



HAL
open science

**En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles
d'INRAE à Versailles : impacts de fertilisations
centenaires en profondeur du NEOLUVISOL de loess**
Folkert van Oort, Remigio Paradelo, Nicolas Proix, Denis Baize, Sébastien
Breuil, Eddy A Foy, Annie Guérin, Fabrice Monna

► **To cite this version:**

Folkert van Oort, Remigio Paradelo, Nicolas Proix, Denis Baize, Sébastien Breuil, et al.. En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles d'INRAE à Versailles : impacts de fertilisations centenaires en profondeur du NEOLUVISOL de loess. *Étude et Gestion des Sols*, 2020, 27, pp.163-187. cea-02632508

HAL Id: cea-02632508

<https://cea.hal.science/cea-02632508v1>

Submitted on 27 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles d'INRAE à Versailles

Impacts de fertilisations centenaires en profondeur du NÉOLUVISOL de loess

F. van Oort^(1*), R. Paradelo⁽²⁾, N. Proix⁽³⁾, D. Baize⁽⁴⁾, S. Breuil⁽¹⁾, E. Foy⁽⁵⁾, A. Guérin⁽³⁾
et F. Monna⁽⁶⁾

- 1) Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, 78026, Versailles Cedex, France
- 2) CRETUS Institute, Departamento de Edafología e Química Agrícola, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Espagne
- 3) INRAE, US 0010 Laboratoire d'Analyses des Sols, 62000 Arras, France
- 4) INRAE, UR 0272 Science du Sol, 45075 Orléans Cedex 2, France
- 5) Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LAPA-IRAMAT, 91191, Gif-sur-Yvette, France
- 6) Université de Bourgogne-Franche Comté, UMR 6298, ArTéHis, CNRS-Culture, 21000 Dijon, France

* : Auteur correspondant : folkert.van-oort@inrae.fr

RÉSUMÉ

Après l'étude d'évolutions pédologiques et géochimiques dans l'horizon de surface (van Oort *et al.*, 2016, 2017a), ce nouveau volet du projet de valorisation du dispositif des 42 parcelles de l'Inra de Versailles présente les effets d'apports continus de matières fertilisantes à l'échelle du solum, pour une dizaine de traitements : ammoniacaux, engrais-Na et/ou K, phosphatés, CaCO₃, fumier et témoins. Pour chaque traitement, les profils de teneur en éléments (0-120 cm) ont été comparés avec le bilan 1929-2014 en surface (0-25 cm), afin de raisonner la pertinence d'études des impacts d'activités anthropiques, restreintes à l'horizon de surface. En l'absence de végétation, 85 ans de traitements ont profondément marqué les sols : l'engrais ammoniacal provoque une forte baisse du pH, la décalcification et une forte aluminisation, parfois jusqu'à 1 m. Sous traitements alcalinisants, le pH est ≥ 8 et la CEC est quasi-saturée en Ca sur toute la profondeur. L'apport d'engrais sodiques et/ou potassiques peut affecter le complexe d'échange jusque dans le matériau parental ; les allures des profils de teneurs en argile évoluent de valeurs minimales en surface pour devenir maximales dans l'horizon BT, traduisant ainsi l'effet d'amplification du lessivage d'argile par les engrais Na/K.

Quant aux éléments en trace métalliques (ETM), leurs profils de concentration corroborent en général les hypothèses de transfert en profondeur, formulées à partir des bilans géochimiques établis en surface (van Oort *et al.*, 2017a) : i) accumulations distinctes de Cd, Mn et Co sous

Comment citer cet article :

van Oort F., Paradelo R., Proix N., Baize D., Breuil S., Foy E., Guérin A. et Monna F. - 2020 - En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles d'INRAE à Versailles : impacts de fertilisations centenaires en profondeur du NÉOLUVISOL de loess, *Etude et Gestion des Sols*, 27, 163-187

Comment télécharger cet article :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/volume-27/>

Comment consulter/télécharger

tous les articles de la revue EGS :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/>

engrais ammoniacaux, et de Mo sous apport de CaCO_3 , ii) allures analogues de profils de concentration en Fe, Sc et Tl et celle des teneurs en argile sous apport d'engrais Na et K, iii) allures de profils de concentration évoluant rapidement de valeurs minimales à maximales entre la surface et l'horizon BT pour Mg et Ni dans les traitements 'acides' et 'monovalents', confirmant leur mobilisation à la fois sous l'effet du pH et par lessivage. Cependant, sous apport de fumier, le profil de concentration de Mo témoigne de sa forte accumulation en profondeur, non-visible par le bilan Mo en surface ; sous scories, malgré un bilan positif de Mo en surface, l'ampleur de son accumulation en profondeur surprend. Quant au Cd, les apports par les scories ou le superphosphate restent confinés en surface. Par contre, sous apport de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, environ 2,6 kg/ha de Cd sont transférés en profondeur. Une telle quantité équivaut à la totalité de Cd apporté par l'engrais en 85 ans. Dans le traitement $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la quasi-totalité du fond pédogéochimique local en Cd a été exportée des 50 premiers cm du sol et transférée entre 70 et 100 cm.

Ce travail atteste des aspects originaux et spectaculaires d'impacts cumulés au cours de la fertilisation prolongée sur la composition des sols, sous l'horizon de bêchage. Il souligne l'intérêt de considérer le solum pour une évaluation optimale des risques liés aux activités anthropiques. Dès lors, nos résultats appellent à d'avantage d'expertise en pédologie dans les programmes de recherches environnementales, qui se limitent aujourd'hui trop souvent à des approches analytiques sur des échantillons collectés en surface des sols.

Mots clés

Expérimentation de longue durée, NÉOLUVISOL de loess, jachère nue, fertilisation, horizons profonds, bilan géochimique, profil de concentration, éléments trace métalliques (ETM).

BREAKING NEWS FROM INRAE'S 42-PLOTS HERITAGE SITE AT VERSAILLES

Soil-depth impacts issued by centennial fertilization in a bare loess Luvisol

Following previous studies on pedological and geochemical changes in surface horizons (van Oort et al., 2016, 2017a), the current point of the program on valorizing INRA's long-term bare fallow experiment in Versailles deals with the impacts of continuous application of fertilizers and amendments in soil depth. On selected plots: ammonium, sodic potassium and phosphate fertilizers, lime and manure amendments as well as reference plots, we compared soil-depth concentration profiles of elements with their geochemical budget calculated in the surface horizon, in order to question the relevance of risk-assessments based on sole surface analyses. Without vegetation for 85 years, the long-term fertilization experiments deeply marked the subsurface horizons: ammonium fertilizers led to a strong pH decrease, decalcifying the soil over great depth and highly aluminizing the exchange complex. Liming caused a pH >8 and a calcium saturation of the CEC of the entire soil profile. Sodic and potassic fertilizer also may affect the soil's exchange complex until great depth, i.e. the loess parent material ; under these treatments, the clay-content profiles rapidly change from minimal to maximal values between the surface and Bt horizon, emphasizing an amplifying effect of Na and K-fertilizers on clay leaching.

The concentration profiles of metal trace elements mostly corroborated the hypotheses on downward movements issued by their geochemical budgets in the surface horizons (van Oort et al., 2017a): i) distinctive accumulation was noted for Cd, Mn and Co under ammonium-based fertilization, and for Mo under liming practices ; ii) close similar aspects of concentration profiles for Fe, Sc, Tl and clay content profiles in soils under Na- and/or K-fertilizers ; iii) similarity of Mg and Ni concentration profiles, rapidly evolving from minimal to maximal values between the surface and Bt horizon, both in acid and Na/K treatment, confirming their mobilization controlled by pH and clay leaching. Nonetheless, under manure amendment, a strong accumulation at depth was observed for Mo, but no such input was inferred from the surface Mo budget. Moreover, under basic slag, despite a positive Mo budget in the surface horizon, the extent of Mo accumulation at depth was surprising... For cadmium, its input by phosphate fertilizers as superphosphate or basic slag remained restricted to the surface horizon ; in case of fertilization with di-ammonium phosphate, about 2.6 kg/ha of Cd was estimated moving to soil depth. Such an amount input is equivalent to the total Cd input during 85 years by $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. In the acid ammonium sulphate treatment, almost all Cd of the local geochemical background was leached out of the upper 50 cm, and transferred between 70 and 100 cm depth.

Our work demonstrated original and spectacular aspects of cumulative impacts of continuous inputs of fertilizers and amendments on bare soils, below the plough layer. Our findings underline the interest of considering soil profile for optimizing risk assessment related to human activity and call for more pedology expertise in broad environmental research programs, which currently often remain limited to analytical approaches applied on soil samples collected at the soil's surface.

Key-words

Long-term experiment, loess Luvisol, bare soil, fertilization, subsurface horizons, geochemical budgets, soil-depth concentration profiles, trace metal elements (ETM).

RESUMEN**NOTICIAS FRESCAS DEL ENSAYO HISTÓRICO DE LAS 42 PARCELAS DEL INRAE EN VERSALLES.****Impactos en profundidad de un siglo de fertilización en un Luvisol sobre loess sin vegetación**

Tras el estudio de la evolución edáfica y geoquímica de los horizontes superficiales (van Oort et al., 2016, 2017a), esta nueva entrega del proyecto de valorización del ensayo de las 42 parcelas del Inra de Versailles presenta los efectos de los aportes continuados desde 1928 de fertilizantes y enmiendas en profundidad, para una decena de tratamientos: amoniacales, sódicos/potásicos, fosfatados, estiércol, CaCO_3 y parcelas control. Para cada tratamiento, se han comparado las concentraciones de elementos a la escala del perfil (0-120 cm) con los balances 1929-2014 establecidos en superficie (0-25 cm), con el fin de evaluar la pertinencia de los estudios sobre el impacto de las actividades antrópicas limitados al horizonte superficial. En ausencia de vegetación, 85 años de tratamientos han afectado a los suelos profundamente: la fertilización amoniacal provoca una fuerte reducción del pH, descalcificación y una fuerte aluminización, en ocasiones hasta un metro de profundidad. Bajo tratamientos alcalinizantes, el pH es superior a 8 y el complejo de cambio está saturado en Ca en todo el perfil. El aporte de enmiendas sódicas y/o potásicas puede modificar el complejo de cambio hasta el material de partida; el contenido en arcilla es mínimo en superficie y máximo en el horizonte BT, ilustrando el efecto de amplificación de la iluviación de arcilla por estos fertilizantes.

En cuanto a los metales traza, sus perfiles de concentración confirman en general las hipótesis de transferencia en profundidad, formuladas a partir de los balances geoquímicos en superficie (van Oort et al., 2017a): i) acumulaciones claras de Cd, Mn y Co bajo fertilizantes amoniacales, y de Mo bajo aporte de CaCO_3 , ii) perfiles de concentración análogos para Fe, Sc y Tl con respecto a los contenidos en arcilla bajo aporte de fertilizantes de Na y K, iii) variaciones bruscas de concentración desde valores mínimos a máximos entre la superficie y el horizonte BT para Mg y Ni en los tratamientos "ácidos" y "monovalentes", confirmando su movilización tanto por efecto del pH como por iluviación. Bajo enmienda de estiércol, el perfil de concentración del Mo da fe de su gran acumulación en profundidad, no detectable por el balance en superficie; bajo enmienda de escorias, a pesar de un balance positivo en superficie, la importancia de su acumulación en profundidad es sorprendente. Por lo que respecta al Cd, los aportes debidos a las escorias o el superfosfato se limitan a la superficie. Sin embargo, bajo aporte de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, se transfieren en profundidad alrededor de 2,6 kg Cd/ha. Tal cantidad equivale a la totalidad del Cd aportado por el fertilizante en 85 años. En el tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la casi totalidad del fondo geoquímico en Cd ha sido transferido desde los primeros 50 cm de suelo a una profundidad de 70-100 cm.

Este trabajo describe aspectos originales y espectaculares de los impactos acumulados de la fertilización a largo plazo sobre las propiedades de los suelos más allá del horizonte de labor. Se subraya claramente la necesidad de tener en cuenta la escala del perfil completo para una evaluación óptima de los riesgos ligados a las actividades antrópicas. Nuestros resultados apelan a la necesidad del conocimiento edafológico en los programas de investigación medioambiental, que demasiado a menudo se limitan a aproximaciones analíticas sobre muestras superficiales.

Palabras clave

Ensayos de larga duración, NÉOLUVISOL sobre loess, barbecho desnudo, fertilización, horizontes profundos, balances geoquímicos, perfiles de concentración, metales traza.

De nombreuses menaces pèsent aujourd'hui sur les sols, liées de manière directe aux activités anthropiques ou, plus indirectement, aux effets des changements climatiques (Gis, 2011). Les sols constituent une ressource naturelle, mais limitée et fragile : sa destruction s'avère difficilement réversible et sa réhabilitation coûteuse. La gestion des sols est un enjeu majeur pour le développement socio-économique dans les décennies à venir et doit être raisonnée de manière à garantir la durabilité de ses qualités. On manque toutefois d'indicateurs pertinents et robustes, et de recul temporel, pour juger de l'importance et des conséquences des évolutions en cours. L'étude des évolutions des milieux et de leurs ressources, sur des temps longs en relation avec les changements climatiques et anthropiques attendus est donc essentielle pour identifier, pallier et anticiper les impacts des pressions futures (Lal, 2015). Cependant, chercher des indicateurs d'évolutions des sols sous l'impact de l'homme est délicat en raison de leur variabilité en conditions naturelles, et des changements d'utilisation au cours du temps. Une évaluation pertinente des impacts sur des temps longs sur les sols nécessite de disposer de situations durablement comparables, des informations précises sur leur gestion et des données analytiques au cours du temps (Christensen *et al.*, 2006 ; Rothamsted Research, 2006). Les essais agronomiques de longue durée offrent des opportunités exceptionnelles pour étudier des impacts sur le long terme, car *i*) ils occupent généralement une surface réduite, favorisant ainsi l'homogénéité de nature, de composition et de propriétés initiales des sols ; *ii*) ils génèrent souvent des archives d'échantillons historiques, de végétaux et/ou de sol, permettant ainsi des analyses de conditions et de compositions du passé et d'accéder à la chronologie des évolutions temporelles, et *iii*) leur gestion est généralement régie par un cahier des charges strictement appliqué et invariant au cours du temps. C'est le cas de l'essai des 42 parcelles, mené par l'Inra de Versailles depuis 1928 qui expérimente les effets d'apports prolongés de 16 types de fertilisants N, P, K et d'amendements basiques et de fumier sur la composition et les propriétés des sols, en comparaison à 10 parcelles 'témoins', sans apport aucun (Burgevin et Hénin, 1939). L'essai est mené en jachère nue et, de par sa longévité, unique au monde. Les sols ont perdu près de 70 % de leur stock initial de carbone organique. (Barré *et al.*, 2010) et la stabilité de la structure dépend aujourd'hui de la garniture cationique (Paradelo *et al.*, 2013, 2016).

En 2014, pour la première fois depuis 1928, une campagne d'analyses pédogéochimiques sur l'ensemble des traitements a été réalisée. Trois articles précédents ont permis de détailler l'impact de 85 ans d'apports de fertilisants sur la composition et les propriétés physicochimiques de l'horizon de surface du NÉOLUVISOL de loess (van Oort *et al.*, 2016, 2017a, 2018). Les résultats soulignent la diversité et l'ampleur des évolutions mises en évidence : acidification, aluminisation, altération minérale, lixiviation dominant dans les traitements acidifiants, et dans une moindre mesure dans les parcelles 'témoins', alors que

lessivage d'argile et engorgements temporaires priment dans les traitements 'monovalents', sodique et/ou potassique. Des bilans géochimiques d'éléments majeurs et en trace, *i.e.* la différence des stocks d'éléments en 2014 et en 1929 dans les premiers 25 cm, ont permis de quantifier des apports spécifiques *via* les engrais et amendements (notamment les phosphates et le fumier), et par retombées atmosphériques dans les parcelles témoins. Mais pour certains éléments, ces bilans témoignent aussi de leurs dynamiques remarquables de migration, par lixiviation en conditions acides ou alcalines, ou encore par lessivage d'argile. Par ailleurs, l'absence d'évolution des stocks d'éléments durant 85 ans peut correspondre à un double processus, d'apport et de perte d'éléments : c'est notamment le cas du cadmium dans le traitement d'engrais phosphate di-ammonium dont le bilan net est proche de zéro. L'interprétation pertinente de bilans géochimiques temporels établis dans l'horizon de surface, nécessite de prendre en compte également les profils de concentration dans les horizons profonds des sols...

Notre objectif est d'évaluer l'impact de 85 ans de fertilisation sur la composition et les propriétés du NÉOLUVISOL de loess, entre l'horizon de bêchage et le loess carbonaté afin d'identifier le front de progression des changements en fonction de la nature des traitements. Pour cela, des échantillons d'horizons profonds d'une dizaine de traitements représentatifs des grands types d'évolution (acidification, lessivage, chaulage, parcelles témoins) ont été collectés en 2015 et les principaux paramètres pédogéochimiques ont été déterminés. La comparaison de l'allure des profils de concentration permet d'évaluer des accumulations d'éléments en profondeur et de les confronter aux bilans géochimiques en surface en 2014, afin de confirmer, compléter ou infirmer les interprétations en termes d'apport et de pertes d'éléments à partir des bilans seuls de l'horizon de surface.

