

## **Etude de la mobilité et de la biodisponibilité du cadmium et du plomb dans des sols contaminés soumis à des apports d'amendements**

**Auteur** : Debougnoux, Dina

**Promoteur(s)** : Colinet, Gilles; Comeliau, Sibylle

**Faculté** : Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT)

**Diplôme** : Master en bioingénieur : sciences et technologies de l'environnement, à finalité spécialisée

**Année académique** : 2022-2023

**URI/URL** : <http://hdl.handle.net/2268.2/18107>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

**ÉTUDE DE LA MOBILITÉ ET DE LA  
BIODISPONIBILITÉ DU CADMIUM ET DU PLOMB  
DANS DES SOLS CONTAMINÉS SOUMIS À DES  
APPORTS D'AMENDEMENTS**

DINA DEBOUGNOUX

TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE  
MASTER BIOINGÉNIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT

ANNÉE ACADÉMIQUE 2022-2023

CO-PROMOTEURS : PR. GILLES COLINET ET SIBYLLE COMELIAU





© Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.

**ÉTUDE DE LA MOBILITÉ ET DE LA  
BIODISPONIBILITÉ DU CADMIUM ET DU PLOMB  
DANS DES SOLS CONTAMINÉS SOUMIS À DES  
APPORTS D'AMENDEMENTS**

DINA DEBOUGNOUX

TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE  
MASTER BIOINGÉNIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT

ANNÉE ACADÉMIQUE 2022-2023

CO-PROMOTEURS : PR. GILLES COLINET ET SIBYLLE COMELIAU



## Remerciements

Je souhaiterais dédier mes premiers remerciements à mes deux co-promoteurs, Gilles Colinet et Sibylle Comeliau, qui m'ont accompagnée durant ces sept mois. Merci pour tout le temps que vous m'avez consacré, pour vos conseils avisés et pour votre précieux encadrement.

Je souhaiterais également remercier l'équipe du GP, notamment Emilie et Pauline qui m'ont familiarisée avec les laboratoires du bâtiment et qui ont su répondre à mes questions durant mes longues heures de labo. Un merci particulier à Emilie d'avoir passé mes échantillons à l'ICP.

Ensuite, j'aimerais adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes avec qui j'ai partagé mon aventure gembloutoise. Merci à la team STE pour toutes les longues soirées de travail mais aussi pour tous les rires qui les ont rendues moins pénibles. Mes deux années de Master n'auraient pas été pareilles sans vous. Merci au comité 2022 pour notre incroyable année passée ensemble et pour tout ce que vous m'avez appris sur le travail en équipe. Merci à Hélène et Clémence d'avoir partagé chacune de nos maisons pendant 5 ans et au Mijoles d'avoir été ma famille durant cette dernière année.

Je terminerai par remercier mes parents, sans qui la réalisation de ces études n'aurait pas été possible. Merci à eux et au reste de ma famille d'avoir toujours pris soin de moi.





## Résumé

Les éléments traces métalliques (ETM), bien que naturellement présents dans les sols, ont subi une augmentation de leur concentration dans l'environnement suite aux activités anthropiques. Les sols représentent d'importants réservoirs pour les ETM qui sont libérés dans l'environnement et rendent le transfert de ceux-ci vers les plantes cultivées possible. La remédiation des sols contaminés est un sujet vaste qui suscite un grand intérêt scientifique en raison de la toxicité des contaminants. Une technique prometteuse de remédiation des sols est la stabilisation physico-chimique, qui requiert des amendements afin de stabiliser les métaux dans le sol et de limiter leur transfert vers les plantes cultivées. Cette technique fait l'œuvre de la présente étude. Suite à l'ajout de biochar, de compost et de calcaire à deux doses différentes sur cinq sols, les teneurs en Cd et en Pb ont été mesurées à la suite d'une extraction au  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M) après respectivement un, deux et trois mois afin de quantifier la biodisponibilité de ces ETM. Les résultats démontrent que le compost en double dose et le calcaire en double dose induisent les effets les plus significatifs. Complémentairement, une extraction séquentielle (BCR adapté) visant à étudier la mobilité du Cd et du Pb a été réalisée après 3 mois d'incubation. Celle-ci a montré un effet du compost en double dose, qui permet de réduire la teneur en Cd dans la fraction liée aux carbonates. Des analyses complémentaires permettraient de quantifier les teneurs en ETM réellement transmises aux plantes cultivées après stabilisation et d'écarter la possibilité d'effets négatifs à long terme.

Mots clés : éléments traces métalliques, Cd, Pb, stabilisation physico-chimique, biochar, compost, calcaire, biodisponibilité, fractionnement.

## Abstract

Trace metals, though naturally present in soils, have seen their concentration in the environment rise consequently to different human activities. Soils are a major reservoir for the trace metals that are released into the environment and enable their transfer to cultivated plants. The remediation of contaminated soils is a vast topic that is raising scientific attention due to the toxicity of the contaminants. Chemical stabilization is one promising soil remediation technique, which requires soil amendments to stabilize metals in the soil and limit their transfer to cultivated plants. This technique is the object of the present study. After an addition of biochar, compost and limestone at two different doses to five soils, Cd and Pb levels were measured in  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M) extractions that took place after one, two and three months respectively, in order to quantify the bioavailability of these trace metals. The results have shown that the double dose of compost and the double dose of limestone induce the most significant effects. In addition, a sequential extraction (adapted BCR) was carried out in order to study the mobility of Cd and Pb after 3 months of incubation. This extraction has shown that the double dose of compost reduced Cd levels in the carbonate fraction. Additional analyses would allow to quantify the levels of trace metals that are actually transmitted to cultivated plants after stabilization, and to rule out the possibility of long-term negative effects.

Key words: trace metals, Cd, Pb, physicochemical stabilization, bioavailability, biochar, compost, limestone, fractionation.

# Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	iv
1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Contexte et Définitions.....	2
1.1.1 Contexte .....	2
1.1.2 Définitions .....	3
1.2 Remédiation des sols pollués .....	7
1.2.1 Types de remédiations.....	7
1.2.2 Amendements .....	8
1.3 Objectif .....	9
2 MATERIEL ET METHODE .....	10
2.1 Description de l'expérimentation .....	10
2.1.1 Sols étudiés.....	10
2.1.2 Amendements utilisés et doses appliquées .....	12
2.1.3 Facteur « temps » .....	13
2.1.4 Mise en place de l'expérimentation .....	13
2.2 Analyses.....	14
2.2.1 Méthodes d'extraction .....	14
2.2.2 Méthodes statistiques .....	17
3 RESULTATS.....	18
3.1 Analyse des valeurs de pH CaCl <sub>2</sub> .....	18
3.1.1 Présentation des résultats obtenus.....	18
3.1.2 Evolution du pH .....	20
3.1.3 ANOVA sur les valeurs de pH.....	21
3.1.4 Conclusions pour l'analyse du pH .....	22
3.2 Extraction CaCl <sub>2</sub> .....	23
3.2.1 Présentation des résultats .....	23
3.2.2 ANOVA à 3 facteurs fixes sur les données des trois mois regroupés.....	26

3.2.3	ANOVA à deux facteur fixes : Mois 1 .....	27
3.2.4	ANOVA à deux facteur fixes : Mois 2 .....	29
3.2.5	Mois 3 .....	31
3.3	Extraction séquentielle .....	33
3.3.1	Présentation des résultats obtenus pour le Cd .....	33
3.3.2	Présentation des résultats obtenus pour le Pb .....	36
3.4	Corrélations entre variables .....	38
4	DISCUSSION ET PERSPECTIVES .....	39
4.1	Effet des amendements sur la biodisponibilité du Cd .....	39
4.2	Effet des amendements en fonction du sol .....	39
4.3	Corrélation entre pH et teneurs en Cd dans les extraits CaCl <sub>2</sub> .....	40
4.4	Effet des amendements au cours du temps .....	41
4.5	Extraction séquentielle .....	41
4.6	Le plomb .....	43
4.7	Perspectives .....	44
5	CONCLUSION .....	45
6	CONTRIBUTION PERSONNELLE .....	46
7	BIBLIOGRAPHIE .....	47
8	ANNEXES .....	51

## Table des figures

Figure 1 : Graphiques représentant l'évolution du pH en fonction du temps par type de sol et selon chaque amendement. ....	20
Figure 2 : Graphiques sous forme de boxplots de la teneur en Cd en fonction des traitements par rapport au témoin et par sol (mois 1). ....	27
Figure 3 : Graphiques sous forme de boxplots de la teneur en Cd en fonction des traitements par rapport au témoin et par sol (mois 2). ....	29
Figure 4 : Teneurs en Cd selon le traitement et par sol.....	31
Figure 5 : Evolution au cours du temps des extraits CaCl <sub>2</sub> des sols 3 et 5. ....	32
Figure 6 : Scatterplot des teneurs en Cd en fonction du pH.....	38
Figure 7 : Répartition du Fe, du Mn et de l'Al dans les différentes fractions étudiées. ....	42
Figure 8 : Graphiques présentant le fractionnement du Cd et du Pb.....	43

## Liste des tableaux

Table 1 : Comparaison des normes pour le Cd dans les denrées alimentaires. ....	3
Table 2 : Caractéristiques des sols étudiés (1/2) : Types de sol, occupation et statut physico-chimique. ...	11
Table 3 : Caractéristiques des sols étudiés (2/2) : Teneurs en ETM à l'eau régale. ....	11
Table 4 : Caractéristiques des amendements étudiés : Teneurs en ETM à l'eau régale. ....	12
Table 5: Valeurs des doses appliquées. ....	13
Table 6 : Calendrier des analyses.....	14
Table 7 : Résumé des pH CaCl <sub>2</sub> mesurés.....	18
Table 8 : p valeurs obtenues pour le test de Dunnett sur les valeurs de pH par sol. (* = significatif ; ** = hautement significatif ; *** = très hautement significatif) .....	22
Table 9 : Résumé des résultats de l'extraction CaCl <sub>2</sub> pour le Cd.....	23
Table 10 : Résumé des résultats de l'extraction CaCl <sub>2</sub> pour le Pb.....	24
Table 11 : p valeurs obtenues pour la décomposition en AV2 par sol sur les données des trois mois regroupés (* = significatif ; ** = hautement significatif ; *** = très hautement significatif). ....	26
Table 12 : Résultats obtenus pour l'extraction séquentielle du Cd. ....	33
Table 13 : Résultats de l'ANOVA à deux facteurs par fraction pour le Cd (* = significatif ; ** = hautement significatif ; *** = très hautement significatif). ....	34
Table 14 : Résultats obtenus pour l'extraction séquentielle du Pb. ....	36
Table 15 : Résultats de l'ANOVA à deux facteurs par fraction pour le Pb. ....	37

# 1 INTRODUCTION

La pollution des sols est une problématique importante à l'échelle mondiale. Depuis la révolution industrielle, les écosystèmes terrestres sont de plus en plus exposés à une variété d'éléments potentiellement néfastes. La pollution des sols, ne pouvant souvent pas être directement évaluée ou perçue visuellement, est considérée comme un danger caché, ayant notamment un impact particulièrement négatif sur la sécurité alimentaire. Le World's Soil Resources Report (SWSR) a identifié cette dernière comme l'une des principales menaces pesant sur les sols et les services écosystémiques qu'ils fournissent (FAO, 2018).

Parmi les polluants, les éléments trace métallique (ETM), tels que As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, sont sans doute les plus persistants et le plus complexes à éliminer dans la nature (FAO, 2018). L'absorption des ETM par les plantes et leur accumulation successive dans les tissus humains ainsi que les bioamplifications à travers la chaîne alimentaire suscitent des préoccupations à la fois pour la santé humaine et pour l'environnement (Singh et al., 2013). Pourtant, les éléments traces peuvent jouer un rôle important dans le fonctionnement de la vie sur notre planète. Certains sont considérés comme essentiels (oligo-éléments), de par leur côté nécessaire, mais tous deviennent toxiques à hautes doses. D'autres, sont considérés comme toxiques même à faible concentration (Templeton et al., 2000 ; Liénard et al., 2014), comme le Cd et le Pb.

Les sols quant à eux, représentent des réservoirs importants pour les métaux libérés à partir d'une large gamme de sources anthropogéniques dans l'environnement (Sherene, 2020). Plusieurs sources de contaminations métalliques des sols existent. Parmi celles-ci on retrouve les retombées atmosphériques locales, aussi bien industrielles qu'urbaines, ainsi que les apports divers tels que les boues de stations d'épurations, engrais et autres (Fernandez-Cornudet, 2006).

Les retombées atmosphériques industrielles provenaient notamment de l'activité d'extraction et de traitement des minerais. Dans le monde entier, les activités minières de transformation et les fonderies ont contaminé les sols et les nappes phréatiques avec des ETM. La Belgique, qui est un ancien pays minier, est particulièrement connue pour l'extraction de zinc et de plomb. Après la fermeture des mines, l'héritage géologique a été visible sous forme de sites calaminaires, soit des zones dont le sol est enrichi en ETM, induisant une forte toxicité du milieu (Liénard et al., 2011). La majorité de ces sites se situe dans le bassin de la Vesdre, de la Basse Ourthe, de la Gueule et dans la vallée de la Meuse (Alpaslan et al., 2002), proche des anciennes industries et mines. Les scientifiques portent un intérêt particulier à ces sites, désormais protégés, pour l'incroyable biodiversité qu'ils abritent. Cependant, de par la forte concentration de métaux retrouvés dans les poussières sidérurgiques (Sammut, 2007) et dans les cours d'eau voisins, l'étendue des sols contaminés dépasse largement les limites des sites calaminaires (Alpaslan et al., 2002).

De nombreuses études ayant placé les activités anthropiques comme contributeurs dominants de la migration de métaux vers l'écosystème terrestre et plus particulièrement vers le sol, ont mené à une demande croissante de remédiation des sols dans le monde entier (Xu et al., 2021). Pour cela, les scientifiques se sont intéressés aux différentes formes dans lesquelles les métaux se trouvent,



appelée leur spéciation, ainsi qu'à la disponibilité<sup>1</sup> de ces derniers pour les êtres vivants tels que les plantes, appelée leur biodisponibilité, et leur transfert vers les végétaux.

## 1.1 Contexte et Définitions

### 1.1.1 Contexte

À l'heure actuelle, le passé industriel belge n'a pas laissé beaucoup de traces visibles mais les sols de la région sont encore souvent sujets à des concentrations trop élevées notamment en Cd, en Zn et en Pb. Il en résulte souvent une menace de contamination pour les aliments cultivés sur ou aux alentours de ces sites.

Le 19 janvier 2022, la RTBF publie un article concernant les maraîchers liégeois. Certains d'entre eux se voient obligés de détruire une partie de leur production suite aux contrôles de l'AFSCA, décelant des taux trop élevés notamment en Cd dans leurs légumes. Aucun doute, la pollution des sols dont cette contamination est issue, est considérée comme diffuse, historique et due aux industries qui extrayaient du plomb et du zinc dans les vallées de la Meuse et de la Vesdre (Parlement de Wallonie, 2022). Les normes européennes imposées restent pourtant strictes et sont selon les maraîchers, peu avantageuses pour les circuits courts. La question se pose donc : comment faire pour permettre aux exploitants de produire des aliments « sains » ?

Les normes pour les contaminants dans les denrées alimentaires, qui déterminent le caractère « sain » des aliments produits, sont définies au niveau européen à travers l'EFSA (autorité européenne de sécurité des aliments). Certaines de leurs recherches sont axées sur les ETM.

En 2010 déjà, l'EFSA admettait <sup>2</sup>que les sources qui contribuent le plus à l'exposition alimentaire au plomb sont les céréales, les légumes et l'eau du robinet. À ce moment-là, l'EFSA estimait que le niveau d'exposition au plomb présentait un risque sanitaire faible, voire négligeable pour la plupart des adultes mais présenterait des inquiétudes potentielles concernant d'éventuels effets sur le développement neurologique chez les jeunes enfants.

En février 2011, à la suite d'une évaluation du cadmium par le Comité mixte FAO/OMS d'experts en additifs alimentaires, l'EFSA réévalue la dose hebdomadaire tolérable (DHT) de cadmium établie en 2009 et conclut que cette dose, qui s'élève à 2,5 µg/kg, est toujours appropriée. L'autorité avait alors conclu que le cadmium était principalement toxique pour les reins.

Bien que l'exposition moyenne au cadmium via l'alimentation était en 2011 proche de la DHT (et donc que dans certains cas celle-ci pourrait être dépassée) le risque d'effets indésirables était considéré comme faible. Malgré cela, les experts confirmaient déjà à l'époque, « bien qu'il soit peu probable que des effets indésirables surviennent suite à une exposition alimentaire, il est nécessaire de réduire l'exposition de la population au cadmium ».

---

<sup>1</sup> Capacité d'une quantité d'un élément présent dans le sol à être absorbée.

<sup>2</sup> <https://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/metals-contaminants-food>

Les nouvelles directives parues en août 2021<sup>3</sup> renseignent les valeurs seuils pour différents aliments. Les teneurs maximales en Cd sont dès lors revues à la baisse. Tous les légumes et fruits ne sont pas concernés par le renforcement de ces normes mais en voici certains exemples.

Table 1 : Comparaison des normes pour le Cd dans les denrées alimentaires.

