

Mobilité et biodisponibilité du cuivre et du cobalt dans les écosystèmes métallifères de l'arc cuprifère du Katanga



Donato KAYA MUYUMBA

COMMUNAUTE FRANCAISE DE BELGIQUE
UNIVERSITE DE LIEGE – GEMBLoux AGRO BIO-TECH

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ DU CUIVRE ET DU
COBALT DANS LES ÉCOSYSTÈMES MÉTALLIFÈRES DE
L'ARC CUPRIFÈRE DU KATANGA

Donato KAYA MUYUMBA

Dissertation originale présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en
sciences agronomiques et ingénierie biologique

Promoteurs : Gilles COLINET & Michel NGONGO LUHEMBWE

Année civile : 2019

Copyright. Aux termes de la loi belge du 30 juin 1994, sur le droit d'auteur et les droits voisins, seul l'auteur a le droit de reproduire partiellement ou complètement cet ouvrage de quelque façon et forme que ce soit ou d'en autoriser la reproduction partielle ou complète de quelque manière et sous quelque forme que ce soit. Toute photocopie ou reproduction sous autre forme est donc faite en violation de la dite loi et des modifications ultérieures.

Résumé :

En Afrique centro-australe, des roches métallifères riches en éléments en traces tels que le cuivre, le cobalt, le nickel, le plomb ou le zinc affleurent, notamment dans l'Arc-cuprifère du Katanga en République Démocratique du Congo (RDC). Largement étudiées pour la biodiversité qu'elles portent depuis plus de 50 ans, les collines cuprifères de l'Arc katangais posent encore questions, notamment dans les perspectives appliquées de conservation et restauration des écosystèmes naturels ainsi que de transférabilité à la remédiation des sites dégradés.

Parmi les questions non élucidées, celles relatives aux propriétés du sol qui conditionnent la structuration des unités paysagères dans les collines, la généralité des modèles de fonctionnement écosystémique, la variabilité des propriétés édaphiques dans les unités de végétation et en particulier leurs profils de distribution verticale, et enfin la disponibilité environnementale du cuivre (Cu) et du cobalt (Co) dans ces systèmes, ont été abordés au cours de nos recherches.

Une étude pédopaysagère et édaphique, combinant relevés de terrain, caractérisations de laboratoire et expérimentations en conditions contrôlées a ainsi été menée afin de progresser dans la connaissance des facteurs de mobilité/biodisponibilité de Cu et Co dans les écosystèmes métallifères.

Premièrement, l'approche pédopaysagère, basée sur l'étude de 41 fosses sur cinq collines du complexe Tenke-Fungurume, a permis de caractériser la distribution verticale des propriétés des sols dans les principales unités du paysage. Cette étude a montré l'importance du matériau parental comme facteur déterministe des relations sol-végétation en conditionnant à la fois la distribution des propriétés édaphiques verticalement et latéralement (topographie). L'étude des profils des collines a montré que les teneurs en Cu et Co mesurées en profondeur étaient largement plus élevées que dans les zones non métallifères et qu'elles constituaient donc des contraintes chimiques au développement de la végétation au même titre que les teneurs mesurées en surface.

Deuxièmement, l'approche édaphique menée par une caractérisation des sols de quadrats de végétation et de transects directement ciblés à l'interface des principales unités de végétation avait pour objectif d'investiguer les échelles de variation (décamétrique et entre les collines) des relations sol-végétation. Les résultats confirment l'importance des teneurs solubles et/ou disponibles en métaux ainsi que le rôle possible d'autres facteurs (topographiques, physiques...) sur le déterminisme paysager. La lithologie semble être un facteur important en matière de relations édaphiques. Les différences entre sites sont significatives mais la variabilité des propriétés du sol au sein même des unités de végétation apparaît significative également et pas seulement due aux processus d'érosion et de transports de surface.

Ensuite, deux expériences en conditions contrôlées ont été menées, en vue pour l'une de caractériser la phytodisponibilité du Cu et du Co par une culture en pots et pour l'autre d'évaluer la mobilité de ces éléments dans les eaux de percolation par l'emploi de mini-lysimètres. Concernant la première expérience, la réponse de plants d'*Anisopappus davyi* à différents sols contaminés des collines a montré que la

phytodisponibilité en Cu et en Co est mieux exprimée par la partie racinaire que par la partie aérienne de la plante et plus particulièrement sur les sols des pelouses. Le sol non contaminé a présenté les biomasses les plus élevées. Au niveau des extractants testés en vue de prédire la phytodisponibilité du Cu et du Co, l'acétate d'ammonium avec ajout d'EDTA à pH 4,65 s'est avéré être le meilleur prédicteur. Cependant, la mortalité constatée pour certains plants d'*A. davyi* n'a pu être corrélée au Cu ou au Co car tous deux sont présents en fortes concentrations dans les sols et leurs effets sont confondus.

La deuxième expérience menée en mini-lysimètres et en parallèle avec des tests de sorption en laboratoire a montré que le Cu et le Co étaient potentiellement mobiles verticalement ou latéralement dans les écosystèmes, à travers leur migration au sein de la solution du sol. La composition chimique des roches porteuses des métaux est le facteur principal de la libération de ceux-ci dans la solution du sol mais les propriétés physico-chimiques du sol conditionnent leur devenir, notamment à travers les processus de sorption. Le Cu s'est montré plus affecté par ces conditions que le Co. Le pH et le contenu en matières organiques sont les facteurs-clés de ces processus.

Finalement, d'un point de vue pratique, les teneurs extractibles par des sels neutres faiblement concentrés, comme le CaCl_2 0,01N, et le fractionnement par la modélisation géochimique semblent être les outils les plus adaptés à la prédiction de la mobilité environnementale du Cu et du Co.

Mots clés : Cuivre, Cobalt, mobilité/biodisponibilité, migration, unités de végétation, distribution spatiale.

Abstract :

Numerous metalliferous rocks outcrop in Southern-Central Africa. The Katanga province in RDCongo is rich in ore resources, among which copper, cobalt, nickel, lead or zinc. The copper hills have been studied for biodiversity issues for 50 years. However, questions are still remaining regarding the nature and feasibility of practices for ecosystem conservation, restoration, or reconstruction in other contaminated sites.

Among questions we choose to investigate : which soil properties drive the organisation of landscape units in the copper hills ? Are the models of soil-vegetation functioning universal or site-specific ? What is the variability of edaphic properties within the vegetation units ? What are the vertical distribution of soil properties ? What is the environmental availability of copper (Cu) and cobalt (Co) in these ecosystems ?

A study was conducted about soil-landscape, organisation and edaphic properties in order to improve knowledge in the factors that determine mobility of Cu and Co in metalliferous ecosystems. It included field observations, laboratory determinations and experiments in controlled conditions.

First, in the landscape approach, 41 soil profiles were studied in five hills of the Tenke-Fungurume complex in order to characterize the vertical distribution of soil properties in the main landscape units. Our results showed the importance of soil parent material as deterministic factor of soil-vegetation relationships as it drives vertically and laterally the distribution of edaphic properties. The Cu and Co content of subsoil were largely higher in metalliferous hills compared to normal soils. This shows that there is a strong potential chemical stress in metalliferous soils, not only at the surface but also in subsoil horizons.

In a second time, the edaphic approach investigated the scales of variation (decametric and between sites) of the soil-vegetation relationships. Results confirm (i) the importance of soluble and bioavailable contents in metals and also (ii) the possible effect of other factors such as topography or soil physical properties on the landscape organisation. The lithology seemed as crucial driver of edaphic relationships. Differences between sites were significant but the variability of soil properties within one landscape unit of one given site was significant too. There are other processes than erosion and surface transport of soil particles to explain the distribution of soil preproperties.

Then, experiments were conducted in controlled conditions to evaluate the phyto-availability and potential mobility of Cu and Co. In the pot experiment, we followed the evolution of plants of *Anisopappus davyi* growing on various contaminated soils. Results showed that the effects of metals on plant content were best correlated to roots compared to aerial part. The plant biomass was higher on the non contaminated site and the soil Cu and Co extraction by acetate+EDTA was better correlated to plant content than the other tested parameters. However, high mortality of *A. davyi* was found on various soils, and plant content could therefore not be

correlated to soil properties. We can not evaluate which of the two elements is the most limiting as their effects are confounded.

The second experiment was conducted with small lysimeters and chemical batch sorption tests. They showed that Cu and Co were potentially mobile in the soil and susceptible to migrate vertically and laterally in soils of the hills. The chemical composition of the rocks is the main factor of the release of Cu and Co in the soil solution but the soil physico-chemical properties drive the fate of these elements through sorption processes. The Cu was apparently more affected by soil conditions than Co. Among soil properties, the pH and content in organic matter are the most important.

Finally, from an applied perspective, the Cu and Co content as extracted by neutral salts at low concentration, such as CaCl_2 0.01N, and geochemical modeling of soil fractions seem to be appropriate for the prediction of environmental mobility of these two elements..

Keywords : Copper, Cobalt, mobility/bioavailability, migration, vegetation units, spatial distribution.

Remerciements :

Au terme de ces travaux de recherche, nous nous sentons redevable aux nombreux contributeurs physiques et moraux qui ont permis leur réalisation. Ces travaux sont le produit d'une collaboration inter-universitaire ; d'abord entre l'UNILU, l'ULB et GxABT, puis entre l'UNILU et l'ULiège. Sa réalisation a principalement eu lieu dans la concession minière de TFM, à la faculté des sciences agronomiques de l'UNILU et au Laboratoire de Science du Sol de l'ULiège Gembloux Agro-Bio-Tech. Certaines analyses de sols ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyse Agricole de la Station provinciale de Liège à Tinlot (Belgique).

Le gouvernement belge à travers la Coopération Technique Belge (CTB) a été le principal bailleur de fonds qui a permis la réalisation de ces travaux ; qu'il trouve en ces mots l'expression de notre profonde gratitude.

Nous adressons particulièrement nos remerciements aux Professeur Gilles Colinet et Michel Ngongo Luhembwe pour avoir co-dirigé ces travaux.

Merci au professeur Laurent Bock pour nous avoir accepté dans l'Unité de Science du sol.

Je remercie toute l'équipe technique du Laboratoire d'accueil en Belgique au sein de l'ULiège Gembloux-Agro-Bio-Tech, pour leur accompagnement et collaboration soutenue durant toute la phase des analyses ; nous citerons parmi eux : Béatrice Lagrange, Françoise Toussaint et Raphaël Tarantino.

Je remercie également le professeur Grégory Mahy pour ses recommandations à l'entreprise Tenke-Fungurume qui nous a permis de collecter le gros de nos échantillons de sol et végétaux et à travers lui toute l'équipe d'Ecologie du paysage, parmi lesquels Julie Lebrun, Maxime Seleck, Sylvain Boisson, Edouard Ilunga Wa Ilunga et Wilfried Masengo.

Je remercie tous ceux qui ont contribué à la rédaction de nos publications, notamment Amandine Liénard, Olivier Pourret et Michel-Pierre Faucon.

Je dédie ce travail à mon défunt père Lumbu Lwa Si-Muhiya Ernest qui était pour moi l'une des personnes les plus importantes de mon existence et à ma mère Mulega Apendaki Marie Gorette.

Table des matières

1. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1.1. Contexte de la recherche.....	1
1.2. Objectifs	3
1.3. Structure de la thèse.....	3
1.4. Références	4
2. CONCEPTS CLÉS EN MATIÈRE DE MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES.....	7
2.1. Introduction	7
2.2. Définitions et concepts liés au devenir des ETM	7
2.3. Facteurs de migration des ETM dans les sols	9
2.3.1. Propriétés des sols influençant le devenir des ETM.....	10
2.3.2. Localisation des ETM dans les sols et fractionnement.....	12
2.3.3. Sorption des éléments traces métalliques	14
2.3.4. Modélisation géochimique	17
2.4. Références	20
3. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES SOLS DES ÉCOSYSTÈMES MÉTALLIFÈRES DU COMPLEXE TENKE-FUNGURUME.....	25
3.1. Introduction	25
3.2. Caractérisation des systèmes sols-plantes dans les collines de l'arc cuprifère du Katanga	28
3.2.1. Introduction	28
3.2.2. Contexte biophysique du Katanga méridional et mobilité des éléments traces	30
3.2.3. Le fond géochimique, source d'éléments traces métalliques dans les sols des collines	38
3.2.4. Teneurs en Cu et en Co dans les sols des collines et biodisponibilité ..	42
3.2.5. Conclusions et perspectives.....	45
3.3. Conclusion de chapitre.....	47
3.4. Références	48

4.	QUESTIONS DE RECHERCHE ET MÉTHODOLOGIE	53
4.1.	Questions de recherche.....	53
4.2.	Méthodologie générale.....	54
4.3.	Sites d'étude	56
4.4.	Caractérisation pédopaysagère et différenciation verticale (Chapitre 5)	57
4.4.1.	Organisation toposéquentielle des formations végétales	57
4.4.2.	Détermination des unités de sols	59
4.4.3.	Description des sols sur le terrain	59
4.4.4.	Distribution verticale et fond géochimique	60
4.5.	Approche édaphique (Chapitre 6).....	60
4.5.1.	Caractérisation des sols de quadrats	60
4.5.2	Transects locaux	62
4.6.	Approche expérimentale : suivi de la mobilité du Cu dans des	
dispositifs en pots ou en colonnes (Chapitres 7 et 8).....		62
4.6.1.	Phytodisponibilité du Cu et du Co.....	62
4.6.2.	Altération de roches riches en Cu.....	64
4.7.	Références.....	66
5.	EVALUATION PÉDOPAYSAGÈRE DES COLLINES	
	MÉTALLIFÈRES DU COMPLEXE TENKE-FUNGURUME	69
5.1.	Introduction	69
5.2.	Matériels et méthodes.....	70
5.2.1.	Sites d'étude et échantillonnage des sols	70
5.2.2.	Analyse de sols	71
5.2.3.	Traitements statistiques	72
5.3.	Résultats et discussions	72
5.3.1.	Propriétés morphologiques et types de sols	72
5.3.2.	Relations entre unités de paysage et types de sols.....	76
5.3.3.	Propriétés physico-chimiques des sols	76
5.3.4.	Relations entre les propriétés des horizons.....	85
5.3.5.	Distribution verticale des teneurs en Cu et Co	87
5.3.6.	Niveaux pertinents de regroupement des horizons en unités de paysage	
	89	

5.4. Conclusion.....	90
5.5. Références	91
6. FACTORS OF VARIATION OF SOIL CHEMICAL PROPERTIES IN METALLIFEROUS ECOSYSTEMS OF TENKE-FUNGURUME, KATANGA	93
6.1. Introduction	93
6.2. Materials and methods.....	94
6.2.1. Study area.....	94
6.2.2. Soil sampling.....	95
6.2.3. Soil analysis.....	97
6.2.4. Statistics	98
6.3. Results	99
6.3.1. Soil properties under main vegetation units of the studied hills.....	99
6.3.2. Short-distance transitions between vegetation units.....	103
6.4. Discussions	112
6.4.1. Variability of soil properties in metalliferous ecosystems	112
6.4.2. Metric variations of soil chemical characteristics in transects	114
6.5. Conclusion.....	115
6.6. References	116
7. EVALUATION EXPÉRIMENTALE DE LA PHYTODISPONIBILITÉ DU CUIVRE ET DU COBALT DANS LES SOLS DES ÉCOSYSTÈMES MÉTALLIFÈRES DE L'ARC CUPRIFÈRE DU KATANGA.....	121
7.1. Introduction	121
7.2. Matériels et méthodes.....	122
7.2.1. Site d'étude.....	122
7.2.2. Expérimentation en pots	123
7.2.3. Analyses	123
7.3. Résultats	125
7.3.1. Caractéristiques des sols.....	125
7.3.2. Concentrations en éléments métalliques dans les sols.....	125
7.3.3. Réponses biologiques	131
7.4. Discussions	132

7.4.1. Caractéristiques des sols étudiés et différenciation des unités de végétation	132
7.4.2. Caractéristiques biologiques.....	136
7.4.3. Prédiction de la biodisponibilité du cuivre dans les sols et la plante..	141
7.5. Conclusion	141
7.6. Références	142
8. EVALUATION EXPÉRIMENTALE DE LA MOBILITÉ DU CU ET DU CO	147
8.1. Introduction	147
8.2. Materials and methods.....	148
8.2.1. Study area	148
8.2.2. Experimental set-up.....	150
8.2.3. Analytical procedure.....	151
8.3. Results.....	152
8.3.1. Soil characteristics	152
8.3.2. Rock characteristics	153
8.3.3. Composition of lysimeter percolating solution.....	157
8.3.4. Rocks' effect on soil physicochemical properties	157
8.3.5. Sorption of Cu and Co by A and B soils horizons from Miombo woodlands.....	159
8.3.6. Influence of pH and OM on soluble Cu in soil contaminated by CuSO ₄ and CuCO ₃	159
8.4. Discussion	161
8.4.1. Mineralogy controls the supply of elements.....	161
8.4.2. pH controls the solubility	162
8.4.3. Organic matter controls the mobility of metals	164
8.4.4. CaCl ₂ -extractable Cu and Co is a good assessment of mobility	165
8.5. Conclusion.....	166
8.6. References	167
9. DISCUSSIONS FINALES	173
9.1. Positionnement des recherches.....	173
9.2. Déterminisme édaphique de la distribution des formations végétales ?	175
9.2.1. Pelouses	175

9.2.2. Savanes steppiques	177
9.3. •Processus en oeuvre dans la mobilité environnementale du cuivre et du cobalt.....	178
9.4. Variabilité des relations sols-plantes entre sites et au sein de ceux-ci ? .	180
9.5. Quelle est l'importance de la variabilité verticale pour la restauration des écosystèmes ?.....	181
9.5.1. Caractéristiques des principaux types de sols	181
9.5.2 Restauration de milieux adaptés aux unités de végétation	183
9.6. Références	185

Liste des figures

Figure 2.1 : Représentation schématique de la phytodisponibilité des éléments traces dans les sols	8
Figure 2.2 : Représentation des interactions sol-plante dans la rhizosphère	10
Figure 2.3: Formes et localisation des ETMs dans les sols.	14
Figure 2.4 : Schéma des mécanismes d'interaction entre éléments et surfaces solides des minéraux	15
Figure 2.5 : Schéma des mécanismes d'adsorption des cations	15
Figure 2.6 : Adsorption spécifique du Cu et du Co par les minéraux argileux du sol	16
Figure 2.7 : Classification des isothermes de sorption selon leur forme	17
Figure 2.8 : Exemple de prédiction du fractionnement des métaux par modélisation avec WHAM6.0	19
Figure 2.9 : Processus inclus dans la modélisation WHAM	19
Figure 3.1: Schéma géologique de l'arc cuprifère du Sud-Katanga.	25
Figure 3 2: Vue sur une colline du complexe Tenke-Fungurume.	26
Figure 3.3 : Schéma de zonation des unités de végétation autour d'un affleurement cuprifère au Katanga	27
Figure 3.4 : Extrait de la carte du Katanga méridional	29
Figure 3.5: Schéma simplifié de la stratigraphie du protérozoïque katangais et de la série des Mines	33
Figure 3.6: Schéma géologique de la région de Tenke-Fungurume	34
Figure 3.7 : Modèle de formation des minéralisations dans les collines de Tenke-Fungurume	35
Figure 3.8 : Roches représentatives du sous-groupe des Mines à Fungurume selon la nomenclature de François (2006).	39
Figure 4.1 : Localisation des collines étudiées sur images google map	56
Figure 4.2 : Plan d'échantillonnage des quadrats sur les collines étudiées à Fungurume (F) et Shadiranzono (SHC et SHW).	61
Figure 4.3 : Mise en germination des graines d' <i>Anisopappus davyi</i> .	63
Figure 4.4 : photographie des roches utilisées pour l'expérimentation en lysimètres : de gauche à droite RSC non minéralisée, RSC minéralisée, D-Strat, RSF, SDB.	64
Figure 4.5 : Mise en place de l'expérimentation sur le terrain.	66
Figure 5.1 : Exemples de profils à Fungurume (Leptosol et Umbrisol).	74
Figure 5.2 : Exemples de profils à Fungurume (Cambisol et Regosol).	75
Figure 5.3 : Représentation des variables mesurées dans le premier plan factoriel de l'ACP.	86
Figure 5.4 : Courbes enveloppes et profils de teneurs totales en Cu (en mg/kg) en fonction des sols, des roches et les Unités de végétation.	88

Figure 5.5 : Arbre de régression de la teneur en cuivre total en fonction des caractéristiques descriptives relatives aux types d'horizon, de sol, de lithologie et d'unités de végétation. Extrait lié aux pelouses.	89
Figure 6.1 : View over four of the five mini-transects carried out to evaluate the short scale changes in soil characteristics observed in adjacent vegetation units.	97
Figure 6.2 : Variation of soil properties between sites and vegetation units (mean value and standard error): Total Organic Carbon, pHKCl, available Cu and Co.	101
Figure 6.3 : Principal component analysis (PCA) of the soil chemical characteristics (transformed data). Unrotated factors.	104
Figure 6.4 : Evolution of Cu content along the transects: Fu3T1, Fu5T1, Fu5T2, Fu8T1 and Fu8T2.	111
Figure 7.1 : Fractionnement (%) du (a) Cu et (b) Co par modélisation (WHAM 6.0) dans les différentes unités de végétation.	127
Figure 7.2 : (a) Nombre d'individus survivants, (b) hauteur moyenne des plantes (cm) et (c) biomasses (g) aériennes et (d) racinaires d' <i>A. davyi</i> dans les différentes unités de végétation.	133
Figure 7.3 : Concentrations (mg.kg ⁻¹) en (a) Cu et (b) Co dans les racines et la partie aérienne des plantes d' <i>A. davyi</i> des différentes unités de végétation.	134
Figure 7.4 : Concentrations (mg.kg ⁻¹) en Cu et Co des sols étudiés: (a) Cu total versus Co total, (b) Cu biodisponible versus Cu total, (c) Co biodisponible versus Co total. Les symboles blancs correspondent aux sols sur lesquels aucun plant n'a survécu.	138
Figure 7.5 : Concentrations (mg.kg ⁻¹) en Cu et Co biodisponibles dans les sols. Les symboles blancs correspondent aux sols sur lesquels aucun plant n'a survécu.	139
Figure 7.6 : Relations entre concentrations mesurées en Cu et Co (mg.kg ⁻¹) dans les racines et les parties épigées d' <i>Anisopappus davyi</i> .	140
Figure 8.1 : Sampling location of Miombo soils (S) and rocks (R) in Katanga Copperbelt.	149
Figure 8.2 : A soil profile developed on the SDB rock in a Fungurume hill.	150
Figure 8.3 : Concentration (mg/kg soil) of Cu in the lysimetric solution of (a) A and (b) B horizons and concentration (mg/kg soil) of Co in the lysimetric solution of (c) A and (d) B horizons after mixing soil with mineralized rocks according to time (days).	158
Figure 8.4 : Langmuir and Freundlich isotherms of Cu and Co in the A and B horizons of normal soil from Miombo woodland.	160
Figure 8.5 : Extractable Cu concentrations in the soil after the incubation experiment. The reference soil (T = Ref) was contaminated with CuCO ₃ or CuSO ₄ and received lime or compost amendments at two levels each.	161
Figure 8.6 : Eh–pH stability diagram of Cu minerals and dissolved species.	163

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Affinités entre constituants solides du sol et ETM.	12
Tableau 2.2 : Effet des conditions du sol (pH, redox) sur la biodisponibilité des ETM.	12
Tableau 2.3 : Caractéristiques principales de quelques modèles géochimiques.	18
Tableau 3.1 : Caractéristiques des unités de végétation des collines cuprifères du Katanga.	28
Tableau 3.2 : Stratigraphie du Katanga.	32
Tableau 3.3 : Stratigraphie, lithologie et composition chimique des formations des Sous-Groupes RAT et Mines au Katanga.	40
Tableau 3.4 : Gamme de variation des propriétés physico-chimiques des sols mesurées dans les collines de l'Arc cuprifère katangais.	44
Tableau 4.1 : Description des unités de végétation utilisées en fonction des chapitres de l'étude.	58
Tableau 5.1 : Description des unités stratigraphiques des collines cuprifères	71
Tableau 5.2 : Distribution des fosses étudiées selon les collines et les unités de végétation.	72
Tableau 5.3 : Structuration pédopaysagère des fosses observées dans les collines de TFM. Principales propriétés des sols ou de l'horizon de surface (Carbone organique total - TOC, pHKCl, Cu et Co totaux).	78
Tableau 5.4 : Caractéristiques physico-chimiques par type de sols et par horizon. 1. Caractéristiques de base.	82
Tableau 5.5 : Caractéristiques physico-chimiques par type de sols et par horizon. 1. Caractéristiques de base (suite).	83
Tableau 5.6 : Caractéristiques physico-chimiques par type de sol et par horizon. 2. Teneurs en cuivre et cobalt.	84
Tableau 6.1 : List and characteristics of studied transects: vegetation units, symbols (see figure 1) and rock type.	96
Tableau 6.2 : Chemical characteristics of soils of quadrats under the main vegetation units and sites: TOC (%), pH, K, Mg, Ca and P in mg/100g, Cu, Co and Mn in mg/kg (means \pm standard deviations).	101
Tableau 6.3 : Chemical characteristics of topsoil under vegetation units across the transects on three metalliferous hills of the Tenke Fungurume complex (means \pm standard deviations) and p-values associated to ANOVA.	105
Tableau 6.4 : Analysis of transitions between adjacent vegetation units: Global variance (σ^2), proportion of variance in the variation between studied vegetation units ($\% \sigma^2$), residual mean square (MSr) of ANOVA, semivariances (γ) of neighbours points between two adjacent units and within one unit.	112
Tableau 7.1 : Description des unités écosystémiques échantillonnées.	128

Tableau 7.2 : pH, carbone organique total (COT, %), granulométrie (% argile (0-2µm), limons (2-50µm) et sable (0,05-2mm)) et statut nutritif des sols étudiés (mg.100g-1).	129
Tableau 7.3 : Concentrations en métaux des sols étudiés (réserves totales, formes mobilisables et mobiles en mg.kg-1).	130
Tableau 7.4 : Concentrations en Cu et Co dans A. davyi (mg.kg-1), facteurs de bioconcentration (BCF) et de transfert (TF) moyens.	134
Tableau 7.5 : Minéralomasses de Cu et Co dans A. davyi (en µg / pot) et facteurs de transfert (TF).	135
Tableau 7.6 : Corrélations et p-valeurs entre concentrations en Cu et Co des parties épigées et racinaires de A. davyi et propriétés du sol.	139
Tableau 8.1 : Characteristics of soil before experiment.	153
Tableau 8 2 : Rock characteristics.	154
Tableau 8.3 : Soil properties after the lysimeter experiment. Soil reaction (pH in 1 mol/L KCl and 0.01 mol/L CaCl ₂), total organic carbon, CH ₃ COONH ₄ -EDTA-extractable Ca, Mg, Cu and Co at pH 4.65, 0.01 mol/L CaCl ₂ -extractable Cu and Co. Mean ± standard deviation (n = 3). Soluble Cu and Co of soil-mineralized rocks mixture (A and B horizons, RSC, RSCmin, RSF, DStrat and SDB).	155
Tableau 8.4 : Influence of lime and compost on the soluble fraction of Cu in contaminated soil (mg/kg).	161

1

Introduction générale

1. Introduction générale

1.1. Contexte de la recherche

Les éléments traces métalliques (ETM) dans les sols sont d'origine naturelle en raison de leur présence dans la roche mère, d'apports et de redistributions associés aux phénomènes d'altération, d'érosion, de retombées atmosphériques diffuses suite aux éruptions volcaniques... (Cornu & Clozel, 2000). Ils peuvent aussi résulter d'apports liés aux activités humaines telles que les rejets industriels l'épandage de boues et autres amendements apportés aux agrosystèmes (Baize, 1997; Godin, 1983; He et al., 2005; Tremel-Schaub & Feix, 2005). Leur accumulation dans le sol peut nuire à la santé humaine, aux animaux, aux plantes et à tout organisme en contact avec le sol ou avec la solution du sol (Alloway, 1995). Le danger qu'ils présentent pour les organismes vivants dépend essentiellement des processus intervenant dans les sols tels que dissolution/précipitation, adsorption/désorption, complexation avec des ligands minéraux ou organiques, échanges et diffusion dans les minéraux, minéralisation/transformation des matières organiques, absorption par les microorganismes et les racines, volatilisation... (Kabata-pendias & Pendias, 2001). Ces processus contrôlent en effet l'activité des ETM dans la solution du sol qui est le vecteur principal des migrations dans les systèmes eau-sol-plante et les différents compartiments de l'environnement.

Les sites miniers ont souvent des impacts négatifs sur les écosystèmes et la santé humaine (Vassilev et al., 2004). La destruction des habitats biologiques et la pollution des écosystèmes figurent parmi les causes majeures qui peuvent entraîner leur disparition totale ou diminuer la taille de la distribution de certaines espèces. Batty (2005), par contre, a rappelé l'importance des sites miniers pour leur capacité à supporter et héberger des espèces rares et menacées provenant de quelques ordres taxonomiques majeurs. Les sols riches en métaux présentent en effet un intérêt particulier en abritant une flore spécifique dont des espèces potentiellement valorisables pour la phytoremédiation des sites pollués. L'usage d'espèces métallo-résistantes locales pour stabiliser les sites des sols fortement contaminés est une voie de recherche entreprise au sein de l'Université de Lubumbashi depuis quelques années (Mpundu, 2010; Shutcha, 2010).

Dans ce contexte, l'étude des collines cuprifères de l'arc minéralisé du Katanga a récemment été revisitée dans cette double perspective de conservation et de valorisation de la biodiversité (Leteinturier, 2002; Shutcha et al., 2010 ; Faucon et al., 2011; Séleck et al., 2013; Ilunga wa Ilunga, 2014; Ilunga wa Ilunga et al., 2015), là où les premiers travaux étaient davantage inscrits dans l'inventaire de la biodiversité en relation avec les spécificités du milieu édaphique (Brooks et al., 1992; Duvigneaud & Denayer De-Smet, 1963; Paton & Brooks, 1996).

Les anomalies métallifères du Katanga se présentent sous forme d'affleurements de roches métallifères qui les distinguent des paysages forestiers (Miombo) ou

agricoles par leur tapis herbacé (Malaisse et al., 1979). Les sols de ces anomalies présentent des teneurs en métaux extrêmement élevées résultant de l'altération des roches mères en place et de processus de redistribution des particules minérales dans le versant. Sur ces sols riches en métaux se développent des communautés végétales de plantes appelées métalphytes (Reeves & Baker, 2000) associant des espèces spécialistes de milieux hostiles à d'autres espèces locales sur sols non-contaminés que Lambinon & Auquier (1963) assimilent aux pseudométallophytes.

Environ 600 espèces, dont l'existence est plus ou moins fortement liée aux conditions écologiques particulières qu'offrent ces affleurements, sont connues actuellement sur l'arc cuprifère du Katanga (Duvigneaud & Denayer De-Smet, 1963; Leteinturier, 2002; Faucon et al., 2011). Parmi ces espèces, 32 seulement, soit 5% du total, sont endémiques. Deux tiers des espèces endémiques seraient en danger critique, 3 espèces sont déclarées éteintes, 3 en danger, une vulnérable et 4 peu connues (Faucon et al., 2011). N'existant que sur des affleurements métallifères du Katanga, ces espèces se trouvent aujourd'hui sérieusement menacées depuis que l'exploitation minière a recommencé dans toute la région de l'arc cuprifère Katangais. Ginocchio & Baker (2004) plaident pour que les espèces végétales des sols métallifères naturels soient bien étudiées avant l'exploitation minière, de peur de se priver d'informations sur leurs exigences et leur tolérance aux conditions du sol, indispensables à leur conservation ou à leur valorisation en phytoremédiation.

La Société Tenke Fungurume Mining (TFM) a mis en place un chantier ambitieux de conservation de la biodiversité et de réhabilitation des sites après exploitation en parallèle avec ses activités de production de cuivre et de cobalt, chantier qui a permis d'ouvrir la porte à des études scientifiques destinées à l'acquisition de connaissances sur le fonctionnement des écosystèmes cuprifères sur le terrain en vue de leur reconstruction.

Nos travaux de recherche s'inscrivent dans cette perspective qui vise à progresser dans la connaissance du déterminisme pédologique des communautés végétales des collines cuprifères et la compréhension des processus qui contrôlent la mobilité du cuivre et du cobalt dans ces systèmes sol-plante spécifiques.

La caractérisation des sols en rapport avec leurs interactions avec la végétation qu'ils portent doit donner un aperçu sur les formes chimiques des éléments traces métalliques et sur leur biodisponibilité (cfr chapitre 2). L'origine (naturelle ou anthropique), la chimie fondamentale des contaminants ainsi que les caractéristiques de l'environnement physico-chimique déterminent ces relations (Vassilev et al., 2004; Wuana & Okieimen, 2011). Une attention particulière est accordée au Cu et Co qui présentent des gammes de teneurs totales hors du commun par rapport au fond géochimique régional du Katanga. Toutefois la caractérisation des propriétés édaphiques doit être plus large que cela et inclure également le statut nutritif et les propriétés physiques du sol qui conditionnent la disponibilité en eau et en air

(Antonovics et al., 1971), comme l'ont montré certains travaux menés sur les collines de Fungurume (Guillaume, 2008 ; Séleck, 2009 ; Séleck et al., 2013).

Comprendre la nature et la distribution des facteurs majeurs d'ordre édaphique qui dictent la répartition des unités de végétation dans ces milieux semble un prérequis pour appréhender le fonctionnement de ces écosystèmes, accroître la performance de la conservation de la flore en dehors de leur site naturel et permettre leur réutilisation dans la remédiation des sites contaminés et/ou abandonnés après exploitation. Un certain nombre de travaux récents viennent d'être menés en ce sens (Ilunga wa Ilunga et al., 2013, 2015; Saad et al., 2012; Séleck et al., 2013) et nos recherches visent à apporter leur pierre à l'édifice.

1.2. Objectifs

Notre recherche vise à étudier la mobilité potentielle du cuivre et du cobalt dans les systèmes sols-plantes des anomalies naturelles du Katanga, principalement dans les collines entre Tenke et Fungurume. Nos objectifs spécifiques sont (i) d'évaluer la distribution du cuivre et du cobalt dans les sols à différents niveaux d'échelle spatiale (constituants organo-minéraux, profils et toposéquences), (ii) de caractériser la variabilité des propriétés édaphiques entre collines et entre les unités de végétation, (iii) d'analyser plus finement les interactions sols-plantes et (iv) d'évaluer par voie expérimentale la mobilité du cuivre et du cobalt dans le continuum roche-sol-eau-plante afin de fournir des arguments objectifs en matière de conservation des espèces et reconstruction des écosystèmes métallifères.

1.3. Structure de la thèse

Pour atteindre les objectifs énoncés plus haut, notre étude a été structurée en quatre parties. La première consiste en un rappel de notions liées à la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces dans les sols (Chapitre 2) et un état des connaissances en matière de caractérisation des relations sols-plantes dans les écosystèmes des collines cupro-cobaltifères du Katanga (Chapitre 3) ainsi qu'une présentation des questions de recherche et de la méthodologie générale mise en oeuvre (Chapitre 4). La deuxième partie couvre la caractérisation des sols en relation avec la végétation qu'ils portent dans les collines sur des cas d'étude choisis au sein du complexe Tenke-Fungurume au Nord de Likasi. La mobilité potentielle du Cu et du Co dans les écosystèmes des collines est étudiée au travers de profils de teneurs distribués selon les unités de végétation et la pente (Chapitre 5) et une analyse des propriétés physico-chimiques des sols, en surface, pour des quadrats de végétation représentatifs des principales unités (Chapitre 6). La troisième partie traite des questions de mobilité abordées par voie expérimentale: La phytodisponibilité du cuivre et du cobalt dans les différentes unités de végétation et les facteurs qui la gouvernent ont été étudiés par une culture en pots (Chapitre 7). Le devenir du Cu et du Co dans les sols (rétention, lixiviation...) à partir de particules de roches transportées par érosion a été étudié par une étude combinant lysimétrie et analyses

de sorption en laboratoire (Chapitre 8). La dernière partie consiste en une discussion générale des résultats (Chapitre 9).

1.4. Références

Alloway, B. J. 1995. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. (Third Edition)*. Series Environmental Pollution, 22. Springer. London.

Antonovics, J., Bradshaw, A. D., & Turner, R. G., 1971. Heavy Metal Tolerance in Plants. *Advances in Ecological Research*. Vol. 7, 1-85.

Baize D., 1997. *Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA, Paris, 408p.

Batty, L. C. 2005. The Potential Importance of Mine Sites for Biodiversity. *Mine Water and the Environment* 24, 101–103.

Brooks R.R., Baker A.J.M. & Malaisse F. 1992. Copper flowers. *National Geographic Research and Exploration* 8, 338-351.

Cornu S. & Clozel B. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels : Analyse critique. *Etude et Gestion des Sols* 7, 179-189.

Duvigneaud P. & Denaeyer-De Smet S., 1963. Cuivre et végétation au Katanga. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.* 96, 92-231.

Faucon, M.-P., Parmentier, I., Colinet, G., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Meerts, P. 2011. May rare metallophytes benefit from disturbed soils following mining activity? The case of the *Crepidiorhodon tenuis* in Katanga (D. R. Congo). *Restoration Ecology* 19, 333–343.

Ginocchio, R., & Baker, A. J. M. 2004. Metallophytes in Latin America: A remarkable biological and genetic resource scarcely known and studied in the region. *Revista Chilena de Historia Natural* 77, 185–194.

Godin, P. 1983. Les sources de pollution des sols: essai de quantification des risques dus aux éléments traces. *Science Du Sol*, 2, 73–87.

Guillaume, A. 2008. *Contribution à la caractérisation des écosystèmes cupro-cobalticoles du Katanga (RDC) en vue de leur reconstitution et de leur restauration*. Master thesis Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques Gembloux, Belgique, 97pp.

He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 125–140.

Ilunga wa Ilunga, E. 2014. *Les communautés végétales des affleurements de roches métallifères: Une ressource biologique pour la restauration des mines et des*

sols dégradés par les activités minières dans le Haut Katanga (R.D.Congo). Thèse de doctorat Université Lubumbashi.

Ilunga wa Ilunga, E., Mahy, G., Piqueray, J., Séleck, M., Shutcha, M. N., Meerts, P., & Faucon, M.-P. 2015. Plant functional traits as a promising tool for the ecological restoration of degraded tropical metal-rich habitats and revegetation of metal-rich bare soils: A case study in copper vegetation of Katanga, DRC. *Ecological Engineering* 82, 214–221.

Ilunga wa Ilunga, E., Séleck, M., Colinet, G., Faucon, M.-P., Meerts, P., & Mahy, G. 2013. Small-scale diversity of plant communities and distribution of species niches on a copper rock outcrop in Upper Katanga, D.R.Congo. *Plant Ecology and Evolution*, 146, 173–182.

Kabata-pendias, A., & Pendias, H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants, third edition*. CRC Press, USA.

Lambinon, J., & Auquier, P. 1963. La flore et la végétation des terrains calaminaires de la Wallonie septentrionale et de la Rhénanie aixoise: types chorologiques et groupes écologiques. *Natura mosana* 16, 113-131.

Leteinturier B., 2002. *Évaluation du potentiel phytocénotique des gisements cuprifères d'Afrique centro-australe en vue de la phytoremédiation de sites pollués par l'activité minière*. Thèse de doctorat Faculté des Sciences agronomiques de Gembloux, Belgique, 361pp.

Malaisse, F., Gregoire, J., Morrison, R. S., Brooks, R. R., & Reeves, R. D. 1979. Copper and cobalt in vegetation of Fungurume, Shaba Province, Zaire. *Oikos* 33(3), 472–478.

Mpundu M. 2010. *Contaminations des sols en Eléments Traces Métalliques à Lubumbashi (Katanga/RDCongo)*. *Evaluation des risques de contamination de la chaîne alimentaire et choix de solutions de remédiation*. Thèse de doctorat Université Lubumbashi, 403p.

Paton A. & Brooks R.R. 1996. A re-evaluation of *Haumaniastrum* species as geobotanical indicators of copper and cobalt. *J. Geochem. Explor.* 56, 37-45.

Reeves, R.D. & Baker A.J.M. 2000. Metal-accumulating plants. In Raskin I. & Ensley B.D. (eds). *Phytoremediation of toxic metals*. Wiley, New York, 193-221.

Saad, L., Parmentier, I., Colinet, G., Malaisse, F., Faucon, M. P., Meerts, P., & Mahy, G. 2012. Investigating the Vegetation-Soil Relationships on the Copper-Cobalt Rock Outcrops of Katanga (D. R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restoration Ecology* 20, 405–415.

Séleck, M., Bizoux, J. P., Colinet, G., Faucon, M. P., Guillaume, A., Meerts, P., Mahy, G. 2013. Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper-cobalt gradients: Implications for conservation and restoration. *Plant and Soil* 373, 455–469.

Séleck, M. 2009. *Contribution à l'écologie de la restauration des écosystèmes cuprifères : Analyses des relations sols-communautés végétales de deux collines du cuivre du Katanga, RDC*. Master thesis Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques Gembloux, Belgique, 72pp.

Shutchka, M. N., Mubemba, M. M., Faucon, M.-P., Luhembwe, M. N., Visser, M., Colinet, G., & Meerts, P. 2010. Phytostabilisation of copper-contaminated soil in Katanga: an experiment with three native grasses and two amendments. *International Journal of Phytoremediation* 12, 616–632.

Shutchka, M. N. 2010. *Phytostabilisation des sols contaminés en métaux lourds par l'activité minière au Katanga*. Thèse de doctorat Université de Lubumbashi.

Tremel-Schaub, A., & Feix, I. 2005. *Contamination des sols: transfert des sols vers les plantes*. EDP Sciences.

Vassilev, S. V., Menendez, R., Diaz-Somoano, M., & Martinez-Tarazone, M. R. 2004. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. *Fuel* 83, 585–603.

Wuana, R. a., & Okieimen, F. E. 2011. *Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation*. ISRN Ecology.

Première partie : Concepts clés et état des
connaissances sur les relations sols-plantes
dans les écosystèmes métallifères de l'Arc
cuprifère du Katanga

2

Concepts clés en matière de mobilité des éléments traces

2. Concepts clés en matière de mobilité des éléments traces

2.1. Introduction

Les éléments traces métalliques (ETM) dans les sols sont d'origine naturelle ou anthropique. Aux teneurs de la roche mère ou fond géochimique s'ajoutent en effet des apports et des départs naturels, liés aux cycles biologiques des végétaux, aux processus de pédogenèse, d'érosion, de retombées atmosphériques et aux contaminations ponctuelles ou diffuses par les activités humaines (Baize, 1997; Bourrelief et al., 1998; Colinet, 2003; S. Cornu & Clozel, 2000; Pelfrène et al., 2009).

Le devenir des ETM dans les systèmes sol-eau-plante est au centre de préoccupations à caractère agronomique, pour les éléments essentiels aux plantes cultivées, mais surtout environnemental. La caractérisation des impacts des contaminations des sols sur les organismes biologiques, les eaux de surface ou souterraines, la contamination de la chaîne alimentaire a fait et continue à faire l'objet de nombreuses études. A côté de ces motivations d'ordre sanitaire, la compréhension des processus en œuvre dans les systèmes sol-plante des sites métallifères est apparue également indispensable dans une perspective de conservation de la biodiversité (Bizoux et al., 2004; Saad et al., 2012), ainsi que dans l'identification de solutions opérationnelles en matière de remédiation des contaminations (Shutchka et al., 2010).

L'objectif de ce chapitre est de présenter les concepts principaux liés au devenir des ETM des sols et leur dispersion dans l'environnement ainsi que synthétiser les connaissances relatives aux facteurs qui influencent celui-ci en vue d'en dégager des perspectives d'orientation des caractérisations à mener sur les écosystèmes naturels conditionnés par des contaminations en Cu/Co des collines métallifères du Katanga.

2.2. Définitions et concepts liés au devenir des ETM

Les ETM sont considérés comme des contaminants terminaux parce qu'ils sont déplaçables mais pas dégradables, contrairement aux molécules organiques. Une fois dans les sols, les éléments traces sont peu enclins aux migrations et s'accumulent souvent en surface. Toutefois, leur répartition entre les différentes phases solides du sol n'est pas figée dans le temps (Baize, 1997). De fait, sous l'action de processus chimiques, ils peuvent devenir mobiles (Bourrelief et al., 1998 ; Adriano et al., 2004). La mobilité d'un élément est classiquement définie comme étant son aptitude à se déplacer d'un compartiment du sol à un autre (Baize, 1997; Juste, 1988). Les teneurs mobiles ou mobilisables en ETM sont déterminées par des extractions chimiques différentes. Les premières sont évaluées lors de l'utilisation de réactifs au pH du sol, permettant l'extraction des ETM solubles et échangeables (Celardin,

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

2002). Les secondes sont définies comme le pool d'ETM potentiellement solubles et échangeables, dosé par des extractions à pH défini et généralement inférieur à cinq (Celardin, 2002).

Potentiellement, cette fraction de la masse totale en ETM dite mobile se retrouve dans la solution du sol sous forme d'ions libres et de complexes inorganiques et organiques (Ge et al., 2000). Sous cette forme, elle peut passer d'un compartiment du sol vers un organisme récepteur (Baize, 1997; Juste, 1988; Bolan et al., 2008; Naidu et al., 2008^b). Ce processus biologique s'appelle la biodisponibilité, c'est-à-dire la capacité d'un élément à être capté par des bactéries, des végétaux, des animaux ou l'homme. Néanmoins, le caractère biodisponible d'un contaminant n'est mesurable de façon précise que pour une espèce ou un groupe d'espèces déterminées (Bourrelier et al., 1998). Si l'espèce exposée est une plante, le transfert des contaminants repose sur le concept de phyto-disponibilité par exposition des parties aériennes ou des racines aux éléments disponibles (Figure 2-1) (Bourrelier et al., 1998; Tremel-Shaub & Feix, 2005).

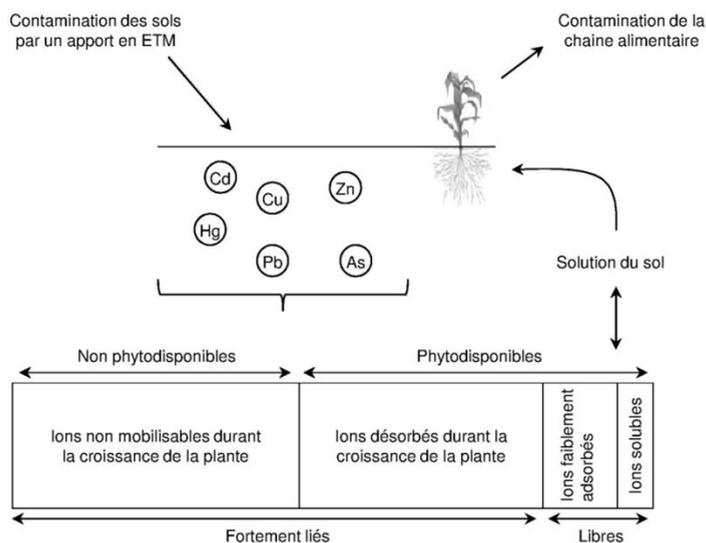


Figure 2-1 : Représentation schématique de la phyto-disponibilité des éléments traces dans les sols (modifié d'après (Bourrelier et al., 1998)).

La phyto-disponibilité d'un élément trace se définit alors comme étant la quantité d'éléments prélevée par une plante durant son développement (Bourrelier et al., 1998). Cependant, toutes les plantes ne se comportent pas de la même manière au contact des éléments en traces. Certaines sont dites indicatrices c'est-à-dire que la concentration mesurée dans leurs tissus est proportionnelle à celle présente dans le sol. Les espèces « exclueuses », au contraire, ont développé des mécanismes d'immobilisation des ETM dans la zone racinaire tandis que les espèces

accumulatrices sont capables de stocker les éléments dans leurs cellules sous des formes détoxifiées (Baker, 1981).

La phytodisponibilité ne peut être réduite à une mesure de concentration dans la plante à partir du moment où les excès dans le sol s'accompagnent de risques de toxicité. Tous les éléments traces ne sont pas essentiels aux fonctions physiologiques des organismes vivants et beaucoup d'entre eux sont potentiellement toxiques à des concentrations plus élevées que celles rencontrées dans les sols naturels (Denayer De-Smet & Duvigneaud., 1974 ; Bourrelier et al., 1998 ; Bolan et al., 2008). Le seuil de toxicité est franchi quand les organismes, jusque-là tolérants aux contaminants, sont affectés au sein de leur métabolisme et que leur croissance est ralentie (Bourrelier et al., 1998).

Outre la réduction de croissance, la toxicité métallique dans les plantes peut s'exprimer (i) visuellement par des chloroses nécrotiques directes ou résultant de déficiences induites et des modifications de l'architecture racinaire, (ii) physiologiquement par la réduction de la photosynthèse et des modifications de la production d'enzymes et du métabolisme cellulaire (Reichman, 2002). La biodisponibilité d'un élément dans le sol est un concept qui est donc intimement lié à l'organisme biologique considéré et de ce fait n'est pas une caractéristique absolue du sol.

A ces deux processus, mobilité chimique et disponibilité biologique, s'additionnent des processus physiques qui provoquent la migration des ETM dans le paysage. Le premier est l'érosion qui induit la dispersion des métaux vers les eaux superficielles par transport particulaire (Chassin et al., 1996) . On ne peut pas considérer ce mouvement des contaminants comme une forme de décontamination du milieu car les métaux sont simplement transférés vers le milieu aquatique. Le second est la lixiviation qui correspond au transfert des ETM sous forme ionique dans le bas des profils ou vers les nappes. Ce processus n'est toutefois généralement pas très important en terme de quantités transférées (Chassin et al., 1996). Des transferts sous des formes associées aux fractions colloïdales du sol peuvent également entraîner des métaux vers les nappes par les eaux gravitaires (Citeau et al., 2009). Il faut encore ajouter les processus de bioturbation, principalement ceux réalisés par les populations lombriciennes dont les déplacements physiques peuvent entraîner les particules solides vers le bas. En outre, les parois des galeries sont des interfaces physico-chimiques réactives, le long desquelles la spéciation des ETM diffère du sol avoisinant ce qui peut induire une augmentation des flux de sortie des ETM par l'eau de percolation (Ablain, 2002).

2.3. Facteurs de migration des ETM dans les sols

En milieu contaminé, la migration des ETM dépend de l'action de facteurs de type chimique sur la mobilité (potentiel redox, pH, capacité d'échange cationique (CEC) et anionique (CEA), spéciation, concentration), biologique (activité des bactéries,

champignons et plantes supérieures) et physique (structure et perméabilité) (Brümmer et al., 1986 ; Msaky & Calvet, 1990 ; Ernst, 1996 ; García-Sánchez et al., 1999 ; Lock, et al., 2001 ; Adriano et al., 2004 ; Naidu & Bolan, 2008). Les constituants et les propriétés des sols contaminés doivent donc clairement affecter le devenir des ETM au sein de ceux-ci (Figure 2-2).

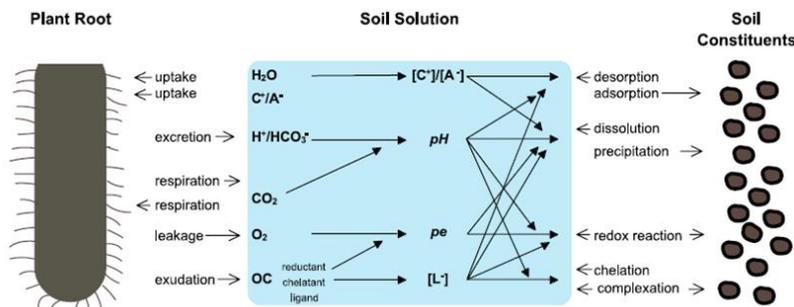


Figure 2-2 : Représentation des interactions sol-plante dans la rhizosphère. Legende : OC = carbone organique ; C⁺ = cation ; A⁻ = anion ; L⁻ = ligand ; pe = potentiel redox (Adriano et al., 2004).

2.3.1. Propriétés des sols influençant le devenir des ETM

Le premier facteur dans les sols aérés est sans conteste le pH qui joue un rôle clé dans la sorption des contaminants inorganiques en influant sur les processus biogéochimiques des éléments (Brümmer et al., 1986; Msaky & Calvet, 1990 ; Garcia-Sanchez et al., 1999 ; Adriano et al., 2004 ; Naidu et al., 2008^a). Ces processus comprennent la solubilisation, la précipitation, la spéciation, la sorption ainsi que l'activité biologique du sol (Naidu & Bolan, 2008). Cette influence du pH sur la solubilité peut s'expliquer par le lien étroit qui existe entre le pH et l'augmentation de la surface d'échanges des oxydes de Fe, Al et Mn, le pouvoir chélatant de la matière organique et la précipitation des hydroxydes métalliques (Adriano et al., 2004).

