

UMR 6532 CNRS, HydrASA

N° d'ordre: 55 – 2004

THESE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline : Matériaux – Minéraux

Présentée par

Marilyne SOUBRAND - COLIN

**Localisation, distribution et mobilité des ETM dans des  
sols développés sur roches basaltiques en climat tempéré**

*Directeurs de Thèse :*

**Hubert Bril  
Catherine Néel**

*Soutenue publiquement le 21 décembre 2004*

**- Membres du jury -**

M. Emmanuel Fritsch	Directeur de Recherche à IRD	Rapporteur
M. Jean-Luc Potdevin	Professeur à l'Université Lille I	Rapporteur
M. Dominique Righi	Directeur de Recherche au CNRS	Président
Mme. Martine Buatier	Professeur à l'Université de Besançon	Examineur
M. Denis Baize	Directeur de Recherche à l'INRA	Examineur
M. Hubert Bril	Professeur à l'Université de Limoges	co - directeur de thèse
Mlle. Catherine Néel	Maître de Conférence à l'Université de Limoges	co - directeur de thèse



# Avant propos

Cette thèse a été réalisée au laboratoire HydrASA de l'Université de Limoges (UMR 6532 du CNRS) grâce au soutien financier du Conseil Général du Limousin.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui sont intervenues d'une manière directe ou indirecte au cours de cette thèse.

C'est un plaisir de remercier Hubert Bril et Catherine Néel pour m'avoir confié ce sujet de thèse. Merci à tous les deux pour votre confiance, votre disponibilité et votre enthousiasme. Vous m'avez su me faire découvrir la région Auvergne. Hubert, merci de m'avoir initié à l'altération et aux spécialités fromagères. Catherine, j'ai beaucoup appris avec toi et je ne suis pas prête d'oublier nos journées de terrain...Merci de votre patience à tous les deux.

Je suis très reconnaissante à Emmanuel Fristch et Jean Luc Potdevin pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie les membres du jury, Martine Buatier, Denis Baize et Dominique Righi qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je souhaite particulièrement remercier tous les membres du laboratoire HydrASA Limoges qui pendant ces trois ans ont participé à ce travail par votre soutien, vos remarques et les nombreuses discussions qui m'ont permis d'avancer. François, merci pour tes remarques constructives et pertinentes lorsque tu as entièrement relu ce manuscrit. Alex, compagne des journées et des nuits PIXE, toujours prête à prendre un thé, merci d'avoir répondu présente. Et bien sûr, je n'oublie pas Cécile, Jean – Pierre, Jeff et Michel pour toute l'aide que vous avez pu m'apporter.

Je tiens à remercier les équipes des différents laboratoires qui m'ont toujours chaleureusement accueillie en particulier : Michel Fialin et Frédéric Couffignac de Camparis qui a été toujours été à l'écoute de mes demandes concernant l'analyses des traces à la microsonde électronique; Pierre Carles du SPCTS; Jean - Marc Vallet du CIRCP pour les analyses micro - Infra rouge

et micro - DRX; Jean - Michel Bény de l'ISTO pour les micro – analyses RAMAN; Hicham Khodja, pour les expériences à la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (CEA Saclay) et l'équipe HydrASA de Poitiers dont je ne citerai pas de nom afin de n'oublier personne.

J'aimerais vivement remercier Michel Peymirat et Claude Fontaine pour toute l'aide technique qu'ils m'ont apportée pendant ces trois années.

Je remercie également Gilbert Belgy du LIMOS et Annie Guerin de l'INRA d'ARRAS pour avoir répondu à mes exigences analytiques lors des dosages des solutions des extractions sélectives.

Je remercie très chaleureusement mes compagnons de voyage de ces trois années : Jérôme, Violaine, Kasia et Yacub. A tous, je vous souhaite bon courage et bonne chance pour la suite.

Je remercie ma famille, qui a toujours cru en moi depuis le début et qui a su être patiente durant les derniers mois de la thèse.

Enfin, je réserve une mention particulière à Yann. Tu as su toujours être là pour me soutenir et me supporter même dans les moments les plus durs. Une partie de ce travail te revient.

A tous, MERCI.

---

**Sommaire**

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I. Echantillonnage, description des sites et méthodologie</b>	<b>5</b>
<b>I.1 SITES D'ETUDE</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1 Situations géographique et géologique</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2 Conditions climatiques</b>	<b>8</b>
<b>I.1.3 Description des roches</b>	<b>9</b>
I.1.3.1 Mauriac (MC)	9
I.1.3.2 Les Chirouzes (CHZ)	9
I.1.3.3 Poinsac (PC)	10
I.1.3.4 Labarrière (LBS)	10
I.1.3.5 Saint Christophe (SCD)	11
I.1.3.6 Pierrefort (PFT)	11
<b>I.1.4 Description des solum</b>	<b>12</b>
I.1.4.1 Les Chirouzes (CHZ)	12
I.1.4.2 Poinsac (PC)	14
I.1.4.3 Mauriac (MC)	16
I.1.4.4 Labarrière (LBS)	17
I.1.4.5 Pierrefort (PFT)	19
I.1.4.6 Saint Christophe (SCD)	21
<b>I.2 MATERIELS ET METHODES</b>	<b>23</b>
<b>I.2.1 Prélèvements et conditionnement des échantillons</b>	<b>23</b>
<b>I.2.2 Analyses pédologiques</b>	<b>23</b>
I.2.2.1 Analyses physico-chimiques	23
I.2.2.2 Densité apparente	24
I.2.2.3 Granulométrie	24
I.2.2.4 Rétention des phosphates	24
<b>I.2.3 Compositions chimiques globales :</b>	<b>24</b>
<b>I.2.4 Extractions sélectives</b>	<b>25</b>
I.2.4.1 Extractions à l'eau	25
I.2.4.2 Extraction au chlorure de cobalthexammine	25
I.2.4.3 Extraction à l'oxalate d'ammonium acide (pH 3)	25
I.2.4.4 Extraction au pyrophosphate de sodium	25
I.2.4.5 Extraction au Citrate Bicarbonate Ditionite (CBD)	26
<b>I.2.5 Minéralogie et micro-analyses in situ</b>	<b>26</b>
I.2.5.1 Fabrication de lame mince	26
I.2.5.2 Microscopie optique	26
I.2.5.3 Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS)	27
I.2.5.4 Microsonde électronique	27
I.2.5.5 Emission de rayons X induite par des particules chargées (Micro - PIXE) et diffusion élastique des particules chargées (Micro - RBS)	28
I.2.5.6 Microspectrométrie Raman	29
I.2.5.7 Spectrométrie et Microspectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier	29
I.2.5.8 Diffraction et micro analyses de diffraction des rayons X	30
I.2.5.9 Analyse thermique (ATD-ATG)	30

---

I.2.5.10	Récapitulatif des méthodes utilisées pour la caractérisation minéralogique	31
----------	--	----

## **II. Distribution des ETM dans les profils** **33**

II.1	RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS	33
II.2	GEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF NI, CR, CU, ZN AND PB IN AN ANDOSOL - CAMBISOL CLIMOSEQUENCE ON BASALTIC ROCKS IN THE FRENCH MASSIF CENTRAL	36
II.3	DISCUSSION DE L'APPROCHE METHODOLOGIQUE	66
II.3.1	Intérêt des deux approches quantitatives	66
II.3.2	Choix de l'élément chimique de référence	67
II.3.3	Choix de l'horizon de référence	68
	CONCLUSION	69

## **III. Comportement des ETM lors de l'altération des basaltes** **71**

III.1	RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS	71
III.2	ARTICLE : WEATHERING OF BASALTIC ROCKS FROM THE FRENCH MASSIF CENTRAL: ORIGIN AND FATE OF NI, CR, ZN AND CU.	74
III.3	REPARTITION DU CR ET DU NI DANS LES SPINELLES ET LES FORSTERITES : UTILISATION DES TECHNIQUES MICRO - PIXE ET MICRO - RBS	102
III.3.1	Préambule	102
III.3.2	Résultats et discussion intérêt du micro - PIXE	103
III.3.2.1	Titanomagnétites et spinelles chromifères	103
III.3.2.2	Interface forstérite - iddingsite	103
III.3.3	Conclusion sur le micro - PIXE	108
III.4	CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES DES PHASES AUTHIGENIQUES	109
III.4.1	Analyses in-situ	109
III.4.2	Caractérisation des fractions < 2 µm	111
III.4.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	111
III.4.2.2	Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	112
III.4.2.3	Analyses thermiques (ATD/ATG)	113
III.4.2.4	Conclusion des analyses globales	115
III.5	CONCLUSION	116

## **IV. Mobilité et biodisponibilité des ETM** **119**

IV.1	INTRODUCTION	119
IV.2	RESULTATS DES EXTRACTIONS SELECTIVES	124
IV.2.1	Eau distillée	124
IV.2.2	Chlorure de cobalthexamine	125
IV.2.3	Pyrophosphate de sodium	126
IV.2.4	Acide oxalique-oxalate d'ammonium à l'obscurité (réactif de Tamm)	127
IV.2.5	Citrate Bicarbonate Dithionite (Mehra et Jackson)	129
IV.2.6	Analyses des résidus solides d'extraction	130
IV.3	DISCUSSION	135
IV.3.1	Choix et validation des solvants utilisés	135
IV.3.2	Evaluation de la mobilité des ETM par extractions sélectives	137
IV.4	EVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DES ETM	139

---

<b>IV.5 CONCLUSION</b>	<b>143</b>
------------------------	------------

<b><u>V. Conclusions générales</u></b>	<b><u>145</u></b>
--	-------------------

---

<b><u>Références</u></b>	<b><u>151</u></b>
--------------------------	-------------------

---

### **LISTE DES FIGURES**

Figure I. 1 : Carte géologique simplifiée de la région Auvergne (BRGM) et localisation des sites d'étude.	6
Figure I. 2 : <i>Mauriac</i> - Photographies de la roche et de la lame mince associée.	9
Figure I. 3 : <i>Les Chirouzes</i> - Photographies de la roche et de la lame mince associée.	9
Figure I. 4 : <i>Poinsac</i> - Photographies de la roche et de la lame mince associée.	10
Figure I. 5 : <i>Labarrière</i> - Photographies de la roche et de la lame mince associée.	10
Figure I. 6 : <i>Saint Christophe</i> - Photographies de la roche et de la lame mince associée.	11
Figure I. 7 : <i>Pierrefort</i> - Photographies de la roche et de la lame mince associée.	11
Figure I. 8 : Coupe pédologique du profil des Chirouzes.	12
Figure I. 9 : Coupe pédologique du profil de Poinsac.	14
Figure I. 10 : Coupe pédologique du profil de Mauriac.	16
Figure I. 11 : Coupe pédologique du profil de Labarrière.	17
Figure I. 12 : Coupe pédologique du profil de Pierrefort.	19
Figure I. 13 : Coupe pédologique du profil de Saint Christophe.	21
Figure II. 1 : Locations and rainfall of the 6 studied sites.	37
Figure II. 2: Profile description of each studied profile, indicating: I. Topographic position of the soil profiles (A= altitude; R= rainfall; T= air temperature), II. Macroscopic soil morphology with horizon thickness (cm), III. Main pedological features.	41
Figure II. 3 : Grain size fractionation of thin earth soil samples.	48
Figure II. 4 : Vertical evolutions of enrichment factors (EF) for the selected major and trace elements.	54
Figure II. 5 : Situation of the six analysed pedons according to the site altitude and the mean annual rainfall. Soil types are specified by the shapes of symbols and relative degrees of soil development by the symbol size.	56
Figure II. 6 : Principe d'établissement des bilans isovolumiques avec une épaisseur de roche théorique nécessaire à la formation du sol où $x$ , $x_a$ ; $x_b$ et $x_c$ sont respectivement les	

---

---

quantité de l'élément chimique considéré dans la roche et les différents horizons de sol.	66
Figure III. 1 : Location of the 6 studied sites on the map of Tertiary volcanic formations in the French Massif Central.	78
Figure III. 2 : Schematic profile and optical microscopic images of general texture and forsterite alteration of unweathered (a, d), weathered (b, e) and strongly weathered basalts (c, f) at Poinzac.	82
Figure III. 3: Overall geochemical trend from unweathered basaltic rock to strongly weathered basaltic rock at Poinzac and Les Chirouzes.	82
Figure III. 4 : General optical microscope image of forsterite presenting iddingsite rim	84
Figure III. 5 : Bulk XRD spectra ( $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation) of the three samples at Poinzac: parental rock (uws), moderately weathered sample (mws) and strongly weathered sample (sws), Lb: labradorite, Ti-Aug: titanian augite, Fo: forsterite, Fe-Ti: Fe-Ti spinel, I: illite, H: halloysite, Sm: swelling smectite.	88
Figure III. 6 : General image of weathered basalt at Les Chirouzes: euhedral yellow product	89
Figure III. 7 : General image of irregular yellow product in weathered basalt at Mauriac	89
Figure III. 8 : X-ray micro-diffractogram ( $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ) on thin section from a selected area of irregular yellow products in the weathered basalt at Poinzac.	90
Figure III. 9 : Chemical composition (in wt.%) and EDS spectrum and the back scattered electron (BSE) microscope image of Cr – spinel (strongly weathered sample of Poinzac).	90
Figure III. 10 : General optical microscope image of euhedral black product and orange product.	91
Figure III. 11 : Alteration sequence of basaltic rocks under temperate climatic conditions.	94
Figure III. 12 : Evolution of silicates and authigenic phases with Ni and Cr contents in terms of Si-Mg and Fe.	97
Figure III. 13 : <i>Labarrière</i> - Cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) d'une titanomagnétite (Sp) en inclusion dans une forstérite (Fo) iddingsitisée (id) de la roche-mère obtenues par $\mu\text{PIXE}$ .	104
Figure III. 14 : <i>Les Chirouzes</i> - Cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) d'une titanomagnétite (Sp) de l'échantillon altéré obtenues par $\mu\text{PIXE}$ .	105

---



- 
- Figure III. 15 : *Labarrière*- Photos en microscopie optique d'une forstérite (Fo) iddingsitisée (id) et d'un spinelle chromifère (Sp) de la roche-mère avant et après analyses micro-PIXE ; cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) obtenues par  $\mu$ PIXE. 106
- Figure III. 16 : *Poinsac* - Cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) d'une forstérite (Fo) idingsitisée (id) et de spinelles (Sp) de la roche – mère obtenues par  $\mu$ PIXE. 107
- Figure III. 17 : *Les Chirouzes* - Spectre Raman acquis sur les *euhedral black products* de l'échantillon très altéré. 110
- Figure III. 18 : *Les Chirouzes* - Spectre Raman acquis sur les *euhedral yellow products* de l'échantillon très altéré. 110
- Figure III. 19 : *Poinsac* - Diffractogramme de la fractions  $< 2 \mu\text{m}$  de l'horizon C montrant : EG : éthylène glycol, SmG : smectites gonflantes, I : illite, H : halloysite, Q : quartz, Lb : labradore. 111
- Figure III. 20 : *Poinsac* - Spectres IRTF des fractions  $< 2 \mu\text{m}$  des horizons A et C. 113
- Figure III. 21 : *Poinsac* et *Les Chirouzes* – Spectres ATD des fractions  $< 2 \mu\text{m}$  des horizons A. 114
- Figure III. 22 : *Golan Heights* - Spectres ATD de fractions argileuses de trois horizons d'un paléosol développé sur scories. 114
- Figure IV. 1 : *Mauriac* - Diffractogrammes des rayons X  $\text{Cu}(\text{K}_{\alpha 1,2})$  de l'échantillon de sol et des différentes fractions résiduelles obtenue après extractions sélectives pour l'horizon C montrant : I : illite, T : titanomagnétites, H : halloysite, Cpx : augite, Lb : labrador, Go : goethite, Q : quartz, C : citrate, O: oxalate. 131
- Figure IV. 2 : *Mauriac* - images MEB-BSE (A-B) et analyses EDS (C) correspondantes des fractions résiduelles solides obtenues après extraction sélective au pyrophosphate de sodium pour l'horizon  $A_2$ . 132
- Figure IV. 3 : *Mauriac* - Analyses EDS et photographies MEB de la fraction résiduelle de l'extraction à l'oxalate d'ammonium acide pour l'horizon  $A_2$ . 133
- Figure IV. 4 : (A, B) *Poinsac* - Analyses EDS et photographies MEB des forstérites et des titanomagnétites des résidus de l'extraction au CBD pour l'horizon C ; (C) *Mauriac* - Analyse EDS et photographie MEB d'une titanomagnétite contenue dans le résidu d'extraction au CBD pour l'horizon  $A_2$ . 134
-

---

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau I. 1 : Conditions environnementales des sites étudiés.	8
Tableau I. 2 : Bilan synthétique des méthodes utilisées pour la caractérisation minéralogique des échantillons	31
Tableau II. 1: Main chemical and physical properties of the six soils. Index o, p refer respectively to oxalate and pyrophosphate dissolutions.	46
Tableau II. 2: Bulk chemical compositions of parental rocks (R) and of soil horizons for major and trace elements. LOI is the related Loss of ignition (LOI) and TRB is the Total Reserve in Bases (Herbillon, 1989).	50
Tableau II. 3 : Isovolumetric mass – balance results (equation [3]) with theoretical thickness of parent material (Tref) needed to build up the actual total profile thickness as determined using Ti as referent element (equation [2]). Negative percentages represent loss (-) of studied element, from the parent rock (R) to the whole soil profile (S) while positive values represent gain (+).	53
Tableau III. 1 : Main characteristics of the studied sites	78
Tableau III. 2 : Chemical compositions ICP-AES for the major elements of unweathered (uws), weathered (ws) and strongly weathered samples (sws) at Poinzac and les Chirouzes.	83
Tableau III. 3 : Chemical compositions determined by ICP-MS for the trace elements of unweathered (uws), weathered (ws) and strongly weathered samples (sws) for all sites.	83
Tableau III. 4: Electron microprobe analyses of primary minerals and authigenic phase.	84
Tableau IV. 1 : Récapitulatif des différents protocoles des extractions sélectives utilisées.couverture	122
Tableau IV. 2 : Récapitulatif des extractions sélectives réalisées. <b>Majeurs</b> : Fe, Al analysés dans l'extrait; <b>ETM</b> signifie concentrations en Cr, Cu, Ni , Pb et Zn analysées dans l'extrait.	122
Tableau IV. 3 : Proportions des éléments trace extraits par l'eau (exprimé en % de la quantité totale mesurée dans le sol).	124
Tableau IV. 4 : Proportions des éléments extraits par le chlorure de cobalthexamine (exprimé en % de la quantité totale mesurée dans le sol).	125

---

Tableau IV. 5 : Proportions des éléments extraits par le pyrophosphate de sodium (exprimé en % de la quantité totale mesurée dans le sol).	127
Tableau IV. 6 : Proportions des éléments extraits par l'oxalate d'ammonium acide (exprimé en % de la quantité totale mesurées dans le sol).	128
Tableau IV. 7 : Proportions des éléments extraits par le citrate bicarbonate de dithionite (exprimé en % de la quantité totale mesurées dans le sol).	129
Tableau IV. 8 : Concentrations moyennes en ETM dans les parties aériennes et racinaires des plantes (communication personnelle d'Agnès Piquet) et dans le profil de sol.	140
Tableau IV. 9 : Stocks iso-surfacique des ETM dans les plantes et le profil de sol.	141

---

---

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe II. 1: Stocks isovolumiques calculés pour chaque horizon de sol et de roche.	159
Annexe II. 2: Stocks isovolumiques calculés pour chaque horizon de sol et de roche (Zr).	160
Annexe II. 3 : Facteurs d'enrichissement avec Ti comme élément de référence.	161
Annexe II. 4 : Facteurs d'enrichissement avec Zr comme élément de référence.	162
Annexe IV. 1 : Concentrations en ETM mesurées dans les réactifs utilisés pour les extractions sélectives.	163
Annexe IV. 2 : Limites de détection des ETM extraits par dosage ICP-MS.	163
Annexe IV. 3 : Quantité des ETM extraits par l'eau en mg d'élément par kg de sol.	164
Annexe IV. 4 : Quantité des ETM extraits par le chlorure de cobalthexammine en mg d'élément par kg de sol.	165
Annexe IV. 5 : Quantité des ETM extraits par le pyrophosphate de sodium en mg d'élément par kg de sol.	166
Annexe IV. 6 : Quantités des ETM extraits par l'oxalate d'ammonium acide en mg d'élément par kg de sol.	167
Annexe IV. 7 : Quantité des ETM extraits par le citrate bicarbonate de dithionite en mg d'élément par kg de sol.	168

---

## Introduction

Les éléments traces sont les éléments constitutants de la croûte terrestre, dont la teneur est pour chacun inférieure à 0,1 %. Le terme éléments traces métalliques (ETM) regroupe les éléments traces qui présentent une masse volumique inférieure à 6 g/cm<sup>3</sup> (Baize, 1997). Certains ETM sont des oligo-éléments (Cr, Ni, Zn et Cu) indispensables au déroulement des processus biologiques mais peuvent devenir toxiques à des teneurs élevées. D'autres ETM tel que le plomb n'ont pas de fonctions biologiques reconnues et sont toxiques à partir d'une certaine teneur dans l'organisme.

Les basaltes et les basanites tertiaires couvrent une large surface (plus de 8000 km<sup>2</sup>) du Massif Central français et forment des hauts plateaux (1000 m) d'altitude (planèzes). L'utilisation agricole de ces plateaux souvent couverts de prairies pâturées est importante. Les ETM, en particulier le chrome et le nickel sont naturellement présents à des teneurs élevées (quelques centaines de ppm) dans ces roches magmatiques basiques et ultrabasiques. Ces ETM se retrouvent en quantités importantes dans les sols qui résultent des processus d'altération de ces roches. Six sites sur basaltes et basanites, soumis à différentes conditions micro – climatiques qui prennent en compte des disparités régionales, ont été choisis, échantillonnés et étudiés afin de comprendre la nature des processus qui permettent le passage de la roche au sol et d'effectuer les généralisations nécessaires.

Selon Baize (1997), «les teneurs naturelles en ETM dans les sols résultant de l'évolution pédologique de la formation géologique sur laquelle s'est développé le sol, à l'exclusion de tout apport anthropique constituent le fond pédogéochimique local». Il n'existe pas un fond pédogéochimique mais une multitude, un par site. Néanmoins, le fond pédogéochimique local ne peut rendre compte à lui seul de l'état d'enrichissement d'un sol. De plus, la connaissance des teneurs totales sont insuffisantes pour déterminer les risques environnementaux de migration vers les nappes phréatiques (mobilité) et / ou d'absorption par les plantes (biodisponibilité) des ETM naturellement présents dans les sols. En effet, les formes chimiques de l'élément trace métallique, ainsi que leurs associations avec les

différents constituants du sol, conditionnent leur disponibilité pour les végétaux et leur mobilité par transfert dans les solutions du sol (Legret *et al.*, 1988). Dans le sol, les ETM peuvent être : (1) inclus dans les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires ; (2) adsorbés sur les oxydes/oxy - hydroxydes de Fe, Al et Mn ; (3) complexés ou inclus dans les molécules organiques ; (4) séquestrés dans les résidus végétaux et animaux ; (5) échangeables sur les argiles et la matière organique ; (6) sous forme colloïdale, particulaire ou dissous dans la solution du sol (Baize, 1997).

L'étude que nous présentons vise à connaître la localisation, la distribution et la mobilité potentielle des ETM dans les sols développés sur roches basaltiques. Cette étude s'inscrit dans le programme régional « Répartition, spéciation et biodisponibilité des métaux dans les sols d'Auvergne pour définir une stratégie d'épandage des boues de stations d'épuration » visant à évaluer les perspectives d'épandage agricole des boues de stations d'épurations sur des sols naturellement riches Ni et Cr (sols anormaux) dans le Massif Central Français. Ce projet dont la réalisation a été confiée au BRGM (cartographie), à HydrASA-Limoges (spéciation de Ni et Cr dans les sols) et à l'ENITA de Clermont-Ferrand (biodisponibilité) a été financé par la DIREN Auvergne et les Agences de l'eau Adour-Garonne et Loire-Bretagne.

Pour atteindre cet objectif trois approches, multi - échelles et multi - techniques ont été développées :

(i) La première approche est axée sur la caractérisation du fond pédogéochimique local par des calculs de bilans géochimiques. Pour cela, une étude pédologique des sites étudiés sera réalisée permettant de quantifier la quantité d'ETM mobile par rapport au stock initial de la roche et de déterminer les facteurs impliqués dans la distribution des ETM de la roche au sol.

(ii) La deuxième approche consiste en une étude minéralogique du comportement des ETM au cours de l'altération supergène par l'identification et la caractérisation des phases primaires et authigéniques (secondaires) porteuses des ETM. L'étude des séquences d'altération et les modifications de la localisation des ETM entre les porteurs primaires et

authigéniques durant l'altération supergène, permettra d'estimer le changement de spéciation in situ des ETM. L'étude des phases solides du sol a été entreprise afin de quantifier les quantités d'ETM immobilisés dans les différents constituants du sol.

(iii) La troisième approche vise à étudier la mobilité potentielle des ETM par des extractions chimiques sélectives. Ces extractions chimiques sélectives ont été faites afin de déterminer et de mesurer les fractions facilement mobilisables des fractions mobilisables à plus long terme des ETM dans les horizons de sol. La biodisponibilité a été partiellement appréciée par la mesure des teneurs en ETM dans les plantes (parties aériennes et racinaires) à l'échelle de la parcelle.

Le travail de cette thèse sera donc développé en 4 chapitres. Le premier chapitre présentera d'une part les choix préalables, les conditions environnementales, les descriptions des roches et des sols des différents sites étudiés et d'autre part la méthodologie. Dans un second chapitre, l'étude pédologique et le calcul des bilans géochimiques permettront de quantifier la distribution des ETM de la roche au sol et d'identifier les facteurs impliqués. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'altération des roches basaltiques et au comportement des ETM durant cette altération par la localisation et la caractérisation des phases porteuses primaires et authigéniques des ETM. La mobilité potentielle et la biodisponibilité des ETM seront abordées dans la quatrième partie de ce manuscrit. Enfin, nous conclurons sur le comportement des ETM dans les sols développés sur basaltes en climat tempéré montagnard et présenterons les perspectives qu'ouvre ce travail dans les domaines méthodologiques et appliqués.





# I. Echantillonnage, description des sites et méthodologie

## I.1 Sites d'étude

### I.1.1 Situations géographique et géologique

Six sites ont été choisis et échantillonnés dans le Massif Central français. D'un point de vue géologique, les six sites se répartissent sur 3 massifs volcaniques de genèse et d'âge différents. La Figure I. 1 présente les principaux massifs volcaniques du Massif Central français et les positions des sites étudiés : deux sites dans le massif du Devès, un site dans le massif du Monts-Dore et trois sites dans le massif du Cantal. Le choix des parcelles s'est fait sur différents critères : nature de la roche mère (roche basaltique), sols sous prairies et teneurs importantes en ETM dans les sols. Cette dernière information était fournie par les Chambres d'Agriculture des départements du Cantal (15), de la Haute-Loire (43) et du Puy de Dôme (63). Les parcelles choisies correspondent toutes à des parcelles dont les teneurs en ETM de l'horizon de surface ne répondent pas aux normes autorisant l'épandages de boues de stations d'épuration. D'un point de vue géographique, le site de Labarrière (LBS) se situe sur la planèze de Legal dans la commune de Tournemire dans le Cantal. Le profil de Mauriac (MC) est échantillonné sur la planèze de Mauriac dans la commune de Mauriac au lieu dit Saint Thomas. Le dernier site échantillonné, se situe sur la planèze de Pierrefort au lieu dit La Chassagne, commune de Pierrefort. Les deux sites échantillonnés en Haute Loire sont Saint Christophe (SCD) localisé sur la commune de Saint Christophe sur Dolaison sur le plateau basaltique du Devès. Poinçac (PC) est localisé sur une coulée à proximité du Puy en Velay dans la commune de Coubron au pied d'un cône strombolien.

Le plateau basaltique du Devès (Figure I. 2) affleure sur plus de 600 km<sup>2</sup> entre les départements de la Loire et de l'Allier à près de 1000 m d'altitude. Le volcan du Devès mesure 50 km de long sur 15 km de large voire même 80 km x 15 km en incluant les édifices annexes. Le volcanisme est de type fissural et strombolien et plus de 150 cônes stromboliens de scories y sont dénombrés. Les éruptions du Devès et de ses annexes sont récentes et comprises entre - 3 à - 0,3 Ma.

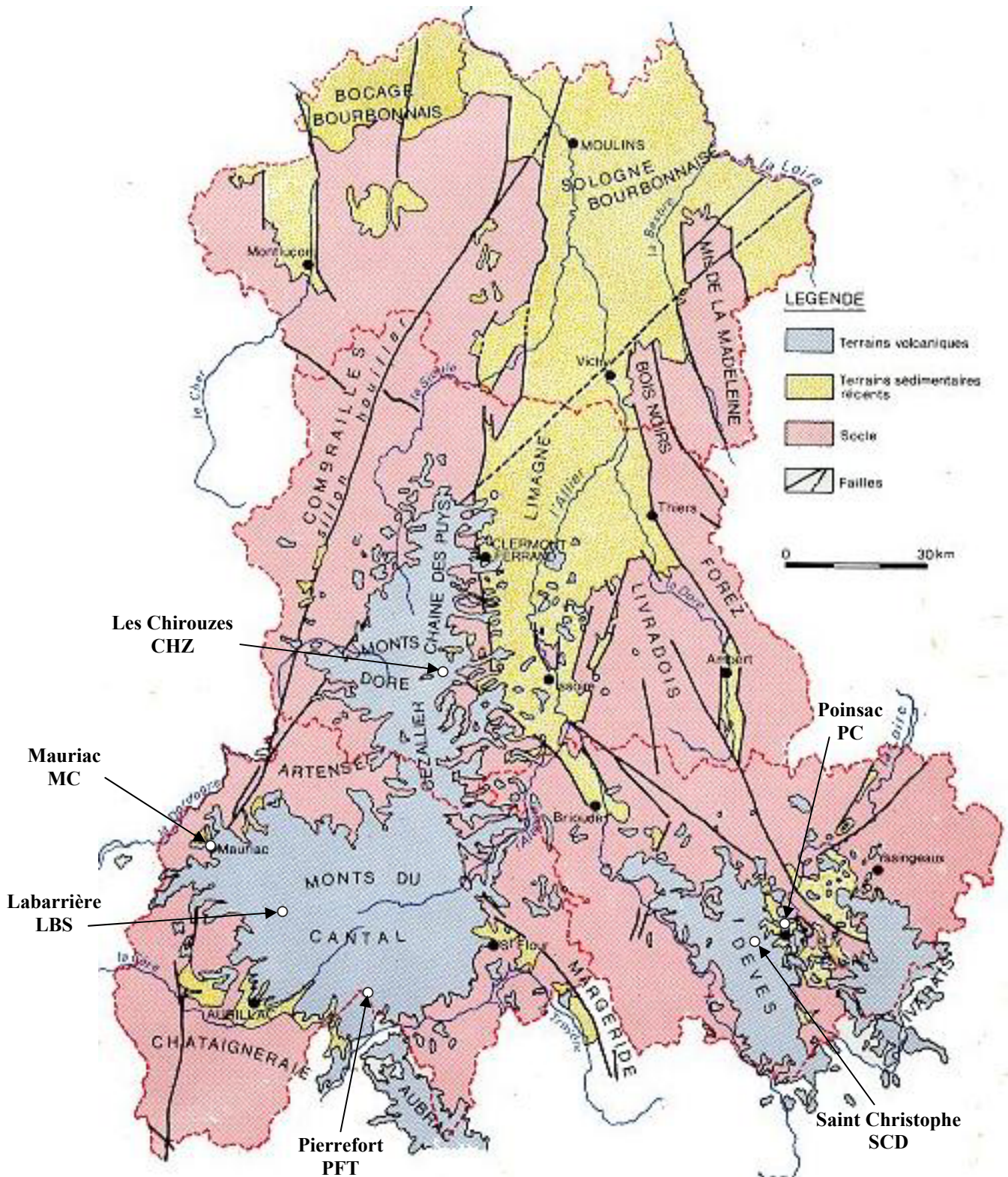


Figure I. 2 : Carte géologique simplifiée de la région Auvergne (BRGM) et localisation des sites d'étude.

L'ensemble Monts Dore - Sancy est un édifice composite formé principalement de deux strato-volcans d'âges différents et couvrant une superficie de 500 km<sup>2</sup>. Son extension couvre une ellipse allongée d'axe nord-sud, de 35 km de long sur 16 km de large. Au nord - est, il est recouvert par le volcanisme holocène de la chaîne des Puys et au sud-est ses coulées se superposent à celles du Cézallier. Le stratovolcan des Monts Dore s'édifie entre -3 et -1,5 Ma.

Le strato-volcan du Cantal (Figure I. 3) s'est édifié essentiellement entre -12 et -3 Ma sur un substratum granitique, métamorphique et sédimentaire. Les vastes plateaux basaltiques (planèzes) qui chapeautent plus de la moitié de la superficie du massif (2700 km<sup>2</sup>) se sont mis en place entre - 6 et - 3 Ma. La pente générale des planèzes excède rarement 5% dans les régions centrales et diminue jusqu'à moins de 1% dans les zones périphériques. Ces planèzes sont développées surtout à l'est (Saint-Flour) ou au nord (Salers) mais beaucoup moins dans le quart sud-ouest.

Les deux massifs les plus anciens (Cantal et Monts Dore) ont été affectés par les glaciations au Quaternaire. A partir de la cartographie de la planèze de Saint-Flour, de Goer de Herve (1971), imagine le glacier wurmien du Cantal comme une calotte centrale épaisse qui émet des langues divergentes descendant très bas dans les vallées et une mince couverture de névés et de glace sur le haut des planèzes. De vastes lobes de piedmont auraient été constitués par les glaciers de vallées qui auraient débordé sur les planèzes lors de rares périodes de sur - alimentation glaciaire. Hétier (1975) d'après Varet (1967) et Vuittenez (1964) indiquent que ce système serait valable dans le Cantal et dans les Monts Dore. Veyret (1980) expose une conception différente selon laquelle les glaciers auraient occupé les vallées depuis les cirques, et l'épaississement aurait été suffisant pour que ces glaces débordent sur les planèzes et recouvrent tout le massif. Il ajoute que les dernières manifestations glaciaires n'ont donné que des glaciers de vallées entre lesquels les planèzes devaient être soumises à un régime climatique périglaciaire. Ce régime a dû provoquer l'érosion et l'évacuation de la plus grande partie des couches scoriacées superficielles des coulées.

Durant les périodes du Würm et tardi-Würm, les précédents sols ont été soumis aux phénomènes d'érosion, de creeping et de solifluxion. Les sols actuels des planèzes peuvent être considérés comme le résultat d'une pédogenèse post-Würm. Ils se sont développés soit sur une roche basaltique, soit sur des fragments de sol déjà existant (sol polycyclique) ou sur des formations superficielles transloquées.

### I.1.2 Conditions climatiques

Le climat du Massif Central français est de type montagnard atlantique. Cependant des variations sont observées d'une part entre les massifs et d'autre part au sein même du massif du Cantal. Dans le Cantal, ces variations (ouest-est) concernent d'une part les précipitations annuelles et d'autres part les chutes de neige qui représentent 20 % des précipitations à 900 m d'altitude et 40% à 1500 m. Pour comparer les différents sites étudiés, les données ont été recueillies auprès de Météo France par le biais du logiciel Colchique. Pour chaque site, la station météorologique la plus proche et la plus représentative du site a été choisie. Lorsqu'il n'y avait pas de station météorologique à proximité du site, nous avons procédé à des extrapolations en utilisant la courbe des gradients de température en fonction de l'altitude établie par Daget en 1967 pour le Massif Central. Pour les précipitations, le gradient conventionnel de 100 mm par 100 m d'altitude a été utilisé. Les conditions microclimatiques des six sites étudiés sont reportées dans le tableau I 1. Les altitudes sont comprises entre 700 et 1200 m et les précipitations annuelles des différents sites varient entre 1900 et 760 mm d'Ouest en Est. Les températures moyennes annuelles de l'air dépendantes de l'altitude du site sont comprises entre 6,4 et 10,4°C.

Tableau I. 1 : Conditions environnementales des sites étudiés.

<b>Site</b>	<b>Massif</b>	<b>Altitude (m)</b>	<b>Précipitations annuelles (mm)</b>	<b>Température moyenne annuelle de l'air (°C)</b>
<b>Labarrière</b>	Cantal	1180	1900	7.2
<b>Mauriac</b>	Cantal	700	1300	10.4
<b>Pierrefort</b>	Cantal	1030	1320	8.5
<b>Les Chirouzes</b>	Monts Dore	1130	1800	6.4
<b>Poinsac</b>	Devès	820	760	9.2
<b>Saint Christophe</b>	Devès	910	860	8.2

### I.1.3 Description des roches

#### I.1.3.1 Mauriac (MC)

La roche (Figure I. 4) est une roche massive de base de coulée, de texture microlithique à tendance porphyroïde, à phénocristaux automorphes à sub - automorphes de plagioclases, d'augites zonées et d'olivines. La mésostase plagioclasique présente de nombreux opaques automorphes de petites tailles et des microcristaux xénomorphes d'augites et d'olivines.

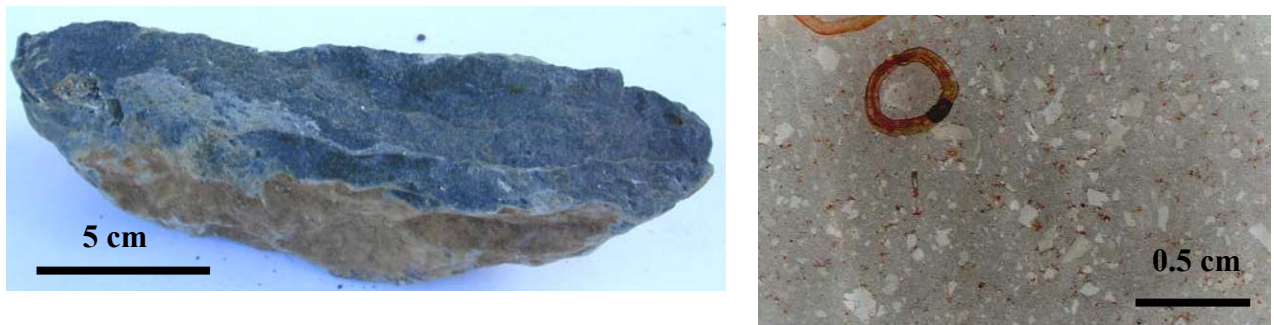


Figure I. 3 : *Mauriac* - Photographies de la roche et de la lame mince associée.