	Cd [mg/kg] avant 2021	Cd [mg/kg] depuis 2021
Légumes feuilles	0,20	0,10
Légumes tiges	0,10	0,03
Poireaux	0,20	0,04
Betterave	0,10	0,06

On passe notamment de 0,10 à 0,030 [mg/kg de poids à l'état frais] pour les légumes tiges et de 0,20 à 0,10 mg/kg pour les légumes feuilles (à l'exception des épinards, des plants de moutarde et des herbes fraîches). D'autres légumes et fruits, initialement tous à 0,050 mg/kg, ont obtenu une teneur maximale individuelle de 0,030 mg/kg pour les aubergines, de 0,020 mg/kg pour les radis, à 0,030 mg/kg pour les baies, 0,040 mg/kg pour les framboises.

Les maraîchers font donc face à des normes devenant plus strictes sur un sol qui abrite ces contaminants depuis des décennies.

### 1.1.2 Définitions

Afin de mieux comprendre la remédiation des sols, ces quelques définitions s'avèrent utiles.

#### A) ELEMENTS TRACES

Plusieurs définitions des « **éléments traces** » existent. Ils sont dits « traces » par rapport à leur concentration massique dans un certain milieu. Dans la croûte terrestre par exemple, lorsque leur teneur est inférieure à 1 ppm ils sont considérés comme éléments traces de la croûte (Tremel-Schaub et al., 2005). Conventionnellement, les éléments traces sont les 80 éléments chimiques,

<sup>3</sup> RÈGLEMENT (UE) 2021/1323 DE LA COMMISSION du 10 août 2021 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans certaines denrées alimentaires

constituants de la croûte terrestre continentale. Les éléments traces qui sont indispensables aux êtres vivants prennent le nom d'« **oligo-éléments** ».

Lorsque les éléments traces sont des métaux (tels que Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), on parlera d'« **éléments traces métalliques** » (ETM) (Baize, 2009). D'autres métaux, tels que Ca, Mg et K sont des **éléments majeurs**<sup>4</sup>. Fe, Mn et Al par exemple, sont des éléments majeurs de la croûte terrestre alors qu'ils sont présents à l'état de traces dans les êtres vivants, à l'inverse du C et de l'N qui sont des éléments traces de la croûte terrestre, mais des éléments majeurs chez les animaux et les végétaux (Tremel-Schaub et al., 2005).

Les éléments traces métalliques sont parfois également appelés « **métaux lourds** ». Les métaux lourds, métaux dont le numéro atomique est supérieur à 20 et de masse volumique supérieure à 4,5 g/mL, sont réputés pour être toxiques. Certains sont pourtant des oligo-éléments. De la même manière Se et As sont souvent déclarés comme « métaux lourds » alors que ce sont des métalloïdes (Tremel-Schaub et al., 2005). Pour éviter toute ambiguïté, le terme « métaux lourds » ne sera pas utilisé dans ce travail.

Les éléments traces sont naturellement présents dans la croûte terrestre et dans les organismes vivants, mais les activités anthropiques conduisent à une augmentation de leur concentration dans l'environnement. Les teneurs naturelles dans les sols sont variables selon la composition initiale de la roche mère. Les quantités d'éléments traces ne changent pas à l'échelle planétaire, cependant leur localisation et leur forme chimique sont modifiables par des phénomènes naturels ou anthropiques (Tremel-Schaub et al., 2005). L'étude de la contamination revient donc à faire la part entre la présence naturelle et l'apport exogène des éléments ainsi qu'à analyser comment cette augmentation conduit à un dysfonctionnement ou à une toxicité (Denaix, 2007), sachant que les éléments d'origine anthropique sont souvent sous une forme chimique qui est plus disponible pour les êtres vivants (Tremel-Schaub et al., 2005). Une fois dans le sol, les éléments trace sont peu enclins aux migrations et s'accumulent souvent en surface. Toutefois, leur répartition entre les différentes phases solides du sol n'est pas figée dans le temps (Baize, 1997). De fait, sous l'action de processus chimiques, ils peuvent devenir mobiles. Les ETM sont donc considérés comme des contaminants terminaux car ils sont déplaçables, mais pas dégradables, contrairement aux molécules organiques (Liénard et al., 2014).

## B) LA SPECIATION

Plus que les teneurs totales des métaux contenus dans les sols, ce sont davantage les formes chimiques sous lesquelles se trouvent les métaux (leur spéciation) ainsi que les conditions physico-chimiques du milieu qui permettent d'appréhender le risque de ces polluants pour l'environnement et in fine pour l'homme (Fernandez-Cornudet, 2006).

---

<sup>4</sup> Les éléments géologiques majeurs sont définis comme étant les éléments qui composent 95% de la croûte terrestre (SGS).

Pour comprendre les transferts qui s'opèrent vers les végétaux, il faut donc s'intéresser à la spéciation. Le terme de spéciation est utilisé dans la chimie des sols et des sédiments et désigne la forme chimique et structurale sous laquelle se trouve un élément métallique (Qasim, 2015). Les formes chimiques des éléments traces, leurs interactions et associations avec les différents constituants du sol (argiles, oxy-hydroxydes, carbonates, phosphates et matières organiques) conditionnent leur biodisponibilité pour les végétaux ainsi que leur mobilité par transfert dans la solution du sol (Legret et al., 1988 ; Fernandez-Cornudet, 2006).

### C) LA BIODISPONIBILITE

La biodisponibilité désigne la capacité d'une quantité d'un élément présent dans le sol à être absorbée par un organisme vivant (Newman and Jagoe 1994). La quantité phytodisponible d'un élément dans un sol correspond donc aux ETM capables de passer en solution et d'être absorbés par la plante (Qasim, 2015). Une définition officielle est donnée par l'ISO : « La biodisponibilité est le degré avec lequel les contaminants chimiques présents dans un sol peuvent être absorbés ou métabolisés par un humain ou un récepteur écologique ou sont disponibles pour une interaction avec des systèmes biologiques » (ISO DIS 11074) (Denaix, 2007.) La biodisponibilité dépend principalement de l'état et de la localisation de l'élément. Les facteurs susceptibles d'agir sur ces deux caractéristiques peuvent donc modifier la biodisponibilité de tout élément du sol transférable aux végétaux. Il est couramment admis que le pH du sol constitue le principal facteur qui détermine la biodisponibilité des métaux (Juste et al., 1988).

### D) MOBILITE

À ne pas confondre avec la biodisponibilité, la mobilité d'un élément est l'aptitude de cet élément à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergétiquement retenu, le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide ou, dans certains cas, l'atmosphère du sol, contrairement à la biodisponibilité d'un élément qui est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme vivant (racine d'une plante, micro-organisme, mésofaune...) (Juste, 1988).

Les éléments traces se trouvent en deux phases dans le sol : la phase **soluble** et la phase **solide**. La forme solide est largement majoritaire. Sous cette forme, certains ions peuvent passer en solution, D'autres ne peuvent pas et sont considérés comme **non mobilisables** (Tremel-Schaub et al., 2005). La répartition des éléments traces entre ces deux phases, qui est une suite d'équilibres chimiques, change constamment. L'Homme peut exercer une influence sur ces équilibres, et par conséquent modifier la répartition entre les deux phases.

Lorsque l'élément est naturel, il se trouve en grande majorité sous une forme solide peu assimilable par les plantes car il est très fortement fixé au sol. A contrario, lorsqu'il provient d'une source anthropique, il est plus soluble (Tremel-Schaub et al., 2005).

La solubilité d'un élément trace dépend du pH. En effet, l'ion  $H^+$  ayant une plus grande affinité pour les charges négatives des particules de sol, celui-ci entre en compétition avec les ions métalliques et induit un relâchage des éléments traces dans l'eau des pores du sol (Tremel-Schaub et al., 2005). Un milieu acide contient plus d'ion  $H^+$ , la diminution du pH induit donc une solubilité plus élevée des éléments traces.

#### E) TRANSFERT SOL-PLANTE

Bien que les mécanismes d'absorption des éléments traces par les racines de plantes gardent une part de mystère, il apparaît que la plupart des prélèvements d'éléments traces par les plantes impliquent seulement des espèces ioniques libres. Pour se déplacer jusqu'aux racines, les ions se solubilisent dans la phase liquide du sol. La fraction des éléments qui se trouve dans la solution est appelée la « fraction disponible ». Plus le pH du sol est acide, plus le transfert des éléments vers la plante est important.

Une fois dans la plante, les éléments traces sont retrouvés en quantités supérieures dans les organes végétatifs (feuilles et tiges) par rapport aux organes reproducteurs (grains et fruits). Bien que la répartition des éléments au sein de la plante soit étroitement liée à son espèce, ce sont généralement les racines qui ont tendance à accumuler les éléments de façon importante.

#### F) CONTAMINATION ET POLLUTION

On parlera alors de contamination lors de l'augmentation de la concentration d'un élément dans l'environnement, au-delà des valeurs habituellement rencontrées, sans préjuger de la modification de qualité qui peut en résulter et de pollution en cas d'accumulation en quantité telle que sa présence peut présenter un danger pour les organismes vivants ou compromettre l'usage qui est fait habituellement de l'environnement. (Fernandez-Cornudet, 2006)

#### G) LE CADMIUM

Le cadmium (Cd) est un métal naturellement présent dans les minerais de zinc et de cuivre et est donc un sous-produit de la métallurgie de ces derniers (Warnier, 2016). Le cadmium est déjà toxique à des teneurs moins élevées que les autres éléments. De façon générale les racines des plantes sont affectées dès le seuil de 1mg/kg de Cd dans le sol et les symptômes de toxicité apparaissent à partir de 5ppm. De plus, de par sa très forte toxicité et sa relativement grande biodisponibilité le cadmium a motivé une forte surveillance vis-à-vis de sa mobilité et des transferts sol-plantes, sur le plan environnemental et sanitaire (Fernandez-Cornudet, 2006). Une exposition chronique excessive au Cd peut entraîner chez l'Homme une insuffisance rénale et favoriser une hypertension artérielle. Le Cd est également considéré comme cancérigène (Tremel-Schaub et al., 2005). Les plus importantes sources anthropogènes de cadmium comprennent l'activité minière, les dépôts atmosphériques des émissions de combustion et l'utilisation de fertilisants ou d'engrais phosphatés (Kubier et al., 2019).

## H) LE PLOMB

Le plomb (Pb) est l'un des contaminants les plus communément retrouvés dans les sols. Tout comme le cadmium, celui-ci provient de l'agriculture et d'activités urbaines et industrielles telles que les mines et les fonderies. Cet élément est toxique aussi bien pour l'Homme que pour les animaux et encore plus particulièrement pour les enfants. Le Pb a des effets sur le système cardiovasculaire, le système nerveux central et périphérique, ou encore sur les reins. Les fœtus sont également sujets à une baisse des facultés cognitives induite par l'effet toxique neuro-comportemental du Pb (Tremel-Schaub et al., 2005). Il présente donc un sérieux danger pour l'environnement et la santé (Alpaslan et al., 2002). En raison de sa toxicité, les rejets de plomb sont de nos jours contrôlés et ses principales utilisations dans l'essence et la peinture sont interdites (Fernandez-Cornudet, 2006).

Dans les sols, le plomb est principalement accumulé dans l'horizon de surface, ce qui indique son caractère peu mobile. Par rapport au Pb, le Cd possède une plus grande mobilité et biodisponibilité, mais bien que considérée comme faible, la mobilité du plomb dans le sol dépend des conditions bio-physico-chimiques du milieu : un sol acide et la présence de ligands organiques peuvent favoriser son transfert vers les plantes. Une migration limitée mais néanmoins marquée a également été décelée vers la profondeur. (Semlali et al., 2001) et pourrait représenter un risque de contamination à long terme des eaux souterraines. (Fernandez-Cornudet, 2006).

Le Pb et le Cd sont tous deux considérés comme toxiques dès l'état de trace et n'ont pas de fonction biologique connue (Qasim, 2015). Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble.

## 1.2 Remédiation des sols pollués

### 1.2.1 Types de remédiations

La remédiation de sols contaminés suscite donc un grand intérêt scientifique et les différentes techniques de remédiation sont sujettes à de nombreuses recherches. Ces recherches doivent être axées sur le développement d'une technologie de remédiation in situ innovante, hautement efficace et économiquement réalisable, tout en établissant une méthode d'évaluation intégrée évaluant son efficacité à long terme. (Xu et al., 2021)

Parmi ces techniques de remédiation on retrouve la stabilisation. La stabilisation vise à immobiliser les contaminants au sein même du sol tout en réduisant leur mobilité et leur biodisponibilité de manière significative. Cette technique prometteuse présente des avantages considérables, notamment parce qu'elle est rentable, polyvalente, durable et rapide (Qasim, 2015). La stabilisation physico-chimique consiste à apporter des additifs organiques ou inorganiques directement dans le sol. Ces amendements vont modifier les propriétés physico-chimiques du sol (pH, CEC, fertilité, etc.) et diminuer la mobilité des éléments traces et les risques de transfert dans l'environnement (Liénard et al., 2014). Il est connu que le pH du sol est un facteur important

influençant fortement la mobilité potentielle des ETM ainsi que leur absorption par les plantes et leur accumulation au sein de celles-ci (Xu et al., 2021).

### 1.2.2 Amendements

Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons principalement à 3 amendements <sup>5</sup>: le biochar, le compost et la chaux.

Le **biochar** est une biomasse qui a été pyrolysée dans un environnement pauvre en oxygène (Van Poucke et al., 2018). Les sources de biomasse étant variées, les propriétés du biochar résultant de celles-ci sont souvent variables. Cependant, le biochar a montré un potentiel d'adsorption élevé en raison de sa grande surface spécifique et de ses groupes fonctionnels disponibles (Van Poucke et al., 2018). L'utilisation de biochar en tant qu'amendement a retenu l'attention pour plusieurs raisons :

- (1) il restaure les stocks de C et améliore la séquestration à long terme du C dans le sol ;
- (2) il peut augmenter la fertilité du sol, la croissance des plantes et la prolifération des racines en améliorant la structure du sol, la porosité et les propriétés physicochimiques, la disponibilité des nutriments et de l'eau et
- (3) il peut réduire le lessivage et la phytodisponibilité des éléments traces dans les sols contaminés en promouvant leur séquestration.

Le biochar a également la capacité d'augmenter le pH et la CEC du sol. Cette capacité résulte principalement de sa composition en substances alcalines, y compris les cendres et les carbonates de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (Hailegnaw et al., 2019).

Les amendements organiques tels que le **compost** sont largement préconisés pour être une source classique d'éléments nutritifs essentiels pour les plantes. Ce sont des agents permettant d'améliorer la santé et la qualité des sols (Hamid et al., 2020) ainsi que leurs propriétés biologiques et physicochimiques (Xu et al., 2021). L'apport de matière organique (MO) conventionnelle telle que le compost, peut :

- (1) former des complexes immobilisés entre les ligands organiques et les métaux,
- (2) améliorer la texture et la structure du sol,
- (3) augmenter l'état des éléments nutritifs et la rétention d'eau, et
- (4) modifier le pH du sol.

La MO peut également réduire la biodisponibilité et la toxicité des métaux dans les sols contaminés, grâce à ses mécanismes de stabilisation (Xu et al., 2021).

---

<sup>5</sup> Substance incorporée au sol ayant pour effet d'améliorer les propriétés physiques du sol (Robert).

Le **calcaire** est une roche sédimentaire composée principalement de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) mais aussi de carbonate de magnésium ( $\text{MgCO}_3$ ). Le chaulage, qui consiste en l'apport d'amendements basiques sur plusieurs années afin de redresser le pH du sol, est une technique déjà bien connue des agriculteurs. Le  $\text{CaCO}_3$  est déjà régulièrement utilisé et permet l'amélioration des propriétés chimiques du sol, l'augmentation du pH, de la CEC et de la fixation des contaminants par les carbonates (Liénard et al., 2014). Plusieurs études ont rapporté que l'application expérimentale de calcaire sur les sols peut non seulement augmenter considérablement le pH du sol, mais aussi favoriser la précipitation de carbonates, oxydes ou hydroxydes métalliques, et par la suite diminuer la solubilité des métaux (Xu et al., 2021).

### 1.3 Objectif

L'objectif principal de ce travail de fin d'études est donc d'étudier la stabilisation physico-chimique comme méthode de remédiation de sols contaminés. Le but étant d'ajouter trois amendements différents, du biochar, du calcaire et du compost, sur différents types de sols et d'effectuer des analyses a posteriori permettant d'obtenir des valeurs de pH et des informations sur la biodisponibilité du Cd et du Pb dans le sol. Ces analyses sont réalisées dans l'optique de répondre aux questions suivantes : L'amendement a-t-il un effet sur la biodisponibilité du Cd et du Pb dans le sol ? Cet effet est-il similaire sur les différents types de sols ? La dose de l'amendement ainsi que sa durée d'application ont-elles une importance significative sur l'efficacité de l'amendement ?



## 2 MATERIEL ET METHODE

### 2.1 Description de l'expérimentation

L'objectif général de l'étude étant d'identifier des solutions de gestion appropriées à la contamination des légumes dans les systèmes maraîchers en Province de Liège. L'expérimentation s'est attachée à l'étude des effets de 4 facteurs sur les propriétés physico-chimiques du sol :

- le type d'amendement (Biochar, Compost, Calcaire) ;
- la dose de celui-ci (simple dose ou double dose) ;
- le type de sol (5 sols) et
- la durée de l'effet (1 mois, 2 mois, 3 mois, 6 mois).

Une modalité sans aucun traitement a été ajoutée et chaque objet a été répété 3 fois pour un total de 420 échantillons. Compte tenu de l'agenda du travail de fin d'études, le quatrième temps est toujours en cours et ne fait pas l'objet de ce rapport.

