

# Phytoremédiation des **SO**LS contaminés

## Des plantes pour guérir... les sols

*Jean-Louis Morel est professeur à l'École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires (ENSAIA) et dirige le laboratoire Sols et Environnement de l'Université de Lorraine et de l'Institut national de la recherche agronomique (INRA).*

La région Lorraine a connu une activité industrielle importante qui a été suivie d'une très forte déprise pendant les années 1970-1980, laissant derrière elle une importante surface de friches dont une partie contient des pollutions et n'a pas encore fait l'objet de revalorisations. Un travail est aujourd'hui consacré à la reconquête de ces friches, avec un investissement scientifique conséquent depuis une vingtaine d'années, notamment dans le cadre du Groupement d'intérêt scientifique sur les friches industrielles (GISFI<sup>1</sup>).

Le terme de « phytoremédiation » est apparu dans les années 1980<sup>2</sup>. Mais il a fallu

attendre les années 1990 pour voir apparaître les premières publications d'équipes tentant de traiter les sols pollués en utilisant des plantes.

Comment fonctionne une telle méthode et quelles réponses peut-elle nous apporter face aux enjeux planétaires, notamment pour la gestion de la ressource en sols ?

### 1 Pourquoi faut-il remédier les sols ?

#### 1.1. Une ressource naturelle limitée pour la production alimentaire

La ressource en sol est fondamentale pour la production agricole et donc pour la production alimentaire ;

1. [www.gisfi.fr](http://www.gisfi.fr)

2. Chaney, 1983.



**Figure 1**

Nourrir la population mondiale : enjeu phare de l'humanité, en croissance continue.

il faut prévoir de nourrir une population mondiale qui tend vers neuf milliards d'habitants d'ici trente ans (Figure 1). Disposer de terres en quantité suffisante est un véritable défi, si l'on s'attache en particulier à des pays comme la Chine, dont la population est très importante mais dont la surface agricole est très réduite. À

l'échelle du globe, seuls 11 % des sols peuvent être cultivés sans intervention majeure, le reste de la surface étant trop humide, trop sec, trop superficiel, trop pollué, etc. (Figure 2).

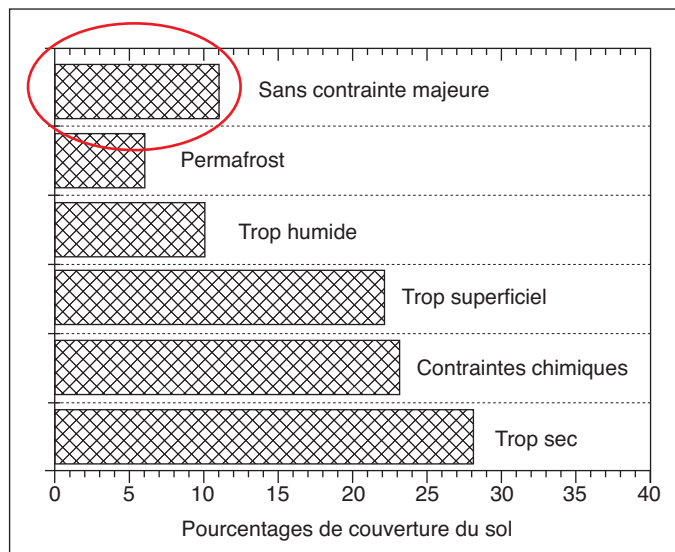
### 1.2. Des sols pollués récupérables

De plus, comme souligné dans le *Chapitre de J.-F. Soussana*, les sols sont l'objet d'une gamme de menaces, telles que l'érosion, la perte de matière organique, la compaction, l'acidification, la salinisation, l'artificialisation... et la contamination.

L'enjeu est donc non seulement la préservation des sols pour la production agricole destinée à une population qui s'accroît, mais aussi la récupération des sols dégradés et contaminés. Il faut ainsi disposer d'outils et de méthodes de remédiation des sols malades de la pollution.

**Figure 2**

Seulement 11 % des sols du globe sont cultivables sans intervention majeure (irrigation, etc.).



## 2 Étude des sols pollués

### 2.1. Composition des sols

Quels sont les polluants des sols ? Ils sont analogues à ceux trouvés dans l'eau (voir les *Chapitres d'É. Blin* et de *M. Coquery/S. Martin Ruel*) et sont issus des activités agricoles, industrielles ou

urbaines. Ils sont classés en polluants organiques et polluants inorganiques, dont les comportements sont différents (*Encart « Quels sont les polluants des sols ? »*). On y trouve des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et des produits organiques synthétisés par l'industrie chimique (produits phytosanitaires, solvants chlorés, PCB,

### QUELS SONT LES POLLUANTS DES SOLS ?

Les polluants des sols (*Figure 3*) sont issus des activités agricoles, urbaines et industrielles.

#### Activités agricoles

Produits phytosanitaires, éléments en traces, phosphore, azote...

#### Activités urbaines et industrielles

- Polluants organiques : hydrocarbures pétroliers (supercarburant, gasoil, kérosène, white spirit), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), benzène, toluène, éthylbenzène, xylène, polychlorobiphényles (PCB), solvants halogénés ;
- Éléments en traces : métaux (cuivre, chrome, fer, manganèse, molybdène, nickel, zinc, cadmium, mercure, plomb, ...), non-métaux (bore, sélénium, arsénic, ...), radionucléides (américium, césium, néodyme, nickel, neptunium, plutonium, strontium, technétium, uranium...).

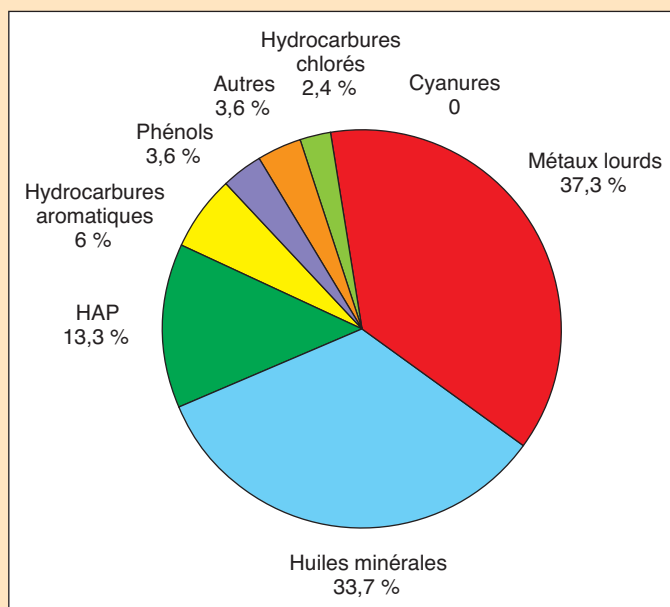


Figure 3

Composition des sols en polluants.

hydrocarbures aromatiques), des métaux et toute une gamme de radionucléides, qui sont autant d'illustrateurs de l'importance du problème de la complexité de la pollution des sols. Tous ces polluants sont très fortement associés à la matrice des sols, ce qui les rend difficiles à éliminer. Ainsi, nettoyer un sol est bien plus compliqué que nettoyer de l'eau ou de l'air.

## 2.2. Des sols pollués à travers le monde

En parcourant la planète, on relève de nombreux sites où la pollution des sols est importante, pour des raisons très diverses : industrie lourde, industrie minière, déchets urbains, agriculture, etc.

### 2.2.1. Des pollutions ponctuelles et massives : les friches industrielles

La **Figure 4** montre la photo d'un site sidérurgique lorrain avant 1980 (à gauche), puis après 1980 (à droite), après le départ de l'industrie : les sols peuvent contenir des hydrocarbures, des métaux lourds, de l'arsenic, des cyanures...

Ce sont des Technosols (**Figure 5**), à savoir des groupes de sols qui contiennent des matériaux technologiques en grande quantité ; lorsqu'ils contiennent des polluants, ils représentent une menace pour la ressource en eau et pour la biosphère.

### 2.2.2. Des pollutions diffuses

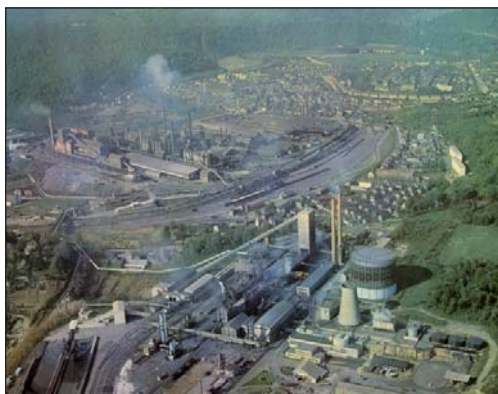
Un autre exemple de sol pollué peut être trouvé en Chine (**Figure 6**). Des effluents provenant d'un site minier, contenant du cadmium, du plomb, du zinc et un ensemble d'autres éléments métalliques, ont gagné les terres agricoles entraînant une très forte contamination (**Figure 6B**) : on y trouve dix à cent fois plus de métaux que dans un sol normal. Certaines parcelles agricoles sont devenues stériles (**Figure 6C**), tandis que sur les autres, qui ne sont pas phytotoxiques, il existe un risque majeur de transfert des éléments toxiques comme le cadmium dans les plantes destinées à la consommation humaine.

