

Mémoire en vue de l'obtention du DEA National de Science du Sol – Année 2004-2005

Co-habilité par : Université Henri Poincaré Nancy I ; Institut National Agronomique Paris-Grignon ; Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Montpellier ; Agrocampus Rennes ; Institut National Polytechnique de Lorraine (ENSAIA)

Redistribution du zinc au cours de la pédogenèse d'un Luvisol forestier développé sur anomalie géochimique naturelle

- Pédogenèse d'un Luvisol et spéciation du zinc -

Zinc redistribution during the pedogenesis of a forested Luvisol developed on natural geochemical anomaly

- Pedogenesis of a Luvisol and zinc speciation -

Laveuf Cédric¹

Mémoire encadré par : Sophie Cornu¹ et Farid Juillot²

1 : INRA, Unité de Recherche de Science du Sol, Avenue de la Pomme de Pin, BP 20619, 45166 Ardon Cedex

2 : Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris – LMCP, Universités Paris 6 et 7 / IPGP, 140 rue de Lourmel 75015 Paris





Soutenance les 4 & 5 juillet 2005, devant le jury composé de :

encadrant

examinateur

rapporteur

- J. Berthelin
- L.M. Bresson examinateur
 - C. Walter examinateur
 - B. Jaillard examinateur J.L. Morel examinateur
- J.L. Morel - S. Cornu
 - 5. Corriu
- P. Hinsinger

Université Henri Poincaré Nancy I INA Paris-Grignon Agrocampus Rennes ENSA Montpellier INPL (ENSAIA) INRA d'Orléans INRA de Montpellier

Résumé

La redistribution de Zn au cours de la pédogenèse a été étudiée au travers de sa spéciation dans un Luvisol forestier développé sur anomalie géochimique naturelle et présentant des teneurs élevées en Fe, Mn, P et Zn.

Ce travail repose sur une analyse de l'évolution de la composition chimique multi-élémentaire à l'échelle du solum et d'une localisation de Zn, par fractionnement granulométrique et chimique, dans les différents horizons. La nature du ou des matériau(x) parental(aux) et des processus pédologiques à l'origine de la différenciation de ce solum sont discutés.

Ainsi, les profils des éléments majeurs, traces et des terres rares dans la fraction totale montrent que le Luvisol est issu de l'altération en place de deux calcaires Sinémuriens micritiques superposés, la discontinuité géologique entre les deux étant marquée par la présence d'un lit de nodules phosphatés à la base du Lotharingien qui se retrouve de façon héritée dans le profil.

Ce solum, aujourd'hui décarbonaté, présente une forte concentration en plombs de chasse résultant de la reconcentration de Fe et Mn. Les horizons de surface sont eux appauvris en lutum, Fe et Mn.

Les extractions séquentielles montrent que la majorité de Zn est liée aux oxyhydroxydes de fer et au résidu. Des fractionnements physiques ont montré que les nodules phosphatés et les plombs de chasse, et plus spécialement les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, sont les phases qui concentrent le plus Zn. La dégradation en cours des horizons de surface, et des plombs de chasse qu'ils contiennent, les ont appauvris en Zn. Un horizon profond d'Argile, au contact du calcaire sous-jacent, se caractérise par sa teneur exceptionnellement élevée en Zn, principalement sous forme d'oxyhydroxydes de Mn et de Fe mal cristallisés. L'origine de cette concentration n'a pu être tranchée de façon définitive.

Mots clés : Zinc; spéciation; terres rares; pédogenèse; Luvisol.

Summary

The speciation and fate of zinc during pedogenesis were considered in a forested Luvisol developed on a parent material naturally rich in Fe, Mn, P and Zn.

The studied soil was characterised by multi-elemental analysis, and Zn location using physical and chemical Zn fractionations. The parent material(s) and pedological processes at the origin of the soil formation were investigated.

The patterns in trace, major and rare earth elements in whole soil along the profile discriminate two different parent materials, the Sinemurian and the Lotharingian carbonates, entirely at the origin of the Luvisol formation. Their geological transition is evidenced by a phosphated nodules bearing bed at the base of the Lotharingian, nodules that are present as inherited phases within the soil profile.

This soil is now decarbonated and rich in small Fe- and Mn-nodules. These nodules result from pedological processes inducing Fe and Mn concentration. The surface horizons are impoverished in lutum, Fe and Mn.

Sequential extractions revealed that most of zinc is associated with Fe oxyhydroxides and with the residual fraction. Physical fractionation showed that phosphated nodules and Fe, Mn-ones are especially enriched in Zn. In the surface horizons, eluviations and degradation are responsible for Zn losses. Deeper in the soil profile, the Sinemurian carbonates are underlying a clay-horizon that is especially rich in Zn, mainly located in Mn- and poorly crystalline Fe-oxy-hydroxides. The origin of such Zn concentration remains unclear.

Key words : Zinc; speciation; rare earth elements; pedogenesis; Luvisol

1-Introduction

Les différentes activités humaines conduisent à des accumulations d'éléments traces (ET) dans les sols (Senesi, 1999). Dans certains cas, ces accumulations sont telles qu'elles présentent un risque pour l'environnement. Or le devenir des ET dans l'environnement n'est pas uniquement fonction de leur teneur totale, dans la mesure où leur mobilité et/ou biodisponibilité dépendent avant tout des formes sous lesquelles ils sont présents dans les sols (i.e. spéciation) (Alloway, 1990 ; McBride, 1994). Ainsi, afin d'estimer le risque que représentent des pollutions à long terme, il est nécessaire de connaître le comportement bio-cristallochimique des ET sur ces échelles de temps. Or les pollutions étant récentes, nous n'avons pas le recul nécessaire pour appréhender ces évolutions. Par contre, les ET se rencontrent aussi naturellement dans les sols suite à l'altération des matériaux parentaux les contenant (Baize, 1997). Certains sols développés sur anomalies géochimiques naturelles présentent des concentrations en ET comparables à celles de sols pollués (Baize, 1997). Lors de l'altération des phases minérales primaires, les ET sont libérés en solution avec les éléments majeurs et se répartissent alors plus ou moins temporairement parmi l'ensemble des phases réactives du sol. Leur spéciation est ainsi modifiée et de fait leur devenir dans l'environnement (Alloway, 1990; McBride, 1994). Les sols développés sur anomalies géochimiques peuvent ainsi être considérés comme des analogues naturels de sols pollués (Morin et al., 2001), avec l'avantage de présenter des temps de contact pédologiques longs entre les éléments et les différentes phases du sol. Parmi ces ET, le zinc, fréquemment présent dans les sols pollués, présente un caractère phytotoxique bien établi (Alloway, 1990), ce qui a quidé le choix de cet élément dans cette étude.

L'objectif de cette étude est donc de comprendre les processus de redistribution du stock initial de zinc dans le solum au cours de la pédogenèse d'un Luvisol forestier du Morvan développé sur anomalie géochimique naturelle. Pour ce, la connaissance de la nature du matériau parental et la détermination de la spéciation solide du zinc dans le solum sont primordiales. La spéciation du zinc n'est pas envisagée ici au sens strict de détermination de l'environnement atomique du zinc, qui est fournie par des méthodes spectroscopiques (EXAFS, XANES) rares et encore difficiles à mettre en œuvre dans une matrice aussi complexe que le sol. La spéciation est ici plutôt envisagée au sens large de localisation et de répartition du zinc dans les différentes phases constitutives du sol : elle fait appel à des méthodes de fractionnement physiques (granulométrie, densimétrie) et chimiques (extractions séquentielles), qui ne sont pas totalement sélectives d'une phase minérale donnée (Das et al., 1995), mais plus simples à appliquer et néanmoins riches en enseignements (Cornu et Clozel, 2000).

La démarche consiste à : (1) déterminer la nature du matériau parental, du stock initial de zinc et de son évolution au cours de la pédogenèse, en étudiant les caractéristiques géochimiques du solum ; (2) caractériser la spéciation du zinc en réalisant des fractionnements granulométrique, densimétrique et chimique, couplés à des analyses par diffraction des rayons X (DRX), par microscope électronique à balayage (MEB) associé à la microanalyse. Les affinités du zinc pour certaines phases du sol et la minéralogie des formes cristallines contenant le zinc seront ainsi déterminées. L'ensemble des données permettra ainsi de retracer l'évolution pédologique du Luvisol et d'estimer l'impact de la pédogenèse sur la modification de la spéciation du zinc au cours du temps.

	CaCO₃ %	Fe	Mn	Si	Al g.	K kg⁻¹	Na	Mg	Ρ	Zn mg.kg⁻¹
Calcaire Lotharingien ¹	92,32	19,3	2,5	16,0	5,9	2,1	0,4	2,4	0,7	17,3
Lotharingien décarbonaté ²		251, 4	32,6	208,4	76,9	27,4	5,2	31,3	9,1	225,4
Calcaire	88,02	10,3	4,3	21,9	8,3	3,1	<l.d. 5<="" td=""><td>4,3</td><td>5,6</td><td>11,1</td></l.d.>	4,3	5,6	11,1
Sinémurien ³	86,93	6,6	2,7	n.d. ⁴	4,4	2,0	0,2	2,9	0,5	69,5
Calcaire Sinémurien décarbonaté ²		96,0 <i>50,5</i>	19,4 <i>20,3</i>	182,9	69,4 33,7	26,0 15,3	1,5	36,1 <i>22,2</i>	47,1 3,8	92,6 531,7

Tableau 1 : Composition chimique des calcaires Lotharingien et Sinémurien. Calcul de la composition du résidu de décarbonatation.

d'après Drouin (2003)

² d'après calcul réalisé en retranchant CaCO₃ considéré comme non porteur d'autres éléments ³ les résultats de deux prélèvements sont reportés

⁴ non dosé

⁵ concentration inférieure à la limite de détection

Horizon	ъЦ	CaCO₃	MO	Fe	Mn	Р	Zn
HUHZUH	рп		9	g.kg ⁻¹			mg.kg⁻¹
A	5,7	1,2	53	39,9	2,3	1,7	129
E	5,8	0	25	46,5	2,3	1,3	146
Eg	5,5	0	11	60,3	3,5	1,7	189
BTgd	5,8	0	9	83,5	8,7	4,0	326
$H\mathscr{P}$	6,3	2,7	7	99,1	17,9	39,6	742
Hg	7,0	1,2	8	86,1	13,9	10,3	495
Argile	7,9	22,0	11	89,6	8,0	4,4	919

Tableau 2 : pH et teneurs en CaCO₃, matières organiques (MO), Fe, Mn, P et Zn des différents horizons du solum.