Les ETM précipitent sous forme d'hydroxydes, d'oxydes, de carbonates ou d'autres sels en fonction du statut acido-basique du milieu. Un pH faible favorise la mobilité de la plupart des éléments métalliques par dissolution des phases solides. L'augmentation de l'acidité a également un effet indirect par la diminution des surfaces d'échange des cations (Brümmer et al., 1986; Joubert et al., 2007). Cependant certains éléments en traces, comme As ou Mo qui forment des oxyanions, présentent un comportement contraire; leur mobilité augmente avec le pH. Les conditions acido-basiques agissent également sur la solubilité des constituants organiques. Les acides fulviques sont davantage solubles en conditions acides alors que les acides humiques le sont à un pH basique.

Un deuxième facteur important dans la détermination du devenir des ETM dans les sols réside dans leur capacité d'échange ionique. La sorption des éléments sur les phases solides du sol varie selon la charge extérieure de ce sol qui est mesurée par les capacités d'échange d'anions ou de cations du sol (Kabata-Pendias, 2004; Naidu & Bolan, 2008). La capacité d'échange anionique (CEA) est une mesure de la quantité de sites à charges positives qui diminue lorsque le pH du sol augmente (Naidu & Bolan, 2008). Par contre, la capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure des sites de charges négatives, généralement associées aux argiles et à la matière organique (Naidu & Bolan, 2008). Ces deux capacités d'échange dépendent donc principalement des facteurs quantité et qualité des argiles, des matières organiques et de la réaction du sol.

Dans les conditions acides, lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle (PZC), la somme des charges du complexe de sorption devient positive et les anions se trouvant dans la solution sont dans ce cas plus sorbés que les cations. Dans les sols tropicaux d'Afrique où l'altération des minéraux primaires des sols est très avancée, la kaolinite est souvent le minéral argileux qui domine la fraction argileuse et son PZC est situé entre 4,0 et 5,0 tandis que celui de la goéthite varie entre 7,0 et 8,0 (Alloway, 1995).

Les matières organiques présentent une capacité de liaison élevée avec les métaux (Naidu & Bolan, 2008). Les sols riches en matières organiques voient leur CEC augmenter et la quantité de cations métalliques présents dans la phase solide du sol augmente suite à leur sorption sur la matière organique. Il a été démontré que l'addition d'amendements organiques dans des sols contaminés en éléments traces immobilise ceux-ci suite à la formation de complexes organiques (Scialdone et al., 1980; Bassuk, 1986 ; Shutcha et al., 2010 ; Liénard & Colinet, 2014). La capacité de liaison et l'affinité des ETM pour les matières organiques dépendent de la structure de celles-ci (Fest et al., 2008). Cette affinité est spécifique à certains ETM comme le Cu ou le Pb (Diatta et al., 2000). Toutefois, en présence de matières organiques solubles (phénols, acides aminés, acides fulviques et acides humiques...), les cations métalliques peuvent rester sous forme solubilisée dans la solution du sol et éventuellement migrer avec celle-ci. Des synthèses des affinités spécifiques entre constituants solides du sol et ETM sont données par Colinet (2003) et Joubert et al., (2007) (Tableau 2-1).

Le potentiel redox (Eh) caractérise le caractère oxydant ou réducteur du milieu. Les réactions redox influencent la mobilité et la disponibilité de beaucoup d'éléments (Pelfrène et al., 2009). Dans les sols, ce sont les hydroxydes de fer et les oxydes de Mn qui sont principalement actifs dans les processus d'oxydoréduction. Pendant leur oxydation, ces espèces co-précipitent avec les ETM et lorsqu'elles se réduisent, elles les libèrent en solution. La mobilité d'un certain nombre d'ETM est

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

ainsi directement sous l'influence des conditions redox et d'acidité/basicité (Tableau 2-2).

Tableau 2-1 : Affinités entre constituants solides du sol et ETM (Joubert et al., 2007).

Matériau	Ordre de sélectivité	Référence
Kaolinite (pH 3.5-6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd	Farrah & Pickkering, 1977
Kaolinite (pH 5.5-7.5)	Cd > Zn > Ni	Puls & Bohn, 1988
Illite (pH 3.5-6)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg	Farrah & Pickkering, 1977
Montmorillonite (pH 3.5-6)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn	Farrah & Pickkering, 1977
Montmorillonite (pH 5.5-7.5)	Cd = Zn > Ni	Puls & Bohn, 1988
Oxyde d'Al (Amorphe)	Cu > Pb > Zn > Cd	Kinniburgh et al., 1976
Oxyde de Mn (Amorphe)	Cu > Zn	Murray, 1975
Oxyde de Fe (Amorphe)	Pb > Cu > Zn > Cd	Benjamin & Leckie, 1981
Goetite	Cu > Pb > Zn > Cd	Forbes et al., 1974
Acide fulvique (pH 5)	Cu > Pb > Zn	Schnitzer & Skinner, 1967
Acide humique (pH 4-6)	Cu > Pb > Cd > Zn	Stevenson, 1977
Sol volcanique	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	Biddappa et al., 1981

Tableau 2-2 : Effet des conditions du sol (pH, redox) sur la biodisponibilité des ETM. (traduit de Kabata-Pendias, 2004).

Etat du sol		Disponibilité des ETM	
Conditions redox	pH	Elevée	Modérée
Oxydantes	< 3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
Oxydantes	> 5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
Oxydantes (+ Fe)	> 5	Non	Cd, Zn
Réductrices	> 5	Se, Mo	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Réductrices (+H ₂ S)	> 5		Mn, Sr

2.3.2. Localisation des ETM dans les sols et fractionnement

La caractérisation de formes spécifiques d'un élément chimique dans les matrices environnementales a fait l'objet de définitions strictes (Templeton et al., 2000). Ainsi, la spéciation d'un élément est sa distribution au sein de différentes espèces chimiques. Celles-ci étant des formes spécifiques comme la composition isotopique, l'étage d'oxydation, des formes moléculaires, des complexes. Le fractionnement par

contre correspond à une classification sur base de processus physiques (taille, solubilité...) ou chimiques (énergie de liaison, réactivité...). En pratique, ces définitions s'appliquent principalement aux matrices liquides comme la solution du sol mais plus difficilement à la phase solide du sol. Dans la littérature scientifique, le terme de spéciation chimique a été élargi à la détermination des différentes formes ou pools d'un métal dans le sol et est utilisé indifféremment de celui de fractionnement. Dans la suite du document, nous utiliserons le terme de fractionnement plutôt que spéciation, pour tous les protocoles qui visent à déterminer une partie de la réserve totale en un élément. Le fractionnement peut prendre différentes formes selon les méthodes d'identification utilisées, chimique, physique, granulométrique, minéralogique, etc.

On distingue également les protocoles fonctionnels des protocoles opérationnels. Les premiers sont utilisés pour représenter une fonction attendue comme la phytodisponibilité ; les seconds sont basés sur des extractants, pour les méthodes chimiques, qui ciblent des phases spécifiques des sols : les pools solubles, échangeables, liés à la matière organique, aux oxydes, aux particules fines etc...

La distribution d'un élément dans les différentes phases solides du sol permet de prédire son devenir (Cornu et al., 2004). Dans un sol, les ETM sont distribués entre les phases solides et liquides où ils se trouvent à des concentrations généralement très faibles. Dans les constituants solides minéraux, les ETM peuvent se trouver à l'intérieur même des structures cristallines des minéraux primaires non altérés ou des minéraux secondaires, par inclusion progressive des éléments adsorbés en surface des oxydes de Fe ou de Mn. Dans les constituants organiques du sol, ils sont soit sous forme complexée aux ligands organiques soit séquestrés dans les résidus végétaux et animaux (Figure 2-3). Pour les métaux, la mobilité est plus élevée pour les éléments adsorbés sur les oxydes de Fe et de Mn et sur les argiles ; elle est moyenne pour les éléments complexés par les matières organiques et ceux incorporés dans les êtres vivants ; elle est faible pour les éléments précipités avec les phosphates, sulfures, hydroxydes, sels organiques et avec les carbonates autre que ceux de Ca et elle est très faible pour les éléments inclus dans les structures minérales des roches mères et des silicates (Juste, 1988).

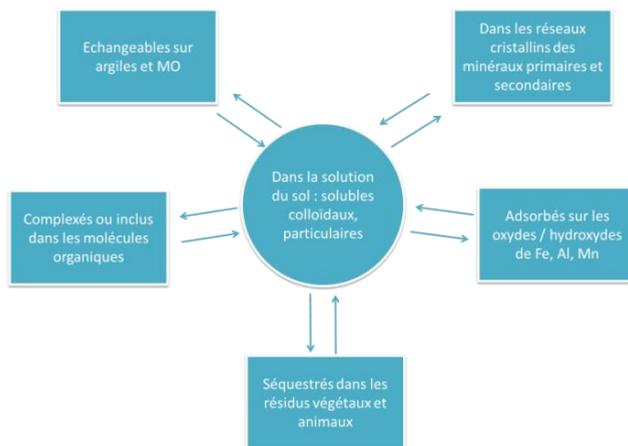


Figure 2-3: Formes et localisation des ETMs dans les sols. (Baize, 1997).

2.3.3. Sorption des éléments traces métalliques

La sorption des ETM dans les sols recouvre un certain nombre de processus d'échange entre phases du sol (Alloway, 1995 ; Mc Bride et al., 1997 ; Deschamps et al., 2006, Figure 2-4).

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat ; le processus inverse est la désorption.

On distingue :

- ✓ l'adsorption physique (ou physi-sorption) qui résulte de l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro-neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées (on parle de complexe de sphère externe, Figure 2-5).
- ✓ l'adsorption chimique (ou chimi-sorption) : dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire (complexe de sphère interne).

On parle également d'adsorption non-spécifique et spécifique, respectivement, pour ces deux mécanismes (Bradl, 2004).

La précipitation correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides et la précipitation relève alors de la sorption au sens large. Les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres sont gouvernés par les produits de solubilité.

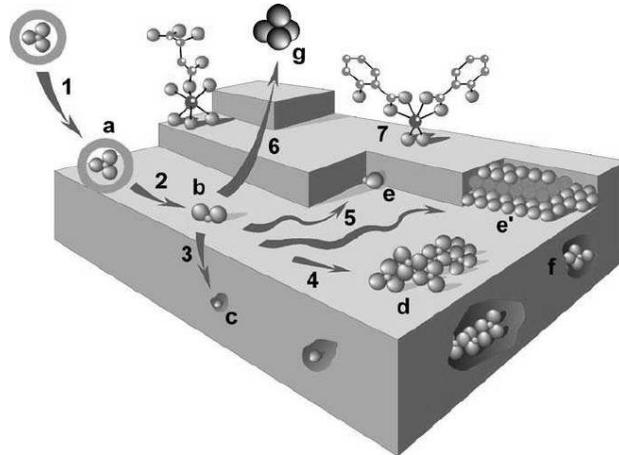


Figure 2-4 : Schéma des mécanismes d'interaction entre éléments et surfaces solides des minéraux: adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ; perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b); diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphique (c) ; diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ; adsorption sur un front de croissance du minéral (e et e') ; formation de polymère de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7) Complexation organominérale. (Helali et al., 2009 ; d'après Manceau et al., 2002).

Dans le réseau cristallin, un atome peut se substituer à un autre de charge et de taille similaires et ainsi diffuser dans le solide, d'autres atomes peuvent encore se retrouver piégés mécaniquement dans des espaces vides au sein des structures.

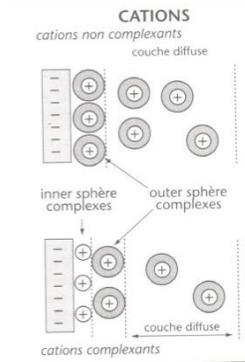


Figure 2-5 : Schéma des mécanismes d'adsorption de cations (Calvet, 2003).

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Une fraction des ETM se trouve donc impliquée dans des réactions de sorption à la surface des complexes argilo-humiques avec des forces de liaison variables qui vont conditionner leur mobilité. Les principaux constituants des sols dont les interfaces sont responsables de l'adsorption des métaux traces sont inorganiques : argiles, oxydes et hydroxydes (principalement ceux du fer, du manganèse et quelque fois ceux d'aluminium et de silicium), les carbonates et les phosphates (Bradl, 2004). Mais les colloïdes organiques et les organismes vivants peuvent également être impliqués dans la sorption des éléments traces dans les sols (Alloway, 1995; Fernandez-Cornudet, 2006; Kabata-pendias & Pendias, 2001).

Le cuivre montre une affinité forte avec les matières organiques contrairement au cobalt dont la sorption serait davantage influencée par les oxy-hydroxydes de Fe et Mn (McKenzie, 1967 ; Alloway, 1995 ; Baize, 1997 ; Bradl, 2004). Les acides humiques des sols présentent toutefois une capacité de sorption du Co non négligeable et les oxydes une capacité de sorption pour le Cu (McLaren et al., 1986). Aux faibles teneurs en métaux dans les sols, l'adsorption par les argiles serait faible pour Cu et plus encore pour Co (Swift et McLaren, 1991, figure 2-6).

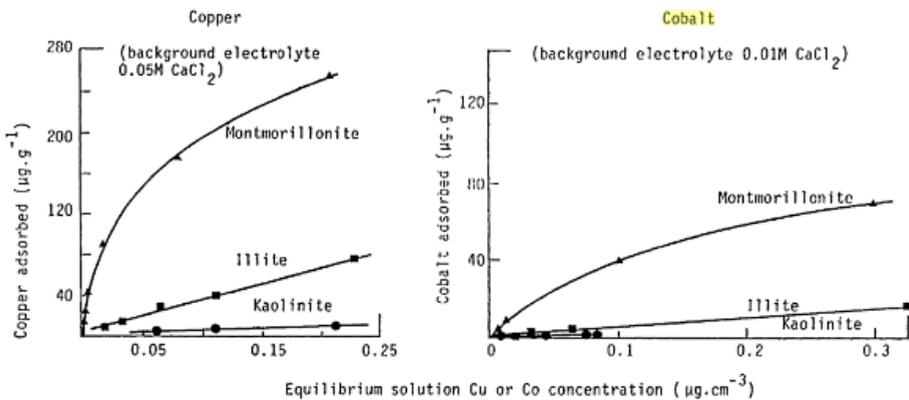


Figure 2-6 : Adsorption spécifique du Cu et du Co par les minéraux argileux du sol (d'après Mc Laren et al., 1981, 1986 cités par Swift et Mc Laren, 1991).

Woodward et al. (2018) ont montré par des techniques d'investigation microscopique que les phénomènes d'adsorption du Co par les constituants des sols, et spécifiquement les associations organo-minérales, étaient complexes et, selon le pH considéré, relevaient soit de complexes de sphères externes (non-spécifique), soit de complexes de sphères internes. Le Cu serait lui principalement tributaire des groupements carboxyles (Otero-Farina et al., 2018).

La mobilité et le devenir du Cu et du Co dans les sols du Katanga devraient ainsi être conditionnés de manière spécifique par les variations de teneurs en matières organiques et en oxy-hydroxydes de fer et manganèse.

L'adsorption spécifique peut être décrite par un modèle de complexation de surface, constitué de groupes fonctionnels (silanol, hydroxydes, organiques) interagissant avec la solution du sol (Bradl, 2004). La complexation de surface peut-être approchée par une isotherme de Langmuir¹ pour de faibles teneurs en métal dans le système en équilibre, mais pas pour les fortes teneurs, car alors les mécanismes de précipitation de surface deviennent prépondérants (Bradl, 2004, Figure 2-7). Les isothermes de Freundlich² peuvent être utilisées pour modéliser le comportement métal-surface pour des concentrations plus élevées.

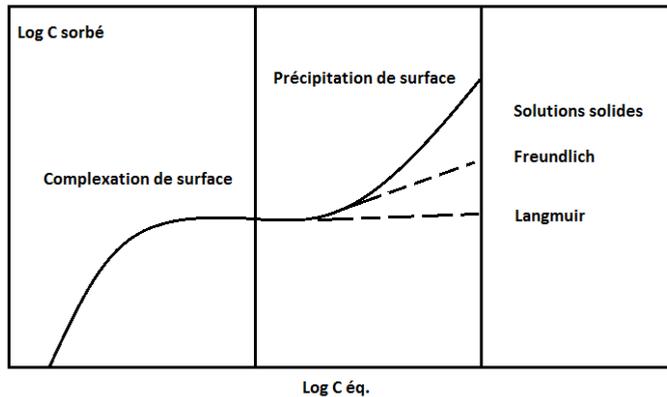


Figure 2-7 : Classification des isothermes de sorption selon leur forme (d'après Bradl, 2004).

2.3.4. Modélisation géochimique

Les principaux paramètres qui conditionnent la distribution des ET entre phases solides et solution du sol sont le type de sol (nature et abondance des constituants), les formes chimiques des ET, leur concentration et le pH.

La modélisation géochimique est une approche qui permet d'évaluer le comportement des ET dans ces systèmes. Développée au départ pour la géochimie des eaux et les processus géologiques, elle a depuis été utilisée avec succès pour la prédiction de la composition de la solution du sol et le devenir des éléments dans les systèmes eau-sol-plante (Pourret et al, 2007, Di Bonito et al., 2018).

¹ L'isotherme de Langmuir prend la forme : $q_i = b \left(\frac{K c_i}{1 + K c_i} \right)$

Où q_i est la quantité de l'élément i sorbée qui est en équilibre avec la concentration de l'élément en solution c_i et les paramètres K et b représentent respectivement, l'affinité de l'élément pour la surface et le maximum d'adsorption.

² L'équation de Freundlich prend la forme : $q_i = a c_i^n$ où a et n sont des paramètres à préciser.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Une revue récente fait le point sur les structures des modèles de spéciation géochimique et leurs applications (Di Bonito et al., 2018). Plus d'une vingtaine de modèles destinés à prédire les concentrations en différents éléments et espèces chimiques dans les eaux ont été répertoriés par ces auteurs, des plus simples aux plus complexes. Tous ne sont pas adaptés aux interactions solide-liquide dans les sols, cependant.

Les modèles appropriés aux processus en œuvre dans les sols doivent prendre en compte les processus de précipitation/dissolution des phases minérales, approchés par des constantes d'équilibre et produits de solubilité, mais également les processus de sorption/désorption avec les associations organo-minérales ainsi que la réactivité et l'évolution des constituants organiques. Complexation avec les ligands et adsorption sur les différentes surfaces sont au cœur des différents modèles (Tableau 2-3) et nécessitent des bases de données conséquentes relatives aux différentes cinétiques des processus.

Tableau 2-3 : Caractéristiques principales de quelques modèles géochimiques (Di Bonito et al., 2018).

Model Platform/ Latest Version (Year)	Adsorption Models				Mineral Equilibria	Operating System	Reference	Website
	mineral surfaces			humics				
	variable charge	permanent charge	Donnan					
CHEAQS Next v2017.2 (2017)	Model V, VI, VII	SCM ^f	–	+	Windows		http://Cheaqs.eu	
ECOSAT v 4.9 (2009)	NICA-D	CD-MUSIC GTLM	Donnan	+	DOS Windows	Keizer and Van Riemsdijk (1998)	–	
ORCHESTRA v Feb 2016 (2016)	NICA-D	CD-MUSIC GTLM	Donnan	+	Apple OSX, Linux, Windows	Meeussen (2003)	http://Orchestra.meeussen.nl	
PHREEQ-C v3	Model V, (VI, VII) ^b	CD-MUSIC GTLM	Gaines-Thomas, Vanselow	+	Windows MAC-OS Linux	Parkhurst and Appelo (2013)	http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/	
Visual-MINTEQ v 3.0	NICA-D, SHM	CD-MUSIC GTLM	Gaines-Thomas	+	Windows		http://vminteq.lwr.kth.se/	
WHAM v6, v7	Model VI/VII	SCAMP	Donnan	(+) ^c	Windows	Tipping (1998) and Tipping et al. (2011)	http://ceh.ac.uk/services/windermere-humic-aqueous-model-wham	

Model platforms were selected to include one or more of the advanced ion binding models for humic substances, i.e., Humic ion-binding models versions V, VI, VII, NICA-Donnan and Stockholm Humic Model (SHM). In cases where the model platform provides a default database of the model parameters of a model, the model name is in italics.

^fSurface complexation model of Schindler and Stumm (Schindler & Stumm, 1987).

^bModels VI and VII can be implemented.

^cWHAM v7 includes mineral equilibria for Fe- and Al hydroxide.

Concepts clés

En particulier, Pourret et al. (2015, 2016) ont développé une approche de prédiction de la spéciation solide ou fractionnement, des métaux à l'aide du modèle WHAM6.0³. Les formes considérées par la modélisation sont les fractions inorganiques libres (ou ioniques), les fractions liées aux oxydes de Mn, aux oxydes de Fe et à la matière organique (figures 2-8 et 2-9).

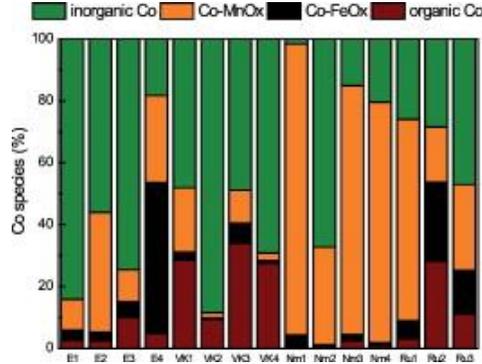


Figure 2-8 : Exemple de prédiction du fractionnement des métaux par modélisation avec WHAM6.0 (Pourret et al., 2015).

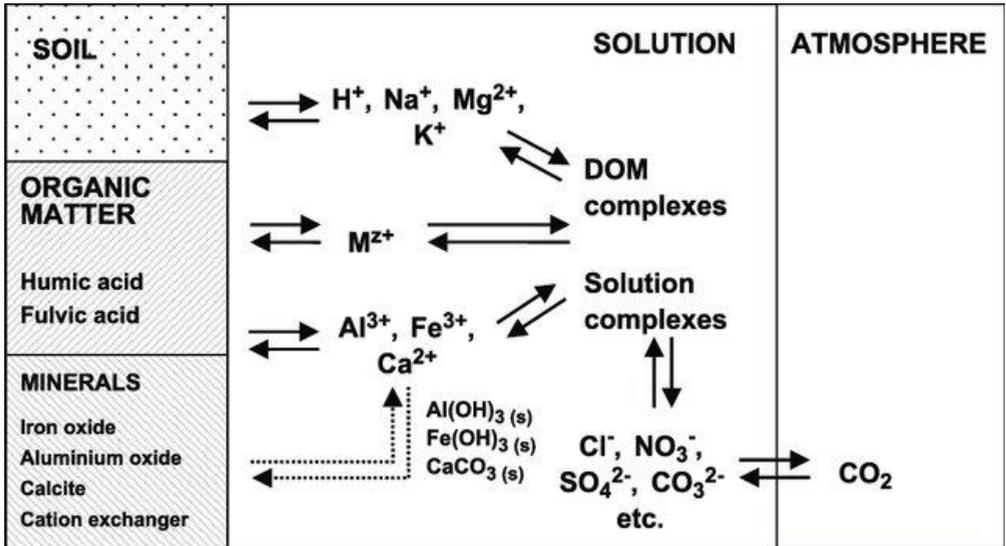


Figure 2-9 : Processus inclus dans la modélisation WHAM (Almås et al., 2007).

³ Combinaison des codes WHAM (Windermere-Humic-Aqueous-Model ; il s'agit d'un modèle qui permet d'estimer les concentrations en solution) et SCAMP (Surface Chemistry Assemblage Model for Particles qui permet de calculer la liaison des métaux aux particules solides) (Pourret et al., 2016).

Les sous-modèles disponibles reproduisent les équilibres chimiques en solution, les échanges cationiques sur les argiles, la précipitation des oxydes de Fe et Al, la sorption sur les molécules humiques, la sorption compétitive des protons et des métaux sur les oxydes, ainsi que les interactions électrostatiques sur les surfaces minérales (Lange et al., 2014). La modélisation telle que développée ici intègre donc des processus liés aux interactions surfaciques mais elle ne prend pas en compte les formes dites résiduelles, incorporées au sein des structures cristallines ou organiques. Néanmoins, des corrélations ont été identifiées avec les teneurs dans le sol extractibles chimiquement ou avec les réponses plantes, ce qui a ouvert des perspectives intéressantes pour comprendre le fonctionnement des écosystèmes métallifères.

2.4. Références

Ablain F., 2002. *Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue d'épuration dans un sol agricole*. Thèse de doctorat : Université de Rennes 1 (France).

Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J. & Bolan N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122, 121-142.

Alloway, B. J. 1995. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. (Third Edition)*. Series Environmental Pollution, 22. Springer. London.

Almås A.R., Lofts S., Mulder J. & Tipping E. (2007). Solubility of major cations and Cu, Zn and Cd in soil extracts of some contaminated agricultural soils near a zinc smelter in Norway: modelling with a multisurface extension of WHAM. *Eur. J. Soil Sci.*, 58(5): 1074-1086.

Baize D., 1997. *Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA, Paris, 408p.

Baker A.J.M. 1981. Accumulators and excluders-Strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3: 643 - 654.

Bassuk, N. L. 1986. Reducing lead uptake in lettuce. *HortScience*, 21(4), 993-995.

Bizoux, J. P., Brevers, F., Meerts, P., Graitson, E., & Mahy, G. 2004. Ecology and conservation of belgian populations of *Viola calaminaria*, a metallophyte with a restricted geographic distribution. *Belg. Journ. Bot.*, 137(1), 91-104.

Bolan, N.S., Ko, B.G., Anderson, C.W.N., Vogeler, I., Mahimairaja, S., Naidu, R. 2008. Manipulating bioavailability to manage remediation of metal-contaminated soils. In: Naidu R., ed. *Chemical bioavailability. Developments in soil science*, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 657-678.

Bourrelier P.-H. & Berthelin J., 1998. *Contamination des sols par les éléments traces métalliques : les risques et leur gestion*. Paris : Lavoisier Tec & Doc.

Bradl H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18.

Brümmer G.W., Gerth J., Hermst U. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *J. Plant Nutr. & Soil Sci.*, 149, 4, 382-398.

Calvet R. 2003. *Le sol, propriétés et fonctions*. Ed. France Agricole.

Celardin F., 2002. Approche semi-quantitative de la mobilité. In : Baize D. & Tercé M., coord. *Un point sur... les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales*. Paris : INRA, 565.

Chassin P., Baize D., Cambier P. & Sterckeman T., 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. Impact à moyen et à long terme. *Etude et Gestion des Sols*, 3, 297-306.

Citeau L., Lamy I. & Van Oort F., 2009. Suivi in situ de la composition des eaux gravitaires dans des sols sableux contaminés : déterminisme de la mobilité de Zn et Pb. In : Cambier P., Schwartz C. & Van Oort F., eds. *Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels*. Versailles, France : Éditions Quæ, 45-66.

Colinet G. 2003. *Éléments traces métalliques dans les sols : contribution à l'étude de leur déterminisme spatial en Région limoneuse belge*. Thèse de doctorat. FUSAGx, Gembloux, 412p. + annexes.

Cornu, S., Montagne, D., & Conil, P. 2004. Comparaison d'extractions séquentielles et cinétiques pour la spéciation de As dans des sols sableux contaminés. *Comptes Rendus - Geoscience*, 336, 1007–1015.

Cornu S. & Clozel B. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels : Analyse critique. *Etude et Gestion des Sols* 7: 179-189.

Denayer-De Smet S., Duvigneaud P. 1974. Accumulation of toxic heavy metals in some terrestrial ecosystems polluted by industrial emissions. *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg*, 107, 147-156.

Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T. & Mbonimpa M. 2006. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*, 7(2).

Di Bonito M., Lofts S., & Groenenberg J.E. (2018). Chapter 11: Models of Geochemical Speciation: Structure and Application. In De Vivo B., Belkin H. & Lima A. Eds *Environmental Geochemistry*, 2nd Edition, Springer.

Diatta, J. B., Kociałkowski, W. Z., & Grzebisz, W. 2000. Copper Distribution and Quantity-Intensity Parameters of Highly Contaminated Soils in the Vicinity of a Copper Plant. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9(5), 355–361.

Ernst W.H.O., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.*, 11, 163-167.

Fernandez-Cornudet C. 2006. *Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux.* PhD thesis, INRA Paris Grignon, France.

Fest, E. P. M. J., Temminghoff, E. J. M., Comans, R. N. J., & van Riemsdijk, W. H. 2008. Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma*, 146, 66–74.

Garcia-Sanchez A., Alastuey A. & Querol X., 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Environ.*, 242, 179-188.

Ge Y., Murray P. & Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.*, 107, 137-144.

Helali M., Added A., Oueslati W. 2009. Mécanismes de fixation des métaux lourds dans les sédiments. *Revue Méditerranéenne de l'Environnement* 3, 596-614.

Joubert A., Lucas, L., Garrido, F., Joulian, C., & Jauzein, M. 2007. Effect of temperature, gas phase composition, pH and microbial activity on As, Zn, Pb and Cd mobility in selected soils in the Ebro and Meuse Basins in the context of global change. *Environmental Pollution*, 148, 749–758.

Juste C., 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Sci. Sol*, 26, 103-112.

Kabata-Pendias, A., 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122, 143–149.

Kabata-pendias, A., & Pendias, H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants, third edition.* CRC Press, USA.

Lange B., Faucon M.-P., Meerts P., Shutcha M., Mahy G., Pourret O., 2014. Prediction of the edaphic factors influence upon the copper and cobalt accumulation in two metallophytes using copper and cobalt speciation in soils. *Plant Soil*, 379, 275-287.

Liénard A. & Colinet G., 2014. Review of the mobility of trace elements in soils and of the use of physico-chemical stabilization as an in situ management strategy for contaminated sites. *Biotech., Agron., Soc. and Env.*, 18, 273-289.

Lock K., Desender K. & Janssen C.R. 2001. Effects of metal contamination on the activity and diversity of carabid beetles in an ancient Pb-Zn mining area at Plombières (Belgium). *Entomol. Exp. Appl.*, 99, 355-360.

McBride M., Sauve S., Hendershot W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Science*, 48(2), 337-346.

McKenzie R.M. 1967. The sorption of cobalt by manganese minerals in soils. *Australian J soil Research*, 5(2):235-246.

McLaren R.G., Lawson D.M. & Swift R.S. 1986. Sorption and desorption of cobalt by soil components. *J. Soil Science* 37:413-426.

Msaky J.J. & Calvet R., 1990. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.*, 150, 513-522.

Naidu R. & Bolan N.S., 2008. Contaminant chemistry in soils: key concepts and bioavailability. In: Naidu R., ed. *Chemical bioavailability. Developments in soil science*, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 9-37.

Naidu R. et al., 2008^a. Chemical bioavailability in terrestrial environments. In: Naidu R., ed. *Chemical bioavailability. Developments in soil science*, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 1-6.

Naidu R. et al., 2008^b. Bioavailability: definition, assessment and implications for risk assessment. In: Naidu R., ed. *Chemical bioavailability. Developments in soil science*, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 39-51.

Otero-Farina A., Peacock C.L., Fiola S., Antelo J. & Carvin B. (2018). A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr)oxide organo-mineral composites. *Chemical Geology*, 479: 22-35.

Pelfrène, A., Gassama, N., & Grimaud, D. 2009. Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: Distribution and controlling factors. *Applied Geochemistry*, 24, 96–105.

Pourret O., Lange B., Bonhoure J., Colinet G., Decrée S., Mahy G., Séleck M., Shutcha M., Faucon M.-P. 2016. Assessment of soil metal distribution and environmental impact of mining in Katanga (Democratic Republic of Congo). *Applied Geochemistry*, 64, 43-55.

Pourret O., Lange B., Houben D., Colinet G., Shutcha M., Faucon M.-P. 2015. Modeling of cobalt and copper speciation in metalliferous soils from Katanga (Democratic Republic of Congo). *Journal of Geochemical Exploration*, 149, 87-96.

Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. 2007. Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 3015, 25-31.

Reichman, S. M. 2002. The Responses of Plants to Metal Toxicity: A review focusing on Copper, Manganese and Zinc. *Australian Minerals & Energy Environment Foundation*. Melbourne.

Saad, L., Parmentier, I., Colinet, G., Malaisse, F., Faucon, M. P., Meerts, P., & Mahy, G. 2012. Investigating the Vegetation-Soil Relationships on the Copper-Cobalt Rock Outcrops of Katanga (D. R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restoration Ecology* 20, 405–415.

Scialdone, R., Scognamiglio, D., & Ramunni, A. U. 1980. The short and medium term effects of organic amendements on lead availability. *Water, Air, and Soil Pollution*, 13(1), 267–274.

Shutchu, M. N., Mubemba, M. M., Faucon, M.-P., Luhembwe, M. N., Visser, M., Colinet, G., & Meerts, P. 2010. Phytostabilisation of copper-contaminated soil in Katanga: an experiment with three native grasses and two amendements. *International Journal of Phytoremediation* 12, 616–632.

Swift R.S. & McLaren R.G. 1991. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In G. H. Bolt, M. F. De Boodt, M. H. B. Hayes, M. B. McBride and E. B. A. De Strooper (Eds). *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. Springer, 257-292.

Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., & Lobinski, R. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.*, 72(8), 1453–1470.

Tremel-Schaub, A., & Feix, I. 2005. *Contamination des sols: transfert des sols vers les plantes*. EDP Sciences.

Woodward G.L., Peacock C.L., Otero-Farina A., Thomson O.R., Brown A.P. & Burke I.T. (2018). A universal uptake mechanism for cobalt(II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238 : 270-291.

Etat des connaissances sur les sols des écosystèmes métallifères du Complexe Tenke-Fungurume

Ce chapitre a fait partiellement l'objet d'une publication :

Kaya Muyumba, D., Liénard, A., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Colinet, G. (2015). Caractérisation des systèmes sols-plantes dans les collines de l'arc cuprifère du Katanga (synthèse bibliographique). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 19(2), 204–214.

3. Etat des connaissances sur les sols des écosystèmes métallifères du Complexe Tenke-Fungurume

3.1. Introduction

En Afrique centro-australe se trouve une région où affleurent des roches métallifères riches en éléments en traces tels que le cuivre, le cobalt, le nickel, le plomb ou le zinc. Cette région métallogénique comprend la province métallogénique du Zimbabwe, le *Copperbelt* en Zambie et l'Arc cuprifère du Katanga en République Démocratique du Congo (RDC) (Leteinturier, 2002). L'arc cuprifère du Katanga (Figure 3-1) comprend trois parties : la zone ouest (à Kolwezi), la zone centrale (autour de Likasi et Kambove) et la zone sud (Lubumbashi).

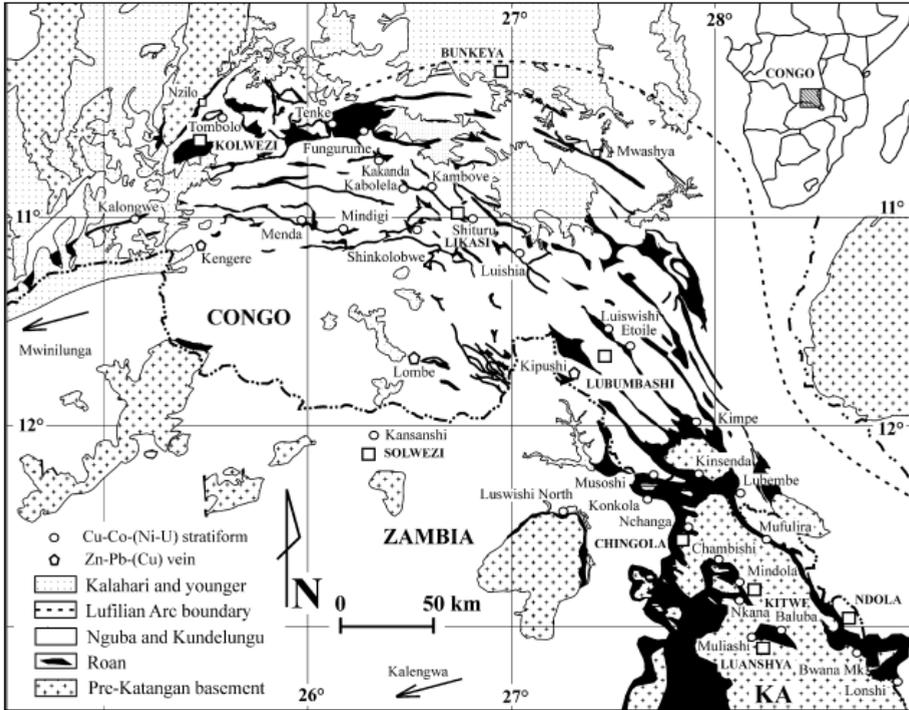


Figure 3-1: Schéma géologique de l'arc cuprifère du Sud-Katanga. Modifié par François, (1974); Cailteux et al., (1994); Kampunzu & Cailteux, (1999).

La zone minière de Tenke-Fungurume, actuellement concédée à l'entreprise *Tenke-Fungurume Mining* (TFM) et qui constitue notre site d'étude, est l'une des plus importantes réserves en Cu et Co de l'arc cuprifère du Katanga. Elle compte plus de 40 affleurements riches en cuivre et cobalt. Elle est localisée entre la cité de

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tenke à l'ouest (10.61°Sud; 26.12°Est) et de Fungurume à l'est (10.62°Sud; 26.32°Est) sur une étendue estimée à 1 000 km² (Séleck et al., 2013).

Contrairement à la région minière du *Copperbelt* en Zambie, les anomalies du Katanga se présentent sous formes de collines (Okitaudji, 2001) (Figure 3-2) généralement ou partiellement minéralisées. La partie minéralisée se démarque clairement des zones non minéralisées par sa couverture végétale presque exclusivement constituée d'une strate herbacée qui se distingue de la strate arbustive de la forêt claire (Miombo) qui l'entourne.



Figure 3-2: Vue sur une colline du complexe Tenke-Fungurume. Crédit Donato Kaya Muyumba.

En réponse à la géologie et aux redistributions de particules riches en cuivre le long des pentes, des gradients de contaminations se seraient créés et diverses unités de végétation se sont structurées sur ces habitats. Les unités considérées par Duvigneaud & Denayer De-Smet, (1963) sont au nombre de 11 (Figure 3-3).

Leteinturier et al. (1999) reconnaissent quant à eux huit communautés végétales sur sols de versant et bas de pente, plus une communauté sur roche dénudée (Leteinturier, 2002). Les espèces caractéristiques des unités de végétation sont présentées au tableau 3-1.

L'importance que revêtent ces unités de végétation se situe au niveau de leur composition floristique. Les espèces qui composent ces unités présentent en effet un intérêt potentiel dans la remédiation des sites contaminés par le Cu et le Co. Elles comprennent un certain nombre d'endémiques des substrats riches en Cu et Co.

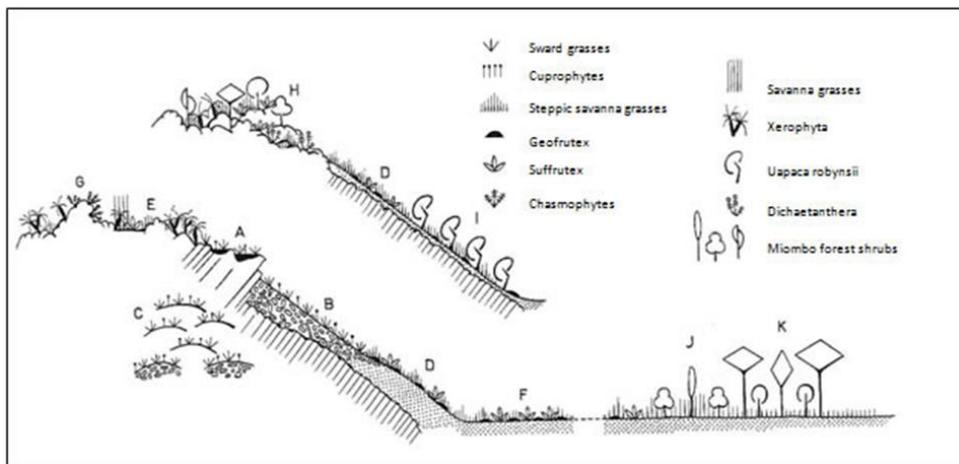


Figure 3-3 : Schéma de zonation des unités de végétation autour d'un affleurement cuprifère au Katanga (Duvigneaud & Denayer De-Smet, 1963). A. Affleurement de malachite. Pelouse à *Eragrostis boehmii*⁴ et espèces métalrophytes. B. Colluvion riche en malachite, pelouse à *Eragrostis boehmii* et espèces métalrophytes. C. Travaux récents et anciens, même type de végétation. D. Sol de pente cuprifère sur roche-mère non minéralisée. Steppe à *Loudetia simplex* - *Cryptosepalum dasycladum*⁵ et espèces métallo-résistantes. E. Steppe enrochée à *Xerophyta*. F. Auréole de contamination, même végétation. G. Végétation chasmophytique. H. Brousse enrochée à *Dichaetanthera*. I. Bosquet à *Uapaca Robynsii*. J. Savane arbustive de transition vers la forêt claire à *Brachystegia*. K. Forêt claire à *Brachystegia*.

La classification des unités de végétation retenue dans le cadre de notre travail est une simplification de celle de Duvigneaud et est présentée au chapitre 4 (questions de recherche et méthodologie).

⁴ *Eragrostis racemosa* (Thunb.) Steud

⁵ *Cryptosepalum maraviense* Oliv.

Tableau 3-1 : Caractéristiques des unités de végétation des collines cuprifères du Katanga (d'après Leteinturier et al., 1999).

Unité de végétation	Espèces caractéristiques
Ceinture de savane arbustive	<i>Uapaca robynsii</i> Dewild, <i>Acalypha cupricola</i> Rbyns, <i>Vernonia erementifolia</i> O.Hoffm
Savane steppique	<i>Loudetia simplex</i> (Nees) Hubb, <i>Cryptosepalum maraviense</i> Oliv., <i>Monocymbium ceresiforme</i> (Nees) Stapf,
Steppe enrochée (à <i>Xerophyta</i> sp)	<i>Loudetia superba</i> D.N, <i>Xerophyta equisetoides</i> Baker, <i>Lapeirousia welwitschii</i> Baker
Végétation chasmophytique sur affleurements rocheux (R.S.C)	<i>Batopedina pulvinellata</i> Robbr. subsp., <i>Euphorbia fanshawei</i> Leach, <i>Aeollanthus saxatilis</i> Duvign.
Savane boisée	<i>Brachystegia microphilla</i> Harms, <i>Brachystegia spiciformis</i> Benth, <i>Setaria pallide-fusca</i> Schum.
Pelouse sur sols cuprifères remaniés lors des travaux miniers	<i>Haumaniastrum robertii</i> Robyns, <i>Bulbostylis cupricola</i> Goetgh, <i>Monocymbium ceresiiforme</i> (Nees) Stapf, <i>Rendlia altera</i> (Rendle) Chiov
Pelouse sur colluvions	<i>Ascolepis metallorum</i> P.A.Duvign. & Léonard, <i>Anisopappus davyi</i> S.Moore, <i>Monocymbium ceresiiforme</i> (Nees) Stapf
Pelouse sur substrats cuprifères	<i>Eragrostis racemosa</i> (Thunb.) Steud, <i>Monocymbium ceresiiforme</i> (Nees) Stapf
Paroi rocheuse dénudée	<i>Cynodon dactylon</i> L.Pers, <i>Bulbostylis pseudoperennis</i> Goetgh, <i>Imperata cylindrica</i> L, <i>Rendlia altera</i> (Rendle) Chiov.

3.2. Caractérisation des systèmes sols-plantes dans les collines de l'arc cuprifère du Katanga⁶

3.2.1. Introduction

Le Katanga, situé au sud-est de la République Démocratique du Congo, dispose d'importantes réserves en cuivre et cobalt ainsi qu'en zinc, en uranium ou en manganèse (Figure 3-4) et son milieu biophysique y a été étudié par de nombreux auteurs (Robert, 1940 ; Duvigneaud, 1958 ; François, 1973 ; Cailteux, 1978 ; Malaisse et al., 1979 ; Malaisse et al., 1994 ; François, 2006).

⁶ Le titre 3.2 a été publié par Kaya Muyumba et al. (2015)

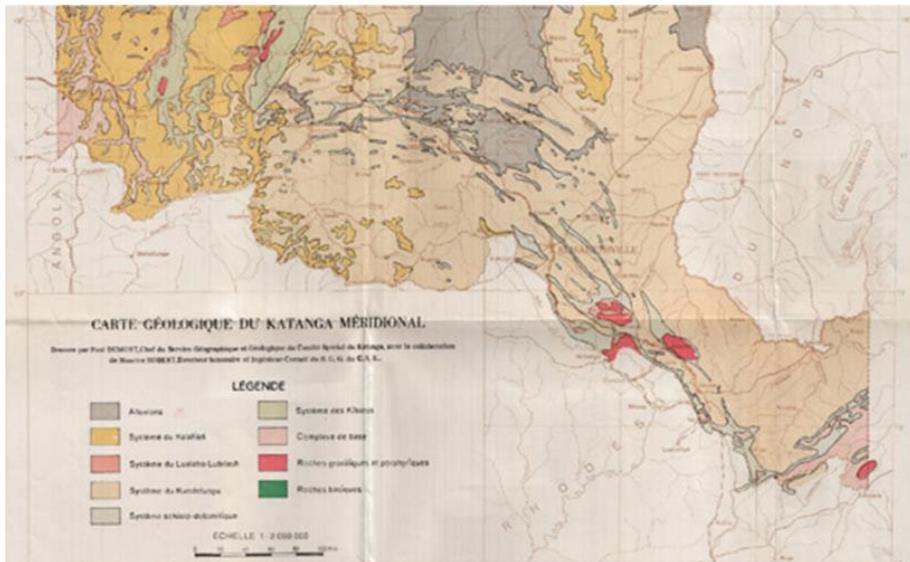


Figure 3-4 : Extrait de la carte du Katanga méridional (Robert, 1956)

Les principaux gisements métallifères du Katanga sont localisés au sein d'une vaste structure plissée et faillée en arc de cercle s'étendant de Kolwezi à la Zambie, la « *Katangan copper belt* » ou arc cuprifère katangais. Ces gisements, par le jeu de l'érosion différentielle, ont pris la forme de collines alignées contrastant sur les vastes surfaces pénéplanées et au sommet desquelles affleurent des roches affectées par les minéralisations métallifères. Les sols développés sur les roches minéralisées en héritent d'importantes concentrations en métaux. Le Cu, par exemple, peut atteindre des concentrations dépassant 3 % (Duvigneaud et al., 1963 ; Malaisse et al., 1979) dans les sols des pelouses sur colluvions. Sur ces sols à contrainte chimique forte, s'est développée une végétation à dominance herbacée (« des collines toutes pelées à contours arrondis » selon Duvigneaud [1958]) tranchant sur la forêt claire du type Miombo alentour.

La flore métallifère du Katanga compte plus de 600 espèces réparties dans 160 sites ; parmi les espèces qui la composent, 32 sont considérées comme endémiques strictes des sols riches en Cu (Faucon et al., 2010). Organisée en groupes de végétation (Duvigneaud et al., 1963 ; Malaisse et al., 1994 ; Leteinturier et al., 1999), la flore du Cu se distribue suivant un gradient de teneurs en Cu et Co le long des versants qui diminue depuis les affleurements minéralisés en position sommitale jusqu'aux dépôts colluviaux de piémont.

Ces écosystèmes uniques au monde se trouvent aujourd'hui très menacés par l'exploitation minière industrielle qui procède par destruction totale des collines, des écosystèmes et des paysages (Leteinturier et al., 1999 ; Leteinturier, 2002 ; Saad et

al., 2012). En se référant à leur statut UICN (Union Internationale pour la Conservation de la Nature), 65 % des espèces strictement endémiques sont actuellement en danger critique, d'où un besoin urgent de protéger les espèces de cette flore (Faucon et al., 2010 ; Saad et al., 2012). Parmi les alternatives en la matière, la conservation des espèces en dehors de leurs sites naturels est la voie qui a été privilégiée par la Société qui exploite le complexe Tenke-Fungurume. L'élaboration et la mise en œuvre des plans de conservation exigent que les connaissances sur les relations entre sols et plantes au sein des écosystèmes cuprifères soient développées (Saad et al., 2012).

La biodisponibilité des métaux dans les sols des collines et leur devenir dans les systèmes sols-plantes sont des questions centrales dans la compréhension du déterminisme spatial des espèces métallophiles sur les collines cuprifères. Historiquement, de nombreuses études ont été menées sur la tolérance des espèces cupro-cobalticoles et leur capacité à accumuler Cu et/ou Co (Reilly, 1969 ; Baker et al., 1983 ; Brooks et al., 1987 ; Malaisse et al., 1999 ; Chipeng et al., 2010 ; Faucon et al., 2012). Toutefois, il a fallu attendre plus longtemps pour que la caractérisation des conditions édaphiques dans lesquelles croissent ces espèces soit davantage investiguée (Faucon et al., 2009 ; Faucon et al., 2011 ; Saad et al., 2012 ; Ilunga wa Ilunga et al., 2013 ; Séleck et al., 2013).

L'objectif de cet article est de faire un bilan des connaissances en matière de caractérisation des systèmes sols-plantes dans les collines cupro-cobaltifères du Katanga et d'en dégager les pistes de recherche encore nécessaires dans une optique de conservation/restauration des écosystèmes.

3.2.2. Contexte biophysique du Katanga méridional et mobilité des éléments traces

3.2.2.1 Cadre géologique

La géologie du Katanga méridional, au sud de Tenke et Fungurume, est caractérisée par des formations et des géostructures héritées de phases de sédimentation et d'orogénèse datant de 550 à environ 900 millions d'années (Tableau 3-2). Les formations du super-groupe du Katanga se seraient déposées dans un large bassin sédimentaire en eaux peu profondes entre les cratons du Congo au Nord et du Kalahari au Sud (Robert, 1940 ; Cailteux, 1990 ; Dewaele et al., 2006 ; François, 2006 ; Kampunzu et al., 2009 ; Fay et al., 2012). L'ensemble des dépôts katanguiens, d'origines sédimentaire et évaporitique, a une épaisseur supérieure à 5 000 m. Ceux-ci sont divisés en trois groupes, Roan, Nguba et Kundelungu, séparés par des formations de tillites conglomératiques connues sous le nom de Grand et Petit Conglomérats (Cailteux, 1990). Les formations dans lesquelles les minéralisations sont principalement trouvées actuellement appartiennent aux trois premiers sous-groupes du Roan. La lithologie de ceux-ci est dominée par une

formation détritique massive ou faiblement stratifiée (Roches Argilo-Talqueuses, RAT) d'épaisseur inconnue à la base et des dolomies sus-jacentes, tandis que les formations postérieures présentent un caractère terrigène plus marqué (shales, shales dolomitiques, grès, etc.). Une stratification plus fine est donnée par Kampunzu et al. (2009).

L'orogénèse lufilienne (vers -550 Ma) a provoqué un plissement intense, des failles et la formation d'un large arc plissé. Le sous-groupe des Mines (R-2) aurait glissé sur les RAT lors d'un événement de charriage important vers le nord pour acquérir cette structure en écailles redressées telle qu'on peut l'observer actuellement. La dolomie aurait ensuite été partiellement remplacée par de la silice. L'origine des minéralisations en Cu et Co dans les roches du sous-groupe des Mines n'est pas complètement élucidée. Il semble que celle-ci se soit déroulée en plusieurs phases : (1) une minéralisation syngénétique (sédimentation synchrone de clastes minéralisés et non-minéralisés arrachés au continent) modifiée lors de la diagenèse des formations du Roan sous forme de sulfures ; (2) une redistribution des métaux par dissolution dans les gisements primaires et re-précipitation de sulfures dans les fractures des roches lors du métamorphisme consécutif à l'orogénèse ; (3) une transformation par altération des sulfures en oxy-hydroxydes, silicates et carbonates de Cu et de Co dans la zone superficielle (< 100 m de profondeur) des gisements (Dewaele et al., 2006 ; Kampunzu et al., 2009 ; Fay et al., 2012).

Des teneurs significativement élevées en Cu peuvent également être trouvées dans d'autres types de gisements, dont les gisements Zn-Pb au sein des formations carbonatées du groupe Nguba, dont Kipushi a représenté le site d'extraction de minerais le plus important en Afrique centrale entre 1922 et 1993 (Kampunzu et al., 2009).

Tableau 3-2 : Stratigraphie du Katanga (d'après Dewaele et al., 2006 et Kampunzu et al., 2009).