#### I.1.3.2 Les Chirouzes (CHZ)

La roche (Figure I. 5) est une roche massive de haut de coulée, de texture microlithique et vacuolaire, avec des cristaux sub - automorphes d'olivines non altérés présentant quelques inclusions fluides et des augites. La mésostase plagioclasique présente de nombreux opaques automorphes de petites tailles et des microcristaux xénomorphes d'augites et d'olivines.

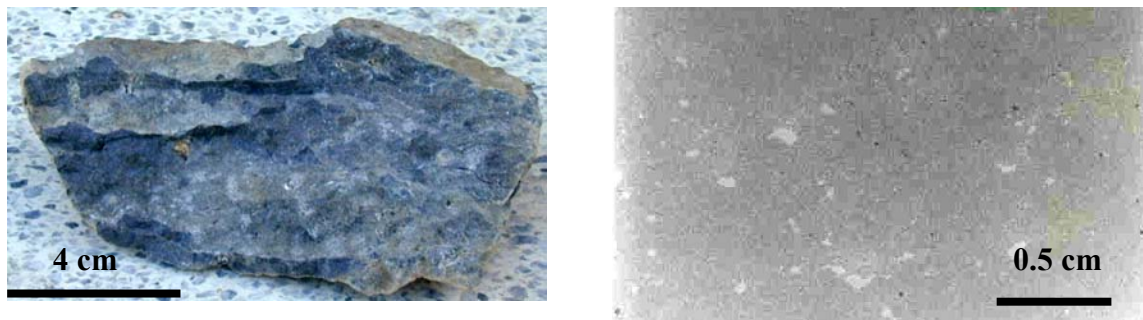


Figure I. 4 : *Les Chirouzes* - Photographies de la roche et de la lame mince associée.

### I.1.3.3 Poinsac (PC)

La roche (Figure I. 6) est une roche altérée et friable de haut de coulée, de texture microlithique et vacuolaire avec de nombreux cristaux sub - automorphes à xénomorphes d'olivines complètement altérés en iddingsite et quelques phénocristaux d'augites. La mésostase plagioclasique est composée de baguettes de labrador légèrement orientées, de nombreux opaques automorphes de petites tailles et des microcristaux xénomorphes d'augites et d'olivines.

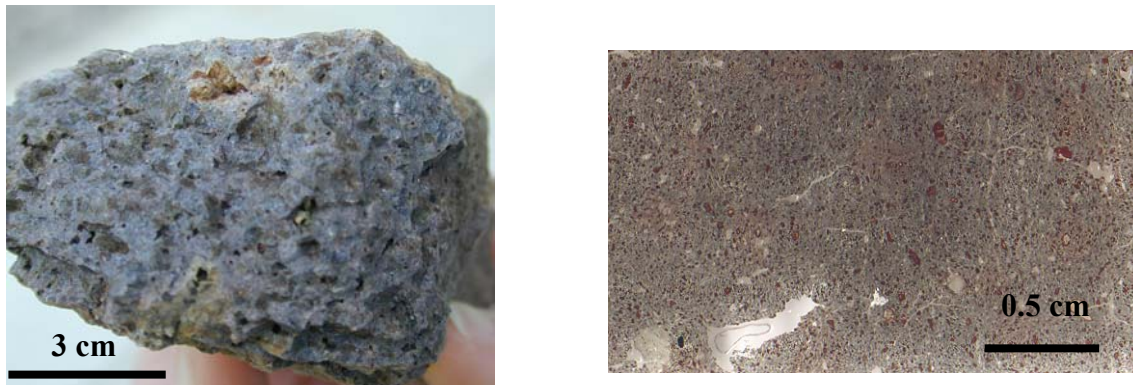


Figure I. 5 : *Poinsac* - Photographies de la roche et de la lame mince associée.

### I.1.3.4 Labarrière (LBS)

La roche (Figure I. 7) est une roche massive de haut de coulée, de texture microlithique à tendance porphyroïde, à phénocristaux sub-automorphes d'olivine présentant une couronne brune d'altération (iddingsites), et d'augites automorphes à sub - automorphes maclées et zonées. La mésostase plagioclasique contient de nombreux opaques automorphes de petites tailles et des microcristaux xénomorphes d'augites et d'olivines.

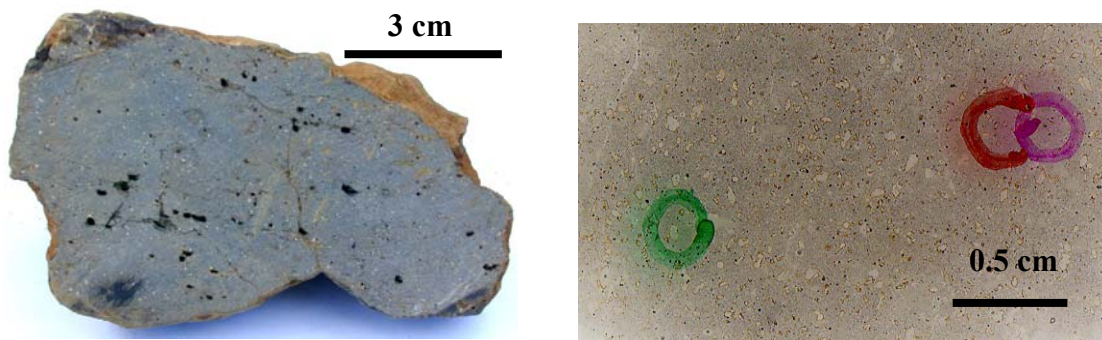


Figure I. 6 : *Labarrière* - Photographies de la roche et de la lame mince associée.

#### I.1.3.5 Saint Christophe (SCD)

La roche (Figure I. 8) est une roche massive, de texture vacuolaire microlithique porphyroïde avec des cristaux d'olivines et d'augites, quelques cristaux de plagioclases. La mésostase plagioclasique contient de nombreux opaques automorphes de petite taille et des microcristaux xénomorphes d'augites et d'olivines.

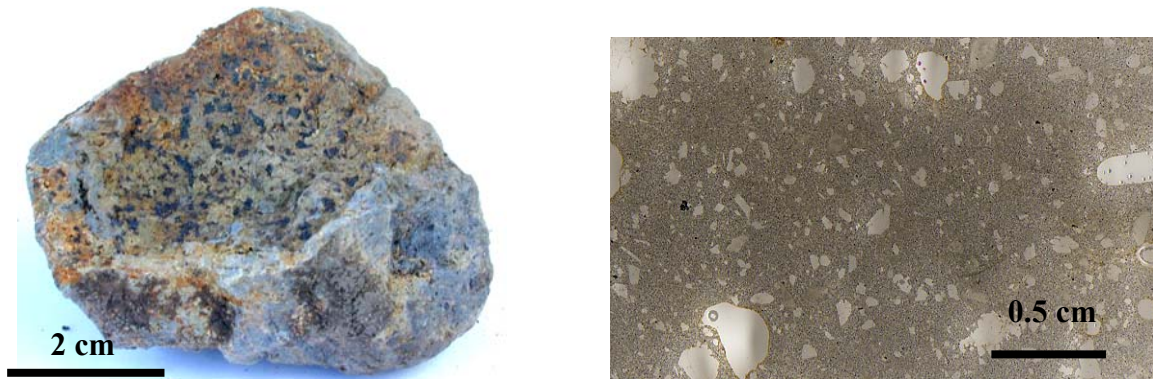


Figure I. 7 : *Saint Christophe* - Photographies de la roche et de la lame mince associée.

#### I.1.3.6 Pierrefort (PFT)

La roche (Figure I. 9) est une roche massive de haut de coulée, de texture microlithique porphyroïde, à phénocristaux sub-automorphes d'olivines présentant une couronne brune d'altération (iddingsites), augites automorphes, opaques automorphes et opaques sub-automorphes. La mésostase plagioclasique contient de nombreux opaques automorphes de petite taille et des microcristaux xénomorphes d'augites et d'olivines.

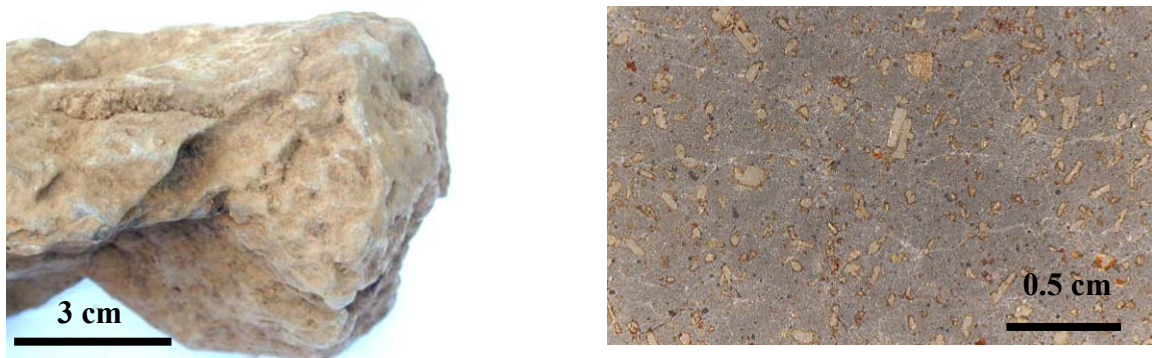


Figure I. 8 : *Pierrefort* - Photographies de la roche et de la lame mince associée.

### I.1.4 Description des solum

Pour chaque sol étudié, une description des différents horizons est donnée avec les conditions géologiques et microclimatiques. Les positions topographiques et la position dans le versant des différents profils sont indiquées dans la figure III. 1.

#### I.1.4.1 Les Chirouzes (CHZ)

Matériau parental : basalte en boule

Végétation : prairie

Altitude : 1130 m

Topographie : plateau avec 0 à 2 % de pente

Pluviométrie moyenne annuelle : 1340 mm

Température moyenne annuelle de l'air : 6,4° C

Date de prélèvement et d'observation : 3 juin 2003

Profondeur du profil : 97 cm

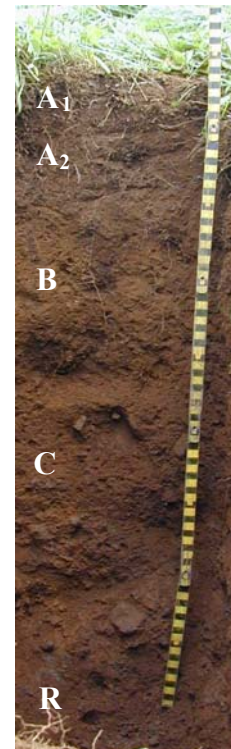


Figure I. 9 : Coupe pédologique du profil des Chirouzes.

**A<sub>1</sub> (0 – 5 cm) :** 7,5 YR 3/4 (couleur homogène) ; humide ; texture limoneuse et floconneuse ; structure grumuleuse fine (< 1mm). La cohésion du sol est due à la forte densité racinaire avec des racines qui sont très fines et cassantes. Nous notons la présence de beaucoup de larves et de vers de terre. Il y a quelques éléments grossiers arrondis de 2 à 5 mm.

La transition avec l'horizon sous jacent est nette et irrégulière sur plus ou moins 2 cm.

**A<sub>2</sub> (6 - 22 cm) :** 10 YR 3/4 (couleur homogène) ; texture limoneuse ; structure polyédrique fine (2 - 3 mm), friable pas anguleux ; répartition des éléments grossiers subanguleux très irrégulière.



La transition avec l'horizon sous jacent est régulière et progressive sur 2 cm.

**B (22 - 42 cm) :** 10 YR 4/6 à 10 YR 3/6 (couleur hétérogène) ; texture limoneuse ; structure polyédrique fine (1 mm - 3 mm), émoussée et friable ; quelques racines ; présence d'éléments grossiers émoussés et friables de 2 à 4 mm de longueur et d'éléments grossiers anguleux et aplatis.

La transition avec l'horizon sous jacent est nette par la couleur et par la présence d'éléments grossiers à 40 et 42 cm de profondeur.

**C (42 - 65 cm) :** 2,5 YR 4/0 et 7,5 YR 4/6 (couleur hétérogène) ; texture limoneuse ; structure à plaquettes polyédriques grossières aplaties et anguleuses (2 à 4 cms) ; quelques racines plus grosses de diamètre de 2 à 3 mm qui descendent jusqu'à 60 cm ; éléments grossiers très nombreux de taille comprise entre 1 et 4 mm. Il y a aussi des blocs arrondis de basaltes émoussés aux faces altérées de 6 à 8 cm et quelques éléments grossiers aplatis émoussés de 2 à 3 cm.

Limite nette et progressive entre 65 et 68 cm.

**R (65 – 97 cm) :** blocs de basaltes altérés, arrondis, friables de plus grande taille (10 à 20 cm). Pas de sol entre les blocs mais encore quelques racines fines. A 90 cm, il y a des blocs de basaltes moins friables.

#### I.1.4.2 Poinsac (PC)

Matériau parental : basalte

Végétation : prairie

Altitude : 800 m

Topographie : plateau avec 0 à 2 % de pente

Pluviométrie moyenne annuelle : 760 mm

Température moyenne annuelle de l'air : 9,2 °C

Date de prélèvement et d'observation : 17 octobre 2002

Profondeur du profil : 55 cm

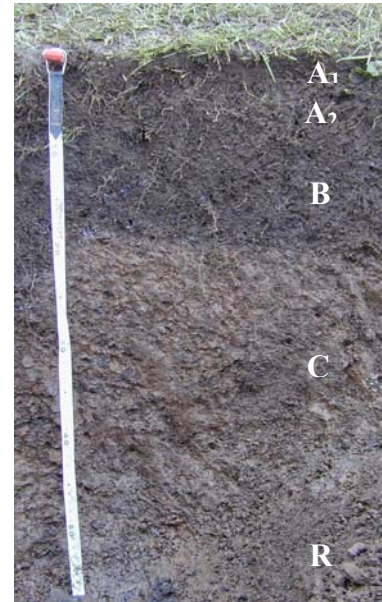


Figure I. 10 : Coupe pédologique du profil de Poinsac.

**A<sub>1</sub> (0 – 2 cm) :** 10 YR 3/4 (couleur homogène) ; texture limoneuse ; structure grumeleuse fine ; densité de racines forte, séquence de racines de diamètre de 3mm à 1mm avec peu d'adhésion sol - racine, et très peu d'éléments grossiers.

Limite avec l'horizon A<sub>2</sub> régulière et progressive.

**A<sub>2</sub> (2 – 6 cm) :** 10 YR 3/4 (couleur homogène) ; texture limoneuse ; structure grumeleuse fine de 1 à 4 mm ; densité racinaire moyenne, racines bien réparties et majoritairement fines (<1mm), présence d'éléments grossiers (2 à 6 mm isodiamétriques, subanguleux) en moins grande quantité que dans l'horizon B.

Transition progressive entre l'horizon A et l'horizon B, diffuse et régulière sans changement de couleur de manière évidente mais avec une différence de densité d'éléments grossiers.

**B (6 – 21 cm) :** 10 YR 3/2 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse ; structure polyédrique à polyèdres subangulaires, friables, légèrement allongés (2cm x 3 cm L ; 5 mm à 1.5 cm l) et émoussés avec une sous structure grumeleuse ; racines très fines, décomposées et très cassantes, présence de concrétions blanches sur les racines ; présence de nombreux éléments grossiers.

La limite avec l'horizon C est régulière, nette mais oblique vers le S-SE.

**C (24 – 55 cm) :** 10 YR3/3 (homogène en couleur) ; texture limoneuse ; structure grumeleuse entre les nombreux cailloux, très peu de racines ; forte densité d'éléments grossiers, allant de 2-3 cm à 5-10 cm de taille ; basalte très friable, aux couleurs rouille d'altération parfois zoné, plus altéré à cette profondeur qu'en surface.

I.1.4.3 Mauriac (MC)

Matériau parental : dalles de basalte décimétriques

Végétation : prairie

Altitude : 700 m

Topographie : plateau

Pluviométrie moyenne annuelle: 1300 mm

Température moyenne annuelle de l'air : 10,4 C°

Date de prélèvement et de d'observation : 4 juillet 2002

Profondeur du profil : 55 cm

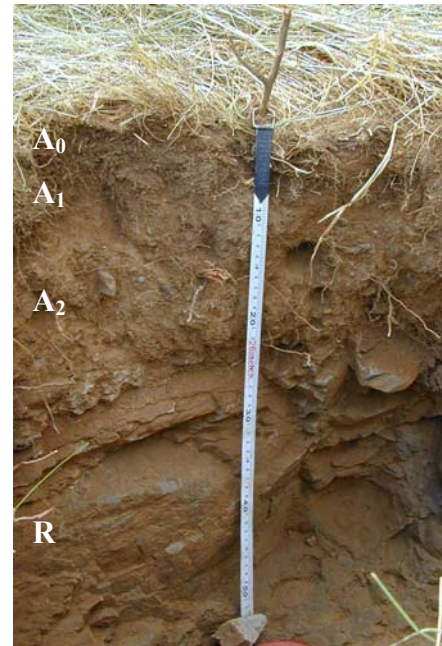


Figure I. 11 : Coupe pédologique du profil de Mauriac.

**A<sub>0</sub> (0 – 3.5 cm)** : 10 YR 3/4 (homogène en couleur) ; horizon très friable et pulvérulent ; structure formée de polyèdres émoussés de petite taille (3 mm max) et associés à des racines ; zone racinaire très dense.

La limite est nette et irrégulière avec l'horizon sous-jacent.

**A<sub>1</sub> (4 – 7cm)** : 10 YR 3/4 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse, structure polyédrique émoussée fine (3 mm max.) ; beaucoup de racines.

La limite est progressive sur 2 cm avec l'horizon inférieur.

**A<sub>2</sub> (8 – 24 cm)** : 10 YR 4/4 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse ; structure polyédrique émoussée (5 mm à 1.5 cm) ; beaucoup moins de densité racinaire ; éléments grossiers plats et horizontaux en général mais certains verticaux (4 à 5 cm L x 0.5 cm l) ; éléments grossiers isodiamétriques centimétriques assez anguleux.

**R (24 – 55 cm)** : dalles de basalte (65 cm de longueur et de 12 à 20 cm de largeur) plus altérées à cette profondeur qu'en surface.

#### I.1.4.4 Labarrière (LBS)

Matériau parental : ankaramite

Végétation : prairie

Altitude : 1180 m

Topographie : plateau avec 0 à 2 % de pente

Pluviométrie moyenne annuelle : 1900 mm

Température moyenne annuelle de l'air : 7,2 °C

Date de prélèvement et d'observation : 5 décembre 2001

Profondeur du profil : 75 cm



Figure I. 12 : Coupe pédologique du profil de Labarrière.

**A 1 (0 – 10 cm) :** 10 YR 2/2 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse ; structure grumeleuse ; zone racinaire dense de la prairie.

La transition avec l'horizon sous jacent est nette à 10 cm.

**A<sub>2</sub> (15-20 cm) :** 10 YR 2/2 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse ; plus agrégé et léger ; structure fine avec des polyèdres anguleux de quelques millimètres (# 3 mm) ; nombreuses racines.

La transition avec l'horizon sous jacent est progressive vers 20 cm.

**B<sub>1</sub> (20 - 30 cm) :** 7,5 YR 3/2 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse ; changement de couleur (brun sombre à plus ocre) ; quelques racines ; éléments grossiers peu émoussés de l'ordre du cm, plutôt aplatis.

La transition avec l'horizon sous jacent est nette vers 30 cm.

**B<sub>1</sub> (30 – 40 cm) :** 5 YR 2,5/2 (homogène en couleur) ; humide ; texture limoneuse ; structure polyédrique aplatie de l'ordre du cm ; densité plus importante d'éléments grossiers certains de taille décimétrique.

**B<sub>2</sub> (37- 57 cm) :** 10 YR 2/2 (homogène en couleur) ; encore des racines ; éléments grossiers allongés non orientés ; horizon discontinu avec la présence de gros cailloux.

**58 –60 cm :** niveau de transition, bande noire de 2 cm d'épaisseur.

**C (60 – 75 cm) :** 2,5 YR 6/4 (homogène en couleur) ; niveau plus brun, blocs de basalte arrondis.

I.1.4.5 Pierrefort (PFT)

Matériau parental : basalte (pas de roche dure)

Végétation : prairie

Altitude : 1030 m

Topographie : haut de plateau avec 5 à 8 % de pente

Pluviométrie moyenne annuelle : 1320 mm

Température moyenne annuelle de l'air : 8.5 ° C

Date de prélèvement et d'observation : 30 juin 2003

Profondeur du profil : 180 cm

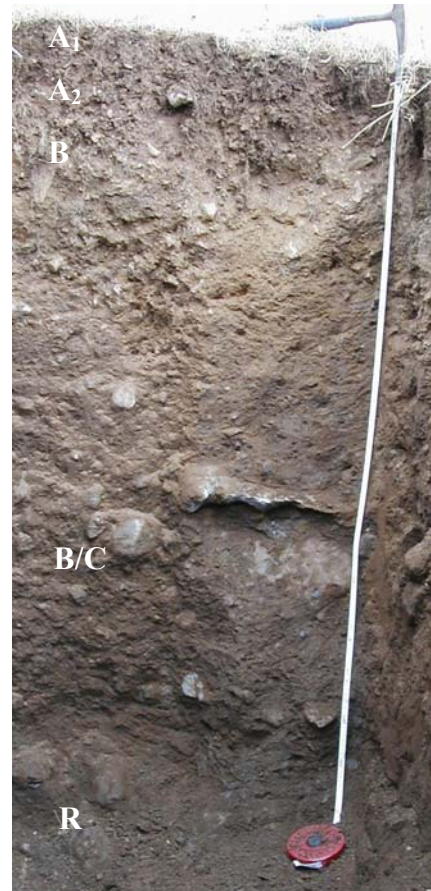


Figure I. 13 : Coupe pédologique du profil de Pierrefort.

**A<sub>1</sub> (0 – 10 cm) :** 10 YR 3/4 (couleur homogène) ; humide ; texture limoneuse ; structure pulvérulente. La cohésion du sol est due à la forte densité racinaire et forte cohésion du sol avec les racines qui sont très fines et cassantes. Les éléments grossiers sont plutôt arrondis et aplatis de 5 mm à 3.4 cm.

La transition avec l'horizon sous jacent est nette et ondulée, comprise entre 7 et 10 cm.

**A<sub>2</sub> (10-35 cm) :** 10 YR 4/4 (couleur homogène) ; texture limoneuse ; structure polyédrique grossière à sous structure polyédrique émoussée se désagrégant en petits agrégats centrimétriques à pluricentimétriques ; bonne cohésion avec les racines très fines ; beaucoup de blocs aplatis de 5 à 6 cm de long et 2 cm d'épaisseur. Présence d'autres blocs décimétriques plus arrondis et émoussés.

Limite progressive et oblique de bas (à 32 –40 cm) en haut (35 cm) de la toposéquence.

**B (35-50 cm) :** 2,5 YR 4/4 (couleur hétérogène : taches brunes (10 YR 3/4) et des taches rouges (5 YR 4/6)) ; texture limoneuse ; structure à polyèdres anguleux avec une sous structure polyédrique fine ; densité racinaire faible par rapport aux horizons A.

Limite nette et oblique de 48 à 50 cm.

**B/C (50- 160 cm) :** 10 YR 4/3 et 10 YR 3/3 (couleur hétérogène) ; humide ; texture sableuse grossière ; beaucoup d'éléments grossiers mais de taille limitée, gros blocs de basalte de 30 à 35 cm d'épaisseur présents à partir de 110 cm de profondeur.

Limite progressive de couleur.

**R (160 – 180 cm) :** 2,5 YR 3/0 (couleur homogène) ; blocs de basaltes arrondis de 20 à 30 cm de diamètre.



I.1.4.6 Saint Christophe (SCD)

Matériau parental : basalte (pas de roche dure)

Végétation : prairie

Altitude : 910 m

Topographie : plateau avec 0 à 2 % de pente

Pluviométrie moyenne annuelle: 760 mm

Température moyenne annuelle de l'air : 8,2 ° C

Date de prélèvement et d'observation : 15 avril 2003

Profondeur du profil : 95 cm

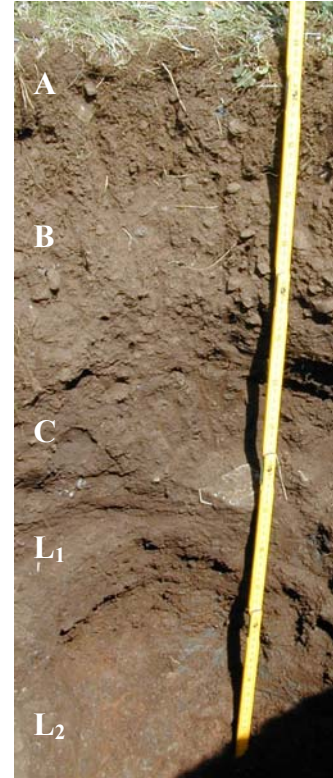


Figure I. 14 : Coupe pédologique du profil de Saint Christophe.

**A (0 – 10 cm) :** 7,5 YR 3/4 (couleur homogène) ; humide ; texture limoneuse ; structure microgranulaire. La cohésion du sol est due à la forte densité racinaire mais faible cohésion du sol avec les racines qui sont très fines et cassantes. Présence de beaucoup de larves et de vers de terre ; forte densité en éléments grossiers vers 6 et 7 cm de profondeur.

La transition avec l'horizon sous jacent est nette, ondulée et comprise entre 10 et 13 cm.

**B (10-33 cm) :** 7,5 YR 3/2 et 7,5 YR 4/4 (couleur hétérogène) ; texture limoneuse ; structure polyédrique pluricentimétrique et qui se désintègre facilement avec des éléments structuraux de quelques millimètres (# 2 - 5 mm) ; plus forte cohésion avec les racines ; répartition très irrégulière des éléments grossiers subanguleux.

La transition avec l'horizon sous jacent est progressive et ondulée.

**C (33-40 cm) :** 7,5 YR 3/4 et 7,5 YR 4/4 (couleur hétérogène) ; texture limono - argileuse ; structure polyédrique ( 5 mm - 8 mm) avec des plaquettes de 5 cm en sur structure

; racines plus faibles ; forte densité d'éléments grossiers certains de taille supérieure à 10 cm en boules et d'autres, plus petits, aplatis de 4 à 5 cm de taille.

La transition avec l'horizon sous jacent est progressive et ondulée de 38 à 40 cm.

**II<sub>1</sub> (40- 63 cm) :** 7,5 YR 3/2 et 7,5 YR 3/4 (couleur hétérogène) ; texture argilo - limoneuse ; structure plus aplatie et émoussée avec des agrégats plus aplatis et pluricentimétriques mais toujours associés en plaquettes ; éléments grossiers cassants de différentes couleurs (vert, jaune et rouille).

La transition avec l'horizon sous jacent est nette (différence de couleur) et ondulée de 56 à 63 cm.

**II<sub>2</sub> (63 – 95 cm) :** (couleur hétérogène) ; petits grains de basalte altéré de l'ordre de 3 à 5 mm avec une texture argileuse ; structure polyédrique subangulaire centimétrique avec des faces lisses.

Présence de 2 niveaux distincts par leur couleur :

Niveau gris : morceaux de basalte complètement friables avec une texture limoneuse et une couleur 7,5 YR 7/0 (en séchant) et 5 YR 5/1 (humide).

Niveau rouge : 5 YR 5/1 et vraiment pour le plus rouge 2,5 YR 4/8 avec une texture argileuse.

## I.2 Matériels et méthodes

### I.2.1 Prélèvements et conditionnement des échantillons

Pour chaque site, une fosse pédologique a été creusée, permettant l'identification et le prélèvement des différents horizons de sol et des roches-mères. Le profil pédologique a d'abord été décrit sur le terrain. Pour l'étude des ETM, des précautions ont été prises lors de l'échantillonnage afin d'éviter toute contamination, chaque horizon de sol a été prélevé à l'aide de spatules en polypropylène et les échantillons placés dans des sacs en plastique de « qualité alimentaire ». Les échantillons de sol ont ensuite été séchés à l'air ambiant dans des cuvettes en polyéthylène préalablement lavées à l'acide nitrique (10 %). Toute la vaisselle employée dans ce travail y compris les spatules de prélèvement, a été lavée à l'aide dans d'une solution de HNO<sub>3</sub> à 10 % pendant une nuit puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée.

### I.2.2 Analyses pédologiques

#### I.2.2.1 Analyses physico-chimiques

Toutes les analyses pédologiques ont été faites sur la fraction < 2 mm après séchage à l'air libre et tamisage.

Les pH eau et KCl ont été mesurés dans une suspension de terre fine séchée à l'air libre puis mélangée avec de l'eau milliQ ou une solution molaire de KCl avec un rapport sol / solvant de 2,5 selon les protocoles AFNOR X 31-103 et AFNOR X 31-104.

La capacité d'échange cationique au pH du sol a été déterminée selon la méthode au chlorure de cobalthexammine (Orsini et Remy ; 1976 ; NF X 31-130 ; 1999). 2,5 g de sol sec tamisé à 2mm, sont mis en contact avec 50 ml d'une solution de chlorure de cobalthexammine à 5 méq/L. La détermination de la concentration en ions (Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)<sup>3+</sup> restés en solution après échange avec l'échantillon permet de calculer la quantité fixée sur ce dernier et d'en déduire la valeur de la CEC. L'ion cobalthexammine absorbe une radiation de 475 nm de longueur d'onde et sa concentration se détermine par spectrophotométrie (norme NF 31 – 130). Les cations échangeables (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) et l'aluminium sont dosés directement sur l'extrait par ICP – AES. Les protons échangeables sont dosés par titrimétrie avec un ajout de réactif asservi à l'évolution du pH en cours de réaction. Le carbone et l'azote ont été

déterminés par combustion sèche de la terre fine en présence d'oxygène sur un autoanalyseur CHN. Ces analyses ont été effectuées par le laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras.

#### I.2.2.2 Densité apparente

Les densités apparentes ont été mesurées par la méthode du cylindre (norme AFNOR X 31 - 501), à l'aide de cylindres calibrés de 100 cm<sup>3</sup>, un volume de sol non remanié est prélevé puis placé à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Cette opération est renouvelée trois fois pour chaque horizon de sol.

#### I.2.2.3 Granulométrie

L'analyse granulométrique a été effectuée selon le protocole standardisé des fractionnements granulométriques (NF X31-107). La matière organique est détruite par une solution de peroxyde d'hydrogène à 10 %. Puis, l'échantillon est dispersé dans de l'eau distillée en présence de solution d'hexamétaphosphate de sodium et de solution ammoniacale. Les fractions > 50 µm sont séparées par tamisage et les fractions < 50 µm sont récupérées par sédimentation (méthode de la pipette de robinson).

#### I.2.2.4 Rétention des phosphates

La capacité de rétention des phosphates a été déterminée selon la méthode de Studer (Studer., 1987). 30 g de terre fine sont mis en contact avec des solutions de chlorure de calcium à 0,01 mol/l contenant respectivement 0, 5 et 10 mg /l de P puis les suspensions sont filtrées. Le phosphore résiduel est dosé dans le surnageant soit par colorimétrie, soit par chromatographie.

### I.2.3 Compositions chimiques globales :

Les compositions chimiques globales des roches et des horizons de sol ont été déterminées après fusion alcaline au tétraborate de sodium d'un aliquote de sol ou de roche séché à l'air libre puis les éléments majeurs et les éléments traces sont dosés respectivement par ICP-AES pour ICP-MS (CRPG, Nancy). La perte au feu a été déterminée en chauffant l'échantillon à 980°C pendant 3 heures (CRPG, Nancy).

## I.2.4 Extractions sélectives

Les extractions sélectives ont été faites sur la fraction < 2mm des horizons de sol. Les solvants utilisés pour les extractions sélectives sont tous de qualité « pour analyse ». Les extractions sont faites dans des bouteilles en polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE) précédemment rincées à l'acide nitrique 10 %. Un blanc est fait lors de chaque extraction pour tester une éventuelle contamination lors des manipulations. Les éléments majeurs ont été dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique Flamme (SAA – flamme) et les ETM par Spectrométrie d'Absorption Atomique four (SAA - Four) ou ICP - MS.

### I.2.4.1 Extractions à l'eau

Les extractions de la fraction soluble ont été réalisées sur la terre fine avec un rapport sol/solvant de 1/10 avec une durée d'agitation d'une heure. L'extrait est centrifugé pendant 45 minutes à 4000 tr/min puis filtré à 0,45 µm. Les ETM sont mesurés par ICP-MS au laboratoire du LIMOS.

### I.2.4.2 Extraction au chlorure de cobalthexammine

1 g de sol est mis en contact avec 75 ml d'une solution de chlorure de cobalthexammine à 5 méq (Orsini et Remy, 1977). Le surnageant a été filtré à 0,45 µm après centrifugation (10 min à 12000 tr/mn). Les ETM sont mesurés par SAA - four au laboratoire LSEE à l'Université de Limoges.

### I.2.4.3 Extraction à l'oxalate d'ammonium acide (pH 3)

1,25 g de terre fine sont mis en contact avec 50 ml d'oxalate d'ammonium acide 0,2 M (pH 3) à l'obscurité et à 20 °C pendant 4 heures (Mc Keague, 1966). L'extrait est centrifugé pendant 10 min à 12000 tr/mn puis filtré à 0,45 µm. Al, Fe et Si sont dosés par Spectrométrie Absorption Atomique (AAS) flamme. Le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc et le plomb sont mesurés par ICP-MS au laboratoire du LIMOS (Vandoeuvre les Nancy). L'indice DOAO a été déterminé en mesurant la densité optique des extraits oxalate par spectrométrie UV – visible à la longueur d'onde de 430 nm.

### I.2.4.4 Extraction au pyrophosphate de sodium

0,5 g de terre fine est mis en contact avec 50 ml de pyrophosphate de sodium 0,1 M pendant 16 heures (Schnitzer, 1989 ; Hall *et al.*, 1996). Après centrifugation (10 min à 12000 tr/mn) et filtration à 0,45 µm du surnageant, Al et Fe sont dosés par SAA - flamme. Les ETM

sont mesurés par ICP - MS et ICP - AES par le laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras.

#### I.2.4.5 Extraction au Citrate Bicarbonate Ditionite (CBD)

1 g de sol a été mis en contact avec 50 ml de la solution de citrate bicarbonate de dithionite pendant 4 heures à une température de 80°C (Mehra et Jackson, 1961). Le surnageant a été filtré à 0,45 µm après centrifugation (10 min à 12000 tr/mn). Al, Fe et Si sont dosés par Spectrométrie Absorption Atomique (AAS) flamme. Les ETM ont été dosés par le laboratoire LIMOS à Vandoeuvre les Nancy par ICP-MS.

### I.2.5 Minéralogie et micro-analyses in situ

#### I.2.5.1 Fabrication de lame mince

Des échantillons de sol non remaniés ont été prélevés sur le terrain dans des boîtes. Ces prélèvements ont été séchés à l'air puis enduits sous vide par une résine époxyde (Araldite 2020). Les blocs enduits ont été découpés, collés sur une lame de verre puis les lames sont polies aux feutres chargés de diamant de granulométrie variable. L'épaisseur de la lame est d'environ 30 µm.

#### I.2.5.2 Microscopie optique

Les lames minces de roche et de sol ont été étudiées au moyen d'un microscope NIKON en lumière naturelle, polarisée et en réflexion. L'observation en microscopie optique permet d'une part l'identification des minéraux constitutifs de la roche et d'autre part le repérage des microsites. L'estimation des proportions relatives des minéraux se fait grâce à un « comptage de points ». Des micro-déplacements sont effectués sur une lame mince, définissant ainsi une grille. A chaque point de la grille, le minéral est identifié et le nombre de fois est comptabilisé où chaque minéral est rencontré. Les comptages sont faits en moyenne sur 500 points au total. Les pourcentages représentatifs de chaque minéral sont ainsi calculés donnant une estimation semi – quantitative des minéraux présents dans les différents horizons de sol.

### I.2.5.3 Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS)

Les analyses faites au MEB-EDS ont été effectuées au Laboratoire Commun de Microscopie Electronique (SERMIEL) de l'Université de Limoges. Le microscope électronique utilisé est un Philips XL-30 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS). La tension appliquée est de 20 kV. Les échantillons analysés étaient sous forme de lames minces préalablement métallisées au carbone.

La localisation des éléments lourds a été faite en détection d'électrons rétrodiffusés. Des analyses ponctuelles semi-quantatives ont été réalisées afin de déterminer les teneurs élémentaires des objets étudiés. Des cartes de répartition élémentaire en analyse X ont été obtenues pour certains objets.

### I.2.5.4 Microsonde électronique

Les compositions chimiques en éléments majeurs et en ETM ont été mesurées au laboratoire Camparis en collaboration avec Michel Fialin (Paris VII). La microsonde électronique utilisée est de modèle CAMECA SX50 équipée de spectromètres en dispersion de longueur d'onde (WDS) couplée à un spectromètre d'énergie (EDS). Deux programmes distincts ont été utilisés : un programme dédié à l'analyse des éléments majeurs (analyses ponctuelles) avec une tension d'accélération d'électrons de 15 kV et de 4 nA d'intensité avec un temps d'acquisition de 10 s / élément. En parallèle de ces analyses, le spectre EDS permettait de vérifier que tous les éléments majeurs avaient été sélectionnés. Avec ce programme, la limite de détection des éléments dosés est de l'ordre de 0,1 %. Un deuxième programme a donc été utilisé pour doser les éléments en traces : il s'agit du programme dit « trace » développé par Fialin *et al.*, (1999). Pour un faisceau électronique de 35 kV et un courant de 500 nA, les limites de détection sur des verres synthétiques sont de l'ordre de 6 à 8 ppm (raies K pour les métaux de transition), 23 ppm pour des raies L peu énergétiques (Y, Zr, Sr), 15 ppm pour les raies L plus énergétiques des terres rares, et 35 ppm pour les raies M d'éléments plus lourds (Pb, Th) ( $10 < 2\sigma < 50$  %). Ce programme est valable jusqu'à des teneurs de 1000 ppm.

L'originalité de ce programme consiste à éliminer correctement le bruit de fond. Une analyse correspond à la somme d'une série de 10 points mesurés avec un faible temps d'acquisition (10 - 20 s) afin d'éviter que l'objet étudié ne soit pas trop endommagé par l'intensité du faisceau. Dans ces conditions analytiques, le diamètre du spot est de 10  $\mu\text{m}$  et la surface excitée par le faisceau est d'environ 80  $\mu\text{m}^2$ . Dans notre cas, le temps d'acquisition de

chaque point a été de 50 s dans le but d'améliorer la précision des analyses. L'inconvénient de ce programme "analyses des traces" en microsonde électronique réside dans le fait que les objets analysés doivent être de tailles suffisantes ( $> 10\mu\text{m}$ ) et homogènes en composition en ETM.

