

Romkens, P.F., Bril, J., Salomons, W., 1996. Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. Applied Geochemistry 11 (1/2), 109-115.

Sager, M., 1992. Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils, in: Stoeppler, M. (ed), Hazardous metals in the environment. Elsevier, Amsterdam Netherlands, pp. 133-175.

Santos, F.L., Reis, J.L., Martins, O.C., Castanheira, N.L., Serralheiro, R.P., 2003. Comparative assessment of infiltration, runoff and erosion of sprinkler irrigated soils. Biosystems Engineering 86 (3), 355-364.

Schalscha, B., Morales, M., Ahumada, I., Schirado, T., Pratt, P., 1980. Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in wastewaters, solids and in soil. Agrochimica 24 (5-6), 361-367.

Schalscha, B., Ahumada, I., 1998. Heavy metals in rivers and soils of central Chile. Water Science & Technology 37 (8), 251-255.

Schalscha, B., Escudero, P., Salgado, P., Ahumada, I., 1999. Chemical forms and sorption of copper and zinc in soils of central Chile. Communications in Soil Science and Plant Analysis 30 (3&4), 497-507.

Schirado, T., Vergara, I., Schalscha, B., Pratt, P., 1986. Evidence of movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater. Journal of Environmental Quality 15 (1), 9-12.

Seuntjens, P., Mallants, D., Cornelis, C., Geuzens, P., 2001. Nonequilibrium cadmium leaching in layered sandy soils. Soil Science 166 (8), 507-519.

Seuntjens, P., Mallants, D., Simunek, J., Patyn, J., Jacques, D., 2002. Sensitivity analysis of physical and chemical properties affecting field-scale cadmium transport in a heterogeneous soil profile. Journal of Hydrology (Amsterdam) 264 (1/4), 185-200.

Shahalam, A., Zahra, B.M.A., Jaradat, A., 1998. Wastewater irrigation effect on soil, crop and environment: a pilot scale study at Irbid, Jordan. Water, Air, and Soil Pollution 106 (3/4), 425-445.

Shaw, J.N., Bosch, D.D., West, L.T., Truman, C.C., Radcliffe, D.E., 2001. Lateral flow in loamy to sandy Kandiudults of the Upper Coastal Plain of Georgia (USA). Geoderma 99 (1-2), 1-25.

Sidle, R.C., Kardos, L.T., Genuchten, M.T.V., 1977. Heavy metals transport model in a sludge-treated soil. Journal of Environmental Quality 6 (4), 438-443.

Simpson, S.L., Maher, E.J., Jolley, D.F., 2004. Processes controlling metal transport and retention as metal-contaminated groundwaters efflux through estuarine sediments. Chemosphere 56 (9), 821-831.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environmental Pollution 107, 377-389.

Streck, T., Richter, J., 1997a. Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I. Measurements and parametrization of sorption. Journal of Environmental Quality 26, 49-56.

Streck, T., Richter, J., 1997b. Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: II. Modeling. Journal of Environmental Quality 26 (1), 56-62.

Tarchitzky, J., Golobati, Y., Keren, R., Chen, Y., 1999. Wastewater effects on montmorillonite suspensions and hydraulic properties of sandy soils. Soil Science Society of America Journal 63 (3), 554-560.

Temminghoff, E.J., van der Zee, S.E., de Haan, F.A., 1998. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. European Journal of Soil Science 49 (4), 617-628.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51 (7), 844-851.

Tomassone, R., Lesquoy, E., Millier, C., 1983. La régression: nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique, Inra, Paris.

Udom, B.E., Mbagwu, J.S.C., Adesodun, J.K., Agbim, N.N., 2004. Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge. Environment International 30 (4), 467-470.

Vedry, B., Gousailles, M., Affholder, M., Lefaux, A., Bontoux, J., 2001. From sewage water treatment to wastewater reuse. One century of Paris sewage farms history. Water Science and Technology 43 (10), 101-107.

Vinten, A.J.A., Mingelgrin, U., Yaron, B., 1983. The effect of suspended solids in wastewater on soil hydraulic conductivity: II. Vertical distribution of suspended solids. Soil Science Society of America Journal 47 (3), 408-412.

Viviani, G., Iovino, M., 2004. Wastewater reuse effects on soil hydraulic conductivity. Journal of Irrigation and Drainage Engineering 130 (6), 476-484.

Wackernagel, H., 1995. Multivariate Geostatistics. Springer, Berlin, Germany.

Webster, R., Oliver, M. A., 2000. Geostatistics for Environmental Scientists. John Wiley & Sons, Chichester, England.

Williams, D.E., Vlamis, J., Pukite, A.H., Corey, J.E., 1987. Metal movement in sludge-amended soils: a nine-year study. Soil Science 143 (2), 124-131.

Wilson, G.V., Jardine, P.M., O'Dell, J.D., Collineau, M., 1993. Field-scale transport from a buried line source in variably saturated soil. Journal of Hydrology 145 (1-2), 83-109.

Xu, W., Tran, T.T., Srivastava, R.M., Journel, A.G., 1992. Integrating seismic data in reservoir modeling: the collocated cokriging alternative. Proceedings of 67th Annual Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers, paper SPE 24742, 833-842, Washington.

Yadav, R.K., Goyal, B., Sharma, R.K., Dubey, S.K., Minhas, P.S., 2002. Post-irrigation impact of domestic sewage effluent on composition of soils, crops and ground water - a case study. Environment International 28 (6), 482-486.

Yingming, L., Corey, R.B., 1993. Redistribution of sludge-borne cadmium, copper, and zinc in a cultivated plot. Journal of Environmental Quality 22 (1), 1-8.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991. Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (6), 1549-1562.

Zang, M., He, Z., Calvert, D., Stoffella, P.J., Yang, X., 2003. Surface runoff losses of copper and zinc in sandy soils. Journal of Environmental Quality 32, 909-915.

Zhang, M.K., Xu, J.M., 2003. Difference of lead, copper and zinc concentrations between interiors and exteriors of peds in some contaminated soils. Chemosphere 50 (6), 733-738.

Zhang, R., Warrick, A.W., Myers, D. E., 1992. Improvement of the prediction of soil particle size fractions using spectral properties. Geoderma, 52, 223-234.

Zhang, R., Shouse, P., Yates, S., 1997. Use of pseudo-crossvariograms and cokriging to improve estimates of soil solute concentrations. Soil Science Society of America Journal, 61, 1342-1347.

Zhao, X., Qing, C., Wei, S., 2001. Heavy metal runoff in relation to soil characteristics. Pedosphere 11 (2).

Zhu, H., Journel, A., 1993. Formatting and integrating soft data: Stochastic imaging via the Markov-Bayes algorithm, in: Soares, A. (ed), Geostatistics-Troia. Kluwer, Dordrecht, Netherlands, pp. 1-12.

Annexe

Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater.