Figure 2 : Photographie du solum échantillonné dans le Bois Revel.

Figure 1 : Localisation du site d'étude.

2 - Matériel et méthodes

2.1. - Le site d'étude : géologie et pédologie

Le site d'étude est localisé en Côte d'Or à la limite est du massif cristallin du Morvan et des plateaux de l'Auxois (Fig. 1). Il est situé sur une plateforme calcaire à gryphées arquées du Sinémurien. Cette formation, de 5 à 10 m d'épaisseur, est composée de bancs calcaires cristallins gris bleuté durs et compacts (85 à 95% de CaCO₃, Tab. 1), irrégulièrement intercalés entre de minces interlits marneux plus tendres. Au dessus, se développe un niveau de 1 à 3 m d'épaisseur, attribué au Lotharingien (partie supérieure du Sinémurien) et contenant à sa base des nodules phosphatés, correspondant généralement à des fossiles (Baize et Chrétien, 1994).

Ces matériaux ont subi une phase de minéralisation à l'origine de leurs fortes teneurs en ET (Baize et Chrétien, 1994 ; Wetzel et al., 2003 ; Tab. 1). Les sols de la région sont issus de l'altération des différents niveaux du Sinémurien et du Lotharingien en place, mais peut-être également du Carixien et du Domérien marneux sus-jacents (Baize et Chrétien, 1994 ; Drouin, 2003). Ce sont de vieux sols, qui ont évolué durant plusieurs phases paléo-climatiques sous des conditions réductrices saisonnières, le substrat calcaire compact du Sinémurien entravant quasi totalement la percolation de l'eau et la karstification, d'autant plus qu'il est souvent tapissé d'une mince pellicule argileuse. Ces sols, développés sur anomalie géochimique naturelle, présentent de fortes teneurs en Fe, Mn, P et Zn notamment (Tab. 2).

Le sol échantillonné est localisé sur la commune de Maconge, à environ 2,5 km au sud de Pouilly-en-Auxois, dans un bois d'une centaine d'hectares (Bois Revel). Il présente de haut en bas (Fig. 2) un horizon A (0-10 cm) brun jaunâtre, limoneux, contenant de petits plombs de chasse tendres (1 à 2 mm). La limite est relativement nette avec l'horizon E (10-30 cm) brun jaunâtre, limono-lutique¹, contenant également de petits plombs de chasse (1 à 2 mm). Une limite inférieure ondulée progressive différencie cet horizon de l'horizon Eg (30-45 cm) bien structuré, compact et plus lutique, majoritairement brun pâle avec des tâches noires structurantes et des plombs de chasse abondants entourés de volumes d'abord ocre vif/lie de vin puis ocre. Ces horizons E supérieurs sont donc plutôt perméables, pauvres en lutum² et en Fe, peu colorés, peu structurés et présentent une limite franche avec l'horizon illuvial BTgd (45-75 cm) sous-jacent, lutique et irrégulièrement dégradé. On y trouve de rares nodules phosphatés et des agrégats pluri-centimétriques avec au centre des plombs de chasse dans une matrice ocre, puis une auréole noire de plombs de chasse à liseré violine/ocre et enfin une couche externe brun pâle sans plombs de chasse. L'horizon lutique inférieur (75-95 cm) présente des auréoles d'altération et de nombreux plombs de chasse lui donnant sa couleur brun foncé, ainsi que des nodules phosphatés de 1 à 2 cm, blancs, tendres, entourés d'une gangue ocre jaune, puis noire sur les bords, d'où sa dénomination HP, pour horizon phosphaté. Vient ensuite un horizon (95-135 cm) à matrice lutique sombre, contenant quelques nodules phosphatés dégradés et riches en plombs de chasse, d'où sa dénomination Hg, pour horizon grenailleux. A partir de 135 cm, une plus grande dégradation et une matrice plus claire conduisent à le noter Hgd. A l'apparition de la nappe vers 145 cm se développe un horizon très lutique (noté horizon Argile), ocre à zones bleutées et peu calcaire. La limite avec le calcaire est ondulée, variant entre 170 et 180 cm. Le solum présente : (1) une nette différenciation

¹ lutique : de la fraction < 2 μ m (Boulaine, 1978)

² lutum : fraction < 2 μ m (Collectif, 1965)

morphologique des horizons liée à des processus d'illuviation ; (2) une succession d'horizons caractéristique d'un Luvisol dégradé (solum diagnostic A/E/Eg/BTgd sous forêt) (AFES, 1995).

2.2. - Fractionnements physiques

Les fractionnements physiques ont pour objectif de simplifier les mélanges minéralogiques. Un fractionnement granulométrique en 6 classes a tout d'abord été réalisé sur chaque horizon. Les sables fins (SF : 50-200 μ m), moyens (SM : 200-500 μ m) et grossiers (SG : > 500 μ m) sont obtenus par tamisage, alors que les éléments fins sont dispersés puis séparés en lutum (L : 0-2 μ m), limons fins (LF : 2-20 μ m) et grossiers (LG : 20-50 μ m) par prélèvement après sédimentation selon la loi de Stockes.

La matière organique (MO) de la classe SG a ensuite été séparée par flottation à l'eau avant analyse chimique totale de la fraction minérale. Pour les horizons HP et Hg, un tri manuel des nodules phosphatés et des plombs de chasse a été réalisé sur une partie de SG pour la fraction supérieure à 1 mm.

Enfin, une séparation densimétrique au CHBr₃ a été réalisée sur les classes granulométriques SF et SM.

La fraction totale (sauf pour les horizons HP, Hg et Hgd où seule la fraction < 50 µm a été analysée), les différentes fractions granulométriques de chaque horizon, ainsi que les nodules phosphatés et plombs de chasse triés de SG des horizons HP et Hg, ont été analysés après fusion au LiBO₂, par ICP-AES pour les éléments majeurs et par ICP-MS pour les ET. Les teneurs totales des horizons HP, Hg et Hgd ont été recalculées à partir des teneurs des différentes fractions granulométriques et de leur abondance relative dans les horizons.

2.3. - Extractions chimiques séquentielles

Un gramme de la fraction totale broyée à 50 μ m pour les horizons A, E, Eg, BTgd et Argile et de la fraction inférieure à 50 μ m pour les horizons HP et Hg a été traité par le protocole d'extraction séquentielle suivant en 8 étapes :

- Etape 1: extraction par 10 mL de NaNO₃ (ar, Chem-Lab) 0,1M durant 2h (Gupta et Aten, 1993)
- Etape 2 : extraction par 20 mL de CH₃COONa (up, Chem-Lab) 1M ajusté à pH 5,5 avec CH₃COOH 99-100% (up, Chem-Lab) durant 6h (Han et Banin, 1995)
- Etape 3 : 2 extractions successives par 20 mL de NH₂OH.HCl (ar, Chem-Lab) 0,1M/HCl (up, Prolabo Normatom) 0,1M durant 30 min (Hall et al., 1996; Land et al., 1999; Neaman et al., 2004)
- Etape 4 : extraction par 10 mL de Na₄P₂O₇ (ar, Prolabo Merck) 0,1M durant 90 min (Benitez et Dubois, 1999)
- Etape 5 : 2 extractions successives par 20 mL de NH₂OH.HCl (ar, Chem-Lab) 0,25M/HCl (up, Prolabo Normatom) 0,25M durant 2h à 60°C (Hall et al., 1996)
- Etape 6 : 2 extractions successives par 30 mL de NH₂OH.HCl (ar, Chem-Lab) 1M/ CH₃COOH 99-100% (up, Chem-Lab) à 25% durant respectivement 3h à 90°C, puis 90 min à 90°C (Hall et al., 1996)
- Etape 7 : on ajoute 750 mg de KClO₃ (ar, Chem-Lab) au résidu de l'étape 6, puis on extrait avec 15 mL HCl (ar, Chem-Lab) 12M durant 30 min et on additionne finalement 15 mL d'eau MilliQ. Au résidu de cette première phase, on ajoute 10 mL de HNO₃ 4M (up, Chem-Lab) durant 20 min à 90°C (Chao et

Sanzalone, 1977 ; Hall et al., 1996)

 Etape 8 : le résidu de l'étape 7 est analysé comme précédemment (voir cidessus).

L'extraction est effectuée en triplicat, sous agitation (agitateur rotatif à 30 rpm ou magnétique lors des chauffages) et à température ambiante (sauf indication contraire). Des blancs sont également réalisés. Après chaque étape, un rinçage par 20 mL d'eau MilliQ est réalisé durant 1h. Les solutions d'extraction et de rinçage sont centrifugées et filtrées à 0,2 µm sur une membrane en acétate de cellulose. Si besoin est, les filtrats sont acidifiés à 1% avec HNO₃ 65% (up, Chem-Lab), puis conservés séparément à 4°C avant analyse de Fe, Mn et Zn par spectroscopie d'absorption atomique flamme.