La taille du faisceau de la microsonde électronique interdit l'identification de gradients de concentrations en éléments au sein d'une même phase, mais par contre avec des sondes de  $2\mu\text{m}^2$  (sondes protoniques ou photoniques) il est possible visualiser le gradient de concentration dans la mesure où celui ci est suffisant c'est à dire supérieur aux limites de détections.

La microsonde électronique est une méthode non destructive dans le cas des oxydes et des minéraux primaires permettant ainsi d'autres analyses in - situ. Seul le programme trace est destructif pour les objets tel que les argiles à cause de la forte intensité du faisceau utilisé. La microsonde électronique permet ainsi de caractériser les hétérogénéités majeures de surface de l'échantillon.

#### I.2.5.5 Emission de rayons X induite par des particules chargées (Micro - PIXE) et diffusion élastique des particules chargées (Micro - RBS)

Les analyses micro - PIXE et micro - RBS ont été réalisées à la microsonde nucléaire au laboratoire Pierre Süe de Saclay en collaboration avec Hicham Khodja. La microsonde nucléaire est équipée d'un accélérateur électrostatique Van de Graaf. Les analyses  $\mu$ -PIXE et  $\mu$ -RBS ont été effectuées simultanément grâce aux deux détecteurs placés dans la chambre d'analyse. L'émission des rayons X induits par les protons incidents et leur détection par un détecteur Si(Li) permet l'analyse simultanée de plusieurs éléments traces dans une matrice donnée. Le spectre X détecté, présente des raies dont les énergies sont caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon et dont les intensités sont proportionnelles aux concentrations des éléments.

Pour éviter la saturation du détecteur X par les particules rétro diffusées, un filtre a été placé devant le détecteur X. Lors de l'analyse X d'élément trace, un filtre absorbant en Al est placé devant le détecteur afin d'atténuer la contribution des rayons X issus des éléments majeurs. La nature du filtre est choisi en fonction des éléments à analyser. Dans notre cas, un film d'aluminium de  $62,5\mu\text{m}$  d'épaisseur a été utilisé pour diminuer les interférences entre la raie  $K\beta$  du Fe et la raie  $K\alpha$  du Ni. Ce filtre permet un meilleur rapport signal sur bruit de fond



pour le nickel mais le rapport signal sur bruit de fond pour les éléments plus légers que le nickel est diminué.

Toutes nos analyses ont été réalisées avec un faisceau de protons focalisé à  $2 * 2 \mu\text{m}^2$ . Les protons sont portés à une tension de 3.2 MeV pour l'analyse des micro-phases. Des cartes de répartition élémentaire ( $120 \mu\text{m} * 120 \mu\text{m}$  et  $190 \mu\text{m} * 190 \mu\text{m}$ ) ont été réalisées sur des lames des sols non remaniés et de roches. La distribution latérale est donnée par le déplacement du faisceau d'ion, la distribution en profondeur par la déconvolution du pouvoir d'arrêt et de la section efficace de Rutherford. Les spectres  $\mu\text{PIXE}$  ont été interprétés avec le programme GUPIX et les spectres  $\mu\text{RBS}$  par le programme SIMRA.

#### I.2.5.6 Microspectrométrie Raman

Les micro - analyses RAMAN ont été effectuées à l'ISTO d'Orléans en collaboration avec Jean-Michel Bény. Les analyses sont faites sur lames minces, non métallisées avec un XY 800 DILOR équipé d'un faisceau laser de couleur vert et couplé à un microscope optique confocal Olympus. Le faisceau laser exciteur est focalisé sur une zone d'échantillon d'un diamètre de l'ordre du micromètre avec une profondeur de  $4 \mu\text{m}$ . L'intensité du faisceau utilisé, varie de 4mW, 10 mW à 25 mW selon la nature de l'échantillon. Les spectres ont été acquis dans les domaines de longueurs d'onde de  $60$  à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  avec un temps de comptage de 300 s. Si l'intensité du faisceau laser est bien adaptée à la phase étudiée, la méthode est non destructive.

#### I.2.5.7 Spectrométrie et Microspectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

L'acquisition des spectres infrarouge a été réalisée au laboratoire HydrASA de l'Université de Poitiers en collaboration avec Sabine Petit. Les spectres ont été acquis avec un spectromètre Nicolet 510- FTIR sur un domaine de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . 2 mg d'échantillon broyé en poudre très fine sont mélangés avec 300 mg de KBr en vue de la confection de pastilles compactées. Les pastilles sont mises à l'étuve pendant une nuit à  $100^\circ\text{C}$  puis analysées par transmission à température ambiante.

Des analyses en microspectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier couplée à une ATR (Alternated Total Reflectance) ont été réalisées in situ sur lames minces au laboratoire CIRCP à Marseille en collaboration avec Jean-Marc Vallet. Les spectres obtenus

ont été acquis en réflexion avec un PERKIN ELMER Spectrum avec une ATR sur un domaine de 580 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La taille de la zone analysée est de 100  $\mu\text{m}$  \* 100  $\mu\text{m}$ .

#### I.2.5.8 Diffraction et micro analyses de diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons de sol et de roche préalablement broyés. Pour les poudres ou « le bulk » les diffractogrammes ont été faits au laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges avec un diffractomètre SIEMENS 5000 avec une radiation monochromatique  $K_{\alpha 1,2}$  du Cu. Les diffractogrammes ont été acquis entre 2 et 60 ° ( $2\theta$ ), avec un temps de comptage de 12 s pour chaque pas de 0,2 ° ( $2\theta$ ).

Pour la préparation de lame orientée, la suspension argileuse (fraction < 2  $\mu\text{m}$ ) est déposée sur une lame de verre puis séchée à l'air. Ces lames orientées subissent un traitement à l'éthylène-glycol, puis elles sont chauffées respectivement à 105 °C et 450 °C pendant une nuit. Après chaque traitement, des diffractogrammes sont acquis entre 2 et 40 ° ( $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 3 s pour chaque pas de 0,2 ° ( $2\theta$ ).

Des analyses en micro diffraction des Rayons X ont été réalisées in situ sur lames minces au laboratoire CIRCP à Marseille en collaboration avec Jean-Marc Vallet. L'appareil utilise est un Philips X'Per Pro équipé d'une anticathode Cu. Les diffractogrammes ont été acquis entre 5 et 45 ° ( $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 400 s pour chaque pas de 0,0087 ° ( $2\theta$ ). A la sortie du collimateur, la taille du faisceau est de 200  $\mu\text{m}^2$  et la zone analysée est de type ellipsoïdale.

#### I.2.5.9 Analyse thermique (ATD-ATG)

Les analyses thermiques des fractions argileuses (< 2 $\mu\text{m}$ ) ont été effectuées au laboratoire HydrASA à l'Université de Poitiers. Les analyses thermiques différentielles (ATD) sont effectuées sur un microanalyseur Netzsch STA 409 SP entre des températures variant de 20 à 1100°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. 20 mg d'échantillon sont déposés dans un creuset en platine. L'acquisition se fait sous atmosphère ambiante et la vitesse de chauffe est programmée à un taux de 10°C/min. Les courbes thermopondérales obtenues par les analyses thermogravimétriques (ATG) présentent les mêmes conditions opératoires que celles des analyses ATD.

## I.2.5.10 Récapitulatif des méthodes utilisées pour la caractérisation minéralogique

Méthodes	Laboratoire	Impact	Volume d'analyse	LOD
<i>Détermination de la structure du matériau</i>				
Diffraction des rayons X	SPCTS Limoges		Globale	
Infra rouge	HydrASA Poitiers		Globale	
Micro diffraction des rayons X	HydrASA Poitiers		2mm*	> 5 % wt phases
Micro infra rouge	CIRCP Marseille	Non destructive	100*100 $\mu\text{m}^2$	
Micro spectrométrie Raman	ISTO Orléans		1 $\mu\text{m}^2$	
<i>Détermination des teneurs en éléments chimiques</i>				
MEB	Sermiel Limoges	Non destructive	5 $\mu\text{m}^2$	qualitative
EPMA (majeurs)	Camparis	Non destructive	~ 1 $\mu\text{m}^2$	0,1% wt
EPMA (traces)		Destructive	~ 80 $\mu\text{m}^2$	100 ppm
Micro-PIXE	LPS Saclay		2 * 2 $\mu\text{m}^2$	traces (10 ppm)

Tableau I. 2 : Bilan synthétique des méthodes utilisées pour la caractérisation minéralogique des échantillons



## II. Distribution des ETM dans les profils

Les résultats de cette partie sont détaillés dans l'article " Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol – Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central". Cet article est soumis à Geoderma et il est précédé d'un résumé des principaux résultats obtenus. Dans la deuxième partie de ce chapitre, le choix de la méthodologie sera discuté.

### II.1 Résumé des principaux résultats

Les sols examinés sont tous andiques et riches en complexes organo-métalliques. Les six sols sont peu différenciés, présentant une faible densité apparente des horizons, une couleur générale foncée, et un  $\text{pH}_{\text{NaF}} > 9,5$ . Selon les critères de la WRB (FAO, 1998), nous distinguons pour les profils étudiés : les cambisols andiques eutriques et les andosols en spécifiant le caractère aluandique / silandique. Les six sites constituent une "climatoséquence" où les andosols sont rencontrés dans les sites les plus humides et les plus froids en comparaison des cambisols andiques dans les sites les plus secs. La comparaison des six profils montre l'influence des conditions microclimatiques sur l'orientation de la pédogenèse et sur le développement des sols. Les facteurs microclimatiques (précipitations annuelles et température moyenne de l'air) expliquent les différences entre les andosols et les cambisols andiques. Le développement du caractère andique étant lié à une limitation de l'andosolisation sous l'effet de conditions moins froides et moins humides (figure II. 5). En prenant en compte la structure et l'épaisseur de l'horizon B, le nombre d'horizons et la profondeur total des pédons étudiés, trois stades de développement de sols ont été différenciés parmi les six sols étudiés. Dans la figure II. 5, il apparaît que l'altitude et la pluviométrie (facteurs microclimatiques) permettent de classer les pédons selon leur degré de développement. Néanmoins, les différences de développement dépendent aussi de facteurs intrinsèques (structure et état de surface de la roche). L'ensemble des sols présentent une accumulation importante de la matière organique. Cette forte stabilité de la matière organique est attribuée principalement à la stabilisation du carbone dans des complexes organo-métalliques ou dans des interactions oxide-humus. L'aluminium tend à être préservé de la

roche au sol dans les cambisols tandis qu'il s'accumule dans les andosols. Les résultats des dissolutions sélectives au pyrophosphate de sodium et à l'oxalate d'ammonium suggèrent que l'aluminium est essentiellement associé dans des complexes organo - minéraux.

Les facteurs impliqués dans la distribution des ETM dans les sols développés sur basaltes ont été identifiés grâce à deux méthodes quantitatives: il s'agit respectivement de la méthode isovolumique (Balance) et des facteurs d'enrichissement (EF). Les stocks isovolumiques sont calculés pour chaque horizon de sol et de roche (ou substrat) sur laquelle le sol s'est développé (Tableau II. 3, Annexe II.1). Les bilans isovolumiques permettent de quantifier le pourcentage de gain ou de perte d'un élément dans le sol (ensemble des horizons) relativement au stock initial de l'élément présent dans le volume équivalent de roche utilisé pour former le sol. Les facteurs d'enrichissement (EF) donnent une information quantitative de la distribution verticale des ETM dans les pédons relativement à la teneur dans la roche. Le titane a été utilisé comme élément invariant dans les deux méthodes d'une part pour définir l'épaisseur théorique de roche nécessaire à la formation du sol dans le cas des bilans isovolumiques, et d'autre part pour normer les valeurs dans le cas des EF. Les résultats des bilans isovolumiques et des EF sont présentés dans le tableau II. 3 et la figure II. 4.

Les bilans géochimiques ont souligné l'influence des apports anthropiques sur la distribution du K (+5 à + 154 %) et du Pb (+ 4 % à +816 %) dans les horizons de surface de certains profils de sol. Pour le Pb, il s'agit d'apports atmosphériques tandis que le potassium serait apporté par la fertilisation des parcelles incriminées.

Cette étude a révélé le rôle des discontinuités liées à l'histoire des profils dans la distribution des ETM. En effet, la distribution des ETM dans le profil dépend du choix de la roche (ou du substrat) de référence et de l'hypothèse de la continuité entre le sol et la roche. Dans les sites étudiés, tous les sols ne se sont pas directement développés sur une coulée basaltique et la relation sol - roche n'est pas toujours évidente. Les observations in-situ et les analyses de la granulométrie des profils de sol soulignent que seulement trois des sols étudiés répondent à ces exigences. Les autres profils sont polycycliques, ou ont subi des phénomènes de translocations de masse par solifluxion ou creeping ou par un travail de la partie supérieure du sol.

Les hautes valeurs de la réserve totale en base (RTB) de chaque sol témoignent de la présence significative de minéraux primaires préservés dans les sols. Comme l'aluminium est impliqué dans les complexes organo-métalliques cela suggère que Cu est aussi complexé par la matière organique. Le zinc est le seul élément trace dont les évolutions des facteurs

d'enrichissement varient de la même manière que la matière organique tout en restant dans la gamme de variabilité naturelle. Ces résultats indiquent que les accumulations de Cu et de Zn sont reliées aux importantes teneurs en matière organique des sols laquelle ayant un fort pouvoir complexant. A l'opposé, Ni et Cr varient de manière similaire dans les andosols mais de façon opposée à celle de Al, indiquant une faible affinité de ces deux éléments pour la matière organique. Dans les cambisols andiques, les variations de Ni et Cr sont différentes et totalement dissociées de celle de Al.

D'un point de vue quantitatif, ces influences de la matière organique et des constituants minéraux conduisent à une immobilisation des éléments traces tandis que les éléments majeurs dérivant des mêmes minéraux sont en partie lessivés.

## II.2 Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol - Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central

**Authors: M. SOUBRAND-COLIN<sup>1\*</sup>, C. NEEL<sup>1</sup>, H. BRIL<sup>1</sup>, C. GROSBOIS<sup>1</sup> AND L. CANER<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire HydrASA UMR 6532 CNRS, Equipe ETM, Faculté des Sciences de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire HydrASA UMR 6532 CNRS, Faculté des Sciences de Poitiers, 40 Avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

**\*Corresponding author:** Marilyne SOUBRAND-COLIN. Tel : +(33) 555 45 74 22; Fax : +(33) 555 45 74 13; e-mail : marilynecolin@hotmail.com

E-mail :

catherine.neel@unilim.fr

Hubert.bril@unilim.fr

cecile.grosbois@unilim.fr

laurent.caner@hydrasa.univ-poitiers.fr



**Abstract**

The objective of this study is to identify parameters influencing trace elements (TE) vertical distributions in an Andosol – Andic Cambisol climosequence. In order to understand processes involved in the current distribution of trace elements from basaltic rocks to associated soils, six pedons developed on Tertiary massive basaltic formations, located at similar position in the hill-slopes, submitted to the same wet mountainous climate but under various microclimatic conditions (altitude and annual rainfall), were considered. The six studied soils are andic and rich in organo-metallic complexes. Two different and quantitative methods were used to compare the geochemical distributions of major and trace elements, both being calculated with Ti as invariant element: isovolumetric mass balance and enrichment factors. Anthropogenic, pedogenetic, microclimatic, inherited factors were discriminated. Anthropogenic influences are pointed out for K in two pedons and for Pb in all studied sites. Distributions of other TE are affected by discontinuities between underlying rocks and soil horizons. Zinc and Cu distributions are controlled by organic matter whereas Cr and Ni distributions are influenced by pedogenetic processes. Results emphasize the relative trace element immobilization in andic soils under temperate climate.

*Keywords:* trace element distribution; pedogenesis; andosol; cambisol; basaltic rocks, temperate climate

## References

AFES, 1995. Référentiel Pédologique, INRA éd., Paris, 332 p.

Aran, D., Gury, M., Zida, M., Jeanroy, E., Herbillon, A. J., 1998. Influence of Parent material and climate on andic properties of soils in a temperate montane region (Vosges, France). *European Journal of Soil Science*. 49, 269-281.

Aran, D., Gury, M., Jeanroy, E., 2001. Organo-metallic complexes in an Andosol: a comparative study with a Cambisol and Podzol. *Geoderma*. 99, 65-79.

Blakemore, L. C., Searle, P. L., Daly, B. K., 1987. Methods for chemical analysis of soils. New Zealand Soil Bureau Scientific Report N°80, pp. 44-45, New Zealand Society of soil Science, lower Hutt.

Caner, L., Bourgeon, G., Toutain, F., Herbillon, A. J., 2000. Characteristics of non-allophanic Andisols derived from low-activity clay regoliths in the Nilgiri Hills (Southern India). *European Journal of Soil Science*, 51 (4), 553-563.

Daly, B. K., 1982. Identification of podzols and podzolised soils in New Zealand by relative absorbance of oxalate extracts of A and B horizons. *Geoderma*. 28, 29-38.

Dahlgren, R. A., Shoji, S., Nanzyo, M., 1993. Mineralogical characteristics of volcanic ash soils. In : *Volcanic Ash Soils-Genesis, Properties and Utilisation*, (Eds. Shoji, S. Et al.) pp. 101-143. *Developments in Soil Science*, 21, Elsevier.

Downes, H., 1983. The petrogenesis of coexisting saturated and undersaturated continental alkaline magma serie: Cantal, France, PhD thesis. Univ Leeds, United Kingdom.

Eggleton, R. A., Foudoulis, C., Varkevisser, D., 1987. Weathering of basalt: changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays and clay Minerals*. 35 (3), 161-169.

FAO, 1998. World Reference Base for Soil Researches. *World Soil Resources Report*. Vol. 84. FAO, Rome.

Fujikawa, Y., Fukui, M., Kudo, A., 2000. Vertical distribution of trace metals in natural soil horizons from Japan. Part 1. Effect of soil types. *Water, Air, and Soil Pollution*. 124, 1-21.

Herbillon, A. J., 1988. Chemical estimation of weatherable minerals present in the diagnostic horizons of low activity clay soils. Proc. 8th Int. Clay Classification Workshop, Rio de Janeiro, pp. 39-48.

Hernandez, L., Probst, A., Probst, J L., Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French soils : evidence for atmospheric contamination. *The Science of the total Environment*. 312, 195-219.

Hétier, J.-M., 1975. Formation et évolution des Andosols en climat tempéré, PhD thesis. Univ Nancy I, France.

Hill, I. G., Worden, R. H., Meighan, I. G., 2000. Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical Geology*. 166, 65 - 84.

Kleber, M., Mikutta, C., Jahn, R., 2004. Andosols in Germany - pedogenesis and properties. *Catena*. 56 (1-3), 67-83.

Kleber, M., Zikeli, S., Kastler, M., Jahn, R., 2003. An Andosol from Eastern Saxony, Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 166 (4), 533-542.

Kurtz, A., Derry, L. A., Chadwick, O. A., Alfano, M. J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*. 28, 683-686.

Latrille, C., Denaix, L., Lamy, I., 2003. Interaction of copper and zinc with allophane and organic matter in the B horizon of an Andosol. *European Journal of Soil Science*. 54, 357-364.

Martinez Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Novoa Munoz, JC., Pontevedra Pombal, X., Buurman, P., Terribile, F., 2003. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. *Geoderma*. 117, 215-224.

Millot, G., Bonifas, M., 1955. Transformations isovolumetriques dans les phénomènes de laterisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine* 8, 3-20.

Mizota, M., Van Reeuwijk, L. P., 1989. Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. *Soil Monograph* 2, ISRIC, Wageningen, 185 p.

- Nesbitt, H. W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*. 279, 206-210.
- Nieuwenhuysse, A., van Breemen, N., 1997. Quantitative aspects of weathering and neoformation in selected Costa Rican volcanic soils. *Soil Science Society. American Journal*. 61, 1450-1458.
- Orsini, L., Remy, J. C., 1976. Utilisation du chlorure de cobalthexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Soil Science*. 4, 269-275.
- Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., Wilson, J., 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma*. 95, 247-266.
- Parfitt, R. L., Wilson, A. D., 1985. Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. In: *Volcanic soils*, Fernandez-Calas E. et Yaalon D.H (Eds.), *Catena supplement*. 7, 1-8.
- Quantin, P., 2004. Volcanic soils of France. *Catena*. 56, 95-109.
- Rahman, S., Takaki, H., Tamai, M., Nagatomo, Y., 1996. Distribution of Zinc, Manganese, Copper, Cobalt and Nickel in Andosols Profiles. *Soil Science Plant Nutrition*. 42 (4), 881-991.
- Rahman, S., Nagatomo, Y., Inoue, Y., Takaki, H., 1998. Distribution of Micro Elements in a Andisol Profile in Takatoge, Kagoshima, Japan. *Soil Science Plant Nutrition*. 44 (1), 9-18.
- Rahn, K.A., McCafrey, R.J., 1979. Compositional differences between arctic aerosol and snow. *Nature*. 280, 479-480.
- Roy, S., Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *The Science of the total Environment*. 277, 225-239.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der eisenoxided des bodens durch photochemische extraktion mit sauer ammoniumoxalat – losung. *Z. Pflanzenernahr., Dung., Bodenkude*. 105, 194-202.

Semlali, R. M., van Oort, F., Loubet, M., Denaix, L., 2000. The isotopic composition of lead: a useful tool to estimate the distribution of exogeneous and natural lead in soils. *C. R. Acad. Sci, Paris, Science de la Terre et des planètes*. 595-600.

Semlali, R. M., van Oort, F., Denaix, L., Loubet, M., 2001. Stocks, flux and estimation of exogeneous and natural trace metals in a young Andosol (Massif Central, France). *Volcanic Soils Int. Work. Azores, 3-7 Oct. 2001. COST 622, Universidade dos Açores/ISA-Ponta Delgada, San Miguel, Açores, Abstract, p. 44.*

Shütz, L., Rahn, K.A., 1982. Trace elements concentrations in erodible soils. *Atmosphere Environment*. 16, 303-310.

Shoji, S., Nanzyo, M., Dahlgren, R. A., 1993. *Volcanic Ash Soils. Genesis, Properties and Utilisation Elsevier, Amsterdam.*

Soubrand - Colin, M., Bril, H., Neel, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., 2005. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *Canadian Mineralogist*. 43 (3), 1077-1091.

Studer, R., 1987. Le pouvoir fixateur des sols à l'égard du phosphore. Mesure et signification analytique. In Gemas, *Les premières journées de l'analyse de terre, Blois, 1-7.*

Veldkamp, E., Jongmans, A. G., Feijtel, T. C., Veldkamp, A., van Breeman, N., 1990. Alkali Basalt Weathering in Quaternary Allier River Terraces, Limagne, France. *Soil Science Society American Journal*. 54, 1043-1048.

## II.3 Discussion de l'approche méthodologique

L'étude de la distribution des ETM entre la roche mère et les horizons de sol dans les six profils est fondée sur deux méthodes de calculs distinctes : les bilans isovolumiques et les facteurs d'enrichissements. Peu d'études couplent ces deux méthodes de calculs pour déterminer la distribution des ETM dans les sols. Pourtant chacune de ces deux méthodes donnent des informations complémentaires. Ces méthodes reposent sur deux paramètres primordiaux : un élément chimique de référence et un horizon de référence attribué au matériel parental du sol.

### II.3.1 Intérêt des deux approches quantitatives

L'intérêt des deux approches quantitatives est de permettre de comparer la distribution des ETM de sols différents.

La méthode isovolumique a été choisie afin de calculer les stocks isovolumiques en éléments chimiques de la roche et des différents horizons de sol. Nous avons utilisé cette méthode isovolumique pour déterminer les gains ou les pertes en éléments entre la roche et le sol (somme des différents horizons de sol). L'intérêt de la méthode isovolumique est de pouvoir calculer les stocks isovolumiques des ETM de la roche, des horizons sol et de la plante. Les stocks volumiques sont calculés pour une colonne de sol de  $1\text{m}^2$  de surface. Les stocks sont calculés en multipliant la teneur chimique en élément considéré par la densité apparente et l'épaisseur de l'horizon. Pour rappel, la densité apparente d'un horizon de sol est définie par la masse sèche sur le volume total de l'échantillon de sol. Au cours de la pédogenèse, la texture initiale de la roche n'est pas conservée, des différences de densité apparente des horizons de sol et de la roche sont observées. Il est alors nécessaire de recalculer une épaisseur théorique de roche nécessaire à la formation du sol actuel. Cette méthode repose sur l'hypothèse de l'existence d'un élément chimique invariant c'est-à-dire qu'il peut être redistribué d'un horizon à un autre au cours de la pédogenèse. Nous supposons alors que par rapport à la roche il existe un élément chimique dont la quantité ( $x$ ) est conservée au cours de la pédogenèse.  $x_a$ ,  $x_b$  et  $x_c$  sont les quantités de l'élément chimique considéré dans les horizons A, B et C des profils de sol dont la somme  $x$  correspond à la quantité de cet élément initialement présent dans la roche parentale.

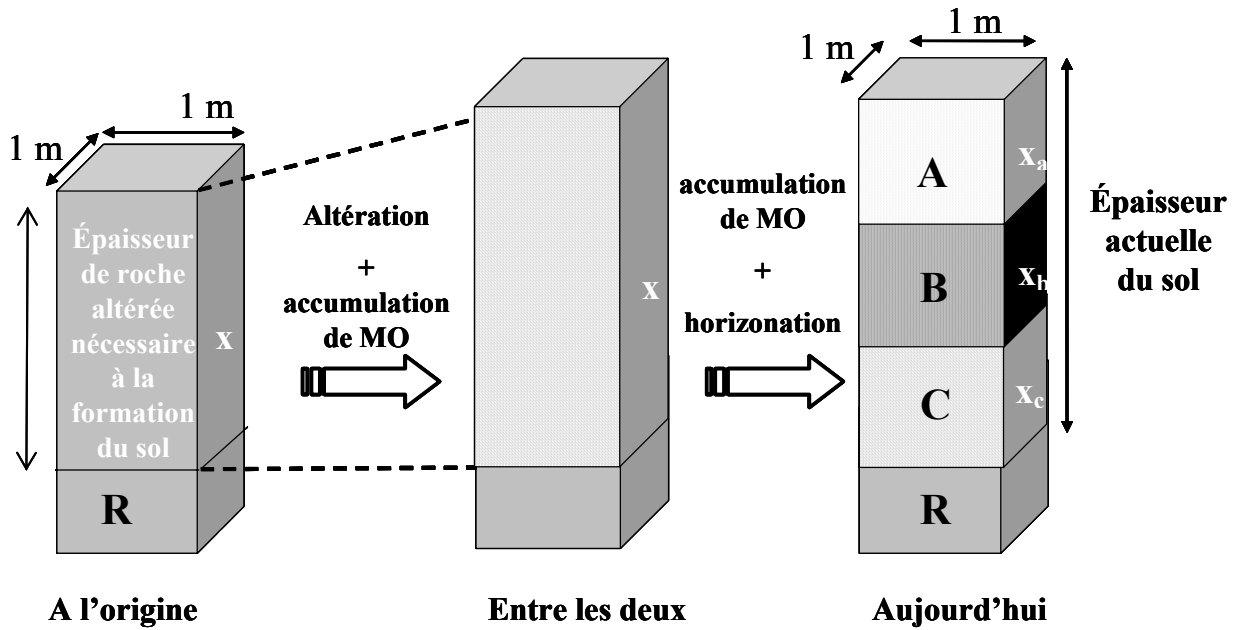


Figure II. 6 : Principe d'établissement des bilans isovolumiques avec une épaisseur de roche théorique nécessaire à la formation du sol où  $X$ ,  $X_a$ ,  $X_b$  et  $X_c$  sont respectivement les quantités de l'élément chimique considéré dans la roche et les différents horizons de sol ( $X = X_a + X_b + X_c$ ).

Pour examiner d'une part, la distribution des éléments chimiques à l'intérieur d'un profil d'altération et d'autre part, comparer le compartiment des ETM entre eux, dans l'ensemble des pédons, la méthode des facteurs d'enrichissement (EF) a été utilisée. Cette méthode permet en effet de visualiser les variations d'un élément chimique en fonction de la profondeur, relativement à un élément de référence pour lequel la variation serait nulle et la valeur de EF resterait à un. L'intérêt de la méthode est non seulement de mettre en évidence des apports exogènes ( $EF > 2$  selon Hernandez et *al.*, 2003), mais aussi d'identifier les horizons de sol dans lesquels les ETM ont tendance à s'accumuler, ou au contraire, à se mobiliser. Si l'information fournie par le calcul de EF est d'ordre quantitatif, les résultats sont donc principalement utilisés en valeurs relatives et non en valeurs absolues.

### II.3.2 Choix de l'élément chimique de référence

Les calculs des deux méthodes utilisées dépendent en outre du choix d'un élément chimique de référence considéré comme invariant à l'échelle du profil. Si le choix de cet élément invariant détermine directement les facteurs d'enrichissement calculés, il intervient également dans le calcul des bilans isovolumiques pour définir l'épaisseur théorique et par

suite le volume de matériel parental nécessaire pour former le sol. Avant les calculs de bilans géochimiques, nous avons abordé la question du choix de l'élément chimique de référence.

En se basant sur des études récentes appliquées aux sols volcaniques (Nieuwenhuysen and Van Breemen, 1997; Martinez-Cortizas et al., 2003), nous avons choisi Ti comme élément invariant car il est considéré, avec Zr, comme immobile durant la pédogenèse sur roche basaltique (Eggleton et al., 1987; Veldkamp et al., 1990; Kurtz et al., 2000; Hill et al., 2000). Alors que dans certaines conditions, le titane peut-être mobile dans les sols (Cornu et al., 1999 ; Taboada et al., 2005), l'étude minéralogique a démontré la résistance à l'altération de la phase minérale primaire porteuse du titane (titanomagnétite) dans la roche. En l'occurrence, dans nos sols, les bilans géochimiques calculés avec Ti et Zr comme élément invariant (Annexe II.1 et Annexe II. 2) présentent les mêmes gammes de variations et les mêmes ordres de grandeurs.

### II.3.3 Choix de l'horizon de référence

Le choix de l'horizon de référence est crucial pour le calcul des bilans géochimiques (facteurs d'enrichissements et bilans isovolumiques). Dans les deux méthodes utilisées, outre la pertinence du choix de l'élément invariant, deux conditions doivent être vérifiées : (1) la continuité entre le matériel parental et les horizons de sols, (2) l'homogénéité de la composition du matériel parental. Or, dans les sols développés sur substrats volcaniques, la continuité entre le matériel parental et les horizons de sol n'est pas toujours vérifiée ; les sols apparaissent souvent stratifiés et hétérogènes d'un point de vue structural et géochimique (Nieuwenhuysen et van Breemen, 1997 ; Martinez-Cortizas *et al.*, 2003 ; Quantin *et al.*, 2004). Un mauvais choix de l'horizon de référence peut entraîner des erreurs dans les calculs des bilans géochimiques car il conduit à une mauvaise interprétation des résultats. Dans notre cas, les profils ont été choisis en haut de versants et avec une faible pente afin de limiter l'influence d'éventuels transferts latéraux ou remaniements mécaniques sur la répartition des ETM à l'échelle d'un profil de sol donné. Pourtant, certains de nos sols ne sont pas continus de la roche mère supposée aux horizons de surface et présentent des horizons intermédiaires qui ne sont pas "en place". Ce n'est qu'en tenant compte de ces discontinuités que l'interprétation des résultats et la comparaison des différents profils sont possibles.

Il apparaît donc indispensable avant tout calcul d'examiner la continuité du profil de sol au moyen d'une étude pédologique et physico-chimique approfondie du solum.



## Conclusion

Cette étude permet de comprendre la distribution des éléments traces dans des sols développés sur roches basaltiques en climat tempéré. Les facteurs qui influencent la distribution des ETM sont identifiés par deux méthodes quantitatives différentes. Les six sites constituent une "climatoséquence" où les andosols sont rencontrés dans les sites les plus humides et les plus froids en comparaison des cambisols andiques dans les sites les plus secs. Cette évolution est reliée aux facteurs microclimatiques (altitude, précipitations annuelles et température moyenne de l'air).

Basés sur les études géochimique et pédologique à l'échelle du profil, les résultats soulignent l'influence de la matière organique sur la distribution du Cu et du Zn lesquels s'accumulent dans les profils de sol. Zn est immobilisé par la matière organique tandis que le Cu est associé aux complexes Al-Humus. Malgré l'altération, le Cr et le Ni sont préservés dans les cambisols andiques et sont peu lessivés dans les andosols. De plus leur évolution géochimique apparaît être relativement dissociée de celle du fer. Ces données montrent les influences d'une part des phases porteuses minérales issues du matériel parental et d'autre part, du degré d'altération du sol sur la distribution des ETM.

Ce travail souligne également la nécessité d'une caractérisation pédologique fine pour interpréter les évolutions géochimiques à l'échelle du profil. Bien que tous les pédons soient développés sur le même type de roche et dans des conditions topographiques similaires, la distribution des ETM est en effet affectée par la présence de discontinuités entre les matériaux parentaux et les horizons de sol.

Les deux approches quantitatives par les facteurs d'enrichissements (EF) et les bilans isovolumiques (Balances) ne permettent pas d'accéder à la nature des mécanismes mis en jeu. Bien que ces approches géochimiques suffisent à un diagnostic global de la tendance de l'élément à s'accumuler ou à être lessivé dans un profil donné, elles restent descriptives et permettent l'identification d'indicateur de la distribution des ETM dans les sols. En effet, en associant les études géochimiques et pédologiques, un diagnostic global des facteurs expliquant la distribution des ETM dans les sols a été proposé. Dans ces sols, un indicateur du degré d'altération et du type de sol est l'aluminium, cet élément est aussi un indicateur de la distribution du Cu et du Zn.

Cette étude pédogéochimique a permis d'évaluer d'une part, le potentiel de remobilisation/fixation des ETM étudiés au cours de la pédogenèse et d'autre part, les quantités d'ETM exportées au cours des processus d'altération. Afin de compléter ces données, une étude des phases solides du sol a été entreprise afin de quantifier les quantités d'ETM immobilisées dans les différents constituants du sol. Le chapitre suivant permettra de comprendre le devenir des ETM lors de l'altération supergène.

### III. Comportement des ETM lors de l'altération des basaltes

Les résultats de cette partie sont détaillés dans l'article " Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu.", publié dans Canadian Mineralogist. L'article est précédé d'un résumé des principaux résultats obtenus. Dans la deuxième partie de ce chapitre, des résultats supplémentaires seront donnés concernant la caractérisation des phases authigéniques et la répartition de Ni et de Cr dans les spinelles et les forstérites.

#### III.1 Résumé des principaux résultats

De manière à accéder au comportement des ETM lors de l'altération des basaltes et des basanites, les phases primaires et authigéniques porteuses des ETM ont été identifiées et caractérisées afin de mettre en évidence l'influence des conditions micro-climatiques sur leur comportement à différents stades d'altération. Six sites ont été choisis avec des conditions microclimatiques différentes (pluviométrie annuelle et température moyenne de l'air). Les basaltes des six sites étudiés sont riches en Cr (248-455 mg/kg) et en Ni (126-237 mg/kg), ils apparaissent homogènes chimiquement (tableau III. 2 et tableau III. 3) et minéralogiquement (Figure III. 4). Ils diffèrent les uns des autres par leur texture et leur proportion relative en minéraux. La présence de forstérites iddingsitisées témoigne d'un événement deutérique avant l'altération météorique. L'étude des six sites a permis d'établir un schéma général du profil d'altération (figure III. 2) dans lequel trois faciès ont été définis : 1. le basalte non altéré (roche mère), 2. le basalte altéré (croûte d'altération des billes de basaltes ou des éléments grossiers) et 3. le basalte très altéré (agrégats de sol). Les concentrations totales en ETM sont comparables dans les trois faciès d'altération (Tableau III. 3).

Dans les échantillons altérés, la texture initiale de la roche mère est conservée mais de nombreuses fissures et fractures affectent les phénocristaux et la mésostase. Les fractures et les fissures sont remplies de façon irrégulière par des phases authigéniques de couleur jaune à brune qui recouvrent les billes de basaltes et certains éléments grossiers.

Dans les échantillons très altérés, la texture originelle des roches mères n'est pas conservée et ceci sur aucun des sites. Les fractures et fissures très développées, soulignent une porosité importante des échantillons. Les minéraux primaires et les phases authigéniques sont enveloppés dans une matrice organo-minérale et les compositions chimiques sont présentées respectivement dans le tableau III.4.

Les observations microscopiques et les micro-analyses in situ ont permis de dégager une séquence d'altération classique et commune à tous les sites, du minéral le plus altéré au moins altéré : (i) forstérites, (ii) mésostase plagioclasique (labrador), (iii) augites et spinelles. Les forstérites sont les premiers minéraux altérés : les cristaux sont pseudomorphosés en iddingsite dès l'altération deutérique. Dans les profils des Chirouzes et de Labarrière, il existe un autre produit d'altération des forstérites, instable et dont la composition chimique correspond à des smectites riches en fer. Ces deux produits ne coexistent jamais dans un même faciès. Dans un second temps, la mésostase plagioclasique est remplacée par un assemblage de phases infra-microscopiques (halloysite et oxy - hydroxyde de fer) et incorporé dans une matrice organo-minérale. Les augites se fragmentent progressivement, donnant de petits cristaux même dans les échantillons très altérés. Les produits d'altération des augites, trop petits et noyés dans la matrice organo-minérale, n'ont pu être analysés. Les spinelles chromifères et les titanomagnétites restent peu affectés par l'altération supergène dans les conditions climatiques du Massif Central français.

Les spécificités climatiques différentes (fortes précipitations, températures moyennes de l'air plus basses) influencent la formation des minéraux argileux notamment dans les profils des Chirouzes et de Labarrière.

Les phases porteuses de Cr sont majoritairement les spinelles chromifères (4 – 42 wt %) et les titanomagnétites (0,12 – 1,24 wt %) soit 70 à 80 % du chrome total. Les augites (200 – 8000 mg/kg) représentent entre 10 à 20 % du chrome total. Le Cr libéré par l'hydrolyse des augites est repiéagé par les oxydes-hydroxydes de fer (*goethite mal cristallisée*) et la matrice organo-minérale.

Les principaux porteurs de Ni sont les forstérites (830 - 3600 mg/kg soit 40 % du nickel total) et les spinelles (0,11 - 0,14 wt % équivalant 60 % du nickel total). Les phases remplaçant les forstérites ont des concentrations en Ni en moyenne inférieures à 30 % à la partie saine des forstérites. Dans les échantillons très altérés, les spinelles conservent leurs

teneurs en Ni tandis qu'après la disparition des forstérites, une partie du Ni est redistribuée vers les phases authigéniques.