KAROO ET KALAHARI					
	± 560-550 Ma	Groupe	Sous-Groupe	Lithologie	
Protérozoïque	SUPERGROUPE DU KATANGA	Kundelungu Ku	Biano (Ku-3)	Shales et arkoses	
			Ngule (Ku-2)	Shales dolomitiques, shales sableux, grès	
			Gombela (Ku-1)	Shales dolomitiques, shales sableux, calcaires roses, tillite	
		Nguba Ng	Bunkeya (Ng-2)	Shales dolomitiques ou siltstones	
			Muombe (Ng-1)	Shales dolomitiques ou sableux, dolomies ou calcaires, tillite	
		Roan R	Mwashya (R-4)	Shales dolomitiques, dolomies, jaspe et roches pyroclastiques	
			Dipeta (R-3)	Dolomies interstratifiées, grès argileux et grès dolomitiques	
			Mines (R-2)	Dolomies, shales et siltstones dolomitiques	
			± 880 Ma		R.A.T. (R-1)
	SOCLE KIBARIEN ET/OU PRE-KIBARIEN				

Les aspects plus spécifiques liés aux gisements de la zone de Tenke-Fungurume ont fait l'objet d'une synthèse par Fay & Barton (2012)⁷. C'est essentiellement dans les formations des shales dolomitiques de Kamoto (Figure 3-5 ; Figure 3-6), au-dessus de l'épaisse couche de RAT que se sont concentrées les minéralisations.

La région entre Tenke et Fungurume est largement faillée et plissée. Les formations minéralisées affleurent sous forme d'écaillés de part et d'autre de l'axe synclinal de Dipeta. Le pendage général des couches géologiques et la structure des collines seront donc différents au sud et au nord de ce synclinal. Un modèle

⁷ Cette partie jusqu'au titre 2.2.2 est originale par rapport à l'article de Kaya et al (2015).

Etat des connaissances des relations sols-plantes dans les écosystèmes

d'évolution des minéralisations depuis le protérozoïque aux paysages collinaires actuels a été proposé par Fay et Barton (2012).

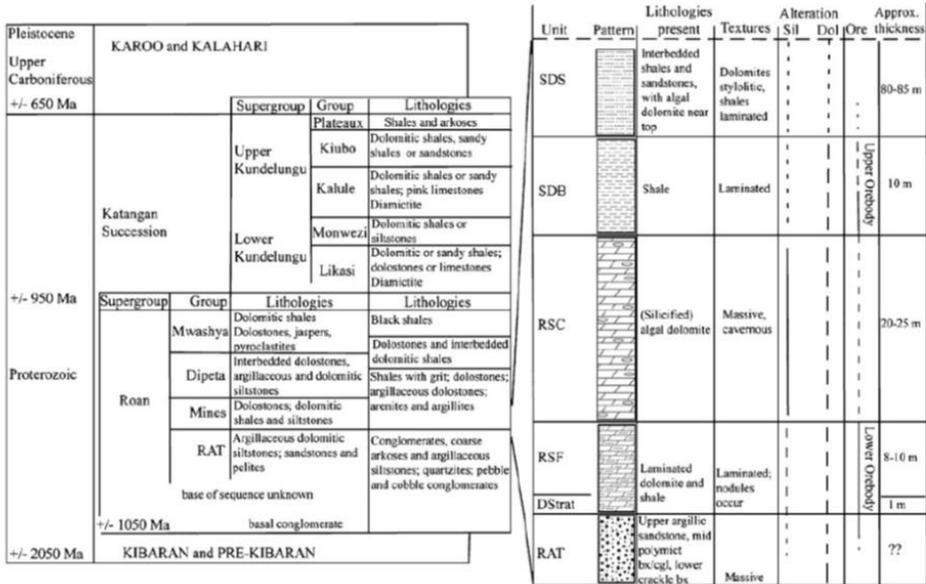


Figure 3-5: Schéma simplifié de la stratigraphie du protérozoïque katangais et de la série des Mines (Fay & Barton, 2012).

Deux processus majeurs seraient intervenus. Le premier consiste en une minéralisation en deux gisements par dépôts de sulfures suite à la circulation horizontale de fluides chargés en métaux (Figure 3-7). Ce processus aurait été conditionné par la lithologie qui gouverne l'état d'oxydo-réduction et la disponibilité en sulfures réduits. La zone de contact entre les zones riches en shales et les roches silico-dolomitiques offrait ainsi des conditions favorisant la précipitation des oxydes métalliques avec les sulfures réduits.

Le deuxième processus consiste lui en une altération des roches en milieu oxydant qui conduit à une dissolution des sulfures et précipitation du Co et du Cu sous formes d'oxydes. Suite aux plissements intenses, les formations de la série des Mines se sont en effet redressées sous formes d'écaillés au sein des matériaux RAT et leur partie supérieure a été soumise à l'altération oxydante. La circulation des fluides aurait redistribué une partie du Cu et du Co dans les formations de RSC où ces éléments n'étaient pas présents suite à la première phase de minéralisation.

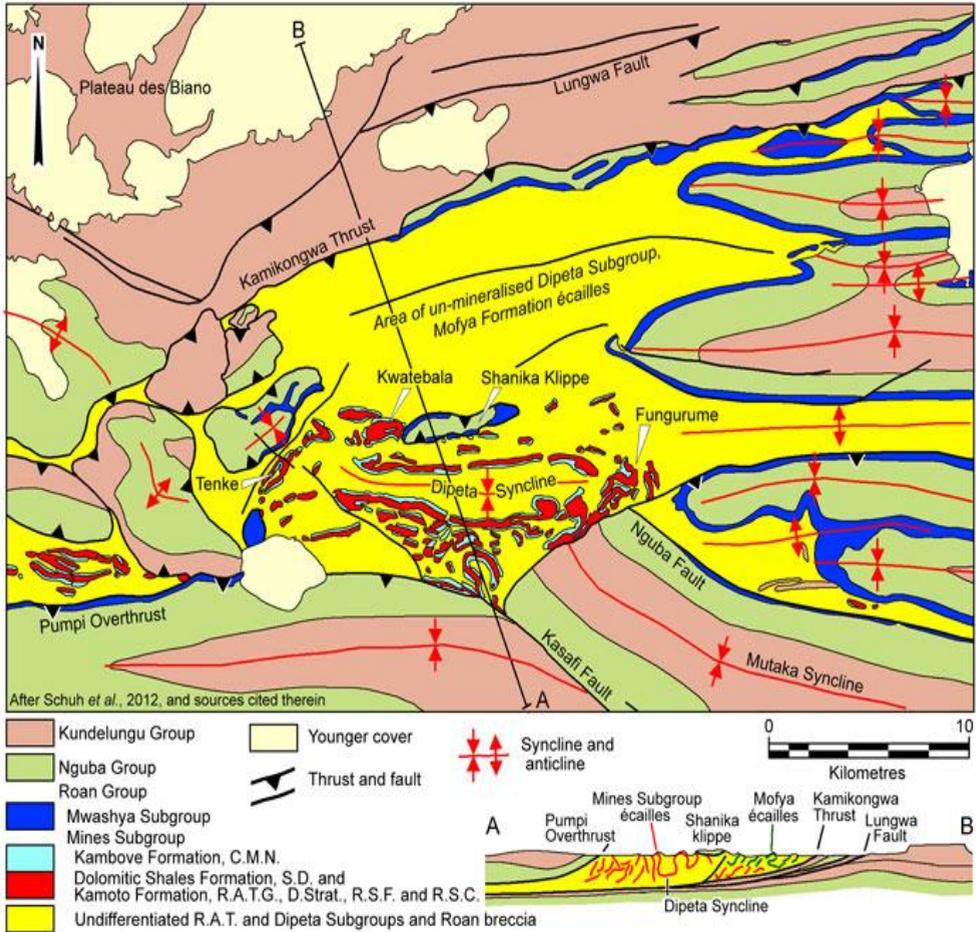


Figure 3-6: Schéma géologique de la région de Tenke-Fungurume.

Le résultat de ces différents processus est la constitution d'un ensemble de collines présentant un schéma général commun. Elles sont structurées par l'érosion différentielle des formations silico-dolomitiques plus dures qui arment les sommets et les roches plus argileuses de type shale et surtout les RAT très épaisses qui sont beaucoup plus facilement érodées et des variations de collines à collines liées à des variations de pentages, avec des plis couchés, à la présence de failles, à des différences d'épaisseur des couches, etc.

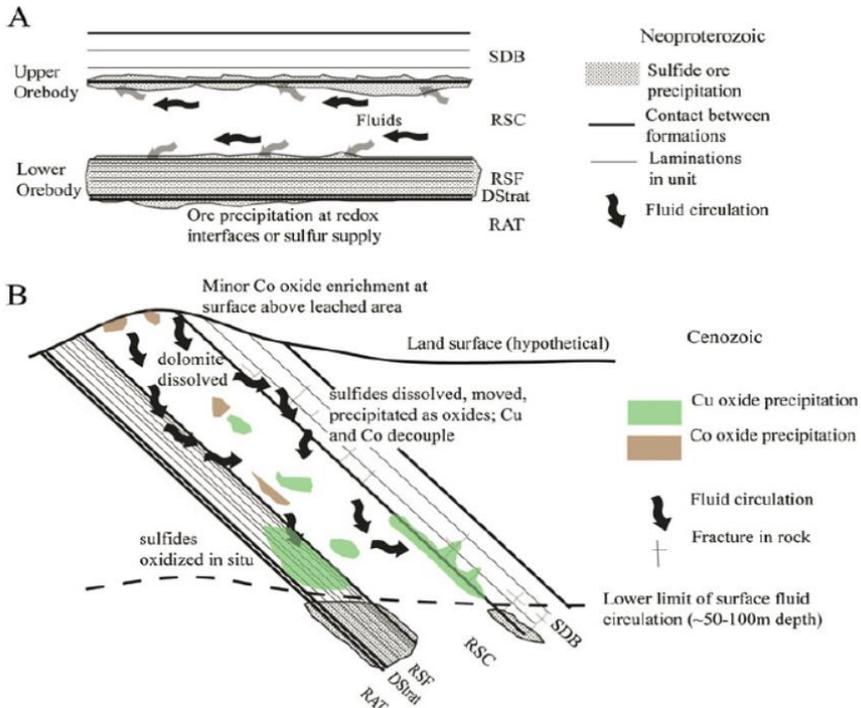


Figure 3-7 : Modèle de formation des minéralisations dans les collines de Tenke-Fungurume (Fay & Barton, 2012).

3.2.2.2 Géomorphologie, climat et végétation

Le Katanga a connu depuis le Crétacé trois phases d'érosion intense, consécutives à la surrection de cette région, qui ont abouti à la formation de trois surfaces pénéplanées, dont la troisième est celle de la plaine de Lubumbashi à une altitude comprise entre 1 200 et 1 300 m (Duvigneaud, 1958). L'individualisation de grands ensembles de plaines (Upemba) ou de plateaux et de monts (Kundelungu, Bianco) au nord de Kolwezi serait due à des effondrements et relèvements tectoniques intervenus au milieu du quaternaire. Néanmoins, la zone qui présente les occurrences de minéralisation les plus fortes peut être rattachée à la vaste pénéplaine de Lubumbashi où les reliefs résiduels ont été conservés en raison de leur résistance à l'érosion plus importante.

Le climat du Katanga méridional est de type subtropical humide avec une saison humide comprise entre mi-novembre et début mars et une saison sèche de mai à septembre. La pluviométrie annuelle moyenne se situe autour de 1 250 mm, dont la moitié tombe durant les mois de décembre à février. La température moyenne annuelle est d'environ 20 °C avec la plus basse au début de la saison sèche (15-

17 °C en juillet) et la plus élevée (22-23 °C) en octobre. L'altitude moyenne du plateau à 1 200 m tempère ces variations climatiques. Pour ce qui concerne les extrêmes de température, celles-ci varient de 2 °C la nuit à 38 °C le jour.

Selon Duvigneaud (1958), le climat du Katanga méridional confère à la zone un caractère aride et très ensoleillé en saison sèche et à la végétation la nécessité de s'adapter par des caractères xéromorphes. Phytogéographiquement, la région appartient au centre d'endémisme zambézien. Plus de la moitié des espèces y sont endémiques. La végétation dominante est une forêt claire à *Brachystegia*, communément appelée Miombo. Divers faciès du Miombo, ainsi que des formations de type steppe ou savane, co-existent en fonction des conditions édaphiques dictées principalement par la nature de la roche-mère, la position dans le relief et la profondeur utile du sol (Duvigneaud, 1958).

3.2.2.3 Les écosystèmes cupro-cobaltifères

Les écosystèmes cupro-cobaltifères du Katanga consistent en plages de végétation basse présentes sur des collines qui tranchent sur la forêt claire de piémont. Les collines de cuivre abritent plus de 500 espèces végétales connues, dont 44 sont considérées comme métallophiles et 32 comme endémiques (Faucon et al., 2010).

Le schéma couramment admis (Duvigneaud, 1958 ; Duvigneaud et al., 1963 ; Malaisse et al., 1994 ; Leteinturier et al., 1999 ; Malaisse et al., 1999 ; Leteinturier, 2002 ; Saad et al., 2012) considère qu'une colline-type est constituée d'une pente au sommet de laquelle affleurent les roches minéralisées et le long de laquelle un gradient de contamination en Cu et en Co d'origine colluviale contraint la végétation. Le gradient s'exprime par des teneurs totales de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu et plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Co dans les parties sommitales pour plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu et moins de 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Co dans les parties basses. Par comparaison, les sols des forêts claires présentent généralement des teneurs en Cu inférieures à 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Duvigneaud et al., 1963).

La végétation s'organiserait sur cette trame contaminée en huit communautés décrites par Leteinturier et al. (1999) : de haut en bas, une savane boisée sur les sols moyennement épais situés en amont des affleurements contaminés, une communauté sur affleurements de roches non ou peu minéralisées, une steppe enrochée à *Xerophyta equisetoides*, une savane steppique à *Loudetia simplex* et *Monocymbium ceresiiforme* sur le versant colluvial, une ceinture de savane arbustive à *Uapaca robynsii* sur les sols moins contaminés. À l'intérieur de cette séquence, trois types de pelouses peuvent apparaître, sur les affleurements minéralisés et les zones remaniées par les travaux d'extraction, sur les colluvions les plus riches et sur les sols les plus compacts.

Les écosystèmes cupro-cobaltifères constituent donc des systèmes dans lesquels des sols, formés par l'altération de matériaux parentaux plus ou moins minéralisés et des processus d'érosion/dépôt le long d'un versant et d'un piémont de

colluvionnement, conditionnent chimiquement la sélection d'une végétation tolérante organisée en communautés identifiables dans l'espace. Ce qui suppose qu'il y ait mobilisation chimique et transfert physique du Cu et du Co au sein des systèmes roches-sols-plantes organisés selon le relief.

3.2.2.4 *L'offre du sol, facteur clé dans les relations sols-plantes*

Le Cu et le Co, comme les autres éléments traces métalliques (ETM), se trouvent dans le sol sous diverses formes chimiques et la mobilité d'un élément traduit sa capacité à passer d'un compartiment où il se trouve retenu avec une certaine énergie vers un autre où il est moins retenu. Leur répartition entre les différentes phases solides du sol n'est toutefois pas figée dans le temps (Baize, 1997). De fait, sous l'action de processus majoritairement (bio-)chimiques (dissolution/précipitation, sorption/désorption), des formes peu mobiles peuvent être mobilisées (Bourrelier et al., 1998 ; Adriano et al., 2004). Les teneurs mobiles sont dès lors définies comme le pool des éléments qui se retrouve facilement dans la solution du sol sous forme d'ions libres et de complexes inorganiques et organiques (Ge et al., 2000). Ce pool est estimé par l'emploi de réactifs d'extraction au pH du sol, tandis que les teneurs mobilisables sont définies comme le pool d'ET potentiellement solubles et échangeables, dosé par des extractions à pH défini et inférieur à cinq, quel que soit le réactif utilisé (Celardin, 2002).

Les fractions en solution peuvent passer vers un organisme récepteur (Baize, 1997 ; Naidu et al., 2008a ; Naidu et al., 2008b ; Naidu et al., 2008c). La biodisponibilité est la capacité d'un élément à être absorbé par des bactéries, des végétaux, des animaux ou l'homme. Les teneurs biodisponibles présentent ainsi un caractère de durée dans le temps et se rapprochent du concept de teneurs mobilisables. Néanmoins, le caractère biodisponible d'un contaminant ne peut être estimé que pour une espèce ou un groupe d'espèces déterminées (Bourrelier et al., 1998). La biodisponibilité d'un élément dans le sol est un concept qui est donc intimement lié à l'organisme biologique considéré. La phytodisponibilité d'un élément trace se définit ainsi souvent opérationnellement comme la quantité d'éléments prélevée par une plante durant son développement (Bourrelier et al., 1998). Cependant, toutes les plantes ne se comportent pas de la même manière au contact des éléments en traces et la phytodisponibilité ne peut être réduite à une mesure de concentration dans la plante à partir du moment où les excès dans le sol s'accompagnent de risques de toxicité ou lorsque les exigences des plantes diffèrent. La biodisponibilité doit donc plutôt être considérée pour ce qu'elle est réellement, à savoir l'offre du sol, un ensemble de fractions d'un élément dans le sol qui sont susceptibles de passer facilement dans la solution du sol. Il s'agit alors de connaître la distribution d'un élément dans les différents compartiments et leur réactivité avec la solution du sol en fonction des conditions physico-chimiques de celle-ci.

À ces deux processus, mobilité chimique et disponibilité biologique, s'additionnent des processus physiques qui provoquent la migration des ET dans le

paysage. Le premier est l'érosion qui induit la dispersion des métaux vers les eaux superficielles par transport particulaire (Chassin et al., 1996). Le second est la lixiviation qui correspond au transfert des ET sous forme ionique vers le bas des profils ou vers les nappes. Des transferts sous des formes associées aux fractions colloïdales du sol peuvent également entraîner des métaux verticalement ou latéralement par les eaux gravitaires (Citeau et al., 2009). Il faut encore ajouter les processus de bioturbation, principalement ceux réalisés par les populations lombriciennes, ou par les termites dans le cas spécifique du Katanga, dont les déplacements physiques peuvent entraîner les particules solides verticalement dans les profils. En outre, les parois des galeries de lombrics sont des interfaces physico-chimiques réactives, le long desquelles la spéciation des ET diffère du sol avoisinant, ce qui peut induire une augmentation des flux de sortie des ET par l'eau de percolation (Ablain, 2002).

Dans les écosystèmes cupro-cobaltifères, le milieu édaphique est caractérisé par un environnement chimique, physique et biologique qui génère des contraintes pour les organismes vivants. Les propriétés des sols dépendent pour partie des propriétés des matériaux parentaux à partir desquels ils se forment. La réserve en éléments minéraux d'un sol est, soit directement héritée de la roche-mère, soit résulte de transformations pédogénétiques. La composition chimique des sols et leurs propriétés physico-chimiques influencent ensuite la composition de la solution du sol par laquelle doivent se faire les transferts vers les racines des plantes. Nous avons voulu développer particulièrement les deux points d'accroche de ce système dans cette revue bibliographique : (1) que sait-on de la composition chimique des roches qui arment les écosystèmes des collines et de leur influence sur la composition chimique des sols ? (2) comment la biodisponibilité du Cu et du Co dans les écosystèmes est-elle abordée ?

3.2.3. Le fond géochimique, source d'éléments traces métalliques dans les sols des collines

3.2.3.1 Le sous-groupe des Mines dans le district de Tenke-Fungurume

Les minéralisations de cuivre et cobalt dans le district de Tenke-Fungurume sont principalement situées dans les formations du sous-groupe des Mines (Batumike et al., 2006 ; François, 2006 ; Kampunzu et al., 2009 ; Fay et al., 2012). Les roches sont, de bas en haut de la séquence stratigraphique (Tableau 3-3), d'abord constituées de roches massives à grains relativement fins, des pélites, riches en chlorites et dolomitisées, connues sous le nom de Roches Argilo-Talqueuses ou RAT. Les RAT sont couvertes par des dolomies (D-Strat, RSF et RSC) diversement silicifiées et structurées en association avec des bancs, des lentilles ou des nodules de roches terrigènes ou de minéraux secondaires. L'épaisseur totale de ces bancs est de l'ordre de 40 m. Ensuite, l'épaisse formation des Shales Dolomitiques (SD1a ou SDB et SD1b ou SDS) présente une alternance de bancs tantôt plus argileux, tantôt plus dolomitiques, tantôt encore plus gréseux. Le membre SD2, plus connu sous le

sigle CMN, est également assez caractéristique avec la présence de nombreux bancs de shales noirs alternant avec des dolomies plus claires. La figure 3-8 illustre les principales roches du sous-groupe des Mines du complexe Tenke-Fungurume.

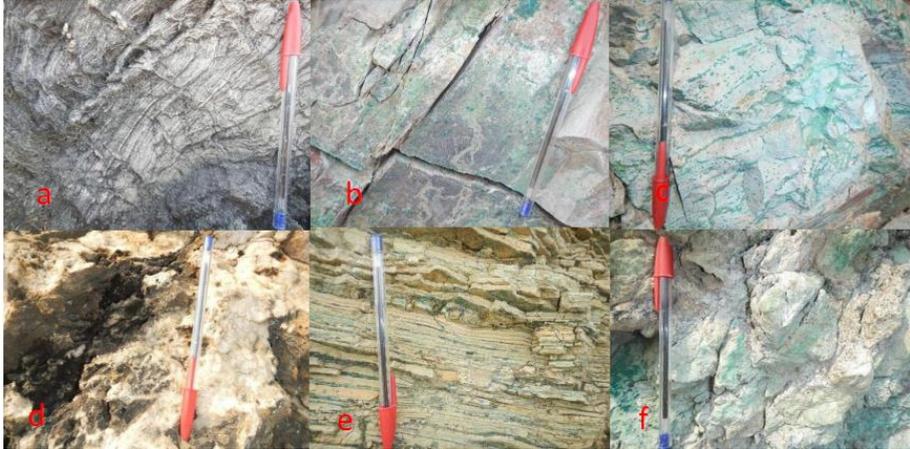


Figure 3-8 : Roches représentatives du sous-groupe des Mines à Fungurume selon la nomenclature de François (2006). a) CMN : Calcaire à Minéraux Noirs ; b) SDS : Shale dolomitiques supérieur ; c) SDB : Shale dolomitique de base ; d) RSC : Roche siliceuse cellulaire ; e) RSF : Roche siliceuse feuilletée ; f) RAT : Roche argilo-talqueuse ; Crédit photographique : Pascal Mambwe.

Les minéraux de Cu et de Co se sont concentrés principalement dans les quelques décimètres de roches de la RAT grise au Shale de base. On y distingue (i) le gisement inférieur, constitué de la RAT grise, du D-Strat et du RSF, (ii) la zone de transition, dans le RSC, (iii) le gisement supérieur dans le SDB et partiellement le SDS.

Les processus de minéralisation sont complexes mais les premiers ont principalement concerné les sulfures comme la carrollite (CuCo_2S_4), la chalcopryrite (CuFeS_2) et la chalcocite (Cu_2S), tandis que les processus d'altération et d'oxydation supergènes sont intervenus plus tard et ont provoqué la formation d'hétérogénite (CoOOH), de malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), de cuprite (Cu_2O), de cuivre natif, de chrysocolle ($((\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$) et de dolomie cobaltifère à sphérocobaltite (CoCO_3) (De Putter et al., 2010 ; Decrée et al., 2010 ; Schuh et al., 2012). Les minéraux sulfurés primaires se concentrent dans la partie inférieure des gisements et les minéraux secondaires dans la zone oxydée jusqu'à une profondeur de 100 à 150 m, variable selon les sites.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 3-3 : Stratigraphie, lithologie et composition chimique des formations des Sous-Groupes RAT et Mines au Katanga (modifié d'après Kampunzu et al., 2009).

Ss-Gruppe	RAT	Mines								
Formation	R (1à3)	Kamoto (R2-1)				Shales dolomitiques (R2-2)			Kambove (R-2.3)	
Membre	RAT Rouge	RAT Grise	Dstrat	RSF	RSC	SD1a (SDB)	SD1b (SDS)	Upper SD (CMN)		
Lithologie	Siltstones massifs, chloritico-dolomitiques, hématitiques de couleur rose-lila, devenant plus sableux et irréguliers en profondeur	Siltstones massifs, chloritico-dolomitiques et gris	Dolomies plus ou moins silteuses et chloriteuses	Dolomies silicifiées finement stratifiées à stromatolites laminaires, interstratifiées avec des siltstones ou des shales dolomitiques	Dolomies massives, à stromatolites interstratifiées avec des siltstones dolomitiques	Shales dolomitiques	Dolomite silteuse et chloritique, dolomite grossière et shales dolomitiques à nodules et concrétions	Alternances de bancs de shales noirs, riches en carbone et faiblement dolomitiques et de bancs fortement dolomitiques à stromatolites	Dolomies variées: massives blanches à roses, finement interstratifiées avec des siltstones chlorito-dolomitiques, talqueuses, carbonatées	
Epaisseur	>235m	10m	1m	8-10m	20-25m	10m	80-85m	130m	190m	
Composition chimique										
N	20	19	12	14	21	27	14	38	Références	
Majeurs (%)									UCC*	PAAS*
SiO ₂	30-60	17-63	25-58	31-86	15-89	0-60	3-56	6-60	66	63
Al ₂ O ₃	6,5-16,1	2,89-16,6	0,5-14,4	0,6-5,0	0,3-7,0	0,2-16,4	0,6-16,9	0,7-16,5	15,2	18,9
FeO	0,03-3,3	0,16-2,14	0,18-2,17	0,03-8,0	0,1-3,8	0,1-3,0	0,1-2,2	0,3-6,2	5	7,22
MnO	0,0-0,28	0,01-0,33	0,01-0,14	0,01-0,17	0,01-0,24	0,01-1,04	0,01-0,78	0,01-0,23	0,08	0,11

Tableau 3-3: Suite

MgO	12,0-20,8	7,8-28,4	6,7-28,7	3,3-25,6	1,8-18,0	1,1-21,9	7,5-20,6	1,1-20,2	2,2	2,2
CaO	0,2-15,7	0,03-17,8	0,06-18,4	0,1-19,8	0,2-27,3	0,1-30,9	0,05-30,2	0,04-28,3	4,2	1,3
Na ₂ O	<0,5	<0,1	<0,2	<0,5	0,1	<0,5	0,1	0,1-0,6	3,9	1,2
K ₂ O	0,1-0,3	0,01-0,6	0,04-2,6	0,01-1,4	0,01-0,7	0,1-4,2	0,1-1,3	0,1-5,2	3,4	3,7
P ₂ O ₅	0,05-0,19	0,10-2,0	0,05-0,34	0,07-2,29	0,05-2,29	0,05-2,29	0,05-0,36	0,05-0,50	-	0,16
ET (ppm)										
Cu	44-1.216	340-305.000	2.600-64.000	5.200-120.000	382-210.000	4.330-170.000	2.000-58.000	36-153.000	25	50
Ni	13-533	5-5.440	5-1.790	5-8.188	20-901	5-493	5-2.625	5-901	20	55
Cr	38-128	5-63	5-88	5-34	5-61	5-103	5-88	5-136	35	110
Co	78-659	101-195.400	82-12.200	32-35.000	574-32.000	41-48.000	25-79.000	10-4.556	10	23
Zn	5-72	8-334	5-85	5-83	5-373	11-273	5-60	5-142	71	85
Pb	2-147	3,8-30	2,4-19	1,8-26	4,7-40	2,2-24	4,9-10	0,7-30	-	-

* UCC: Upper Crust Composition. PAAS: Post-Archean Australian Shale.

3.2.3.2 *Composition chimique des roches*

Des gammes de teneurs totales dans les roches sont présentées par Kampunzu et al. (2009) après compilation de plusieurs études sur des sites d'extraction minière à Kolwezi, Kambove et Luiswishi (Tableau 3-3).

La comparaison des chiffres avec des compositions moyennes de référence (« *Upper Crust Composition* » et « *Post-Archean Australian Shale* » (Taylor et al., 1985 ; Nyakairu et al., 2001)) montre que l'environnement des coupes est globalement riche en Mg et Ca et pauvre en Al, Fe, K et Na, ce qui est cohérent avec le caractère dolomitique des formations. Les gammes de variation sont également relativement importantes pour certains éléments au sein des différentes formations. La plupart d'entre elles sont constituées de bancs plus ou moins épais et interstratifiés et il n'est dès lors pas étonnant que selon que l'échantillon ait été prélevé dans un banc silteux, un shale ou une dolomie, la composition en soit différente. Les teneurs plus élevées en K₂O dans les shales est attribuée à la présence de minéraux argileux de type illite et muscovite (Kampunzu et al., 2009).

En ce qui concerne les éléments traces, on constate d'emblée les très fortes teneurs en Cu dans l'ensemble des formations R2-1 et R2-2 du sous-groupe des Mines, ainsi que celles en Co principalement dans les RAT grises et les shales de surface. La variabilité apparaît à nouveau très importante, en raison du caractère stratifié des différentes formations. Des teneurs très élevées en Ni sont également observées. Les teneurs les plus élevées sont trouvées dans les gisements inférieurs et supérieurs, mais localement le RSC peut montrer des niveaux très élevés également. Par contre, les niveaux de teneurs en Cr, en Pb et en Zn n'ont rien d'exceptionnel.

3.2.4 Teneurs en Cu et en Co dans les sols des collines et biodisponibilité

3.2.4.1 *Caractérisation de la biodisponibilité par les propriétés des sols*

Il est intéressant de constater que la signature géochimique des différentes roches, bien qu'empreinte de variabilité, est assez spécifique. Qu'en est-il dans les sols développés à partir de ces matériaux ?

Les premières études, essentiellement centrées sur Cu et Co, donnent peu d'indications sur les teneurs en éléments majeurs. En outre, les chiffres publiés concernent essentiellement des teneurs totales. Les études les plus récentes sur les collines de l'Arc katangais (Faucon et al., 2011 ; Saad et al., 2012 ; Ilunga wa Ilunga et al., 2013 ; Séleck et al., 2013) se sont davantage focalisées sur les teneurs biodisponibles, ainsi que sur les facteurs physico-chimiques de la biodisponibilité. Les caractéristiques mesurées sur les sols des collines par ces auteurs sont synthétisées au tableau 3-4. Au sein des collines, les unités de végétation dominantes en termes d'étendue sont les savanes steppiques et les steppes. Dans le cas de l'étude de Saad et al. (2012), seules ces unités ont été échantillonnées. Ces unités sont principalement situées sur les versants en aval des affleurements de RSC-RSF. Pour

Etat des connaissances des relations sols-plantes dans les écosystèmes

ce qui concerne les teneurs totales, on constate que les teneurs mesurées sur les 10 premiers centimètres des sols sont inférieures (Al, Fe), du même ordre de grandeur (Mn) ou largement supérieures (Cu, Co) à celles de la composition moyenne de l'écorce terrestre (Tableau 3-4). Les gammes de variation pour Al et Mn sont comparables à celles observées sur les roches de type RAT, tandis que celles de Fe sont plus larges et s'approchent davantage de celles des shales. On sait que la pédogenèse en milieu tropical engendre une accumulation relative du fer. Pour trancher entre une origine d'héritage ou de pédogenèse, il conviendrait de caractériser les formes sous lesquelles le fer se trouve.

En ce qui concerne les teneurs disponibles, une très grande variabilité est observée pour chaque étude. Les ordres de grandeur d'une étude à l'autre sont toutefois assez proches. Seules les données de Colinet et al. (2007) apparaissent nettement plus variables que les autres, mais il s'agit de données récoltées sur un nombre de sites beaucoup plus grand, dont des gisements de type Cd-Pb-Zn, comme en témoignent les valeurs disponibles de ces éléments. Les teneurs les plus faibles en ET correspondent assez bien aux niveaux mesurés dans le Miombo par Faucon et al. (2011). Les teneurs en éléments majeurs Ca, Mg, K et P varient de 1 à 100 voire plusieurs centaines et traduisent des différences de richesse trophique entre des milieux relativement pauvres et des milieux eutrophes, car au moins aussi riches en éléments que les sols agricoles les plus riches de Région wallonne (Genot et al., 2009). Le faible niveau de développement des sols sur pente forte s'accorde avec ces constats de richesse chimique sous l'influence des roches-mères.

En milieu contaminé, la mobilité des ET dépend de l'action de facteurs de type chimique (potentiel rédox, pH, capacités d'échanges cationique [CEC] et anionique [CEA], spéciation, concentration), biologique (activité des bactéries, de la rhizosphère, des champignons et plantes supérieures) et physique (structure et perméabilité) (Brümmer et al., 1986 ; Msaky & Calvet., 1990 ; Ernst, 1996 ; Garcia-Sanchez et al., 1999 ; Lock et al., 2001 ; Adriano et al., 2004 ; Naidu et al., 2008b). Les constituants et les propriétés des sols contaminés doivent donc clairement affecter le devenir des ET au sein de ceux-ci. Jusqu'à présent, seuls le pH et le statut en matière organique totale (C et N) ont été mesurés dans les sols des collines. Cela permet de constater que l'horizon de surface des sols y est légèrement à modérément acide (pH entre 5,0 et 6,5) et assez riche en matière organique. Il y a donc un manque de données quant à la nature des constituants des sols et aux propriétés de leur complexe d'échange.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 3-4 : Gamme de variation des propriétés physico-chimiques des sols mesurées dans les collines de l'Arc cuprifère katangais.

	pHeau	C (%)	N (g.kg ⁻¹)	C:N	Teneurs totales (g.100g ⁻¹)				
					Cu	Co	Al ₂ O ₃	FeO	MnO
Saad et al. (2012)	5,0-6,6	1,0-7,9	0,02-0,42	16-44	0,03-7,04	0,004-1,6	2,3-12,5	1,0-5,5	0,01-0,21
Séleck et al. (2013)	4,6-7,8	1,0-10,1	0,07-0,59	13-22	-	-	-	-	-
Ilunga wa Ilunga et al. (2013)	4,6-6,5	0,5-9,0	0,04-0,61	8-18	-	-	-	-	-
Faucon et al. (2011)	4,6-6,9	0,6-9,1	-	-	-	-	-	-	-
Unpublished	4,6-8,7	0,1-37	-	-	0,05-12,6	0,01-2,2	-	-	-
Landon (1991)*	5,5-7,0	4-10	2-5	10	<0,025	<0,0065	-	-	0,0002-1
	Teneurs disponibles AA-EDTA (mg.kg ⁻¹)								
	Cu	Co	Ca	Mg	K	P	Cd	Pb	Zn
Saad et al. (2012)	23-8.200	2,2-365	8-794	15-260	11-180	-	0,01-1,0	0,4-60	0,6-35
Séleck et al. (2013)	29-10.136	2-927	10-2.680	11-1.175	6-210	2-499	-	-	0,3-7,8
Ilunga wa Ilunga et al. (2013)	57-24.665	0,4-93	6-552	26-356	17-264	9-676	0,01-0,29	0,4-7,3	0,2-9,9
Faucon et al. (2011)	382-18.144	2-429	30-1.110	12-189	10-163	5-772	-	-	3-108
Unpublished	140-31.286	11-1.268	-	-	-	-	0,01-95	0,3-687	1,1-9.108
Landon (1991)	>0,2	-	800-2.000	60-480	80-200	>40	-	-	>0,3

* Optimum, niveaux moyens ou seuils de déficience (Cu et Zn disponibles)

Une biodisponibilité élevée des ET dans les sols engendre un stress chimique auquel la plante peut être sensible ou tolérante. Un certain nombre de réponses végétales sont interprétées comme autant d'indications biologiques de teneurs biodisponibles élevées dans le sol : présence d'espèces tolérantes et absence d'espèces sensibles, concentration de l'élément dans la plante, caractères morphologiques de la plante, indices visuels et biochimiques de stress.

Duvigneaud (1958) soulevait déjà des questions sur le fonctionnement des systèmes sols-plantes : quels sont les niveaux de tolérance ou d'exigence en éléments traces des différentes espèces ? Quels sont les rapports entre teneurs dans la plante et teneurs dans le sol ? Certaines espèces cupro-cobalticoles du Katanga ont été proposées comme indicateurs géobotaniques des substrats minéralisés pour la prospection minière (Paton et al., 1996).

Les approches « tolérance » et « indication/accumulation » ont dominé la vision des naturalistes de la deuxième moitié du 20^e siècle. Ainsi les travaux de Duvigneaud et al. (1963), Malaisse et al. (1979, 1994, 1999) ou Leteinturier (2002) ont permis de recenser de nombreuses espèces cupro-cobaltifères. L'analyse d'échantillons de plantes et de sols récoltés sur le terrain (Reilly, 1969 ; Morrison et al., 1979 ; Baker et al., 1983 ; Brooks et al., 1987 ; Leteinturier et al., 1999) a contribué à caractériser les stratégies de tolérance de plusieurs de ces espèces.

Plus récemment, la tolérance des espèces métallifères au Cu ou au Co a été étudiée en conditions plus contrôlées, soit en hydroponie, soit en pots sur des mélanges sable/tourbe ou sur des sols contaminés prélevés sur sites. Citons Chipeng et al. (2010) pour *Haumaniastrum katangense*, Faucon et al. (2012) pour *Crepidiorhapon perennis* and *Crepidiorhapon tenuis*, Shutcha et al. (2010) pour trois graminées.

Les études menées sur sites au cours des cinq dernières années (Faucon et al., 2009 ; Ilunga wa Ilunga et al., 2013 ; Séleck et al., 2013) reposent sur une approche d'écologie fonctionnelle des communautés végétales et plus seulement d'une espèce particulière isolée. La composition et l'assemblage des espèces, ainsi qu'un certain nombre de traits morphologiques, comme la taille des plantes, la largeur des feuilles, etc. sont enregistrés. Dans la reconstruction des écosystèmes, la compréhension de cet aspect ainsi que des interactions potentielles entre espèces au sein d'une communauté apparaît indispensable (Shutcha et al., 2010).

3.2.5. Conclusions et perspectives

La mise en œuvre de la conservation *ex situ* exige qu'à un moment donné, la biodiversité conservée regagne son milieu naturel (rétablissement des espèces). Réaliser un déplacement d'une biodiversité de son milieu naturel vers un autre ainsi que sa réintroduction dans un nouveau milieu demandent une reconstitution des principaux facteurs favorables à leur développement. Reconstituer un écosystème exige non seulement une bonne connaissance des espèces (inventaire biologique et leurs comportements) à conserver (Leteinturier et al., 1999), mais également une

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

bonne connaissance de leur milieu physique et chimique ainsi que le fonctionnement de celui-ci (Saad et al., 2012 ; Séleck et al., 2013).

À côté de la conservation par banque de graines, une meilleure connaissance du milieu édaphique des espèces conservées est à développer. Malgré les nombreuses études déjà réalisées, un certain nombre de questions persistent quant à la caractérisation du milieu édaphique dans les écosystèmes cupro-cobaltifères et les relations entre propriétés des sols et développement des communautés végétales. En particulier : est-ce que le Cu et le Co sont les seuls éléments qui déterminent la distribution des espèces dans les sols des anomalies ? Quelle est la mobilité réelle du Cu et du Co à l'échelle de l'agrégat ? Du profil ? De la toposéquence ? Quel est le rôle des autres propriétés du sol ? Les modèles sont-ils génériques pour les différentes collines de l'arc cuprifère ou spécifiques à chaque colline ? Pourra-t-on extrapoler les résultats des expériences de conservation d'habitats à d'autres collines ?

Nous pensons nécessaire de poursuivre les investigations sur les écosystèmes cupro-cobaltifères en matière de fractionnement du cuivre et du cobalt sur les différents constituants solides du sol et de réactivité entre ces phases solides et la solution du sol. L'importance des interactions entre éléments au sein de celle-ci mériterait également d'être davantage creusée. La modélisation géochimique pourrait s'avérer utile pour progresser sur ces questions.

3.3. Conclusion de chapitre

La mobilité d'un ETM traduit sa capacité à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie vers un autre où il est moins retenu (Baize, 2002 ; Joubert et al, 2006). La biodisponibilité est tout simplement la capacité d'un ETM d'être plus ou moins absorbé par les organismes vivants (Joubert et al, 2006) via la solution du sol (Baize, 2002). La biodisponibilité est un concept organisme-dépendant et le déterminisme lié au sol ne peut être estimé que par la caractérisation de l'offre de celui-ci, c'est-à-dire une quantité potentiellement accessible par les organismes vivants. Selon Kabata-Pendias (2002), la mobilité et la biodisponibilité des éléments sont étroitement corrélées avec leur concentration dans la solution du sol. La connaissance de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM est nécessaire pour l'évaluation des risques pour l'environnement étant donné qu'une simple détermination des teneurs totales ne suffit pas pour définir leurs impacts (Joubert et al 2006 ; Ramos & al 1994). Certaines propriétés du sol peuvent influencer positivement ou négativement la mobilité des ETM en orientant les principaux processus à la base de cette mobilité : précipitation/dissolution, sorption/désorption, organisation/minéralisation... (Calvet, 2003).

L'arc cuprifère du Katanga s'étale de Kolwezi à l'ouest à Lubumbashi à l'est en passant par Likasi. Des écosystèmes spécifiques se sont développés à partir des sols contaminés par des minéralisations cupro-cobaltifères au sein des roches aujourd'hui en affleurement au sommet des collines. Au sein de celles-ci, les unités de végétation dominantes en termes d'étendue sont les savanes steppiques et les steppes. Pelouses et zones arborées caractérisent respectivement les milieux les plus et les moins contaminés.

Malgré les nombreuses études déjà réalisées sur la caractérisation du milieu édaphique dans les écosystèmes cupro-cobaltifères et les relations entre propriétés des sols et développement des communautés végétales, de Duvigneaud (1958) à Ilunga wa Ilunga et al (2015), un certain nombre de questions persistent. En particulier : Est-ce que le Cu et le Co sont les seuls éléments qui déterminent la distribution des espèces dans les sols des anomalies ? Quelle est la mobilité réelle du Cu et du Co ? Quel est le rôle des autres propriétés du sol ? Les modèles sont-ils génériques pour les différentes collines de l'arc cuprifère ou spécifique à chaque colline ?...

Le chapitre suivant détaille les questions spécifiquement visées par nos recherches et la méthodologie mise en œuvre.

3.4. Références

Ablain F., 2002. Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue d'épuration dans un sol agricole. Thèse de doctorat : Université de Rennes 1 (France).

Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J. & Bolan N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122, 121-142.

AFNOR, 1996. Qualité des sols. Vol. 1 : recueil de normes. Paris : AFNOR (Association Française de Normalisation).

Baize D., 1997. Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris : INRA.

Baker A.J.M., Brooks R.R., Pease A.J. & Malaisse F., 1983. Studies on copper and cobalt tolerance in three closely related taxa within the genus *Silene* L. (Caryophyllaceae) from Zaïre. *Plant Soil*, 73, 377-385.

Batumike M.J., Kampunzu A.B. & Cailteux J.H., 2006. Petrology and geochemistry of the neoproterozoic nguba and kundelungu groups, Katangan supergroup, southeast Congo: implications for provenance, paleoweathering and geotectonic setting. *J. Afr. Earth Sci.*, 44, 97-115.

Bourrelier P.-H. & Berthelin J., 1998. Contamination des sols par les éléments traces métalliques : les risques et leur gestion. Paris : Lavoisier Tec & Doc.

Brooks R.R., Naidu S.M., Malaisse F. & Lee J., 1987. The elemental content of metallophytes from the copper/cobalt deposits of Central Africa. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 119, 179-191.

Brümmer G.W., Gerth J. & Herms U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, 149, 382-398.

Cailteux J., 1978. Particularités stratigraphiques et pétrographiques du faisceau inférieur du Groupe des Mines au centre de l'Arc cuprifère shabien. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, 100, 55-71.

Cailteux J., 1990. La tectonique intra-katanguienne dans la région Nord-Ouest de l'Arc Lufilien (Shaba, Rep. du Zaïre). *Ann. Soc. Geol. Belg.*, 113, 199-215.

Celardin F., 2002. Approche semi-quantitative de la mobilité. In : Baize D. & Tercé M., coord. *Un point sur... les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales*. Paris : INRA, 565.

Chassin P., Baize D., Cambier P. & Sterckeman T., 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. Impact à moyen et à long terme. *Etude et Gestion des Sols*, 3, 297-306.

Chipeng F.K. et al., 2010. Copper tolerance in the cuprophyte *Haumaniastrum katangense* (S. Moore) P.A. Duvign. & Plancke. *Plant Soil*, 328, 235-244.

Etat des connaissances des relations sols-plantes dans les écosystèmes

Cîteau L., Lamy I. & Van Oort F., 2009. Suivi in situ de la composition des eaux gravitaires dans des sols sableux contaminés : déterminisme de la mobilité de Zn et Pb. In : Cambier P., Schwartz C. & Van Oort F., eds. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Versailles, France : Éditions Quæ, 45-66.

Colinet G. et al., 2007. Phytoremediation of contaminated sites in urban environment: preliminary results of a study focussed on Lubumbashi. In: Proceedings of the 9th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 15-19 July 2007, Beijing, China.

De Putter T., Mees F., Decrée S. & Dewaele S., 2010. Malachite, an indicator of major Pliocene Cu remobilization in a karstic environment (Katanga, Democratic Republic of Congo). *Ore Geol. Rev.*, 38, 90-100.

Decrée S. et al., 2010. Geodynamic and climate controls in the formation of Mio-Pliocene world-class oxidized cobalt and manganese ores in the Katanga province, DR Congo. *Miner. Deposita*, 45, 621-629.

Dewaele S. et al., 2006. Multiphase origin of the Cu-Co ore deposits in the western part of the Lufilian fold-and-thrust belt, Katanga (Democratic Republic of Congo). *J. Afr. Earth Sci.*, 46, 455-469.

Duvigneaud P., 1958. La végétation du Katanga et de ses sols métallifères. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 90, 127-278.

Duvigneaud P. & Denaeyer-De Smet S., 1963. Cuivre et végétation au Katanga. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 96, 92-231.

Ernst W.H.O., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.*, 11, 163-167.

Faucon M.P. et al., 2009. Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhapon perennis* and *C. tenuis* (Scrophulariaceae) in SC Africa. *Plant Soil*, 317, 201-212.

Faucon M.P. et al., 2010. Copper endemism in the Congolese flora: a database of copper affinity and conservational value of cuprophytes. *Plant Ecol. Evol.*, 143, 5-18.

Faucon M.P. et al., 2011. May rare metallophytes benefit from disturbed soils following mining activity? The case of the *Crepidiorhapon tenuis* in Katanga (D.R. Congo). *Restor. Ecol.*, 19, 333-343.

Faucon M.P. et al., 2012. Copper tolerance and accumulation in two cuprophytes of South Central Africa: *Crepidiorhapon perennis* and *C. tenuis* (Linderniaceae). *Environ. Exp. Bot.*, 84, 11-16.

Fay I. & Barton M.D., 2012. Alteration and ore distribution in the Proterozoic Mines Series, Tenke-Fungurume Cu-Co district, Democratic Republic of Congo. *Miner. Deposita*, 47, 501-519.

François A., 1973. L'extrémité occidentale de l'Arc cuprifère shabien. Likasi, Zaïre : Université de Likasi (UNILI), Département géologique de la Gécamines.

François A., 2006. La partie centrale de l'Arc cuprifère du Katanga : étude géologique. Tervuren, Belgique : Musée Royal de l'Afrique centrale.

Garcia-Sanchez A., Alastuey A. & Querol X., 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Environ.*, 242, 179-188.

Ge Y., Murray P. & Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.*, 107, 137-144.

Genot V., Colinet G., Brahy V. & Bock L., 2009. L'état de fertilité des terres agricoles et forestières en Région wallonne (adapté du chapitre 4 - sol 1 de « L'État de l'Environnement wallon 2006-2007 »). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 13, 121-138.

Ilunga wa Ilunga E. et al., 2013. Small-scale diversity of plant communities and distribution of species niches on a copper rock outcrop in upper Katanga, D.R. Congo. *Plant Ecol. Evol.*, 146, 173-182.

Kampunzu A.B. et al., 2009. Sediment-hosted Zn-Pb-Cu deposits in the Central African Copperbelt. *Ore Geol. Rev.*, 35, 263-297.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, 123, 223-232.

Leteinturier B., Baker A.J.M. & Malaisse F., 1999. Early stages of natural revegetation of metalliferous mine workings in South Central Africa: a preliminary survey. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 3, 28-41.

Leteinturier B., 2002. Évaluation du potentiel phytocénétique des gisements cuprifères d'Afrique centro-australe en vue de la phytoremédiation de sites pollués par l'activité minière. Gembloux, Belgique : Faculté des Sciences agronomiques de Gembloux.

Lock K., Desender K. & Janssen C.R., 2001. Effects of metal contamination on the activity and diversity of carabid beetles in an ancient Pb-Zn mining area at Plombières (Belgium). *Entomol. Exp. Appl.*, 99, 355-360.

Malaisse F. et al., 1979. Copper and cobalt in vegetation of Fungurume, Shaba Province, Zaïre. *Oikos*, 33, 472-478.

Malaisse F., Brooks R.R. & Baker A.J.M., 1994. Diversity of vegetation communities in relation to soil heavy metal content at the Shinkolobwe copper/cobalt/uranium mineralization, Upper Shaba, Zaire. *Belg. J. Bot.*, 127, 3-16.

Malaisse F., Baker A.J.M. & Ruelle S., 1999. Diversity of plant communities and leaf heavy metal content at Luiswishi copper/cobalt mineralization, Upper Katanga, Dem. Rep. Congo. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 3, 104-114.

Morrison R.S., Brooks R.R., Reeves R.D. & Malaisse F., 1979. Copper and cobalt uptake by metallophytes from Zaïre. *Plant Soil*, 53, 535-539.

Msaky J.J. & Calvet R., 1990. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.*, 150, 513-522.

Naidu R. & Bolan N.S., 2008a. Contaminant chemistry in soils: key concepts and bioavailability. In: Naidu R., ed. Chemical bioavailability. Developments in soil science, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 9-37.

Naidu R. et al., 2008b. Chemical bioavailability in terrestrial environments. In: Naidu R., ed. Chemical bioavailability. Developments in soil science, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 1-6.

Naidu R. et al., 2008c. Bioavailability: definition, assessment and implications for risk assessment. In: Naidu R., ed. Chemical bioavailability. Developments in soil science, vol. 32. Amsterdam; Oxford, UK: Elsevier, 39-51.

Nyakairu G.W.A. & Koeberl C., 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochem. J.*, 35, 13-28.

Paton A. & Brooks R.R., 1996. A re-evaluation of *Haumaniastrum* species as geobotanical indicators of copper and cobalt. *J. Geochem. Explor.*, 56, 37-45.

Reilly C., 1969. The uptake and accumulation of copper by *Becium homblei* (De Wild) Duvig. & Plancke. *New Phytol.*, 68, 1081-1087.

Robert M., 1940. Contribution à la géologie du Katanga. Le système du Kundelungu et le système schisto-dolomitique. Vol. 8. Bruxelles, Belgique : Comité Spécial du Katanga.

Saad L. et al., 2012. Investigating the vegetation-soil relationships on the copper-cobalt rock outcrops of Katanga (D. R. Congo), an essential step in a biodiversity conservation plan. *Restor. Ecol.*, 20, 405-415.

Schuh W., Leveille R.A., Fay I. & North R., 2012. Geology of the Tenke-Fungurume sediment-hosted strata-bound copper-cobalt district, Katanga, Democratic Republic of Congo. In: Hedenquist J.W., Harris M. & Camus F., eds. Geology and genesis of major copper deposits and districts of the world. A tribute to Richard H. Sillitoe. Vol. Special Publication 16. Littleton, CO, USA: Society of Economic Geologists, 269-301.

Séleck M. et al., 2013. Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper-cobalt gradients: implications for conservation and restoration. *Plant Soil*, 373, 455-469.

Shutchka M.N. et al., 2010. Phytostabilisation of copper-contaminated soil in Katanga: an experiment with three native grasses and two amendments. *Int. J. Phytorem.*, 12, 616-632.

Taylor S.R. & McLennan S.M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications.

4

Questions de recherche
Matériels et méthodes

4. Questions de recherche et méthodologie

4.1. Questions de recherche

Les collines cuprifères de l'arc minéralisé du Katanga ont fait l'objet d'études successivement pour l'inventaire de la biodiversité en relation avec les spécificités du milieu édaphique (Duvigneaud & Denayer-De Smet, 1963 ; Brooks et al, 1992 ; Paton & Brooks, 1996), ensuite en vue de conservation et de valorisation de la biodiversité (Leteinturier, 2002 ; Faucon et al., 2009 ; Shutcha et al., 2010, Saad et al., 2012, Séleck et al, 2013, Ilunga wa Ilunga et al, 2013, Boisson et al., 2015).