2.4. – Caractérisations minéralogiques

La composition minéralogique des fractions totales, du lutum, des plombs de chasse, des nodules phosphatés, de la fraction dense de SM et des résidus d'extractions a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des fractions totales, des plombs de chasse, des nodules phosphatés et de la fraction dense de SM ont été réalisés sur poudre pour θ variant de 0° à 75°, avec un pas de 1°.s⁻¹. Des diffractogrammes des fractions totales et des résidus ont été réalisés sur poudre pour θ variant de 36° à 48°, avec un pas de 0,02° toutes les 50 s, pour déterminer par différence les minéraux dissous lors de l'extraction séquentielle (Schulze, 1981). Les diffractogrammes du lutum ont été réalisés sur lame orientée naturelle, glycolée et chauffée (Robert et Tessier, 1974).

Afin de compléter la caractérisation des fractions denses, des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées en mode rétrodiffusé, associées à une analyse semi-quantitative grâce à une microsonde électronique Princeton Gamma-Tech. La tension d'accélération appliquée est de 15 keV et l'intensité de courant de 0,75 nA.

2.5. - Traitement de données

Analyse en composantes principales

L'analyse en Composantes Principales (ACP) permet de résumer l'information contenue dans l'espace en 10 dimensions formé par Si, Al, Fe, Mn, Na, Mg, K, P, Ca et Ti sur un plan en 2 dimensions qui présente la variabilité maximale de l'espace initial. Cette analyse permet ainsi de différencier les groupes d'éléments qui présentent un profil de concentration proche au sein du solum. L'ACP a été réalisée sur les concentrations dans la fraction totale, avec les 10 éléments majeurs comme variables actives, les ET comme variables passives et les 11 horizons comme individus.

Facteurs d'enrichissement

De façon à comparer les différentes fractions d'un même horizon, des facteurs d'enrichissement (FE) ont été calculés, i.e. la concentration de l'élément j dans la fraction k divisée par la concentration de j dans la fraction totale de l'horizon.

Les terres rares

Les terres rares (REE) ou lanthanides constituent une famille de 15 éléments (numéros atomiques 57 à 71) présentant des propriétés chimiques voisines (Tyler, 2004). Ils sont de ce fait la plupart du temps exploités sous forme de profil de REE normalisé, normalisation réalisée en divisant les concentrations en REE de l'échantillon par les



Figure 3 : Premier plan de l'ACP (a) Espace des variables (b) Espace des individus.



Figure 4 : Profils de concentration (en g.kg⁻¹) des éléments majeurs dans la fraction totale.

concentrations en REE d'une référence, dans notre cas la croûte continentale supérieure (UCC ; Taylor et McLennan, 1985). Cependant, Eu et Ce notamment présentent un comportement quelque peu différent des autres REE, ce qui provoque l'apparition d'anomalies dans les spectres normalisés. Les anomalies sont quantifiées en calculant le rapport entre la concentration normalisée de l'élément dans l'échantillon et la concentration normalisée que devrait avoir cet élément dans l'hypothèse où aucune anomalie n'existerait. Dans le cas de Ce par exemple : Anomalie = Ce/Ce* = 2 x Ce / (La + Pr), Ce représentant la concentration normalisée en Ce de l'échantillon et Ce* la concentration normalisée hypothétique en Ce que devrait avoir l'échantillon s'il n'y avait pas d'anomalie. On a ainsi une anomalie dite positive (Ce/Ce*>1), négative (Ce/Ce*<1) ou une absence d'anomalie (Ce/Ce*=1). Ces anomalies sont souvent utilisées comme indicateur dans les processus géologiques et pédologiques, en particulier dans les paléosols (Tyler, 2004). De la même manière, on calcule les anomalies en Eu et Dy. Enfin, lors des différents processus géochimiques, des fractionnements en REE légères et/ou lourdes sont observés, les REE légères (La-Pr) étant considérées comme moins mobiles que les lourdes (Ho-Lu ; Walter et al., 1995). On calcule ainsi un rapport des concentrations normalisées La/Lu.

Bilan minéralogique

Le bilan minéralogique a pour objectif de quantifier les principaux minéraux présents dans les différents horizons du solum. La méthode de calcul est basée sur la répartition progressive des éléments majeurs dans les minéraux identifiés lors des analyses DRX. Les teneurs en éléments majeurs utilisées sont celles des analyses chimiques des fractions totales (Si, Al, Ca, P, Mg, Ti, K et Na) et des extractions séquentielles (Fe et Mn). Les formules des minéraux sont issues de la base webmineral (http://www.webmineral.com) et de Alloway (1990).

3 - Résultats

3.1. - Evolution chimique et minéralogique le long du profil

Profils des teneurs en éléments majeurs, traces et REE dans la fraction totale

Afin de mettre en évidence les relations qui peuvent exister entre les éléments majeurs et les ET dans la fraction totale, une ACP a été effectuée. L'espace des variables et des individus est reporté figure 3 pour les deux premiers facteurs. Les 2 premiers facteurs de l'ACP expliquent 92% de la variabilité totale des concentrations en éléments majeurs dans la fraction totale, dont 63% pour le premier facteur. Ce facteur oppose un pôle défini par Ti, Na et Si – auquel s'associent Nb, Ta, W, Hf et Zr – à un pôle défini par Fe, Mn, Mg et Al – auquel s'associent As, Be, Cd, Cu, In, Mo, Sr, V, Zn Cr, Cs, Ga, Ge, Rb, Th, Ni, Ba et les REE lourdes (Fig. 3a). Le second facteur oppose principalement un pôle défini par K, Mg et Al – associé à Th et Sn – à un pôle défini par Ca et P – associé aux REE légères, Y, Co, U et Sb. L'espace des individus (Fig. 3b) différencie un pôle formé des horizons de surface A et E(g) associé à Ti, Si et Na, un pôle défini par l'horizon H*P* associé à Ca et P et un pôle formé par les horizons Hg et Argile associé à K, Mg et Al. En effet, les horizons de surface A et E(g) sont particulièrement appauvris en Fe, Mn, P et Ca, alors qu'ils sont enrichis en Ti, Na et Si (Fig. 4). L'horizon HP se caractérise par de fortes concentrations en P, Ca et Mn et un appauvrissement relatif en Si et Ti. Enfin, les horizons Hg et Argile se caractérisent par un enrichissement en K, Al et Mg et un appauvrissement en Na. Les horizons BTgd



Figure 5 : (a) Spectres des concentrations en REE normalisées UCC dans la fraction totale des différents horizons du solum (b) Profils des anomalies en Ce, Eu, Dy et du rapport des concentrations normalisées La (REE légère)/Lu (REE lourde) dans la fraction totale.



sont intermédiaires entre les horizons de surface et les horizons Hg et Argile.

Les concentrations normalisées des REE dans la fraction totale sont croissantes des horizons A et E(g) aux horizons Hg et Argile avec un maximum dans l'horizon H \mathcal{P} (Fig. 5a). Les horizons A et E(g) présentent des profils de REE plats, alors que ceux des autres horizons sont enrichis en REE moyennes (Nd-Dy). Cet enrichissement est particulièrement prononcé pour l'horizon H \mathcal{P} . On observe une forte anomalie négative en Ce dans les horizons H \mathcal{P} , Hg et Argile, une faible anomalie positive dans l'horizon BTgd et une absence d'anomalie dans les horizons A et E(g) (Fig. 5b). L'anomalie en Eu est absente dans les horizons A et E(g), puis devient voisine de 1,1 dans le reste du solum (Fig. 5b). L'anomalie en Dy vaut environ 1,1 tout au long du profil. L'anomalie La/Lu est légèrement négative jusqu'à l'horizon BTgd, puis devient brusquement positive dans les horizons sous-jacents, en particulier dans les horizons H \mathcal{P} et Argile, traduisant un faible appauvrissement en REE légères (La-Pr) jusqu'à l'horizon BTgd et un enrichissement dans les horizons sous-jacents (Fig. 5b).

DRX de la fraction totale

L'identification minéralogique par DRX de la fraction totale montre la présence de

quartz, de feldspath, de kaolinite et d'apatite (Tab. 3). La quantité de quartz est maximale en surface et diminue profondeur. Hormis avec la dans l'horizon HP, la quantité de feldspath est plutôt stable le long du solum. La quantité de kaolinite augmente globalement profondeur. avec la L'apatite est principalement concentrée dans l'horizon HP et sa quantité diminue avec la profondeur dans les horizons sous-jacents, les horizons sus-jacents ne contenant pas ou peu d'apatite.

	Intensité du pic 100 des minéraux identifiés					
Horizon	Quartz	Feldspath	Kaolinite	Apatite		
HOHZOH	d=2,45Å	d=2,31Å	d=7,14Å	d=2,78Å		
A	4100	80	60	0		
E	4400	100	85	0		
Eg	3250	60	130	0		
BTgd	2250	75	155	40		
$H\mathscr{P}$	1200	25	130	430		
Hg	1000	75	235	100		
Argile	1300	75	180	65		

Tableau 3 : Intensité du pic 100 des minéraux identifiés par les analyses DRX sur poudre de la fraction totale des différents horizons.

3.2. - Localisation du zinc dans les différentes phases du solum

Les quantités de Zn total augmentent avec la profondeur, avec un ventre de concentration en HP et une brusque augmentation dans l'horizon Argile (Fig. 7).