Lamy, I.[(a)], van Oort, F.[(a)], Dère, C.[(a, b)], Baize, D.[(b)]

[(a)]Unité de Science du Sol, INRA, RD10/route de Saint-Cyr, 78026 Versailles Cedex, France
[(b)]Unité de Recherche en Science du Sol, INRA, av. de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet Cedex, France

Soils irrigated with raw wastewater for many years accumulate trace metals, especially in the surface horizon. We do not know, however, to what extent the metals migrate down the profile and whether they accumulate in deeper horizons. We assessed the migration of trace metals in the suburbs of Paris where market gardens had been irrigated with wastewater for more than 100 years. Within a soil series, we compared metals in the polluted soils with those of a reference soil of the same kind. We sampled by horizons three representative Luvisol profiles in the irrigated area and a fourth profile selected as a reference just outside the irrigated area. Large quantities of Zn, Pb, Cd and Cu appeared to have accumulated in the topsoil, at the base of which concentrations diminished markedly. There appeared to be appreciable migration into the subsoil only at the most intensely irrigated site. By relating the total trace metal contents to the total iron contents we could detect anomalous values and identify migration into the subsurface horizons more sensitively. This approach was tested first with the endogenous metal Cr, then with metal pollutants. We showed that Zn, Pb, Cd and Cu migrated downwards in all three irrigated soils.

European Journal of Soil Science, 2005 doi: 10.1111/j.1365-2389.2005.00765.x

Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater

I. Lamy[a], F. van Oort[a], C. Dère[a,b] & D. Baize[b]
[a]*INRA, Unité de Science du Sol, RD 10, 78026 Versailles Cedex, and* [b]*INRA, Unité de Science du Sol, BP 20619 Ardon, 45166 Olivet Cedex, France*

Summary

Soils irrigated with raw wastewater for many years accumulate trace metals, especially in the surface horizon. We do not know, however, to what extent the metals migrate down the profile and whether they accumulate in deeper horizons. We assessed the migration of trace metals in the suburbs of Paris where market gardens had been irrigated with wastewater for more than 100 years. Within a soil series, we compared metals in the polluted soils with those of a reference soil of the same kind. We sampled by horizons three representative Luvisol profiles in the irrigated area and a fourth profile selected as a reference just outside the irrigated area. Large quantities of Zn, Pb, Cd and Cu appeared to have accumulated in the topsoil, at the base of which concentrations diminished markedly. There appeared to be appreciable migration into the subsoil only at the most intensely irrigated site. By relating the total trace metal contents to the total iron contents we could detect anomalous values and identify migration into the subsurface horizons more sensitively. This approach was tested first with the endogenous metal Cr, then with metal pollutants. We showed that Zn, Pb, Cd and Cu migrated downwards in all three irrigated soils.

Introduction

Irrigation of cultivated crops with wastewater is practised widely where water is scarce. However, it can lead to major environmental problems if the wastewater contains noxious contaminants. It can affect the physical, chemical and biological properties of the soils (Tarchitzky *et al*., 1999; Nan *et al*., 2002; Chen *et al*., 2004). These effects depend not only on the quality of irrigation water but also on the soil type, the amounts used, and the time of irrigation. But there is almost always significant accumulation of metals, as well as increasing contents of organic matter and salinity in the surface horizon (Schalscha & Ahumada, 1998; Shahalam *et al*., 1998; Jiries *et al*., 2002; Yadav *et al*., 2002).

Once added to the soils, the metal pollutants accumulate predominantly in the surface horizon, but they can move into deeper horizons (Schirado *et al*., 1986; Flores *et al*., 1997; Richards *et al*., 1998; Haiyan & Stuanes, 2003). As McBride *et al*. (1997) and van Oort *et al*. (2005) pointed out, assessing the mobility is difficult if vertical comparison of metal concentrations in successive horizons or at different depths fails to show substantial differences. Only where metals are trapped in the subsoil is migration clearly evident. Most often no clear differences can be seen, and hence indirect evidence of downward movement must be obtained, from mass balances with estimated inputs for example. Thus, often, total metal contents of horizons cannot be used as indicators of migration. Baize (1997) proposed a simple method based on correlating current geochemical soil data for assessing metal enrichment in different horizons to detect anomalous values. He established relations between metal contents and characteristic pedological factors (i.e. clay and total Fe contents) for distinctive horizons of the main soil series in non-contaminated areas. Within a soil series and for a given horizon, endogenous metal contents and clay or iron contents are strongly linearly correlated. Such relations established for the geochemical background easily differentiated soil samples with anomalous metal contents, whether metal was endogenous or of anthropogenic origin. Baize (1997) called this approach 'typological' but it might be better called a 'soil series' approach, and this is the term we use here. Indeed, this approach is valid only when applied on soils of the same series, which means that all horizons originate from the same parent material. Within one soil series, similar horizons have the same mineralogical constitution, resulting from the same soil-forming processes.

We have extended this approach to the scale of the soil profile to assess migration of metals with depth by applying

Correspondence: I. Lamy. E-mail: Isabelle.Lamy@versailles.inra.fr
Received 16 February 2005; revised version accepted 22 August 2005

© 2005 British Society of Soil Science

it in a particular case where wastewater has been used for irrigation. General impacts of long-term wastewater irrigation on the morphology, microstructure and constitution of soils were examined in pits by macromorphological examinations and geochemical analyses on bulk samples of the horizons. First we checked the validity of the 'soil series' approach for metal elements for which the occurrence in the soil is predominantly ascribed to the geochemical background. Then we applied it to major metal pollutants (Zn, Pb, Cu and Cd).

Soils and methods

General context

In the northwest suburban area of Paris, raw wastewater containing much salt and organic matter was spread for more than 100 years on about 1200 ha of sandy soil which was thereafter used for market gardening. During the 1950s, 1960s and 1970s, when there were no guides for micropollutants, significant amounts of noxious trace elements entered the soil. These inputs led to a strong enrichment in organic matter, secondary carbonates and trace elements in the surface horizons.

Geopedological context

The irrigated area consists of two hard limestone plateaux (Lutetian and Saint Ouen, middle and upper Eocene) separated by Tertiary quartzitic sands (Sables de Beauchamp). Sandy Luvisols developed from redistributed superficial calcareous deposits resulting from mixed wind-borne quartz sands and carbonate particles blown out from local limestone outcrops. The deposit covers the underlying limestones, leading to local microtopographical irregularities. Pedogenesis consisted of total removal of calcium carbonate and a subsequent clay illuviation, resulting in the formation of (i) upper grey sandy Ap and E horizons and (ii) sandy-clay Bt horizons at medium depth (40–80 cm), more or less well expressed, and reddish in colour. The sandy upper horizons contain 4–10% clay and 7–12% silt, whereas the medium depth Bt horizons contain 12–21% clay.