Le zinc est contenu dans les spinelles (80 à 90 % du zinc total) et dans les minéraux ferromagnésiens (augites titanifères et forstérites). Il se retrouve dans toutes les phases authigéniques à l'exception des produits d'altération des plagioclases. Les concentrations en zinc dans les différents produits d'altération sont 1,5 fois plus importantes que dans les forstérites.

La distribution du cuivre est diffuse sur l'ensemble des minéraux primaires. Les concentrations en Cu des phases authigéniques sont 2 à 5 fois supérieures à celle des minéraux primaires. Le cuivre libéré durant l'hydrolyse des forstérites et des augites est alors redistribué sur l'ensemble des phases néoformées. La matrice organo-minérale, qui représente plus de 40 % de la surface des échantillons très altérés, est la phase la plus riche en Cu.

Les spinelles chromifères et les titanomagnétites montrent ainsi leur stabilité dans les conditions tempérées humides à la différence des spinelles sous climat tropical où les titanomagnétites sont déstabilisées (Ildefonse, 1987, de Oliveira *et al.*, 2002). Dans les conditions actuelles du Massif Central français, seul 20 à 40 % des ETM sont redistribués lors de l'hydrolyse des minéraux ferromagnésiens durant l'altération supergène des basaltes.

III.2 Article : Weathering of basaltic rocks from the French Massif  
Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu.

**published in Canadian Mineralogist Volume 43 Issue 3, June 2005, Pages 1077-1091**

**Authors** : M. SOUBRAND-COLIN\*, H. BRIL, C. NÉEL, A. COURTIN-NOMADE AND F.  
MARTIN

Laboratoire HYDRASA (UMR 6532 CNRS), Faculté des Sciences et Techniques, 123 avenue  
Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France.

**\*Corresponding author** : Marilyne SOUBRAND-COLIN. Tel : +(33) 555 45 74 13; Fax :  
+(33) 555 45 74 13; e-mail : [marilyne.soubrand@unilim.fr](mailto:marilyne.soubrand@unilim.fr)

[hbril@unilim.fr](mailto:hbril@unilim.fr)

[neel@unilim.fr](mailto:neel@unilim.fr)

[courtin@unilim.fr](mailto:courtin@unilim.fr)

[francois.martin@unilim.fr](mailto:francois.martin@unilim.fr)

ABSTRACT

The behaviour of Metallic Trace Elements (MTE) during weathering of basalts is examined in a moderate temperate climate. Samples of unweathered basalts, weathered basalts and strongly weathered basalts are studied in 6 sites of the French Massif Central. The sampled parent basalts and basanites are rich in Cr (248-455 mg/kg) and Ni (126-237 mg/kg). Chromium and Ni are present in similar amounts in weathered and strongly weathered samples. MTE localisation is investigated by optical and electronical microscopy (EMPA, SEM-EDS). In parent basalts, chromium is present in Cr-spinels (4 - 42 wt %), Fe-Ti spinels (0.12 - 1.24 wt %) and Ti-augite (200 - 8000 mg/kg), whereas nickel is incorporated into forsterite (830 - 3600 mg/kg) and spinels (0.11 - 0.14 wt %). Copper and Zn are found at lower concentrations but regularly throughout the studied phases. In weathered samples, authigenic phases fill fractures and also replace primary minerals. They are composed of mixtures of clays, iron oxides and organic compounds. Authigenic phases contain smaller amounts of MTE than the primary minerals but authigenic phases are more abundant. Under moderate weathering conditions, only 20 to 40 % of the total content in MTE appears to be mobile during the development of soils on the basalts. As spinels are not affected by strong weathering under temperate climate, only the fraction of Cr, Ni and Zn present in the silicates of the parent basalts is released.

*Keywords:* metallic trace element, basalts, weathering, forsterite, spinel, iddingsite, alteration sequence.

REFERENCES

- AIUPPA, A., ALLARD, P., D'ALLESSANDRO, W., MICHEL, A., PARELLO, F., TREUIL, M. & VALENZA, M. (2000): Mobility and flux of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1827-1841.
- BENEDETTI, M. F., DIA, A., RIOTTE, J., CHABAUX, F., GÉRARD, M., BOULÈGUE, J., FRITZ, B., CHAUVEL, C., BULOURDE, M., DERUELLE, B. & ILDEFONSE, P. (2003): Chemical weathering of basaltic lava flows undergoing extreme climatic conditions: the water geochemistry record. *Chem. Geol.* **201**, 1-17.
- CHESWORTH, W., DEJOU, J. & LARROQUE, P. (1981): The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1235-1243.
- CORTES, A. & FRANZMEIER, D.P. (1972): Weathering of primary minerals in volcanic ash-derived soils of the central Cordillera of Colombia. *Geoderma* **8**, 165-176.
- DEKAYIR, A. & EL-MAËTAOUI, M. (2001): Mineralogy and geochemistry of supergene alteration of an alkali basalt from the Middle Atlas, Morocco. *J. Afr. Earth Sci.* **32**, 619-633.
- DENAIX, L., LAMY, I. & BOTTERO, J.Y. (1999): Structure and affinity towards  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surface A* **158**, 315-325.
- DE OLIVEIRA, M.T.G., FORMOSO, M.L.L., DA COSTA, G.I., JR. & MEUNIER, A. (2002): The titanomagnetite to titanomaghemite conversion in a weathered basalt profile from southern Parana Basin, Brazil. *Clays Clay Minerals* **50**, 478-493.
- DOWNES, H. (1983): *The Petrogenesis of Coexisting Saturated and Undersaturated Continental Alkaline Magma Series, Cantal, France*. Ph.D. thesis, Univ. of Leeds, Leeds, U.K.
- EGGLETON, R.A. (1984): Formation of iddingsite rims on olivine: a transmission electron microscope study. *Clays Clay Minerals* **32**, 1-11.
- \_\_\_\_\_, FOUDOULIS, C. & VARKEVISSER, D. (1987): Weathering of basalt: changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays Clay Minerals* **35**, 161-169.
- FIALIN, M., RÉMY, H., RICHARD, C. & WAGNER, C. (1999): Trace element analysis with the electron microprobe: new data and perspectives. *Am. Mineral.* **84**, 70-77.
- GLASMANN, J.R. & SIMONSON, G.H. (1985): Alteration of basalt in soils of western Oregon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 262-273.
- GOLDICH, S.S. (1938): A study of rock weathering. *J. Geol.* **46**, 17-58.



HALKOAHO, T., LIIMATAINEN, J., PAPUNEN, H. & VÄLIMAA, J. (2000): Exceptionally Cr-rich basalts in the komatiitic volcanic association of the Archaean Kuhmo greenstone belt, eastern Finland. *Mineral. Petrol.* **70**, 105-120.

HAMIDI, E.M., BOULANGE, B. & COLIN, F. (1997): Altération d'un basalte triassique de la région d'Elhajeb, Moyen Atlas, Maroc. *J. Afr. Earth Sci.* **24**, 141-151.

HILL, I.G., WORDEN, R.H. & MEIGHAN, I.G. (2000): Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chem. Geol.* **166**, 65-84.

ILDEFONSE, P. (1987): *Analyse pétrologique des altérations prémétéoriques et météoriques de deux roches basaltiques (basalte alcalin de Belbex, Cantal et Hawaiiite de M'Bouda, Cameroun)*. Thèse de doctorat, Univ. Paris 7, Paris, France.

KARRAT, L., PERRUCHOT, A. & MACAIRE, J.J. (1998): Weathering of a Quaternary glass-rich basalt in Bakrit, Middle Atlas Mountains, Morocco. Comparison with a glass-poor basalt. *Geodinamica Acta* **11**(5), 205-215.

LATRILLE, C. (1998): *Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fond géochimique naturel*. Thèse de doctorat, Univ. de Nancy I, Nancy, France.

\_\_\_\_\_, DENAIX, L. & LAMY, I. (2003): Interaction of copper and zinc with allophane and organic matter in the B horizon of an Andosol. *Eur. J. Soil Sci.* **54**, 357-364.

LIOTARD, J.M., BOIVIN, P., CANTAGREL, J.M. & DUPUY, C. (1983): Mégacristaux d'amphibole et basaltes alcalins associés. Problèmes de leurs relations pétrogénétiques et géochimiques. *Bull. Minéral.*, **106**, 451-464.

MOTUZOVA, G V. & NGO THI HONG VAN (1999): The geochemistry of major and trace elements in the agricultural terrain of South Viet Nam. *J. Geochem. Explor.* **66**, 407-411.

NAZZARENI, S., BUSA, T. & CRISTOFOLINI, R. (2003): Magmatic crystallisation of Cr–Al diopside and Al–Fe<sup>3+</sup> diopside from the ancient alkaline basalts (Mt. Etna, Sicily). *Eur. J. Mineral.* **15**, 81-93.

PRUDÊNCIO, M.I., SEQUEIRA BRAGA, M.A., PAQUET, H., WAARENBORGH, J.C., PEREIRA, L.C.J. & GOUVEIA, M.A. (2002): Clay mineral assemblages in weathered basalt profiles from central and southern Portugal: climatic significance. *Catena* **49**, 77-89.

STEFANSSON, A. & GISLASON, S.R. (2001): Chemical weathering of basalts, southwest Iceland: effect of rock crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *Am. J. Sci.* **301**, 513-556.

WELCH, S.A. & BANFIELD, J.F. (2002): Modification of olivine surface morphology and reactivity by microbial activity during chemical weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 213-221.

### III.3 Répartition du Cr et du Ni dans les spinelles et les forstérites : utilisation des techniques micro - PIXE et micro - RBS

#### III.3.1 Préambule

Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à "l'analyse X" (EDS) a permis d'identifier les phases primaires et secondaires et d'obtenir des compositions chimiques semi quantitatives. Des cartographies élémentaires ont mis en évidence des associations géochimiques du Cr avec les spinelles et les titanomagnétites et montrent l'existence d'un gradient de concentration en Cr dans les titanomagnétites présentes en inclusions dans les forstérites iddingsitisées des roches non altérées et altérées. Excepté le Cr, aucun autre ETM n'a été détecté lors de cette étude au MEB – EDS (concentrations dans les sols naturels inférieures aux seuils de détection en EDS).

Grâce aux analyses ponctuelles réalisées à l'aide de la microsonde électronique (seuil de détection à 0,1 % pour les éléments majeurs et une centaine de ppm pour les ETM), les concentrations en éléments majeurs et en ETM ont été déterminées dans les phases primaires et les phases secondaires. Dans les roches, le chrome est associé aux spinelles chromifères et aux titanomagnétites (minéraux analysés ont une taille difficilement analysable (< 5 µm) à la microsonde électronique).

Le nickel apparaît lié aux olivines et aux titanomagnétites. Les analyses ponctuelles à la microsonde électronique ont démontré une perte de plus de 30 % en nickel entre la partie saine de l'olivine et sa frange d'altération (iddingsite).

Des cartographies supplémentaires en micro – PIXE sur les éléments majeurs (Fe et Ti) et les ETM (Cr et Ni) ont été réalisées. De même l'utilisation du micro-RBS peut permettre de matérialiser le gradient de concentration en ces éléments entre la surface et la profondeur des minéraux analysés. L'avantage de ces deux techniques par rapport au MEB et à la microsonde électronique est de posséder des seuils de détections (de l'ordre d'une dizaine de ppm) et d'avoir des possibilités d'analyses sur des particules de plus petite taille (2-5 µm) du fait du diamètre du faisceau d'analyse (2µm\*2µm).

Dans le temps de faisceau qui nous était imparti par le comité de microsonde nucléaire, nous avons pu analyser un nombre restreint de minéraux : l'interface olivine – iddingsite, les titanomagnétites et les spinelles « chromifères » en inclusion dans les forstérites.

### III.3.2 Résultats et discussion intérêt du micro - PIXE

#### III.3.2.1 Titanomagnétites et spinelles chromifères

Deux types de spinelles en inclusion dans les forstérites, caractérisés dans le chapitre précédent, ont été analysés en micro - PIXE : les titanomagnétites et les spinelles chromifères. Dans les titanomagnétites présentes en inclusion dans les forstérites, le gradient de concentration en Cr a été confirmé par les cartographies élémentaires faites en micro – PIXE en faisant l'hypothèse forte que nos objets sont homogènes en profondeur (Figure II. 13 et Figure II. 14). Le gradient de concentration en un élément est illustré par la couleur bleue pour les concentrations les plus faibles jusqu'à la couleur verte pour les concentrations les plus fortes. Les spinelles chromifères automorphes de très petites tailles (5-10  $\mu\text{m}$ ) difficilement analysables au MEB/EDS et à la microsonde électronique, montrent une répartition du Cr uniforme (Figure II. 15 et Figure II. 16).

#### III.3.2.2 Interface forstérite - iddingsite

L'utilisation du mode imagerie du micro - PIXE n'a pas permis d'apprécier la distribution du Ni au niveau de l'interface olivine - iddingsite. L'étude de la répartition du Ni a posé des problèmes analytiques. En effet, les raies  $K_{\beta}$  du fer interfèrent avec la raie  $K_{\alpha}$  du Ni dans le spectre EDS généré par les différences de concentration entre le fer et le nickel. Dans l'optique d'un compromis, différents filtres ont été essayés afin de minimiser le signal du fer et d'augmenter relativement celui du Ni. Malgré les changements de filtre, l'interprétation des cartes élémentaires pour le Ni n'a pu être développée dans le cadre actuel de ce travail.

**Spectre total**

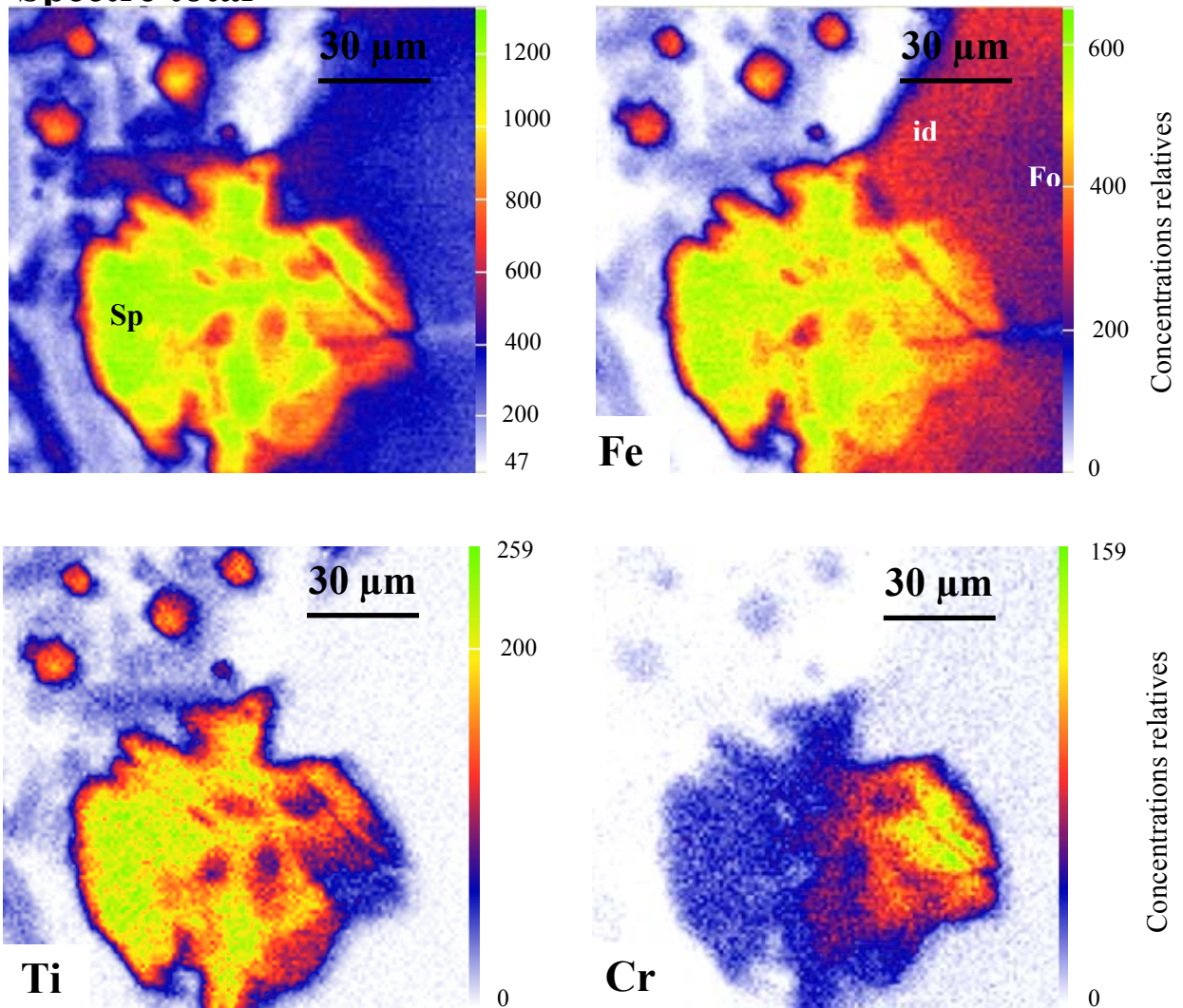


Figure III. 13 : *Labarrière* - Cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) d'une titanomagnétite (Sp) en inclusion dans une forstérite (Fo) iddingsitisée (id) de la roche-mère obtenues par µPIXE.

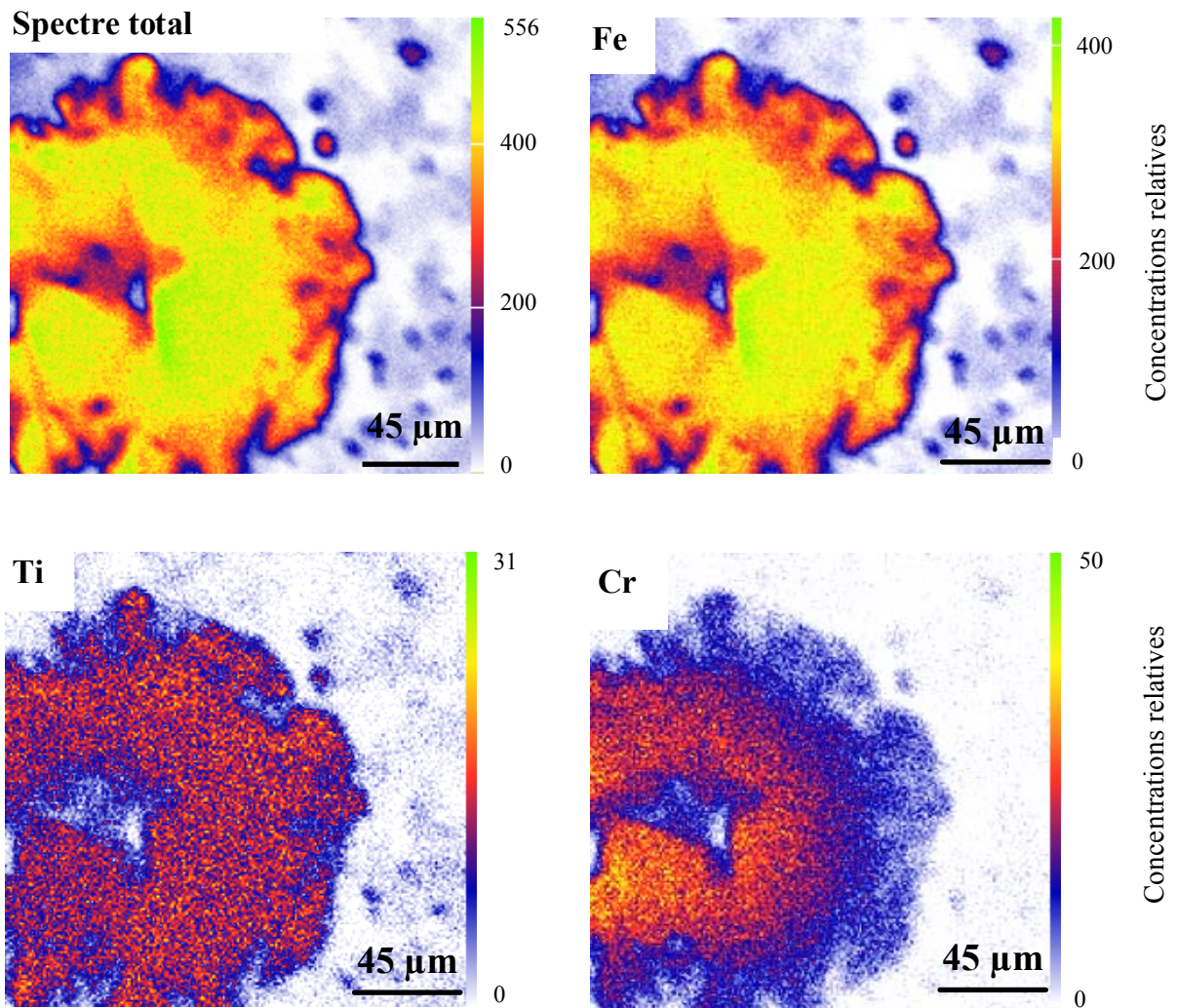


Figure III. 14 : *Les Chirouzes* - Cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) d'une titanomagnétite (Sp) de l'échantillon altéré obtenues par  $\mu$ PIXE.

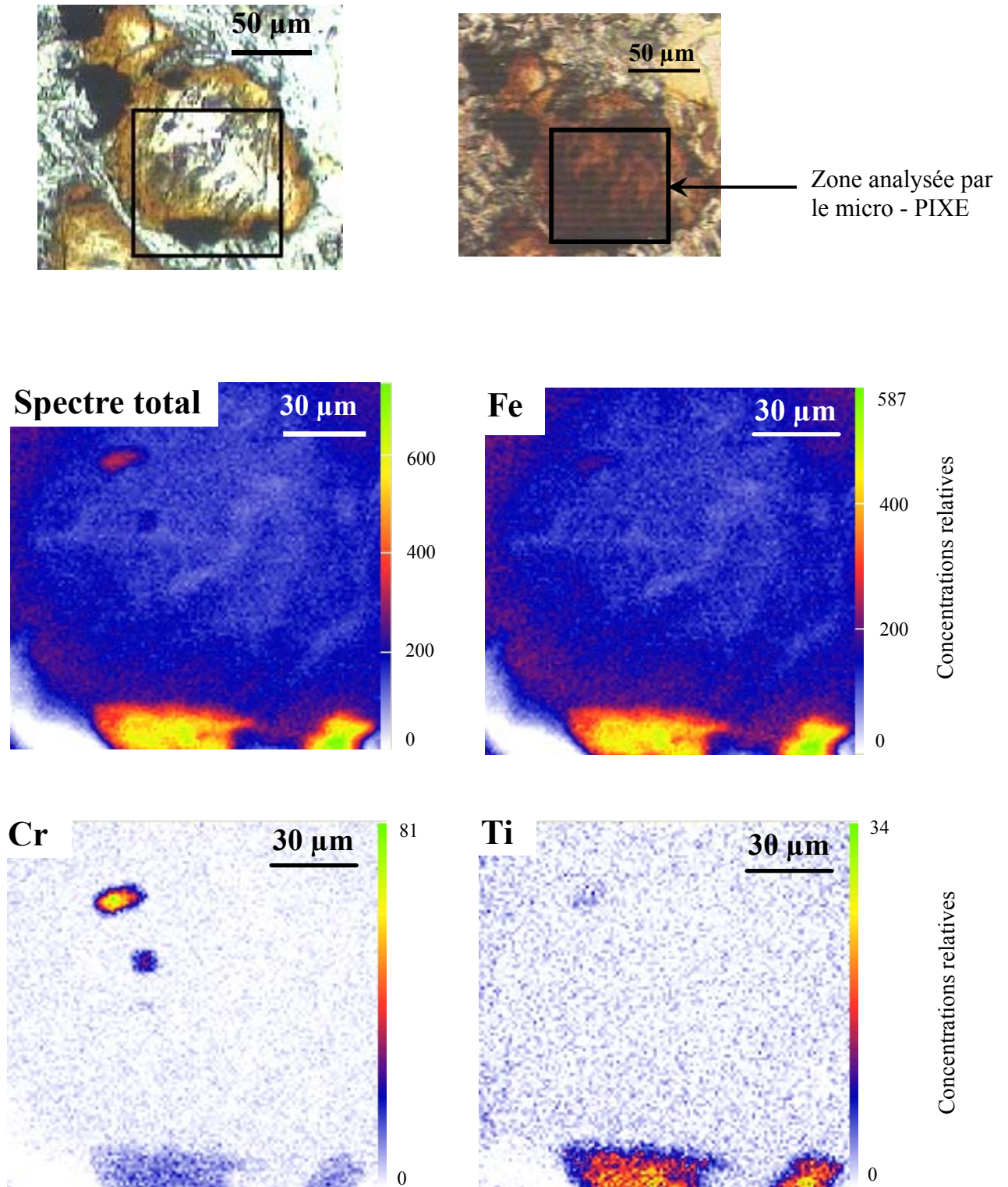


Figure III. 15 : *Labarrière*- Photos en microscopie optique d'une forstérite (Fo) iddingsitisée (id) et d'un spinelle chromifère (Sp) de la roche-mère avant et après analyses micro-PIXE ; cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) obtenues par  $\mu$ PIXE.

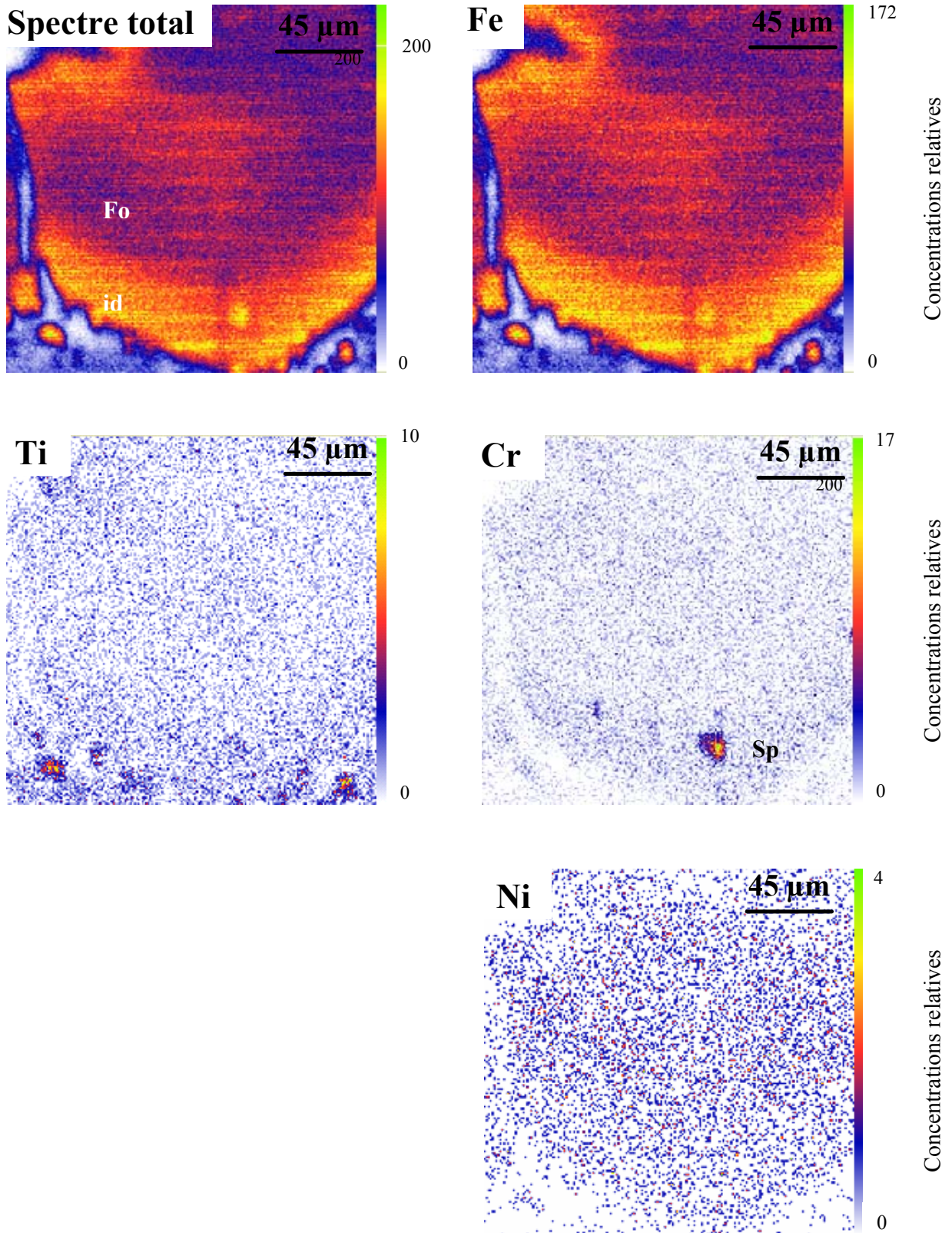


Figure III. 16 : *Poinsac* - Cartes de répartition élémentaire (Fe, Cr, Ti) d'une forstérite (Fo) idingsitisée (id) et de spinelles (Sp) de la roche – mère obtenues par  $\mu$ PIXE.

### III.3.3 Conclusion sur le micro - PIXE

Cette étude est un travail préparatoire. Le comité scientifique du LPS nous avait attribué 6 UT soit l'équivalent de 72 heures de temps de faisceau. La première journée a permis de faire des essais préliminaires pour tester nos échantillons et d'optimiser les réglages de la microsonde nucléaire. L'obtention de cartographies élémentaires nécessite un temps d'acquisition assez long dans le cas de phases présentant de faibles concentrations en ETM comme les nôtres. Les essais sur une forstérite iddingsitisée ont soulevé le problème de la cartographie du nickel par rapport au fer du aux fortes concentrations en fer. Des essais sur la nature et l'épaisseur du filtre ont été réalisés pour optimiser le signal du nickel par rapport au bruit de fond et au signal du fer. La charge totale accumulée a été augmentée, donnant lieu à une destruction ponctuelle de notre échantillon (Figure II.15) alors que le micro - PIXE est habituellement jugé non destructif.

L'utilisation du micro-PIXE en mode imagerie ne semble pas convenir pour caractériser la distribution du Ni dans l'interface olivine – iddingsite. Néanmoins, l'utilisation du PIXE dans l'étude de la répartition du chrome dans les spinelles est possible. Nous nous sommes rendu compte que les objets étudiés n'avaient pas une taille suffisante pour être analysés en micro - RBS. Les difficultés rencontrées au MEB et à la microsonde électronique liées aux limites de détection et à la taille des objets sont aussi rencontrées en micro-PIXE pour nos échantillons. Nonobstant, un gradient de concentration en Cr a été mis en évidence dans les titanomagnétites présentes en inclusion dans les forstérites iddingsitisées. Ce gradient pourrait être dû à un phénomène d'altération deutérique ou supergène.



## III.4 Caractérisations complémentaires des phases authigéniques

### III.4.1 Analyses in-situ

En complément des résultats présentés dans l'article, différentes méthodes in-situ ont été tentées pour une meilleure caractérisation de certaines phases authigéniques.

La micro-diffraction a permis de souligner la présence d'halloysite (Figure II. 8) dans les produits d'altérations de la mésostase plagioclasique (*irregular yellow products*). Cependant, cette méthode n'a pu être exploitée pour les autres phases authigéniques. En effet, les limites d'utilisation de cette méthode consistent en la taille de la zone analysée : à la sortie du collimateur, la taille du faisceau est de  $200 \mu\text{m}^2$  mais la zone analysée sur la lame mince est de type ellipsoïdale. Les cristaux d'iddingsite de plus grande taille (200 et 500  $\mu\text{m}$ ) sont situés dans la mésostase plagioclasique et le diffractogramme de la zone analysée montre les pics liés aux silicates et aux spinelles, qui ont une meilleure cristallinité que l'iddingsite. Cependant cette technique s'est avérée efficace pour analyser les phases de tailles supérieures à 200  $\mu\text{m}$  de large et 600  $\mu\text{m}$  de long.

La spectrométrie Raman permet l'analyse des particules avec une résolution spatiale de 1  $\mu\text{m}$ .

Le spectre micro-Raman des *euhrdal black products* (Figure II. 17) composés essentiellement de fer ( $\text{FeO} \approx 60 \%$ ) montre des pics à 245, **299**, **395**, 559, 636, 673 et 1304  $\text{cm}^{-1}$ , qui pourraient correspondre à de la goéthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) en voie de cristallisation ou mal cristallisée (Dünnwald and Otto, 1989). Pour les *euhrdal yellow products*, et les autres phases authigéniques aucune bande de vibration n'a été mise en évidence (Figure II. 18). Ceci pourrait provenir de différents phénomènes : perturbation par des complexes organo-minéraux, très faible cristallinité des produits, faisceau laser non adapté à ce genre de produits.

Le micro-IRTF avec ATR montre les mêmes limitations pour l'analyse des phases authigéniques probablement du fait de la taille de la zone analysée  $100 * 100 \mu\text{m}^2$ , bien trop grande pour nos produits.

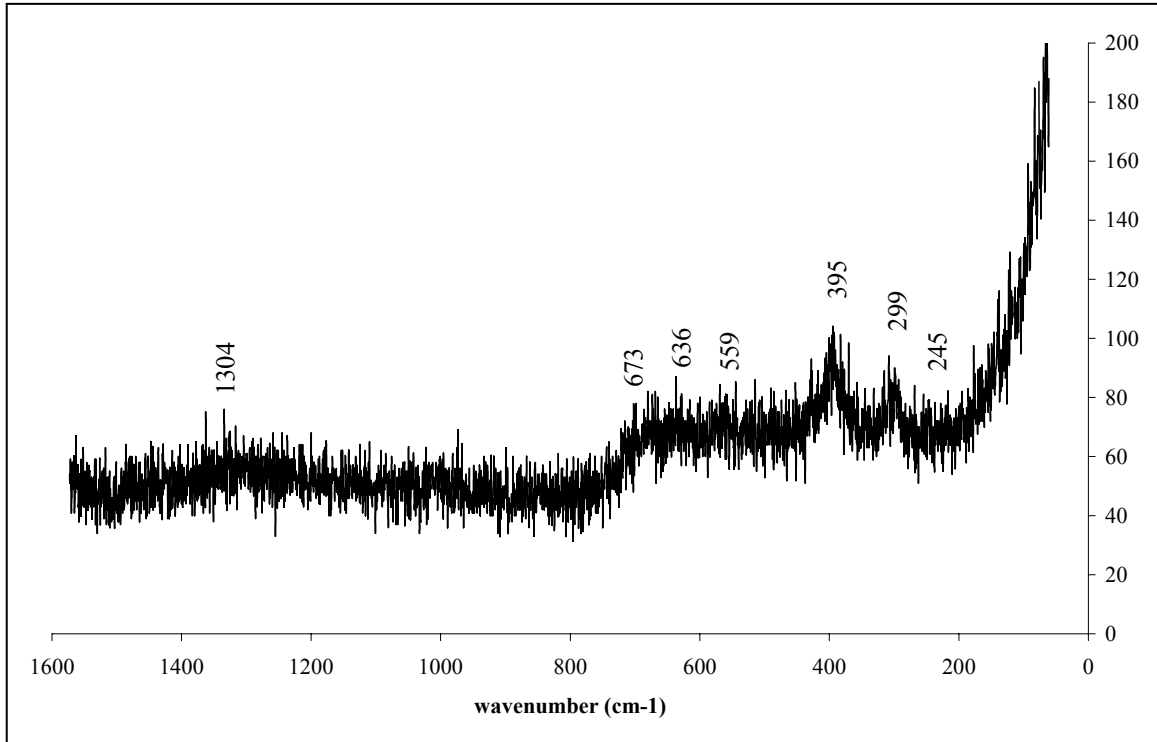


Figure III. 17 : *Les Chirouzes* - Spectre Raman acquis sur les *euheedral black products* de l'échantillon très altéré.

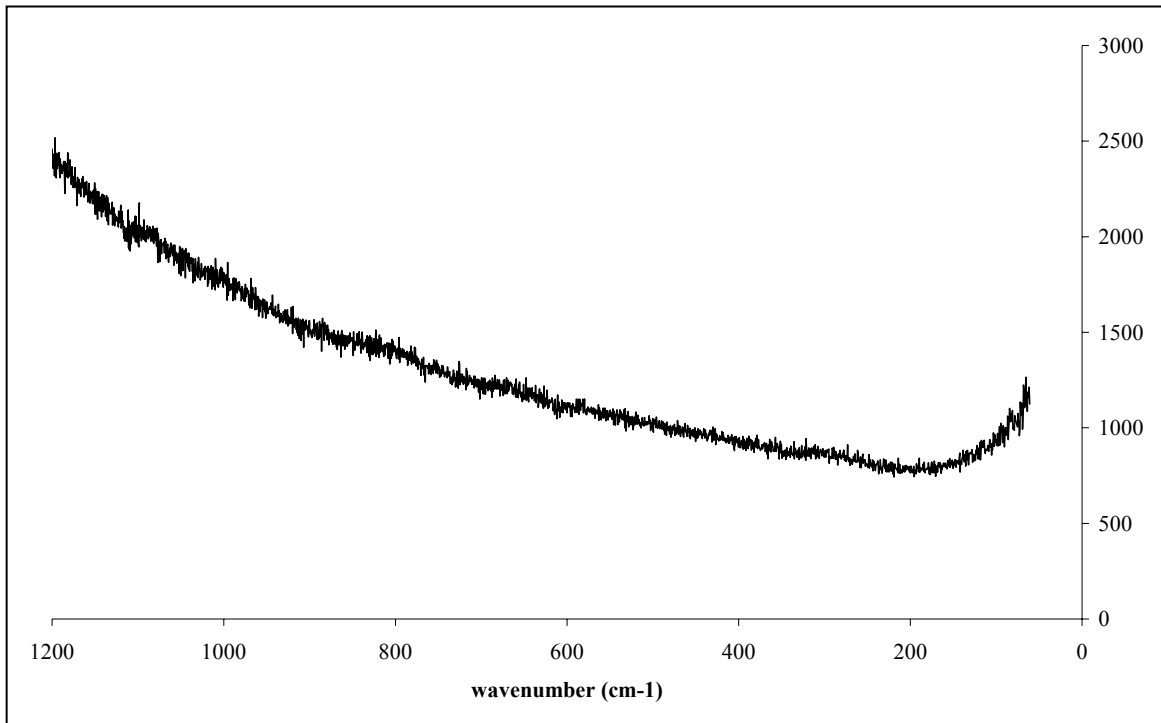


Figure III. 18 : *Les Chirouzes* - Spectre Raman acquis sur les *euheedral yellow products* de l'échantillon très altéré.

### III.4.2 Caractérisation des fractions < 2 $\mu\text{m}$

Dans le but de mettre en évidence l'influence des conditions micro-climatiques sur le développement des phases authigéniques nous avons décidé d'étudier les fractions < 2  $\mu\text{m}$  qui correspondent aux fractions fines.