De nombreuses espèces dont l'existence est liée aux conditions écologiques des affleurements ont été étudiées (Duvigneaud & Denayer-De Smet, 1963, Leteinturier, 2002, Faucon et al., 2010). De nombreuses analyses physico-chimiques des sols sous les unités de végétation représentatives ont été réalisées, principalement pour ce qui concerne les teneurs totales en Cu et Co dans l'horizon de surface (Duvigneaud & Denayer-De Smet, 1963, Leteinturier, 2002), le pH, les teneurs en carbone organique total, le C/N et les teneurs disponibles en éléments nutritifs et en ET dans les 10 ou 15 premiers centimètres de sol autour de quadrats de végétation (Saad et al., 2012, Séleck et al, 2013, Ilunga wa Ilunga et al, 2013). Par contre, relativement peu de données ont été publiées sur la différenciation verticale des propriétés des sols et leur distribution au sein des paysages structurés par les collines métallifères et le miombo alentour.

Les questions non entièrement élucidées restent encore nombreuses :

(1) Quelles sont les propriétés du sol qui régissent l'organisation des communautés végétales le long des collines ? S'agit-il seulement du cuivre et/ou du cobalt ? Est-ce également une question de forme chimique du cuivre et de réactivité des constituants solides du sol ?

(2) Les modèles de fonctionnement écosystémique des collines sont-ils génériques ou dépendent-ils de la colline considérée ? On sait que la nature des gisements diffère ainsi que les structures d'affleurement au sein de la Ceinture du cuivre, mais également à l'échelle de territoires plus restreints comme le complexe Tenke-Fungurume. Le modèle de contamination topographique de Duvigneaud doit-il être nuancé ? Le cuivre migre-t-il sous la surface, verticalement ou latéralement ?

(3) Quelle est l'amplitude de variation des conditions édaphiques propre à chaque unité de végétation ? Est-ce que les types de sols, différenciés morphologiquement par des profils d'horizons sont homogènes dans ces unités et jusqu'où expliquent-ils la variation des propriétés physico-chimiques ?

(4) Pour la reconstruction des écosystèmes, quelle est la distribution verticale des propriétés des sols et jusqu'à quel point celle-ci doit-elle être prise en considération ? Faut-il distinguer les pelouses naturelles des pelouses récentes artificielles développées sur les remblais laissés par les creuseurs ? Quelle est l'importance de la

nature lithologique et minéralogique des remblais, de leur granulométrie... sur la solubilisation et la biodisponibilité ou la mobilité du cuivre et du cobalt ?

C'est donc dans ce cadre que se situe cette thèse qui vise à progresser dans la connaissance du déterminisme pédologique des communautés végétales des collines cuprifères et la compréhension des processus qui gouvernent la mobilité du cuivre et du cobalt dans ces systèmes sol-plante spécifiques.

Comprendre la nature et la distribution des facteurs majeurs d'ordre édaphique qui dictent la distribution spatiale des unités de végétation dans ces milieux permettra de mieux appréhender le fonctionnement de ces écosystèmes et d'accroître la performance de la conservation de la flore en dehors de leur site naturel et leur réutilisation dans la stabilisation des sites contaminés et/ou abandonnés après exploitation. Une attention particulière est accordée au Cu et Co qui présentent des gammes de teneurs totales hors du commun par rapport au fond géochimique régional, toutefois la caractérisation des propriétés édaphiques doit être plus large que cela et inclure le statut nutritif et les propriétés physico-chimiques du sol qui conditionnent la disponibilité en eau et en air, le statut nutritif, etc. comme en témoignent les travaux actuels menés sur les collines (Guillaume, 2008 ; Seleck, 2009, Saad et al, 2012).

Pour atteindre ces objectifs, la recherche vise à (i) caractériser le déterminisme spatial des propriétés des sols des collines, en particulier la distribution du cuivre et du cobalt, à travers une approche pédopaysagère, (ii) analyser les relations entre les propriétés physiques et physico-chimiques du sol et les communautés végétales à l'échelle des quadras de végétation et (iii) évaluer par voie expérimentale l'offre des sols en cuivre et cobalt dans ces systèmes et le devenir du cuivre apporté sous forme de particules minérales par érosion en fonction du milieu d'accueil ?

4.2. Méthodologie générale

La méthodologie comporte trois approches complémentaires : une **caractérisation pédopaysagère** (reconnaissance des lois d'organisation des sols en fonction de la géologie, du relief et de la végétation), une **caractérisation édaphique** (le sol en tant que milieu de sélection de la végétation) et enfin une **approche expérimentale** de la mobilité du cuivre et du cobalt.

Pour l'approche pédopaysagère, on fait l'hypothèse que les sols se distribuent dans le paysage des collines en relation avec la géologie, le relief, la végétation et les perturbations anthropiques. Une approche toposéquentielle a été préférée à une approche sans a priori car la structuration en unités de paysage permet de réduire le nombre de points d'observation.

L'approche pédopaysagère repose sur les étapes suivantes:

- ✓ Choix des sites d'étude au sein du complexe TFM,
- ✓ Caractérisation des collines, incluant
 - la reconnaissance des formes du relief,

Questions de recherche et méthodologie

- la localisation des différents groupes de végétation présents dans chaque site sélectionné;
 - l'identification des unités de sols et
 - la recherche de relations dans l'organisation spatiale du relief, des sols et de la végétation.
- ✓ Caractérisation de la distribution spatiale, verticale et latérale, des propriétés édaphiques et des éléments mis en cause dans la distribution floristique. Estimation du fond géochimique et des redistributions superficielles par approche comparative des profils de distribution.
 - ✓ Etude des formes chimiques de Cu et Co dans des horizons de sols représentatifs, afin de caractériser les distributions de ces éléments entre les constituants organiques et minéraux des sols et d'évaluer les effets de la pédogenèse sur leur mobilité.

L'approche édaphique repose sur l'analyse du statut physico-chimique d'échantillons de sols prélevés en relation directe avec les communautés végétales qu'ils supportent afin d'en identifier ou préciser les relations. Les relations sol-végétation seront étudiées à partir de l'analyse des propriétés physico-chimiques des sols prélevés:

- ✓ sur des quadrats permanents mis en place sur les collines, sélectionnés pour être représentatifs de la diversité des situations rencontrées dans chacune des collines étudiées, et
- ✓ le long de transects locaux décamétriques qui recoupent les limites entre deux unités de végétation adjacentes, clairement identifiables sur le terrain.

L'approche expérimentale comprend la réalisation d'expérimentations en conditions semi-contrôlées afin d'évaluer la mobilité de Cu et Co et les risques de migration dans le continuum roche-sol-eau-plante. Deux expérimentations ont été menées :

- ✓ L'évaluation de la phytodisponibilité du Cu et du Co dans les sols des principales unités de végétation métallicoles choisies sur base de leurs teneurs en Cu et/ou en Co a été réalisée par une culture en pots d'une des espèces de ces milieux citées par Faucon & al (2007) comme accumulatrice du Cu et du Co, et étudiée par la suite par Lange et al. (2014) : *Anisopappus davayi*.
- ✓ La dynamique d'altération de roches minéralisées provenant de la zone d'étude a été étudiée dans des colonnes de sols. Le dépôt de particules du haut des collines vers le bas de celles-ci est considéré comme le facteur principal de distribution spatiale du cuivre et du cobalt par Duvigneaud & Denayer-De Smet (1963). L'étude vise à évaluer le devenir de ces éléments dans le sol après altération.

4.3. Sites d'étude

L'Arc cuprifère katangais est situé dans l'African Copperbelt qui s'étend du nord de la Zambie à Kolwezi, au sud-ouest du Katanga, République Démocratique du Congo (RDC). Cette zone compte parmi les zones métallogéniques les plus importantes du monde (Duvigneaud & Denayer-De Smet, 1963 ; Leteinturier et al., 1999).

Le complexe de collines étudiées s'étend entre les villes de Tenke et Fungurume en une vaste cuvette synclinale longue de 15 km et large de 2 à 3 km, bordée de structures synclinales ou anticlinales variées (François, 2006). Le choix des sites d'étude dépendait du plan d'exploitation de la Société qui détermine les priorités en matière de conservation, de l'accessibilité des sites, de leur état de perturbation par les activités anarchiques des mineurs clandestins, de leur richesse floristique et de la conformation du relief.

Cinq collines de l'ensemble Fungurume (FuI, FuIII, FuV, FuVIII et FuIX) ont été retenues pour l'approche pédopaysagère (Figure 4-1). Deux autres collines (Shadiranzoro Central et -Ouest) ont toutefois fait l'objet de prélèvements d'échantillons de sol en relation avec des quadrats d'observation de la flore.



Figure 4-1 : Localisation des collines étudiées sur images google map.

4.4. Caractérisation pédopaysagère et différenciation verticale (Chapitre 5)

4.4.1. Organisation toposéquentielle des formations végétales

La détermination des groupes de végétation a été réalisée selon une simplification du modèle de zonation de Duvigneaud et Denayer De Smet (1963). Ces auteurs ont identifié onze groupes de végétation sur les différentes collines cupro-cobaltifères de l'arc katangais selon un déterminisme toposéquentiel.

Ces groupements de végétation ont été reclassés selon les chapitres comme présenté au tableau 4.1 Au premier niveau, les différentes unités peuvent être caractérisées soit comme des savanes steppiques, soit comme des savanes arbustives ou arborées et enfin la forêt claire. Celle-ci n'a pas été incluse dans les investigations de terrain mais a néanmoins été utilisée comme référence pour les parties liées aux expérimentations ex-situ (chapitres 7 et 8). Les végétations chasmophytiques n'ont pas non plus fait l'objet de nos investigations faute de terre suffisante à analyser.

Pour l'approche pédopaysagère, cinq unités ont été distinguées : les savanes steppiques enrochées qu'elles portent des individus de *Xerophyta* ou non, les pelouses, les savanes steppiques de pente, les savanes steppiques de Dembo, et les formations arbustives et arborées, y inclus les bosquets à *Uapaca Robynsii* et savanes arbustives de transition (Duvigneaud et Denayer De-Smet, 1963).

La forêt claire qui fait partie des formations végétales sur sols non contaminés marque la limite inférieure de ces groupes de végétation dont la distribution est supposée déterminée par la contamination en cuivre (Duvigneaud et Denayer De-Smet, 1963).

Par rapport à la terminologie utilisée par Faucon et al. (2018), le terme de pelouse que nous avons retenu est équivalent à celui de steppe. Ce n'est toutefois pas l'objet de cette étude de discuter de ce point.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 4-1 : Description des unités de végétation utilisées en fonction des chapitres de l'étude.

Formations	Code et Nom Duvigneaud	Ch 5 - approche pedopaysagère	Ch 6 - quadrats	Ch 6 - transects	Ch 7	
Savanes steppiques	A	Pelouse enrochée sur affleurement de malachite à <i>Eragrostis racemosa</i>	SSE - Savane steppique enrochée	A - Savane steppique enrochée	A - Savane steppique enrochée	e
	B	Pelouse sur colluvions à <i>Eragrostis racemosa</i>	P - Pelouse	B - Pelouses	B - Pelouses	g
	C	Idem sur travaux récents				d
	D	Steppe de pente à <i>Loudetia simplex</i> et <i>Cryptosepalum maraviense</i>	SSP - Savane steppique de pente	C - Savane steppique de pente	C - Savane steppique de pente	b, f, h
	E	Steppe enrochée à <i>Xerophyta</i>	SSE - Savane steppique enrochée	Non étudié	E - Pelouse à <i>Xerophyta</i>	c
	F	Steppe sur auréole de contamination à <i>Loudetia simplex</i> et <i>Cryptosepalum maraviense</i>	SSD - Savane steppique de Dembo	D - Savane steppique de Dembo	D - Savane steppique de Dembo	a
	G	Végétation chasmophytique	Non étudié	Non étudié	Non étudié	
Savanes arbustives et savanes arborées	H	Brousse enrochée à <i>Dichaetanthera</i>	SAF - Savanes arbustives et forêts claires de pente		I - Bosquet à <i>Uapaca Robyinsii</i>	
	J	Savane arbustive de transition vers la forêt claire			Non étudié	
Forêt claire	K	Forêt claire à <i>Brachystegia</i>	Non étudié		T	

4.4.2. Détermination des unités de sols

Les 5 collines retenues pour l'approche pédopaysagère ont été parcourues à pied selon une logique toposéquentielle. Des fosses ont été creusées dans chacune des unités de modelé (plateau, haut, milieu ou bas de pentes, replats...) ou à chaque changement d'unité de végétation. Au total, 41 fosses ont été creusées. Des sondages à la tarière complètent l'information relative à la description des volumes de sol.

Les unités des sols ont été localisées et déterminées en observant la nature des matériaux en place par des observations par sondage à la tarière et des observations des variations morphologiques dans le paysage de chaque colline étudiée. Elles ont été identifiées le long de toposéquences des sommets aux pieds de versants de chaque colline.

Etant donné qu'un relief, même modéré, exerce une action importante sur la pédogenèse par la modification du régime hydrique qu'il impose ; les sols varient de façon continue le long des pentes, alors qu'il varie peu le long des courbes de niveau, toute autre condition restant inchangée. Ces successions régulières des sols constituent des chaînes de sols, ou catenas, toposéquences, ou encore topolithoséquences si elles se compliquent de variations des affleurements géologiques le long de la pente. Il existe généralement un lien génétique entre les sols successifs d'une pente donnée (Duchaufour, 1997).

Les sols des travaux anciens et récents ont aussi été considérés comme des unités de sols au même titre que les sols non perturbés. Les activités de l'homme constituent un facteur qui affecte la formation des sols, généralement par dégradation ; il modifie l'évolution naturelle des sols, soit par des actions directes, soit par des actions indirectes plus progressives qui s'exercent par l'intermédiaire de la végétation : la végétation primaire (climax) est détruite et remplacée par une végétation secondaire qui peut modifier la pédogénèse.

Les affleurements rocheux minéralisés ont été observés comme des unités des sol à part entière également (Duvignaud et Denayer D-Smet, 1963 ; Guillaume, 2008 ; Séleck, 2009). Par contre, les espaces centimétriques au sein des roches cellulaires, bien que portant une végétation, n'ont pas été échantillonnés par manque de matériaux.

4.4.3. Description des sols sur le terrain

La caractérisation des unités des sols porte sur les aspects suivants :

- ✓ les éléments de localisation du profil dans le milieu, les coordonnées géographiques de l'emplacement du profil, le type et le nombre d'échantillons prélevés, le nom de l'auteur et la date du déroulement des travaux ;

- ✓ la description de l'environnement biophysique des profils : conditions climatiques, éléments de géomorphologie, géologie, végétation, occupation des terres...
- ✓ la description proprement-dite des profils en suivant le manuel de Delecour & Kindermans (1980).

4.4.4. Distribution verticale et fond géochimique

La distribution verticale des propriétés des sols suivant les horizons pédologiques et la comparaison des profils selon leur organisation dans la pente vise à évaluer la part du fond géochimique et des redistributions pédologiques ou de surface dans la distribution spatiale des teneurs en Cu et en Co.

Les comparaisons verticales sont classiquement utilisées pour identifier l'origine de teneurs élevées en éléments traces dans les horizons de surface (Baize, 1997 ; Bock et al., 2002 ; Dubois et al., 2002 ; Colinet 2003). L'interprétation des profils de teneurs croissantes ou décroissantes peut en effet pencher vers une origine géogénique ou atmosphérique/anthropique respectivement. En outre, la comparaison verticale doit s'accompagner de comparaisons avec les profils de teneurs d'éléments qui ne sont pas suspectés de contamination, comme fréquemment l'Al ou le Fe.

4.5. Approche édaphique (Chapitre 6)

Un inventaire des formations végétales des différentes collines du complexe TFM a été réalisé par l'équipe de terrain de l'Axe « Biodiversité et Paysage » de l'ULg/GxABT. Des surfaces d'observation de 1m² disposées dans les différents groupes de végétation ont permis de définir l'abondance des espèces et la richesse floristique des groupes de végétation, cf la méthodologie décrite par Guillaume (2008) et Séleck (2009).

Les formations végétales sont ici regroupées en 4 ensembles : les savanes steppiques enrochées (A), les pelouses (B), les savanes steppiques de pente (C) et la savane steppique de dembo (D) (tableau 4.1).

Sur base des relevés de végétation effectués sur les collines, un certain nombre de situations ont été sélectionnées pour préciser la nature des relations entre propriétés du sol et communautés végétales.

4.5.1. Caractérisation des sols de quadrats

Une soixantaine de quadrats ont été sélectionnés dans 7 collines, les 5 Fungurume étudiées ainsi que les collines de Shadiranzoro Central et -Est, situées plus à l'ouest dans la concession et qui présentent des associations différentes. Pour chaque colline, le nombre de quadrats échantillonnés pour une unité de végétation est proportionnel au nombre total de quadrats de cette unité.

Les sols ont été prélevés dans les 10 premiers centimètres aux quatre coins des quadrats, mis à sécher et conditionnés pour analyse physico-chimique. Différents

Questions de recherche et méthodologie

extractants ont été testés afin d'identifier leurs performances à prédire le type d'unité de végétation que les sols supportent.

Il a été établi par ailleurs que les unités de végétation présentaient des différences significatives en matière de conditions édaphiques. L'objectif est ici de tester l'existence d'un effet site et d'une éventuelle interaction entre effets « sites » et « Unités de végétation », càd de variations spécifiques à certains sites dans les modèles sol-végétation.

Pour ce faire, une analyse de la variance a été réalisée. Toutefois, étant donné que certaines unités n'étaient pas présentes sur certains sites (figure 4-2), l'analyse de la variance n'a pas été réalisée de manière globale mais fractionnée. Seules 2 collines (F_I et F_{VIII}) présentent les 4 formations végétales. Les unités A, B et C peuvent être comparées dans 5 collines sur 6, et enfin F_{IX} ne présente que deux unités de végétation.

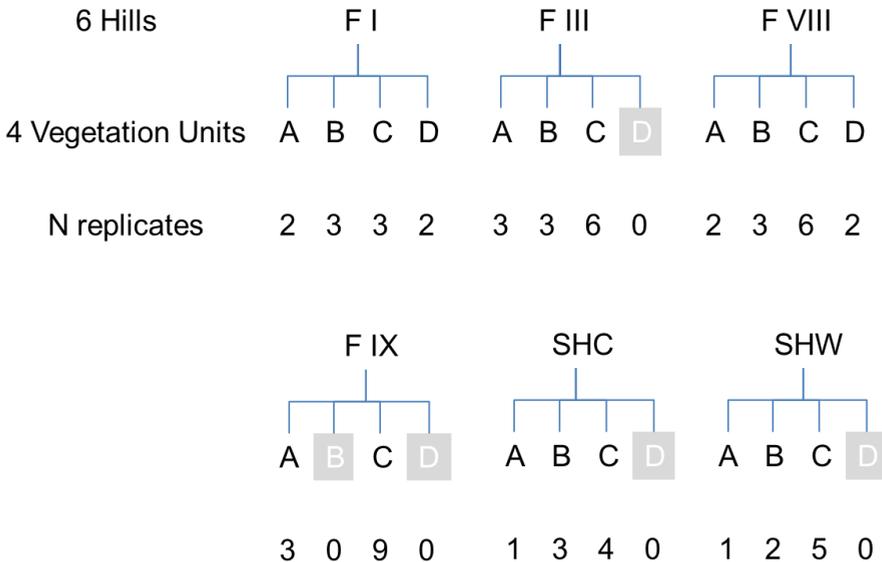


Figure 4-2 : Plan d'échantillonnage des quadrats sur les collines étudiées à Fungurume (F) et Shadiranzono (SH_C et SH_W)

Les résultats de prélèvements similaires sur d'autres collines sont disponibles pour des comparaisons :

- ✓ Faucon et al. (2011) : N = 16; 0-10cm ; Niamumenda, Kalabi
- ✓ Saad et al. (2012) : N = 62 ; 0 – 10cm ; Apostolo, Goma 1, Kabwelunono, Kavifwafwaulu, Kwatebala, Shimbidi
- ✓ Séleck et al. (2013) : N = 172 ; 0 – 15 cm ; Fungurume V, Kavifwafwaulu, Kazinyanga

✓ Ilunga wa Ilunga et al. (2013) : N = 48 ; 0-40cm ; Kinsevere

4.5.2 Transects locaux

Les transects locaux visent à évaluer la variation des teneurs en Cu et Co des 10 premiers cm de sol au contact de deux unités de végétation nettement distinctes sur le terrain. Cinq transects ont été effectués pour un total de cinquante échantillons.

Etant donné que les transitions entre formations végétales sont généralement abruptes et clairement identifiées, l'hypothèse testée est que la variation de certaines propriétés du sol est franche également.

Un transect a été effectué sur Fu_I, et deux sur chacun des sites de Fu_V et Fu_{VIII}. Les unités de végétation traversées sont représentatives de la plupart des unités observées sur les collines. Le détail des transects est donné dans l'article de Kaya et al. sous presse dans la revue *Tropicultura*, qui constitue le chapitre 6 de la thèse.

Par rapport à l'approche par quadrat, une distinction a été faite entre les steppes enrochées sans et avec *Xerophyta* et les transects ont également inclus les bosquets à *Uapaca* (tableau 4.1).

Le pH, le COT, les teneurs totales, disponibles et solubles en Cu et Co ont été mesurés sur tous les sols des quadrats (sauf teneurs totales) et des transects.

4.6. Approche expérimentale : suivi de la mobilité du Cu dans des dispositifs en pots ou en colonnes (Chapitres 7 et 8).

La troisième partie de la thèse concerne le suivi de la mobilité du Cu dans des systèmes sol-plante simplifiés, en conditions expérimentales. Deux expérimentations ont été menées.

4.6.1. Phytodisponibilité du Cu et du Co

Une culture de l'espèce *Anisopappus davyi* a été réalisée expérimentalement en pots pendant quatre mois. Le choix de cette espèce se justifie par les travaux de Faucon & al (2007) qui ont montré que l'espèce était capable d'accumuler à la fois le Cu et le Co. Cette espèce a depuis été étudiée par Lange et al. (2014, 2016).

Les sols de groupes de végétation ayant présenté des teneurs en Cu total supérieures ou égales à 500mg/kg de sol ont été retenus pour cette étude. Les groupes de végétation qui ont été sélectionnés dans cette étude sont les suivants : savane steppique de Dembo d'empoisonnement sur l'auréole de contamination (Fu_V), steppe de pente sur RAT (Fu_V), steppe de pente sur SDB peu minéralisé (Fu_{III}), steppe de pente douce sur SDB peu minéralisé (Fu_I), steppe enrochée sur RSC (Fu_V), pelouse stabilisée à *Xerophyta equisetoides* sur RSF (Fu_V), pelouse de colluvionnement sur RAT (Fu_{III}), sur colluvions riches en malachite, et pelouse sur sols des travaux anciens et récents (Fu_V).

Questions de recherche et méthodologie

En plus de ces unités, un autre sol a été prélevé sur une zone contaminée par les rejets atmosphériques de la cheminée de l'usine métallurgique de Lubumbashi dans l'horizon de surface le plus contaminé par Cu, Co, Zn, Cd et Pb. Enfin, un témoin non contaminé a été prélevé dans l'horizon de surface A (0-10cm) sous forêt claire de Kiswishi.

Après préparation des sols (émottage, homogénéisation), des graines d'*Anisopappus davyi* ont été mises à germer. La germination a été réalisée dans des boîtes de pétri sur un papier filtre bien humidifié par plusieurs gouttes d'eau distillée sur lequel des graines ont été disposées (Chipeng et al., 2009) (Figure 4-3).

Les graines ont été semées le 18 octobre 2011 et la première germination a débuté 5 jours après. La transplantation a débuté deux jours après la germination. Un jour avant la première transplantation, les sols de différents pots ont été humidifiés par un arrosage à partir des sous-pots. L'arrosage se faisait tous les deux jours avec de l'eau de pluie. La culture a duré quatre mois.



Figure 4-3 : Mise en germination des graines d'*Anisopappus davyi*. Crédit photographique : D. Kaya

Huit jours après transplantation, les plantules de tous les pots de sol contaminé de l'usine de Lubumbashi présentaient déjà des signes de toxicité en ETM ; leurs deux premières feuilles devenaient de plus en plus jaune-blanchâtre et au bout de 15 à 17 jours, elles ont toutes péri. Au début du mois de décembre d'autres traitements ont commencé à manifester des écarts de croissance et d'atrophie de plantules. Il s'agit des sols des différentes pelouses et de la steppe enrochée. Le 4 mars 2012 marquant la fin de l'expérimentation, la taille de chaque individu survivant a été mesurée.

Un lavage avec une solution d'alconox 10% suivi de trois rinçages successifs à grande eau dans des bassines et un rinçage par jet d'eau à la pissette a été immédiatement fait sur chaque plante. Après séchage à l'air libre, les plantes ont été séchées dans une étuve à 45°C pendant 5 jours. Une séparation des parties racinaire et aérienne a été réalisée au moyen d'une lame de rasoir.

Le sol de chaque pot a été vidé et étalé sur des papiers pour un séchage à l'air libre dans une salle de laboratoire de la faculté des sciences Agronomiques de l'UNILU pendant 6 jours puis tamisé à 2 mm et emballé dans des sacs en plastique prévus à cet effet.

Les analyses réalisées sur l'échantillon composite de chaque sol ont été : $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ et pH_{KCl} , COT, granulométrie, CEC et cations échangeables, teneurs totales, mobilisables et mobiles en Cu et Co. La partie aérienne et les racines de la plante ont été analysées pour leurs teneurs totales en Cu et Co.

4.6.2. Altération de roches riches en Cu

Cette étude vise à évaluer l'effet de l'altération des principales roches présentes en affleurements dans l'arc cuprifère du Katanga, sur la distribution du cuivre entre les constituants du sol. Deux types d'horizons ont été utilisés : un horizon A (hémio-organique : 0-10cm) et un horizon B (26-50cm) d'un même profil sous forêt claire de Kiswishi.

L'objectif général de cette étude est d'évaluer la mobilité des ETM libérés au cours de l'altération de différentes roches dans deux horizons d'un sol forestier. Spécifiquement cette étude consistera à évaluer le comportement des ETM de roches dans deux substrats pédologiques non contaminés, avec des statuts organiques très contrastés pendant une période de 6 mois.

Cinq roches ont été choisies sur base de leur abondance et leur association aux sols des principales unités de végétation métallifères de la zone d'étude : une roche siliceuse cellulaire (RSC) non minéralisée, une roche siliceuse cellulaire (RSC) minéralisée, une roche dolomitique stratifiée (D-Strat), une roche siliceuse feuillée (RSF) et du shale de base (SDB) (figure 4-4).

Des grains de taille $< 1\text{mm}$ et $> 500\mu\text{m}$ ont été obtenus en faisant passer la roche broyée sur deux tamis superposés.



Figure 4-4 : photographie des roches utilisées pour l'expérimentation en lysimètres : de gauche à droite RSC non minéralisée, RSC minéralisée, D-Strat, RSF, SDB.

La réduction de la taille des grains des roches augmente la surface de réaction, avec comme conséquence une augmentation de la vitesse d'altération dans le sol, mais permet d'harmoniser la granulométrie des différentes roches testées.

Les échantillons de sol ont été prélevés, séchés à la température ambiante et tamisés à 2mm. Cinquante grammes de roche broyée ont été mélangés et homogénéisés avec 800g de terre de l'horizon A ou B. Les différents mélanges ont ensuite été introduits dans des colonnes (figure 4-5). Chaque traitement a été répété

Questions de recherche et méthodologie

3 fois, soit un total de $12 \times 3 = 36$ colonnes. Des bouteilles en PVC, coupées à leur base, d'une capacité d'un litre ont été utilisées en guise de colonnes (figure 4-5).

Les colonnes ont été disposées de manière aléatoire dans le sol du champ expérimental de la Faculté des sciences agronomiques de l'Université de Lubumbashi. La mise en place finale a eu lieu le 4 novembre 2011 au début de la saison de pluie et l'expérience a duré 6 mois.

A la fin de l'expérimentation, le sol de chaque colonne a été récupéré et séché à l'air libre puis emballé pour les analyses en Belgique.

Les teneurs totales en Cu et Co des solutions acidifiées et filtrées ont été mesurées par absorption atomique. Le pH, le COT, les éléments disponibles ($\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{EDTA}$ à pH 4,65) et solubles (CaCl_2 0,01M) ont été mesurés sur les sols de tous les traitements.



Figure 4-5 : Mise en place de l'expérimentation sur le terrain. Crédit photographique : D. Kaya.

4.7. Références

Bourelrier P H. & Berthelin J. (1998). Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport N°42 de l'Académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier tec & doc, 440p.

Brooks R.R., Baker A.J.M. & Malaisse F. (1992). Copper flowers. National Geographic Research and Exploration 8 :338-351.

Chipeng F., Hermans C., Colinet G., Faucon M.-P., Ngongo M., Meerts P. & Verbruggen N. (2009). Copper tolerance in the cuprophyte *Haumaniastrum katangense* (S. Moore) P.A. Duvign. & Plancke. Plant and Soil, 328(1-2), 235-244.

Cornu S. & Clozel B. (2000). Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels : Analyse critique. *Etude et Gestion des Sols* 7: 179-189.

Delecour F. & Kindermans. (1980). Manuel de description des sols. Service de Science du sol, Fusagx. ; 118p.

Duchaufour Ph. (1997). Abrégé de pédologie : Sol, végétation, environnement. Masson. Paris, 291p.

Duvigneaud P. & Denayer-De Smet S. (1963). Cuivre et végétation au Katanga. *Bulletin de la société Royale de botanique de Belgique* 96 :92-231.

Faucon M. P., Colinet G., Mahy G., Ngongo Luhembwe M., Verbruggen N., Meerts P. (2009). Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhapon Perennis* and *C. Tenui* (Scrophulariaceae) in Sc Africa. *Plant and soil* 317 : 201-212.

Faucon M.-P., Le Stradic S., Boisson S., Ilunga Wa Ilunga E., Lange B., Masengo Kalenga W., Ngoy Shutcha M., Pourret O. & Mahy G. (2018). Implication des relations sol-plantes pour la conservation de la biodiversité végétale des sites cuprifères du Katanga face à l'anthropisation. In Bogaert J., Colinet G. & Mahy G. Eds. *Anthropisation des paysages katangais*. Gembloux, Belgique. Presses universitaires de Liège : 71-82.

Faucon M.P., Meersseman A., Ngoy Shutcha M., Mahy G., Ngongo Luhembwe M., Malaisse F. & Meerts P. (2010). Copper endemism in Congolese flora : a database of copper affinity and conservational value of cuprophytes. *Plant Ecology and Evolution* 143 :5-18.

Faucon M.P., Shutcha M., Meerts P. (2007). Revisiting copper and cobalt concentrations in supposed hyperaccumulators from SC Africa: influence of washing and metal concentrations in soil. *Plant and Soil*, 301 (2007), pp. 29–36

François A. (2006). La partie centrale de l'Arc cuprifère du Katanga : étude géologique. Musée Royal de l'Afrique centrale, Tervuren, Belgique, 61p.

Guillaume A. (2008). Contribution à la caractérisation des écosystèmes cupro-cobalticoles du Katanga (R .D.C) en vue de leur reconstruction et de leur restauration. Mémoire, Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux, Belgique. 75p.

Lesley B.C. (2005). The potential importance of mine sites for biodiversity. *Mine Water and the Environnement* 24 : 101-103.

Leteinturier B. (2002). Evaluation du potentiel phytocénotique des gisements cuprifères d'Afrique centro-australe en vue de la phytoremédiation de sites pollués par l'activité minière. Thèse de doctorat, Faculté Universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux.

Leteinturier B, Baker A.J.M, Malaisse F. 1999. Early stages of natural revegetation of metalliferous mine workings in south central Africa: a preliminary survey. *Biotechnol Agron Soc Environ*. 3, 28–41.

Malaisse F., Baker A.J.M. & Leteinturier B. (1997). Les espèces de *Buchnera* L. (Scrophulariaceae) des gisements cupro-cobaltifères du Haut-Katanga (Rép. Dém. Du Congo). *Géo-Eco-Trop* 21 :51-64.

Mpundu M. (2010). Contaminations des sols en Eléments Traces Métalliques à Lubumbashi (Katanga/RDCongo). Evaluation des risques de contamination de la chaîne alimentaire et choix de solutions de remédiation. Thèse de doctorat Université Lubumbashi, 403p.

Paton A. & Brooks R.R. (1996). A re-evaluation of *Haumaniastrum* species as geobotanical indicators of copper and cobalt. *Journal of Geobotanical exploration* 56 :37-45.

Saad, L, Parmentier, I, Colinet, G, Malaisse, F, Faucon, M.-P, Meerts, P, & Mahy, G. (2012). Investigating the Vegetation-Soil Relationships on the Copper-Cobalt Rock Outcrops of Katanga (D.R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restoration Ecology* 20 : 405-415.

Select M. (2009). Contribution à l'écologie de la restauration des écosystèmes cuprifères : Analyses des relations sols-communautés végétales de deux collines de cuivre du Katanga, RDC. Mémoire de fin d'études. Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux, Belgique. 72p

Shutchu M. (2010). Phytostabilisation des sols contaminés en métaux lourds par l'activité minière au Katanga. « Cas du quartier Gécamines/Penga Penga contaminés en métaux par les émissions de la fonderie de cuivre de l'Usine Gécamines/Lubumbashi ». Thèse de doctorat Université de Lubumbashi, 231p.

Shutchu Ngoy, M, Mpundu Mubemba, M, Faucon, M.-P, Ngongo Luhembwe, M, Visser, M, Colinet, G, & Meerts, P. (2010). Phytostabilisation of copper-contaminated soil in katanga: an experiment with three native grasses and two amendments. *International Journal of Phytoremediation*, 12(6), 616-632.

Deuxième partie : Caractérisation des
relations sols-végétation sur base d'approches
de terrain

Evaluation pédopaysagère des collines métallifères du complexe Tenke-Fungurume

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Kaya Muyumba, D., Mahy, G., Colinet, G. (2018). Chapitre 8. Etude de profils de sols dans les écosystèmes métallifères du complexe Tenke-Fungurume. *In* Bogaert J., Colinet G. & Mahy G. Sci. Ed. *Anthropisation des paysages katangais*. Presses Universitaires de Liège.

5. Evaluation pédopaysagère des collines métallifères du complexe Tenke-Fungurume

5.1. Introduction

Les sols des écosystèmes métallifères sont par définition caractérisés par de fortes teneurs en éléments métalliques, mais la distribution spatiale des concentrations en ces éléments présente une hétérogénéité qui est souvent mal caractérisée. Dans les sites cupro-cobaltifères du Katanga, les variations observées dans les unités de végétation ont été associées à des différences de teneurs en cuivre selon un gradient topographique (Duvigneaud & Denayer De-Smet, 1963). L'altération des roches minéralisées, les transports érosifs sous formes particulières et les processus de pédogenèse sont autant de facteurs qui engendrent des redistributions des éléments au sein des écosystèmes. On assiste par conséquent à des gradients décroissants en éléments par rapport à l'éloignement des affleurements rocheux minéralisés et avec la diminution de la pente de la colline.

En plus des concentrations élevées en métaux, d'autres facteurs peuvent affecter le développement de la végétation (Whittaker, 1954) parmi lesquels la localisation dans la toposéquence, la pente, la lithologie, la faible épaisseur de sol exploitable par les racines, l'abondance de la charge caillouteuse, la texture, qui impactent le fonctionnement hydrique et le statut en nutriments des sols. Les travaux de Duvigneaud (1958) sur les écosystèmes cuprifères du Katanga ont marqué une grande avancée dans la connaissance de cette zone particulière mais n'ont pas abordé les questions de mobilité ou de biodisponibilité de Cu et Co. Les travaux plus récents qui mettent l'accent sur la conservation des cuprophytes ont abordé les relations sols-plantes en évaluant les fractions disponibles de Cu et Co, ainsi que le statut acido-basique et nutritif des sols en regard des communautés végétales qu'ils portent (Saad et al., 2012 ; Séleck et al., 2013 ; Ilunga wa Ilunga et al., 2013). Ces travaux ont montré que la distribution des unités de végétation était également liée aux variations de facteurs comme le pH ou la charge caillouteuse. Des modèles de distribution par espèce en fonction des teneurs en Cu et Co ont également pu être proposés par Boisson et al. (2015).

La dimension verticale de la distribution des teneurs en contaminants métalliques n'a que peu été abordée actuellement. Or, la distribution des teneurs en surface résulte d'une balance entre apports et départs qui ne se limite pas seulement aux transports érosifs mais également à l'altération des matériaux parentaux et aux redistributions en subsurface par les processus de pédogenèse ou le cycle biogéochimique (Baize, 1997 ; Colinet, 2003 ; Colinet et al., 2004). La connaissance des profils verticaux des propriétés des sols peut donner des éléments d'interprétation utiles quant à la mobilité des éléments dans le paysage ainsi que quant à l'existence d'autres facteurs édaphiques favorables ou défavorables à l'installation des communautés végétales dans les écosystèmes métallifères. En effet, il est possible que lorsque l'horizon de surface est pauvre chimiquement, la plante

puise ses nutriments dans des horizons plus profonds et à contrario des limitations à la colonisation racinaire peuvent exister en profondeur dans des sols chimiquement riches en surface.

L'objectif de cette recherche est de contribuer à l'évaluation du rôle des facteurs édaphiques sur les communautés végétales dans les écosystèmes cupro-cobaltifères naturels du Katanga et le devenir de Cu et Co, à travers la caractérisation de l'organisation des sols dans les paysages et l'analyse des distributions de ces éléments le long de profils verticaux.

5.2. Matériels et méthodes

Une approche à caractère pédopaysager a été mise en œuvre afin d'identifier les relations entre les éléments du paysage (géologie, relief, végétation) et les propriétés édaphiques.

5.2.1. Sites d'étude et échantillonnage des sols

La zone de la présente étude est localisée dans la partie centrale de l'arc cuprifère du Katanga en République Démocratique du Congo, entre les villes de Tenke et Fungurume à 180 km de Lubumbashi. Quarante-et-une fosses pédologiques ont été creusées sur cinq collines cupro-cobaltifères : Fungurume I, III, V, VIII et IX. La localisation des fosses sur chacune des collines a tenu compte de la distribution des unités de végétation et de la topographie de chaque site de l'étude. La lithologie et la composition des différentes unités stratigraphiques des collines est présentée au tableau 5-1.

Des transects ont été réalisés à travers les collines et une unité de paysage a été identifiée à chaque changement de pente, de lithologie et/ou de végétation. Les unités de végétation suivantes ont été rencontrées : Savanes steppiques enrochées (SSE), Pelouses (P), Savanes steppiques de pente (SSP), Savanes steppiques de Dembo (SSD), Savanes arbustives à *Uapaca robynsii*, et forêt claire de pente (SAF). Pour les savanes steppiques de pente, les unités les plus étendues, la nature lithologique des matériaux parentaux des sols a été distinguée.

Au total, 41 fosses ont été décrites en fonction des situations rencontrées sur le terrain. La synthèse du nombre de fosses par colline et par unité de végétation est donnée au tableau 5-2. Les savanes steppiques de pente sont les plus représentées dans les 5 collines (près de la moitié des fosses) et les steppes enrochées et savanes steppiques de Dembo les moins caractérisées (4 fosses).

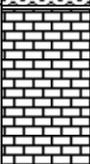
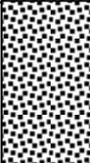
Les horizons ont été délimités, décrits et échantillonnés pour chacune des fosses. La description morphologique a été réalisée selon le canevas proposé par Delecour & Kindermans (1980), qui est compatible avec le guide de la FAO (FAO, 2006). Par horizon, sont relevés : l'épaisseur, la couleur (charte Munsell), la texture (appréciée au toucher), la charge caillouteuse (présence, abondance, nature, dimension des cailloux), la structure (forme, dimension, consistance), la porosité, l'enracinement (dimension, densité et orientation) et la présence ou l'absence de carbonate de

Evaluation pédopaysagère

calcium (effervescence à l'acide chlorhydrique), de concrétions ferro-manganiques, de traces d'activité faunique.

Les différents sols ont été classés dans le système international de la WRB après réalisation des analyses physico-chimiques.

Tableau 5-1 : Description des unités stratigraphiques des collines cuprifères (d'après Kampunzu et al., 2009)

Unité		Lithologie	Epaisseur	Composition (mg/kg)	
				Cu	Co
SDS		Alternance de shales et de grès avec dolomite algaire au sommet	80-85m	2.000 - 58.000	25 - 79.000
SDB		Shale	10m	4.330 - 177.000	41 - 48.000
RSC		Dolomite algaire (silicifiée)	20-25m	382 - 210.000	574 - 32.000
RSF		Dolomites et shales laminés	8-10m	5.200 - 120.000	32 - 35.000
DSTRAT			1m	2.600 - 64.000	82 - 12.200
RAT		Grès argileux, pélites	??	340 - 350.000	100

5.2.2. Analyse de sols

Les analyses physico-chimiques ont porté sur des échantillons préalablement séchés à l'air libre et tamisés à 2mm. Le pH_{H_2O} et le pH_{KCL} ont été mesurés par potentiométrie après agitation pendant deux heures de 20 g de terre dans 50 ml de solution et centrifugation à 3 000 tours/min pendant 10 minutes. Le carbone organique total (COT) a été déterminé par oxydation sulfo-chromique à froid, selon

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

la méthode de Walkley & Black (Van ranst et al., 1999). La granulométrie a été mesurée par pipette Robinson automatisée après élimination des ciments organiques par attaque H_2O_2 à chaud et peptisation à l'hexamétaphosphate de Na (Van ranst et al., 1999). La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée par échange à l'acétate d'ammonium à pH 7 (méthode Metson). Le statut en éléments nutritifs (P, K, Mg et Ca) a été évalué par extraction à l'acétate d'ammonium + EDTA à pH 4,65 (Lakanen-Ervviö, 1971) et spectrométrie d'absorption atomique (SAA, VARIAN 220) ou colorimétrie pour le phosphore.

Les teneurs totales en Cu, Co, Al, Fe et Mn ont été mesurées par absorption atomique après une mise en solution triacide ($HF + HClO_4 + HCl$) selon la norme AFNOR NF ISO 11466. Les teneurs disponibles en Cu et Zn ont été déterminées par SAA dans un extrait d'acétate d'ammonium + EDTA à pH 4,65, selon la méthode de Lakanen-Ervviö (1971). Les teneurs mobiles ou solubles en Cu et Co ont été déterminées par SAA après extraction au $CaCl_2$ 0,01M (Houba et al., 1996).

Tableau 5-2 : Distribution des fosses étudiées selon les collines et les unités de végétation.

UV*	Collines					Total
	F _I	F _{III}	F _V	F _{VIII}	F _{IX}	
SSE	1	1	1	0	1	4
P	1	1	4	1	0	7
SSP	2	3	6	3	6	20
SSD	1	0	1	2	0	4
SAF	2	1	1	1	1	6

* : Unités de végétation (UV), Savane steppique enrochée (SSE), sur pente (SSP), de Dembo (SSD), Pelouses (P), Savanes arbustives et forêt claire de pente (SAF).

5.2.3. Traitements statistiques

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour identifier les relations qui existent entre les propriétés des horizons des sols, et réduire l'information. Une analyse des facteurs de stratification des horizons sur base des teneurs en Cu et Co a été réalisée par arbres de régression avec le package rpart version 4.1-10 sous R (Therneau et al., 2015).

5.3. Résultats et discussions

5.3.1. Propriétés morphologiques et types de sols

Les sols des 41 fosses ont été classés dans le système WRB d'après leurs caractéristiques morphologiques et les analyses en laboratoire.

Il apparaît que l'ensemble des sols appartient à quatre types principaux de la classification WRB, par ordre d'entrée dans la clé : les Leptosols, les Umbrisols, les Cambisols et les Regosols. Il s'agit d'une manière générale de sols peu développés, eu égard au climat tropical de la zone d'étude. Ces sols trouvent leur origine dans le caractère récent de leur développement qui est conditionné par l'érosion avec, sur le haut des reliefs, la mise en affleurement de roches non ou peu altérées et, sur le bas

des versants, une alimentation de particules solides provenant du haut et rajeunissant continuellement l'horizon de surface.

Les Leptosols sont des sols caractérisés par une faible épaisseur des horizons et une limitation à faible profondeur soit par une dalle de roche dure, soit par un horizon très caillouteux (Figure 5-1). La plupart des Leptosols observés présentaient une limitation de profondeur dès les 25 premiers centimètres. Peu de sols sur roches argilo-talqueuses (RAT) ont été classés dans ce groupe en raison de la nature relativement meuble de ces roches, même si les sols sur RAT n'étaient pas plus développés que les Leptosols.

Les Umbrisols (Figure 5-1) présentent un horizon de surface riche en matières organiques, faiblement saturé en éléments échangeables (caractère dystrique), et d'une épaisseur supérieure à 20cm. Les critères utilisés pour classer les sols dans ce groupe ont été la couleur (Value et Chroma ≤ 3), une teneur en COT $\geq 0,6$ g/100g, et une réaction acide ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 6,0$) sur minimum 20cm de profondeur. Le caractère umbrique peut se manifester dans d'autres groupes, notamment lorsque ces critères ne sont pas remplis sur 20 cm. Les Umbrisols ont été rencontrés dans de nombreuses situations quelle que soit la position topographique, ou la roche-mère. Ils témoignent d'une évolution ralentie de la minéralisation de la matière organique.

Les Cambisols (figure 5-2) présentent un début d'évolution pédogénétique et sont caractérisés par la présence d'un horizon B qui se différencie des horizons A et C, respectivement sus- et sous-jacents, par un changement de couleur (signe de l'altération des minéraux primaires) et/ou de structure (création d'une structure pédologique aux dépens de celle de la roche-mère) (FAO, 2014). Les Cambisols observés dans notre étude sont essentiellement associés aux Dembos de pied de versant. Le caractère ferrallitique n'est pas entièrement rencontré comme ailleurs sous la forêt claire, même si les sols sont généralement épais, meubles, acides et rougeâtres. On peut considérer que ces sols sont en transition évolutive vers les Ferralsols et disposent encore d'une réserve en minéraux primaires.

Le dernier groupe identifié est celui des Regosols (figure 5-2). Il s'agit dans ce cadre de sols de versants, relativement épais ($> 75\text{cm}$) qui sont soit d'origine colluviale, soit développés sur RAT. Ces sols ne présentent pas d'horizons diagnostiques même si des caractères leptiques, dystriques ou argileux peuvent être associés à certains profils.



Exemple de Leptosol

Sol superficiel de versant sur Shale de Base

Colline : Fungurume_{III}

Ah₁ : 0 – 25 cm ; argilo-sableux ; 2,5YR 2/3 ; structure grumeleuse ; peu compact ; poreux ; 30% de charge caillouteuse ; racines très nombreuses.

A/C : 16 – 54 cm ; argileux ; 2,5YR 3/6 ; structure polyédrique sub-angulaire ; peu compact ; poreux ; 80% de charge caillouteuse ; racines nombreuses.

C : > 35 cm ; argileux ; 2,5YR 4/6 ; structure polyédrique sub-angulaire ; compact ; peu poreux ; 90% de charge caillouteuse ; racines peu nombreuses.

WRB : Lithic Umbric Leptosol (humic)



Exemple d'Umbrisol

Sol peu profond de versant sur Shale de Base

Colline : Fungurume V

Ah₁ : 0 – 22cm ; argilo-sableux ; 7,5YR 2/3 ; structure polyédrique sub-angulaire ; très compact ; poreux ; 40% de charge caillouteuse ; racines très nombreuses.

Ah₂ : 15 – 41cm ; limono-argileux ; 7,5YR 5/4 ; structure polyédrique sub-angulaire ; peu compact ; poreux ; 45% de charge caillouteuse ; racines peu nombreuses.

A/C : 31 – 84 cm ; sablo-limoneux ; 7,5YR 5/6 ; structure particulière ; meuble ; très peu poreux ; 85% de charge caillouteuse ; racines nombreuses.

C₁ à C₄ : > 45 cm ; roches-mères très différentes en couches inclinées.

WRB : Skeletic Umbrisol (Clayic, Colluvic, Ruptic)

Figure 5-1 : Exemples de profils à Fungurume (Leptosol et Umbrisol).



Exemple de Cambisol

Sol profond de pied de versant sur RAT

Colline : Fungurume V

Ah : 0 – 12cm ; limono-sableux ; 2,5YR 2/3 ; structure polyédrique grumeleuse ; peu compact ; très peu poreux ; 5% de charge caillouteuse ; racines très nombreuses.

A/B : 10 – 36cm ; limono-sableux ; 2,5YR 2/3 ; structure polyédrique sub-angulaire ; peu compact ; poreux ; 10% de charge caillouteuse ; racines nombreuses.

B : 31 – 72cm ; sablo-argileux ; 2,5YR 3/4 ; structure massive ; peu compact ; poreux ; 10% de charge caillouteuse ; racines peu nombreuses.

B/C : > 70 cm ; sablo-argileux ; 2,5YR 3/6 ; structure massive ; peu compact ; peu poreux ; 70% de charge caillouteuse ; racines très peu nombreuses. .

WRB : Ferralic Cambisol



Exemple de Regosol

Sol profond de versant sur RAT grise

Colline : Fungurume V

Ah₁ : 0 – 7cm ; limoneux ; 7,5YR 1,7/3 ; structure lamellaire ; compact ; peu poreux ; 15% de charge caillouteuse ; racines très nombreuses.

Ah₂ : 3 – 9cm ; sablo-argileux ; 7,5YR 2/1 ; structure fibreuse ; peu compact ; peu poreux ; 5% de charge caillouteuse ; racines nombreuses.

C₁ – C₃ : > 5cm ; argileux ; 7,5YR 6/2 ; structure polyédrique angulaire ; très compact ; peu poreux ; 3 à 15% de charge caillouteuse ; racines très peu nombreuses.

WRB : Eutric Regosol (Clayic, Ruptic)

Figure 5-2 : Exemples de profils à Fungurume (Cambisol et Regosol).

5.3.2. Relations entre unités de paysage et types de sols.

Le tableau 5-3 présente l'organisation des sols en fonction des éléments paysagers, telle qu'elle a été dégagée des résultats de cette étude.

La partie sommitale des collines présente soit un substrat de RSC-RSF minéralisé, plus résistant à l'érosion, soit de SDB situé directement au-dessus dans la séquence de dépôt stratigraphique. Toutes les formations végétales à l'exception de celles de dembo, y ont été observées. Les sols sont soit des Leptosols sur SDB, soit des Umbrisols sur les roches siliceuses minéralisées. La présence de ces derniers est liée au caractère minéralisé des roches, à des teneurs élevées en Cu et Co et à une accumulation de matières organiques dans des conditions peu propices à leur minéralisation.

Les roches des parties hautes des versants sont les SDB, le complexe RSC-RSF et les RAT. Sur les deux premiers, les sols sont sensiblement plus épais sous savane steppique de pente que sur le sommet des collines. Sous les pelouses et les savanes steppiques enrochées, on retrouve les associations de sols peu épais Leptosols-Umbrisols. Les Leptosols sous pelouses présentent des teneurs élevées en Cu et Co. Sur RAT, des Régosols sont identifiés en plus des Leptosols et des Umbrisols et les sols sont globalement plus épais, ce qui est essentiellement lié à la nature tendre des RAT. La classification des sols de cette étude dépend surtout de l'épaisseur de l'horizon de surface.

En milieu et bas de versant, les associations de sols sont les mêmes avec un épaissement des profondeurs utiles. La différenciation se fait principalement au niveau des unités de végétation, dominées par les savanes steppiques de pente. Les teneurs en Cu et Co sont significativement plus faibles mais des situations ponctuelles de contamination existent néanmoins.

Au pied des versants, la roche-mère des sols est soit autochtone (RAT), soit colluviale. Sur RAT, les sols sont des Cambisols avec un caractère profond et des processus de ferrallitisation débutante. Les teneurs en Cu sont supérieures à 1 000 mg/kg, ce qui est supérieur au fond régional.

5.3.3. Propriétés physico-chimiques des sols

Les propriétés physico-chimiques des sols sont synthétisées par type de sol et d'horizon aux tableaux 5-4 et 5-5 pour les propriétés générales et au tableau 5-6 pour les teneurs en Cu et Co.

Les Leptosols étudiés sont peu épais, très fortement caillouteux (>70% d'éléments grossiers) et présentent de la surface vers la profondeur une acidification croissante (de fortement à très fortement acide ; Lozet et Mathieu, 2002) et une décroissance des teneurs en matières organiques et en éléments disponibles. Les teneurs en P, toutefois, sont plus élevées dans les horizons A/C que dans les horizons de surface. Il s'agit ici d'un effet particulier lié à deux sols sous pelouse dont les propriétés en subsurface sont influencées par la présence de nombreux cailloux de roches de type RSF et RSC fortement contaminés, ce qui est confirmé par les profils de teneurs en

Cu et Co (tableau 5-6). Si l'on exclut ces deux sols, les profils de P suivent la même logique que ceux des autres éléments. A l'opposé, les teneurs en Fe et Al totaux augmentent avec la profondeur à l'instar des teneurs en argile (données non montrées). Les niveaux de teneurs en cuivre et en cobalt sont élevés, sans être exceptionnels pour ces écosystèmes (Kaya et al., 2015) et, si l'on excepte les pelouses, décroissent avec la profondeur, à l'exception du Cu extractible au CaCl₂ qui varie peu selon la profondeur.