Selection of representative soil pits

We chose pits from information gained in a large research project on the fate of trace elements in agricultural soils irrigated by wastewater (Lamy *et al.*, 2004). Preliminary survey consisted of soil mapping and sampling for analysis of organic carbon and trace element contents of about 500 sampling points (Baize *et al.*, 2002; Bourennane *et al.*, 2005). In addition, more than 10 pits were sampled in detail, and among them we selected four for further investigation. Two sites were used for long-term market gardening until 2002: one, PC25, was strongly polluted by metals, whereas the other, PC18, was less contaminated, probably because it received less wastewater. The soil at the third site, PC01, contained much polluting metal but was in a parcel converted from market gardening into maize monoculture 30 years ago. The fourth site, R-DBZ, representing the reference site, belonged to the same soil series and was just outside the perimeter of the irrigated land still under market gardening. It represents the local 'norm' of diffuse anthropogenic contamination under current agricultural land use and atmospheric deposition arising from its proximity to a large city and its industrial suburbs.

We obtained reference data on the local geochemical background values through the preliminary soil survey by sampling outside of the irrigated area (i) deep horizons under market gardening to characterize the geochemical background values, and (ii) topsoil from market gardens to determine the amount of diffuse anthropogenic contamination (Baize *et al.*, 2002). The local geochemical background values thus established are given for the soil series we studied here in Table 1.

Table 1 Natural pedogeochemical background values (NPBV) given as means (minimum to maximum in parentheses) and local usual agricultural concentrations (UAC) defined as pedogeochemical background + atmospheric deposition + metals added by usual farming (e.g. fertilizers) for the soil series of the study. Values are expressed as mg kg^{-1}

Element	NPBV[a] Average	UAC[b] From	UAC[b] To
Cd	0.10 (0.02–0.14)	0.19	0.42
Cr	16.9 (13.9–21.0)	15	29
Cu	3.9 (2.4–5.9)	8	19
Hg	0.02 (0.01–0.03)	0.08	0.15
Ni	6.2 (4.2–8.2)	6	20
Pb	5.9 (3.7–8.3)	18	43
Zn	13.4 (8.6–19.4)	34	63
Co	3.1 (2.3–3.6)	3.0	7.7

[a]NPBV came from five deep horizons with clay contents from 4 to 10%.

[b]UAC in surface horizons in the surrounding area came from values as follows: Cd, Cr, Ni and Co (14 values), Cu (4 values), Hg (3 values), and Pb and Zn (5 values).

© 2005 British Society of Soil Science, *European Journal of Soil Science*

Table 2 Macromorphological characteristics of the plough horizon (Ap) of the four sites; description in field-moist conditions

Soil	History of land use	Land management	Munsell colour	Allochthonous materials	Consistency	Effervescence[a] with 10% HCl
PC01	30 years maize subsequent to 70 years market-garden crops	Intensive irrigation all year	10YR 2/1–10YR 3/2	Fragments of glass, metal, plastic; potsherds, some charcoal	Sticky to friable	++
PC25	100 years market-garden crops	Moderate irrigation at request of farmers (growing season)	10YR 3/1–10YR 3/2	Numerous fragments of glass, metal, plastic; industrial scoriae; oyster shells, abundant fine and coarse charcoal	Sticky to friable	++
PC18	100 years market-garden crops	Little irrigation	10YR 4/3	Few potsherds, fine charcoal	Friable to loose	+
R-DBZ	Market-garden crops	No irrigation	10YR 4/4	Few potsherds, fine charcoal	Friable to loose	+

[a]+ = visible effervescence; ++ = strong visible effervescence.

Sampling

The four pits were examined, described and classified according to the FAO scheme and the French reference system (Baize & Girard, 1998). We sampled each pit systematically in 5-cm depth increments from the surface down to about 100 cm to reveal detail in the variation of total metal contents. In a second sampling we took bulk samples from each of the horizons for our approach. All samples were air-dried and sieved to pass 2 mm. Subsamples of the <2mm fraction were used to determine residual humidity at 105°C for expressing the results on a dry-weight basis.

Micromorphological sampling

Undisturbed samples of horizons were collected in cardboard boxes (7 cm × 7 cm) at various depths. Samples were impregnated under vacuum with polyester resin. One thin section, about 30 μm thick, was prepared for each sample by the method of FitzPatrick (1970). The nature, morphology and microfabrics of soil constituents were studied with a petrographic polarizing light microscope (Nikon E400 POL) on covered thin sections.

Analytical methods

All samples were ground to pass a 200-μm sieve and homogenized before analysis. An aliquot of <200μm was mineralized with HF + $HClO_4$ (French Norm: NF X 31-147, AFNOR, 1996) before determination of major and trace elements by ICP–AES or ICP–MS. All analyses were made at INRA's Laboratoire des sols in Arras (France), by standard methods following the French Norms (AFNOR, 1996).

Macromorphology

The four Luvisols had the characteristic Ap–E–Bt–(BC)–Ck sequence of horizons, with some slight variation ascribed to their agronomic use and land management as indicated in Table 2. Figure 1 shows 1:1 photographs reduced from 7 cm × 7 cm of representative thin sections of the horizons. A striking aspect is the very dark colour in the polluted surface horizon of PC01 and PC25 soils (chroma 1 or 2, Table 2), unusual for sandy arable soils. This dark colour together with the sticky consistency when moist suggest the presence of much organic carbon. The least irrigated soil (PC18) and the non-irrigated reference one (R-DBZ) had colours typical of cultivated sandy soils (chroma 3 or 4, Table 2). Other materials, such as household waste and urban refuse, were commonly spread on market gardens, and it is evident from the potsherds and fragments of glass, etc. in the soil that such wastes were added to the soils we studied (Table 2). Furthermore, we observe many fine and coarse charcoal particles in all the topsoils, especially in PC25 (Figure 1). This latter site is near a railway station from where large amounts of composted household refuse were daily supplied and spread during the 1960s.

The thickness of the cultivated layer of the market-garden soils reached 40–50 cm in many places, and was found either well-homogenized (PC01), or with marks of ancient plough layers (indicated as Ap_2, Ap_3 for PC18 and PC25, see Table 3). But in all cases, the transition of the plough horizon towards the underlying eluvial E horizon was abrupt, often