#### III.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les lames orientées des fractions < 2  $\mu\text{m}$  saturées calcium sont soumises à différents traitements (gonflement à l'éthylène glycol et chauffage à 105°C et 450°C) afin de déterminer la nature des phases argileuses présentes.

Les diffractogrammes de la fraction argileuse de l'horizon C de Poinsac obtenus lors des différents traitements sont reportés sur la figure II. 19.

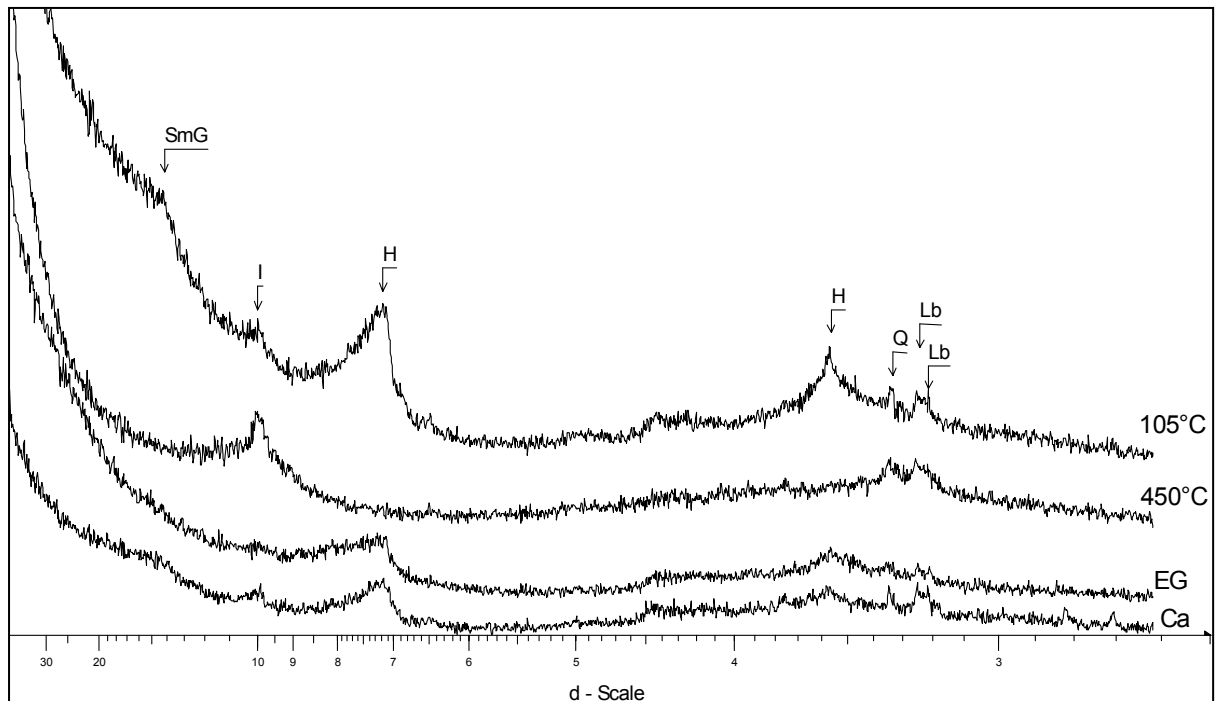


Figure III. 19 : *Poinsac* - Diffractogramme de la fractions < 2  $\mu\text{m}$  de l'horizon C montrant : EG : éthylène glycol, SmG : smectites gonflantes, I : illite, H : halloysite, Q : quartz, Lb : labradore.

Les lames orientées des fractions < 2  $\mu\text{m}$  saturées Ca des différents sites mettent en évidence principalement des phases à 14.5 Å, 10 Å et une phase à 7 Å. Le traitement au chauffage à 450° voit la disparition des pics des phases à 7 Å et à 14.5 Å alors que le pic à 10 Å est toujours présent. Ceci est caractéristique des minéraux micacés de type illite. Le passage

de la raie de 14.5 Å à 17 Å après test à l'éthylène glycol indique la présence d'une smectite gonflante. Le pic à 7 Å est caractéristique d'une phase de type 1 :1 (halloysite ou kaolinite). Dans les cas des sites des Chirouzes et surtout de Labarrière, les diffractogrammes des lames orientées des fractions inférieures à 2 µm saturées Ca, même après avoir préconcentré la suspension de la fraction < 2 µm sur une lame de verre ne montre aucune ou de faible raie de diffraction ; ce qui peut indiquer des quantités d'argiles trop faibles ou une faible cristallinité de ces fractions argileuses.

#### III.4.2.2 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Pour distinguer si la phase à 7 Å est de la kaolinite ou de l'halloysite, des pastilles des fractions inférieures à 2 µm ont été confectionnées. L'étude des fractions argileuses a montré que les profils d'altération pouvaient se distinguer par leurs contextes microclimatiques. Nous avons choisis les sols de Poinsac et des Chirouzes qui sont les plus représentatifs de la variété des profils de sols étudiés. Les Chirouzes représente les sites soumis à des contextes microclimatiques plus pluvieux et plus froid en comparaison de Poinsac. Nous avons choisi ensuite d'étudier les horizons C et A qui correspondent respectivement aux horizons les moins et les plus altérés ; ce qui permet de comparer l'évolution des minéraux argileux lors de l'altération. La figure II. 20 présente les spectres IRTF des fractions < 2 µm obtenus sur deux horizons caractéristiques (A et C) de Poinsac. Les spectres des fractions argileuses de Poinsac et des Chirouzes sont semblables.

Les spectres IRTF montrent des pics à 3700, 3625, 1040, 916, 766, 696, 544, 472 et 438 cm<sup>-1</sup> caractéristiques des halloysites. En effet, une kaolinite, si elle est bien cristallisée, présente quatre bandes d'absorption dans la région 3800 - 3300 cm<sup>-1</sup> (bandes Al<sub>2</sub>OH). Les bandes à 3655, 3672 et 3695 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux OH externes et la quatrième à 3620 cm<sup>-1</sup> étant due aux OH internes. Dans le cas des halloysites, les deux bandes de vibrations OH à 3655 et 3672 cm<sup>-1</sup> disparaissent alors que les bandes à 3690 et 3625 cm<sup>-1</sup> ont une intensité à peu près égale. Les spectres ne présentent que des bandes à 3700 et 3625 cm<sup>-1</sup> et sont donc caractéristiques des halloysites (Farmer, 1974 ; Russell, 1987 ; Joussein *et al.*, 2004).

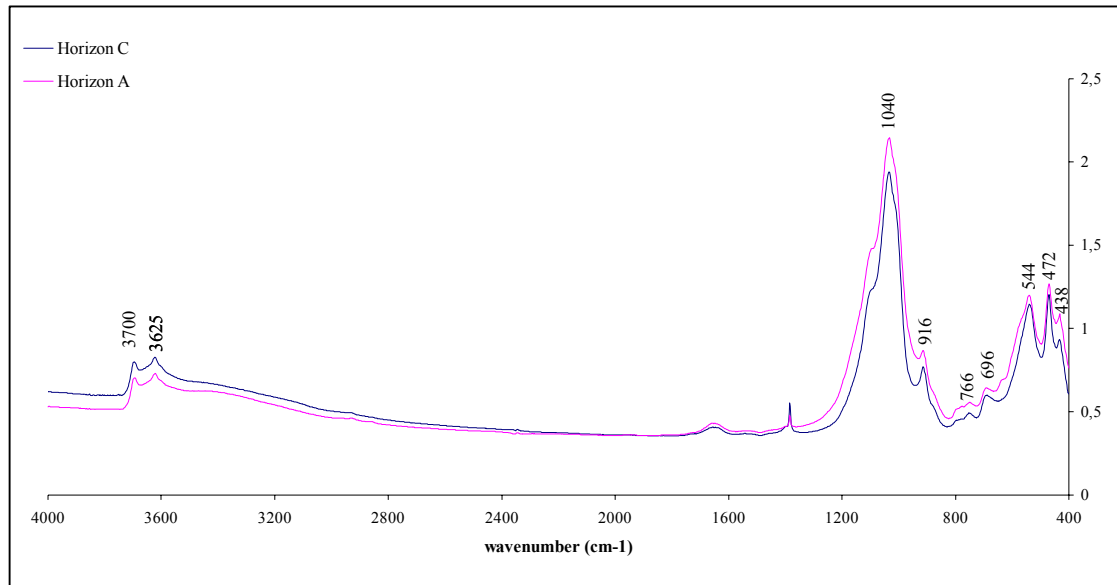


Figure III. 20 : Poinsac - Spectres IRTF des fractions  $< 2 \mu\text{m}$  des horizons A et C.

#### III.4.2.3 Analyses thermiques (ATD/ATG)

De même que dans le paragraphe précédent, les études ATD ont été faites pour les profils des Chirouzes et de Poinsac. Les spectres ATD des fractions argileuses des horizons C de Poinsac et des Chirouzes sont présentés dans la Figure II. 21. Les spectres ATD présentent deux pics endothermiques à 81 - 95°C et à 482°C et deux pics exothermiques majeurs à 334 - 344°C et 931°C. Singer *et al.*, (2004) a comparé les spectres ATD expérimentaux des fractions argileuses composées d'halloysite 10 Å de trois horizons d'un paléosol développé sur scories avec un standard d'halloysite 10 Å. Ils observent deux pics endothermiques, le premier entre 69 et 75°C et le deuxième est compris entre 471 et 475°C ainsi qu'un pic endothermique compris entre 918 et 927°C (Figure II. 22). Le pic endothermique à 80°C correspond à la perte d'eau adsorbée alors que le pic à 483°C serait dû aux pertes des OH constitutionnels classiquement compris entre 400 et 525 °C (Singer *et al.*, 2004). Richardson (1951) attribue le pic exotherme à 931 °C comme étant lié la formation d' $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  et de spinelles. Les courbes thermopondérales obtenues par les analyses ATG confirment les résultats des analyses ATD.

Dans les fractions argileuses des deux sols, nous observons un pic exothermique à 341°C. Or, ce pic exotherme à 341°C ne correspond pas à la décomposition de l'halloysite. Nous pouvons émettre plusieurs hypothèses quant à la nature de ce pic exothermique. Par exemple, Bhosale *et al.*, (1998) ont montré que la décomposition des complexes oxalates et la formation de ferrites (spinelles) se situent entre 326 et 370°C. Colombo *et al.*, (1996),

rapportent lors d'analyses ATD de ferrihydrite, l'existence d'un pic exothermique entre 300 et 350°C provoqué par la recristallisation d'hématite. Certains auteurs utilisent même ce pic exothermique pour détecter la ferrihydrite dans les sols (Jackson and Keller., 1970 ; Chukhrov *et al.*, 1973). Cependant Schwertmann and Fischer (1973) précisent que ce pic exothermique pourrait être aussi dû à l'oxydation de la matière organique et non à la recristallisation d'hématite.

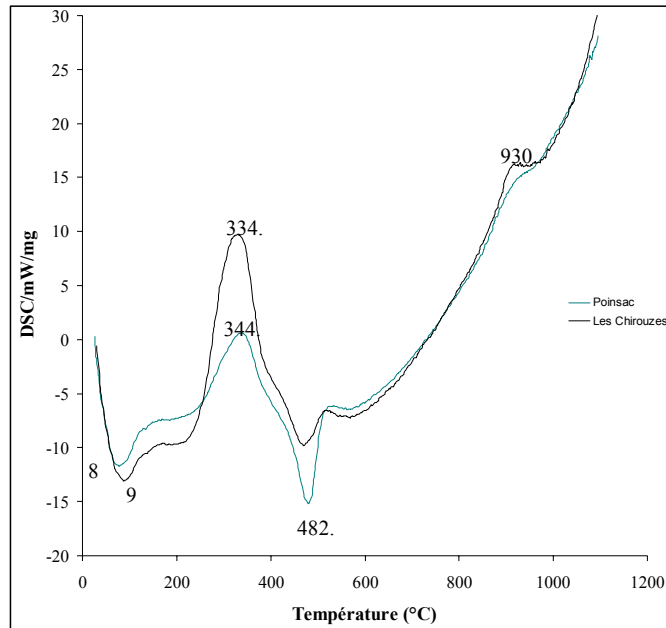


Figure III. 21 : *Poinsac* et Les Chirouzes – Spectres ATD des fractions < 2 µm des horizons A.

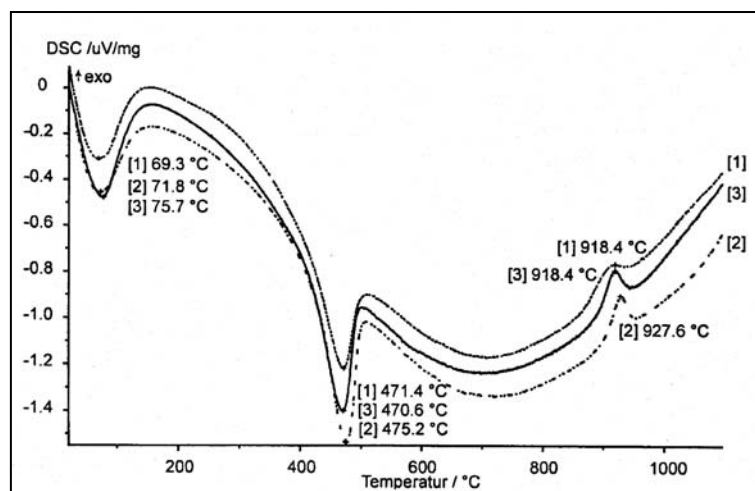


Figure III. 22 : *Golan Heights* - Spectres ATD de fractions argileuses de trois horizons d'un paléosol développé sur scories.

#### III.4.2.4 Conclusion des analyses globales

Ces différentes techniques ont mis en évidence le fait que les fractions  $< 2 \mu\text{m}$  des différents sols sont constituées principalement d'halloysite ( $7\text{\AA}$ ), d'illite, de quelques traces de smectites gonflantes. Des différences apparaissent dans les études des fractions argileuses des six sites étudiés. Dans les sites soumis à des pluviométries plus importantes et à des températures moyennes de l'air plus froides, les quantités d'argiles semblent faibles ou mal cristallisées en comparaison aux autres sites plus secs et moins froides. Une hypothèse émise serait que dans les profils d'altération des sites les plus humides et les plus froids, les matières organiques s'accumuleraient et limiteraient la formation d'argiles au profit de composés organiques et organo-métalliques. Les résultats des DRX et des courbes ATD indiqueraient que l'attaque par l'eau oxygénée des matières organiques des sols n'a pas été totale, impliquant qu'une partie des matières organiques soit difficilement dégradable.

### III.5 Conclusion

Cette partie avait pour objectif d'étudier le comportement des ETM au cours de l'altération supergène des basaltes et basanites (ankaramites) en climat tempéré.

Dans les conditions climatiques du Massif Central français, les ETM issus des basaltes et basanites sont peu mobiles au cours de l'altération supergène. En effet, seulement une faible proportion des ETM est concernée par l'hydrolyse des phases porteuses surtout dans les cas du Cr et du Ni. Les caractères limitatifs de l'étude minéralogique sont la taille des minéraux ainsi que leur cristallinité. Des techniques plus ponctuelles telles que la microscopie électronique à transmission surtout sur les phases cristallisées et la micro-absorption X devrait permettre d'atteindre des renseignements minéralogiques plus fins.

En dépit de ces limites, les méthodes d'observations microscopiques et de micro-analyses in situ utilisées ont permis de dégager une séquence d'altération commune à tous les sites et semblable à celle proposée par Goldich (1938) : (i) forstérites, (ii) mésostase plagioclasique, (iii) augites titanifères et spinelles. Différents stades d'altération des roches basaltiques ont été mis en évidence. Les forstérites sont pseudomorphosées en un assemblage composite de forstérites non altérées et d'oxy-hydroxydes de fer apparus lors de l'altération deutérique. Les augites sont remplacées par un mélange d'argiles et d'oxy - hydroxydes de fer. La mésostase plagioclasique est progressivement remplacée par un assemblage de phases infra-microscopiques (halloysite et oxy-hydroxydes de fer) qui s'incorpore dans une matrice organo - minérale. En climat tempéré, les spinelles sont peu affectés par l'altération supergène à la différence de ce qui se produit sous climat tropical où les titanomagnétites sont déstabilisées (Ildefonse, 1987; de Oliveira *et al.*, 2002)

Les différents facteurs contrôlant l'altération sont : le rapport eau / roche, la présence de matière organique, les événements deutériques (forstérites) et la résistance des minéraux primaires à la fracturation. L'étude complémentaires des fractions  $< 2\mu\text{m}$  par diffractométrie des rayons X et par infra-rouge à transformée de Fourier, ont permis de montrer que les minéraux argileux sont de l'halloysite, des minéraux micacés de type illite et des smectites gonflantes. Cependant, la comparaison des six sites a mis en évidence l'influence des conditions microclimatiques sur la fraction  $< 2\mu\text{m}$ . En effet, dans les profils des Chirouzes et de Labarrière où les précipitations annuelles sont pratiquement le double de celles des autres sites, la matière organique s'accumule, ce qui limiterait la formation d'argiles au profit, par



exemple, de complexes organo-métalliques. Le comportement des ETM lors de l'altération des roches basaltiques est gouverné d'une part par l'hydrolyse des silicates en particulier des minéraux ferromagnésiens et d'autre part par la résistance des spinelles.

Concernant la distribution des ETM dans les sols développés sur basaltes en climat tempéré, cette étude a montré le contrôle exercé par les forstérites et les augites. L'hydrolyse des ferromagnésiens libère une partie des ETM qui sont ensuite repiégés dans les phases authigéniques et dans la matrice organo-minérale.

Nous nous sommes posés la question de savoir si l'analyse minéralogique, du fait qu'elle permette d'identifier les minéraux porteurs d'ETM, aide-t-elle à prédire les quantités d'ETM potentiellement présentes dans un profil ? Pour le Ni, par exemple, les différences en proportion de forstérites dans les basaltes et dans les basanites pourraient être utilisées pour prédire la distribution du nickel dans le profil d'altération. En effet, il est légitime de penser que la quantité de Ni mobilisée lors de l'altération des basanites sera plus importante que lors de l'altération d'un basalte du fait que ces dernières contiennent plus de forstérites porteuses de Ni. Cependant, ce raisonnement est délicat car l'iddingsitisation deutérique des forstérites dans les roches contribue, apparemment, à préserver ces minéraux durant l'altération supergène. Par exemple, dans la roche mère de Poinsac, les forstérites sont déjà iddingsitisées et des cristaux sont préservés même dans les horizons de surface avec des teneurs en Ni semblables à celles des iddingsites de la roche de départ en climat tempéré. Cette étude a montré une relative résistance de l'iddingsite à l'altération supergène. De plus, le Ni issu des forstérites ne représente qu'une fraction limitée du Ni par rapport au Ni contenu dans les spinelles peu affectés par l'altération. En conclusion, il apparaît que la détermination des proportions en forstérites et en spinelles dans les roches peut fournir une première estimation des quantités de Ni présent dans un profil.

La présence de fer dans les produits d'altération des plagioclases (assemblage de phases infra-microscopiques d'halloysite et oxy-hydroxydes de fer) laisse à supposer une mobilisation partielle du Fe issue de l'altération des minéraux ferromagnésiens (augites et forstérites). Les plagioclases ne contiennent que très peu de fer alors que les produits d'altération qui les remplacent en contiennent entre 2 et 18 %. Les bilans géochimiques à l'échelle du profil de sol ont souligné une préservation globale du fer de la roche aux horizons de surface. Cette étude minéralogique a révélée qu'une partie du fer mobilisé durant

l'hydrolyse des minéraux ferromagnésiens est piégé dans les phases authigéniques (iddingsite et d'autres oxy-hydroxydes) ou associé à la matière organique.

Les composés organiques échappent à une étude minéralogique classique et pourtant un contrôle de la distribution du zinc et du cuivre par les constituants organiques a été clairement mis en évidence. Il est nécessaire pour comparer les ETM entre eux et avec les éléments majeurs de s'appuyer sur des connaissances préalables des constituants minéraux ou organiques porteurs d'ETM.

Bien qu'indispensable, l'approche minéralogique ne suffit donc pas à prévoir la mobilité et la phytodisponibilité des ETM dans les pédons. En parallèle de cette étude, des extractions chimiques sélectives ont été faites afin de déterminer et de mesurer les fractions facilement mobilisables des fractions mobilisables à plus long terme des ETM dans les horizons de sol.

## IV. Mobilité et biodisponibilité des ETM

### IV.1 Introduction

La détermination de la mobilité potentielle des ETM a été abordée par la méthode des extractions sélectives afin de quantifier les différentes fractions. Selon Juste (1988), "la mobilité d'un élément désigne son aptitude à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre où il est retenu avec une moindre énergie". L'extraction par l'eau distillée permet de déterminer la fraction soluble des ETM et est donc généralement adoptée pour évaluer les risques de transferts directs des ETM vers les plantes via la solution du sol où les racines puisent principalement leurs éléments nutritifs (Coïc et Coppenet, 1989). Cependant les ETM peuvent être mis en solution dans le sol par d'autres mécanismes, notamment par des réactions d'échanges cationiques. A court terme, les fractions solubles et échangeables sont donc considérées comme étant les plus mobiles (Lebourg *et al.*, 1996). Lebourg *et al.*, en 1996, désigne en plus une fraction dite « mobilisable à plus long terme » (i.e. ETM associés aux matières organiques et oxydes) et qui correspondrait à la fraction d'ETM extraite par des réactifs complexants organiques (acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA), di-éthylène-triamino-pentaacétique (DTPA)).

La biodisponibilité définit l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol à un être vivant (végétal, animal, bactérie) (Baize, 1997). Plusieurs facteurs peuvent influencer la biodisponibilité des ETM dans les sols : la nature elle-même de l'élément et certaines propriétés du sol telles que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la capacité d'échange cationique et la teneur en matières organiques (Juste et Sôlda, 1988 ; Morel, 1997 ; Dousset *et al.*, 1999). Lebourg (1996) et Morel (1997) définissent sous le terme de phytodisponibilité la potentialité d'un élément à être absorbé par une plante. Selon Baize (1997), dans une parcelle donnée, la biodisponibilité d'un élément peut être évaluée par la mesure de sa concentration dans les plantes. La plante représente effectivement le réactif d'extraction qui traduit le mieux la biodisponibilité réelle, car elle intégrerait tous les facteurs liés au sol et à l'élément (Juste, 1988). D'autres approches chimiques sont utilisées pour évaluer la biodisponibilité des ETM : les extractions chimiques (sélectives ou séquentielles) ; les études cinétiques d'échanges isotopiques, appliquées aux ions nutritifs (Fardeau et

Zapata., 2000) ou à certains ETM (Echevarria *et al.*, 1997 et 1998). Cependant, le coût des isotopes et de leur dosage ainsi que la complexité des calculs nécessaires limitent l'utilisation en routine d'une telle méthode pour caractériser la biodisponibilité des ETM dans les sols.

Les extractions chimiques sont de deux types : les extractions séquentielles et les extractions sélectives. Les extractions séquentielles consistent à soumettre, dans des conditions déterminées et fixes, un échantillon de sol ou de sédiment à une série de réactifs de plus en plus agressifs. Différentes fractions sont ainsi extraites, correspondant théoriquement à différents types de constituants solides (organique ou minéral) porteurs de l'élément chimique. De nombreux protocoles ont été établis depuis celui proposé par Tessier *et al.*, (1979) jusqu'à celui du Bureau Communautaire de Référence de la Communauté Européenne (BCR = Community Bureau of Reference ; Davidson *et al.*, 1994 ; Quevauviller, 1994 ; Ure *et al.*, 1996 ; Rauret *et al.*, 1999 ; Rauret *et al.*, 2000). Selon les différents protocoles, le nombre d'étapes, l'ordre des extractions ainsi que le temps de contact et le ratio sol/solvant peuvent varier alors que ces différents paramètres influent sur le résultat des extractions (Etcher *et al.*, 1983 ; Das *et al.*, 1995 ; Cornu et Clozel, 2000). La comparaison des résultats obtenus est alors difficile avec la littérature.

Les extractions sélectives consistent soumettre un échantillon de sol à un seul réactif. Quelques réactifs ont fait l'objet d'une normalisation en France : l'EDTA (NFX 31-120) et le DTPA (NFX 31-121). Ces normes ne concernent seulement que le Cu, le Mn, le Zn et le Fe. Il n'existe pas à l'heure actuelle de protocole normalisé d'extraction de la fraction biodisponible pour le Cr et le Ni.

Plusieurs solvants sont couramment utilisés pour estimer la fraction mobile et la fraction biodisponible : tout d'abord les complexants organiques EDTA et DTPA, les acides dilués [HCl (0.1 ou 1N) et acide acétique], les solutions salines [(chlorure et nitrate)] et l'eau. Le BCR propose dans l'étude des sols une extraction unique à l'EDTA-NH<sub>4</sub> à pH 7 et à l'acide acétique 0.43 M (Davidson *et al.*, 1994 ; Quevauviller, 1994 ; Ure *et al.*, 1995 ; Rauret *et al.*, 1999 ; Rauret *et al.*, 2000). En Suisse et en Allemagne, une extraction au nitrate d'ammonium est utilisée pour la détermination des ETM mobiles dans les sols (Ordonnance du 9 juin 1986 ; Norme DN 19730, 1993) ce qui revient à la fraction échangeable.

Les extractions sélectives ont plusieurs avantages par rapport aux extractions séquentielles. Elles permettent de s'affranchir des possibles changements de la spéciation

d'un élément au cours des étapes successives d'extraction et de rinçage. Le risque de contamination de l'échantillon par l'utilisation successive de réactifs est diminué. De plus, le protocole de manipulation est moins contraignant, en effet, lorsqu'un problème apparaît au cours d'une extraction, tous les résultats d'un même échantillon de sol ne sont pas perdus comme dans le cas des extractions séquentielles.

Dans notre cas, les sols andiques étudiés sont caractérisés, entre autre, par la présence de constituants amorphes représentés par des composés aluminosilicatés faiblement ordonnés (dits aussi short-range-ordered-minerals) tels que les allophanes, l'imogolite et la ferrihydrite) et aussi par des complexes organométalliques (Fe - et Al - Humus) (Shoji *et al.*, 1985, Wada, 1989, Dahlgren *et al.*, 1993). Pour caractériser le type pédologique exact de nos sols andiques, des extractions sélectives du Fe, Al et Si par le pyrophosphate de sodium ( $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) et par l'oxalate d'ammonium acide ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) sont précaunisées, les paramètres pédologiques classiques ne suffisant pas. Ces extractions permettent notamment de mieux caractériser la fraction amorphe en déterminant la proportion relative de Fe, Al et Si amorphes liés d'une part aux complexes organométalliques et d'autre part aux aluminosilicates faiblement ordonnés. Après avoir perçu dans la littérature, que les auteurs n'avaient jamais profité de ces extractions pour analyser la fraction d'ETM associés à ces composés amorphes à l'exception de Latrille *et al.*, (2003) et Caillaud (2003), il m'a semblé judicieux de doser aussi les ETM dans ces extraits à l'oxalate d'ammonium acide et au pyrophosphate de sodium. D'autres extractions sélectives ont été effectuées afin de compléter l'étude de la spéciation chimique des ETM dans nos sols, à savoir des extraction à l'eau, au chlorure de cobalthexamine ( $\text{Cl}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ ) (Orsini et al. , 1976) et au citrate bicarbonate ditionite (CBD) (Mehra et Joackson, 1960 ; Förstner, 1982 ; Chao, 1984 ; Hall *et al.*, 1996). L'ensemble des protocoles des différentes extractions sélectives est reporté dans le tableau IV.1.

Cependant, devant le coût des analyses d'ETM, la quantité d'échantillons de sol, le temps requis pour mettre en œuvre de toutes ces extractions, et les difficultés analytiques posées par le dosage d'élément traces dans un solvant mis en excès, toutes les extractions sélectives citées n'ont pas été réalisées pour l'ensemble des six sols étudiés. Le tableau IV.2 récapitule les échantillons de sols pour lesquels les différentes extractions ont été faites.

Extractant	Expected extracted fraction	Procedure	References
Water	Water soluble fraction	Dionized H <sub>2</sub> O at room temperature, shake for 2 h	Berti and Jacob, (1996); Miller et al., 1986
Cobalt-hexammine chloride	Exchangeable cations at the soil pH	0.5 N Cl <sub>3</sub> Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Orsini et Remy, 1977
Sodium Pyrophosphate	Al associated with humus and organic matter	0.1 M Na <sub>4</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> . 10 H <sub>2</sub> O, room temperature, shake for 16 h	Schnitzer et al., 1989 ; Hall et al., 1996
Acid-ammonium oxalate	Amorphous Fe oxy-hydroxides	0.2 M C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH3), shake for 4 h in the dark at room temperature	Schertmann, 1964 ; Mc Keague, 1966
Dithionite Citrate Bicarbonate	Non crystalline and crystalline Fe oxides and organically complexed Al	DCB ; shake for 4 h at 80°C	Mehra et Jackson, 1960 ; Förstner, 1982 ; Chao, 1984 ; Hall <i>et al.</i> , 1996

Tableau IV. 1 : Récapitulatif des différents protocoles des extractions sélectives utilisées.couverture

Site	Extrait à l'eau	Extrait au cobalt-hexammine	Extrait à l'oxalate		Extrait au pyrophosphate		Extrait au CBD	
	ETM	ETM	Majeurs	ETM	Majeurs	ETM	Majeurs	ETM
<b>Labarrière</b>	x	x	x		x	x	x	
<b>Mauriac</b>	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>Pierrefort</b>			x		x	x		
<b>Les Chirouzes</b>			x		x	x		
<b>Poinsac</b>	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>Saint Christophe</b>			x		x	x		

Tableau IV. 2 : Récapitulatif des extractions sélectives réalisées. **Majeurs** : Fe, Al analysés dans l'extrait; **ETM** signifie concentrations en Cr, Cu, Ni , Pb et Zn analysées dans l'extrait.

Les résultats obtenus sont présentés solvant par solvant en suivant un ordre de mobilité croissante, c'est çà dire en commençant par l'extrait correspondant à la fraction considérée comme la plus mobile : l'extrait à l'eau. Les résultats des extractions sont exprimés en proportion de métal extrait par rapport à la quantité totale de métal (i.e. teneur totale) mesurée dans la masse d'échantillon de sol considéré soit : la teneur en ETM de la fraction extraite / la teneur totale mesurée ×100 pour 100 g de sol (fraction de terre fine < 2mm) sec. Les réactifs utilisés pour les extractions sélectives sont tous des produits de qualité spécifiée « pour analyses » dont les teneurs en ETM sont minimisées. Néanmoins, compte tenu de la précision analytique requise, les teneurs en ETM dans tous les extraits ont été

systématiquement comparées à celles dosées exactement dans les mêmes conditions dans des blancs dépourvus de sol (cf. annexe IV. 1), et ce afin d'identifier les valeurs non significatives. Les limites de détection sont données dans l'annexe IV. 2. Les teneurs en éléments extraits en mg par kilogramme de terre fine sont reportées dans les annexes IV.3 à V.6. Une étude minéralogique (DRX et MEB-EDS) des résidus des différentes extractions permettra de contrôler le degré de sélectivité des attaques réalisées (Cornu et Clozel., 2000 ; Cornu *et al.*, 2005).

## IV.2 Résultats des extractions sélectives

### IV.2.1 Eau distillée

L'extraction par l'eau distillée permet d'estimer la quantité de métaux solubles dans l'eau. Elles n'ont été réalisées que sur trois sols (Labarrière, Mauriac et Poinsac) et les résultats sont reportés dans le tableau IV.2.

Site	horizon	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Labarrière	A <sub>1</sub>	< LD	< LD	< LD	< LD	1,6
	A <sub>2</sub>	< LD	< LD	< LD	< LD	2,1
	B <sub>1</sub>	< LD	< LD	< LD	< LD	1,3
	B <sub>2</sub>	< LD	< LD	< LD	< LD	1,2
	C	< LD	< LD	< LD	< LD	1,2
Mauriac	A <sub>1</sub>	0,31	0,01*	0,10	< LD	0,44
	A <sub>2</sub>	0,1*	< LD	< LD	< LD	< LD
Poinsac	A	0,12*	0,01*	0,04*	< LD	0,03*
	B	0,13*	< LD	0,05*	< LD	0,04*
	C	0,12*	0,02*	0,12*	< LD	0,07*

Tableau IV. 3 : Proportions des éléments trace extraits par l'eau (exprimé en % de la quantité totale mesurée dans le sol).

Les proportions d'ETM extraites à l'eau sont très faibles et même le plus souvent inférieures aux limites de détection (noté <LD) de la méthode ICP-MS utilisée pour le dosage. Hormis pour le Zn, les teneurs en ETM mesurées dans les extraits sont soit inférieures aux limites de détection, soit non significatives (noté \*) au regard des blancs pour la plupart des autres ETM, et notamment pour le sol Labarrière. A Labarrière, les teneurs extraites à l'eau en Zn sont supérieures à 1%. Dans les deux autres sols de Poinsac et de Mauriac, les fractions extraites à l'eau en Cr, Ni et en Cu sont très faibles et non significatives.



#### IV.2.2 Chlorure de cobalthexamine

La fraction d'éléments extraits au chlorure de cobalthexamine (Orsini *et al.*, 1976) correspond à la fraction dite « échangeable » c'est à dire les cations pouvant être remplacés par d'autres cations dans les conditions bien précises au pH du sol et qui peuvent être facilement remobilisables. Les constituants organiques et minéraux possèdent d'une part, des charges de surface permanentes, dues aux substitution cationiques au sein de leur structure cristalline et d'autre part des charges variables du fait de l'ionisation des groupements fonctionnels acides sous l'effet du pH et de la force ionique des solutions avec lesquelles ils sont en contact. De même que lors de l'extraction par l'eau, les extractions sélectives au chlorure de cobalthexamine n'ont été réalisées que sur les sols LBS, MC et PC et le tableau IV. 4 reportent les proportions obtenues.

Site	horizon	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Labarrière	A <sub>1</sub>	< LD	< LD	0,6	< LD	14,9
	A <sub>2</sub>	< LD	< LD	0,6	< LD	9,7
	B <sub>1</sub>	< LD	< LD	0,6	< LD	9,0
	B <sub>2</sub>	< LD	< LD	0,1*	< LD	7,8
	C	< LD	< LD	0,4*	< LD	7,0
Mauriac	A <sub>1</sub>	0,2*	< LD	0,7	< LD	9,4
	A <sub>2</sub>	0,1*	< LD	0,2*	< LD	6,6
Poinsac	A	0,1*	0,01*	0,04*	< LD	0,03*
	B	0,1*	< LD	0,05*	< LD	0,04*
	C	0,1*	0,02*	0,1	< LD	0,07*

Tableau IV. 4 : Proportions des éléments extraits par le chlorure de cobalthexamine (exprimé en % de la quantité totale mesurée dans le sol).

Dans le cas de Labarrière, les teneurs analysées en ETM sont inférieures aux limites de détection sauf pour le Ni et le Zn. La fraction du zinc extraite par le chlorure de cobalthexamine représente de 6 à 15 % de la teneur totale en zinc de l'horizon de surface dans les sols Labarrière et Mauriac. Dans le sol de Poinsac, les teneurs en ETM extraites par le cobalthexamine sont soit inférieures à la limite de détection, soit jugées non significatives.

## IV.2.3 Pyrophosphate de sodium

L'extraction au pyrophosphate de sodium permet, en théorie, d'estimer la proportion d'éléments traces métalliques liés à la fraction des matières organiques des sols (MOs) (Donisa *et al.*, 2003 ; Latrille *et al.*, 2003). Cet extractant provoque en effet la rupture des liaisons MOs – minéraux et la mise en solution des MOs (Mc Keague, 1966; Schnitzer *et al.*, 1989 ; Hall *et al.*, 1996 ; Tam *et al.*, 1996). Les résultats de l'extraction des éléments majeurs et traces par le pyrophosphate de sodium sont reportés dans le tableau IV. 5.

Site	horizon	Al (%)	Fe (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Labarrière	A <sub>1</sub>	17,7	14,8	18,3	7,2	12,1	16,1	ND
	A <sub>2</sub>	20,7	15,6	19,0	10,0	12,2	11,1	ND
	B <sub>1</sub>	14,6	16,1	15,8	7,6	7,7	10,0	ND
	B <sub>2</sub>	16,9	16,4	9,2	8,0	4,3	13,4	ND
	C	3,5	2,9	5,3	0,6	1,0	0,6	ND
Mauriac	A <sub>1</sub>	2,8	4,6	14,2	2,4	2,5	5,0	12,7
	A <sub>2</sub>	3,4	2,9	17,2	2,3	3,0	5,3	7,8
Pierrefort	A <sub>1</sub>	4,6	2,5	11,4	1,3	1,6	4,2	6,8
	A <sub>2</sub>	1,8	1,5	8,4	0,7	0,2	1,3	3,0
	B	0,8	0,3	10,4	0,1	0,1	<LD	2,8
	B/C	0,5	0,2	16,9	0,1	0,1	<LD	5,8
Les Chirouzes	A <sub>1</sub>	5,4	5,1	25,3	1,3	2,1	5,8	21,8
	A <sub>2</sub>	4,9	4,0	21,8	1,0	1,7	4,9	11,1
	B	2,8	3,0	15,6	0,9	0,7	1,7	4,3
	C	2,5	3,2	17,0	1,1	0,6	1,9	3,5
Poinsac	A	0,3	1,1	13,0	0,5	2,3	2,1	6,6
	B	0,3	0,7	15,0	0,5	2,1	1,1	2,3
	C	1,8	1,6	13,6	0,9	1,4	1,0	3,0
Saint Christophe	A	1,0	0,7	9,9	0,4	1,6	1,5	3,7
	B	1,0	0,5	10,6	0,2	0,8	0,4	2,3
	C	1,3	0,6	11,7	0,2	0,9	<LD	2,8
	L <sub>1</sub>	1,2	0,7	11,3	0,3	1,4	0,5	2,9
	L <sub>2</sub>	1,5	0,9	10,3	0,2	0,5	<LD	2,6

Tableau IV. 5 : Proportions des éléments extraits par le pyrophosphate de sodium (exprimé en % de la quantité totale mesurée dans le sol).

Pour l'aluminium et le fer, les résultats sont contrastés selon les sols. Les fractions du fer et de l'aluminium extraites par le pyrophosphate de sodium représentent de 16 à 21 % du fer et de l'aluminium, ce qui souligne l'importante présence de complexes organométalliques dans le sol de Labarrière et dans les horizons de surface des Chirouzes, de Mauriac et Pierrefort. En ce qui concerne les ETM, la fraction extraite par le pyrophosphate de sodium représente jusqu'à 25 % du cuivre total et jusqu'à 20 % du Zinc. Les teneurs extraites en Ni et en Cr sont toujours inférieures à 2,5 % hormis à Labarrière.