MATÉRIEL & MÉTHODES

Conduite historique de l'expérimentation

Le dispositif comprend 42 petites surfaces délimitées de 2 x 2,5 m, disposées en deux groupes contigus de 21 parcelles (*figures 1 et 2* dans van Oort *et al.*, 2016). L'apport des engrais et amendements, à des doses invariables a lieu à l'automne, sauf pour la fertilisation azotée, effectuée au printemps, suivi par le bêchage du sol sur 25 cm deux fois par an afin d'incorporer les fertilisants et homogénéiser l'horizon de surface. Au total, 16 traitements fertilisants sont testés en deux répétitions et l'essai inclut 10 parcelles sans apport aucun, destinées à un rôle de témoin (Burgevin et Hénin, 1939). Le sol est maintenu en jachère nue, et les mauvaises herbes enlevées manuellement. Les prélèvements d'échantillons dans l'horizon de surface (0-25 cm) sont effectués régulièrement à la tarière. L'espacement des prélèvements a varié au cours du temps, passant de 5 fois par an en début de l'essai à

Figure 1 - Plan d'expérience de l'essai des 42 parcelles, traitements sélectionnés dans ce travail, avec leur code couleur, et doses équivalentes d'apport d'engrais et d'amendements, par hectare et par an.

Figure 1 - Experimental design of the 42 plots trial ; groups of selected plots with specific colour codes, and equivalent annual fertilizer-input rates per hectare. White plots were not considered in this work.



Appellation	Code couleur	Fertilisation	n° parcelle
témoin		sans	9, 34
acide		(NH ₄) ₂ SO ₄ ,	2
		(NH ₄) ₂ HPO ₄ ,	14
monovalent (K, Na)		KCl,	23
		NaNO ₃ , (Na+K)Cl	4, 29
superphosphate		phosphate	27
scories		phosphate	35
basique		CaCO ₃	39
fumier		organique	12

Fertilisation	Apport équivalent
azotée	150 kg N/ha/an
potassique	250 kg K ₂ O/ha/an
phosphatée	200 kg P ₂ O ₅ /ha/an
chaulage	1 000 kg CaO/ha/an
fumier	100 t/ha/an

une fois tous les 4 à 5 ans aujourd'hui. La collection patrimoniale de prélèvements d'INRAE à Versailles compte actuellement près de 3000 échantillons, archivés sous forme de terre séchée à l'air, broyée et tamisée à 2 mm, et conditionnée dans des bocaux en verre.

Critères de sélection des traitements étudiés

Le choix des parcelles pour l'étude de la composition pédogéochimique des horizons profonds s'appuie principalement sur les résultats de la campagne analytique des sols de 2014 et la mise en évidence des principaux processus d'évolution activés par les pratiques de fertilisation, notamment l'acidification, les bouleversements dans la garniture cationique sur le complexe d'échange et le lessivage d'argile, mais aussi l'apport d'éléments en trace avec certains types de fertilisants. Finalement, dix traitements ont été retenus (*figure 1*) : six modalités d'engrais (deux engrais ammoniacaux à effet acidifiant, trois engrais potassiques et/ou sodiques favorables au lessivage d'argile, et un engrais

phosphaté), trois modalités d'amendements fertilisants et alcalinisants (des scories de déphosphoration, apportant Ca et P, mais également Fe, Mn et certains éléments en trace, le carbonate de calcium et le fumier) et le traitement 'témoin' (deux répliquats) qui renseignera sur la présence d'impacts en profondeur sous le seul effet des conditions climatiques.

Echantillonnage des horizons profonds

En 2015, des prélèvements d'échantillons dans les horizons profonds, entre le fond de bêchage et 120 cm, ont été effectués à l'aide d'une tarière de type racinaire, dans des cylindres de 8 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur. Le creusement de fosses pédologiques étant exclu, l'appréciation des limites d'horizons est délicate, d'autant plus dans le cas de Néoluvissols où les contrastes entre horizons sont modérés et les transitions progressives. Pour chaque sondage, le contenu des cylindres prélevés a été mis bout à bout afin d'estimer les limites d'horizon. Les profondeurs d'horizons identiques peuvent donc varier de

quelques centimètres entre les différentes parcelles. Une partie non remaniée de chaque prélèvement a servi à la réalisation de lames minces, l'autre partie a été broyée et tamisée à 2 mm pour analyses et archivage dans la collection historique. *NB : Afin de limiter au maximum les perturbations du fonctionnement des sols des parcelles, l'espace vidé par les sondages a été comblé avec de la terre collectée à des profondeurs comparables, dans un terrain à proximité.*

Analyse

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Analyses des Sols (INRAE, Arras) selon les normes en vigueur (Afnor, 2004) : granulométrie 5 fractions sans décarbonatation (X 31-107) ; pH eau (ISO 10390) ; CEC et cations échangeables à la cobalt-hexammine (ISO 23470) ; concentration totale des éléments après mise en solution par HF (X 31-147) et leur dosage par spectrométrie ICP-OES ou ICP-MS (ISO 22036 et ISO 17294-2, respectivement). Pour les calculs de stocks d'éléments en 2014, des mesures de masse volumique ont été effectuées dans l'horizon 0-25 cm (van Oort *et al.*, 2017a), celles de l'état initial ont été estimées à partir de données de propriétés physiques rapportées par Burgevin et Hénin (1939). Des échantillons non-remaniés ont été imprégnés par une résine polyester pour la fabrication de lames minces d'environ 30 μm d'épaisseur. La nature, la morphologie et l'organisation des constituants ont été étudiées sous microscope polarisant, en utilisant le vocabulaire de Stoops (2003). Les distributions d'éléments majeurs (Fe, Mn, Ca, K) et en trace (Zn, Pb, Cu, Ni) ont été cartographiées par microfluorescence-X ($\mu\text{-XRF}$) sur lames minces à l'aide d'un générateur de rayons-X à anode tournante (Rigaku RU-200B). Le faisceau monochromatique avec une taille de 50 x 30 μm est délivré par une anode Mo (K α à 17,5 keV) opérant à 21 mA et 55 kV. Le temps d'acquisition des spectres de fluorescence varie selon les concentrations en métaux de l'objet étudié (500 - 1000 s par pas de mesure). Les cartes de distribution ont été réalisées dans Origin[®].

Bref rappel des calculs de bilans géochimiques

Les stocks d'éléments majeurs et en trace présents dans les premiers 25 cm du sol en 2014 ont été calculés en multipliant leurs concentrations avec la masse volumique et l'épaisseur de l'horizon et comparés avec les stocks estimés pour les premiers prélèvements de sols effectués dans les parcelles témoins en mars 1929, le bilan géochimique étant la différence des stocks. En considérant la profondeur fixe de prélèvements d'échantillons, tout au long de l'expérience (0-25 cm), nous avons tenu compte dans ces calculs des phénomènes d'approfondissement (densification) ou de surélévation (allègement) de l'horizon de surface au cours du temps, liés à la variation de sa masse volumique à la suite des modifications de la garniture cationique sur le complexe d'échange, mais aussi des quantités de terre prélevées et archivées dans la collection historique d'échantillons. Le fondement des calculs a été détaillé dans van Oort *et al.* (2017a). Enfin, cette approche de calcul des bilans géochimiques a été validée par une estimation des équivalences de pertes en scandium (Sc) et en argile par lessivage dans les parcelles sodiques, sous l'hypothèse de la localisation quasi-exclusive de scandium (Sc³⁺) dans le cas des sols limoneux de loess (Mitchell, 1964 ; Horovitz *et al.*, 1975), dans les structures cristallographiques des minéraux ferromagnésiens primaires et secondaires (phyllosilicates et amphiboles) en substitution de Fe²⁺ ou Fe³⁺, Mg²⁺ et/ou Al³⁺ (Aide *et al.*, 2009).

Lecture des graphiques

Dans les graphiques, les différents traitements de fertilisation sont identifiés par un code de couleur propre, précisé dans la *figure 1*. Les profils de concentration sont construits avec les résultats analytiques des prélèvements dans les horizons de surface en 2014 (van Oort *et al.*, 2017a) et ceux des sondages en profondeur de 2015. Les résultats sont séparés en deux groupes avec chacun un profil de parcelle témoin, afin de faciliter la comparaison entre les traitements. Dans les figures de bilans

Tableau 1 - Valeurs médianes de stocks (S) d'éléments dans l'horizon de surface (0-25 cm) calculées pour 8 parcelles témoins en 1929 et 2014 ; bilans nets (B) en cas de changements significatifs exprimés en g/m² pour les éléments majeurs, en mg/m² pour les éléments en trace. Significativité ($\rho < 0,05$) évaluée par le test de Wilcoxon apparié (van Oort *et al.*, 2017a).

Table 1 - Median values of major and trace element stocks calculated for eight reference plots in 1929 and in 2014 and significant net budgets (B) ; significance ($\rho < 0.05$) was estimated by the paired Wilcoxon test (van Oort *et al.*, 2017a).

Elément	Ca	Mg	K	P ₂ O ₅	Fe	Cd	Co	Mn	Mo	Ni	Pb	Sc	Tl	Zn
Stocks	g/m ²					mg/m ²								
S ₁₉₂₉	2069	918	4250	358	5913	39,5	2062	113923	161	5328	16753	1781	129	15380
S ₂₀₁₄	876	862	4248	361	6091	52,0	2492	128719	178	5285	25856	1743	128	20437
B net	-1200	-50	-	-	-	+12,5	+430	-	+17	-	+9103	-	-	+5057

en surface, une barre horizontale grisée représente les valeurs minimales et maximales de l'intervalle de confiance à 95% calculées pour les bilans des éléments dans les parcelles témoins. Pour rappel, les changements significatifs de stocks d'éléments majeurs et en trace dans les parcelles témoins sont résumés ci-dessous (tableau 1). Les valeurs négatives indiquent des pertes vers la profondeur, supérieures à d'éventuels apports atmosphériques. Les valeurs positives signalent des apports par retombées atmosphériques, supérieures à d'éventuelles pertes vers les horizons profonds.

RÉSULTATS

Profils de paramètres édaphiques majeurs : pH, garniture d'échange, teneur en argile

L'acidité

Si les valeurs de pH en surface de l'ensemble des 42 parcelles varient fortement, au maximum entre 3,5 et 8,8 (van Oort *et al.*, 2016), les effets en profondeur sont également spectaculaires (figure 2). En absence de tout apport d'engrais, l'acidification dans les conditions climatiques locales semble affecter les 60 premiers centimètres du Néoluvisol nu, par rapport aux parcelles sous apports d'engrais sodique ou potassique. D'après les travaux

d'Isambert (1979) et Moni (2008) sur des Néoluvisols cultivés, situés dans un terrain expérimental voisin, dès 30 cm de profondeur le pH est supérieur à 7.

Dans les traitements 'témoins' (P9 et P34), les profils de pH sont très proches, les écarts à profondeur égale ne dépassant pas 0,2 unités. L'impact en profondeur de l'acidification par les traitements ammoniacaux est remarquable avec des pH inférieurs de 1 à 2 unités par rapport aux autres traitements, et ce jusqu'au matériau parental carbonaté, l'horizon Cca (figure 2a). Sous apport de sulfate d'ammonium, le pH est inférieur à 4 jusqu'à 60 cm, et reste inférieur à 4,5 jusqu'à 80 cm de profondeur ; sous apport de phosphate di-ammonium, l'effet d'acidification s'estompe plus rapidement, et à 60 cm de profondeur le pH est voisin de 6. Sous traitements 'monovalents' (Na, K) et superphosphate, les profils de pH sont comparables et proche de 7, dès 40 à 50 cm de profondeur (figure 2b). Les amendements basiques provoquent une augmentation du pH dans tous les horizons (figure 2a), celui-ci proche de 8 (scories) ou supérieur à 8 (CaCO₃). Enfin, le profil de pH sous l'amendement de fumier se distingue nettement des autres traitements par l'uniformisation du pH à 7, jusqu'à environ 1 m de profondeur (figure 2b) attribuée à un effet d'homogénéisation par l'action de vers de terre.

La garniture de cations échangeables

Les profils de CEC et des compositions cationiques sont peu différents entre les deux parcelles 'témoins' (P9 et P34). Dans la

Figure 2 - Profils de pH (eau) dans les horizons de sols sous différents traitements de fertilisation. (a) P9 : témoin ; P2 : sulfate d'ammonium ; P14 : phosphate di-ammonium ; P35 : scories ; P39 : carbonate de calcium ; (b) P34 : témoin ; P4 : nitrate de sodium ; P29 : sylvinite ; P23 : chlorure de potassium ; P12 : fumier ; P27 : superphosphate.

Figure 2 - Soil depth pH-gradients under different types of fertilization. (a) P9: reference; P2: ammonium sulphate; P14: ammonium phosphate; P35: basic slag; P39: calcium carbonate; (b) P34: reference; P4: sodium nitrate; P29: sylvinite; P23: potassium chloride; P12: manure; P27: superphosphate.

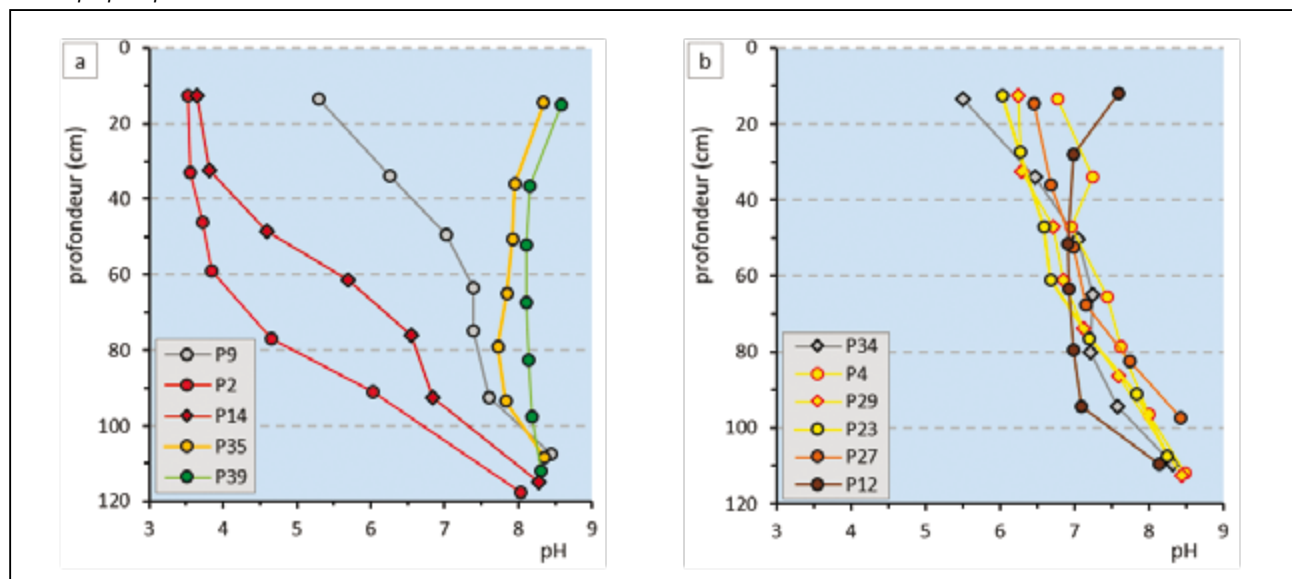


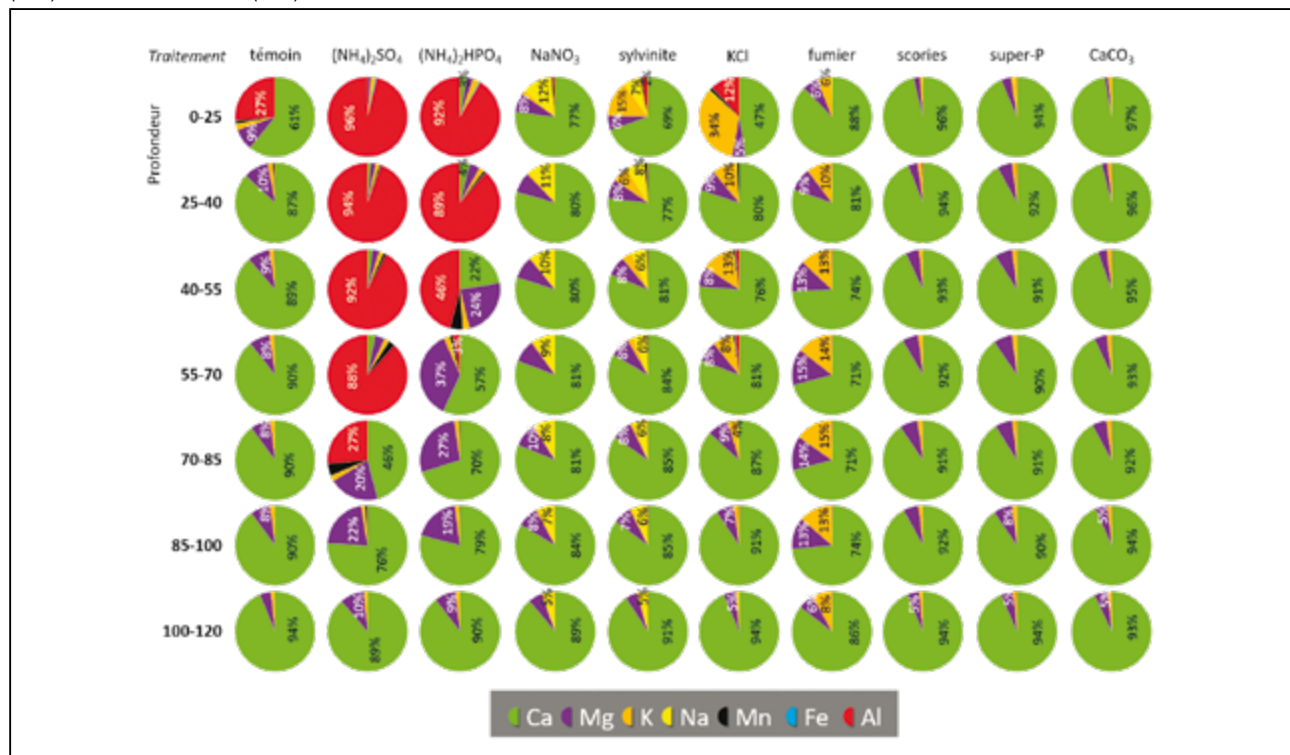
figure 3, nous avons présenté les résultats de P9 : seul l'horizon de surface semble affecté par l'acidification, comme en témoigne environ 30 % d'Al échangeable (figure 3), mais, dès l'horizon E, le complexe d'échange est dominé par le calcium. Par contre, sous apport de sulfate d'ammonium (P2), l'aluminium est le principal cation échangeable jusqu'à environ 70 cm (horizon BT1) ; sous apport de phosphate di-ammonium, l'Al_{éch} domine jusqu'à environ 40 à 45 cm (horizon E/BT). Dans ces deux traitements ammoniacaux, les niveaux aluminiques reposent sur des horizons avec de fortes proportions de Mg échangeable, de l'ordre de 25 à 40 %. La présence de proportions notables de Mn échangeable (en noir dans la figure 3), entre 55 et 85 cm (horizons BT1 et BT2) pour P2 et entre 40 et 70 cm (horizons E/BT et BT1) pour P14, est surprenante pour des Néoluvisols. Si habituellement la présence de Mn facilement réductible ou échangeable indique des conditions d'hydromorphie (Baize, 2018), dans le cas des sols fortement acidifiés sous fertilisation ammoniacale, la présence de Mn échangeable signale logiquement la lixiviation de Mn à partir des horizons sus-jacents. Dans les sols sous amendements basiques (P39, P35), la CEC est dominée par Ca : en cas d'apport de CaCO₃, la proportion de

Ca est de quasiment 100 % en surface et supérieure à environ 90 % en profondeur.