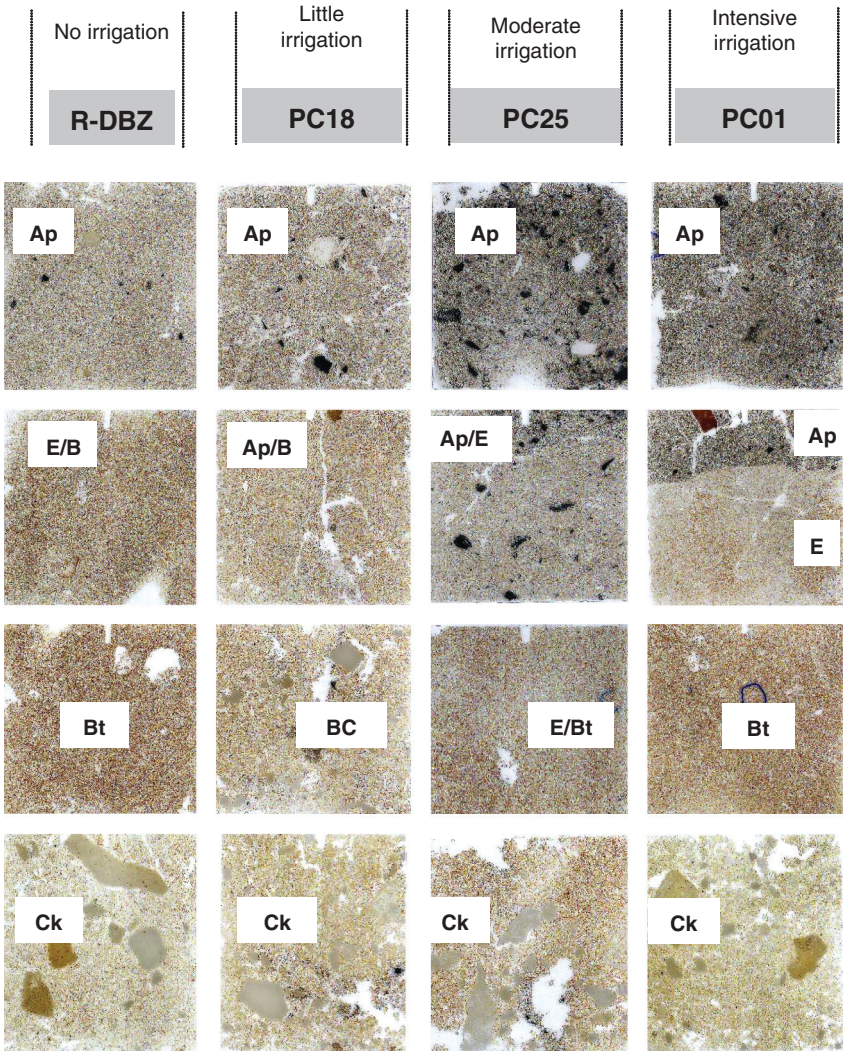


Figure 1 Thin sections of the soil from the four pits. The original sections were 7 cm × 7 cm.

less than 1 mm. We saw no earthworms, but galleries of earthworms ascribed to former activity were observed in PC25, PC18 and in the reference soil.

The eluvial E horizons are light yellowish brown (10YR 6/4), indicating very small contents of organic matter and iron compounds. Transition to the underlying clay-illuviated Bt horizon is in some places diffuse and irregular, suggesting that a recent soil-forming process (ferrolysis) leading to clay destruction related to excessive irrigation was active in these soils. Profile PC18 has no distinct E horizon, suggesting truncation of the soil profile by repetitive ploughing and partial erosion of the surface horizon.

In the Bt horizons, yellowish brown colours indicate the presence of iron oxides and oxyhydroxides associated to the clay coatings around skeleton sand grains, resulting from clay illuviation. The parent material (Ck horizon) is beige coloured, composed mainly of coarse and more fine grained calcium carbonate crystals together with quartz, feldspar and glauconite as coarse skeletal sand grains. With increasing depth, the proportion of pure carbonate zones increased, indicating the proximity of the unweathered limestone substratum.

Chemistry and metal content

Impact of irrigation on pedogeochemical characteristics of surface horizons

The analyses made on the four Ap horizons are summarized in Table 3. The textures are sandy, with particle-size fractions between 2000 and 50 μm comprising *c*. 80% of the bulk dry weight, and the contents of clay (<2 μm) are small, between 8 and 13%. Their particle-size distributions show similar trends, as illustrated in cumulative granulometric curves (Figure 2). The slight differences in the silt fractions between the polluted and non-polluted samples may be ascribed to spatial variation of the parent material, or more likely to the addition of fine material due to irrigation.

© 2005 British Society of Soil Science, *European Journal of Soil Science*

Table 3 Main physico-chemical characteristics of the Ap and subsurface horizons of the four pits and their metal contents

Soil horizon	Depth /cm	Particle-size distribution: Clay	Fine silt	Coarse silt	Fine sand	Coarse sand	$CaCO_3$	Organic matter: C	C/N	pH (H_2O)	CEC[a]	Fe	Trace metals: Zn	Pb	Cd	Cu	Cr	Co	Ni
		/g kg^{-1}									/cmol(+) kg^{-1}	/g kg^{-1}	/mg kg^{-1}						
R-DBZ																			
Ap	0–32	88	2.6	4.9	38.3	45.4	18.4	9.87	12.5	8.2	6.6	8.1	33	17	0.23	7.6	21.3	3.0	7.0
E/B	32–47	112	29	61	385	413	2	2.61	8.1	8.1	8.0	11.2	23.3	6.9	0.11	5.8	25.6	3.8	9.0
Bt	47–67	204	31	58	369	338	1	3.40	7.7	8.2	14.7	22.7	37.6	9.6	0.10	6.8	47.5	6.2	17.4
Ck	67– > 95	94	44	55	402	405	165	1.80	10.5	8.7	6.1	10.1	15.1	4.6	0.10	3.1	20.5	3.6	7.7
PC18																			
Ap	0–25	130	48	56	299	467	17.2	10.96	12.3	7.7	10.6	11.0	137	74	0.69	34.6	32	4.0	13.1
Ap_2	25–37	133	53	53	331	450	16	10.37	12.8	8.0	11.0	10.9	136.5	81.7	0.66	33.5	30.8	4.0	12.4
Ap/B	37–42	147	52	55	279	467	8	6.62	10.9	8.1	12.0	11.9	54.2	34.2	0.21	16.6	27.0	3.9	11.4
Bt	42–60	159	46	57	307	431	6	4.29	10.6	8.0	12.4	14.1	42.6	18.6	0.21	9.3	29.4	4.3	12.6
BC	60–85/95	165	73	56	373	333	135	4.84	–	8.5	9.9	11.2	30.0	11.4	0.18	7.6	24.3	3.7	9.6
Ck	> 85/95	281	181	44	221	273	538	2.66	–	8.8	7.2	6.9	15.0	7.4	0.09	3.4	14.4	2.4	6.2
PC25																			
Ap	0–28	105	88	70	305	432	44	65.37	25.3	7.3	13.2	18.0	859	432	5.16	292.3	80.7	17.0	53.6
Ap_2	28–35	97	57	62	373	411	15	33.7	25	7.6	7.9	12.8	499.4	254.8	1.57	179.4	47.6	9.8	30.1
Ap_3	35–40	75	43	53	398	431	4	8.6	16	7.8	4.8	8.3	121.3	60.2	0.32	222.3	19.4	4.3	13.2
E	40–50	100	41	48	388	432	4	2.6	8	7.9	6.0	10.5	44.1	13.9	0.21	18.3	23.5	4.11	11.5
Bt	50–65	144	40	48	388	380	6	2.0	7	7.9	8.1	13.6	34.6	10.2	0.17	13.3	31.3	4.7	13.5
BC	65–75	123	117	39	298	423	229	3.2	–	8.4	4.6	9.1	28.3	8.7	0.23	10.6	20.3	3.6	8.9
Ck	75– > 90	137	231	37	270	323	549	2.9	–	8.9	2.1	4.5	10.4	3.8	0.20	4.3	11.6	2.1	5.3
PC01																			
Ap	0–45	81	77	89	36.1	39.2	40	41.83	19.0	7.4	9.2	12.4	1053	568	7.10	299.2	97.7	5.9	27.1
E	45–57	61	37	57	371	474	–	1.51	7.5	7.4	3.7	8.1	242.6	7.9	0.59	35.2	18.2	2.8	10.9
Bt	57–73	210	30	57	312	391	–	2.58	6.6	7.5	12.6	20.6	321.7	10.4	0.49	24.5	49.2	7.4	28.6
BC	73–80	121	143	59	219	458	–	1.26	–	8.7	3.3	7.1	60.6	4.6	0.29	10.2	17.3	3.8	9.2
Ck	80– > 95	118	212	54	279	337	–	1.72	–	8.9	2.4	5.0	15.2	3.2	0.18	5.4	14.4	2.5	5.1