Fractionnements physiques

Les éléments fins (<50 µm) représentent la fraction dominante tout au long du profil (Fig. 6). La teneur en lutum augmente avec la profondeur (excepté dans l'horizon BTgd), alors que les teneurs en LF et LG suivent la tendance inverse, LF constituant la majeure partie de la fraction limoneuse. Les teneurs en SF et SM sont quasiment constantes tout au long du profil et sont constituées à plus de 85% de minéraux légers, sauf dans l'horizon H \mathcal{P} où les minéraux denses représentent environ 30% de ces fractions. La teneur en SG croît notablement dans l'horizon H \mathcal{P} et légèrement dans l'horizon BTgd. La composition de SG varie largement selon l'horizon considéré : les nodules phosphatés représentent 50% et 10%, et les plombs de chasse 40% et 70% de cette fraction dans les horizons H \mathcal{P} et Hg respectivement. Selon la profondeur, le sol évolue d'une texture limono-argileuse à argilo-limoneuse, sans discontinuité granulométrique significative.

La distribution de Zn dans les différentes fractions granulométriques montre que



Le lutum



Figure 9 : (a) Spectres des concentrations en REE normalisées UCC dans le lutum des différents horizons du solum (b) Profils des anomalies en Ce, Eu, Dy et du rapport des concentrations normalisées La (REE légère)/Lu (REE lourde) dans le lutum.

Zn est principalement lié au lutum et aux limons fins (Fig. 7). Dans les horizons Argile et HP, Zn est aussi contenu en quantité importante dans les fractions grossières (SG + plombs de chasse + nodules phosphatés; Fig. 7). La quantité de Zn liée au lutum augmente avec la profondeur sur l'ensemble du profil, alors que les quantités liées aux limons et aux fractions grossières augmentent seulement jusqu'à l'horizon HP. Dans cet horizon, autant de Zn est lié aux nodules phosphatés qu'aux plombs de chasse, alors que dans l'horizon Hg, les plombs de chasse concentrent la majorité du Zn des fractions grossières. SF et SM contiennent peu de Zn, hormis dans l'horizon Argile. Dans la suite, on caractérisera plus en détail les fractions lutum, plombs de chasse, minéraux nodules phosphatés et denses. fractions supposées piéger préférentiellement Zn.

Le lutum – Le lutum se compose principalement de kaolinite, avec une proportion globalement croissante de vermiculite et d'argiles interstratifiées avec la profondeur. On observe également de l'illite dans les horizons A, E(g) et Argile (résultats de DRX non présentés).

La figure 8 présente les FE des différents éléments dans le lutum par rapport à la fraction totale. Les enrichissements sont considérés comme significatifs quand ils excèdent 20%. Ainsi, pour tous les horizons on observe :

- un enrichissement en Al et Mg qui diminue avec la profondeur ;
- un appauvrissement en Mn de tous les horizons qui s'accentue avec la profondeur;
- un appauvrissement en Si et Na des horizons profonds.

Les FE de Fe, Ca, P et Zn diminuent avec la profondeur, ces éléments étant enrichis dans le lutum des horizons supérieurs et légèrement appauvris pour P et Ca dans les horizons sous-jacents.

Les concentrations normalisées des REE dans le lutum sont, comme dans le cas des fractions totales, minimales dans les horizons A et E(g), rejoints par l'horizon BTgd, qui présentent un profil de REE plat (Fig. 9a). Dans les horizons Hg et Argile, les teneurs en REE augmentent avec un léger enrichissement en REE moyenne, moins prononcé cependant que dans la fraction totale. Le profil de REE du lutum de l'horizon H \mathscr{P} est très comparable à celui de la fraction totale (Fig. 5a). Pour ce qui est des anomalies, on observe les différences suivantes (Fig. 9b) :

- dans les horizons de surface, le rapport La/Lu inférieur à 1 dans la fraction totale devient supérieur à 1;
- l'anomalie en Eu est constante sur tout le profil, voisine de 1,1, dans le lutum contrairement à la fraction totale ;
- l'anomalie en Ce, ≥ 1 dans les fractions totales des horizons BTgd et E(g), est < 0,9 dans le lutum.

Les plombs de chasse — Les plombs de chasse se composent de quartz, de goethite, de kaolinite, d'apatite et de traces probables de ferrihydrite (résultats de DRX non présentés).

Les FE des plombs de chasse par rapport à la fraction totale montrent un fort enrichissement en Fe, Mn et Zn dans tous les horizons (Fig. 10). Les FE en Fe et Zn sont de l'ordre de 2 pour tous les horizons, alors que l'enrichissement en Mn est plus important, notamment dans le bas de l'horizon Hg. Les plombs de chasse sont appauvris en Ca, Na et P dans l'horizon HP et au sommet de l'horizon Hg.

Les concentrations normalisées des REE dans les plombs de chasse sont voisines dans tous les horizons et montrent un enrichissement en REE moyennes (Fig.



Figure 11 : (a) Spectres des concentrations en REE normalisées UCC dans les plombs de chasse des différents horizons du solum (b) Profils des anomalies en Ce, Eu, Dy et du rapport des concentrations normalisées La (REE légère)/Lu (REE lourde) dans les plombs de chasse.



Figure 13 : (a) Spectres des concentrations en REE normalisées UCC dans les nodules phosphatés des différents horizons du solum (b) Profils des anomalies en Ce, Eu, Dy et du rapport des concentrations normalisées La (REE légère)/Lu (REE lourde) dans les nodules phosphatés.

11a) et une forte anomalie positive en Ce dans les plombs de chasse qui diminue avec la profondeur (Fig. 11b). Les anomalies en Eu et Dy dans les plombs de chasse sont stables tout au long du profil et voisines de 1,1 (Fig. 11b). Enfin, contrairement à la fraction totale, les plombs de chasse ne sont pas enrichis en REE légères (La/Lu \cong 1).

Les nodules phosphatés – Les nodules phosphatés se composent essentiellement d'apatite, et secondairement de quartz et de goethite (résultats DRX non présentés).

Les FE des nodules phosphatés par rapport à la fraction totale montrent un enrichissement en Ca, P, Na et Zn dans tous les horizons, important pour P et Ca surtout dans le bas de l'horizon Hg, moindre pour Na et Zn (Fig. 12). Fe présente le même profil que Zn, mais est enrichi dans certains horizons seulement. Si, Al Mg, K et Ti présentent un appauvrissement du même ordre de grandeur qui s'accentue avec la profondeur.

Les concentrations normalisées des REE dans les nodules phosphatés sont voisines dans les horizons Hg 115-125 cm et Hg 125-135 cm et diminuent dans les horizons H \mathcal{P} , Hg 105-115 cm et Hgd (Fig. 13a). Les nodules phosphatés de tous les horizons sont très enrichis en REE moyennes et présentent une forte anomalie négative en Ce, constante tout au long du profil (Fig. 13b). Les anomalies en Eu et Dy dans les nodules phosphatés sont stables tout au long du profil et voisines de 1,1 (Fig. 13b). Ces nodules sont fortement enrichis en REE légères dans tous les horizons (La/Lu ≥ 2 ; Fig. 13b).

Les minéraux lourds — La fraction dense de SM se compose de goethite, d'apatite seulement dans les horizons HP, Hg et Argile et de quartz (résultats DRX non présentés).

Les analyses par MEB-microsonde électronique montrent que la majorité des grains de la fraction dense de SM sont enrobés d'un revêtement constitué d'oxyhydroxydes de Fe et Mn et de minéraux type argile ou silicate, dont l'épaisseur et la composition varient selon les grains. On observe des grains d'oxy-hydroxydes de Fe et Mn, dont la composition varie selon les grains ciblés. Certains grains sont très majoritairement composés d'oxy-hydroxydes de Fe et c'est à ceux-ci que sont le plus souvent associés les ET, notamment Zn : certains de ces grains contiennent des quantités considérables de Cr (15% en masse) et de Ni (6,6% en masse). Certains grains présentent des compositions complexes avec des quantités notables de Fe, Mn, Ca, P, Al et Si. On observe également des grains de quartz et d'oxydes de Ti.

Extractions séquentielles

Les pourcentages de recouvrement de Fe, Mn et Zn oscillent entre respectivement 87 à 94% (89% en moyenne), 79 à 98% (88% en moyenne) et 93 à 112% (106% en moyenne), en accord avec les valeurs couramment acceptées (Li et al., 1995 ; Quevauviller, 1998 ; Davidson et al., 1999 ; Li et Thornton, 2001). Les pourcentages de recouvrement en Mn sont plus faibles, notamment dans les horizons de surface (79 à 81%), en relation avec des incertitudes de mesure plus élevées de par les faibles concentrations de toutes les phases extraites, excepté les oxydes de Mn (Fig. 14b).

Les quantités de Fe, Mn et Zn extraites aux différentes étapes sont reportées figure 14. La majorité du Fe est extrait aux étapes 5 et 6 (61 à 71%) et plus particulièrement lors de l'étape 6 (33 à 42%), excepté dans l'horizon BTgd où le Fe est majoritairement extrait à l'étape 5 (Fig. 14a). Une quantité importante de Fe est liée au résidu (19 à 28%). Il est intéressant de noter que même si les quantités de Fe extraites varient selon l'horizon considéré, les pourcentages de Fe extrait lors des différentes



Etape 1 : échangeable



- Etape 4 : lié aux MÓ
- Etape 5 : lié aux oxydes de Fe amorphes
- Etape 6 : lié aux oxydes de Fe cristallisés
 Etape 7 : lié aux MO résistantes et aux sulfures
- Lié au résidu
- Lié aux plombs de chasse de SG
- Lié aux nodules phosphatés de SG
- Lié aux sables

Figure 14 : Quantités et pourcentages (en encadré) de Fe (a), Mn (b) et Zn (c) extraits dans chaque horizon lors des différentes étapes du protocole d'extraction séquentielle de la fraction totale. Les extractions séquentielles ont été réalisées sur la fraction <50 μ m pour les horizons Hg et HP, et sur la fraction totale pour les autres horizons.