#### 2.1.1 Sols étudiés

Cinq sols ont été choisis pour couvrir une relative diversité de situations en termes de contamination en ETM, de statut acido-basique et de texture, en Province de Liège. Les trois premiers sols proviennent de terrains sur lesquels des essais complémentaires à ce travail sont réalisés. Les deux autres sols ont été sélectionnés dans la collection d'échantillons du Service Echanges Eau-Sol-Plantes sur base des teneurs en Cd (eau régale), du pH et de la texture. Les deux sols retenus proviennent du district de l'Entre-Vesdre-et-Meuse étudié dans le cadre du projet ALTERASOL. Les caractéristiques de base des sols étudiés sont présentées dans les tableaux 2 et 3. La localisation des parcelles sur le territoire de la Province de Liège est donnée dans le tableau 2.

Les sols sont classés comme des sols limono-caillouteux (G) bien drainés avec une charge diversifiée (schisteuse [f], schisto-psammitique [fp], à résidus d'altération des carbonates [K] ou sur substrat d'altération tertiaire [w-]) ou des sols très faiblement caillouteux (Gbb). Les textures mesurées par densitométrie (Bouyoucos) renseignent des argiles légères avec des teneurs en argiles supérieures à 20%, voire proches de 30% pour deux des sols. Des teneurs en sables sont importantes dans deux autres des cinq sols.

Les teneurs en COT sont élevées et les pH varient entre 5,79 et 7,03. Il est à noter que les deux extrêmes de pH sont constitués de sols maraîchers.

Au niveau des contaminations, les sols suivent un gradient de teneurs en Cd et Pb tout en restant dans des gammes de relativement faibles contaminations.

L'objectif spécifique lié au facteur sol est de déterminer si l'effet éventuel des amendements est dépendant des propriétés initiales du sol ou non.

Table 2 : Caractéristiques des sols étudiés (1/2) : Types de sol, occupation et statut physico-chimique.

	Abbr.	Lieu	Occupation	Sigle	pH <sub>H2O</sub>	COT	Granulométrie
						%	A / L / S (%)
1	TRO	Trooz	Prairie	Gbbf	6,03	2,6	23,2 / 59,7 / 17,2
2	OLN	Olné	Maraîchage	Gbbfp	5,79	2,5	20,2 / 48,3 / <b>31,5</b>
3	PAC	Magnée	Maraîchage	wA-GAa	7,03	3,0	<b>29,6</b> / 48,8 / 21,6
4	MOR	Moresnet	Prairie	GbBK	6,01	3,7	23,8 / 44,9 / <b>31,3</b>
5	BAE	Baelen	Culture	Gbb	6,27	3,4	<b>33,8</b> / 54,1 / 12,1

Table 3 : Caractéristiques des sols étudiés (2/2) : Teneurs en ETM à l'eau régale.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
	mg/kg								
1	16,5	5,0	13,8	32	32	0,8	33	156	757
2	8,8	1,8	12,8	31	24	1,0	29	66	267
3	16,5	5,0	12,3	38	35	1,5	30	111	665
4	11,1	2,1	7,2	26	19	0,8	18	229	426
5	16,1	2,9	14,9	50	23	3,7	50	167	412

### 2.1.2 Amendements utilisés et doses appliquées

Trois amendements ont été utilisés, et correspondent à ceux étudiés sur terrain dans le cadre du projet METALEG.

Du **biochar** fait à partir de la pyrolyse de plaquettes de bois par PHOENIX Terra.

Du **compost** de déchets verts fait à partir de déchets collectés dans les recyparcs de l'AIVE (Association Intercommunale pour la protection et la Valorisation de l'Environnement en province du Luxembourg). Ce compost est fabriqué à partir de branchages et de coupes d'herbes et subit un processus de compostage qui dure en moyenne trois mois. Grâce au suivi qualité effectué par Idelux, le compost est autorisé en agriculture biologique. Son pH est légèrement basique. D'autres informations telles que les teneurs en P, K, Ca se trouvent dans l'annexe 1.

Du **calcaire**, un amendement minéral basique d'origine marine (nommé CALCIMER) provenant de la société française Timac AGRO. Cet amendement associe deux polymorphes de carbonates de calcium, la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$  avec des traces de Sr, Pb et Zn), principalement différenciés par leur système cristallin, l'un trigonal et l'autre orthorhombique.

Les teneurs en ETM des trois amendements ont été mesurées (tableau 4). L'apport d'amendement constitue un ajout supplémentaire de contaminants métalliques aux sols et le compost est l'amendement le plus riche des trois pour tous les éléments.

Table 4 : Caractéristiques des amendements étudiés : Teneurs en ETM à l'eau régale.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
	ppm								
Biochar	0,6	0,23	0,64	3,6	7,3	0,11	2,2	1,0	63
Compost	6,9	0,69	4,82	25,0	31,4	1,22	16,5	24,1	178
Calcaire	3,0	0,44	0,36	6,0	6,7	0,27	1,8	2,7	30

Les doses appliquées correspondent à une simple et à une double dose. La simple dose faisant référence à la dose ajoutée au préalable sur les parcelles maraîchères et calculée sur base des pratiques courantes dans la littérature scientifique, et la double dose vise à explorer l'effet des traitements pour des solutions plus drastiques.

Les doses appliquées aux unités expérimentales (26g de sol) et leurs équivalents en tonne par hectare sont donnés au tableau 5.

Table 5: Valeurs des doses appliquées.

	Simple Dose (mg/26g)	Double Dose (mg/26g)	Simple Dose (t/ha)	Double Dose (t/ha)
Biochar	100	200	25	50
Compost	250 (poids sec)	500 (poids sec)	125 (poids frais)	250 (poids frais)
Calcaire	20	40	5	10

### 2.1.3 Facteur « temps »

Les amendements peuvent avoir un effet limité dans le temps, par l'évolution de leurs propriétés (dissolution, saturation, minéralisation...). Il a été décidé de suivre l'évolution des propriétés après un mois, deux mois et trois mois de temps d'incubation. L'objectif spécifique est de déterminer si les effets des amendements changent au cours du temps. Une modalité supplémentaire à six mois a été mise en œuvre mais est toujours en cours.

### 2.1.4 Mise en place de l'expérimentation

L'unité statistique correspond à un échantillon de sol, placé dans un cove (flacon col large en PEHD) de 100 mL. Chaque cove contient 26 g de sol et une dose d'amendement (à l'exception des témoins). Celle-ci est ensuite arrosée avec 6,5 mL d'eau distillée (correspondant à 25% du poids sec de sol).

Les 420 échantillons ont ensuite été placés dans trois blocs aléatoires complets. Chaque bloc a été rempli avec une des trois répétitions et est donc constitué de 140 échantillons placés dans deux bacs reprenant 70 échantillons chacun. Chaque bloc a enfin été déposé à un étage de la chambre d'incubation.

## 2.2 Analyses

Après respectivement un, deux et trois mois, les échantillons ont subi une *extraction CaCl<sub>2</sub>* et à la fin du 3<sup>ème</sup> mois une *extraction séquentielle*. Un essai de l'extraction séquentielle a été réalisé au préalable et a montré des écarts-types analytiques très faibles. Pour cette raison, il a été décidé dans le cadre de ce travail de limiter l'extraction à une seule répétition des échantillons de l'expérimentation. Cette extraction a donc été réalisée sur 35 échantillons seulement.

Par souci de temps, l'extraction CaCl<sub>2</sub> du 3<sup>ème</sup> mois n'a pas non plus fait l'objet de répétitions.

Table 6 : Calendrier des analyses.

Mois 1	Extraction CaCl <sub>2</sub>	105 échantillons (35 modalités x 3 répétitions)
Mois 2	Extraction CaCl <sub>2</sub>	105 échantillons(35 modalités x 3 répétitions)
Mois 3	Extraction CaCl <sub>2</sub> + Extraction séquentielle	35 échantillons (pas de répétition)

### 2.2.1 Méthodes d'extraction

#### a) Extraction CaCl<sub>2</sub> 0,01M

Cette extraction permet de mesurer les éléments du sol qualifiés de solubles ou mobiles dans la littérature.

Cinq grammes de sol, broyé à 2 mm et sec, ont été placés dans des tubes pH et 50 mL d'une solution de CaCl<sub>2</sub> (0,01M) y ont été ajoutés. Les tubes ont ensuite été placés à l'agitateur pour une durée de 2h puis les échantillons ont été centrifugés (3 000 tours/min) pendant 10 min. Le pH du surnageant (pH CaCl<sub>2</sub>) a été mesuré puis les échantillons ont été filtrés (filtre 595 1/2), acidifiés (HNO<sub>3</sub> conc.) et conditionnés dans des récipients de 50 mL.

Les teneurs en ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) dans les extraits liquides ont ensuite été mesurées par spectrométrie à (ICP-OES).

## b) Extraction séquentielle

Le principe de l'extraction séquentielle est d'extraire à l'aide de réactifs de force croissante les métaux contenus dans les phases solides des échantillons de sol (Cornu et al., 2000). Le schéma d'extraction adapté du BCR comprend cinq étapes permettant de distinguer les éléments se trouvant sous les formes : facilement échangeable, liées aux carbonates, liées aux oxydes mal cristallisés (fraction facilement réductible), liées à la matière organique (fraction oxydable) et enfin liés aux oxydes bien cristallisés (fraction réductible). La fraction résiduelle peut se calculer par différence entre la teneur totale et la somme des différentes fractions (Qasim, 2015) ou faire l'objet d'une minéralisation chimique par des acides forts. Selon les éléments, les protocoles peuvent toutefois amener à des calculs de fraction résiduelle négative et il faut être prudent dans l'usage de celle-ci.

Toutefois, les fractions chimiques ainsi obtenues ne sont pas entièrement définies minéralogiquement mais par le mode opératoire utilisé (extractant et conditions d'extraction) (Cornu et al., 2000).

### 1) *La fraction échangeable*<sup>6</sup>

Cette fraction représente la partie la plus facilement mobilisable des éléments traces métalliques dans les sols. Les métaux extraits sont ceux retenus à la surface des particules de sol par des interactions électrostatiques relativement faibles et qui peuvent être libérés par échange ionique (Gleyzes et al. 2002). Elle regroupe les métaux adsorbés non spécifiquement sur les particules ainsi que les métaux facilement mobilisables par échanges ioniques.

### 2) *La fraction liée aux carbonates*

Cette fraction, essentiellement composée de constituants carbonatés, est sensible à une faible diminution de pH. Afin d'évaluer la quantité de métaux associés à cette fraction, le matériau solide est dissous par des acides faibles à un pH= 5 (Gleyzes et al. 2002).

### 3) *La fraction facilement réductible*

Celle-ci est liée à des oxydes mal cristallisés. La réduction de ces oxydes aura pour conséquence la libération des métaux liés.

### 4) *La fraction oxydable ou liée à la matière organique*

Les éléments métalliques de cette fraction sont principalement liés par complexation à la matière organique (particules, pellicule organique à la surface des particules). En milieu oxydant, les matières organiques sont dégradées et libèrent les métaux lourds (Tessier et al. 1979).

---

<sup>6</sup> La fraction échangeable est comparable aux extraits CaCl<sub>2</sub> du point a) car ils utilisent le même réactif. Les proportions ne sont cependant pas les mêmes (2g/25mL pour la fraction échangeable et 5g/50mL pour les extraits CaCl<sub>2</sub>).

5) *La fraction réductible*

Cette fraction est liée à des oxydes bien cristallisés. La réduction de ces oxydes aura pour conséquence la libération des métaux liés.

6) *La fraction résiduelle*

La fraction résiduelle est essentiellement constituée de minéraux primaires et secondaires qui restent fixés après les étapes d'extraction (e.g. alumino-silicates). On considère que les métaux de cette fraction ne sont pas libérables en conditions naturelles (Tessier et al. 1979). De nombreux auteurs déterminent cette fraction par différence entre la quantité totale de métal (minéralisation du sol initial) et la somme des quantités extraites dans chaque fraction.

Les fractions I et II des métaux sont les plus disponibles pour l'environnement, les fractions III, IV et V sont disponibles dans des conditions extrêmes tandis que la fraction résiduelle n'est jamais disponible pour les plantes. (Singh et al., 2013)

Chacune de ces fractions correspond à une étape de l'extraction séquentielle. Après séchage à l'étuve, 2g de chaque échantillon ont été placés dans des tubes pH et ont subi successivement :

*Étape 1)* Un ajout de 25 mL de  $\text{CaCl}_2$ . Les échantillons sont placés à l'agitateur pendant 2h puis sont centrifugés pendant 10 min à 3000 tours/min. Le surnageant est récupéré, la solution est ensuite filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre SS  $0,45\mu\text{m}$  de 2,5 cm de diamètre (les seringues et le type de filtres seront identiques lors de chaque étape). Finalement, 0,05 mL d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés.

*Étape 2)* Un ajout de 25 mL d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  N (82,03 g/l) à pH=5,5 avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (10 ml/l) sur le culot. Le culot est ensuite placé à l'agitateur pendant 3h, puis à la centrifugeuse pendant 10 min. Le surnageant est récupéré et filtré. Finalement, 0,05 ml d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés.

*Étape 3)* Un ajout de 25 mL d'une solution d'hydroxylammonium chlorure (6,95g/L à 0.1N) dans  $\text{HNO}_3$  0.01N (0,714 mL  $\text{HNO}_3$  conc./L) sur le culot. Les échantillons sont ensuite placés à l'agitateur durant 30 min puis à la centrifugeuse durant 10 min. Pour finir, le surnageant est récupéré et filtré.

*Étape 4)* Un ajout de 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% et de 3 mL de  $\text{HNO}_3$  0.02N sur le culot. Le bouchon est simplement posé sur le tube avant qu'il ne soit placé durant 2h à l'étuve à  $85^\circ$ . Après 2h, 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% sont ajoutés, puis les échantillons sont replacés 2h à l'étuve à  $85^\circ$ . Finalement, après les avoir laissé refroidir, 10 mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2N (160,08g/L) dans  $\text{HNO}_3$  20% (308 mL  $\text{HNO}_3$  conc./L) sont ajoutés à chaque échantillon avant qu'ils ne soient placés à l'agitateur pendant 30 min, puis à la centrifugeuse. Le surnageant est ensuite récupéré dans un ballon de 25 ml, avant de mettre au trait avec de l' $\text{H}_2\text{O}$  et d'être filtré à l'aide de seringues.

*Étape 5)* Un ajout de 20 mL de  $\text{HONH}_2\text{Cl}$  N(69,49 g/L) dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25% (260,5 mL conc./L) sur le culot. Les tubes sont ensuite placés à l'étuve durant 4h à  $90^\circ$ , puis sont placés à la centrifugeuse. Le surnageant est récupéré dans un ballon de 25 mL avant de mettre au trait avec de l' $\text{H}_2\text{O}$  et d'être filtré à l'aide de seringues.

*Étape 6)* Une analyse des éléments pseudo-totaux à l'Eau régale afin d'obtenir la fraction résiduelle. L'Eau régale est un mélange obtenu en combinant de l'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub>) et de l'acide chlorhydrique (HCl). Cette méthode dissout les éléments traces peu mobiles.

Les culots sont rincés avec 10mL d'eau distillée entre chaque étape, en les plaçant 15 min à l'agitateur puis 10min à la centrifugeuse.

Les teneurs en ETM et en Al, Fe et Mn (marqueurs des phases minérales) ont été mesurées par spectrométrie à l'ICP-OES.

La méthode d'extraction CaCl<sub>2</sub> a été retenue dans le cadre de ce travail car la teneur en éléments extractibles au CaCl<sub>2</sub> (0,01M) est utilisée comme estimateur de la biodisponibilité par de nombreux auteurs (Houben et al., 2013 ; Kim et al., 2015 ; Chen et al., 2018). L'extraction séquentielle quant à elle, permet d'analyser le fractionnement chimique des ETM en fin d'incubation et vise davantage à caractériser la mobilité des ETM.

### **2.2.2 Méthodes statistiques**

L'ensemble des analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel R (4.2.2). Les données ont été soumises au test de Levene afin de vérifier l'égalité des variances, puis à des analyses de la variance (ANOVA). Les trois types d'ANOVA utilisés sont ceux à 3, 2 ou 1 facteurs fixes. Les interactions entre les facteurs sont calculées, sauf dans le cas de figure où l'entièreté des données ne sont soumises à aucune répétition.



### 3 RESULTATS

#### 3.1 Analyse des valeurs de pH CaCl<sub>2</sub>

##### 3.1.1 Présentation des résultats obtenus

La table 7 reprend les moyennes de pH mesurés durant les trois mois ainsi que leurs écarts types.

Table 7 : Résumé des pH CaCl<sub>2</sub> mesurés.