Les Umbrisols sont des sols peu épais et, par la définition WRB, plus riches en matières organiques que les Leptosols (>1% COT jusqu'à 50cm de profondeur). Le statut acido-basique y est plus favorable également que dans les Leptosols, particulièrement en profondeur, même si la réaction du sol doit être qualifiée de fortement acide (Lozet & Mathieu, 2002). Les teneurs en P, Ca, Mg et K disponibles décroissent de la surface vers la profondeur et sont globalement du même ordre de grandeur que dans les Leptosols. Les teneurs totales en Fe, Al et Mn sont élevées et ne montrent pas de dépendance claire avec la profondeur. Les niveaux de richesse en Cu et Co sont globalement plus élevés que pour les Leptosols et ne montrent pas non plus de dépendance avec la profondeur des horizons.

Les trois Cambisols étudiés sont épais (>1m) et situés en bas de versant. Ils sont moyennement caillouteux et fortement acides sur tout le profil. Les teneurs en COT et en éléments P, Ca, Mg et K disponibles sont plus élevées dans l'horizon de surface qu'en profondeur. Par rapport aux autres sols, les teneurs en P sont faibles et à l'inverse celles en Mg et K plus élevées. On peut y voir soit un effet du matériau parental, soit un effet d'accumulation dû à la position dans le paysage. Les teneurs totales en Fe et Al sont relativement élevées et principalement dans les horizons de profondeur marqués par l'altération ferrallitique incipiente. Au niveau des contaminations en Cu et Co, les teneurs mesurées dans les Cambisols sont les plus faibles de cette étude, en toute logique avec les travaux existants (de Duvigneaud, 1958 à Boisson et al., 2015). Il n'y a pas de tendance particulière dans les profils de teneurs, à l'instar des Umbrisols.

Les Regosols sont moyennement épais et caillouteux. L'acidité est forte et les teneurs en matières organiques peuvent être très élevées dans les 20 premiers centimètres. Les teneurs en P sont comparables à celles mesurées dans les Umbrisols, celles en Ca et Mg sont dans les gammes les plus élevées des transects étudiés, celles en K sont élevées en surface et faibles en profondeur. Les profils de contamination en Cu et Co sont caractérisés par des teneurs très élevées en surface (de l'ordre de 5 000 mg/kg de Cu total et 1 000 mg/kg de Co total) et moyennes (pour le contexte) en profondeur.

Par rapport aux travaux menés récemment sur les collines cupro-cobaltifères (Faucon et al., 2011 ; Saad et al., 2012 ; Séleck et al., 2013 ; Ilunga wa Ilunga et al., 2013 ; Boisson et al., 2015) qui ne concernent que des prélèvements de surface, les propriétés observées dans notre étude se situent à l'intérieur des mêmes gammes de variation.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 5-3 : Structuration pédopaysagère des fosses observées dans les collines de TFM. Principales propriétés des sols ou de l'horizon de surface (Carbone organique total - TOC, pH_{KCl}, Cu et Co totaux).

Eléments de Paysage			Sol	Epaisseur	TOC	pH _{KCl}	Cu_T	Co_T
Relief	Lithologie	Végétation	WRB	cm	g.100g ⁻¹		mg.kg ⁻¹	
Sommet	Shale de Base	Savane arbustive et forêt claire	Leptosol	0-25	3,6	6,0	1 038	117
		Savane steppique de pente	Leptosol	0-25	2,7	4,6	1 511	84
			Leptosol	25-50	2,3	5,2	521	422
	Roches siliceuses	Savane steppique enrochée	Umbrisol	25-50	2,1	5,9	1 548	1 038
		Pelouse	Umbrisol	75-100	3,2	5,8	23 218	5 346
Haut de versant	Shale de Base	Savane steppique de pente	Leptosol	0-25	3,3	5,0	1 557	274
			Umbrisol	25-50	2,8	5,1	2 791	481
			Regosol	75-100	3,9	5,6	925	472
	Roches siliceuses	Savane steppique de pente	Regosol	75-100	2,9	4,9	376	389
			Regosol	75-100	3,1	4,9	600	440
			Umbrisol	>100	3,2	4,9	626	463

Evaluation pédopaysagère

		Savane steppique enrochée	Leptosol	0-25	2,5	4,1	323	41
			Leptosol	0-25	2,8	4,3	312	195
			Umbrisol	25-50	3,5	4,4	423	182
		Pelouse	Leptosol	0-25	3,1	5,2	8 376	1 926
			Leptosol	25-50	3,9	5,8	13 399	2524
		Roches argilo-talqueuses	Savane arbustive et forêt claire	Leptosol	50-75	3,8	5,4	2 409
	Regosol			>100	3,6	5,2	766	567
	Savane steppique de pente		Leptosol	50-75	2,1	4,6	869	497
			Umbrisol	50-75	4,0	4,6	3 338	3 617
			Umbrisol	>100	3,6	5,1	2 686	1 068
	Pelouse		Umbrisol	25-50	2,3	5,6	36 843	4 472
			Umbrisol	50-75	6,0	4,7	14 950	3 617
			Regosol	>100	2,3	5,3	25 111	3 822
			Regosol	>100	7,0	5,7	40 933	5 489
	Milieu et bas de		Shale de Base	Savane steppique de	Regosol	25-50	4,8	5,3

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

versant		penne	Regosol	50-75	2,5	5,3	720	1 346
	Roches siliceuses	Savane steppique de penne	Leptosol	0-25	2,9	4,6	217	310
			Umbrisol	50-75	5,6	4,6	4 065	767
	Roches argilo-talqueuses	Savane arbustive et forêt claire	Regosol	> 100	3,0	5,8	434	272
			Regosol	75-100	2,1	4,8	599	756
		Savane steppique de penne	Regosol	75-100	3,0	5,3	650	385
			Regosol	>100	3,9	5,6	1 358	344
			Umbrisol	>100	1,3	4,9	2 401	434
			Umbrisol	>100	2,6	4,6	3 021	2 111
	Pied de versant	Roches siliceuses	Savane arbustive et forêt claire	Umbrisol	50-75	4,6	5,2	1 011
Savane steppique de Dembo			Umbrisol	50-75	5,1	5,2	2 952	951
Roches argilo-talqueuses		Savane steppique de Dembo	Cambisol	75-100	3,5	4,8	1 218	273
			Cambisol	>100	2,4	4,9	1 008	174

Evaluation pédopaysagère

			Cambisol	>100	3,9	4,8	1 359	245
--	--	--	----------	------	-----	-----	-------	-----

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 5-4 : Caractéristiques physico-chimiques par type de sols et par horizon. 1. Caractéristiques de base.

Leptosols												
Horizon (N ^{**})	Profond. (cm)	EG* (%)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	COT (%)	Eléments disponibles* (mg/100g)				Eléments majeurs totaux		
						P	Ca	Mg	K	Fe (%)	Al (%)	Mn (mg/kg)
A (11)	-11 ± 9	39 ± 24	5,36 ± 0,57	5,08 ± 0,59	2,80 ± 0,85	3,4 ± 4,1	47,5 ± 50,1	18,1 ± 19,1	6,8 ± 4,4	1,81 ± 1,02	3,75 ± 2,08	604 ± 488
A/C (7)	-36 ± 14	79 ± 17	5,11 ± 0,84	4,92 ± 0,77	1,20 ± 0,61	11,9 ± 23,2	8,6 ± 15,6	10,0 ± 13,8	3,9 ± 3,1	2,07 ± 1,37	4,43 ± 2,25	763 ± 515
C (11)	-52 ± 26	70 ± 26	4,79 ± 0,51	4,48 ± 0,37	0,79 ± 0,42	0,4 ± 0,3	1,4 ± 1,3	7,0 ± 9,4	3,6 ± 1,7	3,21 ± 1,04	5,25 ± 1,86	409 ± 306
Umbrisols												
Horizon (N ^{**})	Profond. (cm)	EG* (%)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	COT (%)	Eléments disponibles* (mg/100g)				Eléments majeurs totaux		
						P	Ca	Mg	K	Fe (%)	Al (%)	Mn (mg/kg)
A (15)	-8 ± 4	34 ± 12	5,26 ± 0,42	5,03 ± 0,47	3,50 ± 1,33	2,2 ± 2,2	52,0 ± 42,5	14,6 ± 11,5	6,7 ± 2,7	3,32 ± 1,37	7,32 ± 14,66	760 ± 414
A/BC (9)	-20 ± 5,5	52 ± 22	5,04 ± 0,55	4,79 ± 0,38	2,34 ± 0,65	0,9 ± 0,4	15,2 ± 13,2	8,4 ± 8,3	3,6 ± 1,6	3,14 ± 1,64	3,84 ± 1,62	782 ± 584
B (10)	-42 ± 11	50 ± 27	5,14 ± 0,40	4,90 ± 0,46	1,10 ± 0,68	0,8 ± 1,3	3,8 ± 5,4	5,2 ± 5,1	1,8 ± 1,6	3,77 ± 1,15	5,35 ± 1,36	690 ± 304
C (21)	-73 ± 29	57 ± 32	5,24 ± 0,50	5,18 ± 0,52	0,43 ± 0,35	1,9 ± 3,1	2,7 ± 2,4	4,4 ± 4,0	1,5 ± 0,9	3,92 ± 1,18	7,84 ± 11,49	995 ± 467

* : EG : Elément grossiers en pourcents ; ** : N : Nombre d'observations

Tableau 5-5 : Caractéristiques physico-chimiques par type de sols et par horizon. 1. Caractéristiques de base (suite).

Cambisols												
Horizon (N ^{**})	Profond. (cm)	EG* (%)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	COT (%)	Eléments disponibles* (mg/100g)				Eléments majeurs totaux		
						P	Ca	Mg	K	Fe (%)	Al (%)	Mn (mg/kg)
A (3)	-6 ± 1	8 ± 6	5,12 ± 0,13	4,85 ± 0,08	3,25 ± 0,80	0,9 ± 0,2	39,8 ± 20,6	21,4 ± 2,8	15,0 ± 6,4	3,28 ± 0,7	4,4 ± 0,12	534 ± 74
A/B (1)	-28	15	-	4,43	1,35	0,3	2,8	12,7	11,4	3,84	4,88	786
B (3)	-56 ± 5	33 ± 32	5 ± 0,26	4,5 ± 0,33	0,58 ± 0,35	0,4 ± 0,2	1,3 ± 0,9	12,4 ± 1,8	7,8 ± 4,1	3,87 ± 1,02	6,83 ± 1,00	519 ± 53
C (3)	-101 ± 11	52 ± 41	5,08 ± 0,25	4,83 ± 0,36	0,34 ± 0,18	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,9	15,4 ± 4,3	8,7 ± 5,0	4,01 ± 0,97	6,05 ± 0,86	660 ± 126
Régosols												
Horizon (N ^{**})	Profond. (cm)	EG* (%)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	COT (%)	Eléments disponibles* (mg/100g)				Eléments majeurs totaux		
						P	Ca	Mg	K	Fe (%)	Al (%)	Mn (mg/kg)
A (13)	-6 ± 2	32 ± 14	5,49 ± 0,54	5,23 ± 0,43	3,41 ± 1,29	1,7 ± 2,0	60,2 ± 46,7	23,4 ± 12,9	11,2 ± 4,9	3,07 ± 1,39	3,86 ± 0,92	600 ± 294
A/C (4)	-19 ± 9	33 ± 34	4,79 ± 0,50	4,61 ± 0,63	5,19 ± 5,03	1,1 ± 1,5	6,7 ± 6,7	8,8 ± 8,0	8,9 ± 8,9	2,90 ± 1,31	5,06 ± 1,67	862 ± 629
C (31)	-74 ± 35	45 ± 28	5,28 ± 0,6	5,04 ± 0,70	0,81 ± 0,51	1,3 ± 3,3	5,8 ± 12,4	10,4 ± 12,1	2,8 ± 4,5	3,50 ± 1,12	6,97 ± 7,92	684 ± 332

* : EG : Elément grossiers en pourcents ; ** : N : Nombre d'observations

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 5-6 : Caractéristiques physico-chimiques par type de sol et par horizon. 2. Teneurs en cuivre et cobalt.

Leptosols		Cu_{total}	Co_{total}	Cu_{disp}^*	Cu_{CaCl_2}	Co_{CaCl_2}
Horizon (N)	Prof. (cm)	(mg/kg)				
A (11)	-11 ± 9	3 728 ± 4 753	865 ± 1 041	1 424 ± 2 260	15,6 ± 19,1	39,9 ± 65,4
A/C (7)	-36 ± 14	10 601 ± 18 134	2 051 ± 2 783	1 724 ± 2 682	18,0 ± 15,5	23,4 ± 30,1
C (11)	-52 ± 26	1 237 ± 712	897 ± 1 595	139 ± 95	16,7 ± 12,2	5,0 ± 5,0
Umbrisols		Cu_{total}	Co_{total}	Cu_{disp}^*	Cu_{CaCl_2}	Co_{CaCl_2}
Horizon (N)	Prof. (cm)	(mg/kg)				
A (15)	-8 ± 4	6807 ± 10351	1718 ± 1693	1757 ± 2605	41,7 ± 72,5	20,7 ± 23,4
A/BC (9)	-20 ± 5,5	4402 ± 5196,5	927,5 ± 897,5	1528 ± 1869	61,1 ± 64,2	13,15 ± 17,35
B (10)	-42 ± 11	5209 ± 4989	1028 ± 1046	1530 ± 2299	42,1 ± 61,1	23,5 ± 27,7
C (21)	-73 ± 29	6371 ± 8842	1627 ± 1989	1698 ± 2692	37 ± 29	12,6 ± 12,2
Cambisols		Cu_{total}	Co_{total}	Cu_{disp}^*	Cu_{CaCl_2}	Co_{CaCl_2}
Horizon (N)	Prof. (cm)	(mg/kg)				
A (3)	-6 ± 1	1 195 ± 177	231 ± 51	345 ± 188	5,4 ± 1,2	7,8 ± 5,1
A/B (1)	-28	1 414	267	473	46,4	10,9
B (3)	-56 ± 5	1 641 ± 35	324 ± 60	228 ± 108	27,5 ± 20,4	11,7 ± 3,8
C (3)	-101 ± 11	1 579 ± 137	306 ± 55	150 ± 48	13,2 ± 10,7	18 ± 9,5
Regosols		Cu_{total}	Co_{total}	Cu_{disp}^*	Cu_{CaCl_2}	Co_{CaCl_2}
Horizon (N)	Prof. (cm)	(mg/kg)				
A (13)	-6 ± 2	5 781 ± 12 525	1 140 ± 1 623	1 445 ± 3 078	13,0 ± 28,0	41,1 ± 93,2
A/C (4)	-19 ± 9	5 475 ± 8 396	879 ± 822	2 283 ± 4 115	32,0 ± 35,5	99,2 ± 189
C (31)	-74 ± 35	2 614 ± 3 988	877 ± 811	715 ± 1 505	10,7 ± 14,0	12,0 ± 22,1

Toutefois, on notera que (1) les $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ mesurés sont parfois plus acides et jamais supérieurs à 7, (2) les teneurs en carbone organique des horizons sous la surface sont inférieures à 0,8%, (3) 75% des teneurs en P sont inférieures à 1,5 mg/100g. Ces résultats montrent que la plupart des états physico-chimiques qui caractérisent les sols sur l'entièreté de leur profondeur peuvent déjà être rencontrés en surface sur les collines.

Un autre point à souligner est l'importance de la variabilité des propriétés physico-chimiques au sein des différents sols et horizons. Les écarts-types sont en effet souvent du même ordre de grandeur, voire supérieurs aux valeurs moyennes des horizons. Ceci confirme que le type de sol n'est pas suffisant pour caractériser la distribution du cuivre et du cobalt mais qu'il faut intégrer la lithologie et les unités de végétation dans des unités de paysage, à l'instar de la structuration pédopaysagère proposée (tableau 5-3).

Ces deux points témoignent de la grande variabilité spatiale des propriétés des sols, tant latéralement qu'en profondeur.

5.3.4. Relations entre les propriétés des horizons

Les relations entre variables ont été examinées à travers les matrices de corrélation de Pearson et la matrice des rangs de Spearman. La deuxième ne suppose pas d'hypothèses sur la nature normale ou non des variables comparées. Les résultats, non présentés ici, montrent globalement des corrélations significatives positives entre :

1. $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} , Ca_{disp} , Mg_{disp} et Zn_{disp} ;
2. COT, CEC, Ca_{disp} , Mg_{disp} , K_{disp} , Zn_{disp} , $\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}$ et $\text{Mn}_{\text{CaCl}_2}$;
3. Fe_T et Al_T et Fe_T et Argile ;
4. Mn_T , Cu_T , Co_T et Zn_T ;
5. Les différentes formes de Cu et de Co.

On observe également des corrélations significatives négatives entre Mg_{disp} et les teneurs en Cu et Co, à mettre en relation avec l'organisation des matériaux parentaux le long des pentes des collines (Fay et Barton, 2012).

Une analyse en composantes principales a été réalisée en deux temps sur l'ensemble des propriétés physico-chimiques (figure 5-3) d'abord, sur l'ensemble des horizons ensuite. La représentation cumulée de deux premiers axes de l'analyse en composante principale reprend 40% de l'information dans le premier cas, 37% dans le deuxième. Le COT, la pierrosité, la profondeur moyenne de l'horizon, les éléments Ca, Mg, K, la CEC sont les éléments déterminants du premier axe factoriel de la première analyse (figure 5-3 – haut). Par ailleurs, les teneurs en Cu et Co constituent les éléments du deuxième facteur (18% de l'inertie).

Le premier axe correspond ainsi à la distinction relative à la profondeur de l'horizon et oppose les horizons de surface (à droite) plus riche en COT, en racines, en éléments nutritifs, plus poreux, aux horizons de profondeur. Le deuxième axe

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

correspond à un gradient de contamination. Le facteur exprimé ici est donc principalement topographique avec une différenciation des sols de haut de versant contaminés d'un côté et ceux moins contaminés sur RAT en milieu et bas de versant. L'acidité (facteur 3), la granulométrie (facteurs 4 et 5), et les teneurs totales en Fe et Al ont relativement peu de poids dans l'analyse.

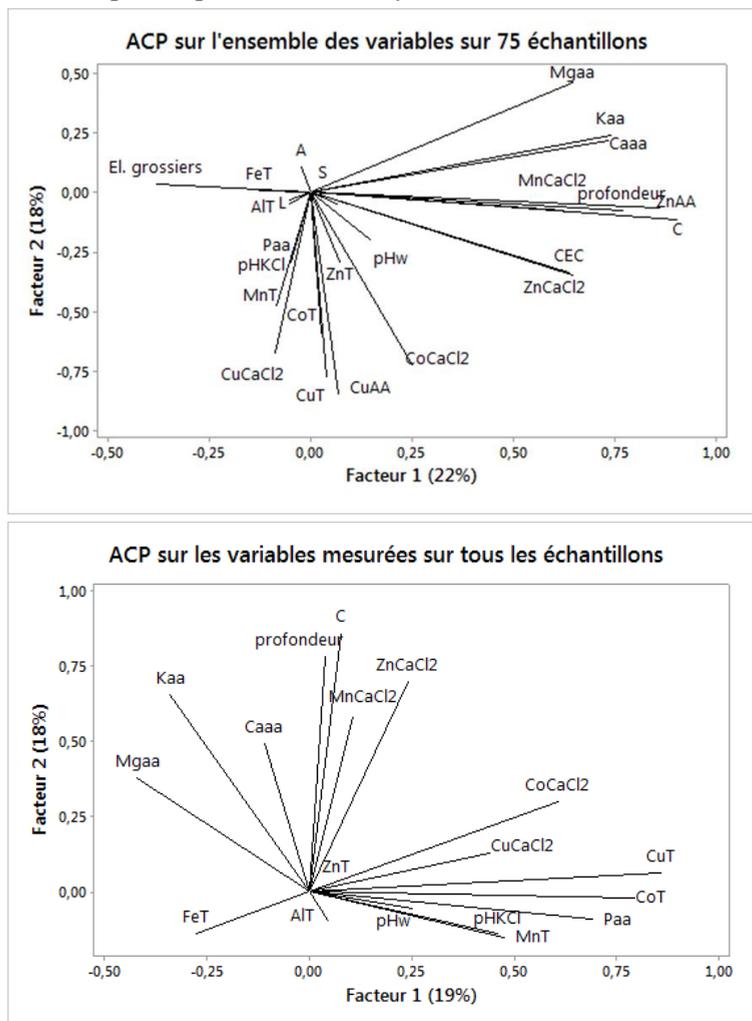


Figure 5-3 : Représentation des variables mesurées dans le premier plan factoriel de l'ACP : En haut, toutes les variables sur 75 échantillons ; en bas, les variables mesurées sur tous les échantillons (N=141).

Ceci revient à dire également qu'à cette échelle globale il n'existe pas de relation claire entre les teneurs en métaux (Cu et Co) et la profondeur. La deuxième analyse

sur l'ensemble des échantillons confirme l'importance et l'indépendance relative des facteurs « contamination » et « profondeur » (figure 5-3 – bas).

5.3.5. Distribution verticale des teneurs en Cu et Co

La distribution verticale des teneurs en Cu et Co a été étudiée à travers les profils de teneurs totales (figure 5-4) pour les différents sols et leurs unités de végétation. Les Cambisols présentent des profils très similaires les uns aux autres (un seul est représenté sur la figure 5-4) et des teneurs en surface inférieures à celles de subsurface (> 50cm). Parmi les Leptosols, on peut différencier ceux sous savane arbustive, qui présentent des niveaux de teneurs entre 1 000 et 2 500 mg/kg de Cu dans les 50 premiers centimètres, ceux sous savane steppique de pente sur matériaux argileux, qui présentent des profils de teneurs relativement homogènes également mais avec des teneurs plus faibles (entre 500 et 1 500 mg/kg), les Leptosols sur roches siliceuses qui montrent un fort gradient vertical de la surface (peu contaminée) vers la profondeur plus riche et enfin un Leptosol sous pelouse marqué par un gradient encore plus fort entre la surface contaminée et la profondeur fortement caillouteuse.

Les Regosols peuvent également être distingués en fonction de la végétation et de la nature de la roche-mère. Les Regosols sur RAT et SDB constituent un groupe assez variable dans les gammes de teneurs présentées d'un profil à l'autre, mais peu différenciés au sein d'un profil. L'allure typique toutefois est celle d'un maximum de teneur entre 30 et 50cm de profondeur. Sur roche siliceuse, la tendance est à une augmentation progressive de la surface vers la profondeur. Les Regosols sous pelouse montrent par contre un net enrichissement des horizons en surface (>10 000 mg/kg Cu). En ce qui concerne les Umbrisols, on observe soit des profils verticaux très homogènes dans des gammes de teneurs comprises entre 1 000 et 2 500 mg/kg de Cu, soit des profils présentant une forte discontinuité à moyenne profondeur, ou en bas de profil (Figure 5-4), soit des sols sous pelouses fortement contaminés en surface.

Un indicateur de l'hétérogénéité verticale des profils peut être calculé par le rapport entre les teneurs maximum et minimum rencontrées sur le profil, à l'instar de l'indice de différenciation texturale (Baize, 2000). On obtient ainsi les gammes de variation (Percentiles 25 et 75) suivantes : Cambisol (1,2 - 1,7) < Leptosol (1,3 - 2,6) < Regosol (1,5 - 2,7) < Umbrisol (1,1 - 4,4). Les $ID_{Cu} > 2,5$ correspondent presque tous à des pelouses.

Les constats pour les teneurs totales en Co sont globalement les mêmes si ce n'est que les Leptosols et les Cambisols se démarquent beaucoup plus des Regosols et Umbrisols par des niveaux de teneurs en Co plus faibles. On constate également que les indices de forte différenciation au sein du profil (>5) sont plus nombreux que pour le Cu. Il s'agit en majorité de sols sur pelouse, à l'exception de deux sols de FIX développés sur roches siliceuses, et à fort enrichissement en Co à moyenne profondeur.

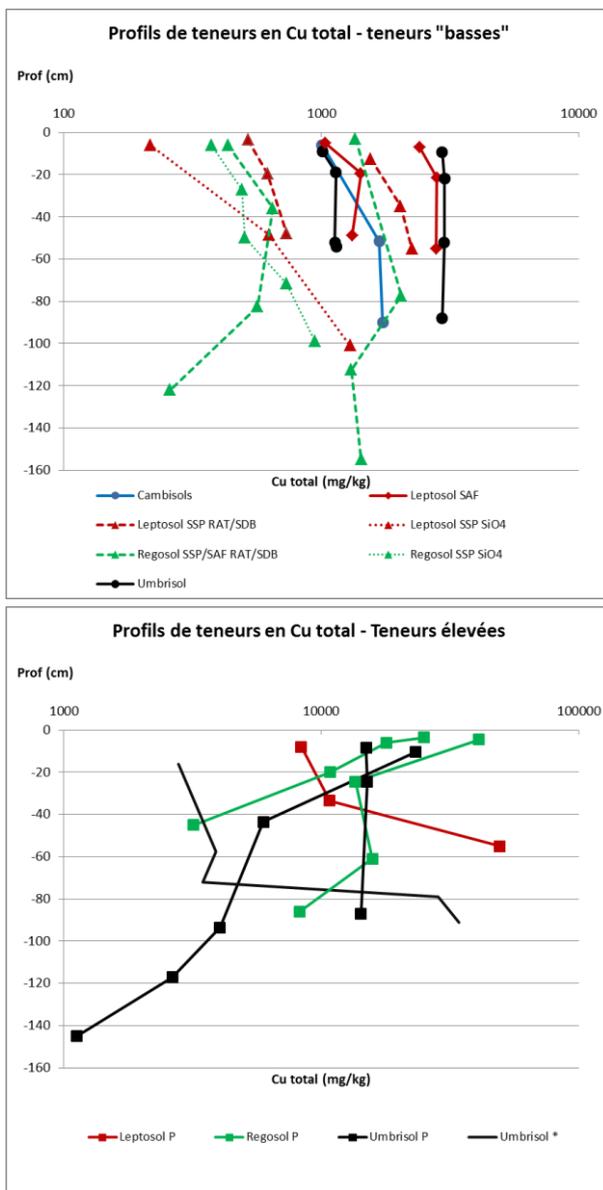


Figure 5-4 : Courbes enveloppes et profils de teneurs totales en Cu (en mg/kg) en fonction des sols, des roches (RAT/SDB – Roches Argilo-Talqueuses et Shales de Base = roches à minéraux argileux ; SiO₄ : roches siliceuses) et les Unités de Végétation (P : pelouse ; SSP : Savane steppique de pente ; SAF : Savane arbustive et forêt claire).

On peut dès lors conclure que pour un type de sol donné, la variabilité des teneurs en cuivre et cobalt entre les profils est souvent plus importante que la variabilité

entre horizons d'un même profil. Néanmoins, les profils de teneurs sous les pelouses sont généralement fortement différenciés verticalement et les niveaux de teneurs totales dans l'ensemble du profil jusqu'à 80cm sont supérieurs à ceux mesurés sous les autres unités. On constate également une plus grande variabilité en surface par rapport à la profondeur, et, pour certaines situations, des teneurs plus faibles en surface qu'à 50cm, exception faite des pelouses.

5.3.6. Niveaux pertinents de regroupement des horizons en unités de paysage

L'identification des facteurs permettant un regroupement des volumes de sols étudiés, les horizons, a été réalisée sur base d'une analyse par arbre de régression. Les caractéristiques descriptives suivantes ont été utilisées : type d'horizon (A, B, C, transitions), profondeur moyenne de l'horizon, type de sol WRB, nature du matériau parental et unité de végétation. L'objectif étant de prédire les niveaux moyens de Cu ou de Co dans les sols en fonction de critères pédopaysagers, quelle que soit la profondeur envisagée.

Les résultats dépendent des paramètres utilisés pour les regroupements et notamment du nombre minimum d'objets requis dans un regroupement. Ainsi, il apparaît que si on définit que les groupes doivent être composés d'au moins 5 horizons, seule l'unité de végétation est un élément pertinent de stratification pour le Cu, distinguant les pelouses (moyenne = 16 600 mg/kg) des autres unités (2 556 mg/kg) ($R^2=0,446$). Par contre, si l'on fixe le nombre minimum à 2, la classification aboutit à 32 groupes et inclut tous les paramètres descriptifs ($R^2=0,588$). Le premier niveau de regroupement reste la pelouse (figure 5-5) mais le type d'horizon et sa profondeur moyenne permettent de distinguer des groupes et notamment de prendre en compte la distribution verticale du Cu. Pour les autres unités de végétation, le type de sol, le type de roche et la profondeur aboutissent à un arbre très diversifié avec seulement 2 à 4 exemples au sein de chaque groupe.

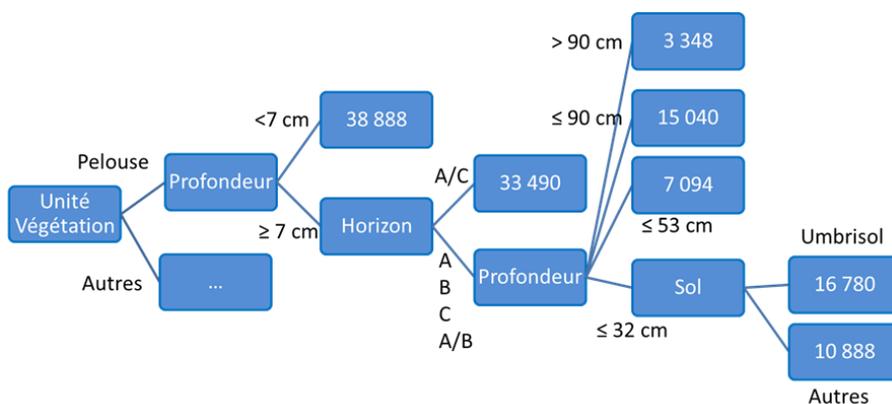


Figure 5-5 : Arbre de régression de la teneur en cuivre total en fonction des caractéristiques descriptives relatives aux types d'horizon, de sol, de lithologie et d'unités de végétation. Extrait lié aux pelouses.

En ce qui concerne le Co, la régression avec minimum 5 éléments par groupe aboutit à un arbre déjà diversifié qui comprend 13 groupes de 5 ($R^2=0,397$). Le premier critère est la pelouse, qui peut ensuite être divisée en deux groupes selon leur proximité à la surface (horizons A et transitions, contre horizons B et C). Pour les autres unités de végétation, ce sont les Umbrisols sur RAT qui se distinguent, puis les matériaux parentaux des Umbrisols sur roches siliceuses. Dans les autres sols, les matériaux parentaux et la profondeur des horizons sont également des éléments de stratification des teneurs en Co_T . Avec un nombre minimum fixé à 2, le modèle fournit un arbre à 32 groupes, comme pour le Cu, qui n'est pas meilleur ($R^2=0,385$). Comme on le constate à la lecture des R^2 , la variation résiduelle des modèles reste assez élevée pour le Co.

La pelouse est, dans tous les cas, l'élément paysager le plus important pour caractériser la distribution spatiale du Cu et du Co dans les collines. Dans un deuxième temps, la profondeur de l'horizon permet de nuancer ce groupe car il s'agit en général d'enrichissements de surface. Pour les autres unités de végétation, ce sont les caractéristiques des sols qui apparaissent comme des éléments de discrimination, par l'association du type de sol et du matériau parental ainsi que la profondeur des horizons. Même si les arbres apparaissent relativement touffus, ils confirment la différenciation verticale des teneurs en Cu et Co et l'importance du type de sol et de la lithologie dans cette différenciation.

5.4. Conclusion

Cette étude a été réalisée pour caractériser les distributions spatiales du Cu et du Co dans les sols, évaluer les relations entre ces éléments et d'autres caractéristiques du sol, et identifier des unités de paysage au sein de cinq collines cupro-cobalticoles de Fungurume (Fu_I , Fu_{III} , Fu_V , Fu_{VIII} et Fu_{IX}).

La diversité des matériaux parentaux apparaît comme un élément important de la distribution des unités paysagères, sols et végétation. La lithologie a un effet sur les dimensions verticales et topographiques de la distribution du Cu et du Co. La topographie et le mouvement de l'eau affectent par ailleurs la redistribution des éléments métalliques dans les collines.

Les pelouses constituent l'indicateur le plus évident de teneurs élevées en Cu et Co dans les sols. L'enrichissement en surface y est généralement important mais les niveaux de teneurs en profondeur restent élevés par rapport aux autres unités étudiées, indépendamment du type de sol. Sous les autres unités de végétation, le sol, par l'intermédiaire du matériau parental et du degré de développement du profil (différenciation verticale), constitue un facteur de prédiction significatif des teneurs en Cu et Co, même si la variabilité au sein des types de sol est importante.

L'étude des profils, enfin, montre que les niveaux de teneurs en Cu et Co sont élevés en profondeur également et que, à l'exception des pelouses, l'enrichissement en surface est peu important par rapport aux horizons situés à 50cm de profondeur. Ceci tend à montrer que des contraintes chimiques au développement de la

végétation sont présentes sur une profondeur plus importante que celle généralement prise en considération dans les études des collines, à savoir 0-10 ou 0-15cm.

5.5. Références

Baize D. 1997. *Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA, Paris, 408p.

Baize D. 2000. *Guide des analyses en pédologie*. Editions QUAE. INRA, 266p.

Boisson S., Le Stradic S., Collignon J., Séleck M., Malaisse F., Ngoy Shutcha M., Faucon M.-P., Mahy G. 2015. Potential of copper-tolerant grasses to implement phytostabilisation strategies on polluted soils in South DR Congo. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23(14), 13693-13705.

Colinet, G. 2003. *Elements traces métalliques dans les sols. Contribution a la connaissance des déterminants de leur distribution spatiale en région limoneuse belge*. PhD thesis. Faculté universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux.

Colinet, G., Laroche, J., Etienne, M., Lacroix, D., & Bock, L. 2004. Intérêt d'une stratification pédologique pour la constitution de référentiels régionaux sur les teneurs en éléments traces métalliques dans les sols de Wallonie. *Biotechnol., Agron., Soc. Environ.*, 8(2), 83–94.

Delecour F. & Kindermans. (1980). *Manuel de description des sols*. Service de Science du sol, Fusagx. ; 118p.

Duvigneaud P., 1958. La végétation du Katanga et de ses sols métallifères. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 90, 127-278.

Duvigneaud P. & Denaeyer-De Smet S., 1963. Cuivre et végétation au Katanga. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 96, 92-231.

FAO. 2006. *Guidelines for soil description*. FAO. Rome, 87p.

FAO. 2014. *World Reference Base for Soil Resources 2014*. World Soil Resources Report 106. Rome, 192p.

Faucon, M.-P., Parmentier, I., Colinet, G., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Meerts, P. 2011. May rare metallophytes benefit from disturbed soils following mining activity? The case of the *Crepidiorhapon tenuis* in Katanga (D. R. Congo). *Restoration Ecology*, 19, 333–343.

Fay, I., Barton, M. D. 2012. Alteration and ore distribution in the Proterozoic Mines Series, Tenke-Fungurume Cu–Co district, Democratic Republic of Congo. *Mineralium Deposita*, 47, 501–519.

Houba, V. J. G., Lexmond, T. M., Novozamsky, I., & van der Lee, J. J. 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci. Total Environ.*, 178, 21–28.

Ilunga wa Ilunga, E., Séleck, M., Colinet, G., Faucon, M.-P., Meerts, P., & Mahy, G. 2013. Small-scale diversity of plant communities and distribution of species

niches on a copper rock outcrop in Upper Katanga, D.R.Congo. *Plant Ecol. Evol.*, 146, 173–182.

Kamunzu, A. B., Cailteux, J. L. H., Kamona, A. F., Intiomale, M. M., & Melcher, F. 2009. Sediment-hosted Zn–Pb–Cu deposits in the Central African Copperbelt. *Ore Geology Reviews*, 35, 263–297.

Kaya Muyumba, D., Liénard, A., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Colinet, G. 2015. Caractérisation des systèmes sols-plantes dans les collines de l'arc cuprifère du Katanga (synthèse bibliographique). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 19(2), 204–214.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, 123, 223-232.

Saad, L., Parmentier, I., Colinet, G., Malaisse, F., Faucon, M. P., Meerts, P., & Mahy, G. 2012. Investigating the Vegetation-Soil Relationships on the Copper-Cobalt Rock Outcrops of Katanga (D. R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restor. Ecol.*, 20, 405–415.

Séleck, M., Bizoux, J. P., Colinet, G., Faucon, M. P., Guillaume, A., Meerts, P., Mahy, G. 2013. Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper-cobalt gradients: Implications for conservation and restoration. *Plant Soil*, 373, 455–469.

Therneau T.M., Atkinson E.J., Mayo Foundation. 2015. *An introduction to recursive partitioning using the RPART routines*. CRAN depository: <https://cran.r-project.org>.

Van Ranst E., Verloo M., Demeyer A., Pauwels M. 1999. *Manual for the Soil Chemistry and Fertility Laboratory-Analytical Methods for Soils and Plants, Equipment, and Management of Consumables*. NUGI 835, Ghent, Belgium (ISBN 90-76603-01-4), 1999, 243 pp.

Whittaker, R. H. 1954. The Ecology of Serpentine Soils. A symposium. I. Introduction. *Ecology*, 35(2), 258–288.

6

Approche édaphique

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Kaya Muyumba, D., Liénard, A., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Colinet, G. (2019). Factors of variation of soil chemical properties in metalliferous ecosystems of Tenke-Fungurume, Katanga. *Tropicultura*.

6. Factors of variation of soil chemical properties in metalliferous ecosystems of Tenke-Fungurume, Katanga

6.1. Introduction

Metal-rich soils provide very restrictive habitats for plants due to phytotoxicity and resulting severe selection pressure (1). They can host a unique flora (12), such as copper flora from which plant species contribute highly to global biodiversity (20) and are priceless related to their properties (44, 49). Primary calamine and serpentinitic sites are other examples of sites on which metal-specific vegetation develops (23, 50).

Soil enrichment in copper (Cu) and cobalt (Co) may result from natural anomalies or human activities (21). In soils, metals from natural origin are generally less mobile than anthropogenic one (16, 21, 37).

Indeed, copper and cobalt are nutrients to living organisms when they are at low concentrations (26, 38, 47) and become toxic at high concentrations (11, 47). Excess of Cu induces injuries to plants by generating oxidative stress and reactive oxygen species while Co adversely affects shoot growth and biomass (36). However, some plants are able to tolerate high concentrations of Cu and Co in soils (2, 6). Tolerance mechanisms to Cu and Co were found on some cuprophytes from Katanga (4, 7, 8, 10, 34, 35, 39).

In Katanga province, mineralized rocks rich in Cu and Co outcrop at the summit of hills which they protect against erosion. The concentrations of these two elements can reach up to a few tens of thousands of mg.kg⁻¹ in soils (9, 24, 25, 28). Saad et al. (43) reported total Cu concentrations between 100 and more than 35 000 mg/kg. On these metalliferous outcrops, grows an original flora composed of at least 600 species of plants, of which 33 were recognized as strictly endemic to this environment (13). These species are distributed in the landscape within plant communities, called further as vegetation units. Mineralized particles are redistributed along the slope by erosion. These phenomena generate a gradient of Cu and Co concentrations in the topsoil that directly affects the distribution of native vegetation (9, 28).

Mining activities lead to the destruction of the primary plant communities covering the outcrops and the surrounding soils and contribute to the total or partial loss of the species composing them. The protection of plant biodiversity in this specific context relies on ex-situ conservation of threatened species and requires knowledge of their biotic and abiotic requirements for growing (12, 18).

The importance of soil properties to plant growth in reclaimed soils was reviewed by Sheoran et al. (45). Some key soil properties (acidity-basicity and redox potential) and soil constituents (clays, oxides and hydroxides of Fe, Mn and Al; carbonates, phosphates, organic matter) govern the behavior of trace elements in soils (21, 29,

42). The availability of nutrients as well as changes in soil physical properties can both contribute to the differential distribution of plants within ecosystems. The change in plants communities in copper hills of Katanga was for a long time attributed only to Cu and Co in topsoils (5, 9, 28, 30). However, recent studies suggested that this variation would be also explained by the combination of edaphic factors other than trace metals concentration, such as nutrient and water availability or physical constraints (12, 19, 43, 44).

This combination of factors constitutes an edaphic gradient which influences the vegetation structure and would be at the origin of ecosystem complexity (44). The variation in edaphic factors can generate highly heterogeneous environment and promote a high diversity of plant assemblage over limited areas. At the top, chasmophytic vegetation generally develops on poorly mineralised rocks (i.e., plant communities colonising the cracks and fissures of low mineralised rock with Cu concentrations of 250–900 mg kg⁻¹). Steppe vegetation colonises the upper part of the outcrops with the highest Cu soil concentrations. Finally, steppic savannah vegetation develops on the intermediate and foothill slopes and flat periodically flooded savannahs (dembos) at the bottom of the outcrops with Cu concentrations varying from 100 to 3500 mg kg⁻¹ (9, 43). Séleck et al. (44) found that site effect on plant diversity at local scale (differences between 3 neighbour hills) was significant. The random nature or site physically driven origin of this diversity was still open to debates. Effects of edaphic variation on vegetation structuration within site could be better understood if variation of soil properties at small distances, i.e. the transitions between two adjacent vegetation units, were examined.

The objective of this study was to deepen the relationship between soil properties and the vegetation units they support in the natural Cu and Co outcrops of the Tenke-Fungurume complex. We intended to examine the diversity of edaphic conditions for given plant communities within and between sites in order to gain objective elements for restoration strategies. Especially, the missing scale of investigation in previous studies is the metric variation between two adjacent vegetation units. To achieve this, two questions were developed : (i) What are the differences and similarities between soils of the four main vegetation units encountered from top to bottom of the hills? (ii) Are the scales of variation of soil properties and vegetation units congruent for small distances ?

6.2. Materials and methods

6.2.1. Study area

The study area is located in the region between the cities of Tenke and Fungurume, in the Southeast of D.R.Congo (10.61°S, 26.20°E; altitude around 1300 meters). The climate is humid subtropical of CW6 type according to the Köppen classification (18), with a rainy and a dry season, from November to March and from May to September, respectively. Rainfalls are around 1300 mm and annual average temperature around 20°C. The dominant vegetation of southeastern DR Congo is the miombo woodland characterized by a predominance of *Brachystegia*, *Julbernardia*

and *Isoberlinia* species. Copper hills present distinct feature from surroundings miombo as clearings remarkable by their herbaceous vegetation (31).

The region hosts more than 40 copper outcrops (44). The geology is largely influenced by the RAT and the Mines Series, the latter being the most mineralized zone of the Roan Group (15, 22). The rocks within these series include, from youngest to oldest, calcareous rock with dark minerals (CMN), dolomitic shales and schists (SDS, SDB), cellular or foliated siliceous rocks (RSC, RSF), stratified dolomites (D-Strat), and talcose argillaceous rocks (RAT) (24, 25, 44). The siliceous rocks make up the backbone of the hilly landscape due to higher resistance to erosion processes.

6.2.2. Soil sampling

To answer the first question, fifty-seven samples of surface soils (0-10 cm) from the main vegetation units of Fungurume copper-cobalt deposits have been sampled within a list of 300 floristic 1-square meter observation plots in the 13 metalliferous hills of Tenke-Fungurume complex (18).

The main vegetation units in the sites were characterized upon a physiognomic approach according to Duvigneaud & Denayer-De Smet (9) and Leteinturier (28) determinism. The following main vegetation units have been the subject of this study: the rocky steppic savanna (A) [mainly located on the topsoil over cellular siliceous rock (RSC)], sward (B) [mainly localized on very rich Cu and Co substrates], the slope steppic savanna (C) [usually on downstream slopes after sward] and the Dembo steppic savanna (D) [at the foot of the hill on deep soils]. Other components of the C and D units to burned state (Ci and Di) were considered in the transects.

Soil samples were obtained by mixing 4 cores taken at the corners of the one square-meter quadrat to a depth of 10cm. Only six of the thirteen hills were considered for this study namely: Fungurume-1 (Fu1), Fungurume-3 (Fu3), Fungurume-8 (Fu8), Fungurume-9 (Fu9), Shadiranzoro-central (SHC) and Shadiranzoro West (SHW). Soils were sampled according to the presence and the relative importance of each vegetation unit on the selected hills. The same approach was used on other hills of the same complex by other authors : Apostolo, Goma1, Kabwelunono, Kavifwafwaulu, Kwatebala, Shimbidi (43), Fungurume-5, Kazinayanga, Kavifwafwaulu (44).

To answer the second question, five short-distance transects across neighbouring vegetation units as identified on the field have been sampled. This part of the study aimed to assess whether the physiognomic sudden change observed on vegetation was parallel to similar sudden changes of soil physicochemical properties (Table 6-1). One of the transects was located at the top of Fungurume-3 (Fu3T), two on Fungurume-5 (Fu5T1 and Fu5T2) and the two others on Fungurume-8 (Fu8T1 and Fu8T2). The FuT3 transect (Figure 6-1) included six samples and crossed the limit between a rocky steppic savanna (A) and a Xerophyta sward (E – Figure 6-1).

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 6-1 : List and characteristics of studied transects: vegetation units, symbols (see figure 1) and rock type

Site	Transect	Vegetation units	Symbol*	Rock**
Fu _{III}	Fu3T	<i>Xerophyta sp</i> natural sward	(E)	RSF
		Rocky steppic savanna	(A)	RSC
		Sward on colluvium	(B)	RAT
Fu _V	Fu5T1	Steppic savanna on slope	(C)	SDS/SDB
		<i>Uapaca robynsii</i> grove	(I)	SDS/SDB
	Fu5T2	<i>Xerophyta sp</i> natural sward	(E)	RSF
		Sward on colluvium	(B)	RAT
		Steppic savanna on slope	(C)	RAT
Fu _{VIII}	Fu8T1	Steppic savanna on slope (burned)	(Ci)	RAT
		Sward on disturbed soil	(B)	RAT
		Steppic savanna on slope	(C)	RAT
	Fu8T2	Dembo steppic savanna	(D)	deepsoil
		Sward on colluvium	(B)	deepsoil
		Dembo steppic savanna (burned)	(Di)	deepsoil
		<i>Uapaca robynsii</i> grove	(I)	deepsoil

* The symbols used correspond to Duvigneaud & Denayer - De Smet (1963); Ci and Di are burned variants of C and D units respectively.

** See legend in the text.

The Fu5T1 and Fu5T2 were respectively transects perpendicular and parallel to the slope direction. The first one crossed three vegetation units : a colluvium sward (B), a steppic savanna (C) and a forested vegetation with *Uapaca sp.* (I – figure 6-1). The Fu8T1 and Fu8T2 transects were both perpendicular to the slope direction. Fu8T1 was located on the upper slope of the eastern side hill while Fu8T2 (Figure 6-1) was located at the foot of the hill on the dembo plain. The vegetation units were two steppic savanna (C and Ci) surrounding a colluvium sward (B) for Fu8T1 and two dembo steppic savanna (D, Di) alternating with one colluvium sward (B) and one *Uapaca* forest (I) on Fu8T2. Each transect targeted transitions between two (Fu3T) to four (Fu8T2) adjacent vegetation units, mainly organised across the slope, except Fu5T2 which was sampled along the slope. The origin of the presence of the vegetation units was supposed to be natural in most cases but the swards in Fu8 did show evidences of former basic activities of digging of small holes and galleries for ore extraction. Moreover, we distinguished among the vegetation units those which were recently burned from those which did not burn.

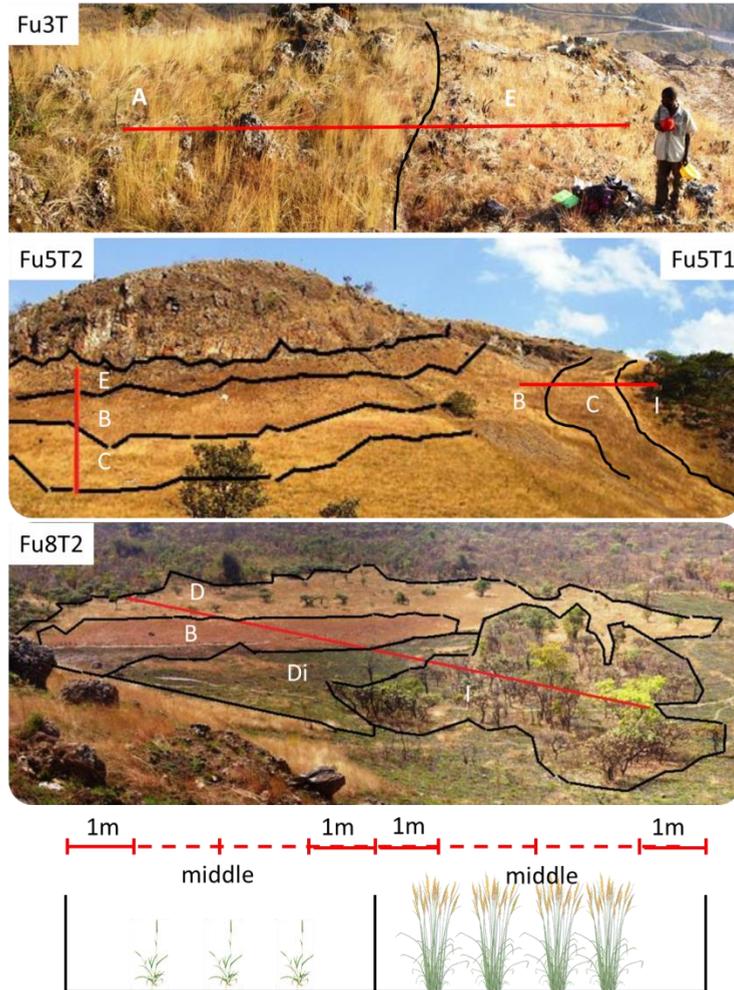


Figure 6-1 : View over four of the five mini-transects carried out to evaluate the short scale changes in soil characteristics observed in adjacent vegetation units. See legend in table 1. Soil samples were taken at 1m of both ends of vegetation units along the transects and in the middle

6.2.3. Soil analysis

All soil samples were dried at open air inside a room for 8 days and then passed through a 2 mm sieve. The pH was determined by mixing 2 g of soil with 50 ml of distilled water and/or 1N KCl. The mixture was stirred for 2 hours on a rotary device and centrifugated for 10 minutes at 3,000 rev/min. Measurement was performed

with a pH meter. Total organic carbon was measured by titration after wet oxidation with $K_2Cr_2O_7$, according to the Walkley & Black method (48).

Available cations (K, Mg, Ca, P, Cu, Co, and Mn) were extracted with EDTA + CH_3COONH_4 at pH 4.65 (27). Total concentrations of elements were obtained by a digestion of 0.5 mg of soil with a mixture of three acids namely: 2 ml HNO_3 + 1ml $HClO_4$ + 5 ml HF according to AFNOR 1996:NF X31-147. Total contents (Cu, Co, Al, Fe, Mn) were only measured on transect samples. The determination of Al, Fe and Mn aimed at characterizing the general soil properties, especially they express the mineralogical signature of rocks (15, 22) and Al and Fe may be used as proxies of soil texture (29). Soluble metals (Cu, Co) were obtained by extraction with 0.01M $CaCl_2$ (17). This is considered as labile or mobile fraction (33, 46) in soils. Measurement of total, available and soluble metals have been made by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN model 220).

6.2.4. Statistics

Factorial analysis was performed from Principal Component Analysis (PCA) with varimax rotation in order to identify the underlying factors of variability among the studied soil properties. Analysis of variance was used in order to test the significance of “Site” and “Vegetation” factors in the first analysis, and of differences between vegetation units in the study of transects. Soil characteristics were transformed, except for pH, in order to approach normality and homoscedasticity. Transformations were square-root for TOC and Log10 for all other parameters. A General Linear Model (GLM) was used in the comparison of sites and vegetation units because of unbalanced design : The Dembo steppic savanna (D) was only present in Fu1 and Fu8, the rocky steppic savanna (A) was absent from SHW, and the colluvium sward (B) absent from Fu9. The interactions between “Site” and “Vegetation” were tested separately according to the associations. Results indicated the absence of significant interactions and factors could be analysed at once.