#### IV.2.4 Acide oxalique-oxalate d'ammonium à l'obscurité (réactif de Tamm)

L'oxalate d'ammonium acide (pH 3) à l'obscurité permet de solubiliser les amorphes c'est à dire les allophanes, les gels, les complexes organiques avec du fer et/ou de l'aluminium, ainsi que les oxydes hydratés d'Al et/ou de Fe (ferrihydrite, feroxyhite) (Mc Keague, 1966). Pour les éléments traces métalliques, cette extraction est utilisée pour estimer la fraction d'éléments liée aux « oxydes amorphes » (Chao et Zhou, 1983 ; Latrille *et al.*, 2003). Les résultats de l'extraction par l'oxalate d'ammonium acide sont donnés dans le tableau IV.5 pour les éléments majeurs Fe, Al et pour les ETM.

Site	horizon	Al (%)	Fe (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
<b>Mauriac</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	4,1	10,7	20,4	6,7	4,5	12,3	15,4
	<b>A<sub>2</sub></b>	4,2	7,7	17,1	6,6	4,9	26,5	6,6
<b>Pierrefort</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	13,8	6,7	15,5	3,8	7,5	42,9	10,2
	<b>A<sub>2</sub></b>	9,7	5,8	16,2	4,1	5,6	100,4	8,1
	<b>B</b>	3,8	5,1	13,5	2,4	4,8	30,4	4,7
	<b>B/C</b>	3,3	5,7	18,2	2,8	4,0	35,4	6,6
<b>Les Chirouzes</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	20,0	10,4	35,3	3,1	7,1	65,8	31,2
	<b>A<sub>2</sub></b>	18,3	9,1	34,6	2,6	6,2	73,2	18,8
	<b>B</b>	14,5	8,0	22,8	3,6	6,0	97,6	8,9
	<b>C</b>	10,7	7,4	16,9	3,6	5,7	76,6	6,8
<b>Poinsac</b>	<b>A</b>	1,1	10,1	25,1	4,9	17,6	30,4	18,9
	<b>B</b>	1,5	13,7	30,2	7,1	19,5	19,9	15,8
	<b>C</b>	1,8	9,0	17,5	7,3	4,4	26,2	4,6
<b>Saint Christophe</b>	<b>A</b>	2,2	5,0	17,1	3,3	5,6	22,1	9,6
	<b>B</b>	2,0	4,6	17,2	3,7	5,4	20,9	8,2
	<b>C</b>	2,0	4,5	17,2	3,8	5,5	18,6	7,6
	<b>L<sub>1</sub></b>	2,2	4,7	17,3	4,5	6,2	24,2	8,5
	<b>L<sub>2</sub></b>	2,5	10,6	15,8	5,0	3,8	17,9	4,4

Tableau IV. 6 : Proportions des éléments extraits par l'oxalate d'ammonium acide (exprimé en % de la quantité totale mesurées dans le sol).

Les proportions d'aluminium extraites par l'oxalate sont comprises entre 1 et 21% pour les six sols étudiés. Des distinctions existent pour l'aluminium et le fer entre les six sols qui correspondent à des différences d'expression des caractères andiques des sols (cf. Partie III). Les proportions extraites en Pb sont disparates d'un sol à l'autre, comprises entre 12 et 100 %. Les fractions extraites du Cr et du Ni par l'oxalate d'ammonium acide sont relativement basses (< 8 %) à l'exception du Ni dans les horizons A et B de Poinsac contrairement au Cu (13-35 %).

IV.2.5 Citrate Bicarbonate Dithionite (Mehra et Jackson)

L'extraction au CBD est historiquement utilisée en pédologie pour déterminer la quantité de fer libre c'est à dire le Fe potentiellement mobilisable lors de la pédogenèse ou sous l'action des plantes (Mehra et Jackson, 1960). De nombreux auteurs utilisent le CBD dans les extractions séquentielles pour quantifier la fraction des ETM liés aux « oxydes cristallins » (Hall et al., 1996 ; Cornu et al., 2000). Le CBD extrait en théorie les éléments liés aux oxydes amorphes et cristallins (hématite, goethite, gibbsite) et aux complexes organométalliques. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6 pour les éléments majeurs Fe, Al et Si, et pour les ETM.

Site	horizon	Al (%)	Fe (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
<b>Labarrière</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	13,1	24,1	32,4	24,6	50,7	28,2	29,4
	<b>A<sub>2</sub></b>	6,4	26,2	26,5	27,0	45,6	34,0	14,0
	<b>B<sub>1</sub></b>	4,6	27,4	21,6	22,0	28,2	49,4	22,0
	<b>B<sub>2</sub></b>	4,8	22,8	12,4	20,0	21,6	98,8	8,6
	<b>C</b>	< 0,1	10,2	4,0	9,0	12,3	45,1	5,0
<b>Mauriac</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	3,5	28,1	20,4	15,9	10,2	21,4	21,8
	<b>A<sub>2</sub></b>	2,7	18,9	16,7	14,0	6,4	49,5	11,9
<b>Poinsac</b>	<b>A</b>	0,5	13,9	11,1	5,5	15,3	34,5	12,6
	<b>B</b>	0,5	11,8	11,5	6,5	16,1	21,2	7,4
	<b>C</b>	0,6	13,5	6,9	9,5	8,8	32,5	7,9

Tableau IV. 7 : Proportions des éléments extraits par le citrate bicarbonate de dithionite (exprimé en % de la quantité totale mesurées dans le sol).

Les proportions extraites en Fer et en Al par le CBD sont plus importantes à Labarrière et à Mauriac qu'à Poinsac et ces résultats sont aussi valables pour les ETM. Comme précédemment, ces différences de proportions extraites par le CBD entre les sols en éléments majeurs et traces correspondent à des différences d'expression des caractères andiques des sols (cf. Partie III). Les proportions extraites, par le CBD pour le Ni, sont importante dans les horizons de surface à Labarrière. A l'exception des fractions extraites

pour Pb, les proportions d'Al, Fe et d'ETM extraites par le CBD diminuent avec la profondeur.

#### IV.2.6 Analyses des résidus solides d'extraction

Les trois principales critiques des extractions sélectives et séquentielles sont : la multiplicité des protocoles, le temps de mis en œuvre de ces extractions et surtout la non-spécificité des extractants. La multiplicité des protocoles d'extractions chimiques, qu'elles soient sélectives ou séquentielles, pose des problèmes de comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature. Tessier et al. (1979) ont introduit le terme de spéciation " operationally defined " pour tenir compte du manque de sélectivité des attaques chimiques. Les fractions extraites ne sont en effet pas définies en termes chimique ou minéralogique mais uniquement par le mode opératoire utilisé (extractant et conditions expérimentales). Aucun réactif n'est totalement spécifique à une phase précise, on constate des phénomènes de dissolution incomplètes des phases visées (Mequellati *et al.*, 1982 ; Papp *et al.*, 1991) et des dissolutions partielles d'autres phases (Chao et Zhou, 1983 ; Papp *et al.*, 1991 ; Han et Banin, 1995). De plus, dans certains cas, il existe des phénomènes de réadsorption de certains éléments extraits sur d'autres phases (Bezile *et al.*, 1989 ; Kheboian et Bauer, 1987 ; Bermond *et al.*, 1998 ; Bunzl *et al.*, 1999). Outre, l'étude des principaux éléments majeurs (Fe et Al) dans les solutions d'extraction associées, une étude minéralogique (MEB-EDS, DRX) des résidus solides d'extraction après chaque attaque a permis de tester le degré de sélectivité des attaques réalisées. Cette démarche a été appliquée à l'horizon C du sol de Poinsac et à l'horizon A<sub>2</sub> du sol de Mauriac. Les résidus solides ont été séchés à l'air, broyés et collés sur des lames minces. Au vue des quantités des éléments majeurs et traces extraits, l'étude des résidus a été faite pour les résidus des extractions à l'oxalate d'ammonium acide, au pyrophosphate de sodium et enfin au CBD.

Les diffractogrammes des échantillons de sol avant et après extractions sont reportés dans la figure V.1. Les analyses par DRX ont montré que les titanomagnétites ne sont pas totalement solubilisées par le CBD dans les deux horizons de sols. De nombreux cristaux de titanomagnétites sans aucun signe d'altération sont encore présents dans les résidus (Figure V. 1). A l'inverse, les pics des titanomagnétites ne sont pas autant visibles sur les diffractogrammes des résidus d'extraction à l'oxalate d'ammonium acide. En revanche, l'analyse des diffractogrammes indiquent la présence de molécules organiques (citrate et

oxalate) apportées par les différents solvants d'extraction dans les extraits au CBD et à l'oxalate d'ammonium acide bien que les résidus aient été rincés à l'eau milliQ.

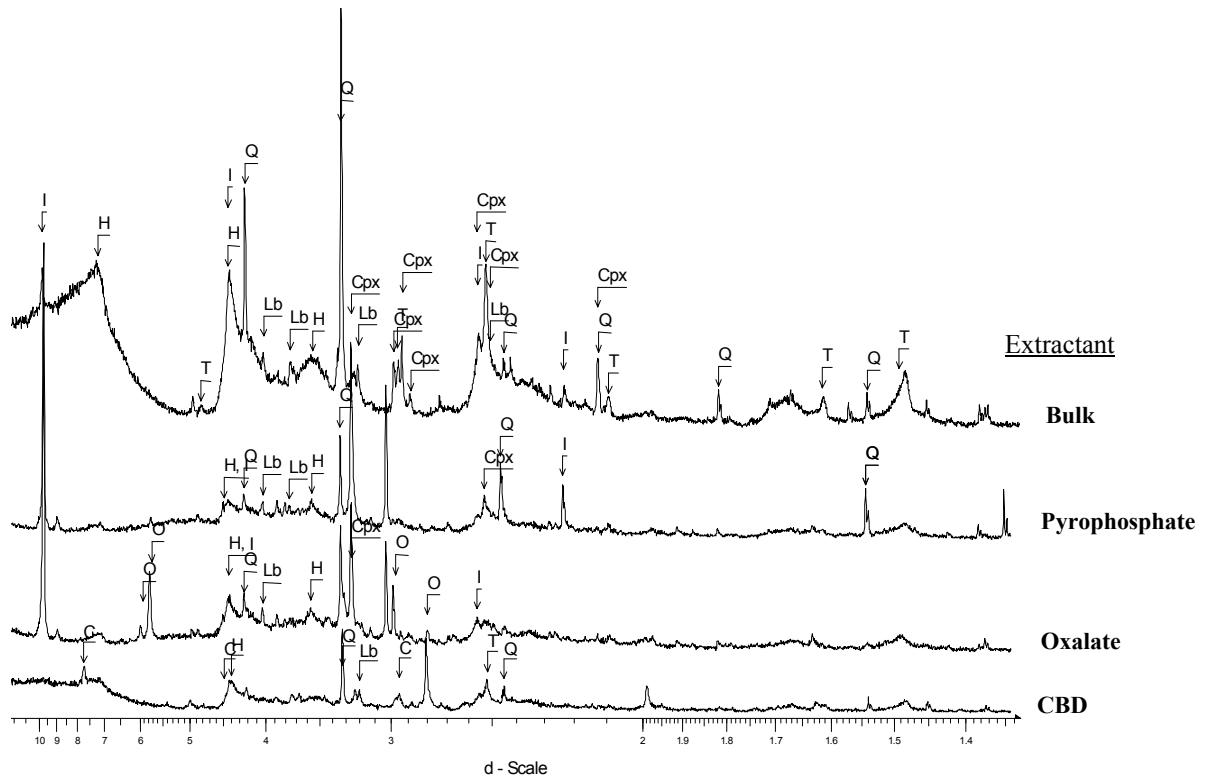


Figure IV. 1 : *Mauriac* - Diffractogrammes des rayons X  $\text{Cu}(\text{K}_{\alpha 1,2})$  de l'échantillon de sol et des différentes fractions résiduelles obtenue après extractions sélectives pour l'horizon C montrant : I : illite, T : titanomagnétites, H : halloysite, Cpx : augite, Lb : labrador, Go : goethite, Q : quartz, C : citrate, O : oxalate.

Des observations et des analyses chimiques ont été réalisées au MEB-EDS pour examiner l'action des différents extractants sur les constituants des sols. L'étude par diffractométrie des rayons X (Figure IV. 1) et au MEB/EDS (Figure IV. 2) des résidus d'extractions au pyrophosphate de sodium ne montre pas de disparition des spinelles et des silicates. Pour l'extraction à l'oxalate d'ammonium, des précipités ou des phases nouvellement formés sont discernables : elles contiennent principalement du fer, du calcium et du manganèse (Figure IV. 4). Ces phases n'existent pas avant extraction dans les horizons de sol. Pour les résidus d'extraction au CBD, la présence de nombreux spinelles de Fe-Ti est remarquée (Figure IV. 1). D'après l'étude au MEB, les petits spinelles de Fe-Ti restent semblent peu affectés dans l'ensemble par l'extraction au CBD (figure IV. 4). Remarquons qu'après une recherche minutieuse, nous avons trouvé un spinelle de Fe-Ti destabilisé où le fer a été en partie remobilisé.

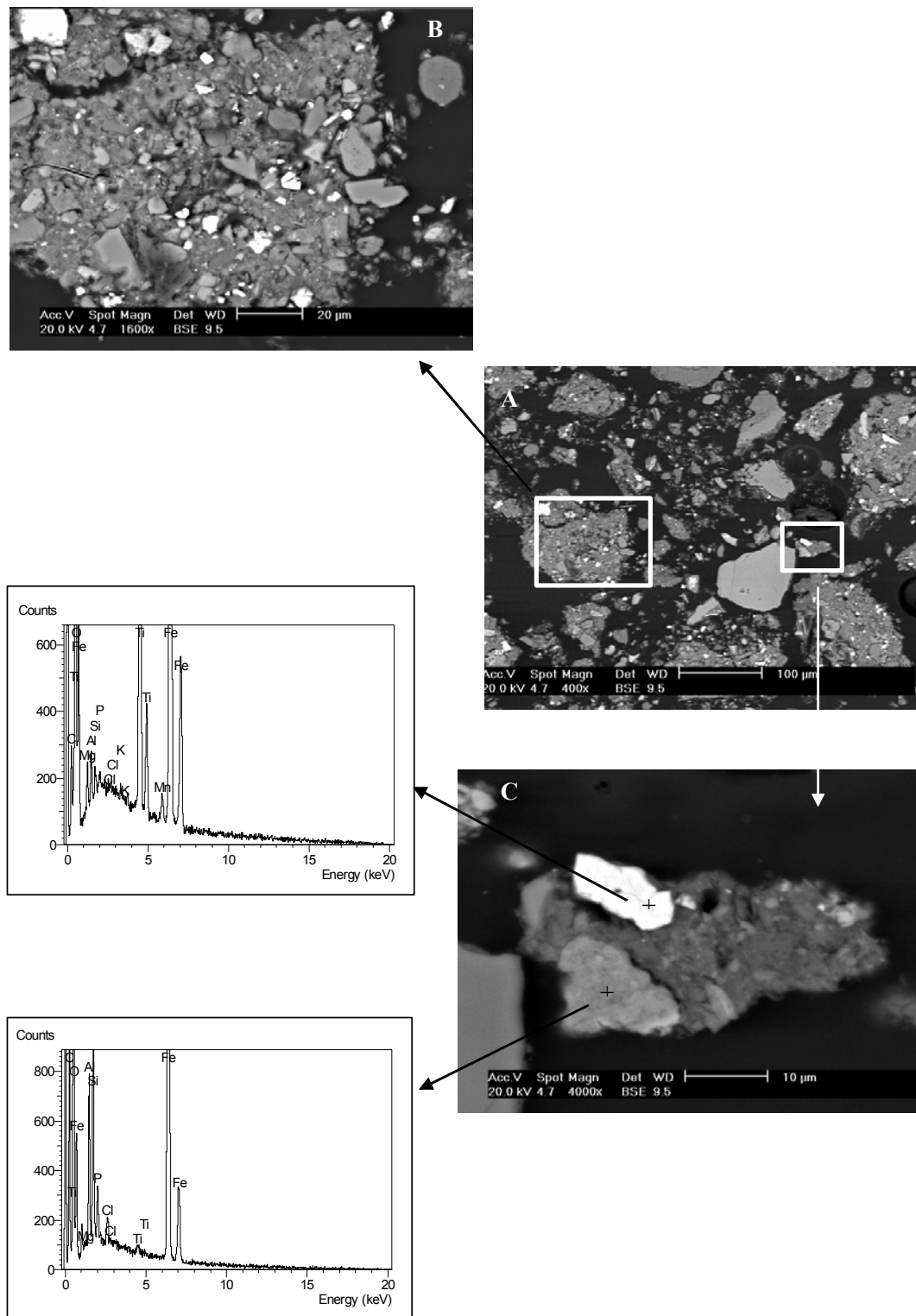


Figure IV. 2 : *Mauriac* - images MEB-BSE (A-B) et analyses EDS (C) correspondantes des fractions résiduelles solides obtenues après extraction sélective au pyrophosphate de sodium pour l'horizon A<sub>2</sub>.



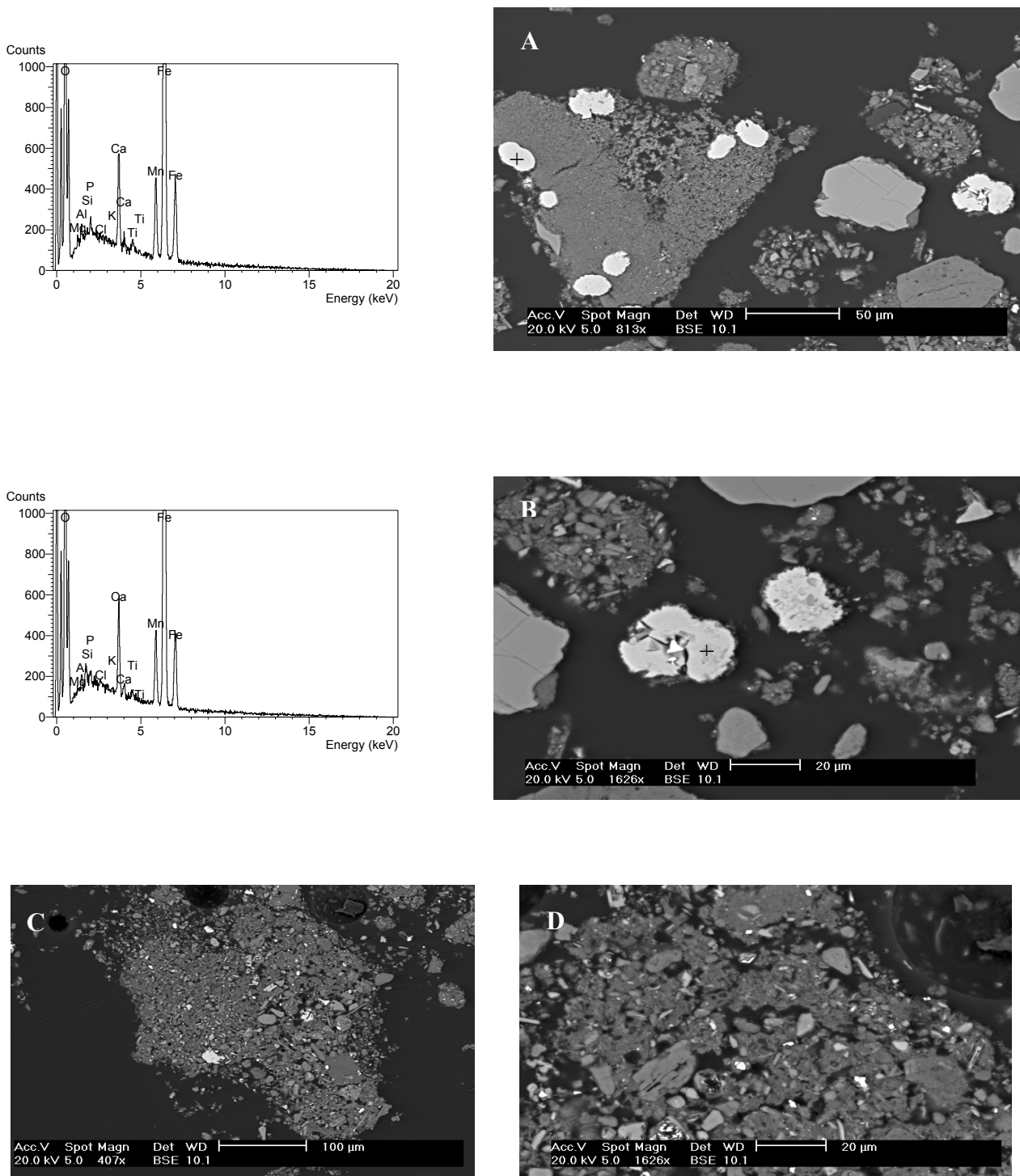


Figure IV. 3 : *Mauriac* - Analyses EDS et photographies MEB de la fraction résiduelle de l'extraction à l'oxalate d'ammonium acide pour l'horizon A<sub>2</sub>.

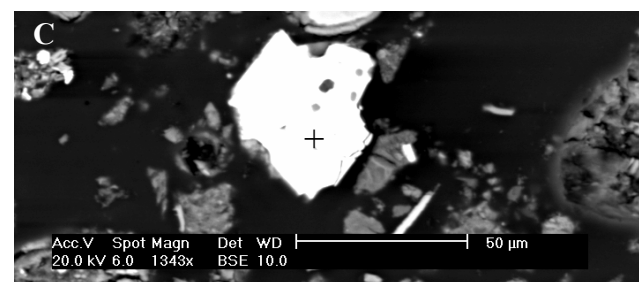
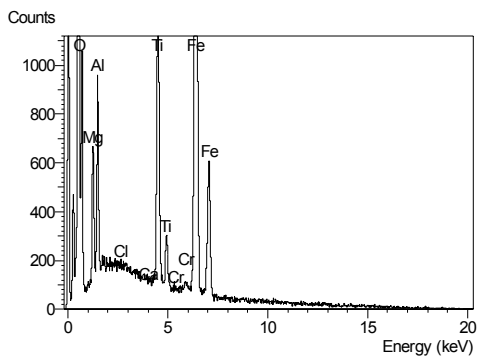
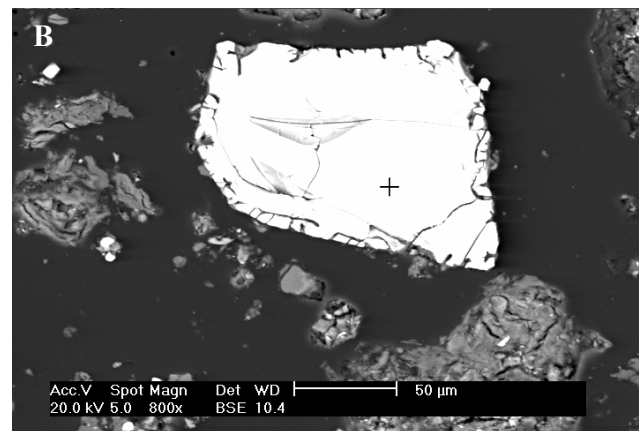
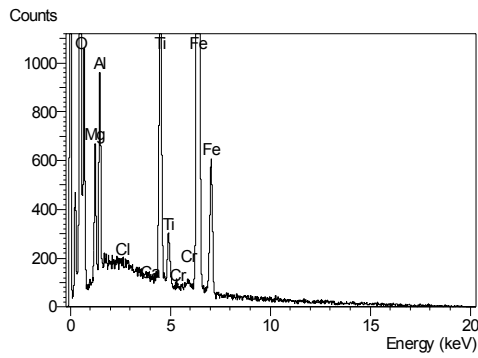
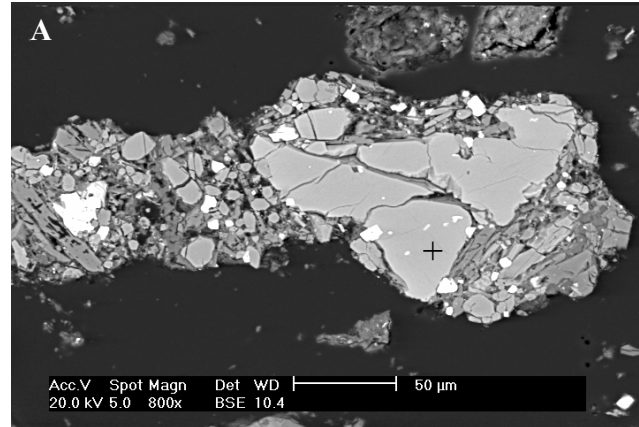
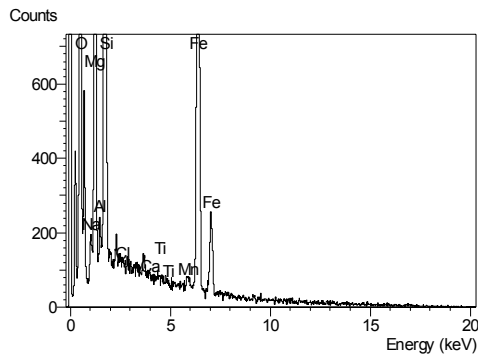


Figure IV. 4 : (A, B) *Poinsac* - Analyses EDS et photographies MEB des forstérites et des titanomagnétites des résidus de l'extraction au CBD pour l'horizon C ; (C) *Mauriac* - Analyse EDS et photographie MEB d'une titanomagnétite contenue dans le résidu d'extraction au CBD pour l'horizon A<sub>2</sub>.

## IV.3 Discussion

### IV.3.1 Choix et validation des solvants utilisés

L'étude de la fraction soluble a été effectuée sur trois sols représentatifs de l'ensemble des sols étudiés. Les quantités d'ETM extraites à l'eau dans les trois sols sont soit en dessous des limites de détection soit non significatives. Dans les sols naturels, il est d'autant plus difficile de doser des quantités très faibles (Berti and Jacob, 1996 ; Miller et al., 1986 ; Fujikawa *et al.*, 2000). Comme il n'existe pas de protocole normalisé, il est délicat de comparer nos valeurs avec celles de la littérature. Fujikawa *et al.*, (2000) utilisent des extractions à l'eau avec une durée de contact de trois semaines à 30°C tandis que Berti and Jacob, (1996) suivent le protocole de Miller et al., (1986) avec une période d'agitation de 16 heures à température ambiante. Nous avons choisi un temps de contact de 2 h avec un rapport sol : solvant de 1 : 10 afin de limiter les phénomènes de réadsorption et compte tenu des fortes teneurs en carbone de nos échantillons de sols.

Le choix du chlorure de cobalthexammine pour quantifier la fraction échangeable se justifie car les extractions se font au pH du sol et non à pH 7 comme d'autres types de solvants, tels que l'acétate d'ammonium, qui modifient le pH de la suspension de sol. Certains de nos sols sont acides à peu acides (Labarrière et Mauriac). Les conditions d'extraction au chlorure de cobalthexammine se rapprochent donc le plus des conditions de pH du terrain. Cet extractant a été déjà utilisé pour déterminer les cations ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) et la capacité d'échange cationique totale du sol (cf Chap III). Les fractions d'ETM extraites au chlorure de cobalthexammine ont été dosées par SAA-Four. Ainsi, des essais ont été effectués sur les trois sols jugés les plus représentatifs de la variété de sols étudiés. Ce qui nous a permis de tester si certains éléments étaient dosables et si leurs teneurs extraites étaient significatives.

Dans l'étude des sols naturels les extractions des fractions solubles à l'eau et échangeables sont parfois supprimées car les quantités extraites sont souvent inférieures aux limites de détections. Alors que ces fractions représentent les fractions des ETM qui interagissent rapidement avec la solution du sol et qui sont les plus facilement mobiles. Nous montrons qu'une quantité non négligeable de Zn a été extraite pour les trois sols.

Plusieurs réactifs sont couramment utilisés pour extraire la fraction «matières organiques» ou fraction oxydable : l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) (Tessier et al., 1979 ; Papp et al., 1991 ; Davidson et al., 1994 ; Bermond, 1990), la soude (NaOH) (Schnitzer, 1991) et le pyrophosphate de sodium (Chao et al., 1984 ; Donisa *et al.*, 2003 ; Latrille *et al.*, 2003). L'eau oxygénée n'extrait pas la totalité des MOs et attaque une partie des oxydes de Mn (Cornu et al., 2000). L'extraction par une solution NaOH 0.5 M conduit à des résultats assez semblables que ceux obtenus avec du pyrophosphate de sodium (Schnitzer, 1991).

Le pyrophosphate de sodium peut extraire, outre le fer des complexes organométalliques, une partie du fer des particules d'hydroxydes finement divisées d'où la nécessité de centrifuger l'extrait et de filtrer le liquide surnageant (Jeanroy et Guillet, 1981 ; Madeira et Jeanroy, 1984). Nous avons donc choisi de centrifuger les solutions d'extraction pendant 10 mn à 12000 tr/mn. Les surnageants ont été ensuite filtrés à 0,45  $\mu$ m. Kaiser et Zech (1996) avaient en effet montré que le pyrophosphate de sodium peut aussi solubiliser une partie des hydroxydes d'aluminium. Pour cet extractant, un problème s'est posé pour le cas de Labarrière, où les extraits au pyrophosphate de sodium ont été dosés en SAA-Four alors que les autres extraits des autres sols ont été faits en ICP – MS. Nous avons commencé à doser les extraits au pyrophosphate de sodium en SAA-four pour le site de Labarrière mais des difficultés sont apparues lors de l'atomisation de l'échantillon. En effet, le pyrophosphate de sodium entraîne des problèmes de dosage par des effets de matrice, nos essais en collaboration avec Annie Guérin du laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras, ont fourni des résultats reproductibles en ICP-MS. Faute de temps, nous n'avons pas pu refaire les extractions au pyrophosphate de sodium pour le profil de Labarrière. Il serait intéressant de recommencer ces extractions et de les doser en ICP-MS afin de comparer les résultats de Labarrière avec ceux obtenus dans les autres sols.

L'oxalate d'ammonium acide est utilisé pour extraire les composés amorphes (oxyhydroxydes, complexes organo-minéraux et allophane) (Mc Keague, 1966 ; Chao et Zhou., 1983 ; Parfitt et al., en 1988 ; Latrille *et al.*, 2003). Parfitt et al., en 1988, ont répertorié les cas où l'oxalate d'ammonium acide ne solubilisait pas entièrement le fer de la ferrihydrite ou des complexes organométalliques (Wada et al., 1976). En revanche, une partie du fer des goethites et des hématites mal cristallisées ou des magnétites peut être solubilisée (Jeanroy, 1983). Dans notre cas, nous avons observé qu'une partie des titanomagnétites a été solubilisée lors de l'extraction à l'oxalate d'ammonium acide. Benitez et Dubois (1999) et Elliot et Herzig (1999) indiquent que l'oxalate peut, parfois, former des précipités non solubles avec le

plomb, et dans une moindre mesure avec Zn. L'étude minéralogique des résidus d'extraction a montré d'une part que l'oxalate d'ammonium acide dissout une partie des titanomagnétites, et d'autre part la formation de nouvelles phases composées essentiellement de Fe, Mn et Ca.

Le CBD est initialement utilisé pour caractériser la partie du fer libre c'est-à-dire la fraction mobilisable durant la pédogenèse (Mehra et Jackson, 1960). Ce réactif peut présenter dans certains cas des teneurs initiales en Zn élevées (Förstner, 1982 ; Chao, 1984 ; Hall *et al.*, 1996). Mais les teneurs en Zn dosées dans les blancs ne dépassent pas 2 µg/l, ce qui n'interfère donc pas sur nos échantillons. L'étude minéralogique a souligné la stabilité des titanomagnétites à l'extraction au CBD alors que le CBD est censé dissoudre les oxydes amorphes et cristallins de fer. C'est la raison pour laquelle nous avons fait les extractions au CBD sur les trois premiers sols échantillonnés. Dans notre cas, la forte proportion de titanomagnétites pourrait expliquer pourquoi ces minéraux ne sont pas entièrement dissous.

#### IV.3.2 Evaluation de la mobilité des ETM par extractions sélectives

Du fait des recoupements des solvants nous préférons raisonner à partir des teneurs totales extraites pour chacun des solvants pour évaluer la mobilité potentielle de chaque ETM dans les sols. Dans le paragraphe IV. 1, nous avons distingué une fraction des ETM mobile à court terme (i.e. soluble et échangeable) et une fraction dite « mobilisable à plus long terme » (i.e. ETM associés aux matières organiques et oxydes-hydroxydes solubles (Sahuquillo *et al.*, 2003). L'extraction au pyrophosphate de sodium a permis de quantifier la proportion d'ETM liée à la fraction dite « matières organiques » permettant de compléter les résultats du chapitre II.

Pour les sols de Labarrière, Mauriac et Poinsac, les fractions de Cr extraites d'une part par l'eau et d'autre part par le chlorure de cobalthexammine sont inférieures à la limite de détection ou extrêmement faibles et non significatives. Les fractions extraites par le pyrophosphate de sodium et l'oxalate d'ammonium ne dépassent pas 10 % des teneurs totales en Cr. Ce qui implique que Cr est peu lié aux matières organiques des sols et aux composés amorphes. Nous avons déterminé dans le chapitre II que le Cr était contenu dans les spinelles chromifères et les silicates. En complément, les fractions extraites par le CBD représentent moins de un quart des teneurs totales en chrome pour chaque sol. Or l'étude des résidus a montré que les titanomagnétites sont peu destabilisées par le CBD. Adamo *et al.*, (2003) ont

déjà montré dans un andosol que les teneurs en Cr sous forme échangeable (extraction à l'acide acétique) et biodisponible (extraction DTPA) sont inférieures au seuil de détection. Semlali et al., (2000), a effectué une altération expérimentale de scories basaltiques simulant 820 ans de pluviométrie à l'aide d'extracteurs à eau. Les minéraux porteurs du Cr sont les mêmes dans les scories et dans nos basaltes. Les teneurs en Cr dans la solution d'extraction ont toujours été inférieures aux limites de détection ( $< 2\mu\text{g/l}$ ). Dans les différents sols, le Cr est peu soluble et échangeable et moins de un quart du Cr total est mobilisable par les différentes extractions.

De même, Ni est peu soluble et peu échangeable montrant ainsi une faible mobilité potentielle de cet élément, moins de un quart du Ni est potentiellement mobilisable à long terme. Dans les six sols, le nickel est peu associé aux MOs ( $< 3\%$  du Ni présent dans le sol). Nous constatons de façon qualitative que les fractions extraites à l'oxalate d'ammonium acide sont supérieures à celles du pyrophosphate de sodium ce qui met en évidence la présence d'association de Ni avec les composés amorphes. Antérieurement, la faible mobilité potentielle du Ni a été soulignée au niveau du sol (Semlali, 2000) et pour les plantes (Adamo et al., 2003).

Dans tous les profils, Cu est peu soluble et peu échangeable montrant ainsi une faible mobilité potentielle de cet élément. La fraction de Cu extraite au pyrophosphate de sodium est supérieure à celles des autres ETM. Cependant les proportions des fractions extraites au pyrophosphate varient selon le type de sol et dépendent des concentrations totales en matières organiques des sols. Dans les andosols, la fraction de Cu extraite avec le pyrophosphate de sodium souligne l'importance de la stabilité des complexes Cu-matières organiques (Ma et Rao, 1997 ; Donisa et al., 2000) et la fraction extraite à l'oxalate d'ammonium acide soulignent les associations du Cu avec les composés amorphes (Latrille et al., 2003).

Nous avons pu constater que seul Zn peut être extrait par la solution de chlorure de cobalthexamine par rapport aux autres ETM. Rahman et al., (1996) ont aussi constaté que Zn serait plus échangeable que les autres ETM. Des réserves sont émises sur ces résultats car les extraits au chlorure de cobalthexamine ont été dosés en spectrométrie d'absorption atomique-four. Les valeurs se situaient au dessus de la gamme étalon ( $0.5 - 2\mu\text{g/l}$ ) nous avons donc dû diluer nos échantillons par 500 ce qui a pu entraîner des erreurs analytiques même si les résultats sont reproductibles. Nous avons alors essayé de doser nos échantillons en spectrométrie adsorption atomique flamme mais les teneurs extraites étaient en dessous de la

limite de détection. Les extractions sélectives mettent en évidence les associations du Zn avec la fraction dite « matières organiques » et les composés amorphes. Ce résultat a déjà été remarqué par Latrille et al., (2003). Cependant, moins d'un tiers du Zn total présent dans l'échantillon a pu être extrait dans les six profils étudiés.

L'ensemble des résultats obtenus pour Cu et Zn suggèrent que, bien que tout deux associés à des constituants organiques, Cu est moins mobile que Zn et donc moins disponible.

Le Pb est peu ou pas mobile dans les sols. Les teneurs des extraits au cobalthexamine et à l'eau sont inférieures à la limite de détection dans tous les sols. Le plomb est peu extrait par le pyrophosphate de sodium indiquant une faible association du Pb avec la fraction des « matières organiques » comparativement au Cu et dans une moindre mesure au Zn. Le plomb présente un comportement à part par rapport aux autres ETM. Il est majoritairement associé aux fractions extraites par l'oxalate d'ammonium acide et au CBD. A Poinsac et à Mauriac, le pourcentage extrait total du Pb ne dépasse pas 50 % du Pb total présent dans l'échantillon. Alors qu'à Labarrière, à Pierrefort et au Chirouzes, le Pb est même totalement extrait de certains horizons à l'oxalate d'ammonium acide. Il semblerait donc que le plomb soit associé à des phases amorphes et cristallines. Les différences entre les profils et au sein d'un même profil peuvent s'expliquer par la présence de plomb d'origine exogène. En effet, les bilans géochimiques ont souligné des gains en plomb dans les horizons de sols. Semlali (2000), dans l'étude d'un jeune andosol allophanique, a montré que le Pb exogène peut être incorporé dans les horizons les plus profonds et préférentiellement dans les fractions les plus fines, à savoir celles associées aux matières organiques ou aux aluminosilicates faiblement ordonnés.

#### IV.4 Evaluation de la biodisponibilité des ETM

Nous venons d'étudier la mobilité potentielle des ETM dans les profils au moyen des bilans géochimiques et des extractions sélectives. Nous présentons ici les résultats des mesures des teneurs dans les plantes dans l'objet d'aborder la question de la biodisponibilité effective des ETM pour les plantes. Dans le but de comparer l'estimation de la mobilité potentielle des ETM au moyen d'extractions sélectives avec la biodisponibilité effective des ETM dans les plantes, des prélèvements de plantes et de racines ont été réalisés in situ par Agnès Piquet de l'ENITA de Clermont-Ferrand (Collaboration en cours dans le cadre du programme de recherche DIREN-Agence de l'eau « Répartition, spéciation et biodisponibilité

des métaux dans les sols d'Auvergne pour définir une stratégie d'épandage des boues de stations d'épuration»). Les résultats présentés sont préliminaires à un article de Néel, Soubrand et Piquet en cours de rédaction : « Evaluation de la biodisponibilité in situ du Cr, Ni, Cu et Zn dans un andosol pâturé par comparaison de méthodes directes et indirectes de spéciation solide, d'extractions et de bilans géochimiques ».