Dans les traitements 'monovalents' (figure 3), le cation Na représente environ 15 % de la somme des cations sur le complexe d'échange en surface sous apport de nitrate de sodium (P4), proportion qui diminue progressivement avec la profondeur. Dans le traitement sylvinite (P29), la proportion de [K+Na] atteint près de 25 % en surface, et diminue progressivement vers la profondeur, où Na devient majoritaire par rapport au K. La présence de Na sur le complexe d'échange est notable jusque dans le matériau parental dans les deux traitements sodiques et potassiques (P4, P29, P37). Dans l'horizon de surface de ces traitements, la présence d'aluminium échangeable est notée, jusqu'à 12 % pour le traitement KCl. De toute évidence, les traitements 'monovalents' ne peuvent compenser l'effet d'acidification dans les conditions climatiques locales. Sous apport de KCl, la proportion de K échangeable atteint près de 35 %, mais elle diminue rapidement en profondeur. Dans les traitements à base de Na ou K, une faible présence de Mn sur le complexe d'échange est perceptible en surface, traduisant une forte densification du sol et des conditions réductrices qui se

Figure 3 - Proportions de cations échangeables dans les horizons en profondeur des sols sous différents traitements de fertilisation : témoin (P9) ; (NH₄)₂SO₄ (P2) ; (NH₄)₂HPO₄ (P14) ; NaNO₃ (P4) ; sylvinite [(Na+K)Cl] (P29) ; KCl (P23) ; fumier (P12) ; scories de déphosphoration (P35) ; superphosphate (P27) ; CaCO₃ (P39).

Figure 3 - Proportions of exchangeable cations at depth in soils under different types of fertilization: reference (P9); ammonium sulphate (P2); ammonium phosphate (P14); sylvinite [(Na, K)Cl] (P29); KCl (P23); manure (P12); sodium nitrate (P4); basic slag (P35); superphosphate (P27); calcium carbonate (P39).



manifestent périodiquement en surface, après des événements pluvieux (van Oort *et al.*, 2016, 2018). L'amendement de fumier (P12) conduit à l'augmentation des proportions de Mg et K échangeables, et ce, sur la totalité du solum, dans des proportions qui ne varient guère entre la surface et la profondeur. Enfin, l'apport de superphosphate (P27) présente un complexe d'échange largement dominé par le Ca avec 5 à 7 % de Mg et environ 1 % de K, comparable aux garnitures cationiques dans les traitements basiques, scories de déphosphoration et CaCO_3 .

Les profils de teneur en argile

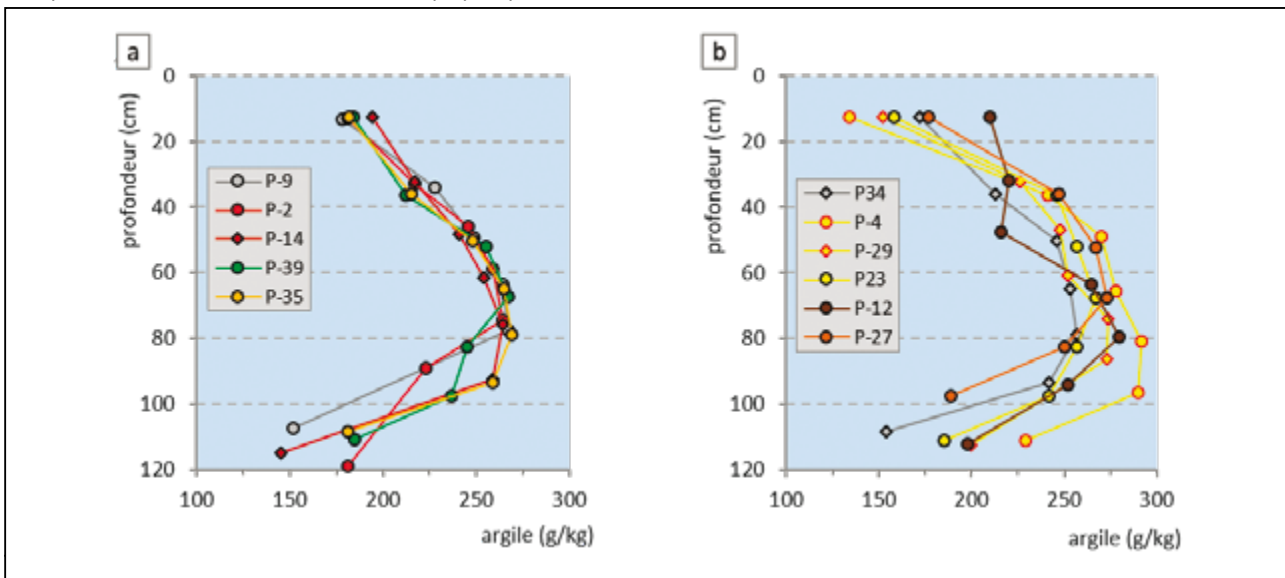
À première vue, les profils de teneur en argile dans les sols des 9 traitements paraissent peu différents (figure 4) et montrent des allures caractéristiques pour les Néoluvisols sous occupation agricole des pédopaysages de Hurepoix et de la Plaine de Versailles (Jamagne, 2011) : la teneur en argile augmente, d'environ 15 à 20 % en surface, dans les horizons de profondeur pour cumuler entre 25 et 30% dans l'horizon BT avant de décroître à environ 10-15 % dans le loëss carbonaté. Ces profils s'apparentent à ceux caractéristiques de l'Unité Typologique de Sols UTS 110 (Roque, 2003). La présence d'un véritable horizon éluvial E à teneur en argile minimale, caractéristique des Luvisols Typiques, est vraisemblablement masquée par les pratiques agricoles. Pour les deux parcelles 'témoins', la variation des teneurs en argile à profondeur égale ne dépasse pas 15 g/kg.

Toutefois, les traitements 'monovalents' à base de Na et K (P4, P29, P23) montrent des teneurs en argile les plus faibles en surface par rapport aux autres traitements, mais dès les

horizons E et E/BT, elles surpassent les valeurs de sols dans les autres traitements (figure 4b). Ce gradient amplifié du taux de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ entre surface et profondeur souligne l'action de dispersion colloïdale en présence de cations monovalents Na ou K sur le complexe d'échange, créant des conditions favorables au lessivage d'argile. Sous apport de superphosphate, une même allure de courbe s'observe, avec une teneur en argile qui augmente fortement sous l'horizon de labour. Étonnamment, en examinant de plus près la courbe de teneur en argile de la parcelle 'témoin' (P9), la teneur évolue également d'une valeur minimale en surface à une valeur maximale, entre 30 et 40 cm comparée aux traitements acides et basiques (figure 4a). L'effet est subtil mais pourrait correspondre au lessivage d'argile invoqué pour les sols des parcelles 'témoins' et la présence de revêtements d'argile et de fines poussières en profondeur (van Oort *et al.*, 2018). Enfin, sous amendement de fumier, le profil de teneur en argile se distingue de ceux des autres traitements par la quasi-absence de variation dans les 50 premiers cm (figure 4b). Ce comportement, observé par ailleurs pour un grand nombre d'éléments majeurs et en trace (cf. partie B, van Oort *et al.*, 2018), témoigne d'une activité lombricienne plus élevée dans la partie superficielle du sol sous fumier (Pelosi *et al.*, 2016).

Figure 4 - Profils des teneurs en argile ($< 2 \mu\text{m}$) dans les horizons de sols sous différents traitements de fertilisation. (a) P9 : témoin ; P2 : sulfate d'ammonium ; P14 : phosphate di-ammonium ; P35 : scories ; P39 : carbonate de calcium ; (b) P34 : témoin ; P4 : nitrate de sodium ; P29 : sylvinite ; P23 : chlorure de potassium ; P12 : fumier ; P27 : superphosphate.

Figure 4 - Soil depth gradients of the clay contents ($< 2 \mu\text{m}$) in soils under different types of fertilization. (a) P9: reference; P2: ammonium sulphate; P14: ammonium phosphate; P35: basic slag; P39: calcium carbonate; (b) P34: reference; P4: sodium nitrate; P29: sylvinite; P23: potassium chloride; P12: manure; P27: superphosphate.



BILANS GÉOCHIMIQUES EN SURFACE ET PROFILS DE CONCENTRATION EN ÉLÉMENTS EN PROFONDEUR

Les bilans des apports ou pertes d'éléments attribués à l'action des traitements fertilisants (colonnes) sont comparés à l'intervalle de confiance à 95 % du bilan d'évolution des stocks dans les parcelles 'témoins' (rectangle grisé). Les calculs et les valeurs sont détaillées dans van Oort *et al.* (2017a).

Éléments majeurs, cibles de la fertilisation

La première série d'éléments Ca, P et K ciblés par les engrais phosphatés, potassiques et les amendements basiques se distingue par des accumulations importantes entre 1929 et 2014 (*figure 5a*).

Calcium

L'enrichissement en Ca dans les parcelles chaulées atteint près de + 2,5 kg/m² en 85 ans. Le fumier et les scories apportent également des quantités notables de Ca. Par contre, dans les parcelles témoins (pH 4,5-5,5), mais aussi sous apport d'engrais-Na et/ou-K (pH 6-7), des pertes considérables en Ca s'observent, de l'ordre de - 1,2 kg/m² en 85 ans. Dans ces derniers traitements 'monovalents', la compétition entre cations monovalents et bivalents explique vraisemblablement le départ de Ca de l'horizon de surface.

Sous apports d'engrais ammoniacaux, fortement acidifiants, les pertes nettes en Ca atteignent - 1,6 kg/m² en 85 ans. Rappelons que ces fortes pertes en Ca excèdent la perte en Ca échangeable, témoignant de processus d'altération minérale (van Oort *et al.*, 2017a). Enfin, la parcelle 'superphosphate' montre des pertes en Ca qui sont moins importantes que dans les parcelles 'témoins', indiquant un double processus apport/perte de calcium. Les profils de concentrations de Ca (*figure 5b*, échelle logarithmique !) montrent l'appauvrissement en profondeur pour les traitements 'acides', jusqu'à 1 m pour le traitement sulfate d'ammonium. Sous apport de phosphate di-ammonium, l'effet d'acidification s'estompe plus rapidement, et la teneur en Ca est d'environ 0,5 g/100 g pour des traitements basiques vers 80 cm. Concernant la parcelle 'témoin', les concentrations sont plus faibles dans les 60 premiers centimètres, par rapport aux traitements 'scories' et 'CaCO₃', avec ≈ 0,5 g/100 g, valeur également observée entre 25 et 80 cm pour les traitements 'monovalents', fumier et superphosphate (*figure 5c*). En profondeur, l'augmentation des teneurs en Ca signale la présence du loess carbonaté.

Phosphore

L'enrichissement en P par la fertilisation phosphatée est évident, mais le fumier apporte également des quantités importantes de phosphore, autant que le superphosphate (*figure 5d*). À raison de 200 kg de P₂O₅/an/ha les apports théoriques sont

d'environ de + 1,7 kg/m² en 85 ans. Les bilans en P₂O₅ en 2014 montrent des enrichissements de + 0,9 kg/m² pour les scories, et + 0,6 kg/m² pour le superphosphate. Ces bilans indiquent que des quantités considérables de P₂O₅, de 15 à 65 %, ont migré en profondeur à partir de l'horizon de surface. Dans les parcelles acides, fertilisées avec le phosphate di-ammonium, l'apport théorique de P₂O₅ en 85 ans est de près de 2,8 kg/m² car la dose d'engrais est raisonnée sur la base de l'apport d'azote équivalent à 150 kg N/ha/an. Le bilan de + 1,45 kg/m² indique une perte de près de la moitié du phosphore.

Les transferts du phosphore en profondeur sont clairement visibles mais les fronts de sa progression sont différents : dans le sol acide (phosphate di-ammonium), une forte accumulation s'opère entre 30 et 40 cm de profondeur (*figure 5e*), où l'aluminium échangeable domine la CEC (*figure 3*), mais la teneur est supérieure aux autres traitements jusqu'à plus d'un mètre de profondeur ; sous apport de superphosphate, l'incorporation du phosphore est plus progressive, jusqu'à environ 60 cm de profondeur (*figure 5f*) ; sous apport de fumier, la teneur élevée en P₂O₅ en profondeur suggère une incorporation par des lombrics et/ou un transfert colloïdal.

Potassium

L'intervalle de confiance à 95 % pour les bilans de K dans les parcelles est assez large (15-134 g/m²). Les bilans de K montrent des enrichissements significatifs pour l'engrais sylvinite, chlorure de potassium et sous apport de fumier (*figure 5g*), et un bilan négatif en cas de fertilisation sodique. Les profils de concentration en K montrent des allures générales semblables (*figure 5h, i*). La variabilité en profondeur, notamment dans l'horizon BT est attribuée à des faibles différences de teneurs en argile. Sous traitement de sylvinite et de KCl, la teneur en K augmente dans les 60 premiers cm.

Éléments transférés sous l'effet du pH

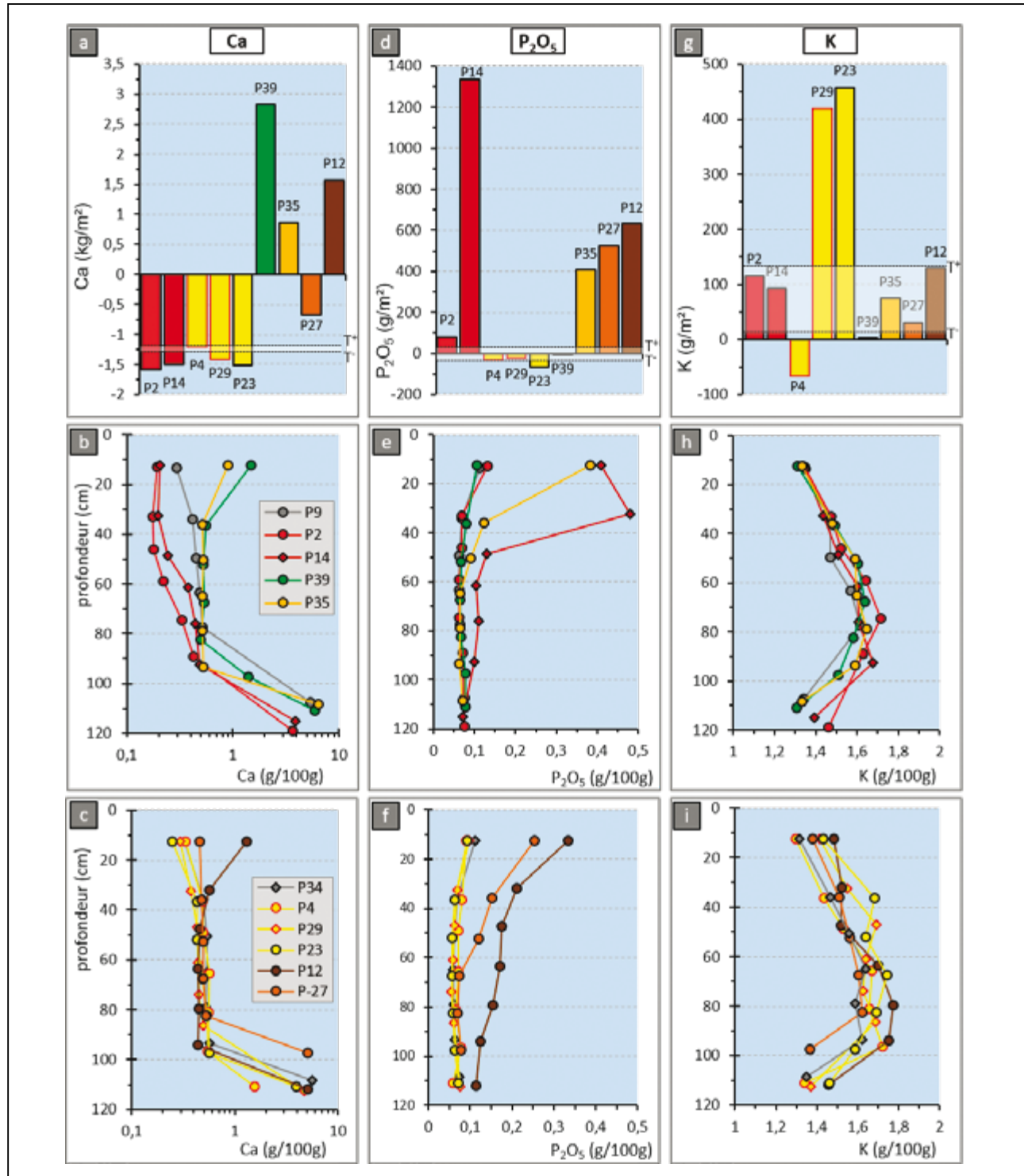
Cette première série d'ETM se distingue par des bilans négatifs distincts (*figure 6*), soit dans les conditions acides (Cd, Mn, Co) ou, au contraire dans les conditions basiques (Mo).