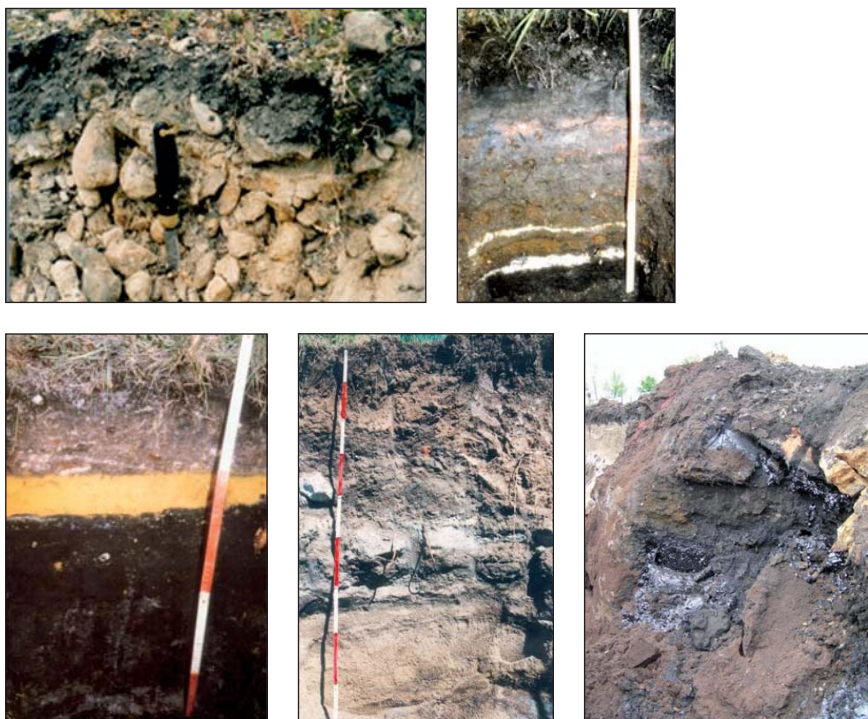
Citons des exemples en France : à Noyelles-Godault,

**Figure 4**

Photos d'un site en Lorraine : avant 1980 (à gauche) et après 1980 (à droite).

Le site a laissé derrière lui de nombreux polluants tels que des hydrocarbures et des métaux lourds.





**Figure 5**

*Des technosols (sols contenant des matériaux technologiques). Lorsqu'ils sont pollués, ils peuvent gravement menacer la ressource en eau.*



dans le Nord-Pas-de-Calais, l'activité métallurgique (Metalurop) a entraîné d'importantes contaminations par les métaux (e.g. cadmium, plomb) qui peut s'étendre très loin au-delà des usines. Ces dizaines de milliers d'hectares contaminés représentent un défi difficile à relever pour éliminer les éléments toxiques.

Un autre exemple de pollution est lié à la viticulture : la vigne nécessite beaucoup de traitements, notamment par de la bouillie bordelaise<sup>3</sup>. Les mesures de concentration en

3. La bouillie bordelaise est un pesticide (algicide et fongicide) fabriqué par neutralisation d'une solution de sulfate de cuivre par de la chaux éteinte :  $\text{CuSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$ .

**Figure 6**

*Pollution de terres agricoles chinoises par des effluents miniers (à Dabao Shan). On relève la présence des métaux suivants : zinc (1 427 mg/kg), cadmium (7,46 mg/kg), plomb (4 110 mg/kg).*





**Figure 7**

*Les localisations des sols pollués par le cuivre correspondent aux régions où l'on cultive la vigne.*

cuivre des sols français montrent que la carte obtenue reflète bien les régions de culture de vignes (**Figure 7**) ! Sachant que la teneur limite est de cent milligrammes de cuivre par kilogramme de sol, on atteint bien souvent les cinq cents.

On trouve un autre exemple aux Antilles françaises, où la pollution par l'insecticide chlordécone constitue un problème majeur. Cette molécule, qui contient dix atomes de chlore (**Figure 8**), est très stable mais aussi très toxique. Utilisé dans le passé pour lutter contre le charançon du Bananier (*Cosmopolites sordidus*), le chlordécone a contaminé 16 000 hectares aux Antilles. Il s'accumule notamment dans la nano-porosité des andosols<sup>4</sup> (voir la **Figure 8C**), mais n'y est pas séquestré

définitivement et peut donc en ressortir pendant des dizaines d'années, voire des centaines et gagner le milieu marin.

Un dernier exemple concerne les sols de jardins privés. Une étude réalisée sur une centaine de sols de jardins du nord de la Lorraine a permis de mesurer les concentrations en métaux (cadmium, nickel, cuivre, plomb, zinc) et de comparer les résultats obtenus aux concentrations mesurées dans 18 000 sols agricoles<sup>5</sup>. On découvre que la concentration en métaux (en dehors du nickel) y est deux fois plus importante, en relation avec la culture intensive des sols de jardins et les dépôts de déchets de diverses natures (**Tableau 1**).

4. Les andosols sont des sols humides de montagne comportant une roche mère d'origine volcanique et une couche riche en matière organique.

5. Schwartz C., Fetzer K.D., Morel J.L. (1995). Factors of contamination of garden soils by heavy metals. In : Prost, R. (ed.), CD-Rom, *Contaminated Soils, Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris.

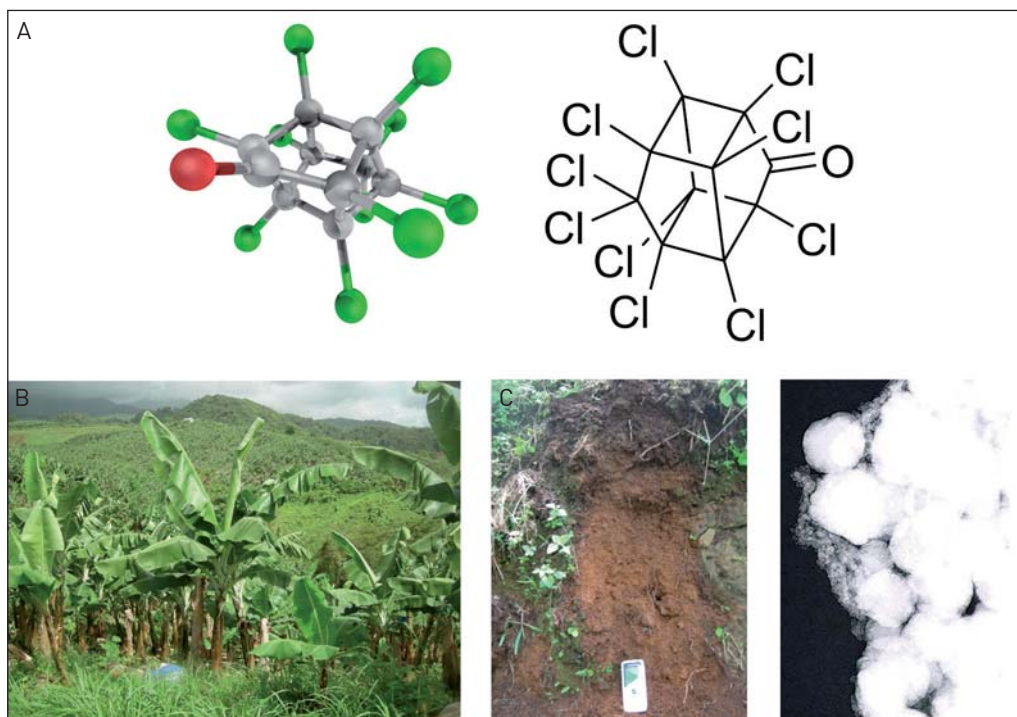


Figure 8

Le chlordécone (ou képone®) (A) est un insecticide organochloré utilisé entre 1971 et 1993 pour traiter les bananiers (B) contre le charançon. Toxique et persistant, il est transféré dans les chaînes alimentaires en s'accumulant dans les andosols (C) où des polluants sont séquestrés dans les nano-porosités.

### 2.3. Conséquences de la pollution des sols

La **Figure 9** représente le cycle des polluants dans le système sol- plante, donnant une vue générale de leurs transformations avant d'atteindre des cibles telles que les eaux souterraines, les plantes, les eaux superficielles, et *in fine* l'homme. La chaîne alimentaire est contaminée par différentes voies : *via* le transfert sol- plante, puis la consommation de la plante par les animaux, suivie de la consommation

Tableau 1

On trouve deux fois plus de métaux dans les sols de jardins que dans les sols agricoles.

105 sols de jardins Moselle - Est (France) (Schwartz et coll., 1995)					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Moyenne	1,0	27	19	59	138
Maximum	0,2	4	4	1	37
Minimum	5,3	181	56	340	518
18 000 sols agricoles Allemagne (Größman et coll., 1992)					
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Moyenne	0,4	15	15	36	67

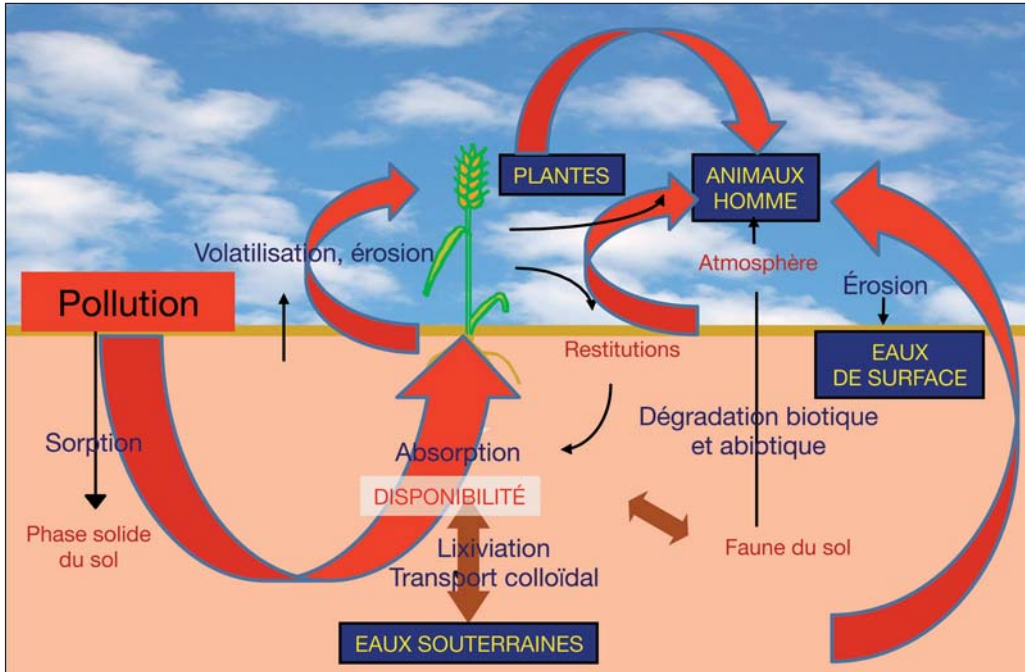


Figure 9

*Cycle des polluants dans le système sol-plante. Par différentes voies de transformation, on aboutit à une contamination de la chaîne alimentaire.*