étapes restent à peu près constants le long du profil.

La majorité du Mn est extraite à l'étape 3 (68 à 94%) et le pourcentage ainsi extrait augmente globalement avec la profondeur (Fig. 14b). En contrepartie, les proportions de Mn extraites à l'étape 5 et dans une moindre mesure à l'étape 6, voire liées au résidu diminuent avec la profondeur. Les quantités de Mn extraites par les autres réactifs sont négligeables.

La majorité de Zn est extraite aux étapes 5 et 6 (46 à 54%) et principalement à l'étape 6 (28 à 39%), excepté dans l'horizon Argile (Fig. 14c). Le rapport des quantités de Zn extraites à l'étape 6 et de Zn extraites à l'étape 5 (Tab. 4) augmente avec la profondeur jusqu'à l'horizon H \mathcal{P} puis diminue dans l'horizon Hg et devient inférieur à 1 dans l'horizon Argile où les étapes 3 et 5 deviennent dominantes. Le résidu constitue la seconde phase contenant le plus de Zn (35 à 41%) pour les horizons de surface jusqu'à BTgd inclus. Le pourcentage de Zn lié au résidu diminue globalement avec la profondeur. La quantité de Zn extraite à l'étape 4 est faible (6 à

Horizon	Zn Etape 6/Zn Etape 5
А	1,61
Е	1,72
Eg	1,88
BTgd	2,46
$H\mathscr{P}$	2,71
Hg	1,38
Argile	0,56

Tableau 4 : Rapport des quantités de Zn extrait à l'étape 6 et de Zn extrait à l'étape 5 pour les différents horizons.

10%), mais augmente avec la profondeur. La quantité de Zn extraite à l'étape 3 (2 à 31%) est significative pour les horizons BTgd à Argile, avec une contribution particulièrement forte dans ce dernier. La quantité de Zn extraite à l'étape 7 est faible et varie peu le long du profil (1 à 3%). Les quantités de Zn extraites par les autres réactifs sont négligeables, excepté dans l'horizon Argile où le pourcentage de Zn extrait à l'étape 2 est significatif (3%). Finalement, les quantités de Zn facilement extractibles (étapes 1 à 4) sont faibles dans les horizons A à BTgd (9 à 13%) et augmentent fortement dans les horizons sous-jacents (21 à 40%).

La différence entre les spectres DRX avant et après extraction montre la disparition de larges pics peu intenses, attribués à la goethite et à la ferrihydrite (Fig. 15). Les oxy-hydroxydes de Mn n'ont pu être identifiés.

Bilan minéralogique

Le tableau 5 détaille la méthode du calcul du bilan minéralogique, les minéraux y apparaissant dans l'ordre de calcul. Les résultats sont reportés figure 16. Les bilans bouclent à 16 % près pour les horizons les plus mauvais, calcul considéré comme acceptable vu le nombre d'hypothèses nécessaires à sa réalisation. Le bilan le plus mauvais est enregistré pour les horizons H \mathcal{P} et Hg, sans doute du fait d'une sousestimation des quantités de birnessite, goethite et ferrihydrite, les concentrations de certains éléments les composants provenant des extractions séquentielles réalisés sur la fraction < 50 µm. Les quantités calculées d'apatite, de kaolinite et de quartz sont bien corrélées avec l'intensité des pics DRX correspondants, alors que les feldspaths ne le sont pas (Fig. 17).

La quantité de quartz calculée diminue avec la profondeur et représente un pourcentage conséquent des minéraux. Par opposition, les quantités d'argiles (kaolinite et vermiculite) calculées augmentent globalement avec la profondeur et constituent une fraction importante des minéraux. Les quantités d'apatite calculées sont faibles, hormis dans l'horizon H \mathcal{P} . Les quantités de calcaire mesurées sont faibles dans tous les horizons, hormis dans l'horizon Argile (22 g.kg⁻¹). Les quantités calculées de goethite et de ferrihydrite augmentent globalement avec la profondeur. La quantité de MO mesurée diminue avec la profondeur de l'horizon A à l'horizon H \mathcal{P} , puis



Figure 17 : Graphiques de corrélation des quantités calculées (en g.kg⁻¹) d'apatite (a), de feldspath (b), de kaolinite (c) et de quartz (d) en fonction de l'intensité des pics 100 des minéraux dans la fraction totale.

Minéral	Formule du minéral	Provenance des concentrations ^a	Concentrations résiduelles ^b
Calcaire ^c	CaCO₃	Ca (AC)	Ca (<i>R1</i>)
Birnessite	$Na_{0,3}Ca_{0,1}K_{0,1}(Mn^{4+}Mn^{3+})O_{4}.1,5(H_2O)$	Na (AC), Ca (R1), K (AC), Mn (ES3)	Na (<i>R1</i>), Ca (<i>R2</i>), K (<i>R1</i>)
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, CI, OH)	Ca (<i>R</i> 2), P (<i>AC</i>)	
Feldspath	6 SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O	Si (AC), Al (AC), Na (R1)	Si (<i>R1</i>), Al (<i>R1</i>)
Vermiculite	$K_{x}[Si_{7}AI]AI_{3}Fe_{0,5}Mg_{0,5}O_{20}(OH)_{4} \ ^{d}$	K (<i>R1</i>), Si (<i>R1</i>), Al (<i>R1</i>), Mg (<i>AC</i>), Fe (<i>ES8</i>)	Si (<i>R2</i>), Al (<i>R</i> 2)
Kaolinite	$AI_2Si_2O_5(OH)_4$	Si (<i>R2</i>), Al (<i>R2</i>)	Si (<i>R3</i>)
Quartz	SiO ₂	Si (<i>R3</i>)	
Goethite	FeOOH	Fe (<i>ES6</i>)	
Ferrihydrite	Fe ₂ O ₃ .0,5(H ₂ O)	Fe (<i>ES5</i>)	
Anatase	TiO ₂	Ti (AC)	

augmente légèrement dans les horizons sous-jacents.

Tableau 5 : Répartition et provenance des concentrations en éléments majeurs utilisées dans le calcul du bilan minéralogique. Les calculs ont été réalisés dans l'ordre d'apparition des minéraux dans le tableau, c'est à dire du calcaire à l'anatase.

^a Les concentrations proviennent des analyses chimiques (*AC*) et des extractions séquentielles (*ES numéro de l'étape*).

^b Lorsque la totalité d'un élément n'est pas utilisée dans le calcul d'un minéral, il demeure une concentration résiduelle (*R*) qui est indiquée si elle est utilisée dans les calculs suivants.

^c mesuré (Tab. 2)

^d x = 1,2 à 1,8. Le calcul a été réalisé en prenant x=1,5.

4 - Discussion

4.1. - Nature du matériau parental et stock initiaux d'éléments

Afin de déterminer les redistributions en Zn au cours de la pédogenèse, il est indispensable de connaître le stock initial de Zn dans les différents horizons, et par là même les matériaux parentaux dont les horizons sont issus.

L'ACP réalisée sur les concentrations en éléments majeurs dans la fraction totale nous a permis d'identifier 3 groupes d'horizons présentant des caractéristiques géochimiques très contrastées : (1) A et E(g), (2) H \mathcal{P} et (3) Hg et Argile (Fig. 3b). La question se pose de savoir si ces différents groupes d'horizons sont issus de l'évolution d'un même matériau parental ou de matériaux parentaux différents.

L'horizon H*P*, géochimiquement très différencié, se caractérise par la présence de nodules phosphatés et de fortes teneurs en P et Ca (Fig. 4). Cet horizon est caractéristique de la base du Lotharingien (Baize et Chrétien, 1994 ; Drouin, 2003) et permet de distinguer ainsi une première discontinuité géologique entre les horizons supérieurs et le calcaire Sinémurien sous-jacent d'où sont issus les horizons Argile et Hg. Par ailleurs, Drouin (2003) montre que excepté les nodules phosphatés principalement situés à la base du Lotharingien, les deux formations calcaires ont des compositions très proches. Or, comparés aux horizons Hg et Argile, les horizons A et E(g) sont plus riches en Ti, Na (Fig. 4) et en quartz (Fig. 16) et plus pauvres en minéraux altérables (Fig. 16). On pourrait donc supposer qu'il existe une discontinuité géologique et que les horizons A et E(g) sont issus d'un placage limoneux. Néanmoins, les fortes corrélations observées entre Ti, Zr, Hf et Si (Fig. 3), éléments peu mobiles (Courchesne, 2002), laissent plutôt penser à une évolution en place, leur profil de concentration (Fig. 4) reflétant un enrichissement relatif des minéraux qui les

contiennent (quartz, zircon, anatase) dans les horizons de surface, comme le confirme le bilan minéralogique (Fig. 16) et Latrille et al. (2001). Cet enrichissement relatif est lié à un appauvrissement en lutum de ces horizons par rapport aux horizons sous-jacents par éluviation (Fig. 6). Par ailleurs, les ciments ferrugineux n'ayant pas été détruits lors des fractionnements granulométriques, il ne nous est pas possible de raisonner sur le squelette granulométrique pour déterminer une discontinuité géologique. En effet, Baize et Chrétien (1994) montrent que dans ces sols très riches en oxy-hydroxydes, la présence de ciments modifie fortement la proportion de lutum.