Cadmium

Les bilans positifs de Cd confirment son apport par les engrais phosphatés, s'élevant en 85 ans à + 60 mg/m² pour le superphosphate et + 5 mg/m² pour les scories (*figure 6a*). Le fumier aussi apporte du Cd, + 30 mg/m². Ces apports se rajoutent aux retombées atmosphériques de Cd, + 12,5 mg/m² en 85 ans (van Oort *et al.*, 2017a). Les bilans sont négatifs dans les traitements ammoniacaux acides (sulfate, chlorure, nitrate), atteignant - 45 mg/m² en 85 ans. Par contre, dans le sol sous apport de phosphate di-ammonium, également acide, le bilan de Cd est faiblement positif (+ 3 mg/m²), inférieure aux valeurs de Cd apporté par retombées atmosphériques : il s'agit d'un bilan net

Figure 5 - Bilans géochimiques de Ca (a), P_2O_5 (d) et K (g) dans les horizons de surface, et profils des concentrations en Ca (b,c), P_2O_5 (e,f) et K (h,i) dans les horizons profonds. P9 : témoin ; P2 : sulfate d'ammonium ; P14 : phosphate di-ammonium ; P35 : scories ; P39 : carbonate de calcium ; P34 : témoin ; P4 : nitrate de sodium ; P29 : sylvinite ; P23 : chlorure de potassium ; P12 : fumier ; P27 : superphosphate.

Figure 5 - Geochemical budgets for Ca (a), P_2O_5 (d) and K (g) in surface horizons, and concentrations profiles of Ca (b,c), P_2O_5 (e,f) and K (h,i) in soil depth. P9: reference; P2: ammonium sulphate; P14: ammonium phosphate; P35: basic slag; P39: calcium carbonate; P34: reference; P4: sodium nitrate; P29: sylvinite; P23: potassium chloride; P12: manure; P27: superphosphate.



d'apports de Cd avec l'engrais et de pertes dans les conditions acides.

La plupart des traitements (témoin, monovalents, scories, superphosphate) montrent des profils de teneurs en Cd semblables et peu variables en profondeur, dans une gamme de 0,1-0,15 mg/kg (*figure 6b, c*). Ces données suggèrent l'absence de migration de Cd en profondeur, malgré la baisse de pH dans les traitements 'témoins' et 'monovalents'. En revanche, sous apport de fumier, la teneur en Cd décroît jusqu'à 50 cm et est maximale dans l'horizon illuvial BT. À cette profondeur, elle est supérieure à celle des traitements 'monovalents' ou sous apport de superphosphate, suggérant une migration et accumulation de Cd par transfert colloïdal organique. En cas d'apports d'engrais ammoniacaux, les allures de profils de teneurs en Cd sont très différentes (*figure 6b*). Ainsi, sous sulfate d'ammonium, l'acidité en surface provoque une forte perte de Cd dans les 50 premiers centimètres, et quasi-totale dans l'horizon de surface : une partie importante du Cd du fond pédogéochimique a été exportée de la surface et s'est accumulée entre 70 et 80 cm, dans l'horizon argileux BT. Sous phosphate di-ammonium, une forte accumulation de Cd s'observe entre 40 et 50 cm de profondeur, en haut de l'horizon BT, où le pH est proche de 5 (*figure 2a*). Ce profil de Cd confirme l'hypothèse de la migration d'une partie du Cd apporté par l'engrais dans l'horizon de surface dans les conditions acides induites par la fertilisation ammoniacale, et explique pourquoi on observe en surface aujourd'hui une teneur en Cd très proche de celles observées dans les parcelles sans apport d'engrais phosphaté. Sans possibilité de comparaison avec les autres traitements, et/ou de regarder en profondeur, on peut conclure à l'absence d'apport de Cd par le phosphate di-ammonium.

Manganèse

L'enrichissement en Mn par les scories de déphosphoration est d'environ +200 g/m² en 85 ans, et les pertes dans les conditions acides atteignent -50 à -60 g/m² en 85 ans (*figure 6d*). Le Mn s'accumule en profondeur : à 50 cm sous phosphate di-ammonium, et vers 75 cm sous sulfate d'ammonium (*figure 6e*). Cette différence de profondeur d'accumulation peut s'expliquer en partie par les différents gradients de pH, mais aussi par la modalité de migration : sous forme de Mn²⁺ en solution, intercepté dans l'horizon BT dans le cas de sulfate d'ammonium, mais sous forme colloïdale associée aux phosphates dans le cas de phosphate di-ammonium. Les variations de teneur en Mn en profondeur dans les traitements 'monovalents' peuvent indiquer des conditions temporaires d'excès d'eau (*figure 6f*). Sous apport de fumier, l'accumulation de Mn en profondeur dans l'horizon BT indique son transfert, possiblement associé à des phases colloïdales organiques.

Cobalt

Le bilan du Co dans les parcelles témoins montre un apport important par retombées atmosphériques, environ

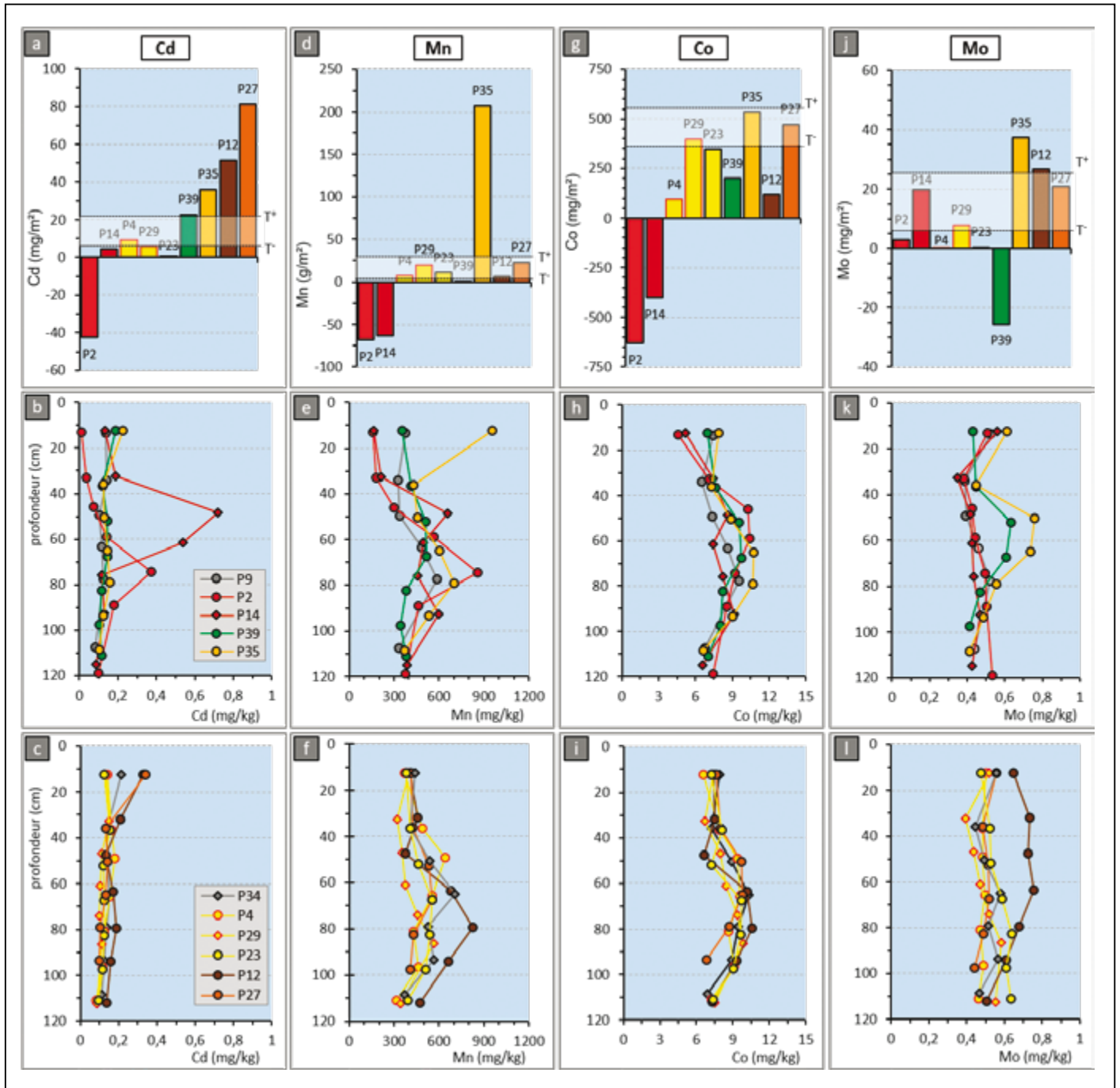
+ 450 mg/m² en 85 ans. Cette valeur peut paraître élevée par rapport aux valeurs estimées en Europe de l'Ouest (environ le double de la valeur maximale en Allemagne, Kabata-Pendias, 2011), mais peu de données existent qui couvrent une période aussi longue, de 85 ans. Dans les parcelles 'acides' les pertes en Co sont considérables, s'élevant en tenant compte des retombées atmosphériques en Co, à - 600 à - 800 mg/m² en 85 ans (*figure 6g*). Dans les parcelles 'fumier' et 'basiques', les bilans nets sont inférieurs à ceux des parcelles 'témoins' et suggèrent de faibles pertes. Dans les traitements 'acides', les faibles teneurs en Co dans l'horizon de surface et des teneurs importantes en profondeur indiquent sa migration dans les conditions acides (*figure 6h*). Les profils de Co montrent une certaine variabilité, comme pour Mn. L'accumulation du cobalt en profondeur est différente pour les deux traitements : entre 50 et 60 cm sous sulfate d'ammonium, et double sous phosphate di-ammonium, à 50 et à 90 cm. Sous amendements basiques de scories et de CaCO₃, les teneurs sont fortes entre 50 et 70 cm de profondeur, suggérant une certaine migration de Co dans ces traitements, cohérents avec leurs bilans plus faibles que dans les parcelles 'témoins'. Sous fumier, la distribution de Co varie peu dans les premiers 50 cm du sol, puis elle atteint sa valeur maximale dans l'horizon argileux BT (*figure 6i*). La chimie du Co dans les sols est particulièrement complexe, liée à des réactions privilégiées avec des oxydes de Mn, avec les minéraux argileux phyllosilicatés et les composés organiques (Kabata-Pendias, 2011).

Molybdène

Pour Mo, le bilan dans les parcelles 'témoins' révèle un apport d'environ +17 mg/m² en 85 ans. Dans les parcelles fertilisées, le fumier constitue une source d'apport de Mo (*figure 6j*), + 14 mg/m². Par contre, une perte importante de Mo s'observe dans les conditions basiques du traitement CaCO₃, qui, en tenant compte des retombées atmosphériques de Mo, atteint près de -40 mg/m² en 85 ans. Cette mobilité du Mo s'explique par sa présence sous forme d'anion molybdate (MoO₄)²⁻, dont la mobilité augmente en milieu alcalin (Evans et Barabash, 2010). Les profils de concentration en Mo sont semblables pour les traitements 'acides', 'témoins', 'monovalents' et 'superphosphate' (*figure 6k,l*). Pour le traitement CaCO₃, on observe une accumulation importante de Mo entre environ 50 et 80 cm, conforme au bilan négatif dans l'horizon de surface. Par contre, sous apport de scories, produisant aussi des conditions basiques (*figure 2a*), une forte accumulation de Mo est également notée, entre 50 et 80 cm profondeur (*figure 6k*). Cependant, les calculs de bilans n'indiquent aucun départ de Mo de l'horizon de surface du traitement de scories (*figure 6j*). L'apport de molybdène par les scories est entièrement compensé par son exportation vers la profondeur du sol. Ce cas de figure aurait été impossible à envisager à partir de l'examen géochimique seul de l'horizon de surface. Enfin, sous apport de fumier, le profil de teneur en Mo

Figure 6 - Bilans géochimiques de Cd (a), Mn (d), Co (g) et Mo (j) dans les horizons de surface, et profils de concentrations en Cd (b,c), Mn (e,f), Co (h,i) et Mo (k,l) en profondeur. P9 : témoin ; P2 : sulfate d'ammonium ; P14 : phosphate di-ammonium ; P35 : scories ; P39 : carbonate de calcium ; P34 : témoin ; P4 : nitrate de sodium ; P29 : sylvinite ; P23 : chlorure de potassium ; P12 : fumier ; P27 : superphosphate.

Figure 6 - Geochemical budgets for Cd (a), Mn (d), Co (g) and Mo(j) in surface horizons, and concentrations profiles of Cd (b,c), Mn (e,f), Co (h,i) and Mo (k,l) in soil depth. P9: reference; P2: ammonium sulphate; P14: ammonium phosphate; P35: basic slag; P39: calcium carbonate; P34: reference; P4: sodium nitrate; P29: sylvinite; P23: potassium chloride; P12: manure; P27: superphosphate.



montre une incorporation importante jusqu'à grande profondeur, suggérant un transfert colloïdal du Mo, associé à des phases organiques.

Éléments prioritairement transférés par lessivage

Cette série d'éléments (Sc, Fe, Tl) se distingue notamment par leurs bilans négatifs dans les parcelles sous apport d'engrais à base de sodium et/ou potassium.

Scandium, fer et thallium

Le bilan de Sc révèle un certain enrichissement dans l'horizon de surface des sols acides sous apport d'engrais ammoniacaux ainsi que des pertes de -220 mg/m^2 en 85 ans dans les traitements sodiques (*figure 7a*) et, dans une moindre mesure dans les traitements potassiques (van Oort et al., 2017a). De tels bilans opposés entre les traitements 'acides' et 'monovalents' s'observent également pour le fer (*figure 7d*) et le thallium (*figure 7g*) ainsi que pour l'aluminium et, plus généralement pour l'argile (van Oort et al., 2018). Le fer est apporté en grande quantité par les scories de déphosphoration, $+1,5 \text{ kg/m}^2$ en 85 ans. Le thallium est apporté par les engrais phosphatés de $+6$ à $+12 \text{ mg/m}^2$ en 85 ans, mais également par les traitements de chaulage (*figure 7g*). L'apport de Tl avec les engrais phosphatés ou amendements basiques est peu rapporté dans la littérature (Alloway, 2013 ; Hooda, 2010). Pourtant, les concentrations moyennes en Tl et Cd dans les engrais phosphatés sont comparables, de l'ordre de $0,11 \text{ mg/kg}$ (Kabatia-Pendias, 2011).

Les profils de distributions Sc, Fe et Tl pour les traitements 'acides', témoins et 'basiques' (*figure 7b,e,h*) sont peu différents. En revanche, dans les traitements 'monovalents', les teneurs en surface sont les plus faibles parmi tous les traitements, mais elles atteignent des valeurs maximales en profondeur dans l'horizon BT. Ce type de distribution caractérise la translocation d'argile et d'éléments constitutifs, de la surface vers la profondeur. La divergence entre les traitements 'monovalents' et tous les autres traitements (*figure 7c, f, i*) atteste de l'amplification du processus de lessivage sous fertilisation à base de sodium et/ou potassium. Enfin, dans le traitement 'fumier', les teneurs en Sc, Fe et Tl dans les premiers 50 cm des sols ne varient que très peu, comme noté pour le profil de la teneur en argile (cf. *figure 4b*) à ces profondeurs et suggèrent une certaine homogénéisation par l'action des vers de terre.

Éléments transférés sous l'effet du pH et du lessivage d'argile

Les bilans de ces éléments (Mg, Ni) se distinguent par des valeurs négatives à la fois dans les parcelles 'acides' et 'monovalents'.