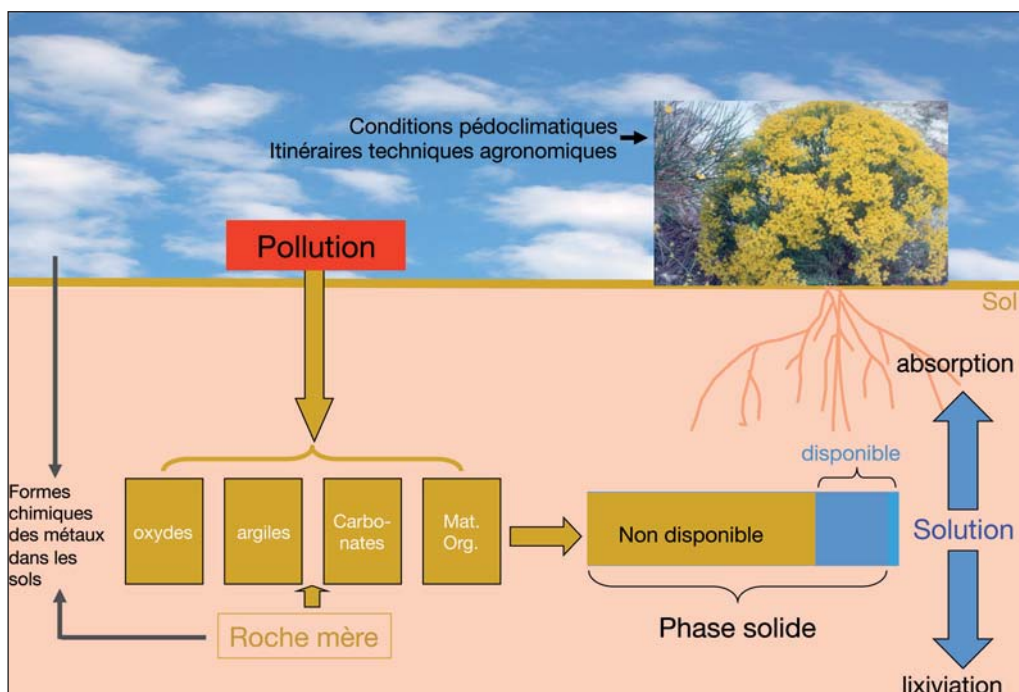
par l'homme (ou directement par l'homme). Il peut aussi y avoir la contamination directe des plantes par dépôt sur les parties aériennes et la contamination des eaux. Aussi, dès lors qu'un sol est contaminé, il représente une menace pour la sécurité alimentaire, non seulement du fait de l'absorption par les plantes mais aussi parce que les polluants peuvent suivre d'autres voies de transfert.

Un exemple de suivi du devenir d'un type de pollution tel qu'un métal lourd montre toute la complexité du cheminement des polluants (Figure 10). Prenons un métal quelconque qui se trouve dans le sol en présence d'une phase solide importante et réactive, constituée par exemple d'oxydes, d'argiles, de carbonates et de matière organique. Tous ces

composés vont interagir avec le métal et lui faire prendre des formes chimiques particulières ; cet ensemble de réactions conduit à la distribution du métal entre une fraction dite non-disponible pour la plante, qui ne pourra pas être absorbée au cours de sa croissance, et une fraction disponible (en bleu, Figure 10), dans laquelle la plante va puiser le métal durant sa croissance. La fraction bleue est la quantité qu'il faut analyser dans les sols, car si l'on sait mesurer cette disponibilité, on saura apprécier le risque de transfert sol-plante du contaminant.

Les nombreux exemples cités montrent que les polluants des sols, non dégradables (métaux) ou très faiblement dégradables (HAP, PCB...), persistent dans l'environne-





ment et peuvent être transférés vers différentes cibles, et ce, sur de grandes surfaces.

Ainsi, il est crucial de traiter ces sols pollués pour éviter les transferts vers les cibles environnementales. Les moyens à envisager doivent être technologiquement et économiquement faisables, au vu des surfaces importantes, qui peuvent parfois atteindre des dizaines de milliers d'hectares.

### 3 Principe général de remédiation des sols contaminés

Les différentes stratégies de remédiation des sols qui ont été développées suivent l'un des trois principes suivants, voire deux à la fois : **immobilisation, destruction**

ou **extraction** du polluant. Il existe deux voies générales (**Figure 11**) :

- le traitement *ex situ*, qui consiste à excaver le sol, puis à lui faire subir différents types de traitements : désorption thermique, oxydation ou dégradation biologique, etc. La terre traitée est ensuite réutilisée sur place ou transférée dans un centre de stockage ;
- le traitement *in situ* : le sol pollué reste en place et on lui applique des procédés chimiques (oxydation, réduction, lixiviation) et/ou biologiques (atténuation naturelle, phytoremédiation). Par exemple, les polluants organiques peuvent être éliminés en injectant dans le sol des oxydants puissants (procédé Oxsol développé dans le cadre

Figure 10

Devenir de métaux lourds dans les sols.

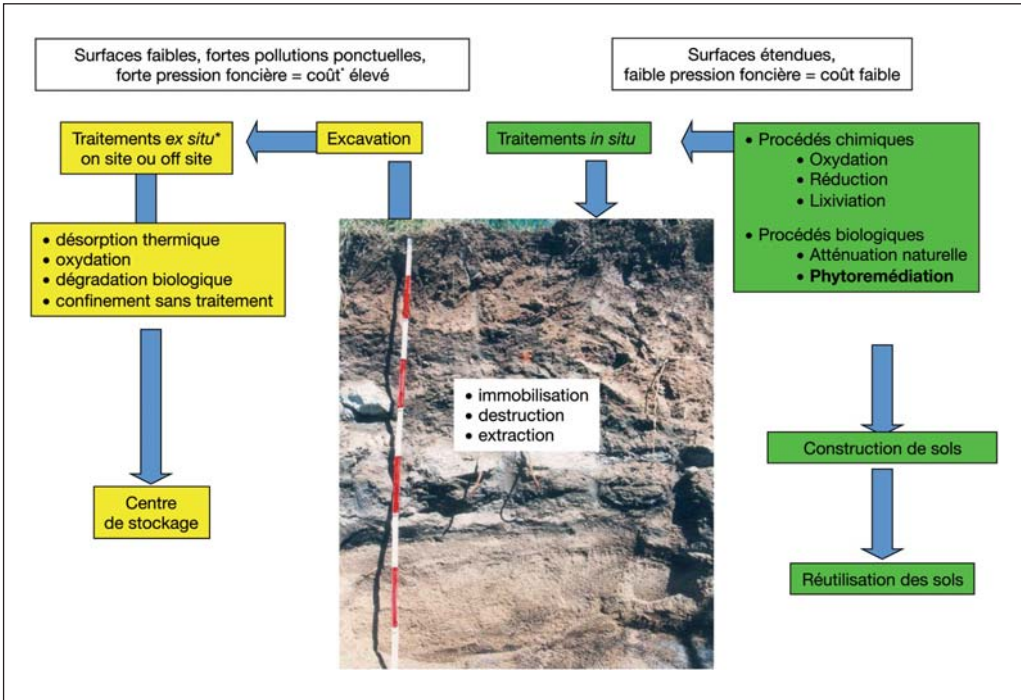


Figure 11

Les différentes stratégies de remédiation des sols pollués. \*Énergie, ressources naturelles, impacts.

d'un programme<sup>6</sup> de l'Agence nationale de la recherche, ANR). On peut aussi décider de laisser faire la nature tout en contrôlant l'évolution : c'est l'atténuation naturelle. On peut même utiliser le potentiel des plantes pour réduire le risque lié aux contaminations : c'est la phytoremédiation. Elle représente aujourd'hui l'une des voies possibles pour traiter de grandes surfaces contaminées, et faire passer la friche à une surface traitée qui peut être ensuite utilisée pour d'autres objectifs.

#### 4 La phytoremédiation

La phytoremédiation est un concept très large qui re-

couvre une gamme de technologies relativement différentes, mais toutes basées sur l'utilisation des plantes pour réduire les risques écotoxicologiques liés à la contamination des sols. On devrait parler des phyto-remédiations.

##### 4.1. Le rôle primordial de la rhizosphère

La phytoremédiation pourrait aussi s'appeler « rhizoremédiation » car le travail est principalement réalisé par les racines. Les parties aériennes de la plante jouent un rôle important, dans la mesure où elles captent l'énergie solaire et assurent les flux de polluants par la transpiration, mais c'est dans l'environnement racinaire que se

passer l'essentiel des processus, représentés sur la **Figure 12**. Le système racinaire peut développer une très grande surface (plusieurs mètres carrés) qui constitue le lieu des interactions avec le sol. Si l'on examine ce qui se passe au niveau de l'extrémité d'une racine (l'apex), on constate que beaucoup de composés organiques, appelés exsudats, y sont libérés. Ils servent de substrats aux micro-organismes présents, de sorte qu'autour de la racine on observe une activité biologique particulièrement intense.

Une racine se comporte donc comme un puits d'eau, de solutés et d'oxygène, et comme une source de dioxyde de carbone et de composés organiques, qui stimulent la

croissance et le développement des micro-organismes, lesquels vont alors se multiplier autour de la racine et constituer ce que l'on appelle la **rhizosphère**.