	<b>SOL 1</b>		
	Moyenne pH mois 1	Moyenne pH mois 2	pH mois 3
Biochar simple dose	5.15 ± 0.02	5.16 ± 0.04	5.09
Biochar double dose	5.16 ± 0.02	5.21 ± 0.03	5.14
Compost simple dose	5.20 ± 0.03	5.25 ± 0.05	5.14
Compost double dose	5.31 ± 0.03	5.35 ± 0.02	5.26
Calcaire simple dose	5.37 ± 0.08	5.44 ± 0.11	5.26
Calcaire double dose	5.72 ± 0.05	5.76 ± 0.09	5.60
Témoin	5.02 ± 0.05	4.98 ± 0.02	4.95
	<b>SOL 2</b>		
	Moyenne pH mois 1	Moyenne pH mois 2	pH mois 3
Biochar simple dose	5.26 ± 0.01	5.28 ± 0.05	5.19
Biochar double dose	5.35 ± 0.00	5.36 ± 0.01	5.22
Compost simple dose	5.36 ± 0.01	5.36 ± 0.02	5.25
Compost double dose	5.61 ± 0.08	5.55 ± 0.08	5.39
Calcaire simple dose	5.58 ± 0.13	5.54 ± 0.05	5.42
Calcaire double dose	5.93 ± 0.07	5.96 ± 0.07	5.76
Témoin	5.24 ± 0.01	5.20 ± 0.01	5.19
	<b>SOL 3</b>		
	Moyenne pH mois 1	Moyenne pH mois 2	pH mois 3
Biochar simple dose	6.76 ± 0.03	6.74 ± 0.03	6.56
Biochar double dose	6.84 ± 0.05	6.77 ± 0.01	6.56
Compost simple dose	6.75 ± 0.02	6.78 ± 0.02	6.61
Compost double dose	6.78 ± 0.01	6.80 ± 0.01	6.65
Calcaire simple dose	6.89 ± 0.02	6.90 ± 0.01	6.74
Calcaire double dose	7.01 ± 0.07	7.04 ± 0.02	6.91
Témoin	6.78 ± 0.08	6.74 ± 0.05	6.65

<b>SOL 4</b>			
	Moyenne pH mois 1	Moyenne pH mois 2	pH mois 3
Biochar simple dose	6.65 ± 0.07	6.58 ± 0.04	6.51
Biochar double dose	6.65 ± 0.01	6.53 ± 0.05	6.44
Compost simple dose	6.61 ± 0.02	6.40 ± 0.03	6.33
Compost double dose	6.52 ± 0.10	6.37 ± 0.01	6.35
Calcaire simple dose	6.73 ± 0.04	6.63 ± 0.06	6.60
Calcaire double dose	6.83 ± 0.16	6.83 ± 0.08	6.65
Témoin	6.18 ± 0.07	6.53 ± 0.07	6.47
<b>SOL 5</b>			
	Moyenne pH mois 1	Moyenne pH mois 2	pH mois 3
Biochar simple dose	6.18 ± 0.07	6.01 ± 0.06	5.83
Biochar double dose	6.21 ± 0.07	6.00 ± 0.02	5.79
Compost simple dose	6.22 ± 0.03	5.82 ± 0.02	5.70
Compost double dose	6.29 ± 0.01	5.90 ± 0.04	5.82
Calcaire simple dose	6.45 ± 0.03	6.23 ± 0.04	6.17
Calcaire double dose	6.74 ± 0.03	6.50 ± 0.03	6.31
Témoin	6.19 ± 0.03	5.95 ± 0.03	5.72

### 3.1.2 Evolution du pH

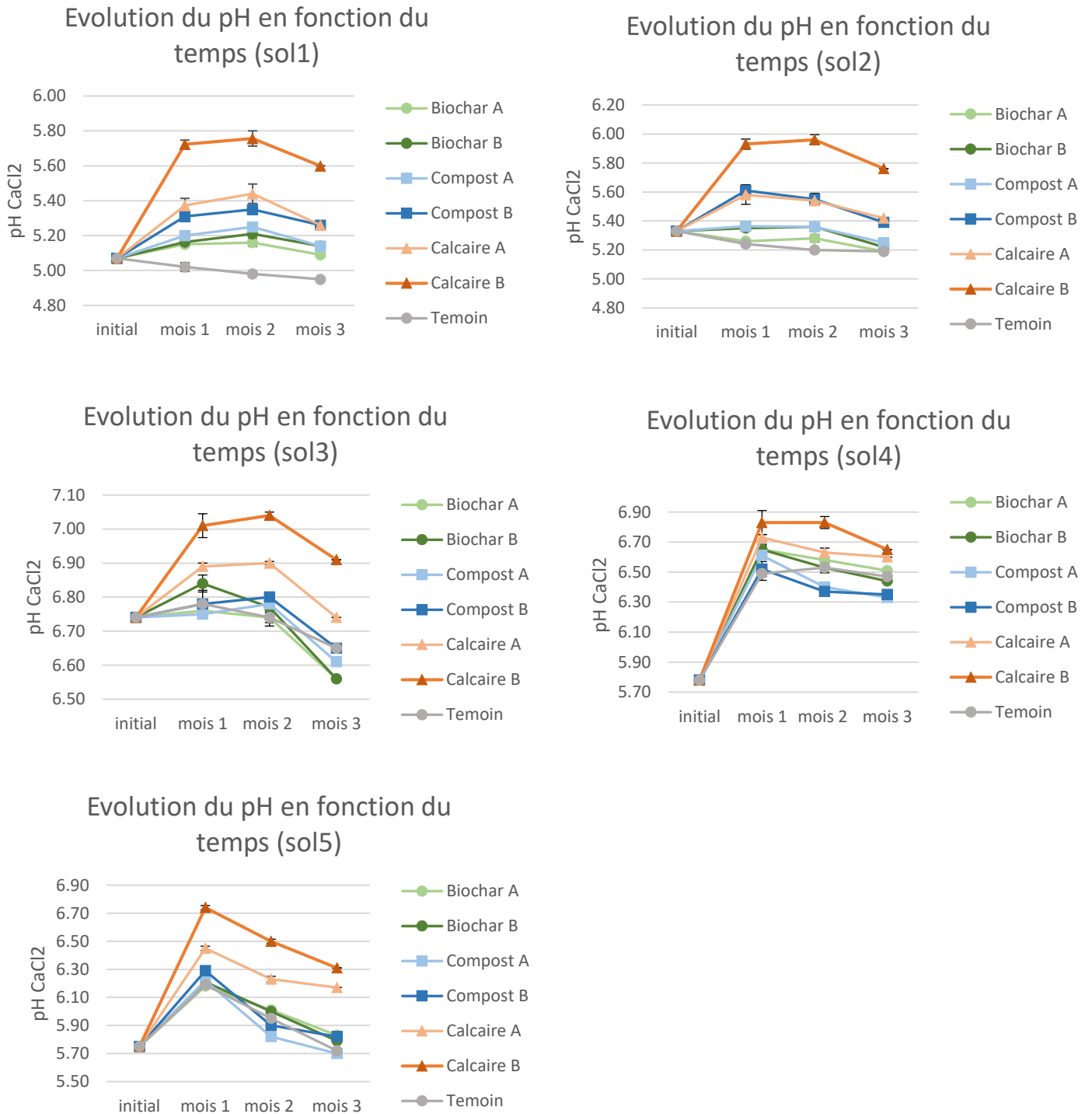


Figure 1 : Graphiques représentant l'évolution du pH en fonction du temps par type de sol et selon chaque amendement.

Le pH  $\text{CaCl}_2$  a été mesuré à chaque pas de temps et des moyennes de ce dernier ont été mises en graphique afin de visualiser son évolution au cours du temps. Pour tous les sols, le calcaire en double dose est l'amendement qui génère la hausse de pH la plus élevée. On observe cependant une évolution du pH en forme de cloche, sauf pour le sol 5 où l'on observe un pic, laissant paraître que l'amendement perd de son effet sur le pH dans la durée.

Le sol 3 présente en fin d'expérience des valeurs qui descendent en dessous du pH initial pour le compost et le biochar.

Le sol 4 démontre la hausse de pH la plus élevée, en augmentant dès le premier mois d'une unité de pH pour le calcaire en simple et en double dose. Il s'agit du seul sol qui semble davantage conserver les valeurs de pH dans la durée.

Le sol 5 montre une évolution en pic. On observe, tout comme pour le sol précédent, une hausse d'une unité de pH pour le calcaire double dose. Cette valeur ne va cependant pas se maintenir et subit une décroissance rapide.

À l'inverse des témoins des sols 1, 2 et 3, les témoins des sols 4 et 5 suivent l'évolution des échantillons avec amendement.

### **3.1.3 ANOVA sur les valeurs de pH**

Une analyse de la variance a été portée sur les valeurs de pH  $\text{CaCl}_2$  obtenues. L'analyse est une ANOVA à 3 facteurs fixes : traitement, sol et temps. Il a effectivement été décidé de regrouper le facteur amendement et le facteur dose en un seul facteur « traitement » (Biochar A, Biochar B, Compost A, Compost B, Calcaire A, Calcaire B, Témoin) où A correspond à la simple dose et B à la double dose. Les deux facteurs fixes sont donc le sol et le traitement.

L'ANOVA montre une interaction significative entre le facteur amendement et le facteur sol et entre le facteur sol et le facteur temps (Annexe 2).

L'interaction entre sol et temps peut être expliquée par l'évolution en forme de cloche pour les trois premiers sols, qui subissent une hausse de pH au premier mois puis une décroissance lente durant deux mois. En revanche, le fait que les témoins des sols 4 et 5 évoluent de la même manière que les échantillons révèle que les conditions d'incubation durant les trois mois n'ont probablement pas été parfaitement homogènes et que certains paramètres ont également affectés les témoins.

Suite à l'interaction entre le facteur amendement et le facteur sol, l'ANOVA est décomposée en une AV1 par sol pour le facteur amendement.

Les p valeurs sont significatives pour chaque sol (Annexe 3), le test de Dunnett est ensuite appliqué à chacun d'eux. Celui-ci consiste à comparer un certain nombre de traitements à un contrôle unique et est utilisé pour déterminer les différences significatives entre la moyenne d'un groupe

témoin (de contrôle) et les moyennes des autres groupes de traitement dans une analyse de variance. La table 8 présente les résultats du test de Dunnett appliqué aux valeurs de pH.

Table 8 : p valeurs obtenues pour le test de Dunnett sur les valeurs de pH par sol. (\* = significatif ; \*\* = hautement significatif ; \*\*\* = très hautement significatif)

	p valeur				
	Sol 1	Sol 2	Sol3	Sol 4	Sol 5
Témoin-Biochar A	0.1326	0.6825	0.9784	0.5003	0.7279
Témoin-Biochar B	0.0186 *	0.0132 *	0.9524	0.8256	0.9963
Témoin-Compost A	0.0020 **	0.0059 **	10.000	0.9974	0.9985
Témoin-Compost B	2.6e-07 ***	6.8e-12 ***	0.9713	0.1987	0.9998
Témoin-Calcaire A	3.3e-10 ***	1.7e-10 ***	0.0094 **	0.0655	0.1551
Témoin-Calcaire B	< 2e-16 ***	< 2e-16 ***	7.6e-08 ***	0.0007 ***	0.0010 **

### 3.1.4 Conclusions pour l'analyse du pH

Le calcaire en double dose est la modalité d'amendement qui obtient systématiquement une valeur significative pour le test de Dunnett, peu importe le sol. Pour le sol 1 et 2, tous les traitements ont un effet significatif sur le pH à l'exception du biochar en simple dose. Les sols 3, 4 et 5 ne semblent réagir ni au compost ni au biochar.

L'analyse statistique sur le pH CaCl<sub>2</sub> démontre bien que le calcaire en double dose est le traitement induisant la hausse de pH la plus importante, comme l'indique également la figure 1.

## 3.2 Extraction CaCl<sub>2</sub>

### 3.2.1 Présentation des résultats

Les résultats des extractions CaCl<sub>2</sub> pour les trois durées d'incubation sont présentés dans les tables 9 et 10, qui reprennent les moyennes et les écarts-types des teneurs en Cd et en Pb en [mg/kg] pour chaque sol, chaque mois et chaque traitement (amendement\*dose).

Table 9 : Résumé des résultats de l'extraction CaCl<sub>2</sub> pour le Cd.

	<b>SOL 1</b>				
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.248	0.007	0.265	0.006	0.260
Biochar double dose	0.231	0.001	0.248	0.011	0.240
Compost simple dose	0.194	0.005	0.200	0.006	0.200
Compost double dose	0.148	0.003	0.155	0.006	0.160
Calcaire simple dose	0.214	0.005	0.222	0.023	0.230
Calcaire double dose	0.165	0.012	0.165	0.018	0.170
Témoin	0.269	0.008	0.279	0.018	0.290
	<b>SOL 2</b>				
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.506	0.002	0.524	0.022	0.530
Biochar double dose	0.467	0.013	0.474	0.006	0.510
Compost simple dose	0.408	0.005	0.423	0.008	0.440
Compost double dose	0.306	0.005	0.316	0.010	0.350
Calcaire simple dose	0.433	0.042	0.452	0.010	0.480
Calcaire double dose	0.349	0.026	0.332	0.019	0.380
Témoin	0.547	0.003	0.563	0.001	0.590
	<b>SOL 3</b>				
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.055	0.001	0.055	0.002	0.060
Biochar double dose	0.057	0.012	0.053	0.001	0.060
Compost simple dose	0.050	0.002	0.051	0.002	0.060
Compost double dose	0.044	0.002	0.046	0.002	0.050
Calcaire simple dose	0.050	0.001	0.034	0.025	0.050
Calcaire double dose	0.042	0.003	0.044	0.001	0.050
Témoin	0.054	0.004	0.060	0.002	0.070

<b>SOL 4</b>					
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.028	0.003	0.027	0.015	0.040
Biochar double dose	0.027	0.002	0.042	0.011	0.040
Compost simple dose	0.025	0.001	0.034	0.002	0.040
Compost double dose	0.022	0.003	0.031	0.001	0.040
Calcaire simple dose	0.028	0.005	0.029	0.004	0.030
Calcaire double dose	0.023	0.007	0.023	0.004	0.040
Témoïn	0.041	0.004	0.037	0.002	0.040
<b>SOL 5</b>					
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.061	0.005	0.076	0.001	0.100
Biochar double dose	0.051	0.002	0.072	0.005	0.090
Compost simple dose	0.046	0.002	0.081	0.002	0.090
Compost double dose	0.036	0.002	0.066	0.002	0.070
Calcaire simple dose	0.042	0.002	0.060	0.002	0.060
Calcaire double dose	0.029	0.001	0.043	0.002	0.060
Témoïn	0.060	0.002	0.077	0.002	0.100

Table 10 : Résumé des résultats de l'extraction CaCl<sub>2</sub> pour le Pb.

<b>SOL 1</b>					
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.043	0.021	0.028	0.021	0.040
Biochar double dose	0.033	0.009	0.021	0.009	0.030
Compost simple dose	0.046	0.003	0.008	0.003	0.050
Compost double dose	0.036	0.010	0.010	0.010	0.040
Calcaire simple dose	0.018	0.008	0.014	0.008	0.050
Calcaire double dose	0.022	0.012	0.026	0.012	0.000
Témoïn	0.033	0.007	0.023	0.007	0.070
<b>SOL 2</b>					
	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl <sub>2</sub> mois 2	Ecart-type	CaCl <sub>2</sub> mois 3
Biochar simple dose	0.032	0.021	0.024	0.021	0.010
Biochar double dose	0.021	0.012	0.001	0.012	0.040
Compost simple dose	0.028	0.017	0.006	0.017	0.050
Compost double dose	0.039	0.028	0.001	0.028	0.040
Calcaire simple dose	0.032	0.028	0.004	0.028	0.020
Calcaire double dose	0.008	0.008	0.005	0.008	0.020
Témoïn	0.028	0.010	0.017	0.010	0.040

<b>SOL 3</b>					
	Moyenne CaCl2 mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl2 mois 2	Ecart-type	CaCl2 mois 3
Biochar simple dose	0.016	0.005	0.000	0.005	0.010
Biochar double dose	0.021	0.012	0.032	0.012	0.040
Compost simple dose	0.012	0.003	0.029	0.003	0.050
Compost double dose	0.006	0.008	0.013	0.008	0.000
Calcaire simple dose	0.016	0.014	0.025	0.014	0.030
Calcaire double dose	0.014	0.013	0.031	0.013	0.020
Témoïn	0.013	0.007	0.023	0.007	0.080
<b>SOL 4</b>					
	Moyenne CaCl2 mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl2 mois 2	Ecart-type	CaCl2 mois 3
Biochar simple dose	0.049	0.004	0.068	0.004	0.050
Biochar double dose	0.051	0.008	0.061	0.008	0.050
Compost simple dose	0.056	0.019	0.043	0.019	0.070
Compost double dose	0.034	0.004	0.041	0.004	0.080
Calcaire simple dose	0.043	0.019	0.049	0.019	0.060
Calcaire double dose	0.046	0.006	0.031	0.006	0.030
Témoïn	0.049	0.021	0.069	0.021	0.080
<b>SOL 5</b>					
	Moyenne CaCl2 mois 1	Ecart-type	Moyenne CaCl2 mois 2	Ecart-type	CaCl2 mois 3
Biochar simple dose	0.033	0.027	0.028	0.027	0.050
Biochar double dose	0.016	0.014	0.038	0.014	0.030
Compost simple dose	0.017	0.018	0.030	0.018	0.020
Compost double dose	0.025	0.016	0.048	0.016	0.040
Calcaire simple dose	0.021	0.019	0.024	0.019	0.020
Calcaire double dose	0.020	0.012	0.046	0.012	0.020
Témoïn	0.028	0.003	0.026	0.003	0.060

Ces résultats ont été soumis à une analyse statistique, présentée dans les prochains chapitres. Tout d'abord, une ANOVA à 3 facteurs (sol, traitement, temps) a été réalisée. Par la suite, si cette ANOVA montre des interactions entre les différents facteurs, celle-ci se verra décomposée en analyses de la variance à deux facteurs fixes (traitement et sol) pour les données correspondant aux échantillons des deux premiers mois faisant l'objet de 3 répétitions, mais pas pour les données du 3<sup>ème</sup> mois (ne faisant, pour rappel, l'objet d'aucune répétition).

Les analyses effectuées sur le plomb n'ont montré aucune conclusion intéressante et ne seront pour cette raison pas détaillées dans cette partie. Les résultats des analyses de la variance des données sur le plomb peuvent cependant être consultés dans les annexes 9 et 15. La suite du point 3.2 se concentrera donc sur le Cd.