[a]CEC determined by the cobaltihexamine method in the Ap horizons. Ca exchangeable in these Ap horizons is (cmol kg^{-1}) 6.5, 10.7, 12.4 and 9.3 for R-DBZ, PC18, PC25 and PC01, respectively.

© 2005 British Society of Soil Science, *European Journal of Soil Science*

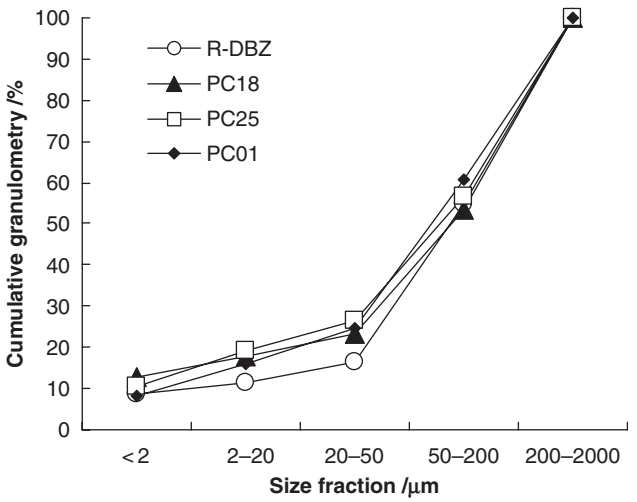


Figure 2 Cumulative granulometric curves of the Ap horizons of the four pits.

Organic carbon contents, 42 and 65 g kg^{-1}, respectively, for PC01 and PC25, are large for such sandy horizons. The only explanation is the accumulation of organic matter from the raw wastewater. The least contaminated PC18 contained much less organic carbon, although significantly more than the reference soil. The organic carbon content of PC25 was probably augmented by large additions of organic materials, as mentioned above. The C/N ratios express the different natures of this organic matter: the large ratios of 19 and 25 for PC01 and PC25, respectively, differ from the usual values for arable soils of around 12 both for PC18 and the reference soil. The large C/N value of PC25 and to a lesser extent of PC01 could also be due to the presence of charcoal already mentioned (Figure 1).

The pH in the four surface horizons was between 7.3 and 8.2. The cation exchange capacities (CECs) are small for such horizons rich in organic matter, and the exchange complex is dominated by Ca, in accordance with the presence of secondary carbonates.

Metal pollution in surface horizons

For the reference soil R-DBZ, the trace element contents in the Ap horizon (Table 3) are in the range of usual contents in agricultural soils (Table 1). For the irrigated ones we can make several comparisons. Table 4 lists element enrichment factors expressed as the ratio of the trace element contents in the irrigated Ap horizon compared with the Ap horizon of the reference soil. A first group includes Zn, Pb, Cd and Cu for which the enrichment factors are huge and almost certainly arise from the irrigation. The rankings accord with the time under irrigation (Table 2) except for Cu. A possible explanation is the intensive use of fungicides with Cu as disinfecting agent for market gardening. The Cr enrichment factor shows a gradual increase from the least irrigated to the most irrigated sample, but with a much smaller range. The Co, Ni and Hg enrichment factors rank differently with a maximum for PC25. The enrichments could be attributed, as for Cu, to other inputs such as sludges, composts and town refuse.

Pedological characters and distribution of trace elements in subsurface horizons

Figure 3 shows metal distribution with depth for PC01 and PC25 from the sampling at 5-cm intervals. The distribution for PC18 (not shown) is similar to PC25. Such a detailed vertical distribution of metal contents was in good agreement with limits of soil horizons determined *in situ*. Notice how the concentrations of the metals diminish markedly at the base of the Ap horizon (Figure 3, upper part). This is especially marked in PC01, which has a plough pan. In profile PC01, which received most wastewater, there was more metal in the E and Bt horizons than in the Ck horizon, and for Zn there was even an increase over the E horizon. The content of Zn in this horizon is much larger for PC01 than for PC25. The striking difference between the two profiles can be seen in the Bt horizons. Furthermore, no vertical differences in metal contents with depth were found for either PC25 or PC18, whereas

Table 4 Ratios of the trace element contents in the surface horizons of the irrigated area and that of the reference soil outside the irrigated perimeter

Ratios of trace element contents	x = PC01	x = PC25	x = PC18
$Zn_x/Zn_{R\text{-}DBZ}$	32	25	4.1
$Pb_x/Pb_{R\text{-}DBZ}$	34	26	4.5
$Cd_x/Cd_{R\text{-}DBZ}$	31	22	3.0
$Cu_x/Cu_{R\text{-}DBZ}$	39	38	4.6
$Cr_x/Cr_{R\text{-}DBZ}$	4.6	3.8	1.5
$Co_x/Co_{R\text{-}DBZ}$	2.0	5.6	1.3
$Ni_x/Ni_{R\text{-}DBZ}$	3.9	7.7	1.9
$Hg_x/Hg_{R\text{-}DBZ}$[a]	39	49	6.5

[a]Hg contents (mg kg^{-1}) were 0.08, 0.52, 3.92 and 3.14 for R-DBZ, PC18, PC25 and PC01, respectively.