Enfin, si l'on suppose que le Lotharingien avait une épaisseur maximale voisine de 3 m (Baize et Chrétien, 1994), une densité voisine de 2 500 kg.m⁻³, et qu'il contient 8% à 15% d'éléments insolubles (Tab. 2), son altération engendre un solum d'environ 40 à 80 cm d'épaisseur à une densité moyenne de 1 450 kg.m⁻³, épaisseur compatible avec le développement des horizons A à BTgd dans le calcaire Lotharingien.

L'étude des REE est souvent utilisée pour déterminer des discontinuités géologiques (Tyler, 2004), à condition que les matériaux aient des compositions suffisamment contrastées (Aide et Smith-Aide, 2003). Dans cette optique, les anomalies en Ce, Eu, Dy et La/Lu ont été examinées. En effet, les 3 groupes d'horizons décrits précédemment se distinguent par leurs profils de REE entre des horizons de surface pauvres en REE, notamment en légères, un horizon HP riche en REE, notamment légères et présentant une forte anomalie négative en Ce, et des horizons Hg et Argile moins riches en REE légères, mais avec une nette anomalie négative en Ce (Fig. 5).

Pour ce qui est de H \mathcal{P} , nous avons donc comparé sa signature en REE avec celle des nodules phosphatés. Ces nodules montrent un enrichissement en REE légères et une anomalie négative en Ce (Fig. 13b). Ces nodules sont principalement constitués d'apatite, provenant de l'accumulation de débris biogéniques marins qui sont un piège particulièrement efficace des REE - notamment des REE légères – et qui présentent une anomalie négative en Ce (Fleet, 1984 ; Aide et Pavich, 2002). Ces résultats sont cohérents avec l'enrichissement en REE légères des nodules phosphatés et leur anomalie négative en Ce.

Pour ce qui est des horizons Hg, nous avons donc comparé leur signature en REE avec celle des plombs de chasse. Ces derniers présentent une forte anomalie positive en Ce (Fig. 11b). Par analogie avec les nodules de Mn marins, Aide et Pavich (2002) montrent que les plombs de chasse sont un piège efficace à Ce et en REE lourdes (Fig. 11b). L'ACP effectuée sur la fraction totale (Fig. 3a) confirme cette affinité des REE légères pour l'apatite et des REE lourdes pour les oxy-hydroxydes de Mn.

En définitive, les anomalies dans la fraction totale résultent des proportions de nodules phosphatés et de plombs de chasse. Enfin, le relatif enrichissement du lutum des horizons de surface en REE légères peut expliquer l'appauvrissement des horizons de surfaces, appauvris en lutum, en ces REE légères et est donc cohérent avec une hypothèse de développement de ces horizons dans le Lotharingien (Fig. 9b). En conséquence, les anomalies en Ce et en La/Lu permettent difficilement dans notre cas de déterminer les discontinuités lithologiques dans la mesure où la composition des matériaux parentaux n'est vraisemblablement pas assez contrastée (Aide et Smith-Aide, 2003), comme le montre notamment l'absence de différence d'anomalies en Eu et Dy entre les horizons, et ce dans les différentes fractions étudiées (Fig. 9b, 11b et 13b). Par contre, ils peuvent peut-être contribuer à l'analyse des processus pédologiques.

Finalement, rien ne permet de distinguer une discontinuité géologique autre que celle marquée par l'horizon H \mathcal{P} . Ainsi, le solum serait issu de l'altération autochtone

des calcaires Lotharingien et Sinémurien. De plus, hormis la signature bien spécifique de l'horizon H \mathcal{P} , les dépôts carbonatés semblent avoir eu une composition chimique assez proche. Ainsi, connaissant la composition de ces 2 calcaires (Tab. 1), nous allons pouvoir retracer l'évolution pédogénétique du Luvisol et déterminer la redistribution en Zn associée.

4.2. - Evolution pédogénétique

Pour comprendre la redistribution en Zn dans le solum, il faut déterminer les processus pédogénétiques successifs qui ont eu lieu.

Le profil de teneur en carbonates montre la décarbonatation quasi totale du solum au cours du temps (Tab. 2, Fig. 16). Cette décarbonatation est totale dans les horizons E, Eg et BTgd. La présence de calcaire en surface peut être expliquée par le jeu de l'activité biologique ou bien par des apports éoliens éventuels. La décarbonatation est incomplète dans l'horizon Argile, le plus récemment formé, en contact avec le calcaire Sinémurien et dont le pH est de 7,9 (Tab. 2), pH compatible avec la stabilité des carbonates. Le calcaire à l'état de traces dans les horizons H \mathcal{P} et Hg est sans doute incorporé dans les nodules phosphatés hérités, en voie d'altération, et les plombs de chasse (Latrille et al., 2001).

Ce solum est caractérisé par une forte quantité de plomb de chasse sur l'ensemble de sa hauteur. Or selon Latrille et al. (2001), "la roche mère ne contient pas d'oxydes de Fe et de Mn...". Leur formation est donc liée aux processus pédogénétiques. Ces plombs de chasse sont en discordance avec la matrice des horizons profonds et en cours d'altération dans les horizons supérieurs. Ils ne semblent donc plus être actif et leur formation résulterait des fortes concentrations en Fe et Mn et de l'alternance des conditions rédox, lors de battements de nappe anciens (Baize et Chrétien, 1994). Les phases d'oxydation saisonnières sont bien mises en évidence en microscopie optique par l'alternance de ferri-argillanes plus ou moins riches en Fe. Le polymorphisme des plombs de chasse et leur hétérogénéité de composition observée par microsonde pourraient indiquer des conditions de formation différentes à différentes périodes.

Les observations réalisées au microscope optique (lames des horizons BTgd, H \mathcal{P} et Hg) révèlent un lessivage plus ou moins marqué selon les horizons : le plasma devient plus abondant et plus riche en Fe avec la profondeur ; les ferri-argilanes sont rares dans l'horizon BTgd mais nombreux, épais et striés dans les autres horizons, pouvant même colmater certains vides ; tous les vides sont méta. Si les horizons de surface ont bien subi des pertes en lutum (Fig. 6), se traduisant par une perte en minéraux argileux et en oxy-hydroxydes de Fe et Mn, et un enrichissement relatif en quartz (Fig. 16) de ces horizons, les horizons sous-jacents montrent pourtant une accumulation de lutum très limitée si on compare les teneurs en Si et Al de ces horizons (Fig. 4) par rapport à celles du calcaire Sinémurien (Tab. 2). En conséquence des exportations hors du solum ont vraisemblablement eu lieu.

Par rapport aux concentrations initiales dans le calcaire Lotharingien (Tab. 1), les horizons de surface A à BTgd ont subi des pertes importantes en Fe et Mn (Fig. 4), du fait de la dégradation plus ou moins poussée des plombs de chasse en conditions réductrices. Les horizons de surface A et E(g) présentent en outre des pertes en lutum importantes liées à des phénomènes d'éluviation (Fig. 6).

4.3. - Processus de redistribution du zinc dans les différents compartiments du sol au cours de la pédogenèse

Interprétation des extractions séquentielles

Les compartiments définis par les extractions séquentielles le sont de façon opérationnelle (Das et al., 1995 ; Land et al., 1999). On peut toutefois les associer à de grandes phases minéralogiques pour lesquelles les réactifs ont été sélectionnés. Nous avons vu dans le paragraphe précédant que les principales redistributions qui ont eu lieu au cours de la pédogenèse dans ce sol concernent le statut de Fe et de Mn. C'est pourquoi le protocole d'extraction établi est particulièrement centré sur les oxy-hydroxydes amorphes et cristallins de Fe et de Mn. Le tableau 3 résume la ou les phases minéralogiques ciblées par les différentes étapes d'extraction.

Etape	Phase ciblée : métaux	Référence	
1	échangeables	Gupta et Aten (1993)	
2	adsorbés et/ou liés aux carbonates	Han et Banin (1995)	
3	liés aux oxy-hydroxydes de Mn et	Hall et al. (1996); Land et al.	
_	aux phosphates	(1999); Neaman et al. (2004)	
4		Jeanroy et al. (1984);	
	lies aux MO, colloides	Benitez et Dubois (1999)	
F	liés aux oxy-hydroxydes de Fe	Hell et al. (1006)	
5	amorphes	Hall et al. (1990)	
6	liés aux oxy-hydroxydes de Fe	Hall et al. (1996)	
0	cristallins		
7	liés aux MO résistantes et aux	Chao et Sanzalone (1977);	
	sulfures	Hall et al. (1996)	

Le Zn échangeable et/ ou adsorbé (étapes 1 et 2) est peu abondant dans ce profil, sauf dans l'horizon Argile où une contribution non négligeable de Zn a été extraite à l'étape (Fig. 2 14c). Cet horizon présente une fraction carbonate non négligeable, héritée du calcaire parentale et vraisemblablement

 Tableau 3 : Phases minérales ciblées à chaque étape du protocole porteuse du Zn extrait

 d'extraction séquentielle et références bibliographiques associées.

 à cette étape (Fig. 16).

Le Zn extrait à l'étape 3 correspond bien à du Zn principalement lié à des oxyhydroxydes de Mn dans la mesure où l'essentiel du Mn est extrait à cette étape (Fig. 14b). On ne peut exclure cependant qu'une partie du Zn extrait à cette étape soit lié à de l'apatite (Neaman et al., 2004), mais d'une part, pour les horizons contenant beaucoup de nodules phosphatés, ceux-ci avaient été séparés manuellement, d'autre part Drouin (2003) montre que dans notre cas l'apatite contient peu de Zn. La contribution de l'apatite au Zn extrait à l'étape 3, si elle ne peut être totalement exclue, est donc vraisemblablement limitée.