### 3.2.2 ANOVA à 3 facteurs fixes sur les données des trois mois regroupés

Pour débiter les analyses statistiques, une ANOVA à trois facteurs (sol, traitement, temps) est réalisée sur l'ensemble des données pour le Cd (Annexe 4).

Celle-ci obtient une interaction hautement significative entre le facteur sol et le facteur temps et une interaction très hautement significative entre le facteur traitement et le facteur sol. Le facteur sol étant présent dans les deux interactions significatives, l'ANOVA est ensuite décomposée en AV2 par type de sol. L'AV2 comprend le facteur traitement et le facteur temps, sans calculer leur interaction. Les résultats obtenus sont les suivants :

Table 11 : p valeurs obtenues pour la décomposition en AV2 par sol sur les données des trois mois regroupés (\* = significatif ; \*\* = hautement significatif ; \*\*\* = très hautement significatif).

	p valeur				
	Sol 1	Sol 2	Sol 3	Sol 4	Sol 5
Traitement	< 2e-16 ***	< 2e-16 ***	0.00282 **	0.00075***	< 2e-16 ***
Temps	0.0302 *	0.164	0.59025	0.00793**	5.33e-16***

Le facteur temps étant significatif pour trois des cinq sols, la suite des analyses sera fera au travers d'une AV2 à deux facteurs (sol et traitement) par pas de temps.

### 3.2.3 ANOVA à deux facteurs fixes : Mois 1

L'AV 2 pour le premier mois sur le cadmium démontre une p valeur significative pour l'interaction entre les facteurs sol et traitement (Annexe 6). Celle-ci doit dès lors être décomposée en cinq AV1, une pour chaque sol. Nous obtenons pour chacune de ces AV1 une p valeur significative (Annexe 7).

Afin de préciser quelles moyennes sur les six modalités de traitement présentent des différences significatives par rapport au témoin, chaque AV1 a ensuite été soumise au test de Dunnett. Le tableau reprenant les p valeurs ajustées du test de Dunnett se trouve en Annexe 8 et la figure 2 permet de visualiser ces informations sous forme de boxplots.

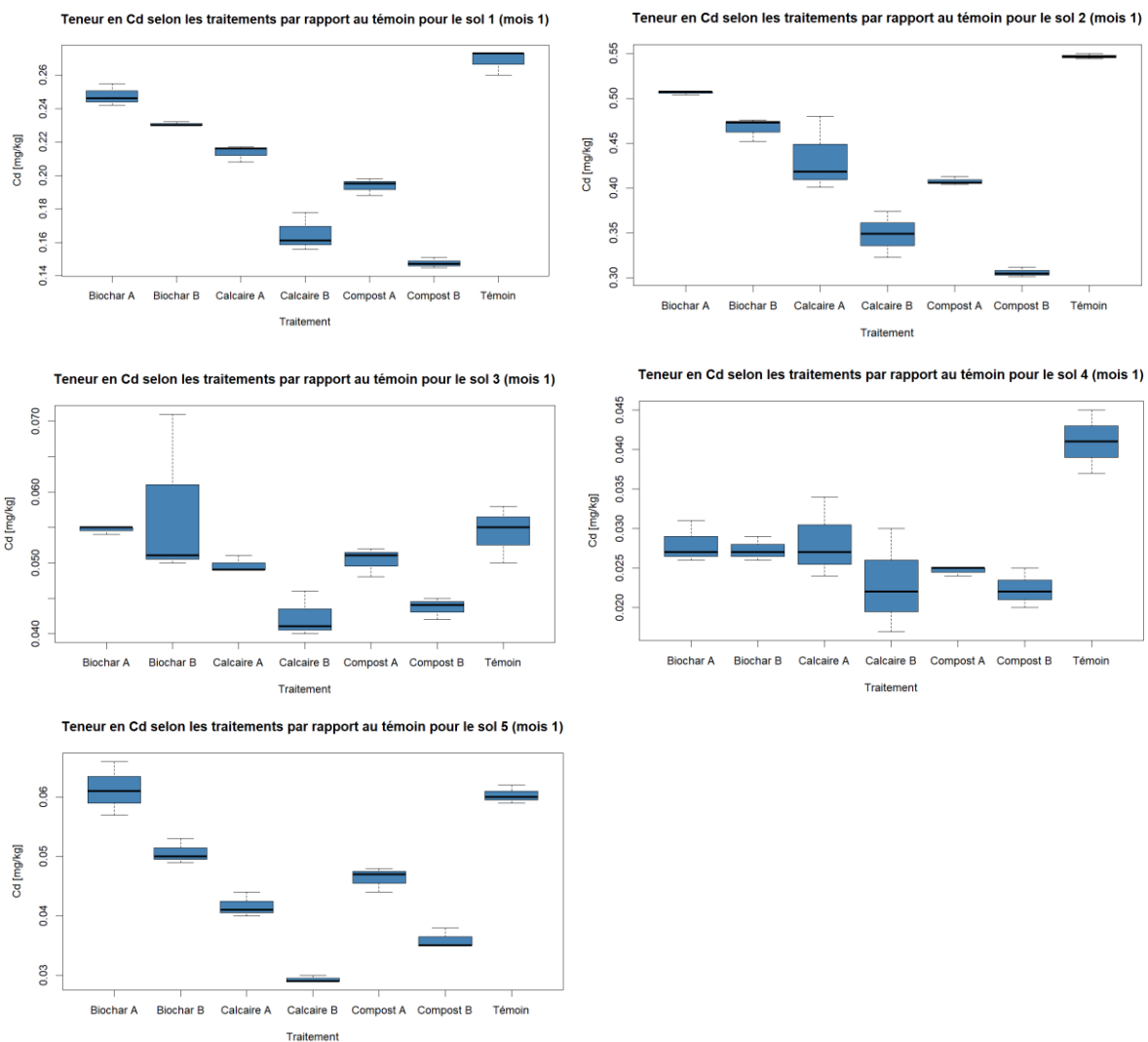


Figure 2 : Graphiques sous forme de boxplots de la teneur en Cd en fonction des traitements par rapport au témoin et par sol (mois 1).

Les sols 1 et 2 réagissent de manière similaire aux différents traitements. Le calcaire en double dose et le compost en double dose induisent systématiquement la diminution la plus importante de la teneur en Cd, suivis du compost et du calcaire en simples doses. Généralement, le biochar se démarque moins, mais obtient tout de même des valeurs hautement significatives pour sa modalité en double dose.

Statistiquement, aucun traitement à l'exception du calcaire en double dose n'obtient de valeur significative pour le sol 3, qui semble être le sol le moins sensible aux amendements.

Bien que tous les traitements soient significatifs pour le sol 4, les valeurs indiquent un effet légèrement moins marqué par rapport aux sols 1, 2 et 5.

### 3.2.4 ANOVA à deux facteurs fixes : Mois 2

De la même manière que pour le mois 1, nous débuterons l'analyse statistique des données obtenues pour le second mois par une ANOVA à deux facteurs fixes (sol et traitement).

L'ANOVA sur les résultats obtenus pour le cadmium démontre une interaction significative entre les deux facteurs et se voit donc décomposée en cinq AV1, une pour chaque sol. Les AV1 présentent une p valeur significative pour les sols 1, 2 et 5 (Annexe 10). Ces sols seront soumis au test de Dunnett dont les résultats sont présentés sous forme de tableau en Annexe 11 et sous forme graphique dans la figure 3.

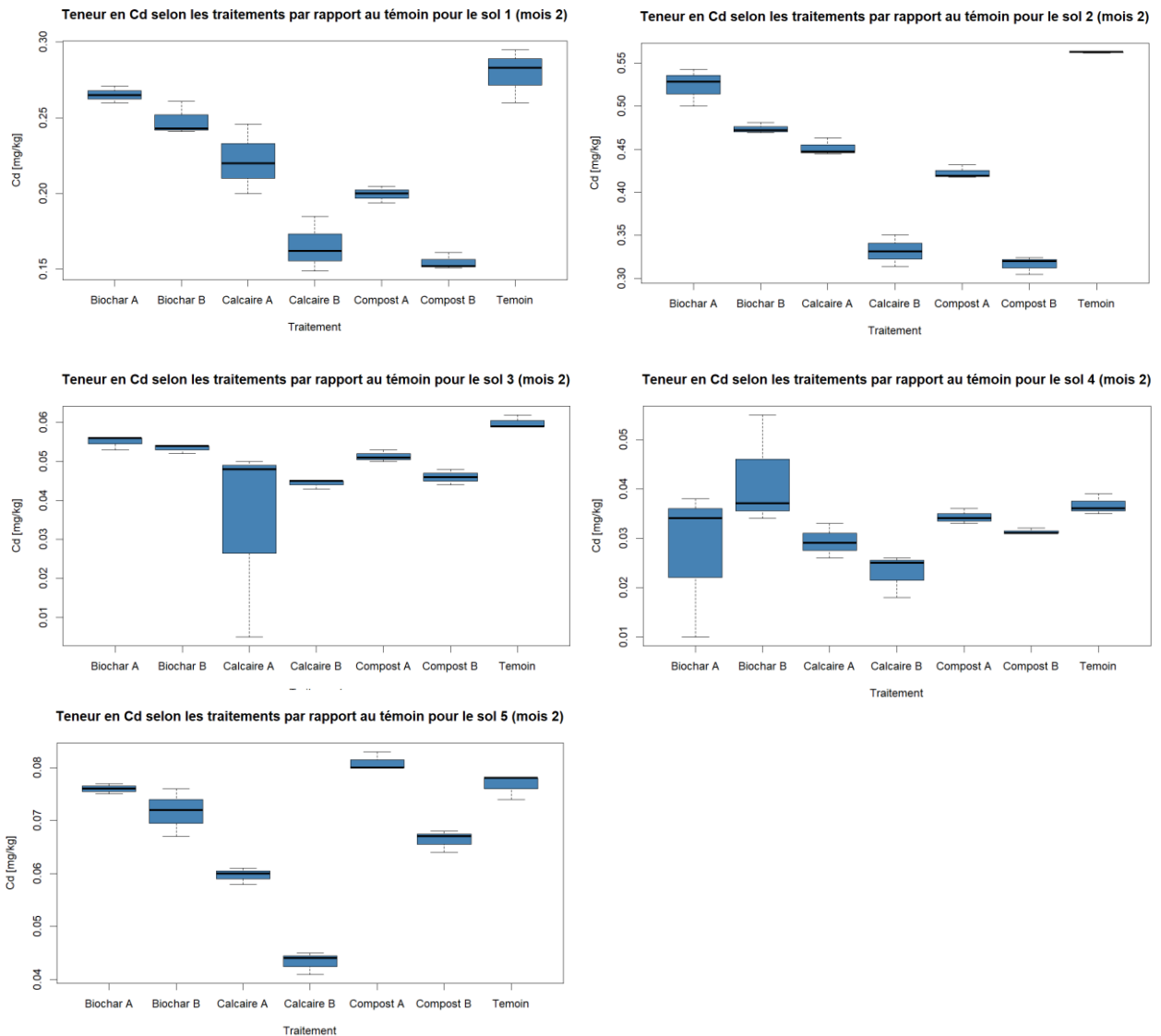


Figure 3 : Graphiques sous forme de boxplots de la teneur en Cd en fonction des traitements par rapport au témoin et par sol (mois 2).

Pour les deux premiers sols nous obtenons des résultats très similaires à ceux du premier mois.

Le sol 4, qui présentait des différences pour chaque traitement comparé au témoin au premier mois, ne semble plus réagir à aucun traitement au second mois.

Le cinquième sol montre des résultats similaires à ceux du premier mois, sauf pour le compost. En effet, l'effet du compost sur le sol 5 est moins marqué au second mois.

Le biochar ne se démarque toujours pas et obtient des valeurs statistiques significatives uniquement pour le sol 2.

### 3.2.5 Mois 3

Les résultats du 3<sup>ème</sup> mois, ne faisant l'objet d'aucune répétition, ne seront pas soumis à une analyse de la variance. La figure 4 présente les graphiques de la teneur en cadmium pour chaque sol et selon chaque traitement après trois mois d'incubation.

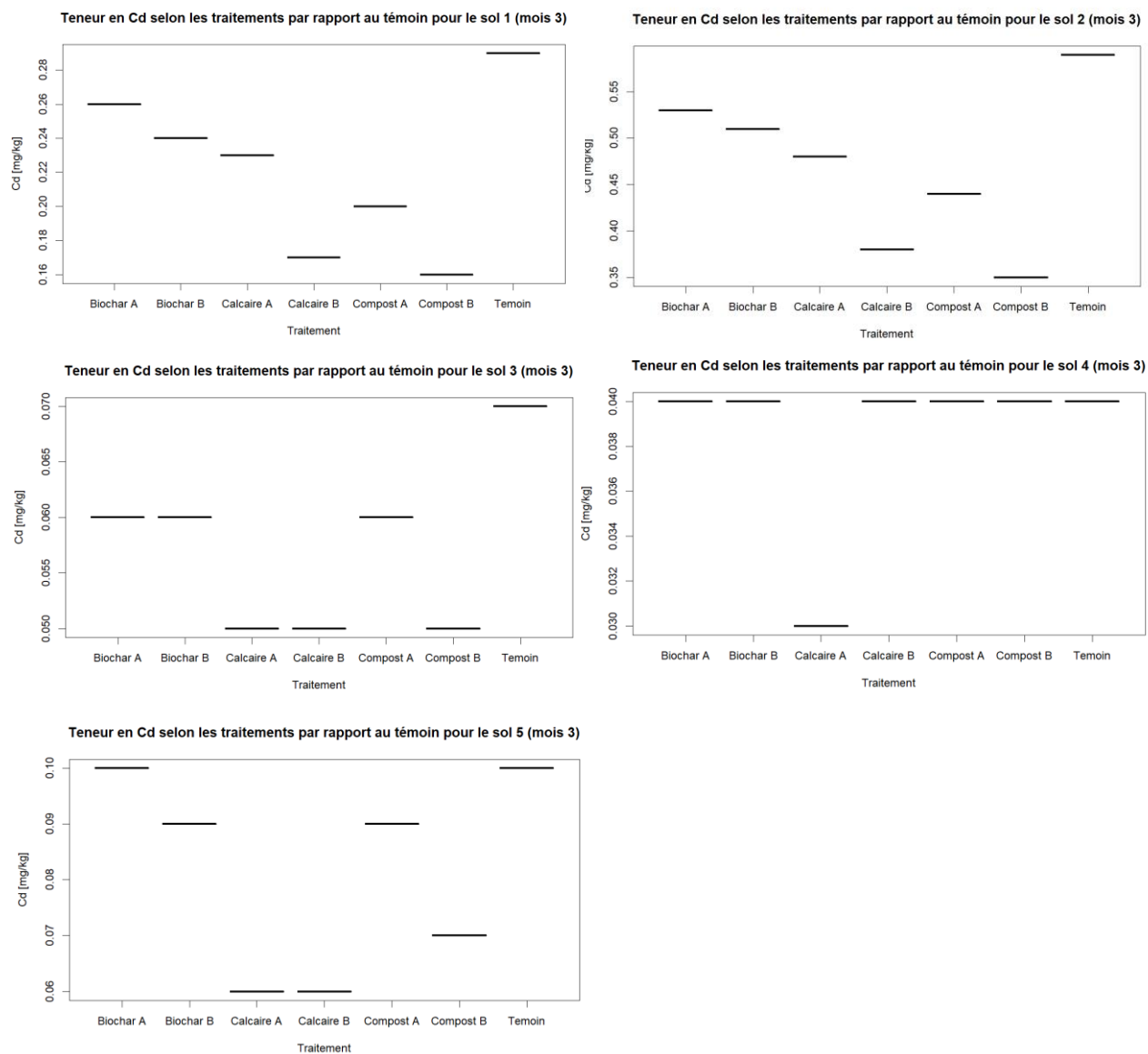


Figure 4 : Teneurs en Cd selon le traitement et par sol.

Les deux premiers sols montrent les mêmes valeurs au cours des 3 mois et ne subissent aucun changement dans le temps.

Pour le sol 4, la teneur en Cd extrait au  $\text{CaCl}_2$  après trois mois d'incubation est la même pour tous les traitements et égale celle du témoin, à l'exception du calcaire A.

Le calcaire est toujours le traitement qui agit le plus significativement sur le sol 5 et tous les traitements semblent maintenir une différence plus ou moins similaire comparé au témoin.

Cependant, on observe une évolution des témoins au cours du temps. Cette évolution est particulièrement marquée pour le sol 5 et le sol 3 et est présentée dans la figure 5. La hausse progressive de teneur en Cd observée est probablement due à des biais analytiques.