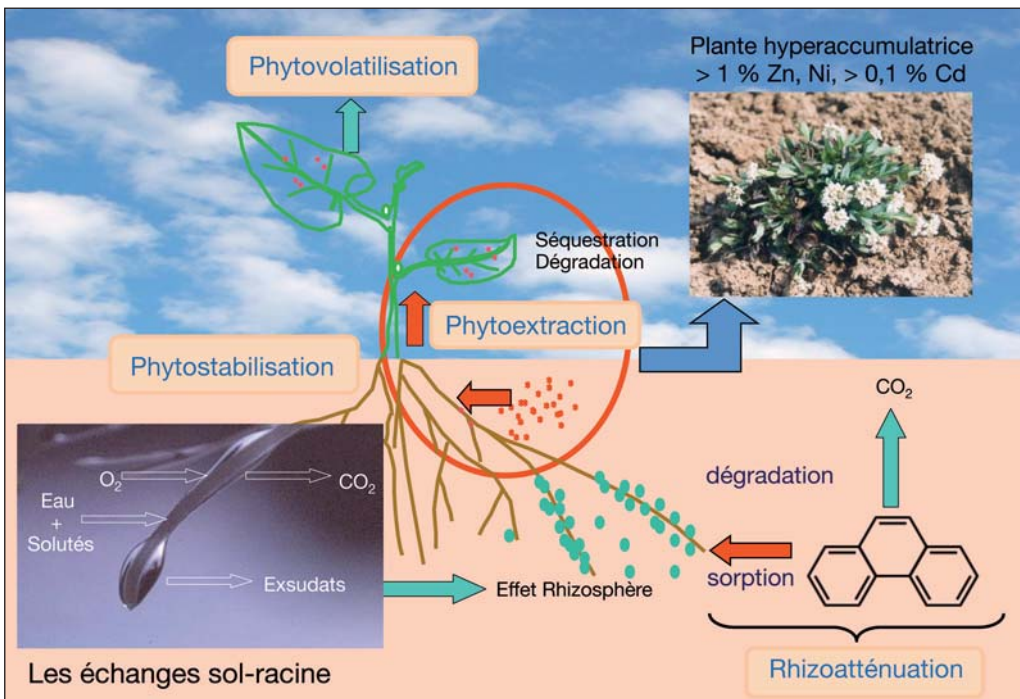
#### 4.2. Les procédés de remédiation. Vue d'ensemble

La phytoremédiation regroupe quatre modes d'action différents (**Figure 12**), dont chacun sera décrit plus en détail dans la partie suivante :

- la **phytostabilisation** : c'est le premier effet observé dès lors qu'une surface est cultivée. Elle est ainsi protégée contre des phénomènes de dégradation comme l'érosion, ce qui limite le transport de particules chargées en polluants par l'eau et le vent. Lorsqu'on implante un

**Figure 12**

*Mode d'action des plantes sur les polluants des sols, au niveau du système racinaire. La phytoremédiation est fondée sur les interactions sol-racine-polluants. L'effet rhizosphère correspond à une stimulation de la croissance microbienne.*



couvert végétal, quel qu'il soit, on stabilise le sol. Ce procédé est largement utilisé par le génie civil pour stabiliser les ouvrages, comme, par exemple, les talus routiers. Au-delà des effets mécaniques, les plantes contribuent aussi à stabiliser les polluants ;

- la **rhizoatténuation** : ce processus intervient dans la rhizosphère, résultant en premier lieu de la stimulation de l'activité biologique, qui peut contribuer à la dégradation des polluants organiques (dans la **Figure 12**, le polluant est un HAP), avec production *in fine* de dioxyde de carbone, mais aussi de produits intermédiaires ; les racines contribuent aussi à transformer les polluants organiques. Le programme ANT Multipolsite mené sur des sols de cokerie de la station expérimentale du GISFI étudie les processus de rhizoatténuation des polluants organiques de type HAP ;

- la **phytoextraction** : c'est le principe de l'aspirateur. La plante prélève les polluants par ses racines (les polluants figurent en rouge sur la **Figure 12**). Ils sont transférés dans les parties aériennes où ils sont séquestrés dans les feuilles. Pour les métaux, des plantes particulières, décrites plus loin, sont dites hyperaccumulatrices : elles sont capables d'absorber jusqu'à mille fois plus de métaux que les autres espèces végétales ;

- la **phytovolatilisation** est le prolongement de la phytoextraction, dès lors que la plante est capable de méta-

boliser les polluants. Ces derniers, comme les polluants organiques de type solvants chlorés très volatils, peuvent alors être volatilisés. Les plantes peuvent aussi transformer des éléments traces comme le sélénium, le mercure ou l'arsenic, qui prennent alors des formes chimiques volatiles.

## 5 Les procédés de remédiation

### 5.1. La phytostabilisation (**Figure 13**)

Certaines plantes comme le peuplier sont utilisées pour stabiliser les polluants. Un exemple est le développement de l'utilisation des peupliers pour les sols pollués par des métaux dans le cadre du programme ANR Phytopop<sup>7</sup>. Le peuplier prélève beaucoup d'eau par ses racines et contribue ainsi à diminuer les flux de polluants vers la profondeur du sol. De plus, les racines des plantes peuvent réduire la disponibilité des polluants par absorption ou par adsorption sur les surfaces. Cette diminution de la biodisponibilité des polluants s'accompagne d'une réduction de la contamination de la chaîne alimentaire et de celle des autres cibles environnementales. Sur des sols très contaminés par les métaux lourds, par exemple des sites miniers, l'utilisation d'espèces végétales tolérantes permet l'installation d'un couvert végétal

7. <http://www.phytopop.uhp-nancy.fr>.



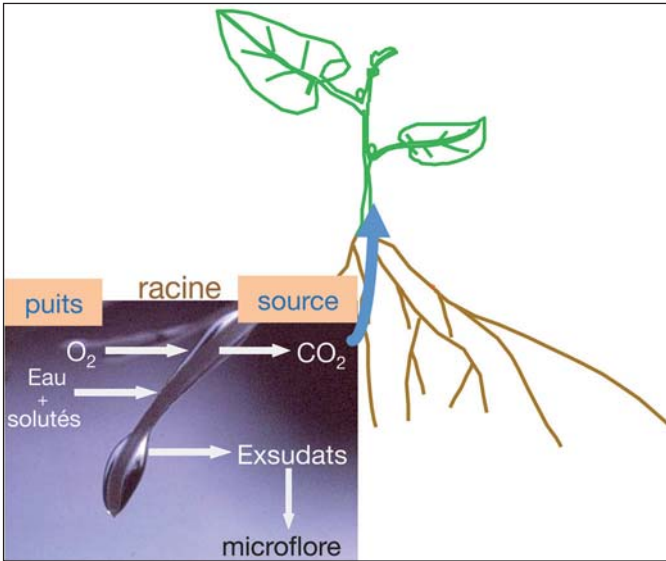


Figure 13

Processus de phytostabilisation. Au niveau de la plante, se produit la transpiration ; au niveau des racines : absorption/adsorption ; au niveau de la rhizosphère : précipitation, réduction de la biodisponibilité. On assiste à une réduction des transferts dans la chaîne alimentaire (transferts par érosion éolienne ou hydrique, par lixiviation...).

et l'initiation de nouveaux écosystèmes dans lesquels les flux de polluants sont diminués.

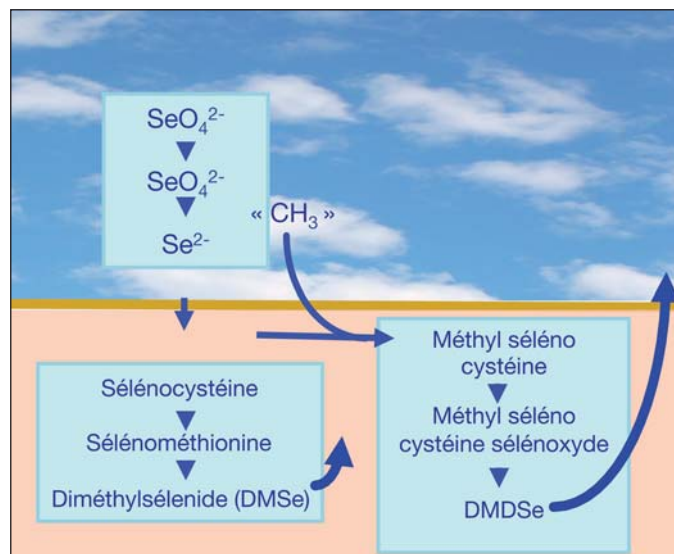
## 5.2. La phytovolatilisation (Figure 14)

Dans les années 1990, des chercheurs américains ont étudié le devenir du sélénium sur de larges zones californiennes contaminées – avec des problèmes écologiques importants –, suite à une irrigation par des eaux fortement chargées en sélénium. Ils ont montré que cet élément peut être accumulé sous une forme chimique par certaines plantes du type *Astragalus* : par une suite de réactions, ces plantes transforment le sélénium en diméthylsélényde, qui est un composé volatil qui passe alors dans l'atmosphère. Ces transformations de méthylation sont aussi réalisées naturellement dans les sols par les micro-organismes.

Globalement, la présence de plantes conduit à une élimination du sélénium du sol mais aussi à un déplacement de la pollution vers l'atmosphère. Il n'en demeure pas moins que beaucoup de recherches se développent actuellement sur cette voie intéressante, en

Figure 14

Processus de volatilisation par des plantes du type *Astragalus*. Le sélénium (Se) est transformé en diméthylsélényde (DMSe) au niveau des cellules végétales par des micro-organismes de la rhizosphère. Le DMSe est ensuite volatilisé via les feuilles vers l'atmosphère.



vue de s'attaquer à la pollution des sols par des métaux lourds comme l'arsenic ou le mercure.

### 5.3. La phytoextraction

#### 5.3.1. Les deux voies de la phytoextraction

Il existe deux voies principales pour la phytoextraction :

- la voie qui utilise des **plantes accumulatrices à forte production de biomasse**, comme par exemple *Brassica juncea* (ou moutarde indienne), dont la taille compense le faible pourcentage d'accumulation ;
- la voie qui utilise des plantes de biomasse parfois plus faible, mais qui sont capables d'hyperaccumuler les éléments en traces. Découvertes dans les années 1930, ces

plantes étaient considérées comme des curiosités botaniques jusqu'aux années 1990. Depuis, plus de quatre cents espèces ont été identifiées, capables d'extraire le nickel (*Alyssum murale*), l'arsenic (*Pteris vittata*, une fougère), le cadmium ou encore le zinc (*Arabidopsis halleri* ou arabette de Haller, *Noccaea caerulescens* ou tabouret calaminaire) (**Figure 15**). Ce sont des plantes extraordinaires, capables d'absorber des quantités d'éléments inhabituelles chez les végétaux dont les concentrations peuvent atteindre le même ordre de grandeur que les éléments majeurs comme l'azote, le phosphore et le potassium. Parfois même, on trouve davantage de nickel dans la plante que d'azote !

**Figure 15**

Les plantes hyperaccumulatrices réalisent le processus de phytoextraction. Fougères (A), arabettes de Haller (B), tabouret calaminaire (C)... ces plantes sont capables d'absorber d'impressionnantes quantités de métaux comme le nickel, l'arsenic et le cadmium.