© 2005 British Society of Soil Science, *European Journal of Soil Science*

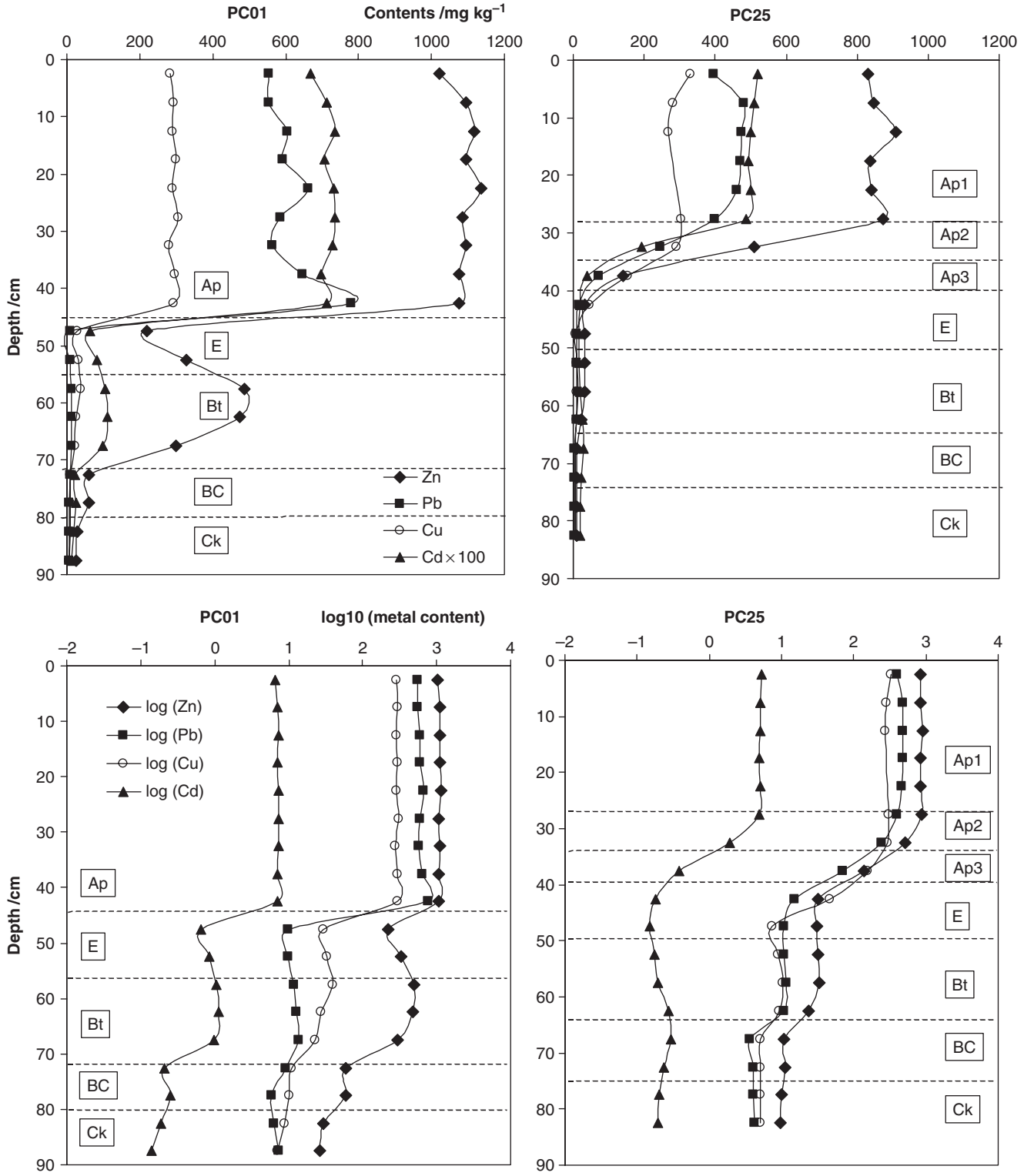


Figure 3 Metal distribution with depth for PC01 (left) and PC25 (right) after sampling and analysis at 5-cm intervals, expressed in mg kg^{-1} (upper part) or as logarithms (lower part). Dotted lines indicate limits of horizons as determined *in situ*.

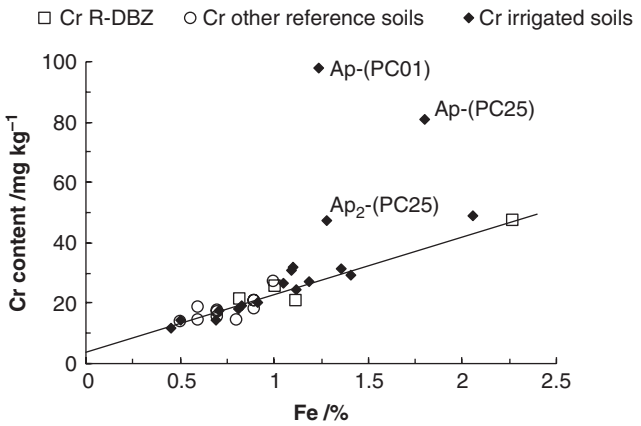


Figure 4 Correlation between the total contents of Cr and Fe in the horizons: comparison between the values for (□) the reference soil R-DBZ, (○) all the other reference values available from the local Luvisols, and (◆) the three other soils in the irrigated area. The regression line shown is obtained with all the reference values; [Cr] = 19.1 × [Fe] + 3.5, with correlation coefficient $r = 0.97$.

for Zn and to a lesser extent for Cu and Cd, large metal contents are found again with depth in PC01.

For Zn, the large value in the Bt horizon of PC01 might indicate the movement of exogenous Zn and its trapping by reactive clay iron coatings (Manceau *et al.*, 2000; van Oort *et al.*, 2005). We cannot judge whether the metals have moved into subsurface horizons of PC25 and PC18 because the values are too small. Taking logarithms of the total metal contents gives another insight for the vertical comparison of metal contents (Figure 3, lower part). For both profiles three ranges can be defined: (i) the topsoils with homogeneous large values, (ii) from the E to Bt horizons with smaller values but with an increase with depth in the case of PC01, only observed for Cd and Cu for PC25, and (iii) the parent material (BC and Ck) where values are still smaller than above, except for Cd in PC25. Such increases in values with depth between two small values can be attributed to migration, providing that the increase is larger than the pedological background values.

Table 3 lists the particle-size distribution and chemistry of the bulk subsurface horizons, and gives the general findings of the metal distributions: for R-DBZ a decrease in all metal contents in the E/B horizon then an increase in the Bt horizon and again a decrease in the Ck horizon; the same for PC01 but only for Fe as major element, and Zn, Pb, Cr, Ni and Co as trace elements; and for PC18 and PC25 such a decrease, increase, decrease sequence was observed only for Fe as major element and Cr, Co and Ni as trace elements. Indeed the presence of the latter three trace metals is predominantly ascribed to the geochemical background, and their total contents are closely related to clay and Fe content distribution (Baize, 1997).