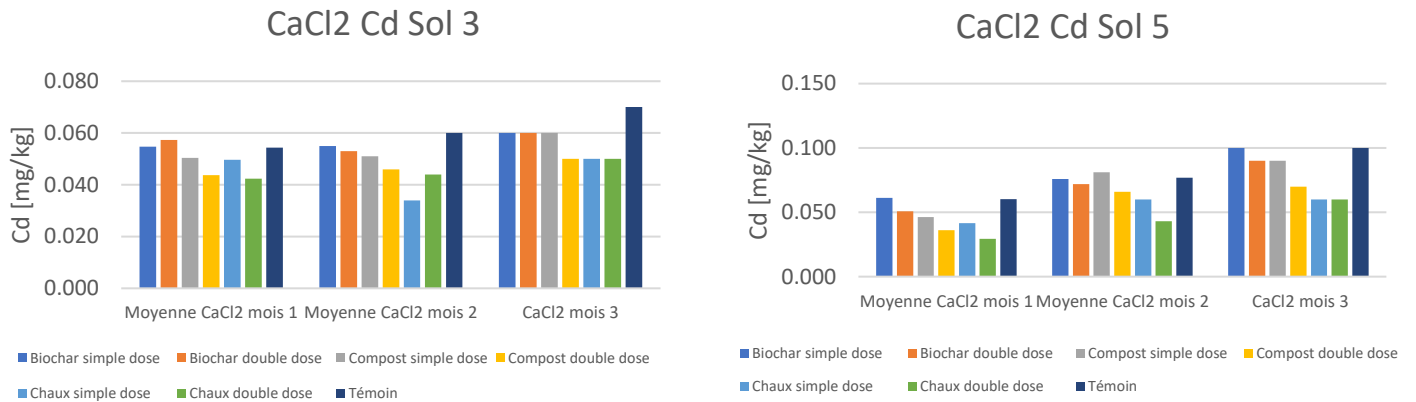


Figure 5 : Evolution au cours du temps des extraits CaCl2 des sols 3 et 5.

## 3.3 Extraction séquentielle

### 3.3.1 Présentation des résultats obtenus pour le Cd

La table 12 reprend les teneurs en cadmium obtenues lors de l'extraction séquentielle. Les graphes qui permettent de visualiser le fractionnement du Cd se trouvent annexe 16.

Table 12 : Résultats obtenus pour l'extraction séquentielle du Cd.

	<b>SOL 1</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.101	0.971	0.485	0.746	0.201
Biochar double dose	0.235	0.758	0.413	0.719	0.220
Compost simple dose	0.186	0.738	0.515	0.734	0.161
Compost double dose	0.146	0.663	0.448	0.744	0.239
Calcaire simple dose	0.226	0.765	0.439	0.700	0.178
Calcaire double dose	0.186	0.760	0.455	0.703	0.278
Témoin	0.309	0.733	0.419	0.730	0.250
	<b>SOL 2</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.593	2.040	1.384	1.300	0.344
Biochar double dose	0.561	2.019	1.288	1.341	0.354
Compost simple dose	0.459	1.976	1.323	1.296	0.351
Compost double dose	0.291	1.944	1.320	1.466	0.346
Calcaire simple dose	0.500	2.089	1.374	1.388	0.299
Calcaire double dose	0.349	2.150	1.386	1.359	0.285
Témoin	0.684	2.049	1.441	1.370	0.420
	<b>SOL 3</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.069	2.065	1.401	1.535	0.291
Biochar double dose	0.066	1.951	1.508	1.414	0.266
Compost simple dose	0.061	1.885	1.436	1.620	0.370
Compost double dose	0.058	1.894	1.330	1.591	0.381
Calcaire simple dose	0.071	1.981	1.488	1.431	0.294
Calcaire double dose	0.063	1.965	1.314	1.451	0.284
Témoin	0.085	1.964	1.349	1.519	0.284



SOL 4					
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.049	0.831	0.373	0.859	0.225
Biochar double dose	0.051	0.778	0.344	0.856	0.239
Compost simple dose	0.044	0.724	0.335	0.914	0.213
Compost double dose	0.040	0.681	0.338	0.905	0.185
Calcaire simple dose	0.044	0.758	0.353	0.821	0.209
Calcaire double dose	0.035	0.784	0.355	0.859	0.219
Témoïn	0.050	0.763	0.336	0.821	0.200
SOL 5					
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.121	0.889	0.669	0.971	0.299
Biochar double dose	0.115	0.856	0.665	0.940	0.310
Compost simple dose	0.119	0.841	0.704	0.993	0.358
Compost double dose	0.088	0.744	0.726	1.060	0.354
Calcaire simple dose	0.085	0.885	0.701	0.945	0.346
Calcaire double dose	0.081	0.875	0.674	0.981	0.343
Témoïn	0.123	0.883	0.744	0.964	0.310

### 3.3.1.1 Analyse de la variance effectuée sur le fractionnement du Cd

L'analyse statistique s'est opérée en une ANOVA à deux facteurs (sol et traitement) par fraction, sans considérer l'interaction entre ces deux facteurs.

Table 13 : Résultats de l'ANOVA à deux facteurs par fraction pour le Cd (\* = significatif ; \*\* = hautement significatif ; \*\*\* = très hautement significatif).

		p valeur				
		Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Fraction 5
Sol		3.37e-12***	< 2e-16 ***	< 2e-16 ***	< 2e-16 ***	3.55e-07***
Traitement		0.0797	3.92e-05***	0.848	0.0124*	0.767

Les résultats montrent que le facteur sol est significatif pour chaque fraction, cependant au vu du fait que les sols contiennent initialement des teneurs en Cd différentes, il est normal que l'analyse démontre des moyennes significativement différentes par sol, même si la répartition du Cd entre les différentes fractions semble être similaire pour les cinq sols. Pour cette raison aucune analyse supplémentaire n'a été conduite pour ce facteur et aucune analyse ne sera conduite dans ce travail pour des cas similaires.

Comme indiqué dans la table 13, l'analyse de la variance montre des moyennes significativement différentes en fonction du traitement pour la seconde et la 4ème fraction. Pour compléter l'analyse,

les résultats ont été soumis au test de Tukey. Le test de Tukey est un test statistique utilisé à la suite d'une ANOVA. Celui-ci compare toutes les moyennes deux à deux et permet de préciser quelles moyennes sont différentes les unes des autres.

Pour la fraction 2, le test de Tukey montre une p valeur ajustée significative en comparant la moyenne du témoin à celle du Compost B (Annexe 13). Le test indique donc que le Compost B est le seul traitement à induire une concentration en Cd différente dans la fraction 2 par rapport au témoin.

Pour la fraction 4, bien que l'analyse de la variance indique une p valeur significative, le test de Tukey précise que les différences entre les moyennes sont obtenues entre le Compost B et le Calcaire A et entre le Compost B et le Biochar B (Annexe 14). Ceci indique que les deux paires qui viennent d'être évoquées provoquent un effet inverse sur la présence de Cd dans la fraction 4, l'un en augmentant la teneur en Cd et l'autre en la diminuant, générant des moyennes significativement différentes. Par rapport au témoin cependant, aucun amendement n'induit de différence assez importante que pour être significative.

### 3.3.2 Présentation des résultats obtenus pour le Pb

La table 14 reprend les teneurs en plomb par fraction pour chaque sol en fonction du traitement.

Table 14 : Résultats obtenus pour l'extraction séquentielle du Pb.

	<b>SOL 1</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.12	2.69	1.14	59.00	4.55
Biochar double dose	0.16	2.59	1.12	57.07	4.15
Compost simple dose	0.14	2.34	1.08	57.09	4.26
Compost double dose	0.14	2.12	0.87	56.90	4.43
Calcaire simple dose	0.13	2.45	1.20	55.82	4.12
Calcaire double dose	0.20	2.37	1.24	55.44	4.03
Témoin	0.16	2.64	1.05	57.27	3.91
	<b>SOL 2</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.16	4.35	3.16	135.82	7.42
Biochar double dose	0.16	3.82	2.23	128.20	6.91
Compost simple dose	0.17	5.98	2.92	141.95	7.85
Compost double dose	0.13	3.41	1.66	127.71	6.73
Calcaire simple dose	0.19	3.82	2.71	134.16	7.08
Calcaire double dose	0.12	3.73	2.67	130.45	5.04
Témoin	0.17	3.78	2.94	134.88	5.95
	<b>SOL 3</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.13	2.58	0.80	85.05	6.76
Biochar double dose	0.10	2.25	0.95	82.50	6.37
Compost simple dose	0.16	2.22	0.82	85.26	6.55
Compost double dose	0.18	2.30	0.56	83.04	6.25
Calcaire simple dose	0.12	2.20	0.79	82.68	8.13
Calcaire double dose	0.14	2.41	0.64	81.27	8.15
Témoin	0.16	2.40	0.64	83.98	7.42
	<b>SOL 4</b>				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.15	8.60	1.11	174.84	16.21
Biochar double dose	0.17	8.43	1.17	178.76	16.60
Compost simple dose	0.20	8.10	0.89	172.72	16.51
Compost double dose	0.18	7.70	0.82	171.38	15.70
Calcaire simple dose	0.17	10.40	1.57	203.93	17.95
Calcaire double dose	0.15	8.47	1.12	171.62	16.89
Témoin	0.12	8.56	1.09	164.24	15.91

	SOL 5				
	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
Biochar simple dose	0.20	3.64	1.37	111.28	18.29
Biochar double dose	0.18	3.53	1.90	126.38	19.73
Compost simple dose	0.20	3.49	1.37	114.51	18.23
Compost double dose	0.13	3.13	1.42	115.13	15.92
Calcaire simple dose	0.25	3.41	1.45	113.19	15.85
Calcaire double dose	0.16	3.55	1.45	114.97	23.40
Témoin	0.17	3.58	1.58	113.93	17.35

Comme ces résultats l'indiquent, le Pb est présent presque entièrement sous la fraction liée à la matière organique (fraction IV) et plus de 90% du Pb est présent dans les deux dernières fractions, soit les fractions contenant les formes de Pb les plus retenues aux particules de sol. Peu de Pb se retrouve donc dans les premières fractions.

Pour rappel, la fraction I est similaire aux extraits  $\text{CaCl}_2$ . La répartition du Pb dans les différentes fractions explique donc pourquoi les teneurs en Pb obtenues dans les extraits  $\text{CaCl}_2$  étaient faibles.

### 3.3.2.1 Analyse de la variance effectuée sur le fractionnement du Pb

Le même type d'analyse de la variance que pour le cadmium a été appliquée pour le plomb.

Table 15 : Résultats de l'ANOVA à deux facteurs par fraction pour le Pb.

	p valeur				
	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Fraction 5
Sol	0.12	< 2e-16 ***	7.6e-12***	< 2e-16 ***	< 2e-16 ***
Traitement	0.813	0.436	0.106	0.582	0.605

Aucune p valeur significative n'est obtenue pour le facteur traitement lors de l'analyse de la variance sur le plomb, ce qui indique que les fractions ne sont sensibles à aucun traitement et qu'aucune diminution significative de Pb comparé au témoin n'a été induite.

### 3.4 Corrélations entre variables

La figure 6 est une représentation en nuage de points des données de teneur en Cd dans les extraits  $\text{CaCl}_2$  en fonction du pH et différenciés par type de traitement. Le sol 1 et le sol 2 contiennent initialement (avant ajout d'amendement) les teneurs les plus élevées en Cd dans les extraits  $\text{CaCl}_2$  et présentent donc l'évolution la plus visible. On observe pour ces deux sols deux types de tendances : une première avec le biochar en simple dose et avec le calcaire en double dose et une seconde avec le biochar en double dose et les deux modalités de compost. Le compost et le calcaire en doubles doses (en vert et jaune sur la figure 6) vont atteindre les teneurs en Cd les plus faibles par rapport à celles des témoins respectifs. Des teneurs en Cd similaires sont atteintes par ces deux traitements mais le calcaire en double dose va davantage augmenter le pH du sol par rapport au compost en double dose.

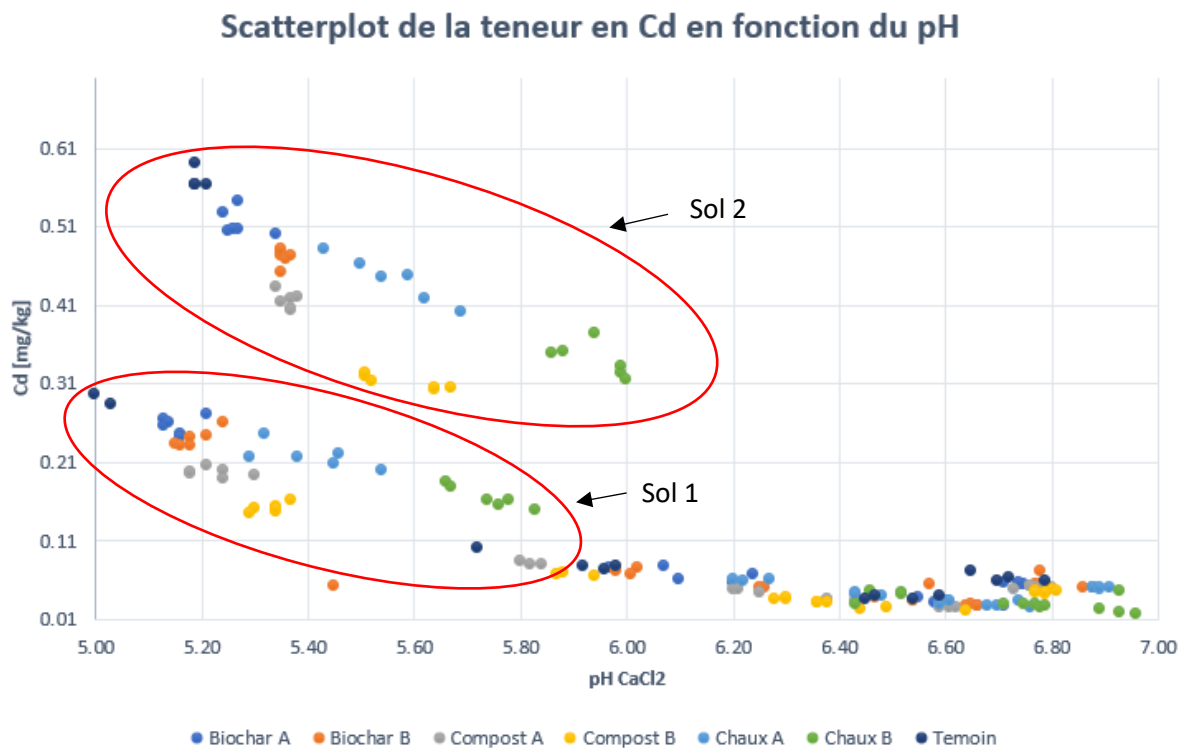


Figure 6 : Scatterplot des teneurs en Cd en fonction du pH.

## 4 DISCUSSION ET PERSPECTIVES

### 4.1 Effet des amendements sur la biodisponibilité du Cd

Au vu des résultats, tous les amendements montrent des effets sur la biodisponibilité du Cd. Les effets diffèrent cependant en fonction du traitement. Le compost en double dose et le calcaire en double dose semblent induire la diminution la plus marquée de cadmium retrouvé dans les extraits  $\text{CaCl}_2$ . En d'autres mots, ces deux traitements nous permettent d'observer la réduction la plus importante de la biodisponibilité du Cd.

De manière générale, le biochar semble montrer des résultats concluants uniquement après le premier mois, et d'avantage pour le biochar en double dose. Si l'on considère que la simple dose de biochar correspond en réalité à ce qui a été ajouté aux parcelles expérimentales, on peut s'attendre à ce que celui-ci ne montre aucun résultat sur terrain.

De plus, les analyses montrent que la double dose engendre généralement une diminution plus marquée du Cd retrouvé dans les extraits  $\text{CaCl}_2$  et une hausse plus élevée du pH comparé à la simple dose. La dose est donc un facteur pertinent et les résultats peuvent laisser penser que l'effet de l'amendement augmenterait proportionnellement, jusqu'à un certain palier, avec la dose appliquée. Attention cependant à prendre en compte tous les facteurs. Des doses importantes d'amendements et la modification de pH qui en résulte ne jouent pas uniquement sur les ETM dont on souhaiterait diminuer la biodisponibilité mais bien sur tous les macroéléments (N, P, K, Mg, S, Ca) et micronutriments (B, Cl, Mn, Zn, Fe, Cu) retrouvés dans le sol. Par exemple, lorsque des doses trop importantes de compost sont utilisées, on peut s'attendre à une augmentation de certains micronutriments essentiels tels que le bore jusqu'à un niveau toxique (Purves et al., 1973), un déséquilibre du ratio C/N qui entraîne l'immobilisation de l'azote dans le sol provoquant une carence en cet élément pour les plantes ou encore une inhibition de la germination des graines (Gallardo-Lara et al., 1987).

### 4.2 Effet des amendements en fonction du sol

Les résultats démontrent des différences marquées entre chaque sol. Le calcaire en double dose est le traitement qui semble convenir pour tous les sols confondus. En revanche, le sol 3 est de loin le sol le plus insensible aux différents traitements. Ceci pourrait notamment s'expliquer par le fait qu'il s'agit du sol avec le  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}^7$  initial le plus élevé. En effet, alors que les autres sols ont un  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$

---

<sup>7</sup> Le pH mesuré dans du  $\text{CaCl}_2$  0,01M est abaissé approximativement de 0.44 par rapport à un pH mesuré dans de l'eau (Lierop, 1981).

qui s'approche de 6, le sol 3 indique une valeur de  $pH_{H_2O}$  de 7,03, soit une unité de pH supérieure (Table 2).

Les amendements ne sont pas capables d'augmenter de manière illimitée le pH d'un sol et leurs effets sont plus marqués dans une certaine gamme de pH. En effet, selon Rossel et al. (2002), des expérimentations de chaulage attestent que les sols ont un pouvoir tampon<sup>8</sup> plus élevé à partir d'un pH 7. Les variations de pH prennent l'allure de courbes de neutralisation d'un acide par une base : pour des pH en dessous de 4, le pH tend à rester stable avant d'augmenter et de se stabiliser à nouveau à l'apparition d'un excès de carbonates de calcium aux alentours de pH 7,5 (Ciesielski et al., 2008). Le sol 3 avait probablement déjà atteint une valeur de pH relativement stable, qui n'a su être légèrement modifiée que par le calcaire. Par conséquent, sans variation de pH il est prévisible de n'observer que peu de différences en biodisponibilité des éléments.