Tableau 2

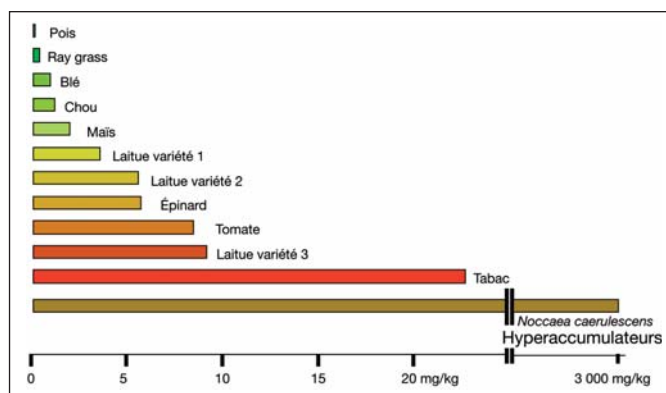
Activités hyperaccumulatrices des quatre cents espèces connues (d'après Baker, 2000).

Métal	Concentration (feuilles % matière sèche)	Nombre d'espèces	Nombre de familles
Cadmium	0,01	3	2
Cobalt	> 0,1	26	12
Cuivre	> 0,1	24	11
Nickel	> 1	> 300	35
Plomb	> 0,1	5	3
Manganèse	> 1	8	5
Zinc	> 1	18	5

### 5.3.2. Caractéristiques des plantes hyperaccumulatrices

Le **Tableau 2** donne les caractéristiques pour l'ensemble des quatre cents espèces hyperaccumulatrices actuellement connues, dont les plus nombreuses sont hyperaccumulatrices du nickel ; on les trouve en Nouvelle Calédonie, au Brésil, à Cuba ou encore en Europe.

Examinons par exemple les caractéristiques des plantes hyperaccumulatrices de cadmium. Sur la **Figure 16** sont comparées les activités accumulatrices de toute une gamme de végétaux, pour une même concentration en cadmium dans le sol, et dans les mêmes conditions de croissance. Les plantes à usage alimentaire présentent une très grande variété de réponses : les laitues et le tabac sont des accumulateurs de cadmium, mais avec le tabouret calaminaire (**Figure 15C**), on a une véritable rupture d'échelle puisque l'absorption de cad-



mium atteint 3000 mg/kg, alors que la plupart des espèces en dehors du tabac n'en retiennent que des concentrations inférieures à 10 mg/kg. Cette espèce, connue depuis 1865, est particulièrement intéressante car elle est capable d'hyperaccumuler plusieurs métaux comme, par exemple, le nickel, le zinc et le cadmium. Souvent réputée de faible taille et de croissance faible, elle offre des spécimens à biomasse importante

Figure 16

Comparaison des activités accumulatrices de plantes hyperaccumulatrices, mesurées en concentrations de cadmium dans les feuilles.



**Figure 17**

Plantes hyperaccumulatrices en nickel (exprimés en % de matière sèche).

- A) *Psychotria douareii* (Nouvelle Calédonie) : > 3 % dans les feuilles ; B) *Sebertia acuminata* ou sève bleue (Nouvelle Calédonie) : 25 % dans la sève ; C) *Berkheya codii* (Afrique du Sud) : > 1 % ; D) *Alyssum murale* (pourtour méditerranéen) : 3 %.

dans le milieu naturel. Nous avons prospecté de nombreux sites en France<sup>8</sup>, et découvert une population qui accumule plus de 3000 mg/kg de cadmium<sup>9</sup>.

Examinons maintenant les plantes hyperaccumulatrices

8. Reeves R., Schwartz C., Morel J.L., Edmonson J. (2001). Distribution and metal-accumulating behaviour of *Thlaspi caerulescens* and associated metallophytes in France, *International Journal of Phytoremediation*, **3** :145-172.

9. Schwartz C., Sirguy C., Peronny S., Reeves R.D., Bourgaud R., Morel J.L. (2006). Testing of outstanding individuals of *Thlaspi caerulescens* for cadmium phytoextraction, *International Journal of Phytoremediation*, **8** : 339-357.

en nickel<sup>10</sup>. On en trouve notamment en Nouvelle Calédonie, comme le *Psychotria douareii* (Figure 17A) ; cette espèce peut contenir plus de 3 % de nickel dans ses feuilles. On y trouve également l'espèce *Sebertia acuminata*, appelée sève bleue (Figure 17B) du fait de la couleur de sa sève, qui peut contenir 25 % de nickel. Cette plante est une curio-

10. La prospection botanique de ces plantes hyperaccumulatrices en nickel utilise notamment le diméthylglyoxime, qui forme un complexe fortement coloré avec le nickel. Avec un papier imprégné de ce complexant, il est rapide de tester si une plante contient de fortes quantités du métal.



sité de la nature, tout autant qu'une source potentielle de connaissances pour comprendre comment une plante peut contenir autant de nickel dans son latex ! On trouve par ailleurs en Afrique du Sud une autre espèce intéressante, le *Bekheya codii* (Figure 17C) : cette grande plante de 1,5 mètre peut contenir plus de 1 % en nickel. Enfin, l'*Alysum murale* (Figure 17D), qui est très abondant sur tout le pourtour méditerranéen, y compris en Corse, peut contenir au-delà de 3 % de nickel dans les parties aériennes.

### 5.3.3. Comportement des plantes hyperaccumulatrices

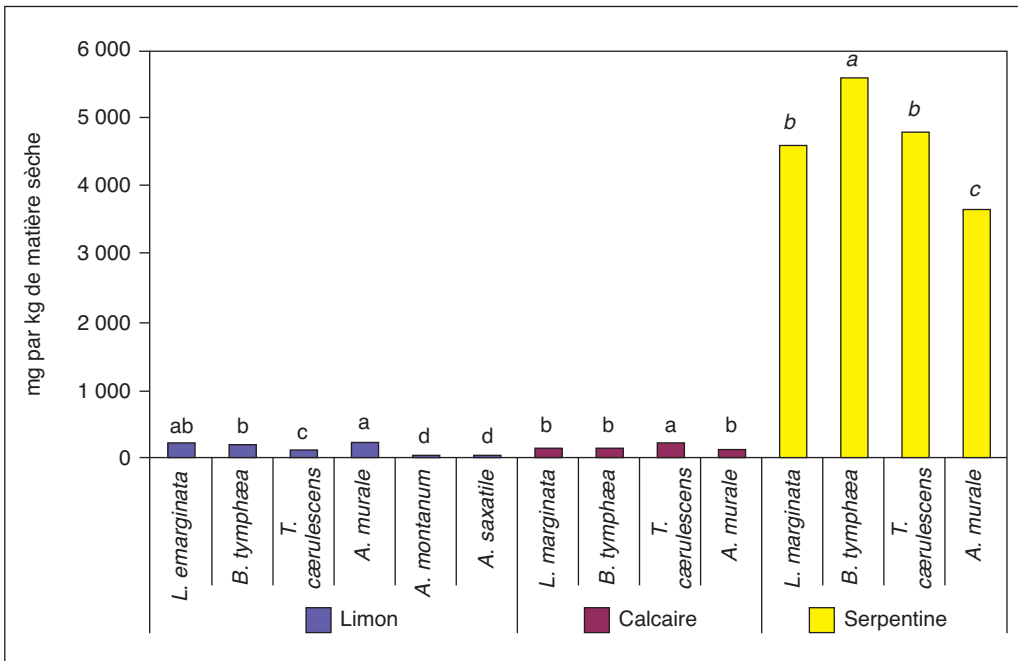
La culture de ces plantes sur des sols de natures différentes a montré que l'activité hyperaccumulatrice des plantes dépend beaucoup du sol (Figure 18). Ainsi, il existe

une relation étroite entre la capacité de la plante à prélever le métal et la quantité de métal disponible dans le sol : si le métal est peu disponible, la plante aura beaucoup de mal à l'extraire et à l'accumuler. Par exemple, l'accumulation est plus forte dans un sol de serpentine, riche en nickel total et disponible.

Nous avons réalisé une expérience dans les années 1990 avec le tabouret calaminaire, cultivé dans des dispositifs (rhizotrons) permettant d'inclure dans un sol non contaminé des taches de sol fortement contaminé par des métaux (Figure 19). La plante s'est très bien développée, et, au contact de zones contaminées, elle a montré un système racinaire très dense. Ce phénomène traduit une réaction spécifique de la plante en présence de concentrations

Figure 18

Réponses d'hyperaccumulateurs de nickel en fonction de la nature du sol (deux barres affectées de la même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de probabilité de 5 %).





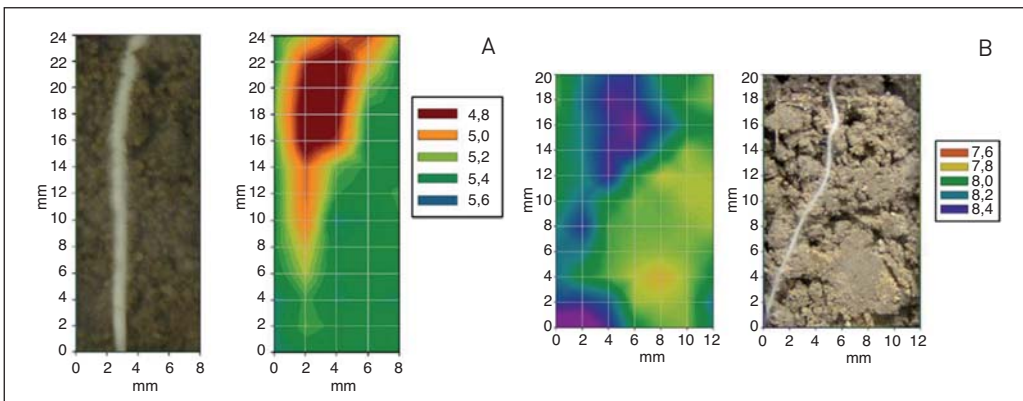
Métaux (en mg/kg)	Cadmium Cd	Plomb Pb	Zinc Zn
Fonderie de Zn	16	260	1300
Sol agricole	0,1	23	40

Figure 19

Expérience montrant le développement préférentiel des racines de *Noccaea caerulescens* dans les zones contaminées du sol. Les feuilles contiennent plus de 1% en zinc et 0,1 % en cadmium.

Figure 20

A) pH de la rhizosphère de jeunes racines de maïs dans un sol contenant 20 mg/kg de cadmium et 3300 mg/kg de zinc ; B) pH de la rhizosphère de jeunes racines de *Noccaea caerulescens* dans un sol contenant 19 mg/kg de cadmium et 1500 mg/kg de zinc.