A correlation technique applied to the soil series

Detection of anomalous values in deep horizons: case of endogenous metal

Following the research of Baize (1997) on various soil series in the Paris Basin, we used chromium as the endogenous trace element and compared its content in soil with Fe as a characteristic factor of pedogenesis. For R-DBZ, Cr data from the Ap to Ck horizons are linearly correlated with Fe contents (Figure 4). We can add other Cr and Fe values from unpolluted market-garden Luvisols of the same soil series, and these data lie close to the same correlation line: the strong correlation ($r = 0.97$) confirms that reference substrates are similar. In Figure 4 we can see that the Cr data from the Ap horizons of PC01 and PC25 are outlier values, whereas the other data from the subsoils of land irrigated again lie close to the line. Thus our approach detects anomalous values in the topsoil, but we found no anomalous values in subsoils, suggesting that chromium does not migrate, at least not more than the reference soil. In Figure 4, the value for the Ap horizon of PC18 appears as a normal value for the local geochemical background and the Fe content. The Cr enrichment factor, calculated from total trace metal contents (Table 2), did not take into account the differences in constitution of the two Ap horizons and the clear relation between total Cr and Fe contents (PC18: 32 mg Cr kg^{-1} for 1.1% Fe and R-DBZ: 21.3 mg Cr kg^{-1} for 0.81% Fe, Table 3). This suggests possible bias when dealing only with total trace metal contents for assessing metal contamination or migration.

Detection of anomalous values in deep horizons: case of pollutant metal

For Zn, Pb, Cd and Cu of the horizons of R-DBZ there are significant linear correlations between total trace metal and total Fe contents (Figure 5) but only without the data of the topsoil, because of the local diffuse contamination of the plough layer already mentioned. When similar data from subsurface horizons of the other unpolluted soils of the same series are added, they fall close to the same regression line as R-DBZ, in spite of some dispersion (Figure 5). But when we introduce trace metal data from the irrigated soils, only values of the Ck horizons are found to line up with the reference data. Depending on the metal, only few data of subsurface horizons line up with the reference data (Figure 5), all other data seem to be outliers.

Thus for Zn, anomalous values are observed for all irrigated soil profiles and for all horizons from Ap to B. Migration of Zn, as deduced from the position of outlier values in Figure 5, was observed down to 80 or 95 cm. The Ck horizons, however, seemed not to be contaminated. Anomalous Cu values were found as for Zn (Figure 5); thus copper seemed to have moved as did Zn. The only difference between Cu and Zn lies in the most polluted soil PC01 in that little moved below the Bt horizon. As for Zn, the Ck horizons seemed to be exempt from Cu contamination. The behaviour of Pb differed from

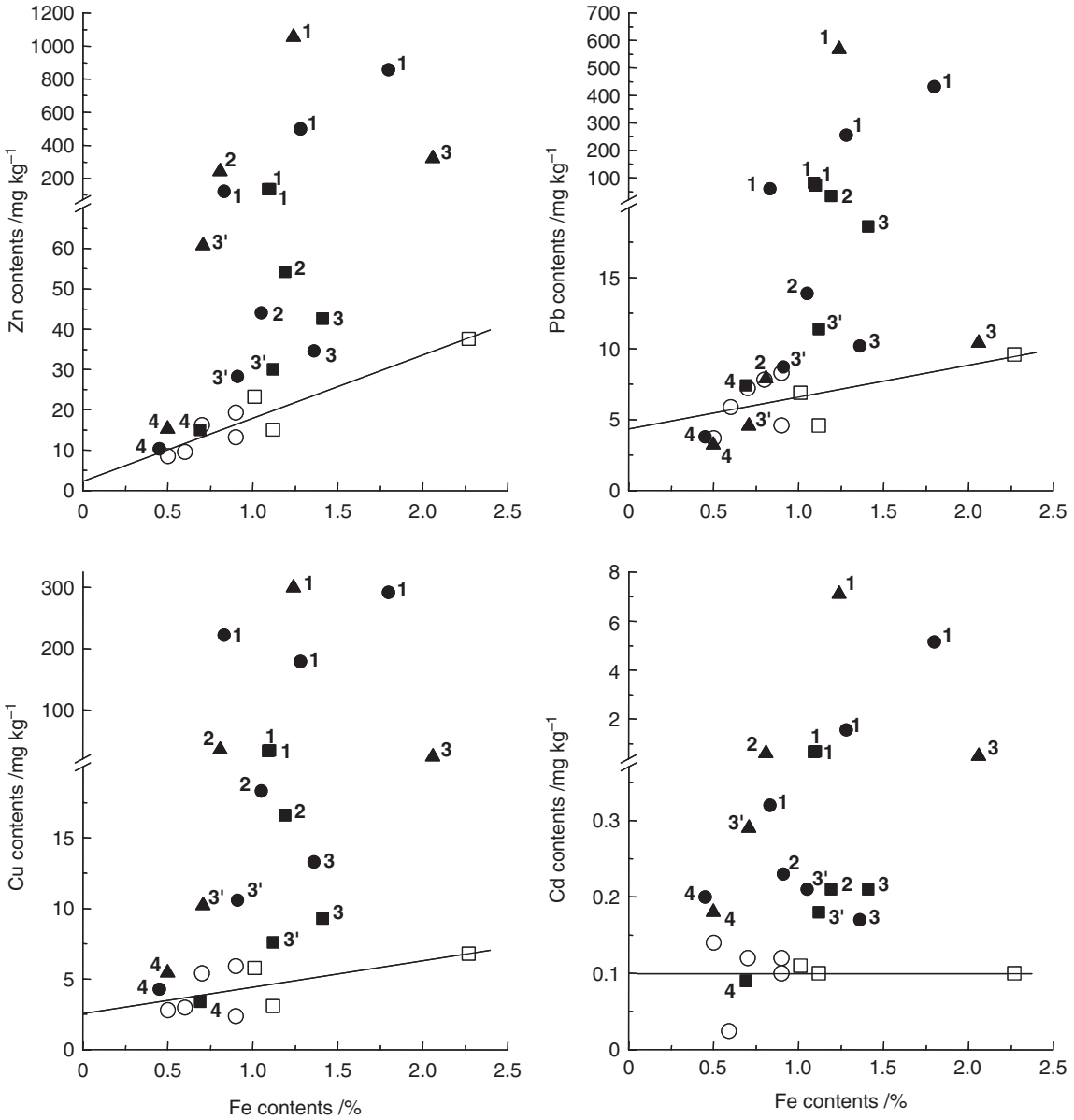


Figure 5 Relations between the total contents of Zn, Pb, Cu and Cd and total Fe contents in the horizons: comparison between the values for (□) the reference soil R-DBZ (contents in the Ap horizon not included), (○) all the other reference values available from the local Luvisols, and (s) PC01, (●) PC25 and (■) PC18 (all horizons included). For the irrigated soils: 1 = Ap horizons; 2 = E or Ap/B horizons; 3 and 3′ = Bt and BC horizons, respectively; 4 = Ck horizons. The regression lines shown are obtained with all the reference values. They are, with their correlation coefficients, as follows. Zinc: [Zn] = 15.6 × [Fe] + 2.3, $r = 0.93$; lead: [Pb] = 2.4 × [Fe] + 4.0, $r = 0.66$; copper: [Cu] = 1.9 × [Fe] + 2.5, $r = 0.60$. For Cd there was no relation with iron.