Le Zn extrait à l'étape 4 est soit lié aux MO, soit à de petits colloïdes. Or Zn est peu complexé avec la MO du sol (Burt et al., 2003), MO dont la teneur décroît pour devenir négligeable avec la profondeur (Tab. 2). Or la fraction extraite à l'étape 4 augmente avec la profondeur (Fig 14c) et présente une évolution comparable à celle du Fe extrait par cette même étape (Fig. 14a). On en conclut que cette étape d'extraction a effectivement mis en suspension dans la solution de petits colloïdes de Fe, contenant Zn.

Les étapes 5 et 6 extraient bien des oxy-hydroxydes de Fe comme le montre la forte proportion de Fe extraite à ces étapes (Fig. 14a) et la disparition sur les diffractogrammes de DRX de pics attribuables respectivement à la ferrihydrite et à la goethite (Fig. 15).

Enfin le résidu contient encore une fraction non négligeable de Fe, qui augmente avec la profondeur (Fig. 14a). Parallèlement, la DRX du lutum met en évidence une présence de vermiculite croissante dans cette fraction de la surface vers la profondeur.

La teneur de Fe résiduelle peut donc s'expliquer par la présence de ce minéral, et on peut supposer en première approche que l'ensemble des oxy-hydroxydes de Fe a bien été détruit lors des étapes 5 et 6. Le Zn du résidu correspondrait ainsi à du Zn inclus dans le réseaux des minéraux argileux, notamment de la vermiculite (Xing et Dudas, 1993; Cancès et al., 2003).

Distribution du Zn dans les différents compartiments du sol

La concentration en Zn augmente avec la profondeur, avec un ventre important dans l'horizon H \mathscr{P} (Fig. 7), vraisemblablement dû à un enrichissement en Zn des nodules phosphatés qui concentrent actuellement environ $1/5^{eme}$ du Zn de l'horizon (Fig. 14c) et qui présentent les FE en Zn les plus importants des différentes fractions (Fig. 12). Les analyses DRX montrent que les nodules phosphatés sont principalement composés d'apatite. Les quantités de Zn liées aux nodules phosphatés semblent donc d'autant plus importantes que la quantité d'apatite dans l'horizon est élevée (Fig. 14c et 16). Pourtant, la matrice des nodules phosphatés, majoritairement constituée d'apatite, contient peu de Zn (Drouin, 2003). Drouin (2003) a montré que Zn est en fait associé à des grains de goethite disséminés ou amassés dans la matrice et que Zn a probablement du coprécipité sous une forme hydroxylée en même temps que la goethite.

Les plombs de chasse présentent des enrichissements importants en Zn et Mn (Fig. 10) et contiennent la majorité de Zn (Fig. 14c). Les travaux de Baize et Chrétien (1994) et de Latrille et al. (2001) ont montré que les plombs de chasse de ce solum étaient porteurs de teneurs élevées en Zn et Mn, confirmant leur réputation de piège à ET (Hall et al., 1996; Latrille et al. 2001; Neaman et al., 2004; Cornu et al., 2005). Latrille et al. (2001) ont mis en évidence que les aires de fortes concentrations en Mn dans les plombs de chasse de ce Luvisol sont limitées aux aires à concentration en Fe modérée. Cette répartition distincte de Fe et Mn dans les plombs de chasse est sans doute due à des conditions physico-chimiques (Eh, pH) fluctuantes, Mn étant réduit plus facilement que Fe. De plus, Latrille et al. (2001) ont montré que les aires les plus concentrées en Zn sont celles qui sont le plus riche en Mn. Ce constat n'a pu être confirmé lors des analyses MEB-microsonde, le Zn observé étant principalement lié à des oxy-hydroxydes de Fe, la raison tenant peut-être à un volume d'analyse insuffisant étant donné la répartition distincte des oxy-hydroxydes de Fe et Mn. Mn n'a pu être identifié comme phase cristalline lors des différentes analyses DRX (Tab. 3 et Fig. 15), d'autant plus que la présence de Zn en quantités importantes dans les composés de Mn explique leur état amorphe, par inhibition du processus de croissance des cristaux (Cornell et Giovanoli, 1987). Selon Manceau et al. (1997), Mn serait présent sous forme de birnessite dans les plombs de chasse, hypothèse utilisée dans le bilan minéralogique (Fig. 16). Or Zn forme des liaisons fortes avec la birnessite, ce qui expliquerait donc l'accumulation de Zn à la surface et dans les oxy-hydroxydes de Mn (Lanson et al., 2002).

Ces deux phases expliquent la fraction de Zn importante enregistrée dans les sables grossiers (Fig. 7). Quand les nodules phosphatés et les plombs de chasse ont été séparés des sables grossiers (horizons H \mathcal{P} et Hg), la contribution de cette fraction granulométrique au bilan de Zn diminue fortement (Fig. 7). Les autres fractions granulométriques importantes étant les fractions lutum principalement et limons fins (Fig. 7). La contribution des limons au bilan de Zn diminue vers la surface, il est probable qu'en fait il s'agisse d'une fraction de limons apparente du fait de la non destruction des ciments Fe et Mn lors des séparations granulométriques (Baize et Chrétien, 1994). La fraction lutum est principalement constituée de kaolinite,

vermiculite, oxy-hydroxydes de Fe et Mn et quartz (DRX non présentée). Or, à l'exception du quartz, l'ensemble des autres phases minérales est susceptible de contenir Zn. L'interprétation des extractions séquentielles nous permet en revanche de pousser un peu plus loin l'analyse. En effet, ces dernières montrent que la majorité de Zn est liée aux oxy-hydroxydes de Fe bien et mal cristallisés avec une proportion de plus en plus importante de Zn lié aux oxy-hydroxydes de Fe cristallins avec la profondeur jusqu'à l'horizon H \mathcal{P} (Fig. 14c). Les quantités de Zn liées au résidu, aux oxy-hydroxydes de Mn et aux colloïdes augmentent aussi avec la profondeur (Fig. 14c).

L'horizon Argile présente une distribution de Zn particulière dans la mesure où ce dernier est essentiellement associé aux oxy-hydroxydes de Mn et de Fe mal cristallisés (Fig. 14c). La question est de savoir s'il s'agit ďun enrichissement de cet horizon en ces oxy-hydroxydes ou

Horizon	Zn/Mn (Etape 3)	Zn/Fe (Etape 5)	Zn/Fe (Etape 6)
А	3,9	2,6	2,8
E	2,6	2,2	2,7
Eg	2,2	2,3	3,1
BTgd	3,6	2,0	5,5
$H\mathscr{P}$	7,7	3,8	7,5
Hg	9,7	6,3	5,3
Argile	34,2	11,0	4,3

Tableau 5 : Rapport de la quantité de Zn extrait dans une étape sur la quantité de Mn ou Fe extrait dans cette même étape exprimé en μg.mg⁻¹.

d'une plus forte concentration de Zn dans ces oxy-hydroxydes. Les figures 14 a et b montrent que l'horizon Argile est particulièrement riche en oxy-hydroxydes de Mn, mais pas particulièrement en oxy-hydroxydes de Fe amorphes. Les oxy-hydroxydes de Mn et de Fe amorphes sont de plus en plus concentrés en Zn de l'horizon H \mathcal{P} à l'horizon Argile, tandis que les oxy-hydroxydes de Fe cristallins présentent un enrichissement maximal dans l'horizon H \mathcal{P} et s'appauvrissent dans les horizons sous-jacents (Tab. 5). Par rapport à l'horizon sus-jacent, l'horizon Argile présente une forte augmentation de la concentration en Zn particulièrement dans les oxy-hydroxydes de Fe amorphes, les oxy-hydroxydes de Mn, le résidu et les carbonates (Tab. 5 et Fig. 14c). La décarbonatation incomplète de l'horizon Argile est la cause de l'augmentation de la quantité de Zn liée aux carbonates (Tab. 2 et Fig. 14c).

Au total, la pédogenèse semble induire un appauvrissement général du profil en Zn avec une disparition quasi complète dans les horizons de surface du Zn lié aux nodules phosphatés, aux oxy-hydroxydes de Mn et aux carbonates (Fig. 14c). Le Zn est alors contenu dans les oxy-hydroxydes de Fe bien et mal cristallisés (goethite et ferrihydrite) et dans le réseau des argiles (kaolinite et vermiculites).

La concentration extrêmement élevée en Zn dans l'horizon Argile est liée principalement à une augmentation brutale des teneurs en Zn dans les oxy-hydroxydes de Mn et Fe mal cristallisés (Tab. 5). Cette teneur est de plus très supérieure à celle enregistrée dans les carbonates sous-jacents (Tab. 1). Elle est donc soit due à une grande hétérogénéité de ces carbonates dont la composition géochimique serait donc insuffisamment contrainte, soit à un piégeage secondaire dans cet horizon de Zn ayant migré des horizons supérieurs. Ces deux pistes, non tranchées à l'heure actuelle, seront explorées dans des travaux ultérieurs.

5 - Conclusion

L'objectif de cette étude était de déterminer la spéciation et de comprendre les processus de redistribution du stock initial de Zn au cours de la pédogenèse d'un Luvisol forestier développé sur une plate forme calcaire Sinémurienne naturellement riche en Fe, Mn, P et Zn entre autres.