Le site de Mauriac a été choisi parce que l'on est sûr, que le sol est bien développé sur la roche. De plus il s'agit du sol le moins développé d'un point de vue pédogénétique, ce qui permet de simplifier le système au maximum.

Les plantes ont été prélevées au stade de maturité du foin au niveau de trois cercles de prélèvement de 15 m de diamètre situés à proximité de notre fosse pédologique. Le broyage des plantes et la mesure de leur teneur totale en ETM ont été effectués par l'UPRAVE - Bordeaux. Les teneurs en ETM dans les horizons de sol, de roche et dans les plantes sont données dans le tableau IV. 8.

Tableau IV. 8 : Concentrations moyennes en ETM dans les parties aériennes et racinaires des plantes (communication personnelle d'Agnès Piquet) et dans le profil de sol.

	<b>Cr</b> ppm	<b>Ni</b> ppm	<b>Zn</b> ppm	<b>Cu</b> ppm	<b>Pb</b> ppm
<b>Parties aériennes</b>	2,97	1,79	30,1	5,58	0,75
<b>Racines</b>	111	89,8	109	32,6	14,5
<b>A<sub>0</sub></b>	293	168	143	52	22
<b>A<sub>1</sub></b>	336	213	151	58	70
<b>A<sub>2</sub></b>	376	213	151	68	18
<b>R</b>	371	214	118	49	4

A partir de ces données, les stocks d'ETM dans les horizons de sol (S<sub>s</sub>) ont été calculés dans la partie III avec le titane comme invariant utilisé pour définir l'épaisseur nécessaire de roche à la formation du sol. Le calcul des stocks iso-surfacique des ETM dans les plantes (S<sub>PLT</sub>) est proportionnel aux teneurs d'ETM mesurées dans la plante (T<sub>PLT</sub>) et au rendement de matière sèche des plantes (R) selon l'équation suivante (1) :



$$S_{\text{PLT}} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] = T_{\text{PLT}} [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{MS}] \times R [\text{kg MS} \cdot \text{m}^{-2}] / 10^3 \quad (1)$$

La comparaison des stocks obtenus dans les plantes et dans l'horizon superficiel de sol donne une estimation de la biodisponibilité des ETM étudiés (Tableau IV. 9).

Tableau IV. 9 : Stocks iso-surfacique des ETM dans les plantes et le profil de sol.

	<b>Cr</b> <b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>Ni</b> <b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>Zn</b> <b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>Cu</b> <b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>Pb</b> <b>g/m<sup>2</sup></b>
<b>Parties aériennes</b>	0,0014	0,0008	0,0137	0,0025	0,0003
<b>Racines</b>	0,1077	0,0871	0,1057	0,0316	0,0141
<b>Stock total dans la plante</b>	<b>0,1090</b>	<b>0,0879</b>	<b>0,1194</b>	<b>0,0342</b>	<b>0,0144</b>
<b>A<sub>0</sub></b>	9,25	5,32	4,52	1,66	0,69
<b>A<sub>1</sub></b>	10,60	5,86	4,71	1,84	2,20
<b>A<sub>2</sub></b>	53,51	30,33	21,47	9,67	2,58
<b>R</b>	82,5	47,64	26,25	10,86	0,91
<b>S<sub>PLT</sub>/S<sub>SA0</sub> (%)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>

Les plantes ne renferment qu'une proportion minimale (< 3%) de la quantité d'ETM présente dans les 8 premiers centimètres de profondeur du sol. Les racines concentrent plus de 88 à 99 % de la quantité totale des ETM mesurée dans les plantes. De façon générale et sans avoir distingué les espèces impliquées dans la prairie, les ETM se localisent principalement dans la partie racinaire ceci a été déjà souligné par Juste, 1995 et Chaignon, 2001. La plus grande partie des ETM présents dans les racines n'est pas transférée vers les parties aériennes. Ceci a déjà été montré par Mitchel *et al.*, (1978) et Lexmond (1980) où les sites d'accumulations de Cu se trouvent dans les racines et plus particulièrement dans l'espace pariétal intercellulaire de cellules racinaires. Reuter et Robinson, (1997) indiquent que dans le cas d'une croissance maximale, les concentrations en Cu dans les plantes atteignent des valeurs comprises entre 5 et 20 voire 30 mg/kg de matière sèche (MS) dans les parties aériennes. Or dans ces conditions les plantes peuvent accumuler dans leurs racines jusqu'à 500 mg Cu/kg.

Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature car l'absorption des ETM dépend de la nature de l'ETM, de l'espèce végétale et de l'organe échantillonné (Juste et al., 1995). Si nous regardons seulement les teneurs en ETM dans les parties aériennes,

McGrath (1995) indique que pour des plantes poussant sur des sols naturels, les concentrations dans les plantes sont en général comprises entre 0,1 et 5 mg/kg. Pour Zn, Kabata – Pendias (1992) indique une valeur moyenne de 30 mg/kg MS dans les feuilles de graminées avec un seuil de toxicité à partir de 100 mg/kg MS. Juste et al., (1995) mentionnent une faible teneur du Cr dans les plantes croissant sur des sols naturels.

Le calcul des stocks, et les extractions sélectives, mettent en évidence que bien que les quantités d'ETM solubles et échangeables ne représentent qu'une proportion négligeable des quantités potentiellement mobiles, elles suffisent à expliquer la quantité d'ETM effectivement retrouvée dans les plantes.

Si les valeurs absolues doivent donc être considérées avec réserve, le protocole utilisé permet néanmoins de comparer les valeurs obtenues entre les différents ETM. Pour les racines ou pour les parties aériennes, Zn est préférentiellement absorbé devant Cr, Ni, Cu et Pb étant de loin le moins retrouvé dans les plantes. Un classement similaire de l'absorption des ETM par les plantes a été trouvé dans des pois nains et des laitues cultivés en Italie (Adamo *et al.*, 2003) sur deux sols.

Bien que les teneurs en ETM dans le sol de Mauriac soient naturellement importantes, les teneurs mesurées dans les parties aériennes restent dans une gamme de concentration naturelle.

Néanmoins, ces résultats ne représentent qu'une date de coupe et il faudrait tester si les teneurs en ETM des plantes restent constantes ou varient dans le temps (variations temporelles saisonnières). Cette approche in-situ reflète les fonctionnement complexes des systèmes sol-plante dans un contexte pédoclimatique donné.

## IV.5 Conclusion

La mobilité potentielle et la biodisponibilité des ETM a été évaluée avec deux approches différentes : (i) au moyen de différentes extractions chimiques et (ii) en analysant les teneurs en ETM dans les parties racinaires et aériennes dans les plantes. Nous avons associé l'estimation de la biodisponibilité par des extractions sélectives ou séquentielles avec une approche directe de mesure de la phytodisponibilité exprimée en terme de bilan d'éléments à l'échelle du profil (de la roche parentale aux plantes). L'étude des résidus solides des extractions a montré les limites de la sélectivité des différents solvants. L'utilisation seule des extractions chimiques pour déterminer la mobilité potentielle et la biodisponibilité des ETM est insuffisante. Les résultats des extractions chimiques nécessitent les approches minéralogique et géochimique pour être interprétés.

Cette étude a étayé l'analyse précédente effectuée à l'échelle du profil, en montrant la faible mobilité des ETM dans les six sols développés sur basaltes en climat tempéré. En effet, les extractions sélectives révèlent que les fractions échangeables et solubles sont insignifiantes dans les sols étudiés. Elles complètent l'étude minéralogique (cf. le chapitre III) en quantifiant la contribution de la matrice organo - minérale dans la spéciation solide des ETM. En effet, les fractions extraites au pyrophosphate de sodium nous ont permis d'estimer la proportion des ETM liés à la fraction globale des matières organiques. Cette étude a montré que le Cr et le Ni sont faiblement associés à la matrice organo - minérale, alors que le Cu et dans une moindre mesure du Zn sont associés avec les matières organiques des sols (MOs). Ces résultats confirment le rôle des MOs dans la distribution de Cu et Zn. Les études minéralogiques précédentes n'ont pu étudier la spéciation solide du Pb du fait des très faibles concentrations globales des échantillons et aussi des faibles teneurs des phases primaires et secondaires. Les extractions sélectives ont mis en évidence la faible association du plomb avec la fraction des MOs. Le Pb est lié de manière prépondérante aux composés amorphes et cristallins. Mais ces extractions ne nous permettent pas de connaître la nature des phases porteuses du Pb.

Les extractions chimiques ont montré que la fraction facilement mobilisable (fractions soluble dans l'eau et échangeable) à court terme d'ETM est insignifiante. La biodisponibilité effective n'a été étudiée que pour le site de Mauriac. Cette étude a montré la très faible absorption (< 3%) par les plantes, des stocks en ETM de l'horizon de surface. En distinguant

les parties aériennes des parties racinaires des plantes, les ETM absorbés par la plante s'accumulent dans les racines.

## V. Conclusions générales

Les basaltes et les basanites étudiés contiennent naturellement des teneurs importantes (quelques centaines de ppm) en éléments traces métalliques (ETM). Dans ce contexte, les sols qui se développent sur ce type de substrat présentent également des teneurs importantes en ETM. Cette étude visait à comprendre la localisation, la distribution et la mobilité des ETM (Cr, Ni, Zn, Cu et Pb) dans six sols développés sur roches basaltiques en climat tempéré océanique montagnard.

Les roches basaltiques étudiées sont massives, d'âge mio - pliocène, pauvres en verre et soumises à des conditions microclimatiques différentes. L'étude des six sites a permis de préciser le comportement des ETM lors de l'altération et de la pédogenèse (passage de la roche au sol). La démarche suivie est multi – échelle (du profil, à l'horizon et à l'échelle du constituant) et multi – techniques : 1) la localisation des ETM dans les phases constitutives des roches et des sols, 2) l'analyse de la distribution des ETM dans les profils de sols et 3) l'étude de la mobilité des ETM par les extractions chimiques sélectives.

1) Les minéraux primaires et authigéniques ont été caractérisés par différentes méthodes alliant des techniques d'analyses plus globales (microscopie optique, DRX, IR, ATD / ATG) à des méthodes de caractérisation fine (EMPA, MEB / EDS, micro - PIXE, micro - DRX, micro - IR). Les méthodes classiques de caractérisation suffissent pour les phases primaires. Pour les phases authigéniques, il est nécessaire pour parfaire la démarche, de rechercher d'autres méthodes plus précises. L'analyse des constituants a mise en évidence une séquence d'altération classique et commune à l'ensemble des sites, ainsi que la localisation des ETM dans les phases constitutives des roches et des sols.

2) La comparaison des six sols a mis en évidence l'influence des conditions micro - climatiques sur la pédogenèse : les sols comprennent des andosols et des cambisols andiques eutriques. L'établissement de bilans géochimiques à l'échelle des profils de sol a permis d'une part de quantifier la distribution des ETM entre la roche et les sols et d'autre part de déterminer les facteurs influençant la distribution des ETM.

3) Les extractions chimiques sélectives ont complété l'étude de la mobilité potentielle des ETM par la quantification des fractions facilement mobiles et des fractions potentiellement mobilisables. La biodisponibilité des ETM a été partiellement appréciée par

l'analyse des teneurs en ETM dans les plantes en distinguant les parties racinaires des parties aériennes. Les stocks isosurfaciques des ETM dans les plantes ont été calculés afin de quantifier la proportion d'ETM absorbée par la plante en comparant les stocks d'ETM contenus dans les plantes avec les stocks d'ETM de l'horizon de sol.

Au cours de cette étude, des problèmes méthodologiques ont été soulevés pour chacune des trois approches utilisées.

1) Si les méthodes de caractérisations ont permis d'identifier les phases primaires, elles se sont avérées limitées pour l'identification des phases authigéniques plus diffuses et moins bien cristallisées. Les produits d'altération sont des mélanges de produits mal cristallisés ou amorphes difficilement identifiables par les méthodes d'analyses utilisées ici (DRX, micro - DRX, micro - Raman). Différents problèmes ont été rencontrés : taille des cristaux inférieure à la taille des spots, teneurs en ETM inférieures aux limites de détections. Ainsi, la localisation du Pb dans les phases primaires et authigéniques n'a pas été possible car les concentrations dans ces phases étaient toujours inférieures aux limites de détections de la microsonde électronique (~ 30 - 40 ppm). 2) L'étude de la distribution du Pb à l'échelle du profil a montré qu'une partie du Pb a une origine exogène (atmosphérique) et était donc hors du cadre de cette étude. Les calculs des bilans géochimiques dépendent des choix de l'élément chimique de référence et de l'horizon de référence. Ce travail a montré l'influence des discontinuités des profils dans la distribution des ETM. 3) L'étude des résidus solides a permis de tester la sélectivité des solvants employés et a montré l'importance des approches minéralogique et pédologique pour interpréter les résultats des extractions sélectives.

Les résultats obtenus par les trois approches sont concordants et complémentaires. L'étude minéralogique a permis de localiser les ETM dans les minéraux primaires et secondaires. L'étude des séquences d'altération a montré que le comportement des ETM lors de l'altération supergène des roches basaltiques dépend de l'hydrolyse des minéraux ferromagnésiens et de la relative résistance des spinelles. L'étude pédologique permet en outre d'effectuer un diagnostic global des facteurs expliquant la distribution des ETM dans les sols. L'évolution de Al peut être considérée comme un indicateur du fonctionnement pédologique permettant la distinction entre les andosols et les cambisols andiques. Ce travail met en évidence la faible incorporation des ETM dans les plantes et l'accumulation de ces ETM dans les parties racinaires. La faible mobilité des ETM est confirmée par les extractions sélectives.

En outre, couplées entre elles, les approches minéralogique, pédologique et chimique ont permis une avancée dans la compréhension de la spéciation solide des ETM dans ces sols.

La distribution du Cr est contrôlée à la fois par des facteurs minéralogiques et pédologiques. Les calculs montrent que dans la roche, 80 à 90 % du Cr est contenu dans les spinelles chromifères et les titanomagnétites, le reste étant dans les augites. Dans le sol, Cr reste piégé dans les spinelles peu affectés par l'altération supergène et la pédogenèse, et seulement 10 à 20 % du Cr initialement contenu dans la roche est redistribué dans les phases authigéniques. Par les calculs géochimiques à l'échelle du profil, la distribution du Cr est apparue dans les sols dépendante aussi de facteurs pédologiques. Dans les andosols, Cr tend à être lessivé alors qu'il tend à être stable dans les cambisols. Les extractions sélectives ont souligné la faible mobilité potentielle du Cr dans le sol. De plus, moins de 1 % du stock total en Cr contenu dans l'horizon de surface se retrouve dans les plantes. Le chrome absorbé par la plante se retrouve dans les racines et très peu dans les parties aériennes. Dans les conditions actuelles, les résultats indiquent la faible mobilité du Cr au cours de l'altération supergène et de la pédogenèse.

Dans les profils de sol, la distribution du Ni est influencée par des facteurs minéralogique et pédologique. Dans la roche, 60 % du Ni total a été localisé dans les spinelles, et 40 % du Ni total dans les forstérites. Comme pour Cr, Ni contenu dans les spinelles reste associé à ces minéraux durant l'altération supergène. La mobilisation du Ni de la roche vers le sol est influencée par la proportion de forstérites dans la roche et par l'intensité de leur altération deutérique (iddingsite) et par leur degré d'hydrolyse de ces minéraux primaires et secondaires durant l'altération supergène. La distribution du Ni dans les sols dépend aussi de facteurs pédologiques. Le nickel tend à être lessivé dans les andosols alors qu'il tend à être stable dans les cambisols. Les extractions sélectives ont montré la faible mobilité potentielle du Ni dans les sols. La plante absorbe 2 % du stock total en Ni de l'horizon de surface et le nickel absorbé est essentiellement bloqué dans les racines. Aussi, de même que pour Cr, les résultats indiquent la faible mobilité du Ni au cours de l'altération supergène et de la pédogenèse.

Dans la roche, les phases porteuses du Zn sont les spinelles (80 à 90 % du Zn total) et les minéraux ferromagnésiens (augites et forstérites). Lors de l'altération supergène, Zn libéré par l'hydrolyse des ferromagnésiens est redistribué vers la matrice organo – minérale et les

différentes phases authigéniques. Les teneurs en Zn dans les phases authigéniques peuvent être jusqu'à 1,5 fois supérieures aux concentrations des ferromagnésiens de la roche. Dans les andosols, le zinc tend à s'accumuler dans les profils tandis qu'il tend à être stable dans les cambisols. Nous avons donc confirmé l'influence des composés organiques sur la distribution du zinc dans les sols andiques. Les extractions sélectives ont montré l'association du Zn et des composés organiques. De plus, l'influence de la matière organique du sol sur la distribution du Zn a été mise en évidence. La fraction absorbée par la plante représente moins de 3 % du stock total en Zn de l'horizon de surface. De plus, Zn reste dans les racines et ne migrent pas vers les parties aériennes. Dans les conditions actuelles, la mobilité de Zn est faible mais de tous les ETM étudiés, Zn est l'ETM le plus absorbé par les plantes.

Dans la roche, Cu a une répartition diffuse sur l'ensemble des minéraux. Les teneurs en Cu dans les phases authigéniques sont 2 à 5 fois supérieures à celle des minéraux primaires. La pédogenèse influence la distribution du Cu dans les sols. Dans les andosols, Cu tend à s'accumuler par rapport à la roche alors qu'il tend à être stable dans les cambisols. Les extractions sélectives ont souligné la prépondérance des associations du Cu et des composés organiques. De plus, cette étude a précisé le rôle des complexes organo - minéraux sur la distribution du Cu dans les sols. Dans les conditions actuelles, la mobilité et la biodisponibilité de Cu sont faibles.

Les teneurs en Pb dans la roche et les horizons de sol sont faibles. L'étude de la distribution du Pb à l'échelle du profil a montré qu'une partie du Pb a une origine exogène (atmosphérique) dans tous les profils étudiés. Bien que Pb s'accumule dans les horizons de surface plus organiques, les extractions sélectives ont mis en avant que Pb est peu associé aux composés organiques. L'étude de la teneur du Pb dans les plantes a montré que les plantes absorbent peu de Pb, et celui ci reste dans les racines.

Ce travail met en évidence par ailleurs que dans les conditions actuelles du milieu, les ETM d'origine lithogénique sont peu mobiles dans les sols développés sur basaltes. Cependant, si certaines conditions du milieu viennent à changer telles que l'usage du sol, le climat, le pH ... cela entraînera des changements de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM.

Par exemple, dans les conditions micro-climatiques tempérées montagnardes actuelles, nous avons montré que les spinelles chromifères et les titanomagnétites sont stables et qu'ils



piègent des quantités importantes de Cr, Ni et Zn. Alors que sous climat tropical, Ildefonse (1987) et de Oliveira *et al.* (2002) ont montré que les titanomagnétites sont déstabilisées en titanomaghémite puis en un assemblage d'hématite et d'anatase. Dans ces conditions climatiques, les ETM contenus initialement dans les titanomagnétites et les spinelles seront soit conservés dans les produits d'altération, soit relargués hors du profil de sol. Ces modifications de spéciations minéralogiques des ETM augmenteraient leur mobilité et / ou leur biodisponibilité. Un changement important de climat pourrait, de la même façon, destabiliser les phases secondaires plus ou moins cristallisées qui sont actuellement porteuses des ETM dans les sols étudiés.

Un changement possible de l'usage du sol concerne le retournement des prairies permanentes pour une mise en culture. Dans les premières années, le retournement des prairies entraîne une minéralisation intense des matières organiques des horizons de surface (Boiffin et Fleury, 1974). Ceci peut poser des problèmes environnementaux à court et moyen termes tels que la libération de carbone, d'éléments nutritifs (azote, phosphore et potassium) par volatilisation, lessivage ou ruissellement. De la même manière pour le Cu, le Zn et dans une moindre mesure le Ni, ce type de changement pourrait modifier la spéciation des ces éléments dans le sol.

Plusieurs aspects, non exploités dans ce travail, permettraient de préciser le risque environnemental posé par ces ETM d'origine lithogénique.

Un prolongement de cette étude, serait d'améliorer et de continuer à définir la spéciation des ETM dans les phases authigéniques d'autant plus qu'elles semblent porter les ETM de façon diffuse en utilisant une série de méthodes restant à explorer telle que par exemple, le micro - XANES.

Dans l'environnement, le chrome présente deux principaux degrés d'oxydation ( $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$ ). Le  $\text{Cr}^{3+}$  est un oligo - élément tandis que le  $\text{Cr}^{6+}$  est considéré comme un élément cancérigène. Dans les sols, les spinelles initialement présents dans la mésostase plagioclasique se retrouvent souvent noyés au sein de la matrice organo - minérale, les spinelles se retrouvent en contact avec des produits d'altération et la matrice organo-minérale. Il serait alors intéressant d'étudier l'évolution de l'état d'oxydation du chrome au cours de l'altération, et à plus long terme des spinelles pour prédire la qualité des eaux et des sols dans ces contextes. Une autre perspective serait d'étudier l'influence des racines des végétaux et

plus particulièrement des exsudats racinaires acides sur la réactivité des phases porteuses des ETM, qu'elles soient primaires (titanomagnétites et spinelles) ou authigéniques (matrice organo - minérale, oxy - hydroxyde de fer).

L'interface forstérite – iddingsite, peu regardée dans la littérature, permettrait de parfaire nos connaissances sur l'altération des forstérites et par la suite, sur le devenir de Ni. Welch et *al.*, (2002) ont étudié l'altération des fayalites qui contiennent de faibles concentrations en Mg. Etant donné la petite taille des cristaux de forstérite, une étude par Microscopie Electronique en Transmission permettra de préciser les mécanismes de l'altération des forstérites à l'échelle nanoscopique afin de savoir s'il y a un changement de spéciation du Ni dans la frange d'altération des forstérites. La comparaison de l'iddingsite des roches et celle retrouvée dans les horizons A des sols permettrait d'identifier le rôle des processus deutériques sur le devenir du Ni.

En dépit des améliorations restant à apporter, ce travail montre que pour tous les ETM étudiés, la recherche d'indicateurs qui permettraient de prédire la présence des ETM dans les sols, doit à la fois utiliser des critères pétrographique (abondance des phases porteuses d'ETM dans la roche) et des critères pédologiques (devenir des matières organiques dans les sols, degré de lessivage du sol).

---

## Références

AFNOR NFX31-120, 1992. Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer – Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA.

AFNOR NFX31-121, 1993. Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer – Extraction en présence de DTPA.

Adamo, P., Denaix, L., Terribile, F., Zampella, M. 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (Southern Italy). *Geoderma*. 117 (3-4), 347-366.

AFES, 1995. *Référentiel Pédologique*, INRA éd., Paris, 332 p.

Aiuppa, A., Allard, P., D'Allessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M., Valenza, M. 2000. Mobility and flux of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64 (11), 1827 - 1841.

Aran, D., Gury, M., Zida, M., Jeanroy, E., Herbillion, A. J. 1998. Influence of Parent material and climate on andic properties of soils in a temperate montane region (Vosges, France). *European Journal of Soil Science*, 49, 269-281.

Aran, D., Gury, M., Jeanroy, E. 2001. Organo-metallic complexes in an Andosol: a comparative study with a Caaambisol and Podzol. *Geoderma*. 99, 65-79.

Baize, D. 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). *Références et stratégies d'interprétation*. INRA Ed., Paris, 410 pp.

Benedetti, M. F., Dia, A., Riotte, J., Chabaux, F., Gerard, M., Boulegue, J., Fritz, B., Chauvel, C., Bulourde, M., Deruelle, B., Ildefonse, P. 2003. Chemical weathering of basaltic lava flows undergoing extreme climatic conditions : the water geochemistry record. *Chemical Geology*, 1 - 17.

Benitez, L. N., Dunois, J. P. 1999. Evaluation of ammonium oxalate for extracting metallic trace elements in soils. *Int. J. Env. Anal. Chem.* 75 (3), 289-273.

Bermond, A. Malenfant, C. 1990. Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique. *Science du sol*. 28 (1), 43-51.

Bermond, A et al. 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in sediments and soils. *Env. Technol*, 13, 785-789.

Berti, W. R., Jacobs, L. W. 1996. Chemistry and phytotoxicity of Soil Trace Elements from Repeated Sewage Sludge Applications. *J. Environ. Qual.* 25, 1025-1032.

Bezile, N et al. 1989. Testing readsorption of trace elements during partial extraction of bottom sediment. *Environ. Sci. Technol*, 23, 1015-1020.

Bhosale, D. N., Patil, V. Y., Rane, K. S., Mahajan, R. R., Bakare, P. P., Sawant. 1998. Thermal study of ferritization temperature of Cu-Mg-Zn ferrites: TG/DTG/DTA (STA) studies. *Thermochimica Acta*, 316, 159 - 165.

Blakemore, L. C., Searle, P. L., Daly, B. K. 1987. Methods for chemical analysis of soils. *New Zealand Soil Bureau Scientific Report N°80*, pp. 44-45, New Zealand Society of soil Science, lower Hutt.

Boiffin, J. & Fleury, A. 1974. Quelques conséquences agronomiques du retournement des prairies permanentes. *Annales Agronomiques*, 25(4), 555-573.

- 
- Bunzl, K. et al. 1999. Partitioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: A redistribution study. *Journal of Environmental Quality*, 28(4), 1168-1173.
- Caillaud, J. 2003. Localisation et distribution des Elements Traces Métalliques (ETM) naturels au cours de l'altération supergène d'une serpentinite : rôle des microsystèmes et des minéraux argileux associés. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.
- Caner, L., Bourgeon, G., Toutain, F., Herbillon, A. J., 2000. Characteristics of non-allophanic Andisols derived from low-activity clay regoliths in the Nilgiri Hills (Southern India). *European Journal of Soil Science*, 51 (4), 553-563.
- Chaignon, V. 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse de doctorat. Université Aix – Marseille III.
- Chao, T. T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochemical Exploration*. 20, 101–135.
- Chao, T. T., Zhou, L. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am.* , 47, 225-231.
- Chesworth, W., Dejou, J. & Larroque, P. 1981. The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 45, 1235 - 1243.
- Chukrov, F. V., Zvyagin B. B., Ermilova L. P., Gorshkov A. I. (1973) New data on iron oxides in the weathering zone: Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972, J. M. Seratosa, ed., Div. Ciencias C.S.I.C., Madrid, 333-341.
- Coïc, Y., Coppenet, M. 1989. Les oligo – éléments en agriculture et élevage. Incidence sur la nutrition humaine. INRA. 114 p.
- Colombo, C., and Violante, A. 1996. Effect of time and temperature on the chemical composition and crystallization of mixed iron and aluminium species. *Clays and Clays minerals*. 44, (1), 113 – 120.
- Cornu, S., Clozel, B. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*. 7(3), 179-189.
- Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador – Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S., Le Forestier L. 2005. Trace element accumulation in Mn – Fe – Oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma*, 125(1-2), 11-24.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J. P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C. 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, 91(3-4), 281-295.
- Cortes, A. & Franzmeier, D. P. 1972. Weathering of primary minerals in volcanic ash-derived soils of the central cordillera of Colombia. *Geoderma*. 8, 165 - 176.
- Daget, P. 1967. Etude phytoclimatique d'une région de moyenne montagne : La Margeride. Doc. n°36, C. E. P. E. Montpellier, 186 p.
- Dahlgren, R. A., Shoji, S., Nanzyo, M. 1993. Mineralogical characteristics of volcanic ash soils. In : *Volcanic Ash Soils-Genesis, Properties and Utilisation*, (Eds. Shoji, S. Et al.) pp. 101-143. *Developments in Soils Science*, 21, Elsevier.
- Daly, B. K. 1982. Identification of podzols and podzolised soils in New Zealand by relative absorbance of oxalate extracts of A and B horizons. *Geoderma*. 28, 29-38.
- Das, A., Chakraborty, R., Cervera, M., la Guardia, M. 1995. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*. 42, 1007–1030.
- Davidson, C. M., Thomas, R. P., McVey, S. E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A. M. 1994. Evaluation of a sequential of heavy metals in sediments. *Ana. Chim. Acta*. 291, 277–286.
- Dekayir, A. & El - Maâtaoui, M. 2001. Mineralogy and geochemistry of supergene alteration of an alkali basalt from the Middle Atlas, Morocco. *Journal of African Earth Sciences*. 32 (4), 619 - 633.

- Delvaux, B., Herbillon, A. J., Vielvoye, L. 1989. Characterization of a weathering sequence of soils derived from volcanic ash in Cameroon. Taxonomic, mineralogical and agronomic implications. *Geoderma*. 45, 375-388.
- Denaix, L., Lamy, I. & Bottero, J. Y. 1999. Structure and affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surface A*. 158, 315 - 325.
- de Oliveira, M. T. G., Formoso, M. L. L., Da Costa G. I., Meunier, A. 2002. The titanomagnetite to titanomaghemite conversion in a weathered basalt profile from southern Parana Basin, Brazil. *Clays and clay Minerals*. 50 (4), 478-493.
- Donisa, C., Mocanu, R., Steinnes, E. 2003. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Geoderma*. 111, 75–84.
- Donisa, C., Mocanu, R., Steinnes, E., Vasu, A. 2000. Heavy metal pollution by atmospheric transport in natural soils from the northern part of Eastern Carpathians. *Water AIR and Soil Pollution*. 120(3-4), 347-358.
- Dousset, S., Morel, J. L., Wiart, J. 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de station d'épuration. *Etude et Gestion des Sols*. 6, 105–114.
- Downes, H. 1983. The petrogenesis of coexisting saturated and undersaturated continental alkaline magma serie : Cantal, France, PhD thesis. Univ Leeds, United Kingdom (in English).
- Echevarria, G., Klein, S., Fardeau, J. C., Morel, J. L. 1997. Mesure de la fraction assimilable des éléments en traces du sol par la méthode des cinétiques d'échange isotopique : cas du nickel. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 323 IIA, 221–227.
- Echevarria, G., Leclerc – Cessac, E., Fardeau, J. C., Morel, J. L. 1998. Assessment of phytoavailability of nickel in soils. *J. Environ. Qual.* 27, 1064–1070.
- Eggleton, R. A. 1984. Formation of iddingsite rims on forsterite : a transmission electron microscope study. *Clays and clay Minerals*. 32 (1), 1-11.
- Eggleton, R. A., Foudoulis, C., Varkevisser, D. 1987. Weathering of basalt : changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays and clay Minerals*. 35 (3), 161-169.
- Elliott, H. A., Herzig, L. M. 1999. Oxalate extraction of Pb and Zn from polluted soils : solubility limitations. *Journal of Soil contaminant*. 8, 105 - 116.
- Etcheber, H., Bourg, A. C. M., Donard, O. 1983. A critical aspects of selective extractions of trace metals from estuarine suspended matter. Fe and Mn hydroxydes and organic matter interactions, Amsterdam.
- FAO, 1988. World Reference Base for Soil Researches. World Soil Resources Report. Vol. 84. FAO, Rome.
- Fardeau, J. C., Zapata, F. 2000. phosphorus recapitalization of nutrient-depleted tropical acid soils with reactive phosphate rock: An assessment using the isotopic exchange technique. *Nutrient Cycling in a Agroecosystems*. 63(1), 69-79.
- Farmer V. C. 1974. The Infra – Red spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph 4. 539pp.
- Fialin, M., Rémy, H., Richard, C., Wagner, C. 1999. Trace element analysis with the electron microprobe : New data and perspectives. *American Mineralogist*. 84, 70 - 77.
- Fernandez Caldas, E., Quantin, P., Tejedor salguero, M. L. 1981. Climatic sequences of soils derived from volcanic rocks in the Canary Islands. *Geoderma*. 26, 47-62.
- Förstner, U. 1982. Chemical forms of metal enrichment in recent sediments. In: Ore genesis. The state of the art. Amstutz G. C et al, Springer – Verlag. 191–199.
- Fujikawa, Y., Fukui, M., Kudo, A., 2000. Vertical distribution of trace metals in natural soil horizons from Japan. Part 1. Effect of soil types. *Water, Air, and Soil Pollution*. 124, 1 - 21.

- 
- Glasmann, J. R. and Simonson, G. H. 1985. Alteration of Basalt in soils of Western Oregon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 262 - 273.
- Goldich, S. S. 1938. A study of rock weathering. *J. Geol.* 46, 17 - 58.
- Gury, M., Aran, D., Jeanroy, E. 2000. Roches-mères et Andolisation en milieu montagnard tempéré. *Etude et Gestion des Sols.* 7 (2), 119-132.
- Halkoaho, T., Liimatainen, J., Papunen, H., Välimaa J. 2000. Exceptionally Cr-rich basalts in the komatiitic volcanic association of the Archaean Kuhmo greenstone belt, eastern Finland. *Mineralogy and Petrology.* 70, 105 - 120.
- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., MacLaurin, A.I. 1996. Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils. *Journal of Geochemical Exploration.* 56, 23-36.
- Hamidi, E. M., Boulange, B. & Colin, F. 1997. Altération d'un basalte triasique de la région d'Elhajeb, Moyen Atlas, Maroc. *Journal of African Earth Sciences.* 24 (1), 141 - 151.
- Han, F. X., Banin, A. 1995. Selective sequential dissolution technique for trace metals in arid – zone soils: the carbonate dissolution step. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 26 (3 – 4), 553 – 576.
- Herbillon, A. J., 1988. Chemical estimation of weatherable minerals present in the diagnostic horizons of low activity clay soils. *Proc. 8th Int. Clay Classification Workshop, Rio de Janeiro*, pp. 39-48.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J L., Ulrich, E. 2003. Heavy metal distribution in some French soils : evidence for atmospheric contamination. *The Science of the total Environment.* 312, 195-219.
- Hétier, J.-M. 1975. Formation et évolution des Andosols en climat tempéré, PhD thesis. Univ Nancy I, France.
- Hill, I. G., Worden, R. H., Meighan, I. G. 2000. Geochemical evolution of a palaeolaterite : the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical Geology.* 166, 65 - 84.
- Ildefonse, P. 1987. Analyse pétrologique des altérations prémétéoriques et météoriques de deux roches basaltiques (Basalte alcalin de Belbex, Cantal et Hawaiiite de M'Bouda, Cameroun). PhD thesis. Univ Paris 7, France (in French).
- Jackson, T. A. and Keller W. D. (1970) A comparative study of the role of lichens and "inorganic" processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows: *Amer. J. Sci.* 269, 444 - 466.
- Jeanroy, E. 1983. Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports d la spectroscopie mösbauer. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Nancy I, 168p.
- Jeanroy, E., Guillet, B. 1981. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some horizons. *Geoderma.* 26, 95–105.
- Joussein, E., Kruyts, N., Righi, D., Petit, S.; Delvaux, B. 2004. Specific retention of radiocesium in volcanic ash soils devoid of micaceous clay minerals. *Soils Science Society of America Journal.* 68 (1), 313 – 319.
- Juste, C. 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol.* Vol 26/2, 103-112.
- Juste, C, Chassin, P, Gomez, A, Linères, M, Mocquot, B. 1995. Les micro – polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. *Convention ADEME –INRA.* 209 p.
- Juste, C., Soldâ, P. 1988. Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. *Agronomie.* 8, 897–904.
- Kabata – Pendias, A. 1992. Trace elements in soils and plants. C. R. C. Press, ISBN 0-8493-6643-7, 365 p.

- Karim, Z. 1984. Characteristics of ferrihydrites formed by oxidation of  $\text{FeCl}_2$  solutions containing different amount of silica. *Clays and clay Minerals*, 32 (3), 181-184.
- Karrat, L., Perruchot, A., Macaire J. J. 1998. Weathering of a Quaternary glass-rich basalt in Bakrit, Middle Atlas Mountains, Morocco. Comparaison with a glass-poor basalt. *Geodinamica Acta*. 11 (5), 205 - 215.
- Keiser, K., Zech, W. 1996. Defects in estimation of aluminium in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Science*. 161(7), 452 – 458.
- Kheboian, C., Bauer, F. 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 68, 267 – 282.
- Kleber, M., Mikutta, C., Jahn, R. 2004. Andosols in Germany - pedogenesis and properties. *Catena*. 56 (1-3), 67-83.
- Kleber, M., Zikeli, S., Kastler, M., Jahn, R., 2003. An Andosol from Eastern Saxony, Germany. *Journal Of Plant Nutrition and Soil Science*. 166 (4), 533-542.
- Kurtz, A., Derry, L. A., Chadwick, O. A., Alfano, M. J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*. 28, 683-686.
- Latrille, C. 1998. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fond géochimique naturel, PhD thesis. Univ Nancy I, France (in French).
- Latrille, C., Denaix, L. Lamy, I. 2003. Interaction of copper and zinc with allophane and organic matter in the B horizon of an Andosol. *European Journal of Soil Science*. 54, 357 - 364.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N. 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*. 16, 201-215.
- Legret, M., Divet, L., Juste, C. (1988). Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis a des épandages de boues de station d'épuration a très forte charge en Cd et Ni. *Water Ressources*. 22, 953-959.
- Lindler, G. G., Nakazawa, H., Hayashi, S. 1998. Hollow nanospheres, allophanes, "All-organic" synthesis and characterization. 21, 381 – 386.
- Ma, Q. L., Rao, G. N. 1997. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, nickel, and Zinc in Contaminated Soils. *J. Environ. Qual.* 26, 259–264.
- Madeira, M., Furtado, A., Jeanroy, E., Herbillon, A. J. 1994. Andisols of Madeira Island (Portugal). Characteristics and classification. *Geoderma*. 62, 363-383.
- Madeira, M., Jeanroy, E. 1984. Mise en évidence de goethite en suspension dans les extraits pyrophosphate et tétraborate de certains sols gréseux du Portugal. *Canadian Journal of Soil Science*. 64, 505–514.
- Martinez Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Novoa Munoz, J.C., Pontevedra Pombal, X., Buurman, P., Terribile, F. 2003. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. *Geoderma*. 117, 215-224.
- McGrath, S. P 1995. Chromium and Nickel. In Alloway, B. J. (Eds), *Heavy metals in soils*. 152-178. Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- McKeague, J. A., Day, J. H. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*. 46, 13–22.
- Mequellati, N., Robbe, D., Marchandise, P., Astruc, M. 1982. Intérêt des minéralisations sélectives pour le suivi des pollutions métalliques associées aux sédiments. *Journal Français d'Hydrologie* 13 Fasc. 32 (39), 275 – 287.
- Mehra O. P., Jackson M. L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite – citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*. 7, 317–327.
- Miller, W. P., Martins, D. C., Zelazny, L. W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 598–601.