Magnésium et nickel

Les distributions des bilans de Mg et Ni se ressemblent (*figures 8a, d*) : des apports par les scories, le chaulage et le fumier, mais surtout des pertes dans les traitements 'acides' et 'monovalents'. Dans les parcelles témoins, faiblement acidifiées, la perte en Mg atteint environ -50 g/m^2 , dans le traitement $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, elle atteint -170 g/m^2 par rapport à la valeur de T. Dans les traitements monovalents, les bilans sont de -120 , -70 g/m^2 pour les engrais NaNO_3 et sylvinite, respectivement, et illustrent la perte de Mg en lien avec le lessivage d'argile. Pour le Ni, la perte dans les parcelles 'acides' est plus importante pour le traitement phosphate di-ammonium, et témoigne d'une moindre affinité des phosphates pour l'élément métallique monovalent Ni^{2+} . Dans les parcelles 'monovalents', la perte en Ni de $\approx -600 \text{ mg/m}^2$ indique un transfert par lessivage, en accord avec sa localisation privilégiée dans la structure des aluminosilicates (Ma et Hooda, 2010).

Les profils de concentration en Mg et Ni montrent des distributions semblables (*figures 8b, c et 8e, f*). Dans les traitements 'acides' et monovalents, les teneurs en Mg et Ni évoluent rapidement de valeurs minimales en surface vers des valeurs maximales à 60 h 80 cm de profondeur. Ce type de distribution, dans des conditions physicochimiques très différentes, suggère des comportements comparables de Mg et Ni : leur lixiviation de l'horizon de surface dans les conditions acides des traitements ammoniacaux, et leur migration par lessivage d'argile dans le cas des engrais sodiques et/ou potassiques. Dans le traitement 'fumier', les teneurs en Mg et Ni dans les 50 premiers cm ne varient guère et indiquent l'homogénéisation mécanique par l'activité faunique et/ou le transfert de matières organiques colloïdales.

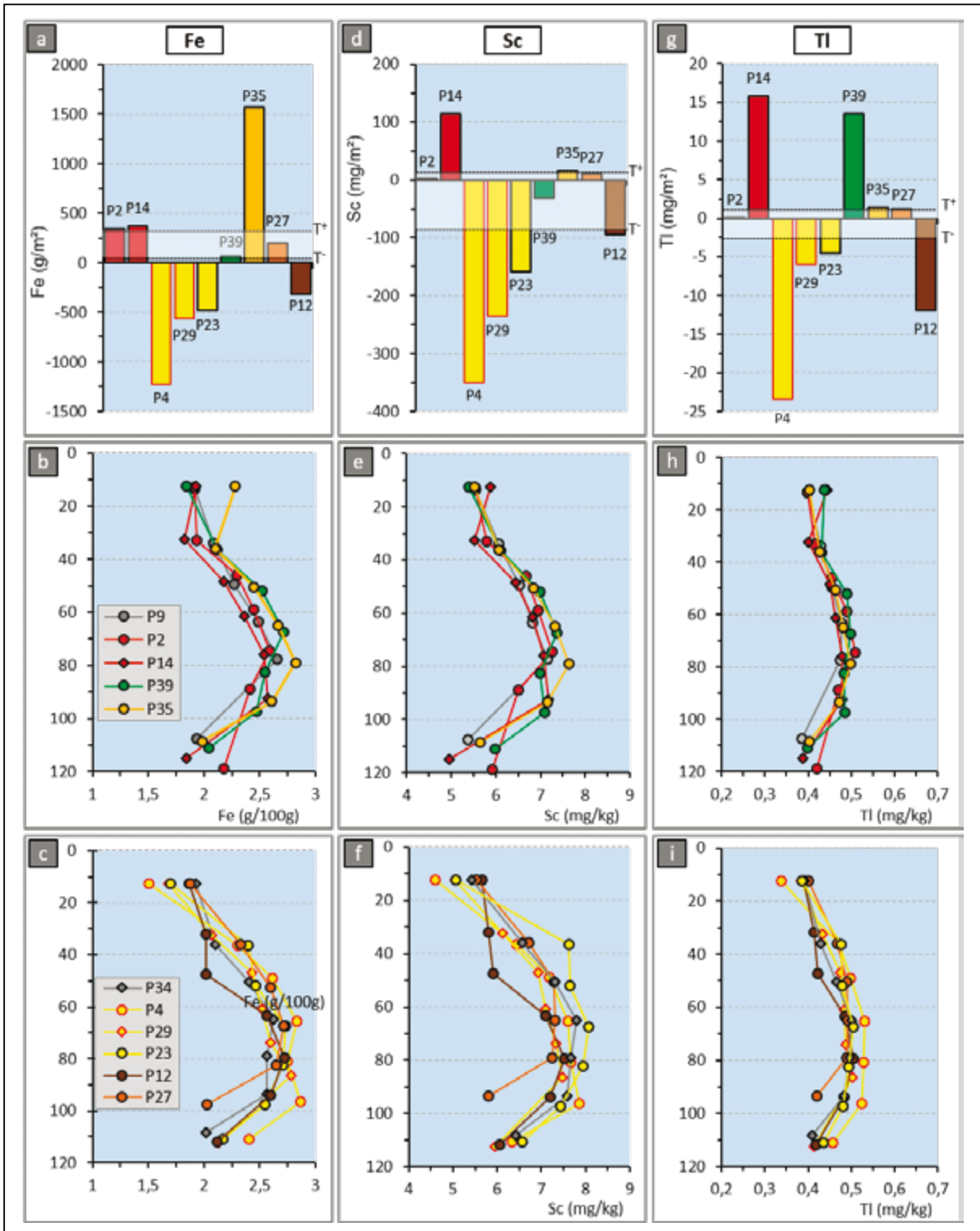
Le cas de Zn et Pb, majoritairement apportés par les retombées atmosphériques

Zinc et Plomb

Les bilans de Zn et Pb se distinguent par une grande variabilité des teneurs dans les horizons de surface, notamment pour le Pb (*figures 8g, 8j-i*). L'apport de Zn avec le fumier est évident (*figure 8g*), environ $+10 \text{ g/m}^2$ de plus que la valeur supérieure de l'intervalle de confiance à 95 % des retombées atmosphériques enregistrées dans les parcelles 'témoins'. Dans les parcelles 'acides', la perte de Zn par rapport aux retombées atmosphériques est de -2 g/m^2 , mais sous 'phosphate di-ammonium' l'absence de perte en Zn illustre sa rétention par les phosphates. Pour le Pb, malgré une grande variabilité en surface (*figure 8j*), des bilans se situent presque tous dans l'intervalle de confiance des retombées atmosphériques des parcelles 'témoins' ($\text{T}^- = +5$, $\text{T}^+ = +13,5 \text{ g/m}^2$). Une perte en Pb de -2 g/m^2 est notée sous apport de superphosphate. Elle illustre de la forte affinité du plomb pour les phosphates dans les sols (Fendorf et al., 2004 ;

Figure 7 - Bilans géochimiques de Fe (a), Sc (d) et TI (g) dans les horizons de surface, et profils des concentrations en Fe (b,c), Sc (e,f) et TI (h,i) dans les horizons profonds. P9 : témoin ; P2 : sulfate d'ammonium ; P14 : phosphate di-ammonium ; P35 : scories ; P39 : carbonate de calcium ; P34 : témoin ; P4 : nitrate de sodium ; P29 : sylvinite ; P23 : chlorure de potassium ; P12 : fumier ; P27 : superphosphate.

Figure 7 - Geochemical budgets for Ca (a), P2O5 (d) and K (g) in surface horizons, and concentrations profiles of Ca (b,c), P2O5 (e,f) and K (h,i) in soil depth. P9: reference; P2: ammonium sulphate; P14: ammonium phosphate; P35: basic slag; P39: calcium carbonate; P34: reference; P4: sodium nitrate; P29: sylvinite; P23: potassium chloride; P12: manure; P27: superphosphate.



Cotter-Howells, 1996) et son transfert sous forme colloïdale en profondeur, associé à des phosphates (Rodier et Robert, 1995), ou par transfert particulaire et la formation de revêtements de poussières, un mélange d'argile, de limons et de matières organiques (matranes). Ce dernier type de transfert de matières fines est typique dans des sols à faible stabilité structurale (Stoops et al., 2010), comme c'est le cas dans les sols limoneux travaillés du dispositif des 42 parcelles, pauvres en matières organiques (environ 0,4 à 0,7 g/kg de carbone organique).

Dans tous les traitements, sauf l'amendement de fumier, les profils de concentrations en Zn et Pb montrent des allures analogues en profondeur. Pour Zn, les teneurs diminuent à partir de la surface, sont minimales vers 50 cm de profondeur et augmentent sensiblement dans l'horizon BT (*figures 8h, i*). Pour Pb, les teneurs diminuent sous l'horizon de surface et restent quasi-inchangés jusque dans le loess carbonaté (*figures 8k, l*). Sous amendement de fumier, Zn et Pb sont davantage incorporés en profondeur, jusqu'à environ 50 cm pour Zn et jusqu'à environ 60 cm pour Pb, suggérant soit un effet de l'action de vers de terre, soit une migration *via* des matières organiques solubles ou colloïdales, ou encore les deux. Par ailleurs, le cuivre, élément non détaillé ici à cause de problèmes de contaminations locales (van Oort et al., 2017a), montre, dans le cas de la parcelle 'fumier', un comportement très proche de celui du Zn, avec son apport significatif avec le fumier et incorporation en profondeur.

ÉVALUATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DE TRANSFERTS D'ÉLÉMENTS DANS LES HORIZONS PROFONDS

Certaines conditions physicochimiques dans l'horizon de surface, notamment l'acidification, favorisent la migration des ETM *via* la solution du sol, sous forme dissoute ou colloïdale. Dans les horizons profonds, ils se répartissent prioritairement à proximité du système poral assurant le drainage gravitaire : ils sont immobilisés et redistribués sur les constituants suivant leur degré d'affinité, par absorption, adsorption sur des surfaces minérales ou organiques vivantes ou non vivantes, complexation ou précipitation. Les mécanismes qui gouvernent l'immobilisation des ETM sont le changement de pH ou Eh, ou des modifications de la composition des composés organiques (minéralisation, réorganisation). La redistribution des ETM suit étroitement des processus pédologiques et la formation de 'microstructures' spécifiques qui en résultent : les « traits pédologiques », comme cela a été démontré dans différents contextes pédologiques, contaminés ou non (Leguédais et al., 2004 ; Hinsinger et al., 2005 ; van Oort et al., 2007, 2013,a,b ; 2017b, Lang Burak et al., 2013). Ils peuvent être visualisés en microscopie sur des lames minces de sol. Les traits pédologiques sont des unités d'assemblage discrètes au sein de la matrice, distinguables du sol environnant par une

différence de concentration d'un ou plusieurs composants, ou par une différence d'organisation (Stoops, 2003). Ils se forment par déplacement ou remaniement mécanique (traits pédologiques matriciels) ou par redistribution, migration, dissolution ou précipitation de composants différents du fond matriciel (traits pédologiques intrusifs) en fonction des propriétés physicochimiques. Ces mêmes conditions gouvernent les cycles biogéochimiques des éléments et la dynamique des ETM. Les traits pédologiques constituent des microsites privilégiés d'accumulation d'ETM dans les horizons profonds des sols et sont, de ce fait, révélateurs d'impacts de l'activité humaine sur la pédogenèse (van Oort et al., 2007). Les études micromorphologiques de traits pédologiques permettent parfois de révéler des signes précoces de changements de fonctionnement des sols, pas toujours appréciables par des analyses pédogéochimiques.

Micromorphologie de traits pédologiques contemporains à l'essai de fertilisation

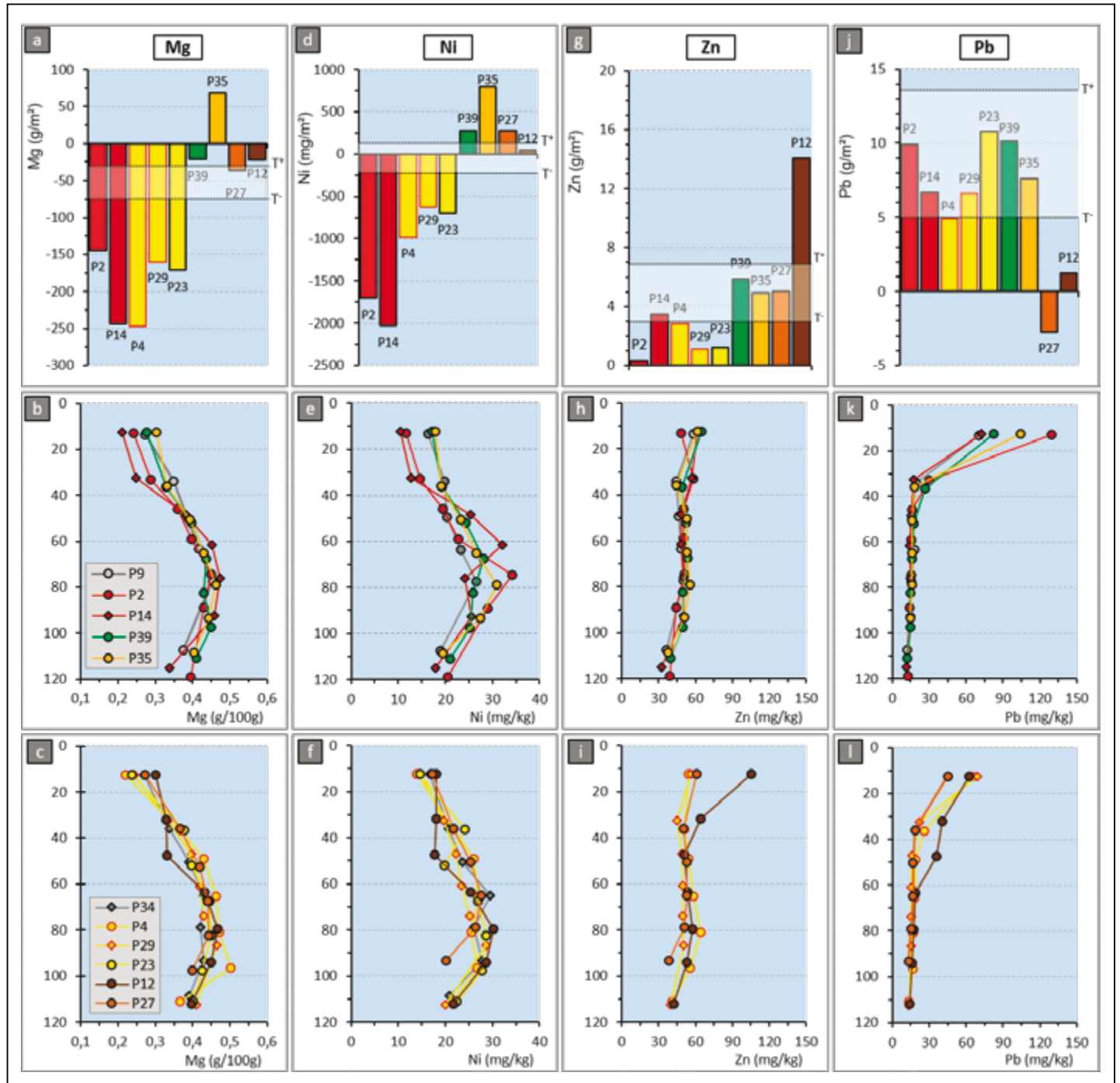
La *figure 9* montre différents traits pédologiques, « contemporains », développés au cours des 85 ans d'expérimentation en profondeur des sols sous l'impact de la modification des conditions physicochimiques en surface. Les manifestations d'assemblages sont spécifiques de tel ou tel type de traitement : leur occurrence, abondance ou extension divergent des autres traitements, et ne correspondent donc pas aux traits pédologiques générés par la pédogenèse 'locale', millénaire, des NÉOLUVISOLS de loess.

Un premier type de traits pédologiques s'observe dans les sols sous traitements 'monovalents', notamment à base de Na, de nombreuses accumulations de particules fines dans les grands pores entre 30 et 50 cm : des revêtements stratifiés d'argile et de limons (*figure 9a-d*). Dans les horizons BT sous-jacents, d'autres revêtements sont présents, non-translucides, avec un aspect granuleux, une faible biréfringence. Par rapport aux revêtements stratifiés plus en surface, ces derniers incluent une proportion plus importante de particules argileuses, mais leur faible degré d'orientation indique un régime de floculation rapide (Bullock et al., 1985). L'importance des revêtements argileux, d'origine contemporaine aux apports d'engrais sodiques, confirme les pertes importantes en argile par lessivage des horizons de surface, estimée à environ 15 kg/m² (*i.e.* 15t/ha (!)) (van Oort et al., 2018). Dans d'autres traitements, notamment 'acides' et 'témoins', des revêtements constitués d'un mélange des particules de tailles et natures variées (« matranes ») s'observent fréquemment sous l'horizon de bêchage (*figure 9e, 9i*). Ce type de trait pédologique est caractéristique des sols agricoles à faible stabilité structurale en surface (Stoops et al., 2010).

Dans les sols acides, sous apport d'engrais ammoniacaux, de nombreux phénomènes liés au transfert de manganèse se manifestent dans les horizons profonds, des précipitations

Figure 8 - Bilans géochimiques de Mg (a), Ni (d), Zn (g) et Pb (j) dans les horizons de surface, et profils de leurs concentrations en Mg (b,c), Ni (e,f), Zn (h,i) et Pb (k,l) dans les horizons profonds. P9 : témoin ; P2 : sulfate d'ammonium ; P14 : phosphate di-ammonium ; P35 : scories ; P39 : carbonate de calcium ; P34 : témoin ; P4 : nitrate de sodium ; P29 : sylvinite ; P23 : chlorure de potassium ; P12 : fumier ; P27 : superphosphate.