Ce travail a mis en évidence l'intérêt d'une approche multi-élémentaire, notamment avec les REE, pour la détermination de la nature des matériaux parentaux et l'analyse des processus pédologiques.

La combinaison des fractionnements physiques et chimiques avec les analyses par DRX a permis une détermination plus précise de la localisation de Zn dans les différentes phases minérales du solum. Le long du profil, on observe une augmentation de la teneur en Zn, liée notamment aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn. Hormis dans l'horizon non complètement décarbonaté au contact du calcaire Sinémurien et dans l'horizon riche en nodules phosphatés, Zn se trouve dans les mêmes phases minérales tout au long du profil, i.e. oxy-hydroxydes de Fe bien cristallisés (vraisemblablement sous forme de goethite), minéraux argileux (kaolinite et vermiculite) et oxy-hydroxydes de Fe amorphes (vraisemblablement sous forme de ferrihydrite). Les oxy-hydroxydes de Mn, probablement sous forme de birnessite, constituent également une phase porteuse de Zn, spécialement dans les horizons profonds.

La perte de Zn dans les horizons de surface est donc attribuée simultanément à des processus de lessivage et de dégradation, du fait de la diminution dans ces horizons des quantités de Zn associées aux argiles et aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn.

Ce travail ne permet cependant pas de conclure si Zn a été redistribué dans le profil avec notamment une accumulation en profondeur ou si des pertes ont eu lieu par exportation. Pour répondre à cette question, il est avant tout nécessaire de déterminer avec plus de précision les stocks initiaux en éléments par une analyse plus poussée de la variabilité géochimique des calcaires Lotharingien et Sinémurien qui présentent des variations de composition à courte distance (tant latérale que verticale). Par la suite, l'établissement d'un bilan de masse de type Brimhall (Brimhall et al., 1991), prenant en compte l'enrichissement résiduel, les changements volumétriques et les exportations, semble nécessaire pour quantifier la redistribution de Zn dans le solum. Une analyse des eaux de la nappe perchée pourra également être envisagée pour estimer les exportations de Zn.

Abréviations

ET (Elément Trace) ; **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ; **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) ; **DRX** (Diffraction des Rayons X) ; **MEB** (Microscope Electronique à Balayage) ; **L** (Lutum) ; **LF** (Limon fin) ; **LG** (Limon Grossier) ; **SF** (Sable Fin) ; **SM** (Sable Moyen) ; **SG** (Sable Grossier) ; **MO** (Matière Organique) ; **ICP-AES** (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) ; **ICP-MS** (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) ; **REE** (Terre Rare) ; **ACP** (Analyse en Composantes Principales) ; **UCC** (Upper Continental Crust) ; **FE** (Facteur d'Enrichissement).

Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier Olivier Josière pour la réalisation des fractionnements physiques et des analyses DRX sur poudre, Sylvain Cacaly, doctorant au LMCP, pour les analyses DRX du lutum et MEB-microsonde, ainsi que mes deux encadrants, les docteurs Sophie Cornu (INRA Orléans) et Farid Juillot (LMCP) pour leur disponibilité, leurs conseils avisés et leurs commentaires pertinents. Un grand merci également au LAS de l'INRA d'Arras pour les analyses de carbone organique et de calcaire total, au SARM du CRPG du CNRS de Vandoeuvre-lès-Nancy pour les

analyses chimiques et à l'Université Pierre et Marie Curie pour les analyses MEBmicrosonde électronique. Cette étude a été réalisée grâce au soutien financier du GDR Transmet.

Bibliographie

- Aide M et Pavich Z 2002 Rare earth element mobilization and migration in a wisconsin Spodosol. *Soil Science, 167, 680-691.*
- Aide M et Smith-Aide C 2003 A ssessing soil genesis by rare-Earth elemental analysis. *Soil Science Society American Journal, 67, 1470-1476.*

AFES 1995 Référentiel Pédologique. INRA Edition, Paris, 332 pp.

Alloway BJ 1990 Heavy metals in soils. John Wiley & Sons, Inc., New York, 339 pp.

- Baize D et Chrétien J 1994 Les couvertures pédologiques de la plate-forme Sinémurienne en Bourgogne. Particularités morphologiques et pédo-géochimiques. *Etudes et gestion des sols, 2, 7-27.*
- Baize D 1997 Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. *INRA Editions, Paris. 410 pp.*
- Benitez LN et Dubois JP 1999 Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils of the Swiss Jura. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *74*, 289-303.
- Boulaine J 1978 Les sols Calfersiques. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie, 16, 265-291.*
- Brimhall GH, Lewis CJ, Ford C, Bratt J, Taylor G et Warin O 1991 Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in laterization. *Geoderma*, *51*, *51*-91.
- Burt R, Wilson MA, Keck TJ, Dougherty BD, Strom DE et Lindahl JA 2003 Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, *8*, *51-67*.
- Cancès B, Ponthieu M, Castrec-Rouelle M, Aubry E et Benedetti MF 2003 Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma 113*, *341-355*.
- Chao TT et Sanzalone RF 1977 Chemical dissolution of sulfide minerals. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey, 5, 409-412.*
- Collectif 1965 De Bodem van Nederland. *Stichting voor Bodemkartering.Wageningen, The Netherlands, 292 pp.*
- Cornell RM et Giovanoli R 1987 Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobsite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals, 35, 11-20.*
- Cornu S et Clozel B 2000 Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Etude et Gestion des Sols, 7, 3, 179-189.*
- Cornu S, Deschatrettes V, Salvador-Blanes S, Clozel B, Hardy M, Branchut S et Le Forestier L 2005 Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma*, *125*, *11-24*.
- Courchesne F, Hallé JP et Turmel MC 2002 Bilans élémentaires holocènes et altération des minéraux dans trois sols forestiers du Québec méridional. *Géographie physique et Quaternaire, 56, 5-17.*
- Das AK, Chakraborty R, Cervera ML et de la Guardia M 1995 Metal speciation in solid matrices. *Talanta, 42, 1007-1030.*
- Davidson CM, Ferreira PCS et Ure AM 1999 Some sources of variability in application

of the three-stage sequential extraction procedure recommended by the BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363, 446-451.

- De Baar HJW, Bacon MP et Brewer PG 1985 Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1943-1959.*
- Drouin S 2003 Nature, distribution et origine des éléments en traces présents dans les nodules phosphatés de sols développés sur le Sinémurien (région de Pouilly-en-Auxois, Bourgogne). Mémoire de DEA Géosystèmes, Fonctionnements et Ressources, 39 pp.
- Fleet AJ 1984 Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. Dans : Rare Earth Element Geochemistry. Ed. P Henderson. pp. 343-373. Elsevier, New york.
- Gupta SK et Aten C 1993 Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, *51*, 25-46.
- Hall GEM, Vaive JE, Beer R et Hoashi M 1996 Selective leaches revisited with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxydes phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration*, *56*, 59-78.
- Han FX et Banin A 1995 Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: the carbonate dissolution step. *Communication in Soil Science and Plant Analysis, 26, 3 & 4, 553-576.*
- Jeanroy E, Guillet B et Ortiz R 1984 Applications pédogénétiques de l'étude des formes du fer par des réactifs d'extraction : cas des sols brunifiés et podzolisés sur roches cristallines. *Science du sol, 3,199-211.*
- Land M, Öhlander B, Ingri J et Thunberg J 1999 Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology*, *160*, *121-138*.
- Lanson B, Drits VA, Gaillot A-C, Silvester E, Plançon A et Manceau A 2002 Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 87, 1631-1645.
- Latrille C, Elsass F, van Oort F et Denaix L 2001 Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). *Geoderma, 100, 127-146.*
- Li X, Coles BJ, Ramsey MH et Thornton I 1995 Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*, *124*, *109-123*.
- Li X et Thornton I 2001 Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, *16*, *1693-1706*.
- Manceau A, Hargé JC, Bartoli C, Silvester E, Hazemann JL, Mench M et Baize D 1997 Sorption Mechanism of Zinc and Lead on Birnessite: Application to Their Speciation in Contaminated Soils. *Conference proceeding: Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, University of California, Berkeley, California.*
- McBride M 1994 Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, Inc., New York, 406 pp.
- Morin G, Juillot F, Ildefonse P, Calas G, Samama JC, Chevallier P et GE Brown Jr 2001 Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *American Mineralogist, 86, 92-104.*
- Neaman A, Mouélé F, Trolard F et Bourrié G 2004 Improved methods for selective

dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations. *Applied Geochemistry, 19, 973-979.*

- Quevauviller P 1998 Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry*, *17*, *289-298*.
- Robert M et Tessier D 1974 Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annales Agronomiques, 25, 859-882.*
- Schulze DG 1981 Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. Soil Science Society of America Journal, 45, 437-440.
- Senesi GS, Baldassarre G, Senesi N et Radina B 1999 Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere, 39, 343-377.*
- Taylor SR et McLennan SM 1985 The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific Publication, Oxford, England, 312 pp.
- Tyler G 2004 Rare earth elements in soil and plant systems A review. *Plant and soil,* 267, 191-206.
- Walter A-V, Nahon D, Flicoteaux R, Girard JP et Melfi A 1995 Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Earth and Planetary Science Letters, 136, 591-602.*
- Wetzel A, Allenbach R et Allia V 2003 Reactivated basement structures affecting the sedimentary facies in a tectonically "quiescent" epicontinental basin: an example from NW Switzerland. *Sedimentary Geology*, *157*, *153-172*.
- Xing B et Dudas MJ 1993 Trace and rare earth element content of white clay soils of the Three River Plain, Heilongjiang Province, P.R. China. *Geoderma, 58, 181-199.*