- Millot, G., Bonifas, M. 1955. Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de laterisation et de bauxitisation. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine 8, 3-20.
- Mitchel, G. A., Bingham, F. T., Page, A. L. 1978. Yield and metal composition of Lettuce and Wheat grown in soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel and zinc. *J. Environ. Qual.* 7, 165–171.
- Mizota, M., Van Reeuwijk, L. P. 1989. Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. Soil Monograph 2, ISRIC, Wageningen, 185 p.
- Moinereau, J. 1977. Altération des matériaux basaltiques et génèse des argiles en climat tempéré humide et milieu organique. Cahiers ORSTOM, sér. Pédol., XV (2), 157-173.
- Morel, J. L. 1997. Assessment of phytoavailability of trace elements in soils. *Analisis Magazine.* 25, 70–72.
- Motuzova, G V. & Ngo Thi Hong Van. 1999. The geochemistry of major and trace elements in the agricultural terrain of South Viet Nam. *Journal of Geochemical Exploration.* 66, 407 - 401.
- Nazzareni, S., Busa, T. & Cristofolini R. 2003. Magmatic crystallisation of Cr-Al diopside and Al-Fe<sup>3+</sup> diopside from the ancient alkaline basalts (Mt. Etna, Sicily). *Eur. J. Mineral.* 15, 81 - 93.
- Nesbitt, H. W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature.* 279, 206-210.
- Nieuwenhuys, A., van Breemen, N. 1997. Quantitative aspects of weathering and neoformation in selected Costa Rican volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 1450-1458.
- Norme DN 19730. 1993. Bodenbeschaffenheit ammonium – nitratextraktion zur bestimmung mobiler spurenelemente in mineralböden.
- Ordonnance sur les polluants du sol (OSOL) du 9 juin 1986 – Suisse. 87p.
- Orsini, L., Remy, J. C. 1976. Utilisation du chlorure de cobalthexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Soil Sci.* 4, 269-275.
- Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., Wilson, J. 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma.* 95, 247-266.
- Papp, C. S. E., Filipek, L. H., Smith, K. S. 1991. Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. *Applied Geochemistry.* 6, 349–353.
- Parfitt, R. L., Childs, C. W. 1988. Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mössbauer methods. *Australian Journal of Soil Research.* 26, 121–144.
- Parfitt, R. L., Wilson, A. D. 1985. Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. In: *Volcanic soils*, Fernandez-Calas E. et Yaalon D.H (Eds.), Catena supplement. 7, 1-8.
- Prudêncio, M. I., Sequeira Braga, M. A., Paquet, H., Waerenborgh, J. C., Pereira, L. C. J., Gouveia M. A. 2002. Clay mineral assemblages in weathered basalt profiles from central and southern Portugal : climatic significance. *Catena.* 49, 77 -89.
- Quantin, P., 2004. Volcanic soils of France. *Catena.* 56, 95-109.
- Quevauviller, P., et al. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 808–814.
- Rahman, S., Takaki, H., Tamai, M., Nagatomo, Y. 1996. Distribution of Zinc, Manganese, Copper, Cobalt and Nickel in Andosols Profiles. *Soil Sci. Plant Nutri.* 42 (4), 881-991.
- Rahman, S., Nagatomo, Y., Inoue, Y., Takaki, H. 1998. Distribution of micro elements in a andisol profile in Takatoge, Kagoshima, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.* 44 (1) ; 9-18.



- 
- Rahn, K.A., McCafrey, R.J. 1979. Compositional differences between arctic aerosol and snow. *Nature*. 280, 479-480.
- Rauret, G et al. 1999. Improvement of the BCR three – step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soils reference material. *J. Environ. Monit.* 2, 57–61.
- Rauret, G et al., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three – step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three - year study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2, 228–233.
- Reuter, D. J., Robinson J. B. 1997. *Plant analysis : an interpretation manual*. CSIRO publishing, Australia, 572 pp.
- Richardson, H. M. 1951 Phase changes which occur on heating kaolin clays, in *X – Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Min. Soc., London.
- Roy, S., Négrel, P. 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Sci. Total Environ.* 277, 225-239.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching / extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*. 22 (3), 152-159.
- Schnitzer, M., Scuppi, P. 1989. The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0.5M NaOH and 0.1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions. *Can. J. Soil. Sci.* 69, 253-262.
- Schnitzer, M. 1991. Soil organic matter – the next 75 years. *Soil Science*. 151(1), 41-58.
- Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der eisenoxided des bodens durch photochemische extraktion mit sauer ammoniumoxalat – losung. *Z. Pflanzenernahr., Dung., Bodenkude* 105, 194-202.
- Schwertmann U. and Fischer W. R. (1973) Natural "amorphous" ferric hydroxide: *Geoderma*. 10, 237-247.
- Semlali, R. 2000. Localisation, dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols. Thèse de doctorat, ENGREF, 112 p.
- Semlali, R. M., van Oort, F., Loubet, M., Denaix, L. 2000. The isotopic composition of lead: a useful tool to estimate the distribution of exogeneous and natural lead in soils. *C. R. Acad. Sci, Paris, Science de la Terre et des planètes*. 595-600.
- Semlali, R. M., van Oort, F., Denaix, L., Loubet, M. 2001. Stocks, flux and estimation of exogeneous and natural trace metals in a young Andosol (Massif Central, France). *Volcanic Soils Int. Work. Azores, 3-7 Oct. 2001. COST 622, Universidade dos Açores/ISA-Ponta Delgada, San Miguel, Açores, Abstract, p. 44.*
- Shoji, S., Ito T., Saigusa, M., Yamada, I. 1985. Properties of nonallophanic Andosols from Japan. *Soil Science*. 140, 264 – 277.
- Shütz, L., Rahn, K.A. 1982. Trace elements concentrations in erodible soils. *Atmos. Environ.* 16, 303-310.
- Soubrand - Colin, M., Bril, H., Neel, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F. 2004. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *Canadian Mineralogist*. 43(3), 1077 – 1093.
- Singer, A., Zarei, M., Lange, F. M., Stahr, K. 2004. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan heights. 123, 279 – 295.
- Stefansson, A., Gislason S. R. 2001. Chemical weathering of basalts, southwest iceland : effect of rock crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *American Journal of Science* 301, 513 - 556.
- Studer, R. 1987. Le pouvoir fixateur des sols à l'égard du phosphore. Mesure et signification analytique. In *Gemas, Les premières journées de l'analyse de terre, Blois, 1-7.*

- Taboada, T., Martínez Cortizas, A., García, C., García-Rodeja, E. 2005. Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. *Geoderma*, sous presse.
- Tam, N. F. Y., Wong, Y. S. 1996. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environmental Pollution*. 94 (3), 283-291.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-850.
- Ure, A. M., Davidson, C. M., Thomas, R. P. 1995. Single and sequential schemes for trace metal speciation in soil and sediment. In: *Quality assurance for environmental analysis. Method evaluation within the measurements and testing programme (BCR)*. Quevauviller P. Et al., Elsevier. 17, 505–523.
- Varret, J. 1967. Les trachytes et phonolites du Cantal septentrional. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle. Université d'Orsay, 354p.
- Varrica, D., Aiuppa, A., Dongarra, G. 2000. Volcanic and anthropogenic contribution to heavy metal content in lichens from Mt. Etna and Vulcano island (Sicily). *Environmental Pollution*. 108, 153-162.
- Veldkamp, E., Jongmans, A. G., Feijtel, T. C., Veldkamp, A., van Breeman, N., 1990. Alkali Basalt Weathering in Quaternary Allier River Terraces, Limagne, France. *Soil Science Society American Journal*. 54, 1043-1048.
- Veret, Y. 1980. Quelques caractères d'une moyenne montagne englacée ; exemple des hautes terres cristallines et volcaniques du Massif Central français. *Rev. Geomorphol. Dynam., Fr.*, 29 (2), 49-65.
- Vuittenez, H. 1964. *Géologie cantalienne*. Imp. Moderne, Aurillac, 195p.
- Wada, K., Higashi, T. 1976. The categories of aluminium – and iron – humus complexes in ando soils determined by selective dissolution. *Journal of Soil Science*. 27, 357–368.
- Wada, K. 1989. Allophane and imogolite. In: *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. (ed. Theng, B. K. G.), pp. 87 – 107. New Zealand Society of Soil Science. 27, 357-368.
- Welch, S. A. & Banfield, J. F. (2002): Modification of olivine surface morphology and reactivity by microbial activity during chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 213 - 221

## Annexe II. 1: Stocks isovolumiques calculés pour chaque horizon de sol et de roche (Ti).

	Profondeur cm	Si kg/m <sup>2</sup>	Al kg/m <sup>2</sup>	Fe kg/m <sup>2</sup>	Mg kg/m <sup>2</sup>	Ca kg/m <sup>2</sup>	Na kg/m <sup>2</sup>	K kg/m <sup>2</sup>	Cr g/m <sup>2</sup>	Ni g/m <sup>2</sup>	Zn g/m <sup>2</sup>	Cu g/m <sup>2</sup>	Pb g/m <sup>2</sup>
<b>Labarrière</b>	0 15	3.867	2.048	2.051	0.267	0.439	0.169	0.236	2.129	0.949	4.636	1.163	1.927
	15 20	4.035	2.324	2.240	0.280	0.435	0.182	0.246	2.202	0.924	3.685	1.083	1.353
	20 33	14.942	9.758	8.503	1.271	1.883	0.821	1.032	7.327	3.628	13.063	3.703	2.228
	37 57	16.695	11.224	9.567	1.784	0.877	1.189	2.024	9.143	4.266	16.132	4.072	1.807
	60 75	59.751	33.045	23.176	5.275	8.601	4.594	4.850	22.730	14.081	41.153	11.796	3.495
<b>Balance (%)</b>		-34	-23	-4	-41	-47	-55	-44	-8	-31	-9	-15	+109
<b>Mauriac</b>	0 4	4,749	2,699	2,394	0,271	0,215	0,040	0,171	9,249	5,321	4,519	1,655	0,691
	4-8	5,019	2,913	2,604	0,280	0,203	0,035	0,163	10,602	5,855	4,705	1,840	2,199
	8 24	24,683	15,185	13,426	1,537	0,957	0,190	0,827	53,514	30,331	21,474	9,666	2,581
	R	47,594	17,050	17,429	11,929	14,979	6,124	3,602	82,500	47,636	26,254	10,858	0,913
<b>Balance (%)</b>		-28	+22	+6	-82	-91	-96	-68	-11	-13	+17	+21	+500
<b>Poinsac</b>	0 5	11.612	4.568	6.002	1.714	2.445	0.682	0.669	20.784	9.740	9.853	3.068	0.899
	6 20	45.133	17.421	22.898	6.527	8.893	2.571	2.559	75.353	35.865	33.008	10.690	3.156
	21 55	95.937	50.403	43.243	9.194	14.257	4.443	4.274	116.870	72.765	55.985	24.854	4.531
	R	167.523	66.284	72.973	31.969	53.869	18.678	7.145	199.895	101.516	99.184	35.611	3.155
<b>Balance (%)</b>		-9	+9	-1	-45	-52	-59	+5	+7	+17	0	+8	172
<b>Saint Christophe</b>	0 10	15.988	6.376	12.456	3.814	2.662	0.540	0.837	67.415	27.926	15.122	6.529	1.393
	10 33	56.567	23.432	45.517	11.962	8.055	1.887	3.101	220.892	93.702	52.711	23.020	4.269
	33 40	16.975	7.204	14.183	3.444	2.260	0.577	0.977	67.215	28.674	16.667	7.152	1.241
	40 63	47.121	20.115	37.444	8.566	5.709	1.511	2.723	215.893	87.406	53.518	23.447	4.190
	63 95	61.809	35.387	44.864	10.431	7.496	1.529	2.627	171.966	95.275	49.165	24.884	3.251
	R	303.941	100.435	124.092	95.156	106.532	31.178	21.368	661.386	344.072	166.219	77.671	3.465
<b>Balance (%)</b>		-35	-8	+24	-60	-75	-81	-52	+12	-3	+13	+9	314
<b>Les Chirouzes</b>	0 5	4.517	2.064	2.075	0.950	0.994	0.211	0.214	7.810	3.725	3.486	1.074	0.461
	6 22	20.718	9.858	9.912	4.616	4.763	0.884	0.911	40.078	18.881	14.653	4.453	1.813
	22 42	33.033	18.553	16.360	5.166	6.306	1.567	1.753	45.695	24.812	22.956	9.940	1.924
	42 65	45.234	24.166	22.709	6.455	8.395	1.999	2.216	69.434	31.730	31.145	13.691	2.105
	R	102.355	37.830	48.455	29.815	43.098	10.395	2.004	200.064	114.570	58.361	23.360	1.928
<b>Balance (%)</b>		+1	+44	+5	-42	-53	-55	+154	-19	-31	+24	+25	+227
<b>Pierrefort</b>	0 10	11.864	6.585	8.888	2.728	2.610	0.379	0.482	42.099	20.099	14.106	4.088	1.230
	10 35	44.317	22.880	30.960	12.021	11.451	1.632	1.826	150.391	77.830	45.568	16.739	1.513
	35 50	23.543	13.435	18.754	5.340	3.112	0.637	1.016	96.621	44.728	25.925	10.782	0.957
	50 160	228.157	138.078	159.086	46.373	35.364	6.049	8.519	712.288	396.418	230.822	108.284	7.945
	R	386.323	163.214	192.579	116.384	168.393	26.844	15.710	561.483	295.507	260.362	139.310	8.307
<b>Balance (%)</b>		-20	+11	+13	-43	-69	-68	-25	+78	+82	+22	+0	+40

## Annexe II. 2: Stocks isovolumiques calculés pour chaque horizon de sol et de roche (Zr).

	Profondeur cm	Si kg/m <sup>2</sup>	Al kg/m <sup>2</sup>	Fe kg/m <sup>2</sup>	Ti kg/m <sup>2</sup>	Mg kg/m <sup>2</sup>	Ca kg/m <sup>2</sup>	Na kg/m <sup>2</sup>	K kg/m <sup>2</sup>	Cr g/m <sup>2</sup>	Ni g/m <sup>2</sup>	Zn g/m <sup>2</sup>	Cu g/m <sup>2</sup>	Pb g/m <sup>2</sup>
<b>Labarrière</b>	0 15	3.867	2.048	2.051	0,43	0.267	0.439	0.169	0.236	2.129	0.949	4.636	1.163	1.927
	15 20	4.035	2.324	2.240	0,49	0.280	0.435	0.182	0.246	2.202	0.924	3.685	1.083	1.353
	20 33	14.942	9.758	8.503	0,88	1.271	1.883	0.821	1.032	7.327	3.628	13.063	3.703	2.228
	37 57	16.695	11.224	9.567	0,89	1.784	0.877	1.189	2.024	9.143	4.266	16.132	4.072	1.807
	60 75	43,86	24,26	17,01	0,12	3,87	6,31	3,37	3,56	16,68	10,34	30,21	8,66	2,57
<b>Balance (%)</b>		-10	+5	+31	+36	-19	-28	-39	-24	+25	-6	+24	+16	+185
<b>Mauriac</b>	0 4	4,75	2,70	2,39	0,46	0,27	0,21	0,04	0,17	9,25	5,32	4,52	1,66	0,69
	4-8	5,02	2,91	2,60	0,50	0,28	0,20	0,04	0,16	10,60	5,86	4,71	1,84	2,20
	8 24	24,68	15,19	13,43	2,59	1,54	0,96	0,19	0,83	53,51	30,33	21,47	9,67	2,58
	R	52,79	18,91	19,33	3,95	13,23	16,61	6,79	3,99	91,5	52,84	29,12	12,04	1,01
<b>Balance (%)</b>		-35	+10	-5	-10	-84	-92	-96	-71	-20	-21	+5	+9	+441
<b>Poinsac</b>	0 5	11,61	4,57	6,00	1,09	1,71	2,44	0,68	0,67	20,78	9,74	9,85	3,07	0,90
	6 20	45,13	17,42	22,90	4,19	6,53	8,89	2,57	2,56	75,35	35,87	33,01	10,69	3,16
	21 55	95,94	50,40	43,24	7,83	9,19	14,26	4,44	4,27	116,87	72,77	55,98	24,85	4,53
	R	179,14	70,88	78,03	14,02	34,19	57,60	19,97	7,64	213,8	108,56	106,06	38,08	3,37
<b>Balance (%)</b>		-15	+2	-8	-6	-49	-56	-61	-2	0	+9	-7	+1	154
<b>Saint Christophe</b>	0 10	15,99	6,38	12,46	1,91	3,81	2,66	0,54	0,84	67,42	27,93	15,12	6,53	1,39
	10 33	56,57	23,43	45,52	6,83	11,96	8,05	1,89	3,10	220,89	93,70	52,71	23,02	4,27
	33 40	16,97	7,20	14,18	2,12	3,44	2,26	0,58	0,98	67,21	28,67	16,67	7,15	1,24
	40 63	47,12	20,12	37,44	5,82	8,57	5,71	1,51	2,72	215,89	87,41	53,52	23,45	4,19
	63 95	61,81	35,39	44,86	6,86	10,43	7,50	1,53	2,63	171,97	95,28	49,16	24,88	3,25
	R	187,05	61,81	76,37	14,48	58,56	65,56	19,19	13,15	407,02	211,75	102,29	47,80	2,13
<b>Balance (%)</b>		+6	+50	+102	+62	-35	-60	-65	-22	+83	+57	+83	+78	+573
<b>Les Chirouzes</b>	0 5	4,52	2,06	2,07	0,39	0,95	0,99	0,21	0,21	7,81	3,73	3,49	1,07	0,46
	6 22	20,72	9,86	9,91	1,88	4,62	4,76	0,88	0,91	40,08	18,88	14,65	4,45	1,81
	22 42	33,03	18,55	16,36	3,18	5,17	6,31	1,57	1,75	45,70	24,81	22,96	9,94	1,92
	42 65	45,23	24,17	22,71	4,51	6,46	8,39	2,00	2,22	69,43	31,73	31,14	13,69	2,10
	R	141,76	52,40	67,11	13,81	41,29	59,69	14,40	2,78	277,09	158,68	80,83	32,35	2,67
<b>Balance (%)</b>		-27	+4	-24	-28	-58	-66	-68	+84	-41	-50	-11	-10	+136
<b>Pierrefort</b>	0 10	11,86	6,59	8,89	1,71	2,73	2,61	0,38	0,48	42,10	20,10	14,11	4,09	1,23
	10 35	44,32	22,88	30,96	5,88	12,02	11,45	1,63	1,83	150,39	77,83	45,57	16,74	1,51
	35 50	23,54	13,43	18,75	3,61	5,34	3,11	0,64	1,02	96,62	44,73	25,92	10,78	0,96
	50 160	228,16	138,08	159,09	32,18	46,37	35,36	6,05	8,52	712,29	396,42	230,82	108,28	7,95
	R	476,36	201,25	237,46	53,48	143,51	207,64	33,10	19,37	692,34	364,38	321,04	171,78	10,24
<b>Balance (%)</b>		-35	-10	-8	-19	-54	-75	-74	-39	+45	+48	-1	-19	+14

## Annexe II. 3 : Facteurs d'enrichissement avec Ti comme élément de référence.

		Si	Na	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
<b>Mauriac</b>	A <sub>0</sub>	0.77	0.05	0.11	0.17	0.36	1.22	1.06	1.15	1.00	0.86	0.86	1.17	1.33	5.83
	A <sub>1</sub>	0.75	0.04	0.10	0.17	0.32	1.21	1.06	1.00	0.90	0.91	0.87	1.20	1.27	17.03
	A <sub>2</sub>	0.71	0.04	0.09	0.18	0.32	1.22	1.06	0.88	0.69	0.89	0.87	1.22	1.12	3.88
<b>Poinsac</b>	A	0.84	0.44	0.55	0.65	1.13	0.83	0.99	0.94	0.96	1.25	1.16	1.04	1.20	3.43
	B	0.84	0.43	0.52	0.64	1.12	0.82	0.98	0.87	0.82	1.18	1.10	0.94	1.04	3.13
	C	0.96	0.40	0.44	0.48	1.00	1.27	0.99	1.08	0.83	0.98	1.20	1.17	0.95	2.40
<b>Les Chirouzes</b>	A <sub>1</sub>	1.12	0.51	0.58	0.81	2.71	1.38	1.08	1.45	0.98	0.99	0.82	1.16	1.51	6.06
	A <sub>2</sub>	1.07	0.45	0.58	0.82	2.40	1.38	1.08	1.43	0.82	1.06	0.87	1.01	1.33	4.97
	B	1.01	0.47	0.46	0.54	2.74	1.54	1.06	1.32	0.69	0.72	0.68	1.33	1.23	3.13
	C	0.98	0.43	0.43	0.48	2.44	1.41	1.04	1.26	0.63	0.77	0.61	1.30	1.18	2.41
<b>Pierrefort</b>	A <sub>1</sub>	0.78	0.36	0.39	0.59	0.78	1.02	1.17	1.34	0.98	1.90	1.73	0.74	1.38	3.76
	A <sub>2</sub>	0.85	0.45	0.50	0.76	0.86	1.03	1.19	1.25	0.89	1.98	1.94	0.89	1.29	1.35
	B	0.73	0.29	0.22	0.55	0.78	0.99	1.17	1.31	0.76	2.07	1.82	0.93	1.20	1.39
	B/C	0.80	0.30	0.28	0.54	0.73	1.14	1.11	1.18	0.80	1.71	1.81	1.05	1.19	1.29
<b>Saint Christophe</b>	A	0.65	0.21	0.31	0.49	0.48	0.78	1.24	1.65	0.69	1.26	1.00	1.04	1.12	4.96
	B	0.64	0.21	0.26	0.43	0.50	0.80	1.26	1.78	0.65	1.15	0.94	1.02	1.09	4.24
	C	0.62	0.21	0.24	0.40	0.51	0.80	1.27	1.74	0.62	1.13	0.93	1.02	1.11	3.98
	L <sub>1</sub>	0.63	0.20	0.22	0.36	0.52	0.81	1.22	1.76	0.60	1.09	0.85	1.01	1.08	4.05
	L <sub>2</sub>	0.70	0.17	0.24	0.38	0.42	1.21	1.24	1.64	0.69	0.89	0.95	1.10	1.01	3.22
<b>Labarrière</b>	A <sub>1</sub>	0.71	0.40	0.56	0.55	0.53	0.68	0.97	0.74	1.64	0.53	0.63	1.64	0.64	0.86
	A <sub>2</sub>	0.65	0.38	0.49	0.51	0.49	0.68	0.94	0.59	1.37	0.49	0.66	1.37	0.70	0.89
	B <sub>1</sub>	0.61	0.39	0.57	0.61	0.49	0.67	0.97	0.72	1.09	0.49	0.68	1.09	0.74	0.84
	B <sub>2</sub>	<b>0.65</b>	<b>0.44</b>	<b>0.48</b>	<b>0.58</b>	<b>0.57</b>	<b>0.79</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>1.20</b>	<b>0.57</b>	<b>0.81</b>	<b>1.20</b>	<b>0.87</b>	<b>0.98</b>

## Annexe II. 4 : Facteurs d'enrichissement avec Zr comme élément de référence.

		Si	Na	Ca	Mg	K	Al	Fe	Ti	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
<b>Mauriac</b>	<b>A<sub>0</sub></b>	0,70	0,05	0,10	0,16	0,33	1,11	0,96	1,05	0,91	0,90	0,78	0,78	1,07	1,20	5,29
	<b>A<sub>1</sub></b>	0,67	0,04	0,09	0,15	0,28	1,08	0,94	0,90	0,89	0,80	0,81	0,78	1,07	1,13	15,20
	<b>A<sub>2</sub></b>	0,64	0,04	0,08	0,16	0,28	1,10	0,95	0,79	0,90	0,62	0,80	0,79	1,10	1,01	3,50
<b>Poinsac</b>	<b>A</b>	0,88	0,46	0,58	0,68	1,19	0,88	1,04	0,99	1,05	1,01	1,32	1,22	1,09	1,26	3,62
	<b>B</b>	0,88	0,45	0,54	0,67	1,17	0,86	1,03	0,91	1,04	0,86	1,23	1,15	0,98	1,09	3,27
	<b>C</b>	0,84	0,35	0,39	0,42	0,87	1,11	0,87	0,94	0,87	0,72	0,85	1,05	1,02	0,82	2,10
		0,88	0,46	0,58	0,68	1,19	0,88	1,04	0,99	1,05	1,01	1,32	1,22	1,09	1,26	3,62
<b>Les Chirouzes</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	0,87	0,40	0,45	0,63	2,11	1,07	0,84	0,78	1,13	0,77	0,77	0,64	0,91	1,18	4,71
	<b>A<sub>2</sub></b>	0,84	0,35	0,46	0,64	1,88	1,08	0,85	0,78	1,12	0,64	0,83	0,68	0,79	1,04	3,89
	<b>B</b>	0,67	0,31	0,30	0,36	1,80	1,01	0,70	0,66	0,87	0,46	0,47	0,45	0,88	0,81	2,06
	<b>C</b>	0,73	0,32	0,32	0,36	1,82	1,05	0,77	0,74	0,94	0,47	0,57	0,46	0,96	0,88	1,80
<b>Pierrefort</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	0,71	0,33	0,36	0,54	0,71	0,93	1,07	1,22	0,91	0,89	1,74	1,57	0,68	1,25	3,43
	<b>A<sub>2</sub></b>	0,68	0,36	0,40	0,61	0,69	0,83	0,95	1,01	0,80	0,71	1,59	1,56	0,71	1,04	1,08
	<b>B</b>	0,61	0,24	0,19	0,46	0,65	0,83	0,98	1,09	0,84	0,63	1,73	1,52	0,78	1,00	1,16
	<b>B/C</b>	0,64	0,24	0,23	0,43	0,59	0,92	0,90	0,95	0,80	0,65	1,38	1,46	0,84	0,96	1,04
<b>Saint Christophe</b>	<b>A</b>	0,56	0,18	0,27	0,43	0,42	0,68	1,07	1,42	0,86	0,59	1,09	0,87	0,90	0,97	4,29
	<b>B</b>	0,54	0,18	0,22	0,37	0,42	0,68	1,07	1,50	0,84	0,55	0,97	0,79	0,86	0,92	3,58
	<b>C</b>	0,53	0,18	0,20	0,34	0,43	0,68	1,08	1,48	0,85	0,53	0,96	0,79	0,87	0,95	3,39
	<b>II<sub>1</sub></b>	0,49	0,15	0,17	0,29	0,40	0,64	0,96	1,38	0,78	0,47	0,86	0,67	0,79	0,85	3,18
	<b>II<sub>2</sub></b>	0,51	0,12	0,18	0,27	0,31	0,88	0,90	1,19	0,73	0,50	0,65	0,69	0,80	0,74	2,34
<b>Labarrière</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	1,01	0,57	0,80	0,79	0,76	0,97	1,38	1,05	1,43	2,34	0,76	0,90	2,34	0,91	1,23
	<b>A<sub>2</sub></b>	0,94	0,55	0,71	0,74	0,71	0,98	1,35	0,85	1,44	1,98	0,71	0,95	1,98	1,00	1,28
	<b>B<sub>1</sub></b>	0,91	0,59	0,85	0,92	0,73	1,00	1,46	1,08	1,50	1,63	0,73	1,02	1,63	1,11	1,25
	<b>B<sub>2</sub></b>	0,91	0,70	0,76	0,85	0,82	1,14	1,24	1,52	1,26	1,69	0,82	1,26	1,69	1,21	1,18

Annexe IV. 1 : Concentrations en ETM mesurées dans les réactifs utilisés pour les extractions sélectives.

	Cu (µg/l)	Cr (µg/l)	Ni (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)
Eau	2	<LD	<LD	<LD	2
Chlorure de cobalthexammine	<LD	<LD	2	<LD	3
Pyrophosphate de sodium	2	2,9	2	<LD	2,4
Oxalate d'ammonium acide	<LD	<LD	2	<LD	2
CBD	<LD	2	<LD	<LD	2

Annexe IV. 2 : Limites de détection des ETM extraits par dosage ICP-MS.

Cu (µg/l)	Cr (µg/l)	Ni (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)
1.4	1.7	1.5	2.1	1.7

Annexe IV. 3 : Quantité des ETM extraits par l'eau en mg d'élément par kg de sol.

		<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
		<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>LBS</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<LD	<LD	<LD	<LD	1,77
	<b>A<sub>2</sub></b>	<LD	<LD	<LD	<LD	2,03
	<b>B<sub>1</sub></b>	<LD	<LD	<LD	<LD	1,33
	<b>B<sub>2</sub></b>	<LD	<LD	<LD	<LD	1,49
	<b>C</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	1,54
<b>MC</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	0,17	0,04	0,17	<LD	0,64
	<b>A<sub>2</sub></b>	0,07	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>PC</b>	<b>A</b>	0,06	0,04	0,06	<LD	0,03
	<b>B</b>	0,06	ND	0,08	<LD	0,04
	<b>C</b>	0,06	0,04	0,18	<LD	0,07



Annexe IV. 4 : Quantité des ETM extraits par le chlorure de cobalthexammine en mg d'élément par kg de sol.

		<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
		<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>LBS</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	< LD	< LD	0,13	< LD	16,02
	<b>A<sub>2</sub></b>	< LD	< LD	0,15	< LD	9,19
	<b>B<sub>1</sub></b>	< LD	< LD	0,17	< LD	9,23
	<b>B<sub>2</sub></b>	< LD	< LD	0,03	< LD	9,25
	<b>C</b>	< LD	< LD	0,16	< LD	9,06
<b>MC</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	0,13	< LD	1,19	< LD	13,70
	<b>A<sub>2</sub></b>	0,08	< LD	0,51	< LD	9,89
<b>PC</b>	<b>A</b>	< LD	< LD	0,08	< LD	10,22
	<b>B</b>	< LD	< LD	0,09	< LD	6,22
	<b>C</b>	< LD	< LD	0,12	< LD	8,16

Annexe IV. 5 : Quantité des ETM extraits par le pyrophosphate de sodium en mg d'élément par kg de sol.

		<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
		<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>LBS</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	4,95	3,59	2,68	7,21	ND
	<b>A<sub>2</sub></b>	5,29	5,67	2,89	3,85	ND
	<b>B<sub>1</sub></b>	4,70	4,96	2,29	2,70	ND
	<b>B<sub>2</sub></b>	2,91	5,12	1,38	1,67	ND
	<b>C</b>	1,97	0,40	0,46	0,07	ND
<b>MC</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	9,63	8,93	5,33	0,91	19,13
	<b>A<sub>2</sub></b>	11,67	8,62	6,32	0,96	11,80
<b>PFT</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	4,99	5,81	3,39	0,54	9,76
	<b>A<sub>2</sub></b>	5,97	3,82	0,83	0,17	6,05
	<b>B</b>	8,47	0,81	0,25	<LD	3,50
	<b>B/C</b>	13,24	0,54	0,32	<LD	9,26
<b>CHZ</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	8,52	3,24	2,57	0,88	24,84
	<b>A<sub>2</sub></b>	7,30	2,91	2,39	0,67	12,34
	<b>B</b>	7,87	2,10	0,88	0,17	5,13
	<b>C</b>	9,30	3,02	0,76	0,16	4,34
<b>PC</b>	<b>A</b>	6,33	1,68	3,52	0,31	10,25
	<b>B</b>	6,92	1,58	3,20	0,14	3,30
	<b>C</b>	6,69	2,14	2,06	0,09	3,36
<b>SCD</b>	<b>A</b>	9,90	0,38	1,58	1,48	3,71
	<b>B</b>	10,62	0,19	0,82	0,45	2,25
	<b>C</b>	11,69	0,21	0,94	<LD	2,76
	<b>L<sub>1</sub></b>	11,34	0,32	1,44	0,46	2,87
	<b>L<sub>2</sub></b>	10,33	0,24	0,51	<LD	2,60

Annexe IV. 6 : Quantités des ETM extraits par l'oxalate d'ammonium acide en mg d'élément par kg de sol.

		<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
		<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>LBS</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	18,31	7,25	12,14	16,09	ND
	<b>A<sub>2</sub></b>	19,04	10,05	12,19	11,10	ND
	<b>B<sub>1</sub></b>	15,82	7,63	7,70	10,00	ND
	<b>B<sub>2</sub></b>	9,18	8,00	4,33	13,44	ND
	<b>C</b>	5,33	0,56	1,05	0,62	ND
<b>MC</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	14,19	2,38	2,50	5,02	12,69
	<b>A<sub>2</sub></b>	17,19	2,29	2,97	5,30	7,82
<b>PFT</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	11,45	1,29	1,62	4,18	6,76
	<b>A<sub>2</sub></b>	8,42	0,68	0,22	1,29	2,97
	<b>B</b>	10,44	0,10	0,06	<LD	2,84
	<b>B/C</b>	16,90	0,09	0,07	<LD	5,79
<b>CHZ</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	25,30	1,27	2,11	5,82	21,77
	<b>A<sub>2</sub></b>	21,80	0,96	1,67	4,87	11,09
	<b>B</b>	15,63	0,89	0,68	1,74	4,31
	<b>C</b>	17,03	1,09	0,60	1,91	3,49
<b>PC</b>	<b>A</b>	13,00	0,51	2,27	2,15	6,55
	<b>B</b>	14,96	0,48	2,06	1,05	2,31
	<b>C</b>	13,58	0,92	1,43	0,96	3,03
<b>SCD</b>	<b>A</b>	9,90	0,38	1,58	1,48	3,71
	<b>B</b>	10,62	0,19	0,82	0,45	2,25
	<b>C</b>	11,69	0,21	0,94	<LD	2,76
	<b>L<sub>1</sub></b>	11,34	0,32	1,44	0,46	2,87
	<b>L<sub>2</sub></b>	10,33	0,24	0,51	<LD	2,60

Annexe IV. 7 : Quantité des ETM extraits par le citrate bicarbonate de dithionite en mg d'élément par kg de sol.

		<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
		<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>LBS</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	8,77	12,17	11,20	12,66	31,65
	<b>A<sub>2</sub></b>	7,30	15,10	10,71	11,69	13,15
	<b>B<sub>1</sub></b>	6,33	14,12	8,28	13,15	22,40
	<b>B<sub>2</sub></b>	3,90	12,66	6,82	12,17	10,23
	<b>C</b>	1,46	6,33	5,36	4,87	6,33
<b>MC</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	11,26	49,96	18,12	9,80	31,83
	<b>A<sub>2</sub></b>	11,75	54,36	14,20	9,31	18,61
<b>PC</b>	<b>A</b>	5,41	18,19	23,60	4,92	19,67
	<b>B</b>	5,41	21,63	25,57	2,95	10,82
	<b>C</b>	3,44	22,12	12,78	2,95	8,85

## Résumé

De manière à connaître la distribution et la spéciation solide des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols issus de l'altération supergène de basaltes et de basanites en climat tempéré, six sols du Massif Central français, soumis à des contextes microclimatiques différents, ont été étudiés. Les roches basaltiques tertiaires et les sols qui s'y sont développés sont riches en Cr (248-455 mg/kg) et en Ni (126-237 mg/kg). Les six sols ont tous des propriétés andiques, sont tous dépourvus d'allophanes mais riches en complexes organo-métalliques. Deux types de sols ont été distingués : andosols et cambisols andiques. Trois approches ont été couplées pour y étudier le devenir et la mobilité potentielle des ETM lors de l'altération supergène. 1) L'étude minéralogique a montré que dans les roches saines, les ETM étaient contenus dans les spinelles chromifères, les titanomagnétites et les silicates ferromagnésiens (forstérites et augites). Les deux principaux facteurs contrôlant la libération des ETM et leur piégeage dans des argiles associées à des oxyhydroxydes authigènes, sont l'hydrolyse des silicates ferromagnésiens et la résistance des spinelles. 2) L'étude pédologique a mis en évidence les facteurs impliqués dans la distribution des ETM dans les sols développés sur basaltes grâce à deux méthodes quantitatives : les bilans iso-volumiques et les facteurs d'enrichissement. Ces calculs ont mis en évidence le rôle des facteurs pédologiques et lithologiques impliqués dans la distribution des ETM dans les sols. Cette étude a confirmé le contrôle minéralogique sur la distribution de Cr et Ni tandis que la matière organique et les complexes organo-minéraux influencent la distribution de Cu et Zn. Malgré la résistance des minéraux porteurs, Cr et Ni tendent à être conservés dans les cambisols andiques alors qu'ils sont partiellement lessivés dans les andosols situés en contexte plus froid et arrosé. L'influence des constituants organiques se traduit par une immobilisation de Cu et Zn alors que les éléments majeurs sont fortement lessivés (Na, Mg, Ca, Si). 3) Les extractions sélectives ont confirmé pour Cu, l'importance des associations avec les constituants organiques du sol. A la différence de ce qui a été constaté par d'autres auteurs sous des climats plus chauds, ce travail met en évidence la faible mobilité potentielle des ETM dans les sols andiques en climat tempéré montagnard.

Mots - clefs : Eléments Traces Métalliques (ETM), sols andiques, roches basaltiques, pédogenèse, altération.

## Abstract

Six soils from the French Massif Central, submitted to different microclimatic environments, have been studied in order to determine the distribution and speciation of metallic trace elements (MTE) in the solid fraction of soils developed on weathered basalts and basanites. The tertiary basaltic rocks, and their subsequent developed soils, present high Cr (248-455 mg/kg) and Ni (126-237 mg/kg) contents. These soils are all andic soils, rich in organo-complexes but presenting no allophane. Three different approaches were combined to study the fate and the mobility of the MTE during supergene alteration. The mineralogical study of the unweathered rocks pointed out that MTE are present in the chromiferous spinels, the titanomagnetites and in the ferromagnesian silicates (forsterite and augite). The hydrolysis of the ferromagnesian silicates as well as the spinels resistance to alteration are the two main parameters respectively controlling the released of the MTE and their retention in clays associated to the authigenic iron oxides. Isovolumic balance and enrichment factor are the two quantitative methods carried out to evidence the pedological and lithological roles of these parameters involved in the MTE distribution in the three soils developed on basalts. This study confirmed the mineralogical control on the Cr and Ni distribution whereas the Cu and Zn distribution is related to organic matter and organo-minerals complexes. Despite the alteration strength of the mineralogical carriers, Cr and Ni tend to be partially released from the leaching of andosols in colder and higher rainfall conditions on the contrary to the andic cambisols environments where Cr and Ni are preserved. The organic components role is evidenced by the immobilisation of Cu and Zn whereas the major elements (Na, Mg, Ca, Si) are highly released. The selective extractions confirmed the main association of Cu with the soil organic components. This study highlight the low potential mobility of the MTE in mountainous temperate climate on the contrary to previous works carried out in warmer climate environments.

Key - words : Metallic Trace Element (MTE), andic soils, basaltic rocks, pedogenesis, weathering.