One-way ANOVA and Tukey test at $p < 0.05$ were used to analyse the variability of soil properties in the transects. The fifteen properties were tested after transformation excepted for pH and total Mn, Al and Fe. The available Co was not measured. Additionnally, the variation of properties between pairs of neighbouring points inside vegetation units was compared to that of neighbours at both sides of the limit between two vegetation units. The indicator of variation was the semi-variance, which use is frequent in geostatistics (equation 1)

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha=1}^{N(h)} [z(u_{\alpha} + h) - z(u_{\alpha})]^2 \quad (1)$$

where $z(u_{\alpha})$ and $z(u_{\alpha}+h)$ are the values of the variable under consideration at the two locations separated by a distance h . The distances h were fixed at 2 and 10 meters in order to discriminate the variations of neighbouring points between and within vegetation units. $N(h)$ is the number of pairs for the given distance h .

In the semivariance analysis, the “within-unit”- σ^2 estimates the variance with the closest point within the same unit while the “between-unit”- σ^2 relates to differences across the limit between two vegetation units. Semivariance was also compared to variance within vegetation units, which was estimated by the residual mean square in the ANOVA.

The software used for statistical analysis were Minitab 17 and R.

6.3. Results

6.3.1. Soil properties under main vegetation units of the studied hills

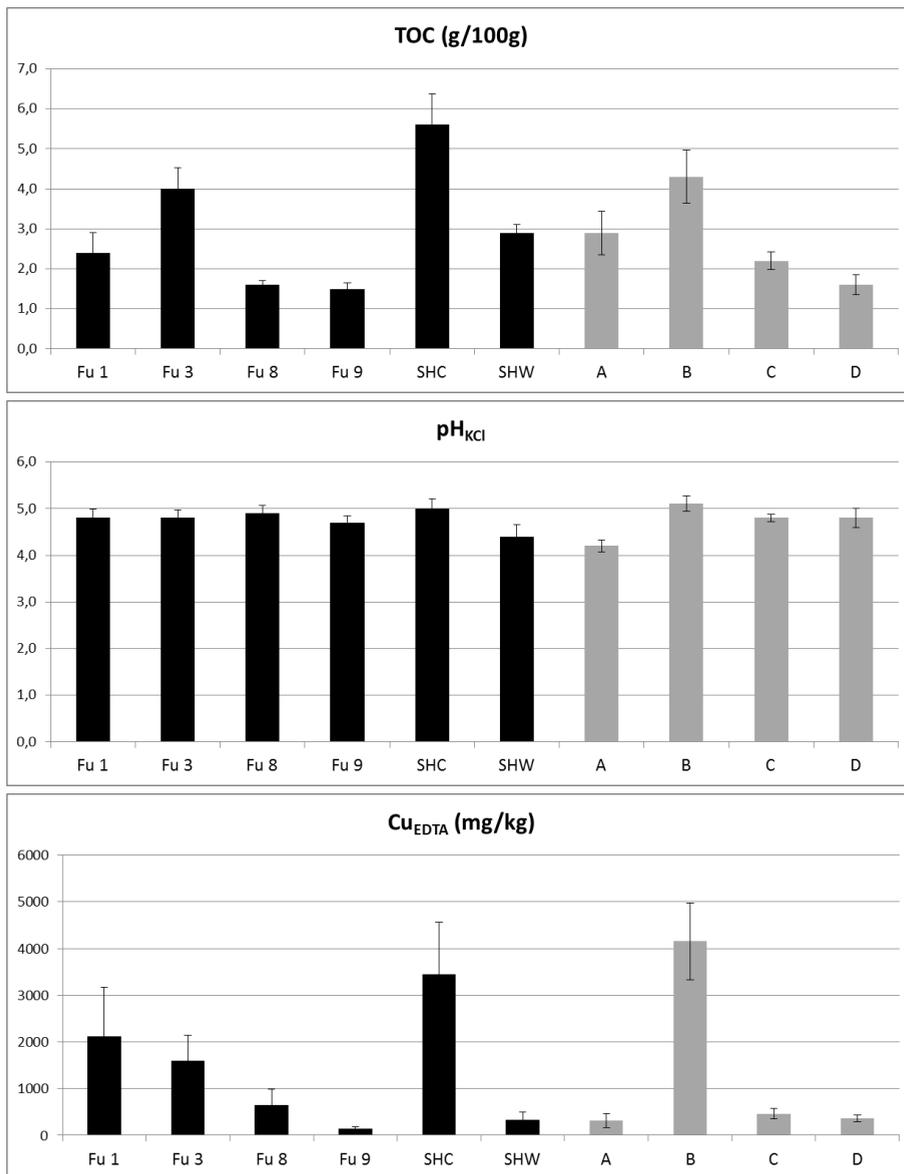
As stated previously, the interactions between the types of vegetation and the sites were considered as non significant for most parameters. The only exception to this was the case of CuCaCl₂ when comparing differences of A, B, C, D vegetation units between Fungurume 1 and 8 (the only two hills presenting all the 4 vegetation units). The p-value for interactions was 0.015, due to the fact that B and C units showed lower content in Fu8 compared to Fu1. Nevertheless, we performed analysis of the GLM without interactions and analysed the effects of factors independently.

The means and standard variations of soil chemical characteristics are given in table 6-2, according to the sites and vegetation units. It should be reminded that if untransformed data are presented, analysis of variances and p-values concerned transformed data. It can be seen that the variations within sites are high according to the values of standard deviations. In some cases, the coefficients of variation are higher than 100%, such as for CuEDTA or CuCaCl₂. Another point to consider is the unbalanced design of samples which is linked to relative importance of the number of existing observations plots. The confidence intervals on the means for SHC and SHW could therefore be overestimated compared to the other sites due to these differences of number of observations.

Significant differences between sites were found for TOC, CuEDTA, CuCaCl₂ and CoCaCl₂ at p-values <0.001, CoEDTA (p < 0.01) and finally PEDTA and MnEDTA (p < 0.05). It should however be noted for the latter two elements that the Tukey test does not allow to identify one hill significantly different than another one. As can be seen in table 6-2 and figure 6-2, important differences were found between soil organic content of the sites. Especially, TOC content in SHC and Fu3 were bigger than in Fu1, Fu8 and Fu9. The pH and the major nutrient status, P excepted, were rather homogenous through the hills. The Cu and Co contents appeared as relatively discriminating properties of the chemical characteristics of the sites (table 6-2, Figure 6-2). In particular, SHC, Fu1 and Fu3 show higher mean Cu content than the three other sites, while Fu9 is clearly the less contaminated of the study sites. Regarding Co content, Fu3 and Fu8 show the highest levels and SHC and SHW the lowest, which means that mineralization of rocks with Cu and Co might have differed from one site to another.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Regarding vegetation units (table 6-2, figure 6-2), eight of eleven parameters considered showed a significant difference ($p < 0.05$). Among them, pH_{KCl} , Mg, P, and Cu contents were the most significant ($p < 0.001$).



(following next page)

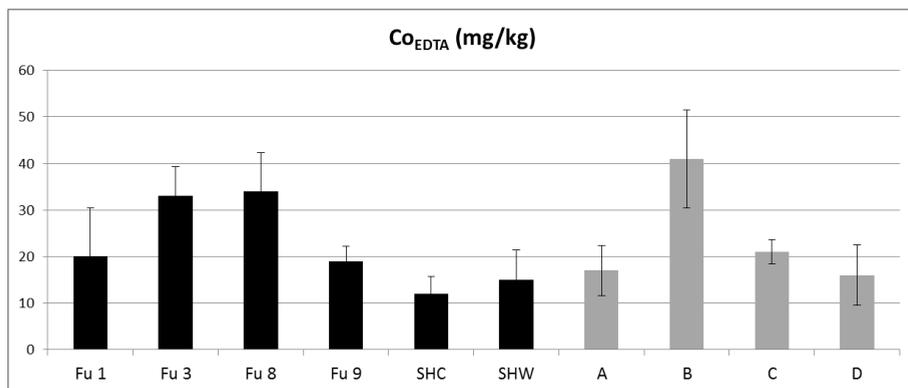


Figure 6-2 : Variation of soil properties between sites and vegetation units (mean value and standard error): Total Organic Carbon, pHKCl, available Cu and Co. Legend in text

Tableau 6-2 : Chemical characteristics of soils of quadrats under the main vegetation units and sites: TOC (%), pH, K, Mg, Ca and P in mg/100g, Cu, Co and Mn in mg/kg (means ± standard deviations).

	Main vegetation units (see legend in the text)				p
	A (n = 11)	B (n = 13)	C (n = 28)	D (n = 4)	
TOC	2.9±1.8 ^{ab}	4.3±2.4 ^a	2.2±1.2 ^b	1.6±0.5 ^{ab}	0.009
pH _(KCl)	4.2±0.4 ^b	5.1±0.6 ^a	4.8±0.4 ^a	4.8±0.4 ^{ab}	0.000
K	6.4±0.94 ^b	6.7±0.79 ^b	10±0.56 ^a	11±1.5 ^{ab}	0.002
Mg	6.2±1.75 ^b	6.2±1.49 ^b	13±1.05 ^a	13±2.78 ^{ab}	0.000
Ca	20±18	18±14	28±24	26±6	0.226
P	2.84±1.62 ^b	6.58±4.02 ^a	1.73±1.76 ^b	1.13±0.21 ^b	0.030
Cu _(EDTA)	319±503 ^c	4152±2968 ^a	465±599 ^b	368±143 ^{bc}	0.000
Cu _(CaCl2)	16±27 ^b	116±75 ^a	12±19 ^b	13±10 ^b	0.000
Co _(EDTA)	17±18 ^b	41±38 ^a	21±14 ^{ab}	16±13 ^{ab}	0.042
Co _(CaCl2)	11±12	19±21	9.0±6.6	8.2±7.5	0.210
Mn _(EDTA)	29±16 ^b	44±30 ^{ab}	52±34 ^a	54±31 ^{ab}	0.025

The analysis of variance was performed on log₁₀-transformed data excepted for TOC (square root) and pH (no transformation). Interactions between factors were not significant. Means that do not share a letter are significantly different after Tukey at 95%.

Tableau 6-2 (continued)

	Sites (see legend in the text)						p
	Fu1	Fu3	Fu8	Fu9	SHC	SHW	
	(n = 10)	(n = 12)	(n = 13)	(n = 12)	(n = 6)	(n = 4)	
TOC	2.4±1.6 ^c	4.0±1.8 ^{ab}	1.6±0.4 ^c	1.5±0.5 ^c	5.6±1.9 ^a	2.9±0.4 ^{abc}	0.000
pH _(KCl)	4.8±0.6	4.8±0.6	4.9±0.6	4.7±0.5	5.0±0.5	4.4±0.5	0.419
K	7.0±3.1	7.2±3.2	10.2±3.7	9.3±3.5	10.4±3.6	10.2±2.2	0.047
Mg	6.7±3.5	10.0±7.3	12.4±6.1	13.3±9.0	9.6±3.4	9.3±7.0	0.233
Ca	20±15	28±27	25±17	27±27	24±9	9±8	0.086
P	2.72±1.73	4.13±3.26	3.15±4.37	1.25±0.46	5.53±3.36	1.43±0.75	0.030
Cu _(EDTA)	2111±3372 ^{abc}	1598±1895 ^{ab}	646±1248 ^{cd}	149±138 ^d	3440±2729 ^a	329±146 ^{bcd}	0.000
Cu _(CaCl₂)	63±80 ^{ab}	53±76 ^a	13±19 ^{bc}	2.2±2.2 ^c	92±54 ^a	18±14 ^{abc}	0.000
Co _(EDTA)	20±33 ^{ab}	33±22 ^a	34±30 ^a	19±11 ^{ab}	12±9 ^b	15±13 ^{ab}	0.003
Co _(CaCl₂)	7.5±9.0 ^{abc}	16±12 ^a	17±19 ^a	11±8.8 ^{ab}	3.2±3.9 ^c	4.2±5.6 ^{bc}	0.000
Mn _(EDTA)	29±15	45±20	52±20	37±27	62±34	75±81	0.035

The analysis of variance was performed on log₁₀-transformed data excepted for TOC (square root) and pH (no transformation). Interactions between factors were not significant. Means that do not share a letter are significantly different after Tukey at 95%.

The comparison of vegetation units in Table 6-2 showed that sward soils (B) presented the highest levels for TOC, pH_{KCl} , P, Cu, Co and Mn. This unit presented also the lowest concentrations in K, Mg, and Ca. Compared to swards, the steppic savannas on slopes (C) and dembo (D) are the most different. Due to topographical position and nature of soil parent material (RAT), these units showed lower levels of Cu-Co contamination and higher nutrient content, P excepted. Soils from rocky steppic savannas (A) were more acidic than those from sward and downslope steppic savannas, due to siliceous nature of parent material. Similarly, nutrient content is rather poor in A unit.

The soil properties in metalliferous ecosystems of Katanga are usually significantly correlated and PCA analysis was used by several authors to identify edaphic factors (14, 43, 44). We performed a factorial analysis from a PCA with varimax rotation on soil chemical properties. The figure 6-3 shows the results of the PCA before rotation. Four factors were kept as they make up more than 85% of total variance. These factors should be identified as (1) a Cu-contamination factor, (2) the richness in major nutrients, (3) a Co-contamination factor different from the first one, and finally (4) an acidification factor. The first factor, not only reflects the direct effect of contamination in Cu due to mineralized rock but it also shows lithological origin of P and indirect effect on the accumulation of organic matter probably due to a decrease of biological activity and decomposition processes. The second factor is clearly under the influence of major nutrients, P excepted, and Mn. Soils downslope developed on RAT are clearly richer in these elements and lithology seems to be a predominant factor of spatial distribution, even if downward redistributions with soil water fluxes can not be discarded at this stage. The factor 3 constitutes another factor linked to contamination by the parent material, which also indicates differences of rock elemental composition between sites. Finally, the fourth factor is driven by pH_{KCl} , Ca and Mg content, which separates the rocky steppic savannas on siliceous rocks from the three other vegetation units, or SHW from the other hills, as they are more acidic.

6.3.2. Short-distance transitions between vegetation units

The chemical properties of soils sampled in the various transects are summarized in table 3. Each transect should be analyzed for itself first.

The transect Fu3T on the small flat summit of Fungurume 3 concerned the transition between a rocky steppic savanna and a natural sward with *Xerophyta* sp. (table 1). Each vegetation unit is associated to a different rock outcrop, RSC and RSF respectively. The results (table 3) show that average soil properties are clearly different between these two units as pH, TOC and every element content are higher on the RSF. Only the Co content difference, when expressed in log is at the limit of the significance ($p=0.051$). The most significant differences between the two vegetation units are due to Cu content but at this stage none of the other elements/properties could be dismissed of being a factor of differentiation.

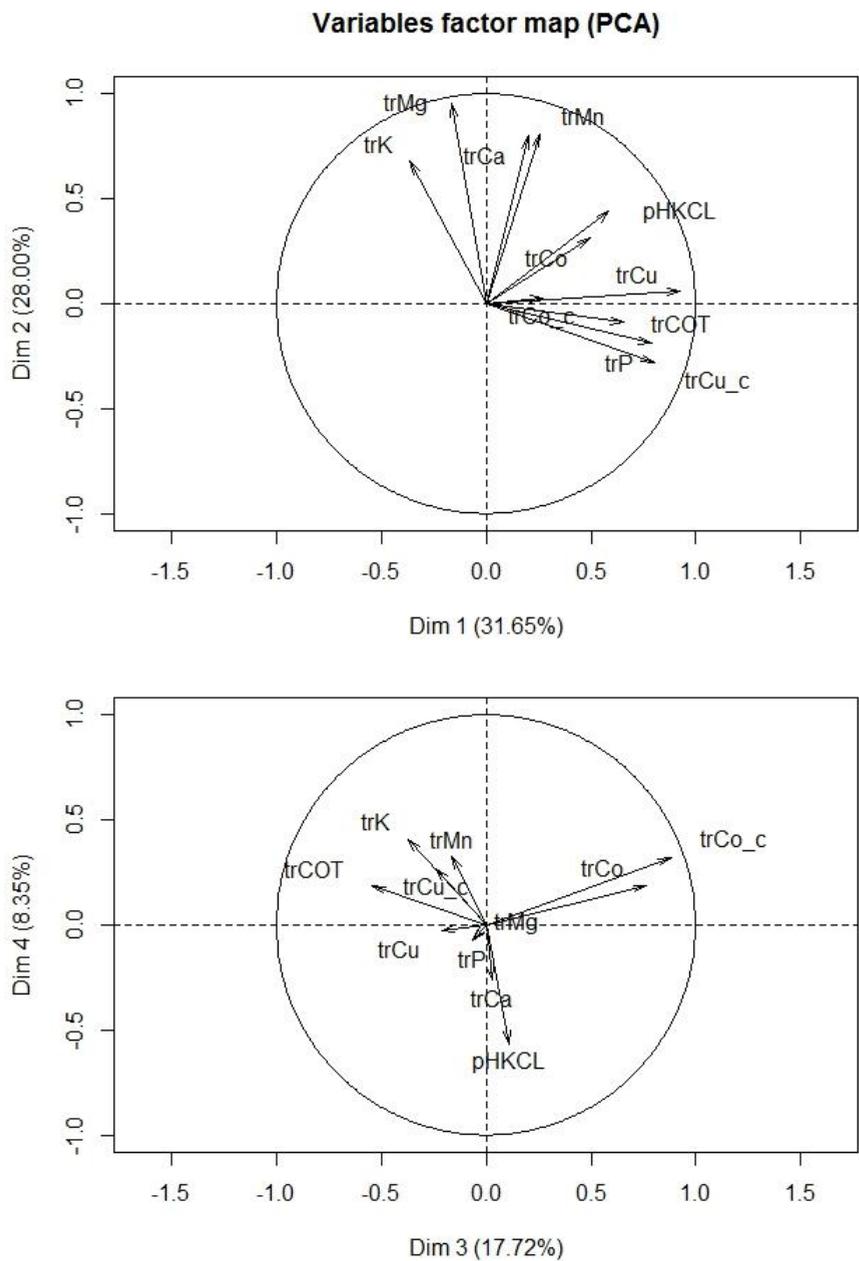


Figure 6-3 : Principal component analysis (PCA) of the soil chemical characteristics (transformed data). Unrotated factors.

Tableau 6-3 : Chemical characteristics of topsoil under vegetation units across the transects on three metalliferous hills of the Tenke Fungurume complex (means \pm standard deviations) and p-values associated to ANOVA.

Soil parameter	Fu3T		p
	A (n=3)	E (n=3)	
COT (%)	2.5 \pm 0.1	9.0 \pm 1.3	0.010
pH _{H2O}	4.8 \pm 0.12	5.4 \pm 0.1	0.002
pH _{KCl}	4.4 \pm 0.1	5.0 \pm 0.1	0.003
K (mg/100g)	3.5 \pm 0.3	8.7 \pm 1.7	0.002
Mg (mg/100g)	2.1 \pm 0.5	7.9 \pm 1.6	0.002
Ca (mg/100g)	12 \pm 4.7	35 \pm 3.6	0.015
P (mg/100g)	1.2 \pm 0.2	7.3 \pm 2.0	0.000
Cu (mg/kg)	430 \pm 139	9917 \pm 1661	0.000
Cu _{EDTA} (mg/g)	142 \pm 84	6229 \pm 1120	0.000
Cu _{CaCl2} (mg/kg)	11 \pm 6.3	200 \pm 33	0.003
Co (mg/kg)	454 \pm 13	4526 \pm 3352	0.051
Co _{CaCl2} (mg/kg)	14 \pm 9.0	59 \pm 9.9	0.051
Mn (mg/kg)	151 \pm 12	655 \pm 96	0.001
Al (%)	1.0 \pm 0.3	3.0 \pm 0.4	0.002
Fe (%)	0.6 \pm 0.1	2.2 \pm 0.1	0.000

ANOVA were performed on transformed data except for pH, Mn, Al and Fe. Means that do not share a letter are significantly different after Tukey at 95%.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 6-3 : (continued)

Soil parameter	Fu5T1			p	Fu5T2			p
	B (n=3)	C (n=4)	I (n=3)		C (n=3)	B (n=3)	E (n=3)	
COT (%)	5.8±0.9 ^a	3.8±1.2 ^{ab}	2.8±1.1 ^b	0.030	4.4±0.8	4.3±0.8	5.2±1.4	0.558
pH _{H2O}	5.5±0.3 ^b	5.3±0.4 ^b	6.4±0.7 ^a	0.001	5.8±0.05 ^{ab}	5.2±0.1 ^b	6.1±0.5 ^a	0.027
pH _{KCl}	5.2±0.3 ^b	4.9±0.5 ^b	6.0±0.8 ^a	0.001	5.4±0.11 ^{ab}	5.0±0.2 ^b	5.9±0.45 ^a	0.022
K (mg/100g)	5.7±0.9	7.6±2.9	7.8±0.9	0.192	13±6.2	8.8±2.0	10±4.1	0.643
Mg (mg/100g)	8.1±1.4 ^b	18±15 ^b	48±23 ^a	0.002	29±2.2 ^a	6.9±2.6 ^b	26±15 ^a	0.008
Ca (mg/100g)	21±7.3 ^b	49±40 ^b	171±94 ^a	0.001	79±6.7 ^{ab}	26±9.99 ^b	208±177 ^a	0.014
P (mg/100g)	7.5±3.3 ^a	0.8±0.2 ^b	1.3±0.8 ^b	0.001	1.5±0.6 ^b	8.3±5.2 ^{ab}	21±12 ^a	0.009
Cu (mg/kg)	11619±3109 ^a	3269±160 ^b	2648±218 ^b	0.000	2584±405	9386±5583	10238±10492	0.153
Cu _{EDTA} (mg/g)	6125±1197 ^a	850±132 ^b	466±34 ^{b c}	0.000	988±340 ^b	3000±1269 ^a	3063±1137 ^a	0.022
Cu _{CaCl2} (mg/kg)	218±61 ^a	17±10 ^b	1.0±0.6 ^c	0.000	3.6±1.5 ^c	120±63 ^a	20±13 ^b	0.000
Co (mg/kg)	2937±1019 ^a	1436±1378 ^{ab}	492±69 ^b	0.017	640±241	1363±472	2022±1360	0.096
Co _{CaCl2} (mg/kg)	46±19 ^a	7.7±3.1 ^b	3.6±3.9 ^b	0.007	6.4±2.5 ^b	43±17 ^a	22±12 ^a	0.007
Mn (mg/kg)	907±68 ^b	1073±125 ^{ab}	1276±82 ^a	0.009	997±39	858±61	1226±285	0.094
Al (%)	4.2±0.4 ^b	5.8±0.3 ^a	5.8±0.4 ^a	0.002	4.2±0.3 ^a	3.1±0.75 ^a	1.7±0.2 ^b	0.002
Fe (%)	2.9±0.6 ^a	3.2±0.3 ^a	2.7±0.1 ^a	0.560	3.9±0.6 ^a	2.7±0.7 ^a	0.8±0.05 ^b	0.001

ANOVA were performed on transformed data except for pH, Mn, Al and Fe. Means that do not share a letter are significantly different after Tukey at 95%.

Tableau 6-3 : (continued)

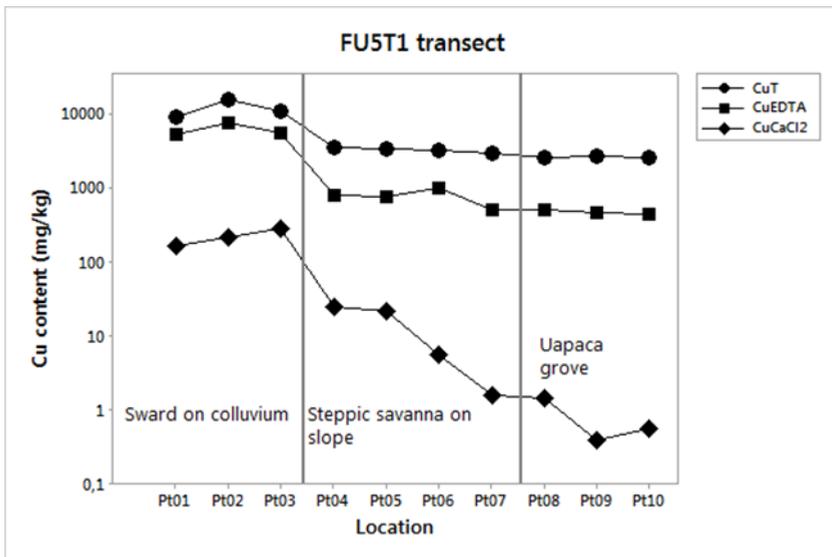
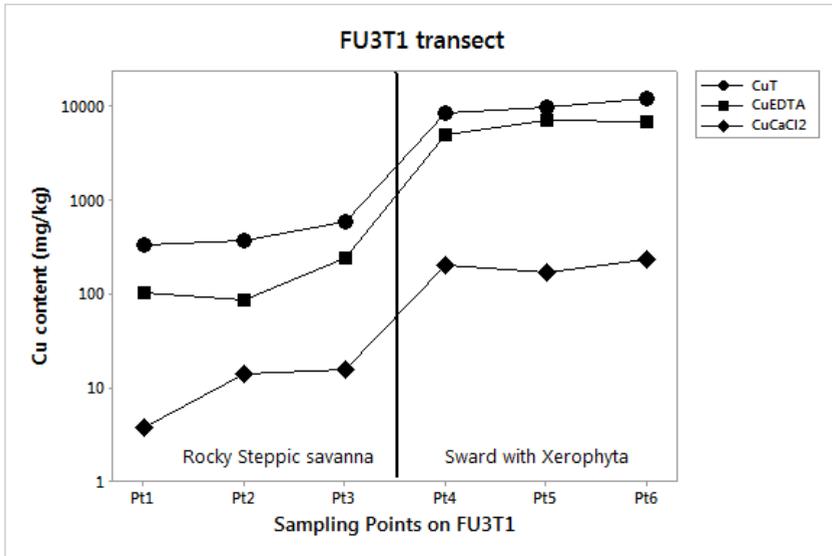
Soil parameter	Fu8T1			P	Fu8T2				P
	Ci (n=3)	B (n=3)	C (n=3)		D (n=3)	B (n=3)	Di (n=3)	I (n=3)	
TOC (%)	3.3±0.4 ^{ab}	3.5±0.16 ^a	2.8±0.06 ^b	0.035	3.7±0.28	2.8±0.45	2.65±0.1	2.96±0.47	0.070
pH _{H2O}	5.4±0.08	5.6±0.4	5.8±0.05	0.371	5.4±0.14 ^{ab}	5.2±0.14 ^{ab}	5.2±0.02 ^b	5.7±0.21 ^a	0.015
pH _{KCl}	5.1±0.14	5.6±0.4	5.4±0.26	0.259	5.2±0.01 ^a	4.99±0.21 ^{ab}	4.7±0.1 ^b	5.14±0.18 ^a	0.011
K (mg/100g)	12±2.9 ^a	6.2±1.6 ^a	13±4.4 ^a	0.048	12±1.45 ^b	6.1±0.34 ^c	18±0.99 ^{ab}	21±5.2 ^a	0.000
Mg (mg/100g)	18±4.3	11±7.8	13±2.0	0.280	20±5.3 ^b	6.1±1.66 ^c	25±5.1 ^{ab}	52±14 ^a	0.000
Ca (mg/100g)	53±11	58±62	50±16	0.859	71±28 ^a	20±7.9 ^b	32±3.01 ^{ab}	73±22 ^a	0.002
P (mg/100g)	1.1±0.24 ^b	7.7±5.0 ^a	1.1±0.1 ^b	0.010	1.15±0.55 ^{ab}	1.74±0.9 ^a	0.63±0.06 ^{ab}	0.6±0.2 ^b	0.026
Cu (mg/kg)	752±164 ^b	10642±8392 ^a	1403±1188 ^b	0.020	1409±440 ^b	4765±2298 ^a	1472±302 ^b	664±44 ^c	0.000
Cu _{EDTA} (mg/g)	263±62 ^b	3188±2287 ^a	498±494 ^b	0.031	638±268 ^{ab}	1958±1358 ^a	343±90 ^{bc}	144±13 ^b	0.001
Cu _{CaCl2} (mg/kg)	1.6±0.9 ^a	86±73 ^a	1.8±1.4 ^a	0.058	5.3±4.6 ^{bc}	95±49 ^a	7.8±4.4 ^b	0.62±0.34 ^c	0.001
Co (mg/kg)	1101±36 ^b	1675±271	994±398	0.150	473±160 ^b	972±220 ^a	373±108 ^b	330±30 ^b	0.003
Co _{CaCl2} (mg/kg)	22±4.1 ^{ab}	51±37 ^a	12±2.8 ^b	0.053	21±11 ^{ab}	39±7.1 ^a	5.6±0.8 ^{bc}	4.63±3.8 ^c	0.001
Mn (mg/kg)	534±107 ^{ab}	703±52 ^a	399±116 ^b	0.022	728±190	728±108	789±161	591±49	0.400
Al (%)	3.3±0.6	3.1±0.6	2.4±0.8	0.318	4.9±0.41	4,6±0.46	5.12±0.34	4.13±0.29	0.051
Fe (%)	2.21±0.3	3.1±0.8	2.5±0.5	0.260	2.9±0.2 ^b	3,6±0.48 ^b	4.49±0.19 ^a	3.62±0.08 ^b	0.001

ANOVA were performed on transformed data except for pH, Mn, Al and Fe. Means that do not share a letter are significantly different after Tukey at 95%.

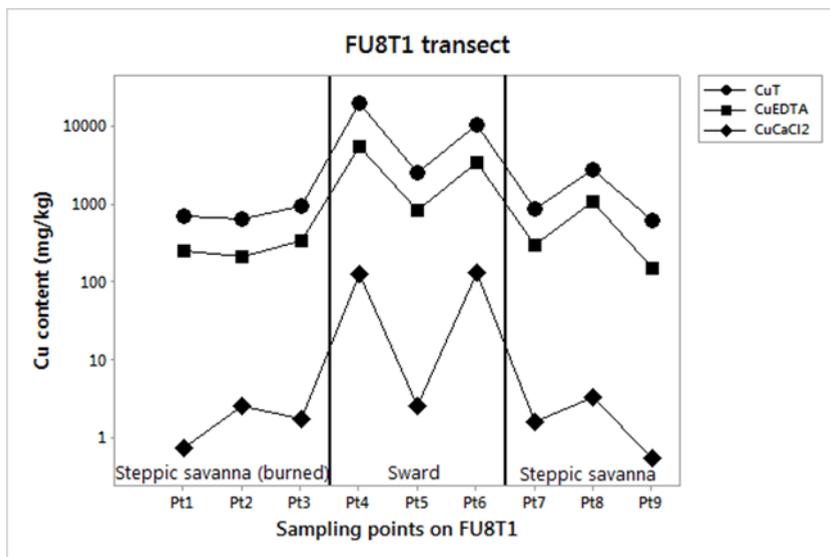
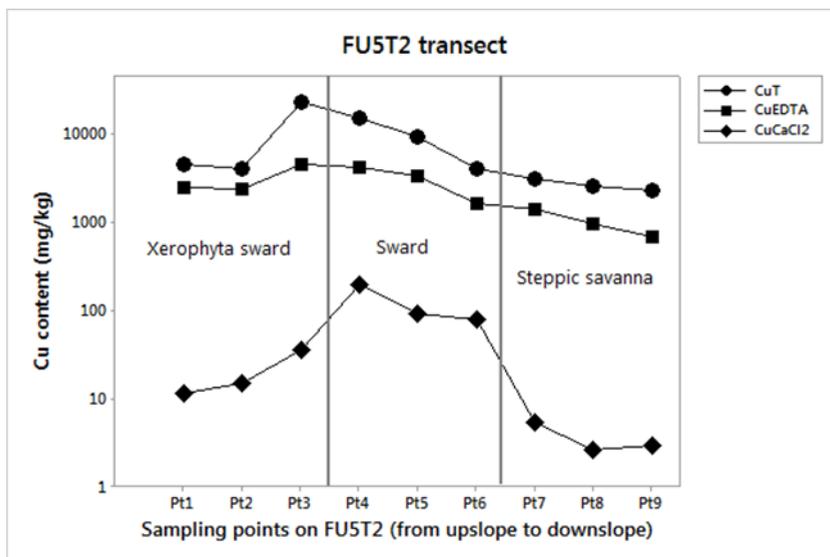
In the transect Fu5T1, across the slope of Fungurume 5, three vegetation units were sampled from the natural sward on RAT, contaminated by colluviating particles from the upslope RSF, to a steppic savanna and a grove with small trees of *Uapaca robynsii*. Both savanna and grove were on slopes over SDB shales. Excepted K and Fe contents, every soil properties showed significant differences between at least two vegetation units. The C and I units were developed on the same type of rocks, that is SDB, and the B unit on RAT. The total Al content confirmed the influence of lithology on soil properties (table 6-3) as Al in soil over RAT is almost 1/3 lower than over SDB. The B unit is clearly differing from the other units by chemical properties as TOC, P, Cu and Co were far higher than in the two other vegetation units (figure 4). Regarding the differences between C and I units, it appeared that they were significant for pH, Mg and Ca higher in the I unit, as well as for CuCaCl₂, lower in I unit. The difference for CuCaCl₂ and not for the other Cu content may be linked to pH which is less acidic under the *Uapaca* grove. Excepted for pH, P, Al and Fe content, the C unit seemed as a transition between sward and grove.

The transect Fu5T2 in the upper part of the slope on the RSF/RAT boundary crossed three vegetation units along a supposed colluviation gradient. Significant differences between the various vegetation units were found for pH, Mg and Ca lower in central sward (table 6-3), for P, Cu and Co lower in the steppic savanna and for Al and Fe, lower in the Xerophyta sward on RSF, compared to RAT. As a general rule, the level of p-values was higher than for the two previous transects and no difference was significant for TOC, K and total Cu, Co and Mn. This should be related to the longitudinal nature of the transect as can be seen in figure 6-4. However, the CuCaCl₂ content appeared to differentiate significantly the three vegetation units because it reflects both the influence of total Cu and acidity level. There is in this transect evidence of gradual transition between units rather than abrupt changes.

The Fungurume 8 transects were both perpendicular to northern slope and installed on one given rock type, RAT for Fu8T1 and footslope colluvium for Fu8T2. The Fu8T1 was a short transect across two steppic savanna surrounding a sward developed on an area affected by ore-digging works. Few significant differences between the three vegetation units were found. As indicated by Al and Fe content, the lithology of the parent material was rather homogenous. The TOC, P, total Cu and Mn, CuEDTA and CoCaCl₂ contents were higher in the central sward compared to steppic savannas, and the p-values were generally rather high. It should be noted that the variability of soil properties in the sward was big, probably due to the artificial and chaotic nature of backfill disposal. This high variability hindered the ANOVA and Tukey tests, although the average values of some soil properties might appear as very different according to vegetation units. We can also notice that there were no differences between recently-burned and unburned steppic savannas.



(following next page)



(following next page)

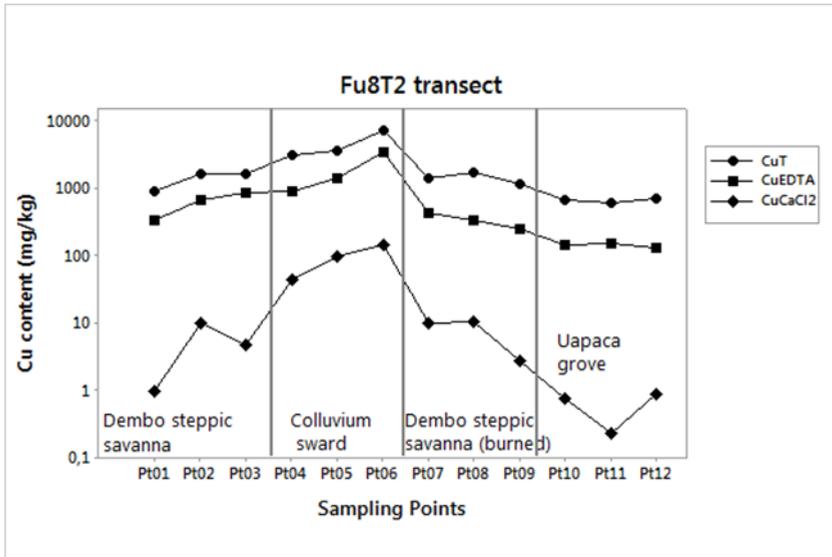


Figure 6-4 : Evolution of Cu content along the transects: Fu3T1, Fu5T1, Fu5T2, Fu8T1 and Fu8T2.

In Fu8T2 transect located at the foot of Fungurume 8, four vegetation units were crossed, with two dembo steppic savannas alternating with a sward and a grove. No significant differences were found for TOC and total Al contents. The pH were found lower in the Di unit. The nutrient status was clearly higher in the Uapaca grove and lower in the sward, to the exception of P. The Cu and Co content were the highest in the sward soil and the lowest under the Uapaca grove. The burned (Di) and unburned (D) steppic savannas should be considered as different vegetation units for pH_{KCl} and total Fe only (Table 6-3). Regarding pH, it is not possible to evaluate whether the differences are due to effect of fire but the observations are in contradiction with the usually admitted rise of pH after burning. Regarding the other chemical properties, they showed intermediate levels between sward and grove and the transition with sward appeared more abrupt than with the grove (figure 6-4).

The analysis of semivariance is summarized in table 4. Transitions were evaluated for all neighbouring units and also specifically for borders between swards (B, E) and steppic savannas (A, C, D). The variation between the hills is not taken into consideration in the semivariance. The global variance is largely bigger than semivariance for Co, Mn, Al and Fe content (table 6-4), which expresses significant differences between sites.

Regarding transitions, semivariances between two neighbour vegetation units are 2 to 6 times higher than semivariances within vegetation units, to the exception of Co content for which both semivariances are similar. The less pronounced differences concern the total Al, Fe and Mn which reflect the nature of the soil parent material and variations occur mainly between siliceous rocks (RSC) and rocks with clay

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

minerals (RSF, RAT, SDB, colluviums). The pH and nutrient status vary strongly between two vegetation units, mainly between the Uapaca groves (I) and steppe savannas (C, D) and with less strength between swards (B, E) and neighbours. The most abrupt transitions between vegetation units is due to Cu content and organic matter and they concern dominantly the swards as can be seen by comparing the specific γ -swards given at table 4.

Tableau 6-4 : Analysis of transitions between adjacent vegetation units: Global variance (σ^2), proportion of variance in the variation between studied vegetation units (% σ^2), residual mean square (MSr) of ANOVA, semivariances (γ) of neighbours points between two adjacent units and within one unit.

Variable	Unit	Variance σ^2	ANOVA		γ - all units		γ - swards	
			% σ^2	MS _r	between	within	between	within
TOC	g/100g	0,1622	74	0,0427	0,1549	0,0284	0,1487	0,0224
pH _{H2O}		0,2144	72	0,0609	0,2475	0,0475	0,1400	0,0524
pH _{KCl}		0,2591	68	0,0833	0,2473	0,0626	0,1285	0,0672
K	mg/100g	0,0454	67	0,0149	0,0456	0,0107	0,0550	0,0118
Mg		0,1538	81	0,0297	0,1180	0,0259	0,1155	0,0288
Ca		0,1400	66	0,0477	0,1535	0,0440	0,1353	0,0497
P		0,2526	75	0,0630	0,2041	0,0446	0,2184	0,0473
Cu	mg/kg	0,2348	80	0,0459	0,2578	0,0483	0,3182	0,0553
Cu _{EDTA}		0,3170	85	0,0488	0,2975	0,0498	0,3685	0,0570
Cu _{CaCl2}		0,8220	79	0,1694	0,7019	0,1743	0,8578	0,1834
Co		0,1256	57	0,0538	0,0501	0,0406	0,0602	0,0465
Co _{CaCl2}		0,2397	73	0,0642	0,1259	0,0887	0,1335	0,0526
Mn		99930	85	14807	28984	11726	24970	12823
Al	g/100g	2,127	78	0,4686	0,3923	0,1891	0,4226	0,1892
Fe		1,135	81	0,2139	0,2734	0,1212	0,3128	0,1380

6.4. Discussions

6.4.1. Variability of soil properties in metalliferous ecosystems

With following ranges of variation, pH_{KCl} 3.9-6.0, TOC 0.8-10.3 g/100g, Ca_{EDTA} 2.3-409 mg/100g, Mg_{EDTA} 1.5-73 mg/100g, K_{EDTA} 2.7-26 mg/100g, P_{EDTA} 0.3-31 mg/100g, Cu_{EDTA} 25-10,000 mg/kg, Co_{EDTA} 1.5-114 mg/kg, our study concerned soils similar to those of Faucon et al (14), Saad et al (43), Séleck et al. (44), Ilunga wa Ilunga et al. (19) and Boisson et al. (3, 4). Within these works, only Fu3 and Fu5 (3, 44) were common to our study. This is a first indication that the entire soil conditions at regional scale (>20 different hills) can be encountered within smaller areas. Ilunga wa Ilunga et al. (19) also found broad range of soil properties within

one single-site (Kinsevere) which is not included within the Tenke-Fungurume complex.

The multivariate analysis has allowed to identify four major factors of soil variation. Factors 1 and 3 are linked to soil contamination by Cu and Co, respectively. The two other factors are driven by major nutrient and pH_{KCl} levels. Investigating the relationships between the floristic composition of vegetation quadrats and soil properties, Saad et al. (2012) found that 40% of the floristic variability was correlated to the first two soil factors which were a trace metal contamination factor (Cu, Co, Cd, Pb and Zn) on the one side and a gradient of total elements linked to clay content (Mg, Fe) on the other side. In our study, we can estimate that respectively 44, 21, 2.5 and 10% of the variance of factors 1 to 4 are linked with differences of vegetation units, based on one-way anova.

Regarding the variability of single soil properties associated with the vegetation units (table 2 and figure 2), a significant proportion of residual variance is not directly associated to discrimination between the four vegetation units, especially for acido-basic and organic status and other potential contaminants than Cu (Co and Mn). This suggests that there is a natural variation within all vegetation units and that soil chemical properties can overlap. The question of the relevance of the vegetation units used might be raised. We used the same as Saad et al. (43) plus the dembo steppic savanna. Indeed, Saad et al. (43) defined 3 plant communities by Detrended Correspondance Analysis (DCA) of 145 taxa observed in 62 plots over 6 different hills from Tenke-Fungurume. Later, on three other hills, Seleck et al. (44) proposed 2 partitions of the slope vegetation (no rocky steppe studied), one in two groups and another one in seven groups. The first classification distinguishes only “steppes” and “steppic savannas”, which are equivalent to groups B (what we called sward) and C in our study. The distinction of 7 communities within the latter two was linked to differences between the study sites, which does not question our classification. From Kinsevere copper outcrop, Ilunga wa Ilunga et al. (19) used an unweighted pair group method with arithmetic mean (UPGMA) to classify their plant species survey into 5 groups, of which two were swards and three were steppic savannas. Results also showed that differentiating the steppic savannas according to their position within the relief (Dembo versus slope) was consistent. Other approaches were used by Boisson et al. (3) or Delhaye et al. (8), which worked over slope gradients rather than vegetation units to define edaphic niche species or community variation of plant traits, respectively. However, their results also suggest that there is a significant variability in both the spatial distribution of soil properties at short distances (decametric scale) and of the plant performance (niche and traits).

The sites are significantly different for soil TOC, Cu and Co contents (table 2). SHC appears as specifically rich in organic matter and in Cu, which is partly due to the highest proportion of swards in the sample (50%) compared to Fu1, Fu3 and Fu8 (25%) and especially Fu9 (no sward). It is also interesting to notice that the sites which are richer in Co (Fu3 and Fu8) are not the same as for Cu content. This should be attributed to differences in the Cu-Co mineralisation processes between the hills

(15). The analysis of transects on Fu3, Fu5 and Fu8 confirmed the importance of site effect for Co but not for Cu and TOC. Significant differences were found for TOC in the steppic savannas with less organic matter in the topsoil in Fu8 and Fu9 compared to the others. The toxicity of the metals for soil microorganisms can not be argued to differentiate between sites. The accumulation of organic matter can be linked to the vegetation development and inputs made through the death of leaves and roots which are proportionnal to the biomass on the one side and to the passage of fires during the dry seasons. Different history of fire burning might explain the variations observed.

Steppic savannas are located on slopes and footslopes on RAT rock. The soil enrichment in Cu or Co may be due to inheritance and we should question about the natural variability of parent material from one side to another. Or the top soil may be contaminated by surface or subsurface transportation of metals and the characteristics of the relief (intensity and length of the slope, distance to the summit, microrelief...) and the vegetation cover should be considered as factor of variability. The vegetation units are heterogenous (3, 8) and affected by the occurrence of the natural contamination at the bottom of RSF outcrop and gradual decrease of contamination with the topography. The analysis of transect Fu5T2 (table 3 and figure 4) suggests that there might effectively be surface transportation from RSF outcrops to soils downstream in the upper part of the slope as suggested by previous authors (3, 4, 8, 9, 28, 30, 31). However, the results found by Kaya Muyumba et al (25) from the study of 42 soil profiles in Tenke-Fungurume hills show that most subsurface horizons are also contaminated and evidences of topsoil contamination by surface processes were only present for some swards. This suggests us that the main source of variability for soil properties within the other vegetation units should be linked to inheritance rather than surface transportation.

6.4.2. Metric variations of soil chemical characteristics in transects

As a general rule, the swards (B, E) show higher levels of TOC, P, Cu and Co contents and lower levels in nutrients than the steppic savannas. At the opposite, the groves (I) are characterized by more favourable pH and nutrient conditions. The steppic savannas (A, C, D) present intermediate soil chemical properties. Regarding the transitions between the vegetation units, the transects perpendicular to the slopes show that they were abrupt between swards and steppic savannas and more gradual between the latter and the Uapaca groves. Soil properties can be affected by burning of vegetation but effects are not completely understood (40). We found no effect (Fu8T1) or lower pH in burned steppic savanna compared to unburned, which does not seem to be an expected result of burning (40). Moreover, it is not realistic that the burning of the vegetation could affect the soil iron content. Hence, we can not consider that burning is a real factor of variation in the studied transects.

Significant differences of soil properties from successive vegetation units located are observed along the mini transects. The transitions are abrupt between swards and

steppic savannas for TOC, Cu and nutrient (K, P, Mg) content (table 4). However, among these elements only the Cu content appears to be a limitation factor for vegetation due to phytotoxicity. Nutrients are clearly linked to geochemical composition of soil parent material and swards present higher content in P due to presence of phosphates (pseudomalachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) in RSF and SDB (41). Higher TOC content can be associated to organic matter accumulation through reduced microbial activity or increased root development. Soil P and TOC levels can not however be considered as limiting factors but as correlated variables. The transition between steppic savannas and Uapaca groves were gradual (figure 4). However, the only common factor between both studied transitions (Fu5T1 and Fu8T2) was the increase of pH and decrease of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ from steppic savanna to grove. The levels of Mg and Ca also tend to be higher under the grove. At this point, we don't know if the pH and nutrient status are the result, the factor or only correlated variables of the vegetation differentiation but the reduction of toxicity seems to be a crucial factor (7, 10, 11, 32, 41, 42, 50). Most studies so far used total Cu or Cu_{EDTA} to analyse soil-vegetation relationships in the metalliferous ecosystems of Katanga. However, it seems from our results that the use of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ might be better to discriminate vegetation units because it is linked to a potential reserve (total Cu) and effective conditions of solubility such as acido-basic status, (32). Assessment of chemical fractionation by geochemical modelling is another alternative (41).

6.5. Conclusion

Our study aimed at deepen our understanding of relationships between soil properties and vegetation distribution in copper/cobaltiferous ecosystems of Tenke-Fungurme. Physiognomic changes of vegetation observed in Katanga copper hills were first considered as the expression of the variation of the soil Cu and Co content. However, if soluble and available forms of Cu contribute to exert a strong selection pressure for plants due to phytotoxicity, other properties, such as topographic position, soil parent material, soil nutrient status, soil depth... also vary within the landscape.

Four factors of variation of soil properties were summarized by multivariate analysis, two are linked to Cu or Co contamination, one to nutrient status and one to pH_{KCl} . The four of them can be linked to lithology and they contribute to explain a significant part of the distribution of vegetation units. However, the residual variability of soil properties within each vegetation unit remains significant.

The lithological factor is important in hilly landscapes even under tropical climate because soils are rejuvenated by erosion processes. The distribution of swards and various steppic savannas in the landscape is clearly the result of an adaptation of species to the phytotoxic effect of metals originating from rocks. Our result suggest that the variation of soil properties which is observed within the various vegetation units should partially be attributed to differences of geochemical composition of rocks between sites for Cu and Co contents. These differences however do not

concern the pH nor the nutrient status for which the main source of variability is to be found inside each metalliferous hill. The distribution of pH_{KCl} and nutrients in the hill follows the mineralogical composition of rocks : acidic reaction and low nutrient content over siliceous rocks at the top, less acidic reaction and enrichment in P over mineralized outcrops, intermediate soil reaction, lower P content and higher K and Mg content over RAT. The soil contamination in Cu and Co also originates from rock weathering and we think that besides the above-mentioned site effect and topographic distribution of the rocks, the variability of soil properties within one vegetation unit may be due to spatial variability of soil parent material and not only due to erosion processes.

A deeper insight was put on the transition between vegetation units at metric scale, which had never been done so far in the copper ecosystems of Katanga. The abrupt changes of vegetation units which were clearly identified on the field were all truly explained by the variations of one or more properties linked to lithology. The key point seem to be the Cu-phytotoxicity which depends on total reserve in Cu and acidity level and was estimated by 0,01N CaCl_2 extraction in our study.

6.6. References

Baker A.J.M., Ernst W.H., van der Ent A., Malaisse F., Ginocchio R. (2010). Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservational status in Europe, central Africa and Latin America. In Batty & Haalberg Eds, Ecology of industrial pollution, Cambridge University Press: 7-40.

Baker A.J.M. (1981). Accumulators and excluders-Strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3: 643 - 654.

Boisson S., Monty A., Lebrun J., Séleck M., Mahy G. (2016). Edaphic niches of metallophytes from southeastern Democratic Republic of Congo: Implications for post-mining restoration. *Journal for Nature Conservation* 33, 18-24.

Boisson S., Faucon M.-P., Le Stradic S., Lange B., Verbruggen N., Garin O., Tshomba Wetsy A., Seleck M., Masengo Kalengo W., Ngoy Shutcha M., Mahy G. (2017). Specialized edaphic niches of threatened copper endemic plant species in the D.R. Congo: implications for ex-situ conservation. *Plant Soil* 413: 261-273.

Brooks R.R., Malaisse F. (1990). Metal-enriched sites in south central Africa. In Shaw J.A. (ed) Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects, 53-73. New York. CRC Press.

Brun L.A., Maillet J., Richarte J., Herrmann P., Remy J.C. (1998). Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution*, 102:151-161.

Chipeng F., Hermans C., Colinet G., Faucon M.-P., Ngongo M., Meerts P., Verbruggen N. (2010). Copper tolerance in the cuprophyte *Haumaniastrum katangense* (S. Moore) P.A. Duvign. & Plancke. *Plant and Soil*, 328: 235-244.

Delhaye G., Violle C., Seleck M., Ilunga wa Ilunga E., Daubie I., Mahy G., Meerts P. (2016). Community variation in plant traits along copper and cobalt gradients. *Journal of vegetation Science* 27: 854-864.

Duvigneaud P., Denayer-De Smet S. (1963). Cuivre et végétation au Katanga. *Bulletin de la société Royale de botanique de Belgique*, 96 :92-231.

Faucon M.-P., Chipeng F., Verbruggen N., Mahy G., Colinet G., Shutcha M., Pourret O., Meerts P. (2012). Copper tolerance and accumulation in two cuprophytes of South Central Africa: *Crepidiorhapon perennis* and *C. tenuis* (Linderniaceae). *Environ Exp Bot*, 84:11-16.

Faucon M.-P., Colinet G., Mahy G., Ngongo Luhembwe M., Verbruggen N., Meerts P. (2009). Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhapon perennis* and *C. tenuis* (Scrophulariaceae) in SC Africa. *Plant and Soil*, 317: 201-212.

Faucon M.-P., Le Stradic S., Boisson S., Ilungawa wa Ilunga E., Séleck M., Lange B., Guillaume D., Ngoy Shutcha M., Pourret O., Meerts P., Mahy G. (2016). Implication of plant-soil relationships for conservation and restoration of copper-cobalt ecosystems. *Plant and Soil*, 403(1), 153-165.

Faucon M.-P., Meersseman A., Shutcha N.M., Mahy G., Ngongo Luhembwe M., Malaisse F., Meerts P. (2010). Copper endemism in the Congolese flora: a database of copper affinity and conservational value of cuprophytes. *Plant Ecology and Evolution*, 143(1): 5-18.

Faucon M.-P., Parmentier I., Colinet G., Mahy G., Ngongo Luhembwe M., Meerts P. (2011). May rare metallophytes benefit from disturbed soils following mining activity ? The case of the *Crepidiorhapon tenuis* in Katanga (D.R. Congo). *Restoration Ecology*, 19 (3): 333-343.