élevées de métaux. Cette plante a un besoin interne en zinc et possède une capacité très élevée à séquestrer ce métal et à le rendre indisponible pour elle-même.

Dans tous ces phénomènes décrits dans les sols et les plantes, c'est la chimie qui opère continuellement. Examinons-la de plus près, comprenons grâce à elle ce qui se passe précisément dans les sols et les plantes, et comment on peut ainsi optimiser les procédés de traitement des sols pollués pour conduire à leur guérison.

### 5.3.4. La chimie de la phytoextraction

#### Le pH de la rhizosphère

L'interface sol-racine, ou rhizosphère, est un milieu dans lequel l'activité chimique et biologique est intense. Les réactions chimiques qui s'y déroulent sont nombreuses, complexes et encore mal connues. Par exemple, le pH du sol est modifié par la présence de racines vivantes. La Figure 20A montre sur une racine de maïs une diminution d'une unité de pH au voisinage de la racine. Ce changement dans l'acidité de la rhizosphère

contribue à modifier les réactions chimiques (réactions d'échange, d'oxydo-réduction, de complexation, de solubilisation), et, par conséquent, la solubilité des éléments et leurs transferts vers les surfaces des racines. Ces variations de pH dépendent de la plante et de son environnement physico-chimique, comme la forme de la nutrition azotée, la concentration en éléments nutritifs. Par exemple, nous avons montré des comportements différents pour l'hyperaccumulateur *Nocca caerulea* et le maïs, ce dernier entraînant une augmentation de pH au voisinage de la racine (Figure 20A).

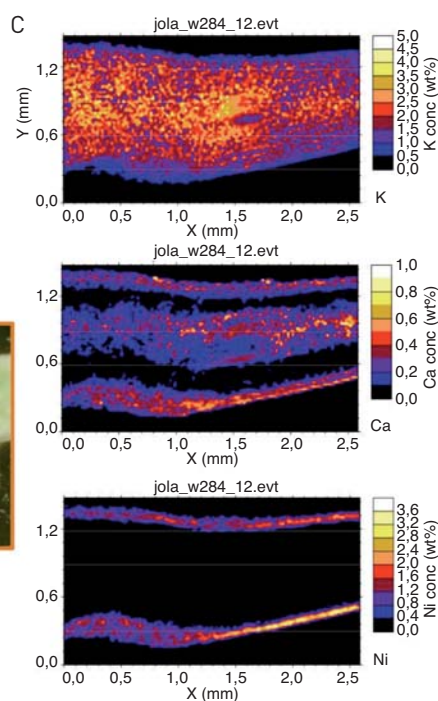
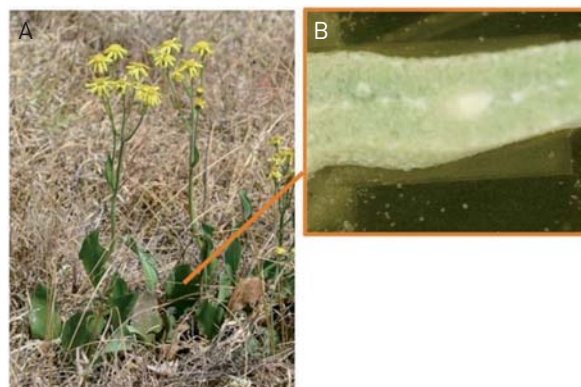
*Les métaux dans les plantes hyperaccumulatrices*

Les métaux absorbés par les plantes hyperaccumulatrices

sont soumis à des processus de transport puis de séquestration dans les parties aériennes, les feuilles en particulier. La Figure 21 montre des résultats d'analyses spectroscopiques par microPIXE d'une coupe de feuille d'un hyperaccumulateur de nickel, *Senecio coronatus* (Encart : « La spectroscopie par microPIXE »). Le nickel a tendance à se localiser dans les cellules de l'épiderme des feuilles. Chez d'autres espèces et avec d'autres métaux tels que le zinc, les cellules de l'épiderme assurent une part importante de la séquestration. D'autres études montrent par ailleurs que dans les cellules végétales, les métaux sont généralement séquestrés sous une forme complexée. Le nickel, qui a été le plus étudié,

Figure 21

A) Localisation du nickel dans l'épiderme des feuilles de *Senecio coronatus* (B), hyperaccumulateur de nickel (Afrique du Sud) ; C) analyse par MicroPIXE (les couleurs chaudes correspondent aux concentrations élevées).



## LA SPECTROSCOPIE PAR MICROPIXE

### Rappel sur la méthode PIXE\*

PIXE (*Particle Induced X-ray Emission* ou émission de rayons X induite par des particules chargées) est une technique d'analyse spectroscopique puissante et non-destructive utilisée pour mesurer la composition d'échantillons en éléments chimiques majeurs, mineurs, et même sous forme de traces. Elle repose sur le principe suivant : quand un matériau est exposé à un faisceau d'ions, ses atomes sont stimulés et émettent un rayonnement X, caractéristiques de chaque élément chimique, que l'on peut alors détecter.

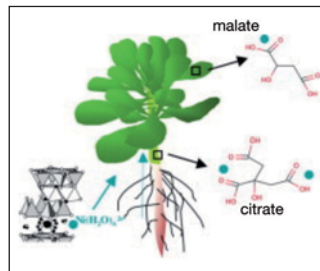
### La microPIXE

La microPIXE est une extension récente de la PIXE où sont utilisés des faisceaux très ciblés (jusqu'à 1 micron), apportant une capacité supplémentaire à l'analyse. Elle peut être utilisée pour déterminer la distribution des éléments traces pour une large gamme d'échantillons. Il est possible d'y associer la technique PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*) afin de détecter des éléments légers.

\* Voir aussi l'application de PIXE à l'étude des œuvres d'art dans : *La chimie et l'art, le génie au service de l'homme*, Chapitre de P. Walter, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2010.

Figure 22

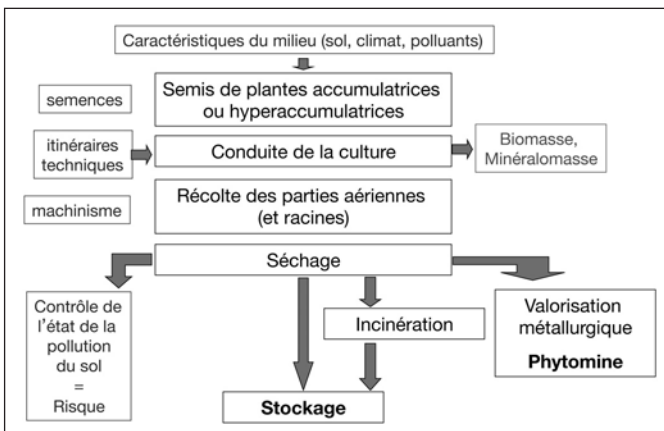
Modes de séquestration des métaux dans un hyperaccumulateur de nickel : *Leptoplax emarginata*.



forme des complexes avec le citrate, le malate ou encore l'histidine. Par exemple, nous avons montré que l'hyperaccumulateur *Leptoplax emarginata*, fréquemment rencontré dans les Balkans, la tige contient préférentiellement du citrate et les feuilles du malate (Figure 22).

Figure 23

Approche générale pour la phytoextraction des métaux par les plantes.



### 5.3.5. Le procédé de phytoextraction

La Figure 23 illustre l'approche générale pour la phytoextraction des métaux dans des sols pollués. Les plantes sont cultivées, récoltées, séchées et éliminées en centre de stockage. Afin de compenser l'énergie dépensée, il est possible d'utiliser la biomasse comme source d'énergie voire comme source de métaux pour des applications industrielles, comme nous allons le voir plus loin (paragraphe 5.4 la phytomine). Pour évaluer le potentiel de phytoextraction en conditions naturelles, nous avons fait ap-



pel à une pelouse métallicole dans le Nord-Pas-de-Calais (Figure 24). Les plantes poussent naturellement sur ce sol pollué par le zinc, le cadmium et le plomb et, parmi elles, des hyperaccumulateurs. À partir de coupes des végétaux, on a pu mesurer la concentration métallique dans la biomasse ainsi récupérée et la contribution de chaque espèce au prélèvement du zinc. L'extrapolation des résultats obtenus aboutit à une extraction de 10 kg de zinc par hectare, ce qui, en valeur absolue, n'est pas négligeable. Cependant, le rendement de

phytoextraction, calculé par rapport au zinc présent dans le sol n'est que de 0,13 %. Dans certaines situations, les expériences ont montré qu'il était envisageable d'abaisser la charge totale en métaux avec moins de dix années de culture. Mais c'est la diminution de la fraction disponible qui reste le principal atout de ce procédé. En effet, avec des plantes hyperaccumulatrices, on peut, en une seule culture sur des sols très contaminés, obtenir une réduction allant jusqu'à plus de 20 % de la fraction métallique disponible dans

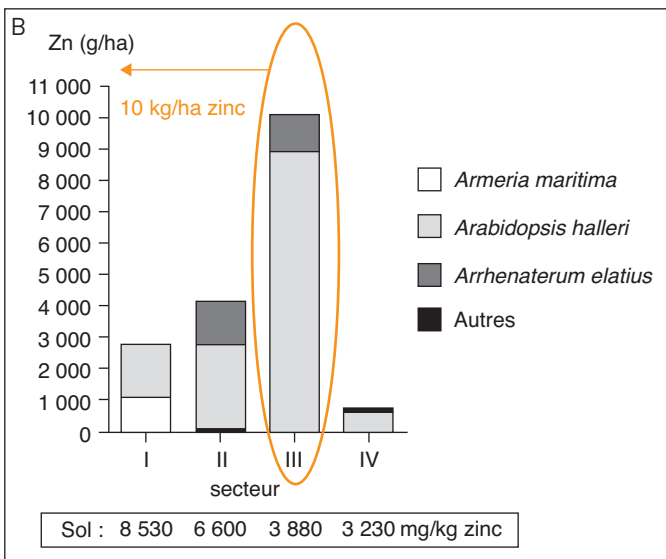


Figure 24

Quantification de la phytoextraction naturelle. A) Des étudiantes en thèse prélevant des coupes d'1 m<sup>2</sup> d'un sol sur le site d'une ancienne fonderie de zinc, afin d'étudier la quantité de zinc extrait par les plantes ; B) rendement mesuré de la phytoextraction du zinc. Au bilan, on trouve 7760 kg/ha en zinc dans le sol, soit un rendement d'extraction de 0,13 % : dans cette situation de très forte contamination, la dépollution est irréaliste !