that of Zn and Cu. Taking into account the range of the reference values, we recognize no anomalous values in horizons below the Ap horizon of the strongly polluted PC01 nor below the E horizon of PC25 (Figure 5). But anomalous Pb values could be detected from the Ap to the BC horizons of PC18. Thus, lead moved into the E horizon at 45 cm depth in the polluted soil PC25, but was found at depth >70 cm in the BC horizon of the least polluted market-gardening soil PC18. There is no indication for movement of Pb below the Ap horizon for the severely polluted soil PC01. For Cd, there is a broad range of reference values around 0.1 mg kg^{-1} but with no detectable correlation with the Fe contents. Thus Figure 5 shows only that main Cd values from the horizons of the irrigated soils are larger than the reference values. In this case, we can infer migration in all irrigated soil profiles using the vertical comparison of Cd values (Figure 3), and the correlation with Fe did not improve it. But for the three other contaminant metals, Figure 5 provided more valuable information on metal migration than a simple comparison of vertical trace metal values.

Because all profiles belong to one soil series developed on the same parent material, anomalous values can be detected by comparison of data with reference soils to assess metal migration. When this approach was applied to the endogenous Cr, the fact that no anomalous values apart from the three outliers could be detected in Figure 4 strongly suggests Cr did not move under irrigation even where it accumulated in the surface horizons. For Zn, Pb and Cu, the correlation approach we presented has the advantage of relating metal contents at the horizon scale with intrinsic characteristics of the soil and enhancing our assessment of metal migration.

Conclusion

Irrigation with wastewater over 100 years has changed the macromorphology of the soil. It has also added substantial quantities of metal pollutant. Most of the metals have remained in the topsoil, but a detailed sampling at 5-cm intervals or even a simple sampling by horizons showed migration of Zn, Pb, Cu and Cd into the subsoil for the most irrigated soil. In the two other irrigated profiles such a simple approach failed to identify downward migration. By comparing the concentrations with the Fe content of the soil, however, we could identify some migration of these metals into the subsoil. The approach is evidently more sensitive than straightforward graphical examination of total concentrations, and we recommend it for studying the movement of contaminant metals in soil profiles. The approach, however, is valid only with soils of the same soil series, and the relations determined will change from one soil series to another. It implies a careful attention to the sampling.

Acknowledgements

This study was part of a project 'Epandagri' supported financially by the Conseil Régional Ile de France, ADEME, DRIAF, DIREN and AESN Seine-Normandie. We thank S. Breuil, T. Lagadec and H. Pouillot for their help in sampling, and A. van Dijk of the Laboratory of Soil Science and Geology of Wageningen University for thin section preparation. In addition, we would like to thank the reviewers and the Associate Editor for their detailed and constructive comments.

References

AFNOR 1996. *Qualité des sols. Recueil de normes françaises*. AFNOR, Paris.

Baize, D. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA Éditions, Paris.

Baize, D. & Girard, M.C. 1998. *A sound reference base for soils: the Référentiel Pédologique*. INRA Éditions, Paris.

Baize, D., Lamy, I., van Oort, F., Dère, C., Chaussod, R., Sappin-Didier, V. *et al*. 2002. 100 years spreading of urban wastewater on market-garden soils close to Paris (France): subsequent impacts and hazards. *CD-Rom Transactions 17th World Congress of Soil Science, 14–21 August, Bangkok, Thailand*, **204,** 1–10.

Bourennane, H., Dère, C., Lamy, I., Cornu, S., Baize, D., van Oort, F. & King, D. 2005. Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography. *Science of the Total Environment*, in press.

Chen, Y., Wang, C., Wang, Z. & Huang, S. 2004. Assessment of the contamination and genotoxicity of soils irrigated with wastewater. *Plant and Soil*, **261,** 189–196.

FitzPatrick, E. 1970. A technique for the preparation of large thin sections of soils and unconsolidated material. In: *Micromorphological Techniques and Applications* (eds D.A. Osmond & P. Bullock), pp. 3–13. Technical Monograph 2, Soil Survey of England and Wales, Rothamsted Experimental Station, Harpenden.

Flores, L., Blas, G., Hernandez, G. & Alcala, R. 1997. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico city. *Water, Air and Soil Pollution*, **98,** 105–117.

Haiyan, W. & Stuanes, A.O. 2003. Heavy metal pollution in air water soil plant system of Zhuzhou city, Hunan province, China. *Water, Air and Soil Pollution*, **147,** 79–107.

Jiries, A.G., Al Nasir, F.M. & Besse, F. 2002. Pesticide and heavy metal residue in wastewater, soil and plants in wastewater disposal site near Al-Lajoun Valley, Karak/Jordan. *Water, Air and Soil Pollution*, **133,** 97–107.

Lamy, I., Denaix, L., Chaussod, R., Schwartz, C., Baize, D. & Bermond, A. 2004. Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées: bilan environnemental et possibilités de reconversions végétales. In: *Rapport final, document de synthèse*, pp. 1–33. Unité de Science du Sol, INRA, Versailles.

Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.-C., Musso, M., Eybert-Bérard, L. *et al*. 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, **300,** 289–343.

McBride, M.B., Richards, B.K., Steenhuis, T., Russo, J.J. & Sauvé, S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, **162,** 487–500.

Nan, Z., Zhao, C., Li, J., Chen, F. & Sun, W. 2002. Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*, **133,** 205–213.

Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H. & McBride, M.B. 1998. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environmental Pollution*, **99,** 365–377.

Schalscha, B. & Ahumada, I. 1998. Heavy metals in rivers and soils of central Chile. *Water Science Technology*, **37,** 251–255.

Schirado, T., Vergara, I., Schalscha, E.B. & Pratt, P.F. 1986. Evidence for movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater. *Journal of Environmental Quality*, **15,** 9–12.

Shahalam, A., Abu Zahra, B.M. & Jaradat, A. 1998. Wastewater irrigation effect on soil, crop and environment: a pilot scale study at Irbid, Jordan. *Water, Air and Soil Pollution*, **106,** 425–445.

Tarchitzky, J., Golobati, Y., Keren, R. & Chen, Y. 1999. Wastewater effects on montmorillonite suspensions and hydraulic properties of sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, **63,** 554–560.

Van Oort, F., Jongmans, A.G., Citeau, L., Lamy, I. & Chevallier, P. 2005. Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science*. doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00725.x

Yadav, R.K., Goyal, B., Sharma, R.K., Dubey, S.K. & Minhas, P.S. 2002. Post-irrigation impact of domestic sewage effluent on composition of soils, crops and ground water – a case study. *Environment International*, **28,** 481–486.

© 2005 British Society of Soil Science, *European Journal of Soil Science*