Figure 8 - Geochemical budgets for Mg (a), Ni (d), Zn (g) and Pb (j) in surface horizons, and concentrations profiles of Mg (b,c), Ni (e,f), Zn (h,i) and Pb (k,l) in soil depth. P9: reference; P2: ammonium sulphate; P14: ammonium phosphate; P35: basic slag; P39: calcium carbonate; P34: reference; P4: sodium nitrate; P29: sylvinite; P23: potassium chloride; P12: manure; P27: superphosphate.



sous forme de revêtements (« manganés ») dans, ou à proximité, de macropores (*figure 9 f, g*), ou de petits nodules, isolés ou sous la forme de clusters, au sein de la matrice des sols (*figure 9h*). Ces formes de précipitation de Mn apparaissent intrinsèques aux conditions très acides, car elles sont absentes dans les autres traitements.

Sous amendement de fumier, la présence de nombreux traits pédologiques de remplissage, en raison de l'activité lombricienne, s'observe dans les lames minces, en particulier dans les premiers 50 à 60 cm (*figure 9j*), mais parfois jusqu'au-delà d'un mètre de profondeur, dans le matériau parental, le loëss carbonaté. Dans les premiers 50 cm, le travail des vers de terre semble avoir affecté l'ensemble de la matrice du sol et confère une couleur plus sombre aux horizons situés au-dessus de l'horizon BT, une structure grumeleuse avec de nombreux pores de vésicules et de chenaux (*figure 9k*). Une telle structure aérée s'observe également dans les premiers horizons du sol sous amendement de carbonate de calcium (*figure 9l*). Compte tenu de la quasi-absence de lombrics aujourd'hui dans l'ensemble des traitements, exception faite de l'amendement de fumier (Boros et al., 2018), une telle structure aérée témoigne d'un état d'agrégation du sol lié à l'activité biologique passée.

Analyse par microfluorescence-X de la composition de traits pédologiques contemporains

Matrane

La cartographie des éléments chimiques par microfluorescence-X a été réalisée sur une partie de revêtements de fines particules (matranes) à la surface d'un macropore dans un échantillon de l'horizon E (30-40 cm) du sol de la parcelle P14, phosphate di-ammonium (*figure 10a*).

Les cartes du fer et du manganèse montrent que la répartition du Fe coïncide avec l'emplacement du revêtement, alors que celle du Mn souligne le contact du revêtement avec la matrice du sol. La détection de Zn et, dans une moindre mesure de Pb et de Cu, est maximale à l'emplacement du revêtement (*figure 10b*). La corrélation entre Zn et Fe (*figure 10c*), analysée sur l'ensemble de la surface étudiée, est élevée ($R^2_{\text{Zn-Fe}} = 0,71$), les corrélations $R^2_{\text{Fe-Pb}}$ et $R^2_{\text{Fe-Cu}}$ sont $< 0,5$ en lien avec les faibles teneurs en Pb et Cu. Néanmoins, ces résultats suggèrent que les mécanismes de transfert pour les cinq éléments analysés soient différents : Fe, Zn, Pb et Cu sont transférés de l'horizon de surface associés aux particules fines, un processus récent, enclenché sous l'action de l'expérimentation de fertilisation. En revanche, la distribution de Mn, entre le revêtement et la matrice du sol suggère davantage un processus antérieur de migration dans la solution du sol et son immobilisation à la surface ancienne du vide.

Hypo-revêtement de manganèse

La *figure 11a* présente des accumulations de Mn dans la porosité de l'horizon BT, entre 55 et 65 cm de profondeur du sol sous apport de sulfate d'ammonium (P2), où le pH est proche de 4 (*cf figure 2a*). Il s'agit d'imprégnations de la surface d'un macropore par le manganèse (hypo-manganèse).

La carte de répartition du manganèse coïncide parfaitement avec la zone noire observée en lame mince et les cartes de Ni et de Pb montrent des accumulations maximales concomitantes à celle de Mn (*figure 11b*). La corrélation entre Mn et Ni (*figure 11c*) est remarquable ($R^2 = 0,57$), si l'on considère la gamme relativement faible de concentrations de Ni à la profondeur du sol sous apport de sulfate d'ammonium, environ 20 mg/kg (*figure 8e*). Ces données soulignent l'importance des traits pédologiques pour l'appréciation des accumulations localisées d'ETM en profondeur des sols (van Oort et al., 2007). La micromorphologie des traits pédologiques représente donc un outil précieux pour détecter des mouvements de faibles quantités d'éléments métalliques en trace dans les sols. Enfin, la carte du Fe montre une répartition plus étendue que celle du Mn, et traduit sa distribution plus uniforme dans la matrice du sol, et moins influencée par le processus spécifique de formation du manganèse.

Quasi-manganèse

La *figure 12a* montre des imprégnations de Mn au sein de la matrice du sol, orientées plus ou moins parallèlement à la surface du (quasi-revêtement), entre 30 et 40 cm de profondeur dans le sol sous apport de phosphate di-ammonium (P14). Les cartes du Mn et du Pb montrent des distributions semblables (*figure 12b*) avec une corrélation ($R^2 = 0,71$) élevée (*figure 12c*), compte tenu des concentrations en ETM dans les horizons profonds des sols des 42 parcelles de 17 mg/kg pour le Pb seulement (*figure 8k*). Dans ce cas aussi, la carte du fer montre une distribution plus uniformément répartie dans la matrice du sol, indépendante du processus à l'origine du transfert de Mn et de Pb.

Discussion et réflexions conclusives

Les profils de concentration d'éléments majeurs et en trace ont été déterminés dans les sols des principaux types de traitements de fertilisation expérimentés dans le dispositif des 42 parcelles. Ils permettent de confirmer, contester ou compléter l'interprétation des bilans géochimiques (apports/pertes), établis précédemment dans l'horizon de surface (van Oort et al., 2017a). Des microanalyses par fluorescence-X sur des lames minces d'échantillons à structure conservée viennent compléter les analyses et bilans élémentaires. En révélant des accumulations localisées d'éléments en trace, comme Zn, Pb ou Ni, associés à du fer ou du manganèse dans des traits pédologiques, cette approche analytique submicroscopique constitue un outil particulièrement dans des sols où les concentrations en ETM sont relativement faibles, de l'ordre de grandeur du fond pédogéochimique.

Figure 9 - Images en microscopie optique de traits pédologiques récents dans les horizons profonds de sols des 42 parcelles. a-d) revêtements stratifiés d'argile et de limon dans les traitements 'monovalents' : a,b) parcelle nitrate de sodium (P4) à 30-40 cm ; c) à 40-50 cm ; d) parcelle sylvinite (P29) à 30-40 cm ; e-h) revêtements et précipitations de manganèse dans les traitements 'ammoniacaux' : e) matrane, parcelle sulfate d'ammonium (P2) à 40-50 cm ; f) manganèse (P2) à 60-70 cm, et g) à 70-80 cm ; h) nodules dendritiques de Mn (flèche noire), phosphate di-ammonium (P14) à 45-55 cm ; i) matrane, parcelle 'témoin' (P9) à 30-40 cm ; j) remplissage discontinu lâche, dû au passage de lombrics, parcelle fumier (P12) à 30-40 cm ; k,l) porosité vésiculaire et de chenaux, témoignant d'activité faunique à 50-60 cm de profondeur dans k) la parcelle 'fumier' (P12), l) dans la parcelle 'carbonate de calcium (P39). Photos en lumière polarisée analysée, pleinement ou partiellement, sauf b), h) et j), en lumière naturelle ; v : vide.

Figure 9 - Optical microscopy photographs of contemporary pedofeatures in subsurface soil horizons in the 42-plots trial. a-d) layered dusty clay coatings in soils under monovalent (Na, K) treatments: a,b) sodium nitrate fertilization (P4) at 30-40-cm depth ; c) at 40-50-cm depth ; d) sylvinite treatment (P29) at 30-40-cm depth ; e-h) manganese coatings and precipitations in soils under ammonium-fertilizers: e) matran, ammonium sulphate treatment (P2) at 40-50-cm depth ; f) mangan (P2) at 60-70-cm depth ; g) idem at 70-80-cm depth ; h) dendritic manganese nodules (black arrow) in soils under di-ammonium phosphate fertilization (P14) at 45-55-cm depth ; i) matran in the reference soil (P9) at 30-40-cm depth ; j) loose discontinuous infillings highlighting (former) earthworm activity in soils under manure amendments (P12) at 30-40-cm depth ; k,l) vesicles and channel porosity at 50-60-cm depth under k) manure treatment (P12), and l) calcium carbonate treatment (P39). Photographs in crossed or partially crossed polarized light, except for b), h) and j), plain polarized light. V: voids.

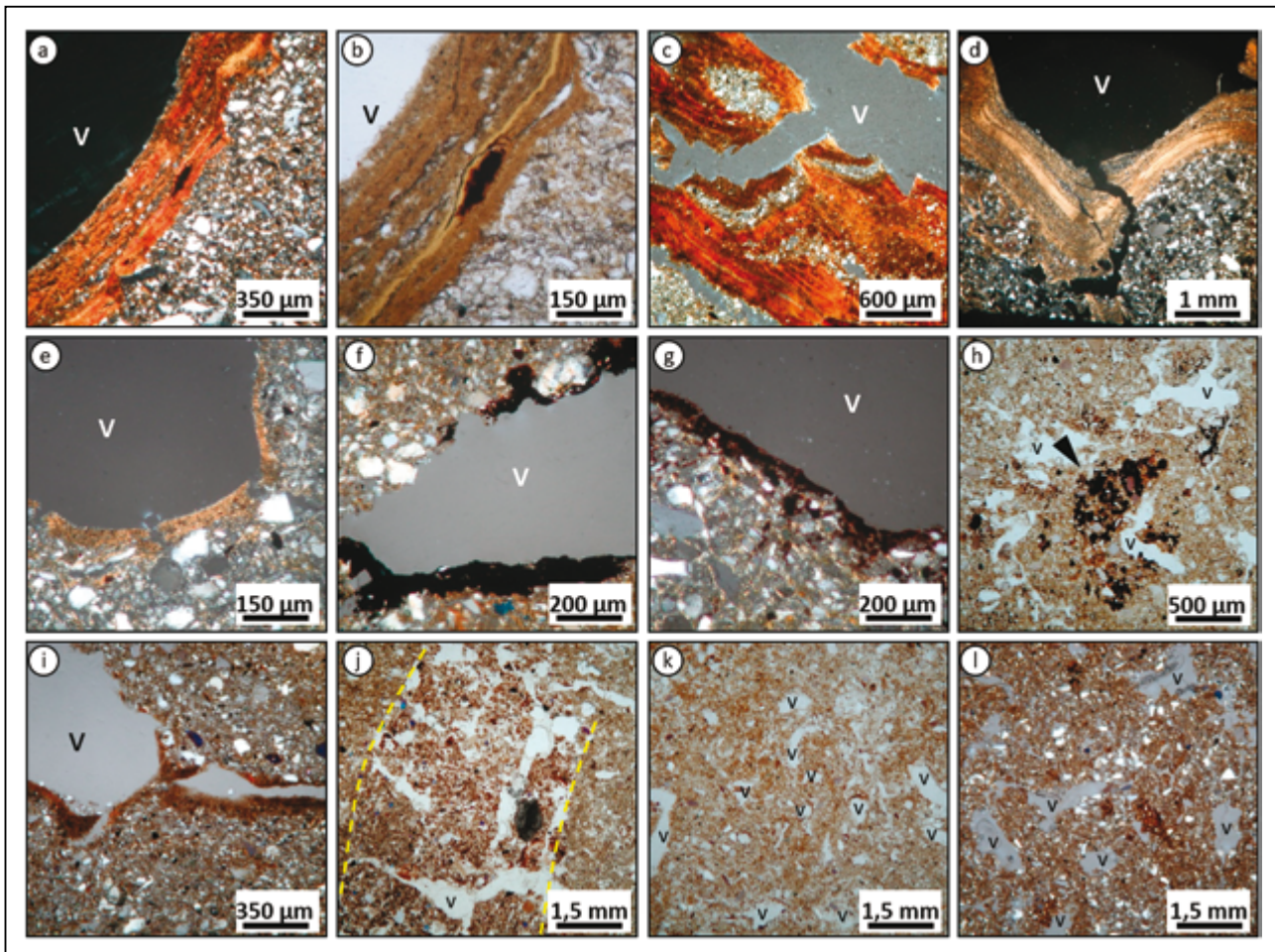
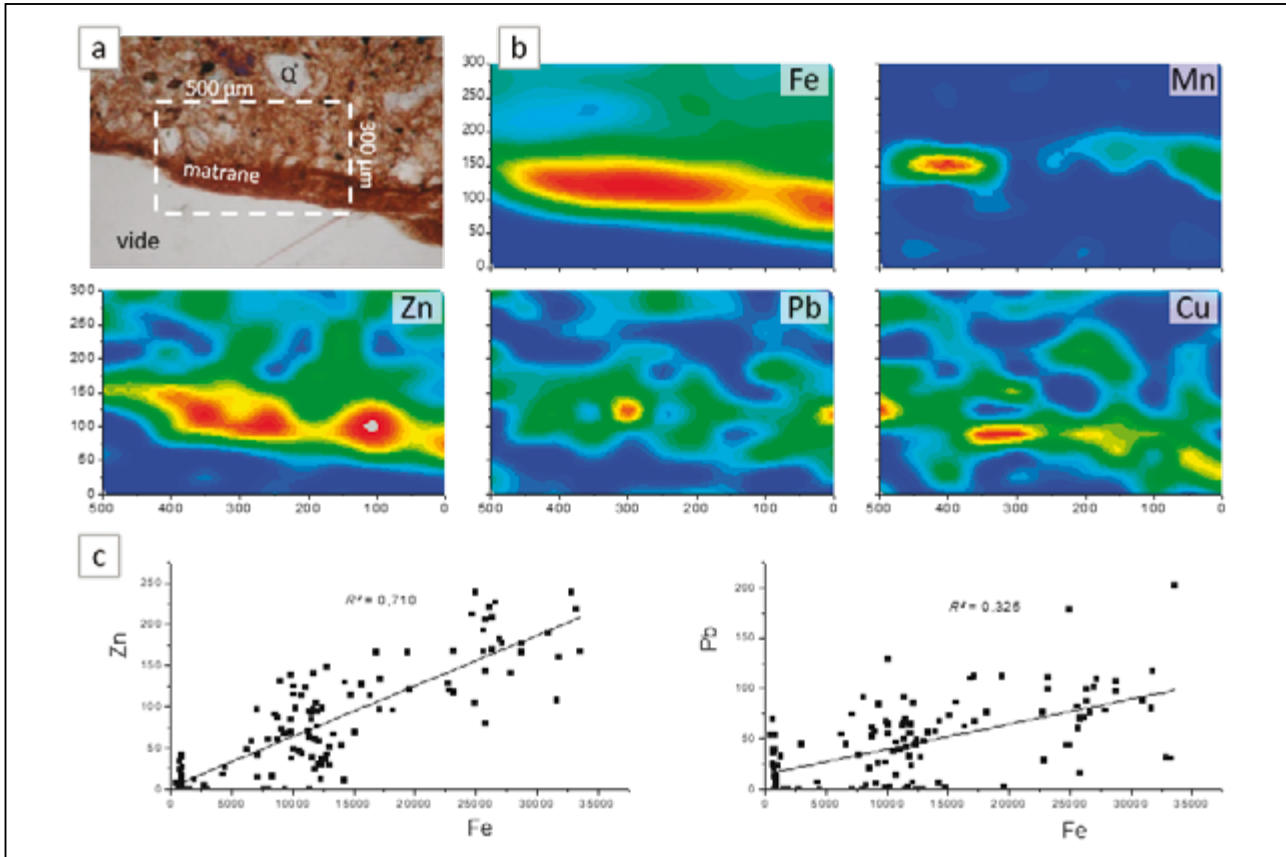


Figure 10 - Cartographie en micro-fluorescence-X de la distribution en éléments majeurs et en trace dans un matrane, localisé à la surface d'un macropore (lame mince, parcelle phosphate di-ammonium (P14), 30-40 cm). a) : image en microscopie optique (lumière normale) ; b) : cartes de répartition de Fe, Mn, Zn, Pb et Cu ; c) corrélation de Fe avec Zn et Pb. Taille du faisceau : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 121$ points ; $t = 1800$ s/point d'analyse ; surface totale analysée : $150\,000 \mu\text{m}^2$.

Figure 10 - Micro X-ray fluorescence mapping of major and trace elements in a dusty clay coating (matran), occurring on the surface of a large macropore (soil thin section, di-ammonium phosphate treatment (P14), 30-40 cm depth). a) : optical microscopy image (plain polarized light) ; b) : spatial distribution maps of Fe, Mn, Zn, Pb and Cu ; c) elemental correlation of Fe with Zn and Pb. Spot size : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 121$ points ; dwell time : $t = 1800$ s/point ; total analyzed surface : $150\,000 \mu\text{m}^2$.