Fay I., Barton M.D. (2012). Alteration and ore distribution in the Proterozoic Mines Series, Tenke-Fungurume Cu-Co district, Democratic Republic of Congo. *Mineralium Deposita*, 47: 501–519.

Fernandez-Cornudet C. (2006). *Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux*. PhD thesis, INRA Paris Grignon, France.

Houba V.J.G., Novozamsky I., Huybregts A.W.M., Van Der Lee J.J. (1986). Comparison of soil extractions by 0.01 M CaCl₂, by EUF and by some conventional extraction procedures. *Plant and Soil*, 96:433-437.

Ilunga wa Ilunga E (2014). Les communautés végétales des affleurements de roches métallifères: Une ressource biologique pour la restauration des mines et des

sols dégradés par les activités minières dans le Haut Katanga (R.D.Congo). PhD thesis, University of Lubumbashi, DRCongo.

Ilunga wa Ilunga E., Séleck M., Colinet G., Faucon M.-P., Meerts P., Mahy G. (2013). Small-scale diversity of plant communities and distribution of species niches on a copper rock outcrop in Upper Katanga, D.R.Congo. *Plant Ecology and Evolution*, 146: 173-182.

Jacobi C.M., Do Carmo F.F., Vincent R.C., Stehmann J.R. (2007) Plant communities on ironstone outcrops: a diverse and endangered Brazilian ecosystem. *Biodiversity and Conservation*, 16 (7):2185-2200.

Kabata-pendias A., Pendias H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants* (3th ed). CRC Press.

Kampunzu A.B., Cailteux J.L.H., Moine B., Loris H.N.B.T. (2005). Geochemical characterisation, provenance, source and depositional environment of “Roches Argilo-Talqueuses” (RAT) and Mines Subgroups sedimentary rocks in the Neoproterozoic Katangan Belt (Congo): Lithostratigraphic implications. *Journal of African Earth Sciences*, 42: 119-133.

Kataeva M.N., Alexeeva-Popova N.V., Drozdova I.V., Beljaeva A.I. (2004). Chemical composition of soils and plant species in the Polar Urals as influenced by rock type. *Geoderma*, 122:257-268.

Kaya Muyumba D., Liénard A., Mahy G., Ngongo Luhembwe M., Colinet G. (2015). Caractérisation des systèmes sols-plantes dans les collines de l’arc cuprifère du Katanga (Synthèse bibliographique). *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 19(2) : 204-214.

Kaya Muyumba D., Mahy G., Colinet G. (2018). Etude de profils de sols dans les écosystèmes métallifères du complexe Tenke-Fungurume. In Bogaert J., Colinet G. & Mahy G. Ed. *Sci., Anthropisation des paysages au Katanga*, Presses Agronomiques de Gembloux, Belgique. In Press.

Kopittke P.M., Asher C.J., Blamey F.P., Menzies N.W. (2009). Toxic effects of Cu²⁺ on growth, nutrition, root morphology, and distribution of Cu in roots of Sabi grass. *Sci Total Environ*, 407(16): 4616-4621.

Lakanen E., Erviö R. (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agricultura Fennica*, 123: 223-232.

Leteinturier B. (2002). Evaluation du potentiel phytocénétique des gisements cuprifères d’Afrique centro-australe en vue de la phytoremédiation de sites pollués par l’activité minière. PhD thesis. Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux, Belgique.

Liénard A., Brostaux Y., Colinet G. (2014). Soil contamination near a former Zn-Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J. Geochem. Explor.* 147 : 107-116.

Malaisse F., Baker A.J.M., Ruelle S. (1999). Diversity of plant communities and heavy metal content at Luiswishi copper/cobalt mineralisation, Upper Katanga, Dem. Rep. Congo. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 3(2): 104 - 114.

Malaisse F., Gregoire J., Morrison R.S., Brooks R.R., Reeves R.D. (1979). Copper and cobalt in vegetation of Fungurume, Shaba Province, Zaire. *Oikos*, 33(3): 472-478.

McBride M., Sauve S., Hendershot W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Science*, 48(2), 337-346.

Meers E., Du Laing G., Unamuno V., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G., Verloo M.G. (2007). Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma* 141, 247-259.

Morrison R.S., Brooks R.R., Reeves R.D., Malaisse F., Horowitz P., Aronson M., Merriam G.R. (1981). The diverse chemical forms of heavy metals in tissue extracts of some metallophytes from Shaba Province, Zaire. *Phytochemistry*, 20: 455-458

Morrison R.S., Brooks R.R., Reeves R.D., Malaisse F. (1979). Copper and cobalt uptake by metallophytes from Zaire. *Plant and Soil*, 53: 535-539.

Nagagyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 8: 199-216.

Naidu R., Kookana R.S., Oliver D.P., Rogers S., McLaughlin M.J. (1996). *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Kluwer Academic Publishers, London.

Orsega E.F., Agnoli F., Cacco G., Delaney E., Argese E. (2003). Effects of copper on *Sambucus nigra* L. seedlings studied by electron paramagnetic resonance and atomic absorption spectroscopies. *Chemosphere*, 53(3): 263-268.

Peng H., Wang-Müller Q., Witt T., Malaisse F., Küpper H. (2012). Differences in copper accumulation and copper stress between eight populations of *Haumaniastrum katangense*. *Environmental and Experimental Botany*, 79:58–65.

Pivello V.R., Oliveras I., Miranda H.S., Haridasan M., Sato M.N., Meirelles S.T. (2010). Effect of fires on soil nutrient availability in an open savanna in Central Brazil. *Plant and Soil* 337(1): 111-123.

Pourret O., Lange B., Bonhoure J., Colinet G., Decrée S., Mahy G., Seleck M., Shutcha M., Faucon M.-P. (2016). Assesment of soil metal distribution and environmental impact of mining in Katanga (Democratic Republic of Congo). *Applied Geochemistry*, 64:43-55.

Rooney C.P., Zhao F.J., McGrath S.P. (2006). Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(3): 726-732.

Saad L., Parmentier I., Colinet G., Malaisse F., Faucon M.-P., Meerts P., Mahy G. (2012). Investigating the Vegetation-Soil Relationships on the Copper-Cobalt Rock

Outcrops of Katanga (D. R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restoration Ecology*, 20: 405-415.

Séleck M., Bizoux J.-P., Colinet G., Faucon M.-P., Guillaume A., Meerts P., Piqueray J., Mahy G. (2013). Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper-cobalt gradients: Implications for conservation and restoration. *Plant and Soil*, 373: 455-469.

Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. (2010). Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. *International Journal of Soil, Sediment and Water*, 3(2):article 13.

Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntau H., Griepink B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 135-151.

Vamerali T., Bandiera M., Mosca G. (2010). Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(1): 1-17.

Walkley A., Black I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38.

Whiting S.N., Reeves R.D., Richards D., Johnson M.S., Cooke J.A., Malaisse F., Paton A., Smith J.A.C., Angle J.S., Chaney R.L., Ginocchio R., Jaffré T., Johns R., McIntyre T., Purvis O.W., Salt D.E., Schat H., Zhao F.J., Baker A.J.M. (2004) Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration Ecology* 12: 106–116

Whittaker R.H. (1954). The Ecology of Serpentine Soils. *Ecological Society of America*, 35(2): 258-288.

Troisième partie : Approches expérimentales

Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité du cuivre et du cobalt dans les sols des écosystèmes métallifères de l'arc cuprifère du Katanga

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Kaya Muyumba, D., Pourret, O., Liénard, A., Faucon, M.-P., Mahy, G. & Colinet, G. (2018). Chapitre 10. Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité du cuivre et du cobalt dans les sols des écosystèmes métallifères de l'arc cuprifère du Katanga. In Bogaert J., Colinet G. & Mahy G. Sci. Ed. *Anthropisation des paysages katangais*. Presses Universitaires de Liège.

7. Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité du cuivre et du cobalt dans les sols des écosystèmes métallifères de l'arc cuprifère du Katanga

7.1. Introduction

Les éléments traces métalliques sont naturellement présents dans les sols, à des concentrations faibles, inférieures à 0,1% de la composition de l'écorce terrestre (Baize, 1997 ; Kabata-Pendias et al., 2001). Bien que certains d'entre eux soient essentiels pour les plantes, ils deviennent tous toxiques lorsqu'ils sont présents à de fortes concentrations (Küpper et al., 2000 ; Baize et al., 2002). La quantité d'un élément prélevée par la plante dépend de la biodisponibilité de celui-ci dans le sol (Juste, 1988 ; Brun et al., 1998). Les facteurs conditionnant la biodisponibilité sont principalement abiotiques (Antonovics et al., 1971 ; Ernst, 1996). Les premiers éléments à prendre en considération sont la quantité totale de l'élément dans le sol et ses formes chimiques, c.à.d. sa distribution au sein des constituants solides du sol (fractionnement) et sa spéciation dans la solution du sol (Bourrelier et al., 1998 ; Kabata-Pendias et al., 2001 ; Ginocchio et al., 2002). Les facteurs environnementaux tels que le pH, le potentiel redox et la température du milieu influencent fortement la biodisponibilité en orientant le sens et l'intensité des processus de mobilisation/immobilisation des éléments entre phases solide et liquide du sol. La nature et l'importance des constituants solides du sol, matières organiques, argiles, oxydes et hydroxydes de Fe, Mn et Al, carbonates conditionnent les processus d'échange et de réaction de surface (Tack et al., 1996 ; Kabata-Pendias et al., 2001). L'activité biologique, principalement dans la rhizosphère, affecte également la disponibilité des éléments dans le sol par modification des conditions du milieu au voisinage de la racine ou par sécrétion de molécules présentant des affinités particulières avec l'élément considéré. Outre les facteurs liés à l'offre du sol en éléments (disponibilité), les processus de transport vers la racine et d'absorption à travers les membranes des cellules racinaires conditionnent les flux d'éléments du sol à la plante.

L'estimation de la biodisponibilité des éléments traces dans les sols repose soit sur des approches chimiques (Liénard et al., 2014), soit sur des approches biologiques dans lesquelles les réponses d'organismes biologiques (plantes, vers, microorganismes...) aux concentrations dans le sol sont observées. Les approches chimiques, plus faciles à mettre en œuvre, reposent sur les corrélations avérées entre la concentration de l'élément dans l'extrait et les réponses biologiques (Takeda et al., 2006). La plante peut être utilisée comme un indicateur de la biodisponibilité des éléments métalliques d'un sol (Juste, 1988 ; Bourrelier et al., 1998 ; Lange et al., 2014), soit parce que la concentration dans la plante reflète l'offre du sol, soit parce qu'elle affiche des symptômes de stress, voire qu'elle ne peut se développer en raison de la toxicité du milieu.

Les sites contaminés, que ce soit naturellement ou suite aux activités humaines, présentent fréquemment des espèces végétales particulières, aptes à se développer sur des substrats riches en éléments traces métalliques (Antonovics et al., 1971). Certaines d'entre elles ont la capacité d'accumuler les éléments métalliques dans leurs tissus mais la plupart ont développé des mécanismes qui empêchent les éléments potentiellement toxiques de pénétrer dans leurs tissus (Baker et al., 1994 ; Terry et al., 2000 ; van der Ent et al., 2013).

Les écosystèmes des collines cupro-cobaltifères du Katanga constituent des milieux particuliers car ils présentent une richesse en biodiversité importante à protéger mais également potentiellement à valoriser pour la restauration des sites contaminés par les activités humaines (Banza et al., 2009). Les objectifs de ce travail sont d'évaluer la phytodisponibilité du Cu et du Co dans les sols des principales unités de végétation des écosystèmes métallicoles du complexe Tenke-Fungurume au Katanga et d'identifier les facteurs édaphiques majeurs qui conditionnent cette disponibilité par (i) un test de culture en pots d'une plante indicatrice et (ii) la comparaison de la réponse plante avec les concentrations du sol extraites par différents réactifs chimiques.

7.2. Matériels et méthodes

7.2.1. Site d'étude

Les sols étudiés proviennent de collines cupro-cobaltifères du complexe Tenke-Fungurume. Le site de Tenke-Fungurume est localisé dans la partie sud de la province du Katanga (République Démocratique du Congo), à une latitude Sud de 5-14° et longitude Est de 24-30° (Saad et al., 2012). Il est constitué d'une série de collines caractérisées par une végétation herbacée et ligneuse basse contrastant avec la forêt alentour.

Les affleurements riches en Cu et Co se présentent sous forme d'écaillles rocheuses au sommet des collines. L'altération des roches et le colluvionnement des particules engendrent des gradients de contamination en Cu et Co du haut vers le bas de la colline. La distribution de la végétation entre pelouses, steppes, savanes steppiques et forêts s'aligne selon ces gradients et a été étudiée par différents auteurs, d'abord sur base des concentrations totales en Cu et Co (Duvigneaud et al., 1963 ; Malaisse et al., 1994) et plus récemment sur base des concentrations disponibles (Saad et al., 2012 ; Ilunga wa Ilunga et al., 2013 ; Séleck et al., 2013 ; Kaya Muyumba et al., 2015). Le tableau 1 reprend la liste des unités de végétation échantillonnées et leurs caractéristiques écologiques majeures. Les quatre unités de végétation principales des collines cuprifères sont la steppe enrochée, la pelouse, la savane steppique de pente et la savane steppique de Dembo. Elles ont été échantillonnées sur différents matériaux parentaux. Les éléments de différenciation entre les unités étudiées sont, outre la composition floristique, la position dans le relief, la lithologie et le type de sol (développement de profil et épaisseur) (Tableau 7-1). L'horizon de surface (0 – 10 cm) a été prélevé dans huit unités de végétation localisées sur trois collines différentes. Un sol typique de forêt claire (Miombo à *Brachystegia spiciformis*

Benth.) a également été utilisé comme référence non-contaminée. Il s'agit d'un sol rouge et profond, peu compact, de type Ferralsol (WRB, 2014), largement répandu dans le Sud Katanga. Le même type de sol, contaminé par des retombées atmosphériques, sous une végétation de forêt dégradée, a été échantillonné à Lubumbashi comme référence contaminée.

7.2.2. Expérimentation en pots

L'expérimentation a été conduite en pots sous serre à la Faculté des Sciences agronomiques de l'Université de Lubumbashi de novembre 2011 à février 2012. *Anisopappus davyi* S. Moore (<http://www.copperflora.org>) a été sélectionnée pour ses qualités supposées de tolérance et d'accumulation (Faucon et al., 2007 ; Faucon et al., 2009 ; Lange et al., 2014). Elle appartient à la famille des astéracées et fait partie des espèces poussant sur les pelouses contaminées (Duvigneaud, 1958 ; Malaisse et al., 1994). Des individus ont été trouvés sur des sols très riches en Cu dans la région de Lubumbashi ainsi que dans la forêt claire sur sols dits « normaux » (Duvigneaud, 1958 ; Duvigneaud, 1959 ; Malaisse et al., 1994).

Cinq prélèvements ponctuels de sol ont été réalisés et mélangés pour faire un échantillon composite d'environ 10 kg pour chaque unité de végétation. L'échantillon a ensuite été divisé en 6 sous-échantillons, dont cinq ont été mis dans autant de pots et le sixième a été conservé pour les analyses en laboratoire. Trois jours avant le semis, le sol de chaque pot a été humidifié avec de l'eau de pluie jusqu'à 80% de la capacité au champ.

Un gramme de graines d'*A. davyi* provenant d'une population croissant sur un sol riche en Cu de Fungurume a été mis à germer dans trois boîtes de Petri, sur un papier filtre régulièrement humecté avec quelques gouttes d'eau distillée. Deux jours après la germination, soit neuf jours depuis le semis, les plantules ont été transplantées dans les différents pots, à raison de 12 plantules par pot (cinq répétitions). Chaque semaine, les pots étaient déplacés deux fois au sein de la serre. L'arrosage à l'eau de pluie a été réalisé par le bas pour éviter le tassement et l'encroutement superficiel des sols.

En fin d'expérimentation (durée 4 mois), le nombre d'individus survivant, la hauteur des plantes et leur masse ont été mesurés. Les plantes récoltées sont ensuite immédiatement lavées à l'alconox (Faucon et al., 2007) et séchées pendant 4 jours à 55°C dans une étuve. Les parties aériennes des plantes sont séparées des racines à l'aide d'une lame de rasoir.

7.2.3. Analyses

Les analyses des propriétés physicochimiques des sols ont été réalisées dans le Laboratoire de Science du Sol de l'Université de Liège. Le pH, à l'eau et au KCl (1 mol/l), a été mesuré par potentiométrie après agitation pendant deux heures de 20 g de terre dans 50 ml de solution puis centrifugation à 3 000 tours/min pendant 10 min. Le carbone organique total (TOC) a été déterminé par oxydation sulfo-chromique à froid, selon la méthode de Walkley-Black. Le statut en éléments nutritifs (P, K, Mg

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

et Ca) a été évalué par extraction à l'acétate d'ammonium + EDTA à pH 4,65 (Lakanen et al., 1971) et mesuré par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) ou colorimétrie (P). L'analyse des fractions granulométriques a été réalisée après élimination des ciments organo-minéraux par H₂O₂ et HCl, par dispersion par l'hexa-métaphosphate de soude, tamisage humide à 50 µm, pesée des sables et prélèvement des fractions argileuses et limoneuses à la pipette de Robinson automatique (Van Ranst et al., 1999).

Les concentrations en Cu et Co du sol ont été déterminées selon des protocoles ciblant les concentrations totales, mobilisables et mobiles (Gupta et al., 1996). Les concentrations totales en Cu, Co, Al, Fe et Mn ont été mesurées par AAS après une mise en solution triacide (HF + HNO₃ + HClO₄) selon la norme AFNOR NF ISO 11466. La mesure des concentrations en Al, Fe et Mn contribue à caractériser l'importance des constituants minéraux du sol qui peuvent influencer la mobilité du Cu et du Co (alumino-silicates, oxyhydroxides, etc.). Les concentrations mobilisables en Cu et Co ont été déterminées selon la méthode de Lakanen et al. (1971). Ce pool est supposé mobilisable ou disponible à l'échelle de la saison de culture par les processus d'échanges et l'activité rhizosphérique. Les concentrations mobiles ou solubles en Cu et Co ont été déterminées par AAS après extraction au CaCl₂ 0,01 mol/l (Houba et al., 1997). Plusieurs études ont montré l'efficacité des sels neutres de CaCl₂ par rapport à d'autres réactifs plus agressifs pour prédire l'absorption des éléments traces par les plantes (Takeda et al., 2006 ; Meers et al., 2007). L'efficacité dépend toutefois des couples élément- plante étudiés.

Les plantes ont été minéralisées dans un mélange HNO₃ + HClO₄ (Miller, 1998). Les concentrations en Cu et Co ont été mesurées par AAS.

Des indices d'accumulation des éléments traces par les plantes ont été calculés pour évaluer la stratégie de tolérance développée par la plante ou pour catégoriser les plantes par rapport à leur usage potentiel dans la phytoremédiation (Bech et al., 2012). Parmi ceux-ci, on rencontre notamment i) le facteur de bioconcentration (BCF : bioconcentration factor) qui est le rapport entre la concentration de l'élément dans la plante et sa concentration totale dans le sol et ii) le facteur de bio-transfert (TF : translocation factor) qui correspond au rapport entre la concentration de l'élément dans la partie aérienne et la concentration dans les racines.

Le fractionnement de Cu et Co dans les sols entre fractions inorganiques libres (Minorg), liées aux matières organiques (MMO), aux oxydes de Mn (MMnOx) et aux oxydes de fer (MFeOx) a été simulé au moyen du logiciel WHAM 6.0 (Lange et al., 2014).

Les analyses statistiques, ANOVA, comparaison des moyennes par test LSD et régression linéaire ont été réalisées au moyen du logiciel Minitab 16 (MinitabInc., State College, PA, USA).

7.3. Résultats

7.3.1. Caractéristiques des sols.

Les sols étudiés sont de texture limoneuse (b, g, h, T), sablo-limoneuse (c, d, e), équilibrée (a) ou argileuse (f développé sur shale) (Tableau 7-2). Les sols c, d et e qui correspondent aux unités de végétation de la partie haute des collines de Fungurume présentent des concentrations en argile largement inférieures aux autres sols (<10%). Les pH eau et KCl sont compris entre 5,4 (a) et 6,8 (e) et 4,9 (a) et 6,5 (e), respectivement pour les sols de Fungurume, ce qui témoigne d'une réaction moins acide que pour le sol de référence sous forêt (T). Les teneurs en carbone organique total sont fortement variables entre 2,03 (a) et 5,98 % (c) (Tableau 7-2). Le statut nutritif montre des concentrations élevées en Ca, Mg et P pour les sols c et e, en relation avec un pH proche de la neutralité, un bon statut organique et un matériau parental du groupe RSF-RSC (roches siliceuses, Kaya et al. (2015)). Le sol argileux sur shales (f) présente des concentrations relativement élevées en Mg et K. A l'opposé, des concentrations particulièrement faibles en Mg et K sont trouvées dans les sols d et g (pelouses relativement récentes). Des concentrations très faibles en P sont également mesurées dans les sols a, f et h (savanes steppiques sur shale ou de Dembo). Les propriétés du sol de référence contaminé par rejets atmosphériques sont dans la gamme de variation des sols de Fungurume.

Les sols de pelouses et de la steppe enrochée sont les plus riches en matières organiques et leur texture est la plus sableuse, à l'exception du sol g, prélevé sur Fungurume III. Les pelouses ont toutes des pH_{eau} élevés proches de 7 (Tableau 2). Comparativement, le sol de forêt est dystrophe à réaction très acide tandis que le sol de référence contaminé présente des caractéristiques médianes pour l'ensemble de ces propriétés.

7.3.2. Concentrations en éléments métalliques dans les sols.

7.3.2.1. Teneurs mesurées

Les concentrations en Al total montrent trois niveaux : de l'ordre de 725 mg.kg⁻¹ pour les sols sur roches siliceuses, de 1 600 mg.kg⁻¹ à 1 900 mg.kg⁻¹ pour les sols sur Roches Argilo-Talqueuses (RAT), colluvions et remblais, et plus de 2 300 mg.kg⁻¹ pour les sols sur shales. Les concentrations en Fe peuvent également être regroupées en trois niveaux : < 2 800 mg.kg⁻¹ pour les sols sur colluvions et remblais, de l'ordre de 5 000 mg.kg⁻¹ à 6 000 mg.kg⁻¹ pour les sols a, f et h (sols sur shales ou sol de Dembo) et plus de 8 500 mg.kg⁻¹ pour le sol sur RAT. Ce dernier est, pour les concentrations en Al et Fe, le plus proche chimiquement des deux sols de référence. Les concentrations en Mn sont relativement plus élevées dans les sols sous pelouses et plus faibles dans les sols les plus épais et plus évolués.

Comparativement au sol de la forêt (T), les sols de Fungurume présentent des concentrations en Cu et Co fortement élevées quel que soit l'extractif utilisé (Tableau 7-3). Les valeurs extrêmes sont de 10 à 600 fois supérieures pour le Cu total et de 2 à 200 fois supérieures pour le Co total à celles du sol de la forêt (T).

Ceci confirme si besoin était le caractère marqué de la contamination des sols étudiés. Le sol contaminé de Lubumbashi (i) présente des concentrations très élevées en Cu ($> 30\,000\text{ mg.kg}^{-1}$) mais proche de la médiane pour le Co (635 mg.kg^{-1}). Ce sol présente également des contaminations en d'autres éléments traces, notamment en Zn, Pb et Cd (données non présentées).

Les concentrations disponibles et les concentrations solubles en Cu (Tableau 7-3) sont significativement corrélées aux concentrations totales, respectivement 0,95 et 0,92 pour les coefficients de corrélation sur les concentrations transformées en \log_{10} . En ce qui concerne le Cu extractible au CaCl_2 , outre l'effet réserve totale, une influence significative du pH est également observée. Les concentrations disponibles et solubles en Co sont également très fortement corrélées aux concentrations totales, 0,95 et 0,94 respectivement. Il est intéressant de noter que les concentrations solubles en Co sont presque systématiquement supérieures à celles en Cu.

7.3.2.2. Modélisation géochimique du fractionnement des éléments métalliques sur les constituants des sols

La prédiction de la distribution des éléments traces métalliques entre fraction libre (Inorg) et fractions liées aux constituants du sol (oxydes de Mn -MnOx-, oxydes de Fe -FeOx-, matière organique -MO-, Pourret et al., 2015) a été réalisée au moyen du modèle WHAM 6.0 (Figure 7-1). De manière presque générale, le fractionnement du Cu est contrôlé par les fractions MO et FeOx et le Co par les fractions MO et MnOx. Ces résultats sont cohérents avec de ceux de Lange et al. (2014) et Pourret et al. (2015) développés avec la même méthodologie dans un contexte similaire.

Toutefois, les sols d, g et i sont caractérisés par des proportions relatives en fractions libres importantes pour les deux éléments ; la modélisation ne considérant pas les indices de saturation des précipitations minérales (Pourret et al., 2015), le Cu et le Co peuvent se retrouver sous forme minérale (i.e., malachite et hétérogénite, respectivement). Le sol T, aux concentrations en Cu et Co les plus faibles, est dominé par la fraction organique et les sols de savane steppique (a, b, f et h) présentent de fortes similitudes de fractionnement.

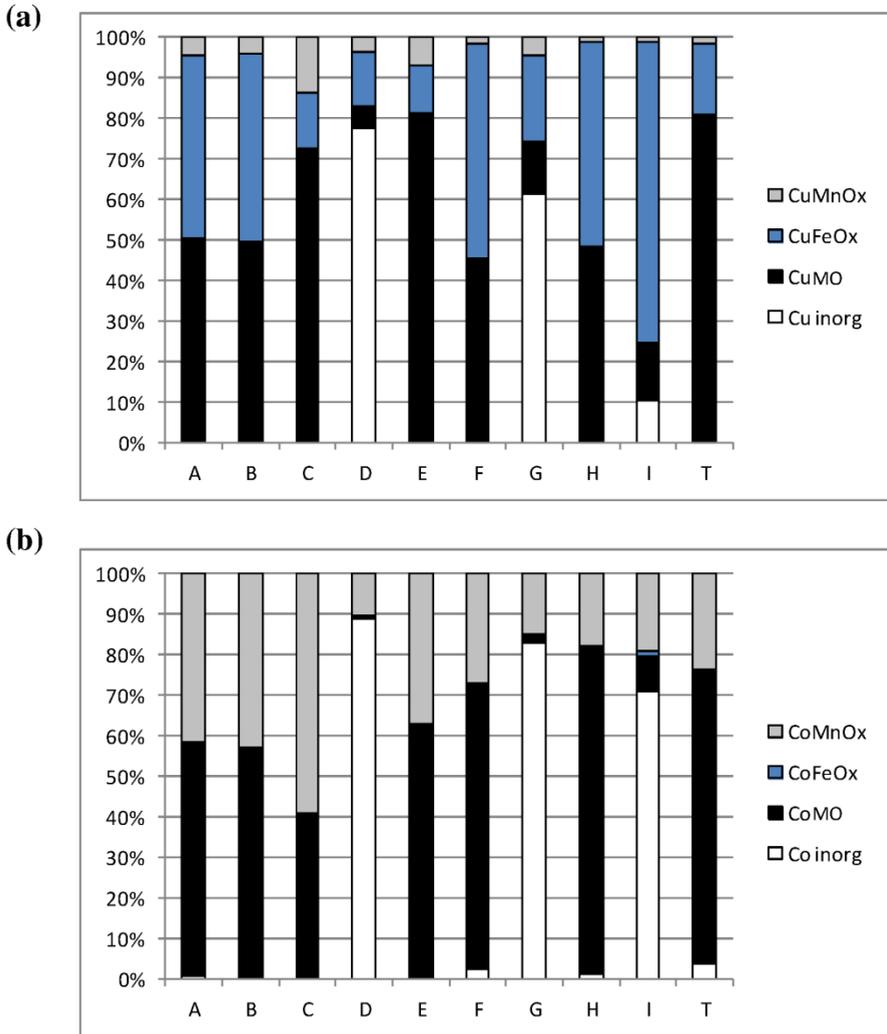


Figure 7-1 : Fractionnement (%) du (a) Cu et (b) Co par modélisation (WHAM 6.0) dans les différentes unités de végétation (cf légende au tableau 1).

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 7-1 : Description des unités écosystémiques échantillonnées (d'après terminologie de Duvigneaud et Denayer-De Smet, 1963).

Unité	Unité de végétation	Lieu	Relief /pente	Lithologie	Sol	Composition floristique
a	Savane steppique sur Dembo	F _V	Bas de pente / Faible	Colluvions	Cambisol	<i>Loudetia simplex</i> (Nees) Hubb, <i>Cryptosepalum maraviense</i> Oliv, <i>Tristachya bequaertii</i> De Wild
b	Savane steppique de pente sur RAT	F _V	Bas de versant / Forte	Roche Argilo-Talqueuse	Umbrisol	<i>Loudetia simplex</i> (Nees) Hubb, <i>Cryptosepalum maraviense</i> Oliv, <i>Monocymbium ceresiiforme</i> (Nees) Stapf
c	Pelouse ancienne sur RSF	F _V	Haut de versant / Forte	Roche siliceuse	Regosol	<i>Xerophyta equisetoides</i> Baker var. <i>equisetoides</i> , <i>Anemia angolensis</i> Alston, <i>Pellaea pectiniformis</i> Baker
d	Pelouse récente sur remblais	F _V	Milieu de versant/ Forte	Mixte	Regosol	<i>Microchloa cf caffra</i> , <i>Bulbostylis cupricola</i> Goetghebeur, <i>Anisopappus davyi</i> S.Moore, <i>Rendlia altera</i> (Rendle) Chiov
e	Steppe enrochée	F _V	Haut de versant / Faible	Roche siliceuse	Leptosol	<i>Gladiolus ledoctei</i> P.A.Duvign. & Van, <i>Sporobolus congoensis</i> Franch, <i>Eragrostis racemosa</i> (Thunb.) Steud
f	Savane steppique de pente sur SDB – 1	F _{III}	Haut de versant / Forte	Shales	Umbrisol	<i>Loudetia simplex</i> (Nees) Hubb, , <i>Cryptosepalum maraviense</i> Oliv, <i>Andropogon schirensis</i> A. Rich
g	Pelouse sur colluvions	F _{III}	Haut de versant / Forte	Colluvions sur RAT	Regosol	<i>Haumaniastrum robertii</i> (Robyns) P.A.Duvign. & Plancke, <i>Eragrostis racemosa</i> (Thunb.) Steud
h	Savane steppique de pente sur SDB – 2	F _I	Plateau / Faible	SDB	Umbrisol	<i>Loudetia simplex</i> (Nees) Hubb, , <i>Cryptosepalum maraviense</i> Oliv, <i>Andropogon schirensis</i> A. Rich

Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité

i	Steppe - Référence contaminée	Lb	Versant Faible /	Déchets miniers	Technosol	<i>Haumaniastrum katangense</i> (S.Moor), <i>Bulbostylis pseudoperennis</i> Goetghebeur, <i>Rendlia altera</i> (Rendle) Chiov
T	Miombo - Référence non contaminée	Kis	Slope Gentle /	Shales	Ferralsol	<i>Brachystegia</i> , <i>Isobornia et Julbernadia</i> , <i>Hyparrhenia Spp</i> , <i>Adropogon Schirensis</i> A.Rich

FI à FV : Fungurume, Kis : Kiswishi, Lb : Lubumbashi – Gecamines. RAT : Roches Argilo-Talqueuses; SDB : Shale De Base

Tableau 7-2 : pH, carbone organique total (COT, %), granulométrie (% argile (0-2 μ m), limons (2-50 μ m) et sable (0,05-2mm)) et statut nutritif des sols étudiés (mg.100g⁻¹) (cf liste description des unités au tableau 1).

Unité	pH		COT	0-2 μ m	2-50 μ m	0,05-2mm	Eléments nutritifs (mg.100g ⁻¹)			
	H ₂ O	1N KCl	%	%			P	K	Mg	Ca
a	5,4	4,9	2,03	29,5	18,0	52,5	0,5	10,7	12,9	11,8
b	5,6	5,2	3,89	21,8	31,4	46,8	1,4	10,7	15,4	41,3
c	6,5	6,0	5,98	8,4	25,8	65,8	15,0	9,7	32,6	267,4
d	6,5	6,3	2,44	8,3	25,4	66,3	8,6	4,5	6,4	23,6
e	6,8	6,5	5,77	5,9	31,8	62,3	25,1	12,2	45,9	345,4
f	5,6	5,2	2,96	40,1	29,1	30,8	0,9	18,6	28,0	29,7
g	6,3	5,7	5,01	25,6	36,2	38,2	5,4	6,0	4,0	13,2
h	5,6	5,3	2,72	24,6	31,8	43,6	0,8	10,8	15,2	36,5
i	5,4	5,3	3,71	-	-	-	5,3	9,4	6,8	19,8
T	4,4	3,9	3,79	29,5	34,9	34,6	2,1	8,4	8,8	6,4

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 7-3 : Concentrations en métaux des sols étudiés (réserves totales, formes mobilisables et mobiles en mg.kg⁻¹) (cf liste description des unités au tableau 1).

Unité	Total (mg.kg ⁻¹) HF+HClO ₄ +HCl						Mobilisable (mg.kg ⁻¹) CH ₃ COONH ₄ EDTA		Mobile (mg.kg ⁻¹) CaCl ₂	
	Al	Fe	Al:Fe	Mn	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
a	1 681	5 483	0,307	489	1 227	291	125	15,3	2,12	3,22
b	1 881	8 613	0,218	619	3 639	796	857	18,6	13,9	8,24
c	718	1 746	0,411	1 497	4 666	1 674	1 747	82,3	2,13	9,65
d	1 488	2 116	0,703	1 136	79 093	9 547	7 578	325	53,8	66,9
e	725	1 742	0,416	814	2 906	1 355	996	97,6	1,31	4,68
f	2 888	5 251	0,550	532	1 450	268	230	16,4	1,54	3,29
g	1 652	2 763	0,598	1 075	65 872	4 777	7 275	73,6	170	23,2
h	2 336	6 087	0,384	272	1 602	115	431	9,2	4,47	1,89
i	2 259	8 253	0,274	254	31 383	635	10 363	39,0	NM	NM
T	1 903	9 486	0,201	208	134	49	98	2,4	0,23	0,83

NM: Valeurs non mesurées

7.3.3. Réponses biologiques

7.3.3.1. Paramètres de croissance de la plante

Le nombre moyen d'individus survivants, la hauteur moyenne des plantes pour chaque unité de sol et les biomasses (racinaire et aérienne) en matière sèche ont été mesurés sur les plantes (Figure 7-2).

La réponse des plants d'*A. davyi* aux différents sols étudiés a montré un effet net de ceux-ci tant sur la survie que sur la taille des plants (Figure 2). Sur 11 individus transplantés par pot, la moitié a survécu sur les sols a, b, f, h et T, moins de deux dans les pots des sols c et d, et aucun dans les pots e, g et i. L'analyse chimique de la biomasse n'a pu être effectuée que pour les sols a, b, f, h et T, faute de matière suffisante dans les autres sols. L'analyse de la variance et la comparaison des moyennes du nombre de survivants montre deux groupes statistiquement différents selon que le taux de survie soit supérieur à 50% ou non.

La hauteur moyenne des plantes et les biomasses suivent à peu près la même tendance que le taux de survie à ceci près que les plantes sur le sol de référence non-contaminé sont plus grandes (Figure 2). La comparaison des moyennes pour les modalités avec au moins un individu survivant a permis de distinguer trois groupes distincts auxquels il faut ajouter le groupe des sols sans plantes (e, g et i): le sol de référence (T avec une taille > 9 cm), les sols a, b, f et h (4 à 5 cm) et les sols c et d (< 2 cm). La biomasse racinaire récoltée varie de 0,01 g à 0,12 g dans les sols c et T, respectivement et la biomasse épigée entre 0,04 et 0,73 g.

7.3.3.2. Concentrations en Cu et Co dans la plante

Les concentrations en Cu et Co ont été déterminées dans les racines et la partie aérienne d'*A. davyi* (Tableau 7-4 et Figure 7-3). Il apparaît que la nature du sol influence les concentrations en Cu et Co dans la plante. Celles-ci sont en effet plus élevées dans les plantes cultivées sur les sols naturellement riches en métaux que dans celles cultivées sur le sol de forêt (T) (Figure 7-3). La concentration en éléments dans la plante varie fortement en fonction de la partie considérée, racinaire ou aérienne. Les concentrations les plus fortes ont été mesurées dans les racines, comme en témoignent les facteurs de transfert (Tableau 7-4) de l'ordre de 0,15 à 0,30. L'analyse de la variance montre que les teneurs en Cu sont significativement plus élevées dans les unités b et h, soit les savanes steppiques de pente qui présentent au sein des unités sur lesquelles *A. davyi* a poussé les teneurs dans le sol les plus élevées. Pour ce qui concerne les teneurs en Co dans la plante, c'est sur les unités a et b que les concentrations ont été les plus élevées.

Le calcul des minéralomasses (produit de la biomasse et de la concentration voir tableau 7-5) permet de constater que les quantités de Cu dans la partie aérienne et dans les racines sont en fait du même ordre de grandeur. Les facteurs de transfert exprimés en rapport de la minéralomasse de l'élément dans les parties aériennes sur les racines sont proches de l'unité. La minéralomasse de Co par contre est légèrement supérieure dans la partie aérienne par rapport aux racines. Les

minéralomasses ne sont pas différentes d'une unité de végétation à l'autre, que ce soit pour le Cu ou le Co.

7.4. Discussions

7.4.1. Caractéristiques des sols étudiés et différenciation des unités de végétation

Les sols étudiés sont caractérisés par une relative diversité des propriétés physiques et physico-chimiques. L'origine de ces variations tient essentiellement de la diversité des matériaux parentaux d'une part, de l'épaisseur des sols (sols très superficiels sur les affleurements et sols épais en bas de versants), de leur degré de développement (sols peu évolués sur les affleurements ou les colluvions, sols anciens à caractère ferralitique pour les sols de Dembo et les sols de référence) ou encore de leur fonctionnement biologique (traduit notamment par le degré d'accumulation de matière organique en surface).

La texture et la composition minérale sont des héritages des matériaux parentaux. Les sols de Fungurume_{III} présentent une texture sablo-limoneuse sur roches siliceuses et argileuse sur shales. Une corrélation négative est observée entre concentrations en argiles et en sables ($-0,891$, $p < 0,001$, données non montrées), qui témoigne de la dualité des matériaux rencontrés sur les collines, soit à dominance siliceuse (RSF, RSC) soit argileuse (RAT, SDB). Les concentrations en Al, Fe et Mn total ont été mesurées pour exprimer la nature et l'importance des minéraux constitutifs des sols autres que le quartz dans les sols tropicaux tels que les aluminosilicates, les oxy-hydroxydes, etc. L'aluminium est significativement corrélé aux concentrations en argile ($0,875$, $p < 0,01$), ce qui est assez classiquement observé (Baize, 1997). Une faible corrélation existe également entre les concentrations en sables et en Mn ($p = 0,05$). Les concentrations en Al et Fe ne sont pas significativement corrélées. Exprimés en concentrations molaires, les rapports Fe/Al sont inférieurs à 1 (unités d, f et g), entre 1 et 2 (a, c, e, h et i) ou supérieurs à 2 (b et T) (Tableau 7-3). Ces deux éléments étant souvent associés aux argiles (Baize, 1997), soit en tant qu'élément constitutif, soit en tant qu'oxydes, l'absence de signification statistique entre Al et Fe s'explique par le faible nombre de mesures, mais peut-être également par des processus de pédogenèse étant donné que les rapports Al/Fe les plus élevés se rencontrent dans les sols les plus évolués (ferralsols et cambisols profonds).

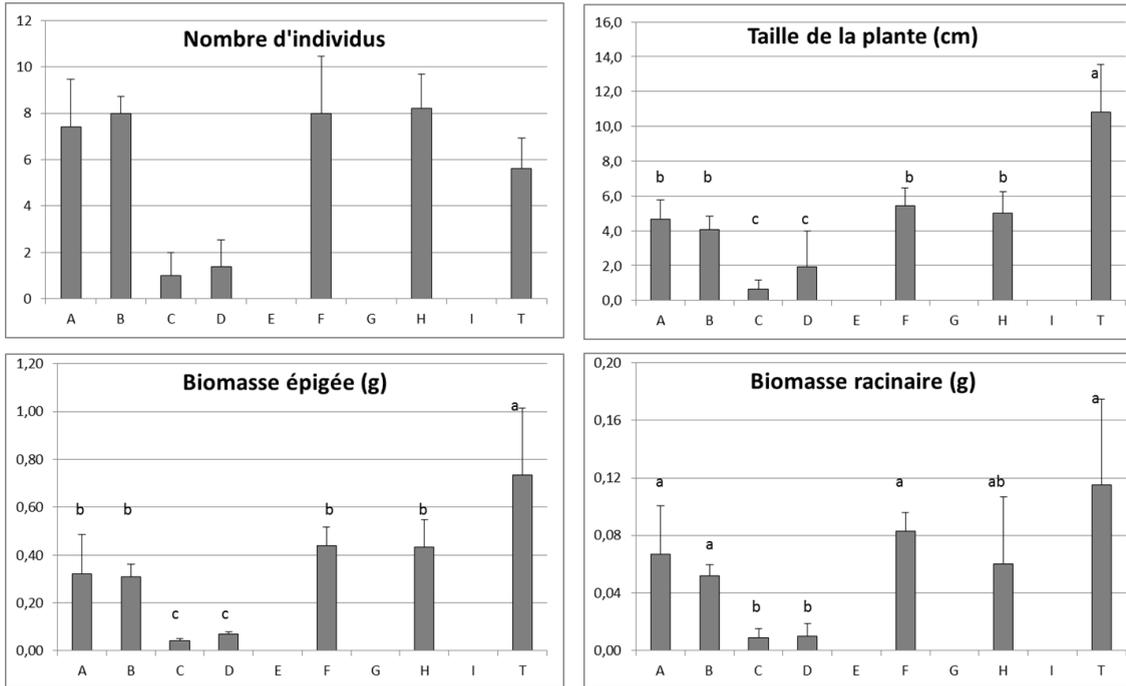


Figure 7-2 : (a) Nombre d'individus survivants, (b) hauteur moyenne des plantes (cm) et (c) biomasses (g) aériennes et (d) racinaires d'*A. davyi* dans les différentes unités de végétation (cf légende au tableau 1).

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

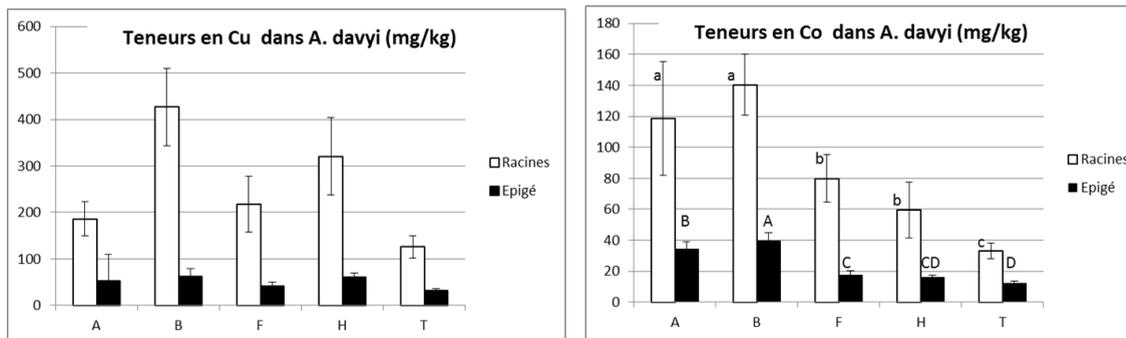


Figure 7-3 : Concentrations (mg.kg-1) en (a) Cu et (b) Co dans les racines et la partie aérienne des plantes d'A. davayi des différentes unités de végétation (cf légende au tableau 1).

Tableau 7-4 : Concentrations en Cu et Co dans A. davayi (mg.kg-1), facteurs de bioconcentration (BCF) et de transfert (TF) moyens. (cf liste description des unités au tableau 1).

Unité	Cu				Co			
	PA*	Racines	BCF	TF	PA*	Racines	BCF	TF
a	53,3±20,3 ^{ab}	186±36,9 ^c	0,15	0,30±0,13 ^a	34,3±4,9 ^a	118±36,9 ^{ab}	0,41	0,31±0,08 ^{ab}
b	62,3±16,7 ^a	427±83,5 ^a	0,12	0,15±0,02 ^b	40,0±5,4 ^a	140±19,6 ^a	0,18	0,29±0,05 ^{ab}
f	41,1±8,6 ^{ab}	218±60,4 ^{bc}	0,15	0,20±0,08 ^{ab}	17,4±3,1 ^b	79,8±15,4 ^{bc}	0,30	0,23±0,08 ^b
h	61,1±9,0 ^a	321±83,4 ^{ab}	0,20	0,20±0,03 ^{ab}	16,1±1,2 ^b	59,7±18,0 ^{cd}	0,52	0,29±0,07 ^{ab}
T	32,2±4,0 ^b	126±23,5 ^c	0,94	0,26±0,04 ^{ab}	12,4±1,5 ^b	33,2±5,0 ^d	0,67	0,38±0,10 ^a

PA* : partie aérienne= tiges + feuilles Les résultats suivis des mêmes lettres au sein d'une colonne ne sont pas significativement ($\alpha=0,05$) différents.

Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité

Tableau 7-5 : Minéralomasses de Cu et Co dans *A. davyi* (en µg / pot) et facteurs de transfert (TF). (cf liste description des unités au tableau 1).

Unité	Cu			Co		
	PA* [£]	Racines [£]	TF [£]	PA* [£]	Racines [£]	TF
a	16,9±9,5	11,8±5,9	1,61±0,60	11,0±5,2	7,0±3,2	1,70±0,54 ^{ab}
b	19,2±5,3	22,1±5,2	0,87±0,16	12,1±1,2	7,3±1,6	1,69±0,26 ^{ab}
f	18,2±5,7	18,7±8,0	1,10±0,60	7,4±0,8	6,7±2,1	1,19±0,33 ^b
h	26,9±9,4	24,4±15,8	1,41±0,63	7,1±2,2	4,6±3,4	2,10±1,23 ^{ab}
T	23,5±9,5	13,8±5,6	1,71±0,20	9,0±3,7	3,8±1,9	2,53±0,66 ^a

PA* : partie aérienne= tiges + feuilles. Les résultats suivis des mêmes lettres au sein d'une colonne ne sont pas significativement ($\alpha=0,05$) différents. £ Les différences entre unités de végétation ne sont pas significatives.

Le statut acido-basique est souvent décrit comme la propriété la plus importante par rapport à la biodisponibilité des éléments (Bourrellet et al., 1998 ; Kabata-Pendias et al., 2001). Les sols se répartissent en trois niveaux selon leur réaction (Tableau 7-2): neutre à légèrement acide (c, d, e et g), acide (a, b, f, h et i) et très acide (T). Le pH présente des corrélations statistiquement significatives avec le Mn total (0,824**) et le Fe total (-0,919**). Les oxydes de Mn sont sensibles à l'acidification et il est possible que la corrélation s'explique par la pédogenèse liée à l'action de la végétation sur des durées plus longues sur les pentes et les bas de versant par rapport aux pelouses et steppes enrochées développées sur des matériaux plus jeunes. Les relations entre le pH et Fe s'expliquent également par le fait que les sols les plus acides correspondent aux sols les plus développés, avec concentration relative du Fe lors de la pédogenèse.

Les teneurs en carbone organique varient de 2% à 6% entre les sols les plus épais et les pelouses bien établies, respectivement (Tableau 7-2). En relation avec le pH et le TOC, les concentrations en éléments majeurs (P, K, Ca, Mg) montrent des variations liées à la nature des matériaux parentaux et aux unités de végétation. Les sols c et e sur pelouse ancienne et steppe enrochée sont proportionnellement plus riches en Ca, Mg et P, les sols d et g sur colluvions sont pauvres en K et Mg, les sols steppiques sont pauvres en P (Tableau 7-2).

Les concentrations en Cu et Co sont très élevées (Tableau 7-3), largement plus que les valeurs moyennes rapportées par McLennan (2001) pour l'écorce terrestre, soit 25 mg.kg⁻¹ et 17 mg.kg⁻¹, respectivement. Les concentrations totales les plus élevées sont rencontrées dans les unités d, g et i, soit deux pelouses relativement récentes sur matériaux mis en surface par les activités des creuseurs artisanaux, et le sol contaminé par les activités de la Gécamines à Lubumbashi. Ensuite, les savanes steppiques (a, f et h) présentent des niveaux de concentrations en Cu et Co totaux inférieurs à 1 650 mg.kg⁻¹ et 300 mg.kg⁻¹ respectivement, à l'exception de la savane sur RAT de Fungurume V (B), là où les sols des formations en haut de versant affichent des concentrations de 3 à 4 fois plus élevées. Les concentrations en Cu et

Co total sont significativement corrélées (0,907, $p < 0,001$; Figure 7-4). Il semble que les sols du complexe de Fungurume participent globalement aux mêmes types de contamination mixte, là où celle de Lubumbashi (i) serait proportionnellement plus pauvre en Co. Les concentrations totales, mobilisables et mobiles sont significativement corrélées les unes aux autres (Figure 7-4). Les sols étudiés s'inscrivent clairement dans un gradient de contamination de la référence non contaminée aux pelouses de haut de versant sur matériaux rapportés en surface artificiellement. La linéarité de la relation entre concentrations totales et extractibles à l'acétate d'ammonium + EDTA est légèrement moins affirmée pour Cu que pour Co (Figure 7-4).

Selon les résultats de la modélisation géochimique (Figure 7-1) , les sols c et e sont dominés par les fractions organiques, tant pour Cu que pour Co. Ce sont en effet les sols les plus riches en MO et les plus pauvres en Al et en Fe. Dans ces sols de pelouse, l'accumulation de MO s'accompagne probablement d'un stockage du Cu et du Co relativement important mais potentiellement mobilisable par minéralisation de cette matière organique. Le Co est lié préférentiellement aux fractions MO et MnOx et le Cu aux fractions MO et FeOx. Ce résultat traduit le comportement spécifique de chaque élément. La relation entre Co et MnOx est particulièrement marquée lorsque les concentrations en Mn sont supérieures à 800 mg.kg^{-1} . Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment par modélisation (Lange et al., 2014) ou par analyse des sols et des plantes (Faucon et al., 2009). Les différences de fractionnement et la proportion plus forte de Co extractible au CaCl_2 par rapport aux autres formes plaide dans le sens d'une plus grande mobilité de cet élément par rapport au Cu.

En intégrant l'ensemble des observations précédentes au regard de la différenciation entre unités de végétation, il apparait que celles-ci présentent de nombreux points de convergence et que les unités à la fois (i) s'inscrivent dans des gradients de contamination en Cu et Co cohérents avec la logique d'organisation toposéquentielle et (ii) peuvent néanmoins être regroupées en trois ensembles différenciés : (1) d et g avec des pelouses sur matériaux parentaux contaminés récemment apportés en surface des sols, (2) c et e avec une pelouse ancienne et la steppe enrochée sur sols contaminés et influencés par la présence de carbonates dans la roche-mère, (3) les autres unités (savanes steppiques, forêt, forêt dégradée) sur sols plus épais, à réaction acide à très acide et globalement dystrophes.

7.4.2. Caractéristiques biologiques

7.4.2.1. Survie, hauteur et biomasse de la plante

La réponse d'*A. davyi* a été évaluée par le comptage des individus survivant à la fin de l'expérimentation, par la mesure de la hauteur de chaque individu dans chaque pot et de la biomasse totale par pot (Figure 7-2) et par la mesure de la quantité de métal extrait par la plante (concentration et minéralomasse, Tableaux 4 et 5) lorsque la biomasse était suffisante. La survie des plantes sur les sols peut en première approche être liée à la toxicité du Cu et du Co pour les sols riches en ces deux

éléments (c, d, e, g et i) d'une part, ou à d'autres facteurs biotiques tels que la compétition pour certaines ressources dans le sol témoin de la forêt d'autre part. Une forte concentration en éléments traces dans un sol peut occasionner la mort des plantes sensibles (Bourrelier et al., 1998). Les concentrations du sol en Cu et Co constituent en effet le premier élément d'explication du taux de survie (Figure 7-4). Davantage que les concentrations totales, ce sont les concentrations biodisponibles (Figure 7-5) qui permettent de séparer les sols en deux groupes aux taux de survie largement différents. Dans les conditions de l'expérimentation, des concentrations biodisponibles supérieures à $1\,000\text{ mg.kg}^{-1}$ et 50 mg.kg^{-1} de Cu et Co respectivement, induisent une chute brutale du taux de survie (c, d, e, g et i). D'autres caractéristiques du milieu sont à mettre en relation avec le taux de survie. Ainsi, le groupe à faible taux de survie correspond aux pelouses, à une steppe enrochée et un site multicontaminé, tandis que les taux supérieurs à 50% ont été observés uniquement sur savane steppique et forêt. D'après Séleck et al. (2013) et Ilunga wa Ilunga et al. (2013), *A. davyi* est une espèce de savane steppique. Sa présence n'aurait jamais été relevée sur steppe enrochée. *A. davyi* a toutefois été rencontré sur des sites de collines à des niveaux de concentrations totales similaires à ceux mesurés dans les pelouses (Lange et al., 2014). Par ailleurs, le P biodisponible apparaît comme un élément corrélé négativement aux taux de survie (-0,705, $p < 0,05$), toutefois aucune explication physiologique ne peut y être associée et il s'agit vraisemblablement d'un effet de corrélation dû aux matériaux parentaux.