### 4.3 Corrélacion entre pH et teneurs en Cd dans les extraits $CaCl_2$

Nous pouvons également observer que le calcaire est à la fois l'amendement qui augmente le plus intensivement le pH et l'un des deux traitements qui diminue le plus la teneur en Cd dans les extraits  $CaCl_2$ . Le calcaire semble donc confirmer qu'une augmentation de pH résulte en une diminution de la teneur en Cd (Tremel-Schaub et al., 2005 ; Xu et al., 2021 ; Kim et al., 2015).

Cependant, le compost en double dose engendre la même diminution que le calcaire sur les teneurs en Cd, mais n'induit qu'une très faible augmentation de pH. En d'autres termes, le compost a un effet différent, indépendant du pH. Le pH et la teneur en Cd ne sont de ce fait pas systématiquement corrélés.

Le pH n'est pas le seul facteur influençant la biodisponibilité et la solubilité du Cd. Le compost, comparé aux deux autres amendements, fournit un apport en matière organique. Or, la matière organique joue un rôle important dans le comportement et le transport des ETM, et une augmentation de matière organique tendrait à réduire la solubilité du Cd et donc la disponibilité de celui-ci (Filipović et al., 2018 ; Hamid et al., 2020), comme les extraits  $CaCl_2$  le démontrent. Selon Gallardo-Lara et al. (1987), le compost améliore également l'effet tampon du sol, tout en augmentant sa CEC.

---

<sup>8</sup> capacité à maintenir un pH constant

## 4.4 Effet des amendements au cours du temps

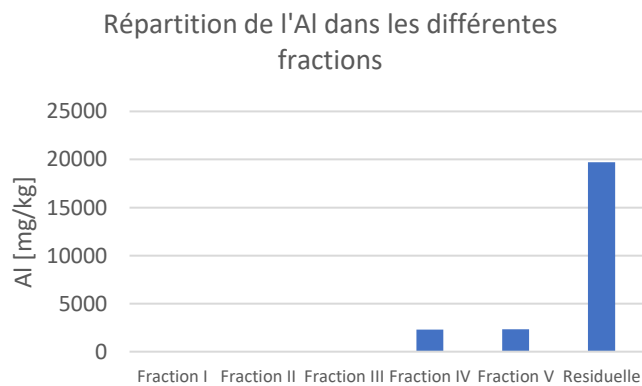
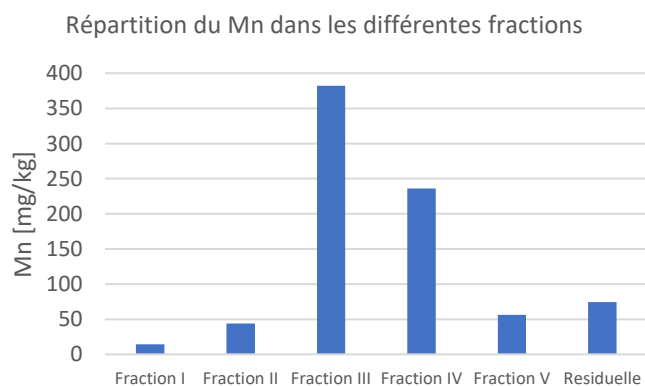
Le temps est le facteur pour lequel les analyses ont été les moins concluantes. Alors que le pH montre une évolution relativement cohérente au cours du temps, les extraits  $\text{CaCl}_2$  semblent être légèrement modifiés en fonction du temps d'incubation mais de manière plus aléatoire. De plus, l'évolution semble partiellement affecter les témoins. Ce facteur ne donne donc pas d'information pertinente sur l'effet des différents amendements dans la durée car il est probable que les résultats aient été biaisés par des effets analytiques.

## 4.5 Extraction séquentielle

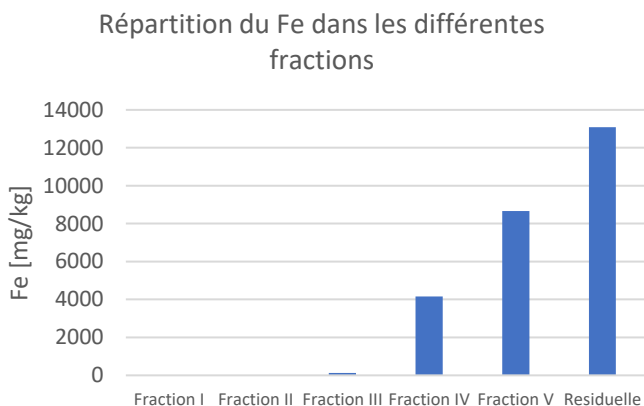
En ce qui concerne l'extraction séquentielle, celle-ci ne démontre qu'un effet du compost en double dose sur la fraction II. Il est assez étonnant d'observer statistiquement des effets aussi significatifs des amendements pour les extraits  $\text{CaCl}_2$  et rien pour la fraction I, qui est l'équivalent des extraits  $\text{CaCl}_2$  dans l'extraction séquentielle, d'autant plus que l'on observe un effet sur la fraction II. Les tableaux de résultats montrent pourtant une diminution du Cd dans les deux premières fractions sous l'effet des amendements. Compte tenu des résultats des deux extractions, nous pouvons tout de même raisonnablement estimer que les amendements ont un effet sur la biodisponibilité du Cd dans les deux premières fractions, soit les fractions disponibles.

Le Cd présent dans la fraction IV (fraction liée à la matière organique) augmente légèrement avec l'ajout de compost (Table 12), sans pour autant que cette augmentation ne soit statistiquement significative par rapport au témoin. Ceci paraît tout de même cohérent étant donné que le compost enrichit le sol en matière organique (Adugna, 2018).

Le fer (Fe), l'aluminium (Al) et le manganèse (Mn) ont également été étudiés afin de vérifier si leur profil colle au protocole d'extraction.







*Figure 7 : Répartition du Fe, du Mn et de l'Al dans les différentes fractions étudiées.*

Selon Gleyzes et al. (2002), les oxydes de fer et de manganèse sont d'excellents piègeurs de métaux. La réduction de ces oxydes permet la libération du Fe, du Mn et des ETM piégés. La dissolution de ces oxydes se fait en deux étapes (durant la fraction III et la fraction V) qui distinguent les oxydes de Fe et de Mn amorphes et cristallins.

La portion de Mn retrouvé dans la fraction II est à l'état réduit et ne provient donc pas de l'attaque des oxydes de Mn (Tessier et al., 1979).

Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisé pour la fraction IV est également capable de réduire le MnO<sub>2</sub>. Pour éviter cette attaque, l'extraction au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est généralement placée après l'extraction des oxydes métalliques (Gleyzes et al., 2002). Si l'entièreté du Mn n'a pas été libérée dans la fraction III, il n'est pas étonnant de le voir apparaître dans les fractions IV et V.

L'hydroxylammonium chlorure utilisé pour les fractions III et V a la capacité de dissoudre différents oxydes métalliques. La dissolution des oxydes de Fe dépend cependant de la concentration en réactif, du temps d'extraction et de la température (Gleyzes et al., 2002). Au vu du protocole d'extraction, il est normal de retrouver plus de Fe dans la fraction V, où les conditions d'extraction (réactif utilisé en plus forte concentration et à des températures élevées) favorisent sa dissolution. Le Mn quant à lui se dissout beaucoup plus facilement et se retrouve donc en grande quantité dans la fraction III, suite à la première attaque.

La fraction résiduelle comprend beaucoup de Fe et d'Al. L'importante quantité d'Al dans la fraction résiduelle indique que l'attaque des silicates et des sulfures qui contiennent l'aluminium est minime (Tessier et al., 1979).

Les résultats obtenus pour le Fe, le Mn, et l'Al, mis en graphiques dans la figure 7, sont donc tout à fait cohérents et correspondent à ce à quoi nous pouvions nous attendre.

En comparaison, on retrouve le Cd principalement dans les fractions II (sous sa forme liée au carbonates), III et IV. Le Pb qui possède une grande affinité pour la matière organique, est retrouvé presque entièrement dans la quatrième fraction.

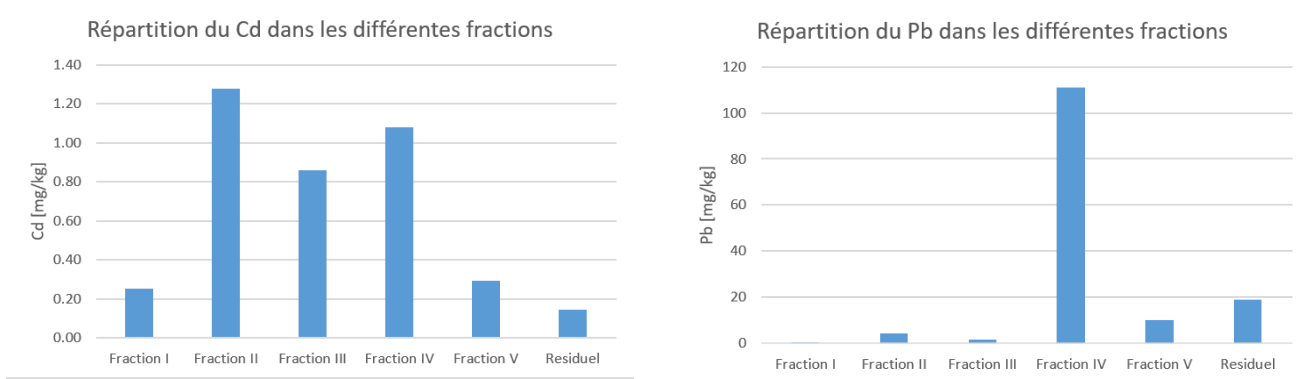


Figure 8 : Graphiques présentant le fractionnement du Cd et du Pb.

## 4.6 Le plomb

Il a été choisi d'étudier le plomb dans le cadre de ce travail car il s'agit d'un ETM considéré comme très toxique (Tremel-Schaub et al., 2005), et ce dès l'état trace (Qasim, 2015). Pour cette même raison, celui-ci est repris dans les réglementations européennes visant à fixer des teneurs maximales en contaminants dans les denrées alimentaires et continue d'être l'un des ETM les plus largement étudiés.

Cependant, pour les sols choisis, le Pb est peu problématique et les analyses effectuées démontrent que la majorité du Pb se trouve dans les deux dernières fractions. En conséquence la partie biodisponible de Pb est très faible comparé à la partie qui se trouve dans les fractions moins disponibles. Pour cette raison probablement, aucun amendement n'a eu d'effet significatif sur la biodisponibilité du Pb lors de l'expérimentation. En effet, essayer de diminuer encore davantage ces faibles fractions disponibles, serait difficilement réalisable.

## 4.7 Perspectives

Afin d'aller plus loin dans les analyses, il serait intéressant de réaliser un essai complémentaire comprenant des végétaux. Ceci permettrait de mesurer le transfert réel vers les plantes cultivées et d'observer si la quantité de Cd (ou autre ETM) mesurée dans la plante concorde avec sa biodisponibilité dans le sol.

De plus, afin de renforcer la pertinence statistique de ce travail, les données récoltées au 3<sup>ème</sup> pas de temps devraient faire l'œuvre de trois répétitions. En effet, les analyses statistiques seraient facilitées et gagneraient en justesse.

Il serait également important d'éclaircir les inconnues concernant l'évolution de l'effet des traitements au cours du temps. Une expérimentation qui s'étalerait sur une plus longue durée et qui porterait également sur les oligo-éléments permettrait d'envisager les effets sur le long terme des amendements, qu'ils soient positifs ou négatifs, dans le but de pouvoir prédire l'atténuation des effets des amendements ou au contraire, une toxicité potentielle engendrée.

## 5 CONCLUSION

Au terme de ce travail, les extractions ( $\text{CaCl}_2$  et séquentielle) effectuées sur les échantillons de l'expérimentation ont permis de déceler que le calcaire et le compost entraînent les effets les plus significatifs. Ces deux amendements, particulièrement appliqués à double dose, diminuent considérablement la teneur en Cd des extraits  $\text{CaCl}_2$ .

Le calcaire joue davantage sur le pH du sol induisant une réduction de la biodisponibilité du Cd, alors que le compost, chargé en matière organique, induit une réduction de la biodisponibilité du Cd du même ordre de grandeur que celle induite par le calcaire tout en maintenant un pH plus stable. Le compost est également le seul amendement à avoir un effet sur le fractionnement du Cd.

Les résultats ont également permis d'affirmer que la dose appliquée joue un rôle clé sur l'effet de l'amendement et qu'un ajout d'une dose plus conséquente d'amendement diminue d'avantage la biodisponibilité du Cd comparé au même amendement appliqué à plus faible dose.

Le plomb quant à lui, présent en faibles quantités dans les sols et principalement dans la fraction IV, n'a été affecté par aucun amendement en termes de biodisponibilité.

De plus, l'intégration de cinq sols différents dans l'étude a décelé le côté primordial d'étudier la biodisponibilité des ETM par sol. Par ailleurs, l'efficacité de l'amendement serait optimisée dans certaines gammes de pH et la connaissance préalable du pH du sol permettrait de prédire une inefficacité de l'amendement.

Enfin, même si tous les amendements ont dans le cadre de ce travail montré un certain potentiel pour la stabilisation physico-chimique en induisant une diminution de la biodisponibilité du Cd (qui était l'effet recherché), une expérimentation complémentaire visant à s'intéresser à l'effet des traitements sur le long terme, éloignerait la possibilité que les amendements, appliqués à certaines doses, aient également des effets négatifs (par ex. induire une toxicité) non décelés dans cette étude.

## 6 CONTRIBUTION PERSONNELLE

Au cours des sept mois consacrés au travail de fin d'études, l'étudiante a réalisé :

- La préparation et la mise en place de l'expérimentation (conditionnement et pesées du sol et des amendements).
- Le suivi d'humidité des échantillons.
- Les différentes extractions en laboratoire ainsi qu'une extraction séquentielle "test" au préalable.
- Des mesures de pH sur les extraits  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M).
- Des analyses complémentaires (Eau régale, COT, extraction  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M),  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) sur les sols initiaux.

## 7 BIBLIOGRAPHIE

- A dugna G., 2018. A review on impact of compost on soil properties, water use and crop productivity. *Agricultural Science Research Journal*.
- Alpaslan B. & Yukselen M.A., 2002. Remediation of Lead Contaminated Soils by Stabilization/Solidification. *Water, Air, and Soil Pollution* **133**(1/4), 253–263, DOI:[10.1023/A:1012977829536](https://doi.org/10.1023/A:1012977829536).
- Baize D., 2009. Éléments traces dans les sols. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*.
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* **277**(1), 1–18, DOI:[10.1016/j.jcis.2004.04.005](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005).
- Chen D., Liu X., Bian R., Cheng K., Zhang X., Zheng J., Joseph S., Crowley D., Pan G. & Li L., 2018. Effects of biochar on availability and plant uptake of heavy metals – A meta-analysis. *Journal of Environmental Management* **222**, 76–85, DOI:[10.1016/j.jenvman.2018.05.004](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.004).
- Ciesielski H.H., Sterckeman T., Baliteau J.Y., Caria G.G., Goutiers V. & Willery J.-P., 2008. Evolution du pH et de la CEC de sols du Nord de la France en fonction des doses de chaulage (CaCO<sub>3</sub>). Influence du carbone organique. *Etude de Gestion des Sols* **15**(3), 161–170.
- Cornu S. & Clozel Bl., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Etude et Gestion des sols* **7**(3), 179–189.
- Dejonghe L., 1998. Zinc–lead deposits of Belgium. *Ore Geology Reviews* **12**(5), 329–354, DOI:[10.1016/S0169-1368\(98\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(98)00007-9).
- Denaix L., 2007. Transfert sol-eau- plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés.
- FAO, 2018. Soil Pollution : A hidden reality.
- Fernandez-Cornudet C., 2006. Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux.
- Filipović L., Romić M., Romić D., Filipović V. & Ondrašek G., 2018. Organic matter and salinity modify cadmium soil (phyto)availability. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **147**, 824–831, DOI:[10.1016/j.ecoenv.2017.09.041](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.041).
- Gallardo-Lara F. & Nogales R., 1987. Effect of the application of town refuse compost on the soil-plant system: A review. *Biological Wastes* **19**(1), 35–62, DOI:[10.1016/0269-7483\(87\)90035-8](https://doi.org/10.1016/0269-7483(87)90035-8).
- Gleyzes C., Tellier S. & Astruc M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **21**(6–7), 451–467, DOI:[10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9).