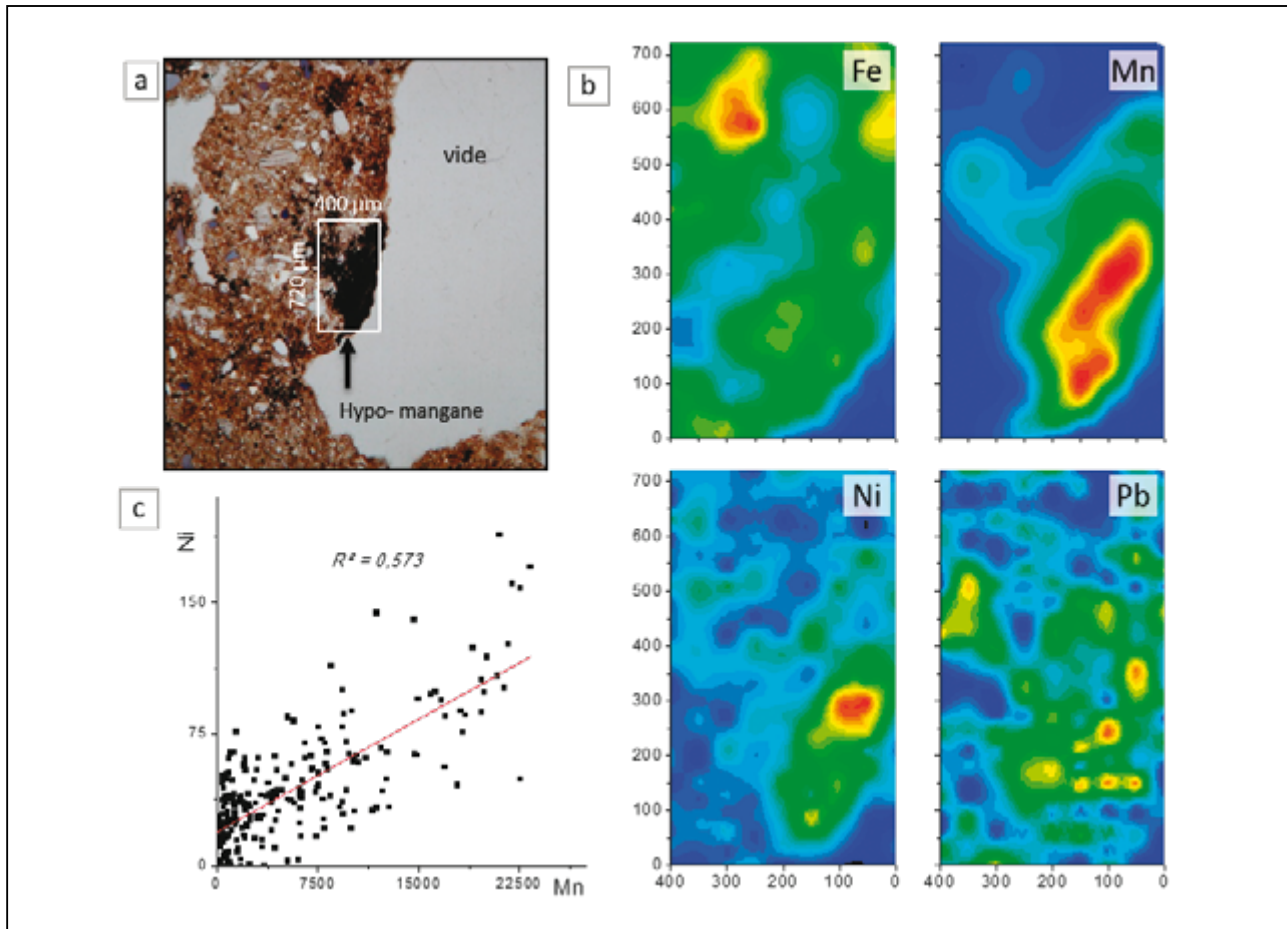
Pour les éléments majeurs ciblés par la fertilisation, la comparaison des apports théoriques en 85 ans et les bilans dans l'horizon de surface permet de cerner, en absence de couverture végétale, l'importance de leur transfert en profondeur. Ainsi, l'enrichissement en K et P dans les horizons profonds est clairement visible sous engrais potassiques et phosphatés, respectivement (figure 5). Pour le potassium, cela représente environ 50 % du K apporté ($400\text{-}500\text{g/m}^2$). Pour le phosphore, le transfert de P atteint près de 70% de l'apport total dans le traitement superphosphate, mais « seulement » 50 % dans le traitement di-ammonium phosphate, soulignant le rôle primordial de l'aluminium libre dans l'immobilisation des phosphates (Sposito, 1989). Sous amendement de CaCO_3 , le bilan du calcium, $+2,8 \text{ kg/m}^2$ dans l'horizon de surface, indique que plus de 55 % de l'apport théorique de Ca ($6,4 \text{ kg/m}^2$) a été transféré en profondeur, sans entraîner une

accumulation distincte. Ce transfert doit donc se faire de façon homogène sur l'ensemble du solum. Enfin, dans les traitements ammoniacaux, fortement acidifiés, les fortes pertes en Ca (près de $-1,5 \text{ kg/m}^2$) en surface (figure 5) ne se retrouvent pas en profondeur, où les teneurs en Ca sont très faibles jusque dans le matériau parental : la décalcification affecte l'ensemble des horizons sus-jacents.

Sous l'action du pH, la lixiviation de certains ETM (Cd, Mn, Co, Mo) conduit à des accumulations distinctes en profondeur (figure 6), notamment de Cd dans les conditions acides (engrais ammoniacaux), et de Mo sous amendements basiques (carbonate de calcium, scories de déphosphoration). En l'absence de mesures de masse volumique dans les horizons profonds, une comparaison directe entre les bilans calculés en surface et les profils de concentrations en profondeur est délicate.

Figure 11 - Cartographie en micro-fluorescence-X de la distribution en éléments majeurs et en trace dans un hypo-mangane à la surface d'un large vide (lame mince, parcelle sulfate d'ammonium (P2), horizon BT, 55-65 cm). a) : image en microscopie optique (lumière polarisée) ; b) : cartes de répartition de Fe, Mn, Ni et Pb ; c) corrélation de Mn et Ni. Taille du faisceau : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 225$ points ; $t = 1020$ s/point d'analyse ; surface totale analysée : $288\,000 \mu\text{m}^2$.

Figure 11 - Micro X-ray fluorescence mapping of major and trace elements in manganese hypo-coatings, occurring at the surface of a large macropore (soil thin section, ammonium sulphate treatment (P2), 55-65 cm depth). a) : optical microscopy image (plain polarized light) ; b) : spatial distribution maps of Fe, Mn, Ni and Pb ; c) elemental correlation between Mn and Ni. Spot size: $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 225$ points ; dwell time: $t = 1020$ s/point ; total analysed surface: $288\,000 \mu\text{m}^2$.



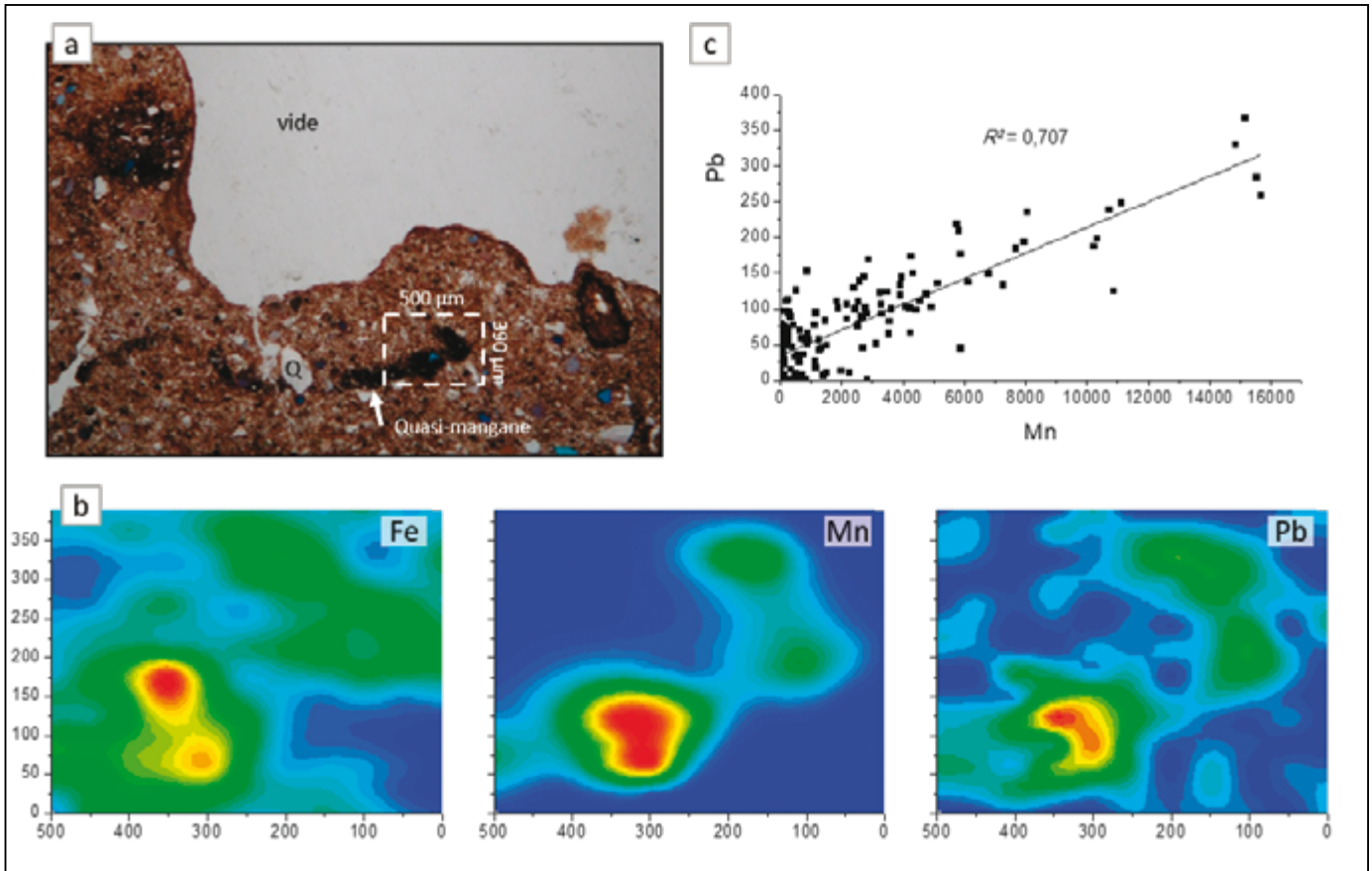
Néanmoins, compte tenu des allures contrastées des profils de teneurs en Cd, nous avons évalué les stocks de Cd entre 25 et 120 cm de profondeur en utilisant des valeurs de masse volumique réalisées sur d'autres NÉOLUVISOLS de loess du domaine d'INRAE à Versailles, situés à proximité du dispositif (Moni, 2008 ; Pernes-Debuyser, 2003 ; Isambert, 1979). Ces estimations concernent quelques traitements, connus pour apporter, ou non, du cadmium (tableau 2). Elles permettent de fournir des ordres de grandeur des mouvements de Cd entre la surface et la profondeur dans les sols sous différents traitements de fertilisation.

En analysant les données du tableau 2, plusieurs évidences s'imposent. Pour les traitements sans apport connu de Cd, autre

que par retombées atmosphériques (témoin, KCl, sulfate d'ammonium), l'estimation du stock total de Cd du solum (0-120 m) (tableau 2, colonne E) est remarquablement proche, environ 230 mg/m^2 . Les stocks de Cd en surface en 2014 (tableau 2, colonne A) sont très proches dans les traitements 'témoin' et KCl (51 et 52 mg/m^2 , respectivement). Ce stock de Cd en 2014 inclut le stock initial en 1929, de 39 mg/m^2 (colonne B) et l'apport de Cd par retombées atmosphériques, de $\approx 12,5 \text{ mg/m}^2$. Sous apport d'engrais de sulfate d'ammonium, le stock de Cd en 2014 n'est que de 4 mg/m^2 indiquant une exportation du Cd de l'horizon de surface vers la profondeur de -47 mg/m^2 dans les conditions acides sous apport d'engrais ammoniacal. Ceci signifie que la quasi-totalité du fond pédogéochimique local en Cd a été mobili-

Figure 12 - Cartographie en micro-fluorescence-X de la distribution en éléments majeurs et en trace dans un quasi-manganèse, au sein de la matrice du sol, proche d'un macropore (lame mince, parcelle phosphate di-ammonium, 30-40 cm). a) : image en microscopie optique (lumière normale) ; b) : cartes de répartition de Fe, Mn et Pb ; c) corrélation de Mn et Pb. Taille du faisceau : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 151$ points ; $t = 1500$ s/point d'analyse ; surface totale analysée : $195\,000 \mu\text{m}^2$.

Figure 12 - Micro X-ray fluorescence mapping of major and trace elements in a quasi mangan, occurring within the soil groundmass, close to a large macropore (soil thin section, di-ammonium phosphate treatment, 30-40 cm depth). a) : optical microscopy image (plain polarized light) ; b) : spatial distribution maps of Fe, Mn and Pb ; c) elemental correlation between Mn and Pb. Spot size : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 151$ points ; dwell time : $t = 1500$ s/point ; total analysed surface : $195\,000 \mu\text{m}^2$.



sée dans l'horizon de surface et transférée vers la profondeur. De plus, le profil de concentration du Cd (*figure 6b*) indique que ce processus de mobilisation-exportation de Cd affecte toute la partie acidifiée du sol, au moins jusqu'à 50 cm de profondeur. Dans ce traitement, l'accumulation du Cd se manifeste en bas du solum, dans les horizons BT et BC, entre 70 et 100 cm de profondeur. Toutefois, le stock total de 230 mg/m^2 , quasi-identique à celui des traitements 'témoin' et KCl, sans apport connu de Cd, indique que le transfert et la redistribution de Cd s'opèrent au sein du solum, sans exportation au-delà de 120 cm de profondeur.

Les engrais phosphatés sont connus pour apporter plusieurs éléments traces, dont des quantités notables de cadmium (Hutton, 1983 ; Kabata-Pendias, 2011). La fertilisation avec du superphosphate, à la dose équivalente à $200 \text{ kg P}_2\text{O}_5/\text{ha/an}$, génère en 85

ans un apport net de Cd de 75 mg/m^2 dans l'horizon de surface (*tableau 2, colonne D*), mais aucun transfert en profondeur ne se dessine, car le stock estimé entre 25 et 120 cm, $\approx 179 \text{ mg/m}^2$ est quasi-identique à celui des autres traitements sans apport connu de Cd, $\approx 180 \text{ mg/m}^2$. Pour le superphosphate, l'apport moyen en Cd s'élève donc à environ $+ 8,8 \text{ g/ha/an}$. Sous apport de scories de déphosphoration, l'enrichissement en Cd dans l'horizon de surface atteint près de 30 mg/m^2 . De plus, les estimations en profondeur des sols indiquent un apport supplémentaire d'environ 10 mg/m^2 , d'où un apport total de Cd par les scories de $\approx 40 \text{ mg/m}^2$ ($0,4 \text{ kg/ha}$) en 85 ans ($+ 4,7 \text{ g/ha/an}$).

Comparée aux deux traitements phosphatés précédents, la fertilisation avec du phosphate di-ammonium est raisonnée par rapport à l'azote (150 kg N/ha/an , *figure 1*). L'apport théo-

rique de P_2O_5 en 85 ans, + 28 t/ha, supposerait un apport de Cd considérablement plus important que pour le superphosphate et les scories (tableau 2). Cependant, sous apport de $(NH_4)_2HPO_4$, le stock de Cd en surface n'atteint que 45 mg/m², une valeur légèrement inférieure à celle relevée dans les traitements 'témoin' et 'KCl', et indique une perte de - 5 mg/m². Ces données suggèrent qu'aujourd'hui, dans les conditions fortement acidifiées de l'horizon de surface, les pertes cumulées en Cd dépassent les apports cumulés depuis le début de l'expérience en 1928. Le stock total en Cd est estimé à 490 mg/m² (tableau 2, colonne E) et à 439 mg/m² entre 25 et 120 cm de profondeur (colonne F). En ôtant le stock de Cd du fond pédogéochimique local en profondeur (25-120 cm), estimé à ≈ 180 mg/m², l'apport total de Cd imputé à la fertilisation avec le phosphate di-ammonium s'élèverait à ≈ 260 g/m², c.-à-d. 2,6 kg/ha en 85 ans. Relatif à l'apport total de P_2O_5 , l'apport de Cd s'élève à + 9,4 g/100 kg de P_2O_5 , proche de la valeur maximale (10,2 g/100 kg de P_2O_5) mentionnée pour les phosphates utilisés dans la CEE dans les années 1980 (Hutton,

1983). Force est de constater que la quantité de Cd apportée par l'engrais phosphaté (≈ 260 mg/m²) dépasse celle du fond pédogéochimique local à l'échelle du solum entier, entre 0 et 120 cm (≈ 230 mg/m²), et que cet apport est aujourd'hui localisé en totalité sous l'horizon de surface !

Pour le molybdène, les bilans et profils de concentration observés dans les traitements scories, fumier et carbonate de calcium (figure 6j-l) supposent également des apports et transferts considérables. Des estimations de stocks dans le solum (0-120 cm) sont d'environ 1050, 1150 et 875 mg/m², respectivement, par rapport à des estimations entre 800 et 900 mg/m² dans les autres traitements. Dans le traitement $CaCO_3$, il s'agirait d'une simple redistribution en profondeur de Mo mobilisé dans les conditions alcalines en surface, mais des apports d'au moins 150 et 250 mg/m² pour les scories et le fumier, respectivement, représentant environ 25 et 35 % du fond pédogéochimique local en Mo, incorporé en grande partie en profondeur du sol. Dans le cas des scories de déphosphoration, des analyses de la teneur moyenne en Mo ($\approx 11,5$ mg/kg) réalisées sur plusieurs lots d'amendements,

Tableau 2 - Estimations des stocks de Cd (mg/m²) dans le solum pour différents traitements de fertilisation. A : stock en surface en 2014⁽¹⁾ ; B : idem en 1929⁽²⁾ ; C : bilan des stocks entre 2014 et 1929 = A-B ; D : bilan 'net' des apports de Cd en surface imputés aux traitements⁽³⁾ = C-12,5 ; E : stock total du solum⁽⁴⁾ (0-120 cm) ; F : stock total de Cd entre 25 et 120 cm de profondeur⁽⁴⁾ = E-A-D (pour D < 0, c.-à-d. stock de Cd exporté en profondeur) ; G : bilan net d'apport de Cd entre 25 et 120 cm de profondeur, imputé aux traitements = F-fond pédogéochimique⁽⁵⁾ de ≈ 180 mg/m².