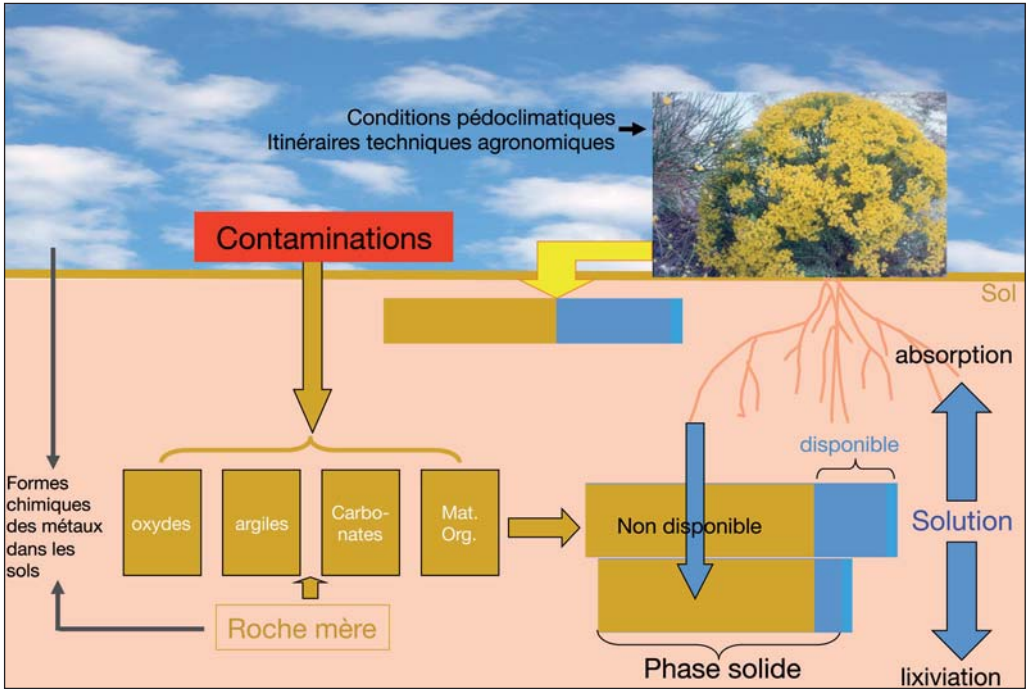


Figure 25

Phytoextraction : influence des hyperaccumulateurs sur le cycle et la biodisponibilité des métaux. Une seule culture peut réduire de plus 20 % la taille du compartiment disponible !

les sols. En agissant sur le compartiment disponible, les plantes hyperaccumulatrices contribuent ainsi à abaisser le risque environnemental et le transfert vers les cibles environnementales et la chaîne alimentaire (Figure 25).

Des expérimentations conduites en Chine sur le site pollué présenté précédemment (Figure 6) ont montré que la co-culture du maïs et d'un hyperaccumulateur de zinc et de cadmium, le *Sedum alfredii*, apportait une amélioration importante : alors qu'en l'absence de plante hyperaccumulatrice, la concentration en cadmium mesurée dans le maïs est de 0,32 mg/kg, elle descend à 0,20 mg/kg en présence d'hyperaccumulateur, ce qui réduit donc significativement le risque de contamination des populations (Figure 26).

#### 5.4. La phytomine : une fonctionnalité émergente de l'agriculture

Dans le cadre d'une collaboration internationale, nous avons développé depuis 2004 un programme de recherche (France, Albanie, Canada, États-Unis) afin de valoriser le potentiel de la phytoextraction des métaux, programme qui associe des compétences en botanique, agronomie, chimie et génie des procédés. Ce programme vise à développer une nouvelle fonctionnalité de l'agriculture : les filières agro-métallurgiques pour récupérer des métaux à forte valeur ajoutée présents dans le sol à l'état dispersé. Il s'agit de la phytomine (Encart : « Les phytomines, ou comment utiliser des plantes pour la métallurgie »). On retrouve bien entendu dans cette phytomé-tallurgie toutes les étapes de

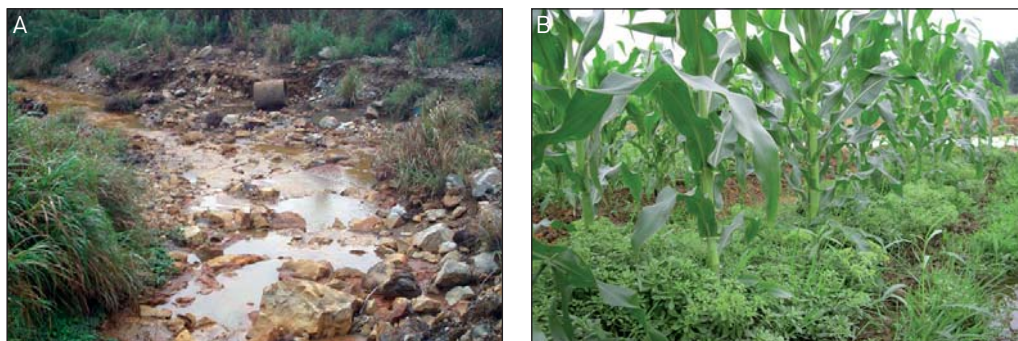


Figure 26

A) Sols contaminés par des eaux de mine de plomb, zinc et cadmium à Guandong (Chine) ; B) association de maïs et de *Sedum alfredii* (hyperaccumulateur de zinc et cadmium). On observe une réduction du transfert du cadmium.

## LA PHYTOMINE, OU COMMENT UTILISER DES PLANTES POUR LA MÉTALLURGIE

- Origine de la phytomine : Baker *et coll.* (1994)
- Premier brevet : Chaney *et coll.* (1998)
- Filière pour valoriser : zones ultramafiques peu fertiles, zones polluées par le nickel (ou autre métal), valorisation des stériles miniers, premiers essais en Europe (2004, Albanie)
- Principe de la phytomine : [Figure 27](#)

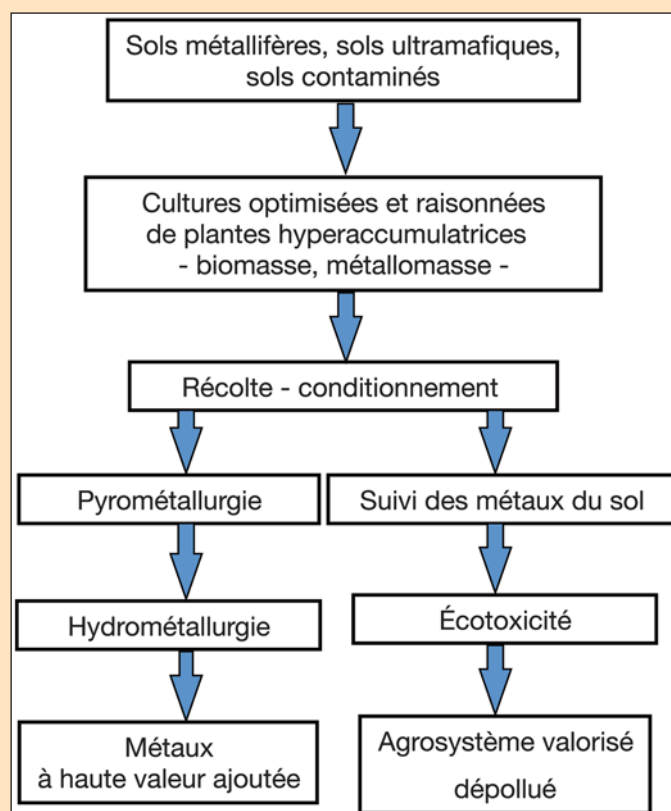


Figure 27

Principe de la phytomine.

la phytoextraction, auxquelles s'ajoutent de l'hydrométallurgie ou de la pyrométallurgie en vue d'obtenir des métaux à haute valeur ajoutée capables d'apporter un revenu aux agriculteurs. Simultanément, cela permet un suivi écotoxicologique du milieu.

Dans le programme, le métal d'intérêt est le nickel, mais des réflexions sont en cours pour étendre cette application à des métaux rares. La plante choisie est *Alyssum murale* (voir la [Figure 17D](#)), cette plante aux fleurs jaunes accumulatrice de nickel, de la famille des Brassicaceae, qui se développe particulièrement bien sur les sols de serpentine, riches en nickel et peu profonds comme dans les Balkans. Les expérimentations ont été menées en Albanie, dans une zone où la culture est localisée sur les sols alluviaux, et où les pentes des collines constituées de sols ultramafiques (qui sont des sols magmatiques très pauvres en silice) sont occupées par une

rare végétation ([Figure 28](#)). Sur ces sols peu profonds et peu fertiles, *Alyssum murale* se développe très facilement.

Les résultats obtenus sont très encourageants. Les essais réalisés en plein champ ont montré que le nickel est particulièrement abondant dans la plante à l'époque de la floraison, stade de récolte idéal pour l'extraction du nickel. Une fertilisation augmente fortement la quantité de nickel extraite ([Figure 28](#)). De même, l'utilisation d'herbicide qui élimine les plantes concurrentes augmente aussi les rendements jusqu'à obtenir 100 kg/ha de nickel ([Figure 29](#)).

Actuellement, on peut espérer un potentiel de 200 kg de nickel par hectare en optimisant tous les volets de l'extraction, ce qui devient économiquement intéressant.

Après récolte de la biomasse ([Figure 30](#)), il est possible d'appliquer soit un traitement pyrométallurgique pour récupérer directement

**Figure 28**

Sols alluviaux profonds dans des régions méditerranéennes (Balkans).  
> 2000 mg/kg de nickel ; 10 % de la surface de l'Albanie.