- Gray C.W., Dunham S.J., Dennis P.G., Zhao F.J. & McGrath S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* **142**(3), 530–539, DOI:[10.1016/j.envpol.2005.10.017](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.017).
- Hailegnaw N.S., Mercl F., Pračke K., Száková J. & Tlustoš P., 2019. Mutual relationships of biochar and soil pH, CEC, and exchangeable base cations in a model laboratory experiment. *J Soils Sediments* **19**(5), 2405–2416, DOI:[10.1007/s11368-019-02264-z](https://doi.org/10.1007/s11368-019-02264-z).
- Hamid Y., Tang L., Hussain B., Usman M., Lin Q., Rashid M.S., He Z. & Yang X., 2020. Organic soil additives for the remediation of cadmium contaminated soils and their impact on the soil-plant system: A review. *Science of The Total Environment* **707**, 136121, DOI:[10.1016/j.scitotenv.2019.136121](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136121).
- Houben D., Evrard L. & Sonnet P., 2013. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy* **57**, 196–204, DOI:[10.1016/j.biombioe.2013.07.019](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.019).
- Juste C., 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Sciences du sol (1984)* **26**(2), 103–112.
- Juste C. & Soldà 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**((10)), 897–904.
- Kabata-Pendias A., 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* **122**(2–4), 143–149, DOI:[10.1016/j.geoderma.2004.01.004](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004).
- Kim R.-Y., Yoon J.-K., Kim T.-S., Yang J.E., Owens G. & Kim K.-R., 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environ Geochem Health* **37**(6), 1041–1061, DOI:[10.1007/s10653-015-9695-y](https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y).
- Kubier A., Wilkin R.T. & Pichler T., 2019. Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry* **108**, 104388, DOI:[10.1016/j.apgeochem.2019.104388](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388).
- Legret M., Divet L. & Juste C., 1988. Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water Research* **22**(8), 953–959, DOI:[10.1016/0043-1354\(88\)90141-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90141-8).
- Liénard A., Bock L. & Colinet G., 2011. Intérêt des cartes des sols pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage en sols contaminés par retombées atmosphériques : application à l'étude de l'effet sol sur le devenir des éléments traces métalliques. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* **15** (2), 669–682.
- Liénard A. & Colinet G., 2014. Synthèse bibliographique sur la mobilité des éléments traces dans les sols et l'utilisation de la stabilisation physico-chimique comme technique de gestion in situ des sites contaminés. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* **18**, 273–289.
- Lierop W.V., 1981. CONVERSION OF ORGANIC SOIL pH VALUES MEASURED IN WATER, 0.01 M CaCl<sub>2</sub> or 1 N KCl. *Can. J. Soil. Sci.* **61**(4), 577–579, DOI:[10.4141/cjss81-067](https://doi.org/10.4141/cjss81-067).

- Mpundu Mubemba M., Useni Sikuzani Y., Nyembo Kimuni L. & Colinet G., 2014. Effets d'amendements carbonatés et organiques sur la culture de deux légumes sur sol contaminé à Lubumbashi (RD Congo). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **18**(3), 367–375.
- Oustriere N., Marchand L., Rosette G., Friesl-Hanl W. & Mench M., 2017. Wood-derived-biochar combined with compost or iron grit for in situ stabilization of Cd, Pb, and Zn in a contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res* **24**(8), 7468–7481, DOI:[10.1007/s11356-017-8361-6](https://doi.org/10.1007/s11356-017-8361-6).
- Parlement de Wallonie & Frédéric A., 2022. L'inquiétude des maraîchers de la Région verviétoise par rapport à la pollution diffuse et historique des sols.
- Purves D. & Mackenzie E.J., 1973. Effects of applications of municipal compost on uptake of copper, zinc and boron by garden vegetables. *Plant and soil* **39**, 361–371.
- Qasim B.H., 2015. Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols.
- Sammut M., 2007. Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique - Approche de l'impact toxicologique des poussières.
- Semlali R.M., Van Oort F., Denaix L. & Loubet M., 2001. Estimating Distributions of Endogenous and Exogenous Pb in Soils by Using Pb Isotopic Ratios. *Environ. Sci. Technol.* **35**(21), 4180–4188, DOI:[10.1021/es0002621](https://doi.org/10.1021/es0002621).
- Sherene T., 2020. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biological Forum - An International Journal*.
- Singh J. & Kalamdhad A.S., 2013. Chemical Speciation of Heavy Metals in Compost and Compost Amended Soil - A review. *International Journal of Environmental Engineering Research*.
- Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., van Leeuwen H.P. & Lobinski R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* **72**(8), 1453–1470, DOI:[10.1351/pac200072081453](https://doi.org/10.1351/pac200072081453).
- Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**(7), 844–851, DOI:[10.1021/ac50043a017](https://doi.org/10.1021/ac50043a017).
- Tremel-Schaub A. & Feix I., 2005. *Contamination des sols: transferts des sols vers les plantes*, Les Ulis Angers: EDP sciences ADEME.
- Van Poucke R., Ainsworth J., Maesele M., Ok Y.S., Meers E. & Tack F.M.G., 2018. Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar. *Applied Geochemistry* **88**, 122–130, DOI:[10.1016/j.apgeochem.2017.09.001](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.09.001).
- Viscarra Rossel R.A., Perez Hoyos A. & Walter C., 2002. Estimations précises des besoins en chaux dans le massif Armoricaïn. *Etude de Gestion des Sols* **9**(3), 197–212.



Warnier M., 2016. Des métaux dans les miels wallons? *Abeilles & Cie* (173).

Xu D.-M., Fu R.-B., Wang J.-X., Shi Y.-X. & Guo X.-P., 2021. Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: Available stabilizing materials and associated evaluation methods—A critical review. *Journal of Cleaner Production* **321**, 128730, DOI:[10.1016/j.jclepro.2021.128730](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128730).

## 8 ANNEXES

Annexe 1 : Caractérisations du compost.

	Valeurs moyennes (avril 2022)	Valeurs à garantir
Matière sèche (MS) :	56,4 %	min. 40 %
Matière organique :	28,2 % de MS	min 16 % si MS > 50 % min 18 % si 40 % < MS < 50 %
pH :	8	entre 6,5 et 9,5
Conductivité :	1 758 $\mu$ S/cm	
Azote total (N) :	1,2 % de MB	
Phosphore (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) :	0,4 % de MB	
Potassium (K <sub>2</sub> O) :	0,8 % de MB	
Calcium (CAO) :	2,5 % de MB	
C/N :	13,7	

Annexe 2 : Résultats de l'ANOVA à 3 facteurs effectuée sur les données de pH.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	6	6.77	1.129	73.655	< 2e-16	***
Sol	4	86.55	21.637	1412.151	< 2e-16	***
Temps	2	0.71	0.354	23.093	2.19e-09	***
Amendement:Sol	24	1.61	0.067	4.372	1.39e-08	***
Amendement:Temps	12	0.12	0.010	0.673	0.77522	
Sol:Temps	8	0.38	0.047	3.084	0.00313	**
Amendement:Sol:Temps	48	0.62	0.013	0.838	0.75571	
Residuals	139	2.13	0.015			
---						

Annexe 3 : p valeurs obtenues lors de l'ANOVA à un critère pour chaque sol sur les valeurs de pH.

AV1 Sol 1	<2e-16***
AV1 Sol 2	<2e-16***
AV1 Sol 3	1.08e-08***
AV1 Sol 4	5.77e-06***
AV1 Sol 5	4.89e-05***

Annexe 4 : Résultats de l'ANOVA à 3 facteurs fixes sur les 3 mois regroupés.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	10	0.198	0.0198	117.843	< 2e-16	***
Sol	4	5.883	1.4706	8746.371	< 2e-16	***
Temps	1	0.004	0.0041	24.540	1.89e-06	***
Amendement:Sol	40	0.223	0.0056	33.137	< 2e-16	***
Amendement:Temps	6	0.001	0.0002	1.041	0.40099	
Sol:Temps	4	0.003	0.0007	4.280	0.00259	**
Amendement:Sol:Temps	24	0.002	0.0001	0.535	0.96266	
Residuals	155	0.026	0.0002			

Annexe 5 : Résultats de la décomposition de l'AV3 en AV2 par type de sol (3 mois regroupés).

A) Sol 1

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	10	0.08729	0.008729	49.436	<2e-16	***
Temps	1	0.00090	0.000897	5.078	0.0302	*
Residuals	37	0.00653	0.000177			

B) Sol 2

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	10	0.3201	0.03201	64.866	<2e-16	***
Temps	1	0.0010	0.00100	2.017	0.164	
Residuals	37	0.0183	0.00049			

C) Sol 3

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	10	0.0020245	2.024e-04	3.446	0.00282	**
Temps	1	0.0000173	1.733e-05	0.295	0.59025	
Residuals	37	0.0021735	5.874e-05			

D) Sol 4

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	10	0.0015012	1.501e-04	4.106	0.00075	***
Temps	1	0.0002881	2.881e-04	7.880	0.00793	**
Residuals	37	0.0013527	3.656e-05			

E) Sol 5

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Amendement	10	0.010147	0.001015	39.22	< 2e-16	***
Temps	1	0.004807	0.004807	185.82	5.33e-16	***
Residuals	37	0.000957	0.000026			
---						

Annexe 6 : Résultats de l'AV2 pour le Cd (mois 1).

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Sol	4	2.4759	0.6190	6723.94	<2e-16	***
Amendement	6	0.0808	0.0135	146.30	<2e-16	***
Sol:Amendement	24	0.0870	0.0036	39.37	<2e-16	***
Residuals	70	0.0064	0.0001			
---						
Signif. codes:	0	'***'	0.001	'**'	0.01	'*'
	0.05	'.'	0.1	' '	1	

Annexe 7 : Décomposition en AV1 par sol pour l'analyse de la variance du Cd (mois 1).

AV1 Sol 1	1,35 e-11 ***
AV1 Sol 2	4,42 e-9 ***
AV1 Sol 3	0,0177*
AV1 Sol 4	0,000611***
AV1 Sol 5	6,55e-10***

Annexe 8 : p valeurs obtenues par le test de Dunnett pour le Cd (mois 1).

	p valeur				
	Sol 1	Sol 2	Sol3	Sol 4	Sol 5
Témoin-Biochar A	0.069**	0.0918	1	0.00461 **	0.98774
Témoin-Biochar B	1.8e-05***	0.0010 **	0.941	0.00290 **	0.00089 ***
Témoin-Compost A	3.0e-12***	1.3e-06 ***	0.8297	0.00063 ***	1.7e-05 ***
Témoin-Compost B	<2e-16***	9.8e-13 ***	0.0866	0.00019 ***	1.2e-10 ***
Témoin-Calcaire A	1.1e-07***	1.0e-05 ***	0.73	0.00541 **	1.1e-07 ***
Témoin-Calcaire B	<2e-16***	4.2e-09 ***	0.0478 *	0.00024 ***	1.3e-13 ***

Annexe 9 : Résultats de l'AV2 pour le Pb (mois 1).

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Sol	4	0.012736	0.003184	15.076	6.17e-09 ***
Amendement	6	0.001489	0.000248	1.175	0.330
Sol:Amendement	24	0.004137	0.000172	0.816	0.705
Residuals	70	0.014784	0.000211		

Annexe 10 : p valeurs obtenues lors des ANOVA à un facteur, calculées pour chaque sol pour le Cd au mois 2.

AV1 Sol 1	1,13 e-7 ***
AV1 Sol 2	4,76 e-12***
AV1 Sol 3	0,0981
AV1 Sol 4	0,119
AV1 Sol 5	3,03e-10***

Annexe 11 : p valeurs obtenues par le test de Dunnett pour le Cd (mois 2).

	p valeur		
	Sol 1	Sol 2	Sol 5
Témoïn-Biochar A	0.68187	0.0098 **	0.99868
Témoïn-Biochar B	0.07484	1.9e-06 ***	0.09828
Témoïn-Compost A	3.2e-05 ***	1.9e-11 ***	0.1757
Témoïn-Compost B	<b>6.7e-09 ***</b>	<b>&lt; 2e-16 ***</b>	0.00058 ***
Témoïn-Calcaire A	0.00098 ***	9.7e-09 ***	5.4e-06 ***
Témoïn-Calcaire B	<b>2.5e-08 ***</b>	<b>&lt; 2e-16 ***</b>	<b>8.1e-14 ***</b>

Annexe 12 : Résultats de l'ANOVA sur le Cd par fraction.

ANOVA Cd fraction 1

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Sol	4	0.9357	0.23393	60.654	3.37e-12 ***
Amendement	6	0.0506	0.00844	2.189	0.0797 .
Residuals	24	0.0926	0.00386		



ANOVA Cd fraction 2

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
So1	4	12.233	3.0583	1757.276	< 2e-16	***
Amendement	6	0.092	0.0154	8.823	3.92e-05	***
Residuals	24	0.042	0.0017			

ANOVA Cd fraction 3

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
So1	4	6.993	1.7482	702.805	<2e-16	***
Amendement	6	0.006	0.0011	0.435	0.848	
Residuals	24	0.060	0.0025			

ANOVA Cd fraction 4

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
So1	4	3.1195	0.7799	449.210	<2e-16	***
Amendement	6	0.0365	0.0061	3.504	0.0124	*
Residuals	24	0.0417	0.0017			

ANOVA Cd fraction 5

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
So1	4	0.11049	0.027622	19.085	3.55e-07	***
Amendement	6	0.00475	0.000792	0.547	0.767	
Residuals	24	0.03474	0.001447			

Annexe 13 : Résultats du test de Tukey effectué sur la fraction 2.

(La « chaux » correspond dans cette annexe au calcaire).

	diff	lwr	upr	p adj
Biochar B-Biochar A	-0.08700	-0.171725438	-0.002274562	0.0414558
Chaux A-Biochar A	-0.06375	-0.148475438	0.020975438	0.2349330
Chaux B-Biochar A	-0.05250	-0.137225438	0.032225438	0.4459682
Compost A-Biochar A	-0.12650	-0.211225438	-0.041774562	0.0011967
Compost B-Biochar A	-0.17425	-0.258975438	-0.089524562	0.0000147
Temoin-Biochar A	-0.08125	-0.165975438	0.003475438	0.0661751
Chaux A-Biochar B	0.02325	-0.061475438	0.107975438	0.9720467
Chaux B-Biochar B	0.03450	-0.050225438	0.119225438	0.8418141
Compost A-Biochar B	-0.03950	-0.124225438	0.045225438	0.7437615
Compost B-Biochar B	-0.08725	-0.171975438	-0.002524562	0.0406034
Temoin-Biochar B	0.00575	-0.078975438	0.090475438	0.9999889
Chaux B-Chaux A	0.01125	-0.073475438	0.095975438	0.9994389
Compost A-Chaux A	-0.06275	-0.147475438	0.021975438	0.2503027
Compost B-Chaux A	-0.11050	-0.195225438	-0.025774562	0.0052542
Temoin-Chaux A	-0.01750	-0.102225438	0.067225438	0.9934824
Compost A-Chaux B	-0.07400	-0.158725438	0.010725438	0.1155505
Compost B-Chaux B	-0.12175	-0.206475438	-0.037024562	0.0018617
Temoin-Chaux B	-0.02875	-0.113475438	0.055975438	0.9251298
Compost B-Compost A	-0.04775	-0.132475438	0.036975438	0.5544961
Temoin-Compost A	0.04525	-0.039475438	0.129975438	0.6131956
Temoin-Compost B	0.09300	0.008274562	0.177725438	0.0249586

Annexe 14 : Résultats du test de Tukey effectué sur la fraction 4.

(La « chaux » correspond dans cette annexe au calcaire).

	diff	lwr	upr	p adj
Biochar B-Biochar A	-0.02825	-0.112872684	0.05637268	0.9303178
Chaux A-Biochar A	-0.02525	-0.109872684	0.05937268	0.9582509
Chaux B-Biochar A	-0.01175	-0.096372684	0.07287268	0.9992761
Compost A-Biochar A	0.02900	-0.055622684	0.11362268	0.9218360
Compost B-Biochar A	0.07100	-0.013622684	0.15562268	0.1428400
Temoin-Biochar A	-0.00150	-0.086122684	0.08312268	1.0000000
Chaux A-Biochar B	0.00300	-0.081622684	0.08762268	0.9999998
Chaux B-Biochar B	0.01650	-0.068122684	0.10112268	0.9952171
Compost A-Biochar B	0.05725	-0.027372684	0.14187268	0.3457880
Compost B-Biochar B	0.09925	0.014627316	0.18387268	0.0143134
Temoin-Biochar B	0.02675	-0.057872684	0.11137268	0.9454610
Chaux B-Chaux A	0.01350	-0.071122684	0.09812268	0.9984152
Compost A-Chaux A	0.05425	-0.030372684	0.13887268	0.4067432
Compost B-Chaux A	0.09625	0.011627316	0.18087268	0.0186399
Temoin-Chaux A	0.02375	-0.060872684	0.10837268	0.9688210
Compost A-Chaux B	0.04075	-0.043872684	0.12537268	0.7153995
Compost B-Chaux B	0.08275	-0.001872684	0.16737268	0.0582174
Temoin-Chaux B	0.01025	-0.074372684	0.09487268	0.9996689
Compost B-Compost A	0.04200	-0.042622684	0.12662268	0.6872977
Temoin-Compost A	-0.03050	-0.115122684	0.05412268	0.9030270
Temoin-Compost B	-0.07250	-0.157122684	0.01212268	0.1281735

Annexe 15 : Résultats de l'ANOVA sur le Pb par fraction.

ANOVA Pb fraction 1

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
So1	4	0.007025	0.0017562	2.046	0.120
Amendement	6	0.002497	0.0004162	0.485	0.813
Residuals	24	0.020605	0.0008585		

ANOVA Pb fraction 2

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
So1	4	185.36	46.34	149.68	<2e-16 ***
Amendement	6	1.90	0.32	1.02	0.436
Residuals	24	7.43	0.31		

ANOVA Pb fraction 3

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
So1	4	14.580	3.645	56.262	7.6e-12 ***
Amendement	6	0.777	0.129	1.999	0.106
Residuals	24	1.555	0.065		

ANOVA Pb fraction 4

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
So1	4	59546	14886	332.182	<2e-16 ***
Amendement	6	214	36	0.797	0.582
Residuals	24	1076	45		

ANOVA Pb fraction 5

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
So1	4	1150.2	287.54	153.725	<2e-16 ***
Amendement	6	8.6	1.43	0.764	0.605
Residuals	24	44.9	1.87		



## Annexe 16 : Graphes de fractionnement du Cd.

Les abréviations « B », « DV » et « C » correspondent respectivement au biochar, au compost (déchets verts) et au calcaire et « a » et « b » correspondent à la simple dose et à la double dose.