Table 2 - Estimates of Cd stocks (mg/m²) and their repartition in soils under different fertilization treatments. A: Cd stock in 2014 in the surface horizon⁽¹⁾ ; B: idem in 1929⁽²⁾ ; C: budget of Cd stocks between 2014 and 1929 (= A-B) ; D: net Cd input in the surface horizon due to fertilization⁽³⁾ (= C-12.5 mg/m²) ; E: total Cd stock in the soil between 0 and 120 cm⁽⁴⁾ ; F: total Cd stock between 25 and 120 cm⁽⁴⁾ (= E-A-D (for D < 0, i.e. Cd stock exported from the surface to depth) ; G: net Cd input between 25 and 120 cm, due to fertilization (= F - local pedogeochemical background Cd stock⁽⁵⁾) (≈ 180 g/m²).

	Stocks Cd (mg/m ²)	Horizon de bêchage L (0-25 cm)				Solum (0-120 cm)	Horizons profonds (25-120 cm)	
		A ⁽¹⁾	B ⁽²⁾	C	D ⁽³⁾	E ⁽⁴⁾	F	G ⁽⁵⁾
Parcelle traitement	S ₂₀₁₄	S ₁₉₂₉	$\Delta S_{2014-1929}$	cor. S _{atm.}	S _{total} (2014)	S _{total} - (S ₂₀₁₄ +transfert de L en profondeur)	apport propre engrais	
<i>Traitements sans apport de Cd</i>								
P9 témoin	51	39	+ 12	≈ 0	232	181	-	
P23 KCl	51	39	+ 13	≈ 0	231	180	-	
P2 (NH ₄) ₂ SO ₄	4	39	- 35	- 47	231	180	-	
<i>Traitements phosphatés, source d'apport de Cd</i>								
P27 superphosphate	126	39	87	+ 75	305	179	-	
P35 scories	80	39	+ 41	+ 29	270	190	+ 10	
P14 (NH ₄) ₂ HPO ₄	46	39	+ 7	- 5	490	439	+ 259	

⁽¹⁾ concentration x masse volumique x épaisseur de l'horizon ; ⁽²⁾ S₁₉₂₉ : 0.121 x 1300 x 0,25 = 39 mg/m² ; ⁽³⁾ apport de Cd d'origine atmosphérique : environ 12,5 mg/m² (van Oort *et al.*, 2017a) ; ⁽⁴⁾ calculs basés sur valeurs de masse volumiques d'horizons profonds déterminées dans des sols situés à proximité (Moni, 2008 ; Pernes-Debuysse, 2003 ; Isambert, 1979) ; ⁽⁵⁾ le stock de Cd du fond pédogéochimique local entre 25 et 120 cm de profondeur est estimée à 180 mg/m², et correspond à la valeur moyenne des stocks à cette profondeur des traitements sans apports connus de Cd (P9, P39 et P2) et corrigés des apports atmosphériques de Cd.

en début des années 1990 (SNST, 1991), indiqueraient un apport global d'environ 130 g/m² en 85 ans, compatible avec nos estimations de 150 g/m².

Pour la plupart des autres éléments en trace, les écarts des profils de concentration sont moins évidents, et sans mesures précises des masses volumiques dans les horizons profonds, interpréter leurs stocks deviendrait trop hasardeux. Néanmoins, ce travail montre sans ambiguïté que pour porter un jugement pertinent sur les risques de contamination des sols liés à certaines activités anthropiques, on ne peut se contenter de bilans géochimiques établis en surface, à des intervalles différents, mais qu'il est indispensable pour cela de prendre en compte l'ensemble du solum. Même si les conditions édaphiques dans le dispositif des 42 parcelles, en absence de végétation, divergent de celles des agrosystèmes cultivés, les impacts de 90 ans de fertilisation sur les sols sont étonnamment diversifiés et marquants, conformément aux objectifs des concepteurs de l'essai (Burgevin et Hénin, 1939). Parmi les multiples aspects développés dans ce travail, il convient de souligner quelques faits marquants :

- l'opportunité de distinguer les apports d'éléments par la fertilisation ou par retombées atmosphériques,
- l'identification d'impacts des traitements en-dessous de l'horizon de bêchage et l'évaluation de la profondeur des fronts de progression des processus induits,
- le constat de la bonne cohérence générale entre d'une part, l'allure des profils de concentration à l'échelle du solum et, d'autre part, les hypothèses d'apport et/ou de pertes d'éléments formulées à partir du bilan géochimique établi en surface, mais...
- la mise en évidence de transferts d'éléments en trace dans certaines conditions physicochimiques, ignorés ou sous-estimés dans les bilans en surface (Cd, Mo...),
- les différents mécanismes de migration des ETM : lixiviation en conditions acides, transfert par lessivage d'argile sous traitements sodiques et/ou potassiques, et pour certains (Ni, Mg), les deux mécanismes,
- la micromorphologie combinée aux techniques de microanalyse apporte des renseignements précieux sur les modalités de transfert d'ETM en profondeur de sols à teneurs agricoles habituelles,
- l'évaluation de l'ampleur des impacts par rapport à « l'état de référence », est cruciale mais délicate dans un dispositif où « tout semble changer », elle ne peut se faire que par des comparaisons « avisées » entre traitements,
- l'expertise en pédologie est indispensable pour juger de telles comparaisons « avisées ».

Avec ses 17 types de traitements de fertilisation, le dispositif des 42 parcelles se révèle aujourd'hui comme un véritable « pédotron » en conditions climatiques réelles, unique au monde par sa longévité de conduite en jachère nue. De plus, la collection historique d'échantillons prélevés tout au long de l'expérimentation constitue une « machine à remonter le temps », qui permettra d'accéder à la chronologie, les vitesses et l'ampleur des change-

ments physicochimiques, géochimiques et minéralogiques intervenus depuis 1928, voire de la pédogenèse. Ces nouvelles vous seront contées au prochain numéro !

REMERCIEMENTS

Nous exprimons, une fois encore, notre reconnaissance à tous les « anciens », d'abord de la Station Centrale d'Agronomie, à l'origine de l'essai des 42 parcelles de Versailles, puis successivement des Unités d'Agronomie, de Science du Sol et de Pessac, pour avoir assuré l'entretien du dispositif, les apports d'engrais et d'amendements, le bêchage & désherbage, les prélèvements d'échantillons, et leur préparation, conditionnement et archivage. Aujourd'hui, à l'Unité EcoSys, ces activités sont principalement assurées par Sébastien Breuil : merci Seb, de ton implication ! Le présent travail est le fruit des efforts constants de tous durant près de 9 décennies. Nous tenons également à remercier Sébastien Salvador-Blanes et Jean Paul Bakyono de l'Université de Tours pour le prêt, à plusieurs reprises, de leur équipement de prélèvement d'échantillons non remaniés dans les horizons profonds, et Christian Le Lay d'INRAE d'Orléans pour la réalisation de plusieurs séries de lames minces des horizons de surface et en profondeur. Les travaux ont bénéficié de soutiens financiers du département Environnement & Agronomie de l'INRAE (D.E. 2013, Pari Scientifique 2016-2018) et de l'Ademe (Contrat Inra-Ademe n° 14-60-C0064). Remigio Paradelo remercie le Ministère Espagnol d'Economie et Compétitivité (MINECO) pour le soutien financier « *Ramón y Cajal* » (Contrat RYC-2016-19286). Nous remercions les deux relecteurs pour la qualité de leurs remarques, questions et propositions pertinentes permettant d'améliorer la compréhension globale de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- Afnor, 2004 - Évaluation de la qualité des sols. Recueil Normes et Réglementation, 1. Méthodes d'analyse chimique. AFNOR, Paris.
- Aide M., Braden, I., Mueler W., 2009 - Partitioning of iron and scandium in soils having water drainage limitations. *Applied and Environmental Soil Science*, Article ID 243482.
- Alloway B.J., 2013 - Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. *Environmental Pollution*, vol. 22. Springer, Heidelberg, 613 p.
- Baize D., 2018 - Guide des analyses en pédologie. 3e édition. Éditions Quæ, Versailles. 326 p.
- Barré P., Eglin T., Christensen B.T., Ciais P., Houot S., Kätterer T., van Oort F., Peylin P., Poulton P.R., Romanenkov V., Chenu C., 2010 - Long-term bare fallow experiments offer new opportunities for the quantification and the study of stable carbon in soil. *Biogeosciences*, 7, 3839-3850.
- Boros G., van Oort F., Pelosi C., 2018 - Terrestrial Oligochaeta communities in a world's unique long-term bare fallow experiment. 13th International Symposium on Enchytraeidae, Versailles, FRA (2018-06-04 - 2018-06-06). <http://prodinra.inra.fr/record/431049>.

- Bullock P., Fedoroff N., Jongéris A., Stoops G., Tursina T., 1985 - Handbook for soil thin section description. Wayne Research Publications, Albrington, UK, 152p. ISBN 09051894 09 2.
- Burgevin H., Hémin S., 1939 - Dix années d'expériences sur l'action des engrais sur la composition et les propriétés d'un sol de limon. *Annales Agronomiques*, 9, 771-799.
- Christensen B.T., Petersen J., Trentemøller U.M., 2006 - The Askov long-term experiment on animal manure and mineral fertilizers: the Lermarken site 1984-2004. *Plant Production* 121, Danish Institute of Agricultural Sciences, Tjele, Denmark.
- Cotter-Howells J.D., 1996 - Lead phosphate formation in soils. *Environmental Pollution*, 93, 9-16.
- Evans L.J., Barabash S.J., 2010 - Molybdenum, Silver, Thallium and Vanadium. In: P.S. Hooda (Ed.), *Trace elements in soils*. Wiley, Chichester, pp. 515-549.
- Fendorf S., La Force M.J., Li G., 2004 - Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium and lead. *Journal of Environmental Quality*, 33, 2049-2055.
- Gis Sol, 2011 - L'état des sols en France, Groupement d'intérêt scientifique sur les sols ; INRA.
- Hinsinger P., Ambrosi J.P., Andrieux P., Casellas C., Chaignon V., Elsass F., Gilbin R., Lamy I., Mousain D., van Oort F., Voltz M., 2005 - Spéciation, biodisponibilité et toxicité du cuivre dans les sols et les sédiments d'un bassin versant viticole en Languedoc-Roussillon. In : Programme national d'écotoxicologie : avancées récentes de la recherche, La Documentation française, Paris, pp. 11-47.
- Hooda P.S., 2010 - Trace elements in soils. Wiley-Blackwell, Chichester, UK, 596 p. ISBN 978-1-4051-6037-7.
- Horowitz C.T., Gschneidner Jr. K.A., Melson G.A., Youngblood D.H., Schock H.H., 1975 - Scandium. Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology. Academic Press, London, 599 p.
- Hutton M., 1983 - The environmental implication of cadmium in phosphate fertilizers. *Phosphorus and Potassium*, 123, 33-36.
- Isambert M., 1979 - Etudes des sols des parcelles expérimentales du CNRA de Versailles, parcelles des Closeaux. SESCPF-Inra-Orléans, Rap. Int., 6 p.
- Jamagne M., 2011 - Grands paysages pédologiques de France. Éditions Quæ, Versailles. 535 p. ISBN 978-2-7592-1036-7.
- Kabata Pendias A., 2011 - Trace elements in soils and plants. 4th ed., CRC Books, Boca Raton Fl, USA, 548p. ISBN 978-1-4200-9368-1.
- Lal R., 2015 - Restoring Soil Quality to Mitigate Soil Degradation. *Sustainability*, 7, 5875-5895. <http://doi.org/10.3390/su7055875>.
- Lang Burak D., van Oort F., Becquer T., Foy E., Fonte, M.P., 2013 - Unraveling zinc and lead distributions in dolomitic and metapelitic soils of the Brazilian Central Plateau: insight from physical fractionation, optical microscopy and X-ray micro-fluorescence. *European Journal of Soil Science*, 64, 131-144.
- Leguédois S., van Oort F., Jongmans A.G., Chevallier P., 2004 - Morphology, chemistry and distribution of neoformed mineral species in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environmental Pollution*, 130, 135-148.
- Ma Y., Hooda P.S., 2010 - Chromium, Nickel and Cobalt. In: P.S. Hooda (Ed.), *Trace elements in soils*, Wiley, Chichester, pp. 461-479.
- Mitchell R.L., 1964 - Trace elements in soils. In: F.E. Bear (ed) *Chemistry of the soil*. 2nd Ed. Reinhold, New York, pp. 320-368.
- Moni C., 2008 - Stabilisation physique et physico-chimique de la matière organique dans les horizons profonds du sol. Thèse d'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 141 p.
- van Oort F., Jongmans T., Foy E., 2013a - Les structures des sols analysées en microscopie optique et par des techniques submicroscopiques. In: D. Baize, O. Duval, G. Richard (coords). *Les sols et leurs structures. Observations à différentes échelles*, pp. 187-201. Éditions Quæ, Versailles.
- van Oort F., Labanowski J., Jongmans T., Thiry M., 2007 - Le devenir des polluants métalliques dans les sols : révélateur d'impacts de l'activité humaine sur la pédogenèse? *Etude et Gestion des Sols*, 14, (4), 287-303.
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Delarue G., Baize D., Monna F., 2018 - Centennial fertilization-induced soil processes control trace metal dynamics. Lessons from a long-term bare fallow experiment. *Soil Systems*, 2, 23. <https://doi.org/10.3390/soilsystems2020023>.
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Breuil S., Delarue G., Trouvé A., Baize D., Monna F., Richard A., 2017a - Arsenic and Vieilles Parcelles. Etats et bilans géochimiques dans l'horizon de surface d'un Néoluvisol de l'ess nu, avec ou sans apports de matières fertilisantes depuis 1928. *Étude et Gestion des Sols*, 24, 99-126.
- van Oort F., Proix N., Paradelo R., Delarue G., Breuil S., Baize D., Richard A., 2016 - Dernières nouvelles de 42 vieilles parcelles - Indicateurs d'évolutions pédologiques centenaires dans un sol limoneux nu, sous contrainte d'applications continues de matières fertilisantes. *Étude et Gestion des Sols*, 23, 143-162.
- van Oort F., Thiry M., Foy E., Fujisaki K., Delarue G., Dairon R., Jongmans A.G., 2017b - Impacts of one century of wastewater discharge on soil transformation through ferrollysis and related metal pollutant distributions. *Science of the Total Environment*, 590-591, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.054>.
- van Oort F., Thiry M., Foy E., Fujisaki K., Van Vliet-Lanoë B., 2013b - Pédogenèse polyphasée et transferts de polluants métalliques contraints par des structures cryogéniques - le cas des sols épandages massifs d'eaux usées dans la plaine agricole de Pierrelaye. *Etude et Gestion des Sols*, 20, (2), 7-26.
- Paradelo R., van Oort F., Barré P., Chenu C., 2016 - Soil organic matter stabilization at the pluri-decadal scale: insight from bare fallow soils with contrasting physicochemical properties and macrostructures. *Geoderma*, 275, 48-54.
- Paradelo R., van Oort F., Chenu C., 2013 - Water-dispersible clay in bare fallow soils after 80 years of continuous fertilizers addition. *Geoderma*, 200-201, 40-44.
- Pelosi C., Schmidt O., van Oort, F., 2016 - Terrestrial Oligochaeta communities after 88 years of continuous fertilizer addition. 17th International Colloquium on Soil Zoology (ISCZ) and 14th International Colloquium on Apterygota (ICA), Nara, Japan (Poster).
- Pernes-Debuyser A., 2003 - Différenciation des propriétés du sol par des apports d'engrais et d'amendements. Thèse d'Université de Bourgogne, Dijon, 150 p.
- Rodier C., Robert M., 1995 - Une approche au niveau particulière de la spéciation du phosphore dans les sols. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 321, 769-774.
- Roque J., 2003 - Référentiel régional pédologique de l'île de France à 1/250 000. Régions naturelles, pédopaysages et sols. Inra Éditions, Paris, 244 p.
- Rothamsted Research, 2006 - Guide to the classical and other long-term experiments, datasets and sample archive. Rothamsted Research, Harpenden, UK.
- SNST, Société National de Scories Thomas, 1991 - Suivi analytique de la production de scories « très basse teneur », période avril - juillet 1991. Document d'archive, Inra, Unité de Science du Sol, Versailles.
- Sposito G., 1989 - The Environmental Chemistry of Aluminum. CRC Press, Inc, Boca Raton, Fl, USA, 317 p.
- Stoops G., 2003 - Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections. SSSA Inc.: Madison WI, USA, 184 p. ISBN 0-8911-842-8.
- Stoops G., Marcellino V., Mees F., 2010 - Interpretation of micromorphological features of soils and regolith. Elsevier, Amsterdam, 720 p. ISBN 978-0-444-53156-8.