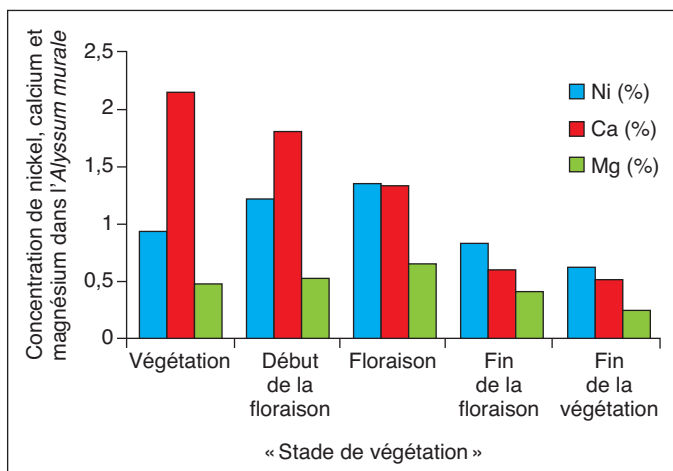


Figure 29

Résultats d'essais de phytomine en plein champ, avec *Alyssum murale*, sur des sols ultramafiques en Albanie. Fertilisation NPK (azote, phosphore, potassium), contrôle des adventices, suivi des stades phénologiques, définition de la période de récolte, mesure de la biomasse et de la concentration du nickel dans les parties aériennes. On constate qu'une fertilisation augmente fortement la quantité de nickel extraite par la plante.

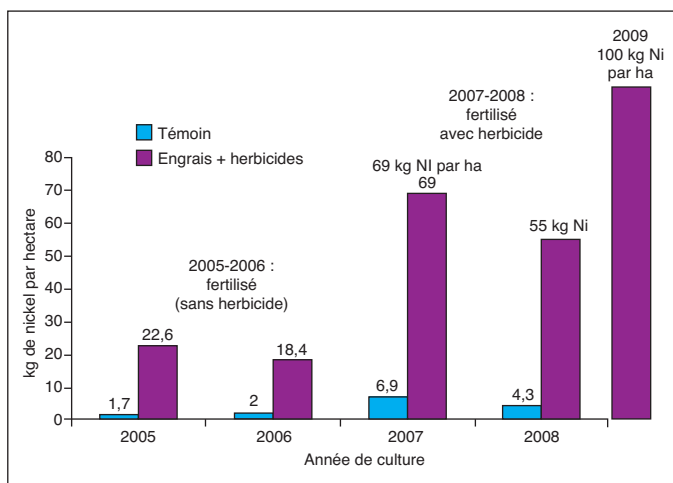


Figure 30

Rendement de phytomine  
Potentiel ? 200 kg Ni par ha ?

le nickel métal, soit un traitement hydrométallurgique (Figure 31) qui permet d'élaborer des composés du nickel à plus forte valeur ajoutée que le nickel métal. Nous avons

déposé un Brevet qui permet de produire un sel double de nickel et d'ammonium via cette chaîne de procédés. Les expérimentations sont maintenant au stade pilote.

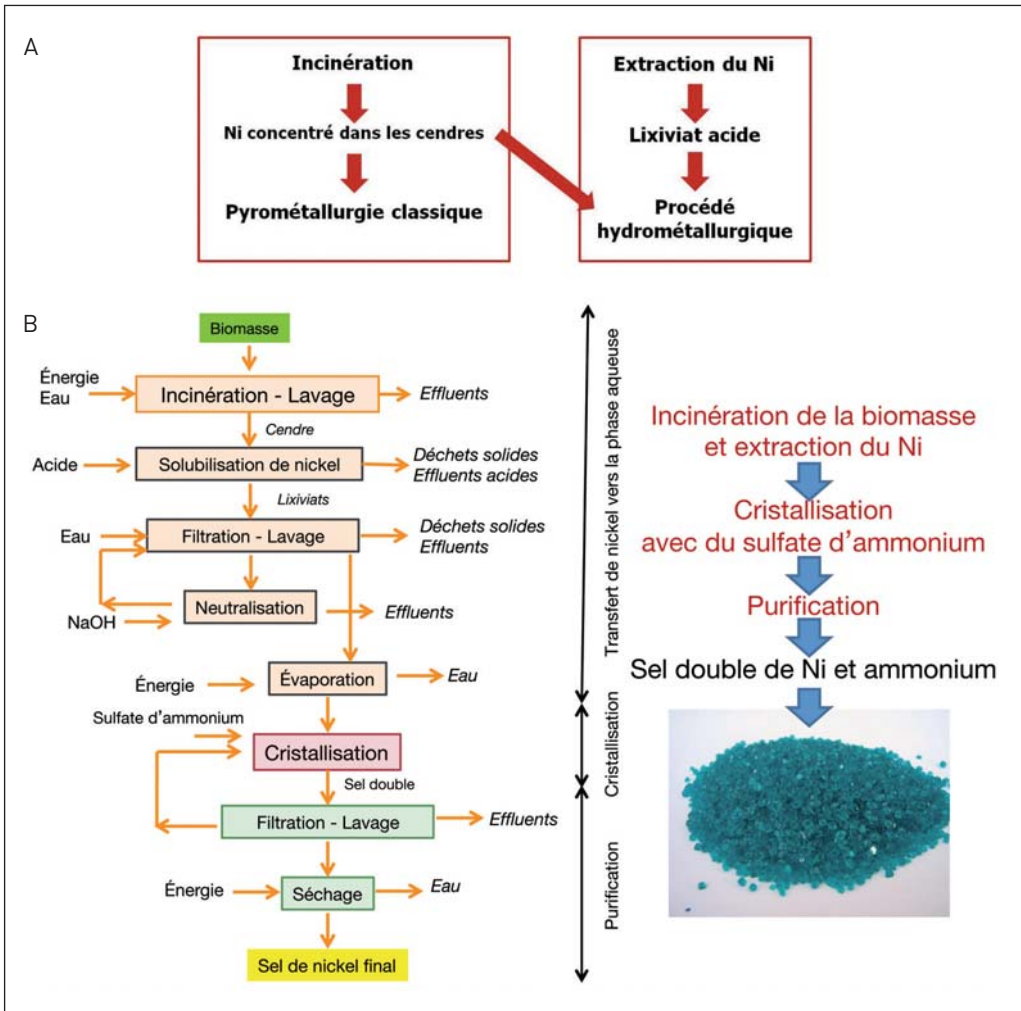


Figure 31

A) Traitement de la biomasse (Barbaroux, 2010) ; B) Synthèse d'un sel double de nickel (Mercier, Smonnot, Barbaroux et coll., Brevet 2011).

## La phytoremédiation : des perspectives pour un développement durable

La phytoremédiation recouvre une large gamme de procédés agro-écologiques. Générée par l'énergie solaire et sans altération de la fertilité du sol, elle répond aux critères du développe-

ment durable. Elle peut donc s'appliquer à de très grandes surfaces et à des contaminations superficielles, et c'est une approche efficace pour abaisser les risques liés aux sols contaminés. Elle permet d'élaborer un tampon entre les zones polluées et la biosphère.

La phytoremédiation comporte néanmoins des limites, qui sont d'abord agronomiques : il faut sélectionner les meilleures plantes, disposer de semences et appliquer des itinéraires techniques appropriés. De plus, l'application de ces procédés à la dépollution des friches industrielles et des sols urbains contaminés implique une acceptation au plan technologique par les entreprises et les donneurs d'ordres, qui opposent souvent le temps nécessaire pour privilégier d'autres techniques de traitement.

Au-delà de la dépollution, les procédés de phytoremédiation doivent permettre désormais la valorisation des milieux pollués ou naturellement très chargés en métaux. Ainsi, dans le cas de la phytoextraction, le procédé est maintenant intégré dans des filières à intérêt socio-économique telles que la production alimentaire – comme nous l'avons vu dans la co-culture de maïs et de plantes hyperaccumulatrices en Chine –, ou encore dans les cas où la production de biomasse comporte un intérêt industriel comme dans la phytomine, où l'on peut coupler la phytostabilisation des sols à la phytoextraction pour récupérer des métaux à haute valeur ajoutée. Cette métallurgie verte encore expérimentale reste pour le moment limitée aux métaux pour lesquels il existe des plantes hyperaccumulatrices, comme le cadmium, le nickel, l'arsenic et le zinc.

Les perspectives de développement de la phytoextraction sont, d'une part, d'augmenter la gamme d'éléments pouvant faire l'objet de la phytomine en s'appuyant sur les plantes

accumulatrices à forte production de biomasse et, d'autre part, d'augmenter la biodisponibilité des métaux par un contrôle des processus rhizosphériques et l'addition de composés appropriés, comme des agents complexants dans les sols. Dans le cas du nickel, nos travaux ont démontré que la phytomine constitue une filière offrant un rendement économique analogue à celui des cultures de céréales. Il y a là une perspective très encourageante pour les agriculteurs et pour le développement de procédés d'extraction minière innovants et répondant aux critères de développement durable.

# Crédits photographiques

Fig. 2 : source : FAO, 1998.

Fig. 3 : source : Agence Européenne de l'Environnement.

Fig. 5 : laboratoire Sols et Environnement de l'Université de Lorraine et de l'INRA : A) photo : J.-L. Morel ; B) photo : C. Schwartz.

Figs. 6, 8B, 8C, 14, 17A, 17D et 26 : photos : J.-L. Morel.

Fig. 14 : d'après Zayed et Terry, 1992.

Fig. 17B : IRD, Jérôme Munzinger.

Fig. 17C : photo : C. Schwartz.

Fig. 18 : d'après Chardot *et coll.*, 2005.

Fig. 19 : source : Schwartz C., Morel J.-L., Saumier S., Whiting S.N., Baker A.J.M. (1999). Root development of the Zn-hyperaccumulator plant *Thlaspi caerulescens* as affected by metal origin, content and localization in soil, *Plant and Soil*, **208** : 103-115.

Fig. 20 : source : Blossfeld S., Perriguet J., Sterckeman T., Morel J.-L., Lösck R., (2010). Rhizosphere pH dynamics in trace-metal-contaminated soils, monitored with planar pH optodes, *Plant & Soil*, **330** : 173-184.

Fig. 21 : photos : G. Echevarria.

Fig. 22 : source : Montargès-Pelletier E., Echevarria G., Michot L., Bauer A., Morel J.-L. (2008). Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study, *Phytochemistry*, **69** : 1695-709.

Fig. 28 : photo : G. Echevarria.

Fig. 29 : d'après Bani *et coll.*, 2007.

Fig. 30 : A) Barbaroux, 2010 ; B) Mercier, Smonnot, Barbaroux *et coll.*, Brevet 2011.