La bonne croissance de la plante sur le sol de forêt, en termes de hauteur et de biomasse (Figure 7-2), démontre clairement l'effet délétère des conditions physico-chimiques rencontrées dans les sols des anomalies métallifères. Dans les conditions de notre expérimentation, la biomasse totale peut être estimée à partir des concentrations en Cu biodisponible et du pH selon la formule :

$$\text{Biomasse totale (en g)} = 2,11 - 0,227 * \log_{10}(\text{Cu}_M) - 0,199 * \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$$

($R^2 = 87,2\%$).

où Cu_M est la concentration biodisponible en mg.kg^{-1} .

Si l'effet du gradient de cuivre semble évident, l'effet du pH mérite d'être validé par davantage de données et les interactions entre ces deux paramètres dissociées des effets principaux.

7.4.2.2. Prélèvement des éléments métalliques par la plante

Le prélèvement du Cu et du Co par *A. davyi* peut être considéré en termes de concentrations ou de minéralomasse (Tableaux 7-4 et 7-5). Les concentrations mesurées dans le cadre de cette expérimentation sont inférieures à celles rapportées précédemment par Brooks et al. (1985), Malaisse et al. (1994), Faucon et al. (2009) et Lange et al. (2014). Ces deux dernières études avaient conclu de leurs travaux qu'*A. davyi* était un hyperaccumulateur facultatif. Les résultats de cette étude tendent à confirmer l'absence d'hyperaccumulation en conditions contrôlées (Faucon et al., 2012) et que soit *A. davyi* n'est pas non plus une espèce cuprophyte, soit que d'autres facteurs limitants ont été rencontrés dans les sols étudiés.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

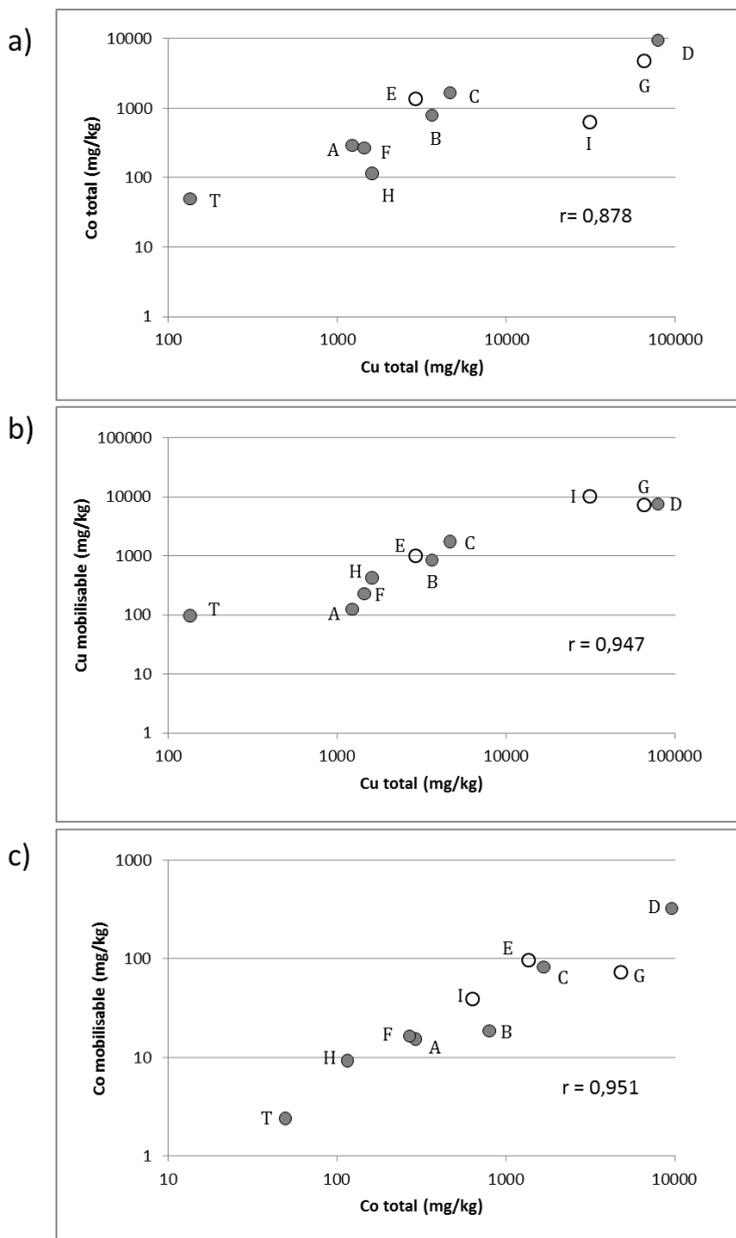


Figure 7-4 : Concentrations (mg.kg⁻¹) en Cu et Co des sols étudiés: (a) Cu total versus Co total, (b) Cu biodisponible versus Cu total, (c) Co biodisponible versus Co total. Les symboles blancs correspondent aux sols sur lesquels aucun plant n'a survécu. (cf légende des différentes unités de végétation au tableau 1).

Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité

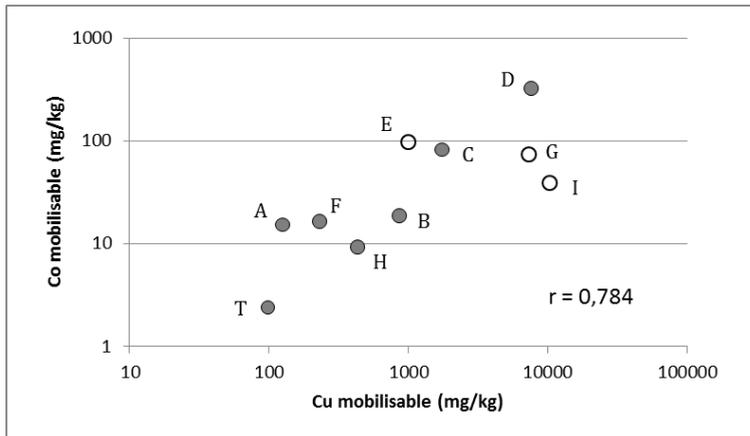


Figure 7-5 : Concentrations (mg.kg^{-1}) en Cu et Co biodisponibles dans les sols. Les symboles blancs correspondent aux sols sur lesquels aucun plant n'a survécu.. (cf légende des différentes unités de végétation au tableau 1).

Tableau 7-6 : Corrélations et p-valeurs entre concentrations en Cu et Co des parties épigées et racinaires de *A. davyi* et propriétés du sol.

	Cu épigé	Cu racines	Co épigé	Co racines
Cu / Co totaux	0,773 NS	0,943 0,016	0,857 NS	0,883 0,047
Cu/Co mobilisables	0,732 NS	0,973 0,005	0,756 NS	0,892 0,042
Cu/Co mobiles	0,731 NS	0,931 0,021	0,840 NS	0,878 0,050
Cu/Co libres	0,143 NS	0,173 NS	-0,162 NS	0,043 0,040
Cu/Co MnOx	0,650 NS	0,794 NS	0,888 0,044	0,885 0,046
Cu/Co FeOx	0,774 NS	0,948 0,014	0,843 NS	0,865 NS
Cu/Co OM	0,774 NS	0,941 0,017	0,824 NS	0,872 NS
pH	0,746 NS	0,664 NS	0,477 NS	0,645 NS
COT	-0,222 NS	0,273 NS	-0,077 NS	-0,129 NS
Fe total	-0,236 NS	0,071 NS	-0,009 NS	-0,173 NS
Mn total	0,415 NS	0,512 NS	0,786 NS	0,900 0,037

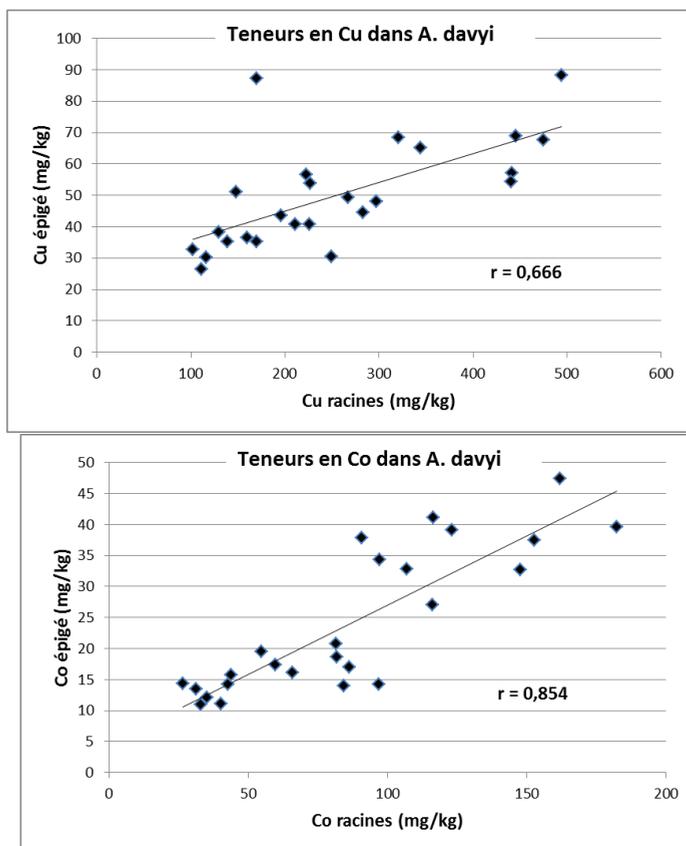


Figure 7-6 : Relations entre concentrations mesurées en Cu et Co (mg.kg⁻¹) dans les racines et les parties épigées d’Anisopappus davyi.

L’influence du type de sol sur le prélèvement des éléments par la plante se situe au niveau de l’offre des éléments dans la solution du sol qui est elle-même conditionnée par la réserve totale et le fractionnement de l’ET ainsi que des conditions physico-chimiques, dont principalement le pH (Bourrelrier et al., 1998 ; Ginocchio et al., 2002 ; Tremel-Schaub et al., 2005). Des corrélations significatives ont été observées (Tableau 7-6) mais la prudence reste de mise étant donné le faible nombre de mesures qui ont pu être effectuées (n=5). Les corrélations sont plus élevées pour les racines que pour les parties aériennes et, au sein des racines, plus élevées pour les concentrations en Cu que pour celles en Co. Même si la plupart des corrélations ne sont pas significatives, elles restent du même ordre de grandeur que celles observées par Lange et al. (2014) sur un nombre de cas plus important.

Parmi les extractions chimiques, les corrélations suivent l’ordre : [CH₃COONH₄+EDTA] > [HF+HClO₄] > [CaCl₂]. La modélisation géochimique fournit des résultats qui sont du même ordre de grandeur que les extractions chimiques sauf pour ce qui concerne les formes libres du Cu et du Co. Les formes

les mieux corrélées aux concentrations dans les plantes sont celles liées aux oxydes de fer et à la matière organique pour Cu et celles liées aux oxydes de Mn pour Co. Les autres propriétés du sol ne sont pas statistiquement corrélées à la concentration dans la plante à l'exception du Mn total et du Co dans les racines, ce qui semble confirmer l'importance des interactions entre Mn et Co (Faucon et al., 2009).

Les niveaux de probabilité des corrélations entre concentrations dans les parties aériennes et racinaires sont proches de 5%. La fixation des contaminants dans les racines est un moyen de tolérance des plantes par rapport à la toxicité des éléments traces (Kabata-Pendias et al., 2001). Si les concentrations en Cu et Co dans les parties aériennes sont 3 à 5 fois plus faibles que celles dans les racines, les minéralomasses des parties épigées sont supérieures. Les seules différences observées entre les sols étudiés concernent la minéralomasse racinaire du Cu et le rapport Cu épigé/Cu racinaire. La récolte complète des racines dans des sols est toutefois une tâche ardue et la prudence s'impose dans l'interprétation des résultats de minéralomasse racinaire.

7.4.3. Prédiction de la biodisponibilité du cuivre dans les sols et la plante

La biodisponibilité du Cu et du Co dans les sols étudiés peut être estimée soit par une caractérisation chimique de l'offre du sol soit par une réponse biologique. La réponse d'*A. davyi* a pris plusieurs formes : mort de la plante, croissance diminuée et accumulation du Cu et du Co dans les organes de la plante.

Les concentrations en Cu et Co des sols selon les différents protocoles chimiques sont étroitement corrélées entre elles. Les extraits au $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ +EDTA sont, dans le cadre de cette étude, de bons prédicteurs de la biodisponibilité du Cu et du Co dans les sols, même si d'autres auteurs dans d'autres contextes n'ont pas abouti aux mêmes constats (Collins et al., 2010 ; Braud et al., 2012). Les corrélations dépendent évidemment des gradients existant dans les propriétés chimiques. Les résultats de cette étude confirment la pertinence de l'usage du réactif de Lakanen et al. (1971) pour la caractérisation des sols des écosystèmes métallifères des collines comme dans les études de Faucon et al. (2009), Saad et al. (2012), Séleck et al. (2013) ou Ilunga wa Ilunga et al. (2013).

La relation positive entre les concentrations en éléments dans la plante et dans les sols des anomalies métallifères permet d'en déduire que la mort d'*A. davyi* sur les sols e et g et les très faibles taux de survie, hauteurs et biomasses dans les sols c et d résultent de concentrations excessives en Cu et en Co. Pour les sols a, b, f, h et T, la relation fonctionnelle entre sol et plante se traduit par une proportionnalité des concentrations entre les deux.

7.5. Conclusion

La phytodisponibilité du Cu et du Co dans les sols des principales unités de végétation des écosystèmes métallicoles du complexe Tenke-Fungurume au Katanga a été étudiée par une expérimentation en pots. Des plants d'*A. davyi*, une espèce fréquemment observée sur les sols des collines cuprifères du Katanga, ont été

repiqués dans des sols prélevés dans les principales unités de végétation qui caractérisent ces collines.

La caractérisation des sols a permis de montrer que ceux-ci pouvaient être regroupés en fonction des communautés végétales qu'ils portaient et de leur âge. Ainsi, les pelouses et la steppe enrochée se démarquent clairement des savanes steppiques et de la forêt par les matériaux parentaux et les niveaux de concentrations en Cu et Co, mais également par le statut acido-basique et trophique, et par la texture. Au sein de ce groupe, la distinction est nette également entre les sols d et g d'une part, qui sont des pelouses sur matériaux parentaux contaminés et récemment apportés en surface des sols, et les sols c et e d'autre part qui sont respectivement une pelouse ancienne et la steppe enrochée sur sols contaminés.

La comparaison des réponses d'*A. davyi* à ces différents sols a permis d'identifier des situations de mort de la plante qui correspondent à des niveaux élevés de concentrations totales et surtout biodisponibles en Cu et Co. L'ordre de grandeur des concentrations biodisponibles au-delà desquelles la croissance d'*A. davyi* a été brutalement freinée est de 1 000 mg.kg⁻¹ pour le cuivre et 50 mg.kg⁻¹ pour le Co. Ces résultats doivent être confirmés, mais il est néanmoins envisageable de mettre au point un test de biodisponibilité des ET dans les sols, basé sur la réponse de différentes plantes dont *A. davyi*, pour peu que les seuils de mortalité, les amplitudes écologiques, les gammes de linéarité des concentrations dans la plante soient précisés.

La comparaison de la réponse plante avec les concentrations du sol extraites par différents réactifs chimiques et par la modélisation géochimique a montré que les concentrations extractibles par le réactif de Lakanen et al. (1971) étaient tout à fait adaptées à la prédiction de la réponse plante. Vu les fortes corrélations observées, les concentrations totales ou extractibles au CaCl₂ apportent des informations similaires. La modélisation géochimique présente quant à elle un intérêt potentiel pour discriminer les sols en fonction de la distribution supposée des contaminants sur les différentes phases solides de ceux-ci, et notamment pour la prédiction des formes les plus mobiles dans les systèmes sol-plante.

7.6. Références

Antonovics J., Bradshaw A. D. & Turner R. G., 1971. Heavy Metal Tolerance in Plants. In: *Advances in Ecological Research*. Vol. 7, 1-85.

Baize D., 1997. Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA ed. Paris, 408 p.

Baize D. & Tercé M., 2002. Les éléments traces métalliques dans les sols. Approche fonctionnelles et pratiales. Paris.

Baker A. J. M., Reeves R. D. & Hajar A. S. M., 1994. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J.& C.Presl (Brassicaceae). *New Phytol.*, 127, 61-68.

Banza C. L. N. et al., 2009. High human exposure to cobalt and other metals in Katanga, a mining area of the Democratic Republic of Congo. *Environ Res*, 109, 745-752.

Bech J. et al., 2012. Shoot accumulation of several trace elements in native plant species from contaminated soils in the Peruvian Andes. *J. Geochem. Explor.*, 113, 106-111.

Bourelhier P.-H. & Berthelin J., 1998. Contamination des sols par les éléments traces métalliques: les risques et leur gestion. Lavoisier TEC&DOC ed. Paris, 440 p.

Braud F. & Leleyter L., 2012. Prediction of phytoavailability of trace metals to plants: Comparison between chemical extraction and soil-grown radish. *C.R. Geosci.*, 344, 385-395.

Brooks R.R., Malaisse F., 1985. The heavy metal tolerant flora of Southcentral Africa: a multidisciplinary approach. Rotterdam, The Netherlands: A.A. Balkema

Brun L. A. et al., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.*, 102, 151-161.

Collins R. N. & Kinsela A. S., 2010. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere*, 79, 763-771.

Duvigneaud P., 1958. La végétation du Katanga et de ses sols métallifères. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 90, 127-278.

Duvigneaud P., 1959. Plantes cobaltophytes dans le Haut Katanga. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 91, 111-134.

Duvigneaud P. & Denaeyer-De Smet S., 1963. Cuivre et végétation au Katanga. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.*, 96, 92-231.

Ernst W. H. O., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.*, 11, 163-167.

Faucon M. P., Shutcha M. N. & Meerts P., 2007. Revisiting copper and cobalt concentrations in supposed hyperaccumulators from SC Africa: Influence of washing and metal concentrations in soil. *Plant Soil*, 301, 29-36.

Faucon M. P. et al., 2009. Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhodon perennis* and *C. tenuis* (Scrophulariaceae) in SC Africa. *Plant Soil*, 317, 201-212. *Plant Soil*.

Faucon M. P. et al., 2012. Copper tolerance and accumulation in two cuprophytes of South Central Africa: *Crepidiorhodon perennis* and *C. tenuis* (Linderniaceae). *Environ. Exp. Bot.*, 84, 11-16.

Ginocchio R. et al., 2002. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 1736-1744.

Gupta S. K., Vollmer M. K. & Krebs R., 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.*, 178, 11-20.

Houba V. J. G., Novosky I. & Temminghoff E. J. M., 1997. Soil analysis procedure. Extraction with 0.01M CaCl₂. Soil and Plant Analysis (Part 5A). Wageningen Agricultural University, The Netherlands.

Ilunga wa Ilunga E. et al., 2013. Small-scale diversity of plant communities and distribution of species niches on a copper rock outcrop in upper Katanga, D.R. Congo. *Plant Ecol. Evol.*, 146, 173-182.

Juste C., 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Sci. Sol*, 26, 103-112.

Kabata-Pendias A. & Pendias H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd ed. Boca Raton, FL.

Kaya Muyumba D. et al., 2015. Caractérisation des systèmes sol-plante dans les collines de l'arc cuprifère du Katanga - revue bibliographique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, in press.

Küpper H., Lombi E., Zhao F. J. & McGrath S. P., 2000. Cellular compartmentation of cadmium and zinc in relation to other elements in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Planta*, 212, 75-84.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, 123, 223-232.

Lange B. et al., 2014. Prediction of the edaphic factors influence upon the copper and cobalt accumulation in two metallophytes using copper and cobalt speciation in soils. *Plant Soil*, 379, 275-287.

Liénard A. & Colinet G., 2014. Review of the mobility of trace elements in soils and of the use of physico-chemical stabilization as an in situ management strategy for contaminated sites. *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, 18, 273-289.

Malaisse F., Brooks R. R. & Baker A. J. M., 1994. Diversity of vegetation communities in relation to soil heavy metal content at the Shinkolobwe copper/cobalt/uranium mineralization, Upper Shaba, Zaire. *Belg. J. Bot.*, 127, 3-16.

McLennan S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2.

Meers E. et al., 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ. Exp. Bot.*, 60, 385-396.

Miller R. O., 1998. Nitric-perchloric acid digestion in an open vessel. In: Kalra Y., ed. *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*: CRC Press LCC, 57-62.

Pourret O. et al., 2015. Modeling of cobalt and copper speciation in metalliferous soils from

Katanga (Democratic Republic of Congo). *Journal of Geochemical Exploration*, 149, 87-96.

Saad L. et al., 2012. Investigating the vegetation-soil relationships on the copper-cobalt rock outcrops of Katanga (D. R. Congo), an essential step in a biodiversity conservation plan. *Restor. Ecol.*, 20, 405-415.

Séleck M. et al., 2013. Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper-cobalt gradients: Implications for conservation and restoration. *Plant Soil*, 373, 455-469.

Tack P. M. & Verloo M. G., 1996. Metal contents in stinging nettle (*Urtica dioica* L.) as affected by soil characteristics. *Sci. Total Environ.*, 192, 31-39.

Takeda A. et al., 2006. Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: Application for phytoavailability assessment. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 52, 406-417.

Terry N. & Banuelos G., 2000. *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Boca Raton Florida: CRC Press LLC Lewis.

Tremel-Schaub A. & Feix I., 2005. *Contaminations des sols - Transferts des sols vers les plantes*. EDP Sciences et ADEME ed. LesUlis et Angers, 413 p.

van der Ent A. et al., 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. *Plant Soil*, 362, 319-334.

Van Ranst E., Verloo M., Demeyer A. & Pauwels J. M., 1999. *Manual for soil chemistry and fertility laboratory. Analytical methods for soils and plants, equipments, and management of consumables*. Belgium.

WRB, 2014. *World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. World Soil Resources Reports No. 106. Rome: FAO.

Evaluation expérimentale de la mobilité de Cu et Co par une approche lysimétrique

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication à *Journal of Geochemical Exploration* (acceptée depuis le 31/10/2018).

Kaya Muyumba, D., Pourret, O., Liénard, A., Bonhoure, J., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Colinet, G. (accepted). Mobility of Copper and Cobalt in Metalliferous Ecosystems: Results of a Lysimeter Study in the Lubumbashi Region (Democratic Republic of Congo). *J. Geochem. Explor.*

8. Evaluation expérimentale de la mobilité du Cu et du Co

8.1. Introduction

Mineral resources have been exploited in the Democratic Republic of Congo (DRC) for thousands of years. Abandoned metalliferous mine wastes, containing high concentrations of metals, were deposited on the surface, which resulted in the pollution of the surrounding terrestrial and aquatic ecosystems (Banza et al., 2009; Narendrula et al., 2012; Pourret et al., 2016). The presence of copper (Cu) and cobalt (Co) deposits and related mining are at the base of contamination of soil and living organisms. To develop phytostabilization further, as well as restoration of biodiversity, research has been conducted in natural ecosystems of some copper hills to evaluate Cu and Co mobility in soil–plant systems (Faucon et al., 2012; Lange et al., 2014; Pourret et al., 2016; Séleck et al., 2013).

Metalliferous soils from geological anomalies result from the weathering of rocks that are naturally rich in Cu and Co. The distribution of Cu and Co in the landscape is driven by various processes, including erosion and vertical transfers in soils (Muyumba et al., 2015). The transformation of a rock in soil depends on two main stages, namely, the alteration (physical and chemical alteration) of the parent material and soil formation (Kabata-Pendias, 2010). The stability of the mineral and the physico-chemical properties of trace elements (TEs) determine their mobility during the weathering process (Kabata-Pendias, 2010). The basic process of alteration can be summarized in dissolution, hydration, hydrolysis, oxidation, reduction and carbonation (Kabata-Pendias, 2010). According to the soil conditions (i.e., pH, organic matter content, metal concentrations, redox condition), Cu and Co released from the parent materials are distributed in different soil phases, namely, solid, colloidal and soluble soil phases. These phases and their interactions determine the fate and transport of TEs in the environment (Hooda, 2010). Moreover, mobility of TE in the environment may be quantified using a sorption isotherm (Limousin et al., 2007). The mobility of Cu and Co also depends on the physicochemical properties of different phases of soil (Hooda, 2010). Some of the soil parameters, such as pH, total organic carbon, total metal concentration, iron and manganese oxides and hydroxides influence the distribution of TE in soil (e.g. for Co: Collins and Kinsela, 2010). These properties and soil constituents can control the mobility and speciation of chemical elements in the soil system. Carbonates, phosphates, iron/manganese oxides and organic material are some of the soil constituents that act in the retention and release of elements in soils.

Copper and Co ore deposits are scattered in the south of Katanga province in DRC (Muyumba et al., 2015). Metalliferous rock fragments are usually located on the tops of hills and their weathering produces various materials rich in Cu and Co that contaminate the surface soil downstream the slope. Metal transfer in these systems occurs either in particulate, colloidal or soluble forms. The distribution of vegetation

is affected by the concentration of bioavailable Cu and Co forms and chemical factors that influence them (Faucon et al., 2011; Ilunga wa Ilunga et al., 2013; Saad et al., 2012; Séleck et al., 2013). The diversity of Cu and Co chemical fractions in soil influences plant species diversity by increasing or decreasing Cu and Co bioavailability (Faucon et al., 2016). The contribution of rock material to surface contamination (natural or anthropogenic) in ecosystems results from contact between a non-contaminated substratum and Cu–Co-rich minerals and subsequent evolution under the physicochemical conditions of the affected substrate. According to their mobility and bioavailability, Cu and Co can be transferred into soil, water, plants and therefore the food chain (Banza et al., 2009; Katemo Manda et al., 2010; Lange et al., 2014; Mwanamoki et al., 2014; Lange et al., 2017).

Non metalliferous soils in this part of Katanga are characterized by woodland called Miombo (Duvigneaud, 1958; Pourret et al., 2016). They are exposed to natural contamination sources (from anomalies) and anthropogenic contamination sources that are related to mining activities. In this case, contamination may affect the surface layers rich in organic matter (OM) or deeper layers poor in OM. The weathering of Cu- and Co-rich minerals, in contact with the soil of these two layers, might release their chemical elements, which will be redistributed in the various phases of the soil. This scenario is typical for the transfer of elements from their parent materials to the soil due to the storage of tailings waste (e.g. waste from mining; Lottermoser, 2010) but also by what is actually occurring downslope of the outcrops of Cu and Co rich rocks in the copper hills ecosystems.

The aim of this study is to go further in the understanding of the reaction between metal-rich materials and soils and of the processes affecting the mobility of Cu and Co in the natural ecosystems. Specific objectives are (i) to assess the potential contribution of Cu and Co rich rocks to the contamination of soil and (ii) to evaluate the mobility of Cu and Co released into the soil solution according to the properties of soils. One outdoor lysimeter study has been conducted to measure the dynamics of dissolution of rocks from the metalliferous ecosystems of Fungurume in a typical soil that can be found in the surrounding Miombo woodland and evaluate the potential contribution of these rocks to the mobile pools of Cu and Co in soils. Two additional studies were conducted under laboratory conditions to characterize the effect of soil properties, mainly pH and total organic content, on metal solubility and sorption on solid phases.

8.2. Materials and methods

8.2.1. Study area

The Katanga Copperbelt (Democratic Republic of Congo, Figure 1) was selected for the present study as it acts as a major producer of Cu and Co accounting for 2.7% and 48.6% of the world production in 2016, respectively (USGS, 2017). Katanga is known for Cu and Co ore deposits. Several world class deposits are exploited for these elements as the Tenke-Fungurume deposits (Fay and Barton, 2012; Mambwe

et al., 2017). Over a century, mining has disseminated large quantities of waste in the environment and created secondary metalliferous substrates with elevated concentrations of Cu and Co (Pourret et al., 2016; Faucon et al., 2016). These natural hills are surrounded by Miombo woodlands (Ilunga wa Ilunga et al., 2013; Séleck et al., 2013), that will be considered as non-metalliferous natural sites (Pourret et al., 2016).

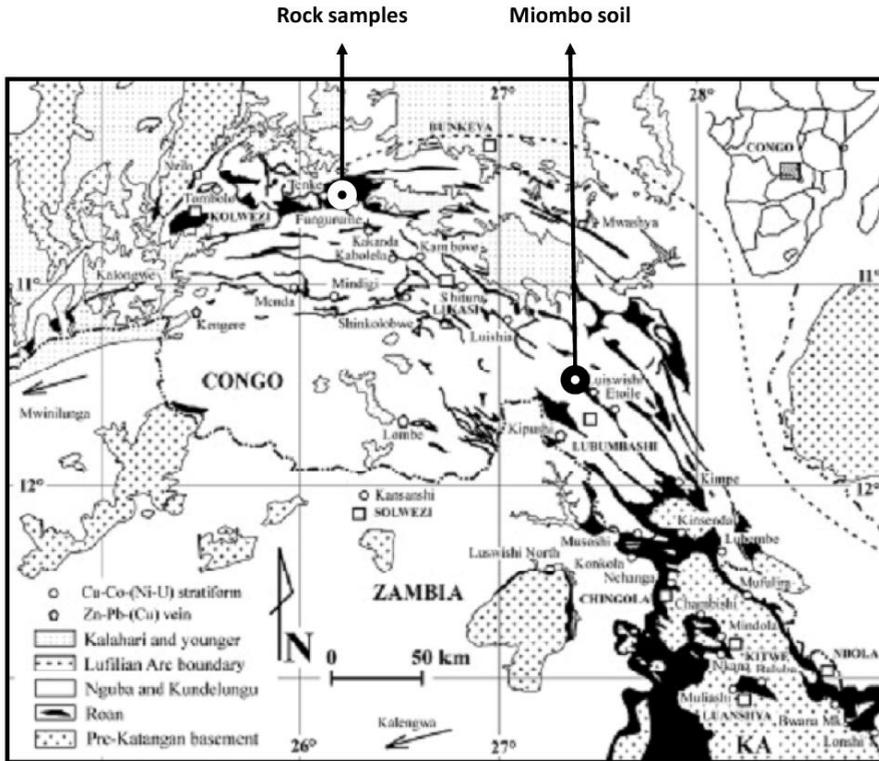


Figure 8-1 : Sampling location of Miombo soils (S) and rocks (R) in Katanga Copperbelt (modified from Cailteux et al., 2005)

Mineralized rocks mainly appear as rounded hills, typically a few tenths of meters above the level of the surrounding non mineralized area; these hills are relics of a gossan (i.e., a weathered part of the copper and cobalt ores; Decrée et al., 2010; De Putter et al., 2010). Copper and Co hills present a gradient of Cu and Co concentrations in soils (about 0.1% Cu total content at the bottom of hill and 5% at the top and about 0.05% Co total content at the bottom of hill and 1% at the top) and are mainly covered by steppic savanna which is characteristic vegetation of Katangan copper outcrops (i.e., old vegetation composed of perennial species with a highly developed underground system) (Séleck et al., 2013) (Figure 2). The mineralization is essentially made up of a copper-cobalt ore, which occurs mainly as

sulfides (chalcopyrite (CuFeS_2), chalcocite (Cu_2S), and covellite (CuS) for Cu, and carrollite [$\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$] for Co), oxides (cuprite, Cu_2O ; heterogenite, CoOOH), carbonates (malachite, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), silicates [chrysocolla; $(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] and phosphates [pseudo-malachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$].

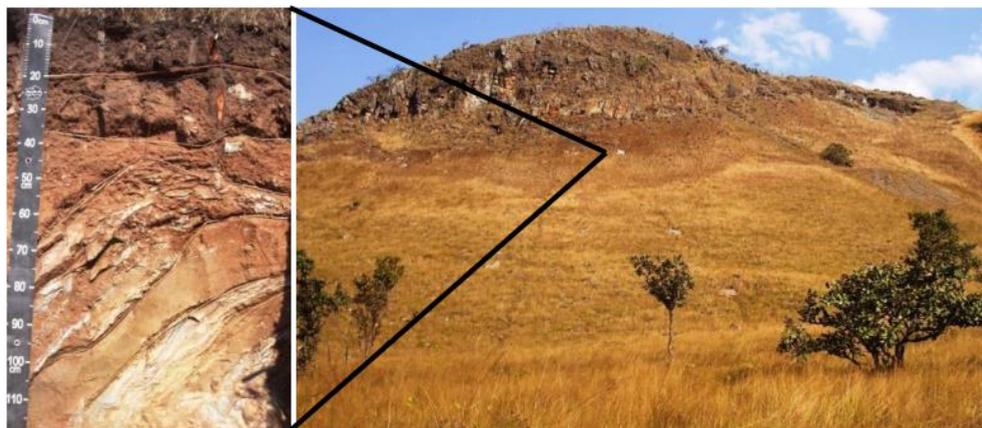


Figure 8-2 : A soil profile developed on the SDB rock in a Fungurume copper hill.

8.2.2. Experimental set-up

An open-air lysimeter study was conducted in Lubumbashi in Katanga province of DRC during the rainy season between November 2011 and March 2012. Leaching solutions and lysimeter soil were collected and sent to the Geopedology Laboratory (University of Liège -Gembloux Agro-Bio Tech, Belgium) for analysis. Additional incubation and sorption experiments were conducted in the Geopedology Laboratory to characterize the fate of Cu and Co in soils contaminated by Cu and Co rich rocks.

For lysimeter and sorption experiments, a typical red soil under Miombo woodland in Katanga (Figure 1) was sampled at two depths, 0–25 cm and 26–50 cm for the A and B horizons, respectively. The soil for the incubation experiment was the same type as the first one but under a cultivated area. Only the A horizon (0–25 cm) was sampled. Miombo soils are usually known as ferralsols under the WRB classification (Ngongo Luhembwe, 2014).

Five rock samples were taken in the outcrops of Fungurume according to their occurrence under steppic savannas and sward (Figures 1 and 2). Samples are named according to the most recent stratigraphy of the Mine Series of the Roan group from the Katanga Supergroup (Fay and Barton, 2012; Kampunzu et al., 2009; Schuh et al., 2012). From oldest to most recent, they are DStrat (stratified, silicified dolomite), RSF (silicified laminated algal dolomite), RSC and RSCmin (silicified cavernous stromatolitic dolomite) and SDB (basal dolomitic siltstone/shale). Each rock is known to be rich in Cu and Co.

The rock samples were crushed and sieved to improve the contact area of mineralized rocks with soil and to standardize the size of grains between the

different types of rocks. The final size of grains lies between 0.5 and 1 mm. Fifty grams of crushed rock were mixed with 800 g of soil and poured into 1 L lysimeters. Three repetitions were done and the 36 lysimeters were installed in open-top boxes filled with quartz gravel in the experimental field of the University of Lubumbashi. Flexible medical pipes and 500 mL plastic bottles were used to collect the solution from the bottom of the lysimeters. The experimental device was covered by a polyethylene grid attached to a removable wooden frame to absorb the energy of raindrops and prevent splash sealing. After initial humidification of the soil–rock mixture at field capacity, drainage solutions were taken after 56, 88, 104, 117, 131 and 145 days and kept cold in a fridge prior to analysis in the Geopedology Laboratory. The experiment covered the rainy season between the beginning of November 2011 and end of March 2012. Leachate solution was filtered through a Whatman 602 paper filter (pore size < 2 μm) and acidified with 100 μL of concentrated nitric acid. The concentrations of Cu and Co were measured by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The detection limits for Cu and Co are 0.01 mg/L. After six months, soils were carefully collected from the lysimeters, dried at room temperature, sieved at 2 mm and placed in plastic bags for analysis.

A sorption experiment was conducted on the same soils as used in the lysimeters. Three grams of soil from the A or B horizons were equilibrated for 16 h with 30 mL of a solution of 0.01 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ containing 0, 0.03, 0.06, 0.15, 0.30, 0.60, 1.50, 3.00 or 6.00 g/L of Cu or Co, with NO_3^- as a counterion. Solutions were then centrifuged at 3,000 rpm and filtered on Whatman 602 paper. The pH was measured in the extraction solution with a glass electrode. No significant change of pH was observed during experiment. The maximum added quantities of Cu and Co, expressed in cmolc/kg, are five to nine times lower than the cationic exchange capacity (CEC).

An additional incubation experiment was conducted to test the influence of pH and organic content changes on soil-soluble Cu. Twenty grams of the A horizon of a slightly acid ferralsol (WRB) was contaminated with 200 mg of CuCO_3 or 100 mg of CuSO_4 (analytical grade) and received either liming (CaCO_3 , D₁ (10 mg/20g), D₂ (50 mg/20g)) or organic amendment (leaf and tree pruning compost, M₁ (200 mg/20g), M₂ (1000 mg/20g)). The pots were left incubating at 20°C and 80% of water field capacity for six months. Then, the pH and Cu concentration (atomic absorption spectrometry (AAS)) were measured in the CaCl_2 extracts.

8.2.3. Analytical procedure

Soil samples were characterized before and after the experiment. The pH was measured with a glass electrode in either H_2O , 1 mol/L KCl or 0.01 mol/L CaCl_2 soil solution after 2 h of end-over-end agitation of 20 g of soil in 50 mL of solvent. Total organic carbon (TOC) was determined after $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidation (Sparks, 2013). Particle size distribution was measured by the Robinson pipette (clay and silts) and sand weighing, after elimination of organic (with H_2O_2) and carbonate ion (with

HCl). No specific treatment for iron oxides was applied. The CEC was measured after saturation of the complex with $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ at pH 7. The total, available and soluble elements were measured by flame atomic absorption (Varian 220) following triacid HF digestion (NF ISO11466), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -EDTA at pH 4.65 (Faucon et al., 2009) and 0.01 mol/L CaCl_2 , respectively (Feng et al., 2005). The total contents of Al, Fe, Mn, Cu and Co were measured for rock and initial soil samples after fine grinding at 200 μm . The available Ca, Mg, K, P, Cu and Co were measured in the soil before and after the experiment. The soluble Cu and Co were measured for every soil and rock sample. The pH was also measured in the 0.01 mol/L CaCl_2 extracts before ion measurement. The concentrations of Cu and Co were measured by flame AAS (Varian 220). Protocol details can be found in Liénard et al. (2014).

The mineralogy of rock samples was determined by X-ray diffraction analysis (XRD; Philips diffractometer with a monochromatic detector and $\text{CuK}\alpha$ radiation). Samples were scanned from 2–50° 2 θ and the EVA 2, version 13 equipped with the JCPDS PDF-2 database (ICDD, 2003) was used for qualitative analysis of the powder diagrams. The mineralogical composition of samples was further determined by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectrometry (EDS). Samples were examined under a Leica DRM-XP polarizing microscope in transmitted and reflected light and subsequently studied under a Hitachi S3400 SEM equipped with a ThermoNORAN NSS Ultradry EDS (Pourret et al., 2016) and further refined using previous studies from literature (Fay and Barton, 2012; Schuh et al., 2012; Decrée et al., 2015; Mambwe et al., 2017).

8.3. Results

8.3.1. Soil characteristics

The characteristics of the soil before the experiment are presented in table 8-1. The properties of the A and B horizons of the soil were typical of red soils found around Lubumbashi (Mpundu Mubemba et al., 2014; Shutcha et al., 2010). The texture of both horizons was clay loam and soil reaction was very acidic ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 4.5$). They differed mainly by the organic carbon content ($2.7 > 0.3$ g/100 g), the CEC and the nutrient status ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -EDTA and CaCl_2 extractable elements), which were higher in the surface horizon than in the subsurface (table 8-1). The total Fe and Al contents, however, were higher in the B horizon. Indeed, soils of Katanga are often reported as equivalent to ferralsols. These soils are usually acidic ($\text{pH} < 5$) but the levels of CEC found were largely higher than what is allowed in the definition of ferralsol (16 cmol/kg; IUSS Working Group WRB, 2015). Eventually, the studied soil should, therefore, be considered as a typical alisol (Pourret et al., 2016).

Tableau 8-1 : Characteristics of soil before experiment

Soil	pH _{H2O}	pH _{KCl}	TOC %	Clay %	Silt	Sand	CEC cmol/kg	Al _{HF} mg/kg	Fe _{HF}	Mn _{HF}
A	4.4	3.9	2.7	31	34	36	25.4	2,131	8,971	261
B	4.3	4.0	0.3	34	25	40	17.6	3,056	12,714	234
	K _{AA} mg/100 g	Mg _{AA}	Ca _{AA}	Cu _{HF} mg/kg	Co _{HF}	Cu _{AA}	Co _{AA}	Mn _{AA}	Cu _{CaCl2}	Co _{CaCl2}
A	14.7	9.9	1.4	158	44	20	2.4	53.2	0.3	1.0
B	4.5	0.5	0.1	90	48	2	0.7	9.4	0.2	0.1

HF: triacid HF digestion (NF ISO11466), AA: CH₃COONH₄-EDTA at pH 4.65 (Faucon et al., 2009) and CaCl₂: 0.01 mol/L CaCl₂

8.3.2. Rock characteristics

The characteristics of the rocks used in the experiment are presented in Table 8-2. The results show that the selected rocks differ by their mineralogical content (Muyumba et al., 2015). The DStrat rock is a fine-grained stratified dolomite; it contains dolomite and traces of malachite and heterogenite. After Kampunzu et al. (2005) and Schuh et al. (2012), geochemical data indicate that DStrat, RSF and RSC are extremely poor in alkalis and very rich in MgO. RSC and RSCmin rocks are reef-type stromatolitic dolomites; they contain hematite, cuprite, and heterogenite. RSC is rather less rich in Cu and Co than RSCmin. The RSF rock is a silicified-stromatolitic dolomite and contains dolomite, hematite, malachite, and heterogenite. RSC and RSF are named as siliceous rocks (Cailteux et al., 2005); according to Schuh et al. (2012), RSC rock contains more than 60% quartz. RSCmin has the same main mineralogy than RSC but this one is less rich in Cu than RSCmin. The SDB is a dolomitic shale and presents the highest content in Cu, Co and Al and the lowest pH (5.9), which is consistent with the presence of sulfide ore minerals (pyrite, bornite, carrollite). The presence of muscovite illite in RSF and SDB is the source for high Al, K and Si (Schuh et al., 2012). The element contents found in this study were consistent with previous studies reported by Muyumba et al. (2015).

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 8-2 : Rock characteristics

Rock	pH	CaCl ₂		HF					Main mineralogy
		Cu	Co	Cu	Co	Al	Fe	Mn	
mg/kg									
SDB	5.9	72	27	141,811	5,290	2,583	484	19	Qtz, Ilt/Mnt, Py, Man, Bn, Car
RSC	6.3	<1	1	473	954	249	473	378	Qtz, Ilt, Hem, Cpr, Het,
RSC _{min}	6.5	2	5	22,569	1,700	332	253	57	Qtz, Ilt, Hem, Cpr, Het,
RSF	6.7	6	14	95,353	3,857	955	819	244	Qtz, Dol, Ilt/Kln, Hem, Mlc, Het
DStrat	7.9	<1	<dl	14,329	455	2,525	3,400	166	Qtz, Dol, Ilt/Mnt, Tlc/Anh, Mlc, Het

HF: triacid HF digestion (NF ISO11466), AA: CH₃COONH₄-EDTA at pH 4.65 (Faucon et al., 2009) and CaCl₂: 0.01 mol/L CaCl₂. Anh: anhydrite (CaSO₄); Bn: bornite (Cu₅FeS₄); Car: carrollite (Cu(Co,Ni)₂S₄); Cpr: cuprite (Cu₂O); Dol: dolomite (CaMg(CO₃)₂); Hem: hematite (Fe₂O₃); Het: heterogenite (CoO(OH)); Ilt: illite (K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O₁₀](OH)₂); Kln: kaolinite (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄); Mag: magnetite (Fe²⁺Fe³⁺O₄); Man: manganite (Mn³⁺O(OH)); Mlc: malachite (Cu₂(CO₃)(OH)₂); Mnt: montmorillonite ((Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂•nH₂O); Py: pyrite (FeS₂); Qtz: quartz (SiO₂); Tlc: talc (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)

Evaluation expérimentale de la mobilité de Cu et Co

Tableau 8-3 : Soil properties after the lysimeter experiment. Soil reaction (pH in 1 mol/L KCl and 0.01 mol/L CaCl₂), total organic carbon, CH₃COONH₄-EDTA-extractable Ca, Mg, Cu and Co at pH 4.65, 0.01 mol/L CaCl₂-extractable Cu and Co. Mean ± standard deviation (n = 3). Soluble Cu and Co of soil–mineralized rocks mixture (A and B horizons, RSC, RSCmin, RSF, DStrat and SDB).

Soil	Appl. Cu	Appl. Co	pH _{KCl}	pH _{CaCl₂}	TOC	Ca _{AA}	Mg _{AA}
	mg	mg			g/100g	mg/100g	
A	0	0	3.7 ± 0.07c	4.1 ± 0.07d	2.87 ± 0.23a	2.2 ± 1.65b	8.17 ± 1.8b
A + SDB	8342	311	4.2 ± 0.02b	4.6 ± 0.01b	2.37 ± 0.64a	0.97 ± 1.5b	2.3 ± 0.26c
A + RSC	28	56	3.7 ± 0.05c	4.2 ± 0.1cd	2.78 ± 0.08a	2.3 ± 0.15b	6.77 ± 1.3b
A + RSC _{min}	1328	100	3.8 ± 0.02c	4.2 ± 0.03cd	2.96 ± 0.09a	3.6 ± 1.02b	9.37 ± 1.4b
A + RSF	5609	227	3.9 ± 0.02c	4.3 ± 0.06c	2.75 ± 0.10a	1.9 ± 0.36b	7.5 ± 1.25b
A + Dstrat	843	27	5.6 ± 0.2a	5.7 ± 0.05a	2.78 ± 0.17a	121 ± 3.8a	70.3 ± 2.6a
B	0	0	4.0 ± 0.01e	4.5 ± 0.01e	0.26 ± 0.01a	0.10 ± 0.0b	0.67 ± 0.5b
B + SDB	8342	311	4.8 ± 0.02b	5.2 ± 0.03b	0.24 ± 0.02a	0.3 ± 0.26b	1.1 ± 0.32b
B + RSC	28	56	4.0 ± 0.02e	4.2 ± 0.05e	0.30 ± 0.06a	0.97 ± 0.8b	1.27 ± 0.6b
B + RSC _{min}	1328	100	4.1 ± 0.1d	4.7 ± 0.04d	0.23 ± 0.02a	0.10 ± 0.0b	1.10 ± 0.1b
B + RSF	5609	227	4.4 ± 0.03c	5.0 ± 0.04c	0.24 ± 0.01a	0.10 ± 0.0b	1.50 ± 0.2b
B + Dstrat	843	27	7.0 ± 0.06a	6.7 ± 0.01a	0.23 ± 0.02a	55.4 ± 1.9a	29.1 ± 0.5a

HF: triacid HF digestion (NF ISO11466), AA: CH₃COONH₄-EDTA at pH 4.65 (Faucon et al., 2009) and CaCl₂: 0.01 mol/L CaCl₂.

Different letters indicate a significant difference according to Tukey's-test at p < 0.05.

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

Tableau 8-3 : Continued

Soil	Appl. Cu	Appl. Co	Cu _{AA}	Co _{AA}	Cu _{CaCl₂}	Co _{CaCl₂}
	mg	mg	mg/kg			
A	0	0	21.5 ± 1.1d	2.60 ± 0.00c	0.42 ± 0.22c	1.4 ± 0.04b
A + SDB	8342	311	3,063 ± 57a	2.67 ± 0.15c	380 ± 14.2a	2.1 ± 0.14b
A + RSC	28	56	19.4 ± 1.2d	5.37 ± 1.8b	0.15 ± 0.13c	2.8 ± 0.93b
A + RSC _{min}	1328	100	297 ± 24c	14.8 ± 1.0a	14.6 ± 1.6c	9.7 ± 1.88a
A + RSF	5609	227	945 ± 9.5b	15.4 ± 0.7a	87.3 ± 7.7b	11.4 ± 1.2a
A + DStrat	843	27	286 ± 29.5c	3.0 ± 0.61bc	0.60 ± 0.03c	0.3 ± 0.06b
B	0	0	3.17 ± 0.57e	0.60 ± 0.0b	0.5 ± 0.47d	0.24 ± 0.0d
B + SDB	8342	311	2,128 ± 5a	1.9 ± 0.06b	365 ± 15.0a	1.3 ± 0.07c
B + RSC	28	56	8.27 ± 1.58e	0.9 ± 0.06b	0.4 ± 0.12d	0.5 ± 0.06cd
B + RSC _{min}	1328	100	314 ± 17.3c	10.8 ± 1.6a	108 ± 5.6c	8.45 ± 0.7a
B + RSF	5609	227	945 ± 56.5b	10.3 ± 0.3a	237 ± 8.3b	7.15 ± 0.4b
B + DStrat	843	27	205 ± 9.3d	1.87 ± 0.06b	0.14 ± 0.1d	0.1 ± 0.07d

HF: triacid HF digestion (NF ISO11466), AA: CH₃COONH₄-EDTA at pH 4.65 (Faucon et al., 2009) and CaCl₂: 0.01 mol/L CaCl₂.

Different letters indicate a significant difference according to Tukey's-test at p < 0.05.

8.3.3. Composition of lysimeter percolating solution

The results of the lysimeter percolation study are presented in table 8-3 for soil properties and figure 8-3 for the evolution of cumulated lixiviation. The lixiviation was calculated by multiplying the concentrations by the quantity of solution and rescaled to mg of the element per kg of soil. Regarding the concentrations of the solutions, the first important result to consider is that no significant difference in concentrations of Cu and Co in the percolating solutions (after log₁₀ transformation) was found between the different sampling dates. Regarding differences between the A and B horizons and effects of rock, interactions were significant and conclusions depend on the element considered. Compared with the control soil, Cu concentrations in lysimeter solutions were higher for soils mixed with every rock except RSC, SDB presenting the largest concentrations. Differences between A and B were also found for the treatments with the smallest inputs of Cu (Control, RSC and DStrat). For Co, significant differences were found for SDB, RSF and RSCmin compared with other treatments, and solutions from B presented a mean concentration of Co 0.1 mg/L lower than A.

Regarding differences of cumulated leaching of elements (in mg/kg of soil), significant differences were found for Cu between A and B at the end of the experiment for the control, RSC and DStrat (Figures 3a and 3b), and among treatments, SDB, RSCmin and RSF were significantly different from the control, SDB being greatly higher than all the other rocks. For Co, lixiviation from B was significantly lower than from A, on the one side, and significantly higher for all treatments compared with the control (Figures 3c and 3d). The decreasing order of release of metals from rock can be estimated as follows:

SDB >> RSF ≥ RSCmin > DStrat ≥ RSC for Cu and

SDB ≥ RSF ≥ RSCmin ≥ RSC ≥ DStrat for Co.

8.3.4. Rocks' effect on soil physicochemical properties

Miombo soil (considered as control) and soil mixed with the DStrat or RSC rocks present the lower Cu–Co concentrations in lysimetric solutions, for Cu and Co, respectively. Moderate concentrations were found in the soil mixed with the RSCmin for both metals. At the end of the experiment, the mixing of soils and rocks has generally changed the soil composition in certain elements and properties. Table 8-3 shows the individual mean values of the variables affected by the presence of rocky materials. It was found that the addition of the DStrat rock significantly increased ($p < 0.01$) pH_{KCl} by 2 to 3 units of pH according to the horizon. The effect of SDB, in both horizons, RSF and RSCmin rocks, in B, were also significant compared with the control soil (Table 8-3). It was also revealed that the DStrat rock significantly increased the available concentration of Ca (121 and 55.4 mg/100 g in A and B, respectively) and Mg (7.3 and 29.1 mg/100 g, respectively) compared with the other rocks and the control soil (Table 8-3). Indeed, DStrat rock is mainly

Mobilité et biodisponibilité du Cu et Co dans les écosystèmes métallifères

composed of dolomites whose weathering drives Ca and Mg mobility. These results are consistent with the analytical and mineralogical characterization of the rocks presented in table 8-2.

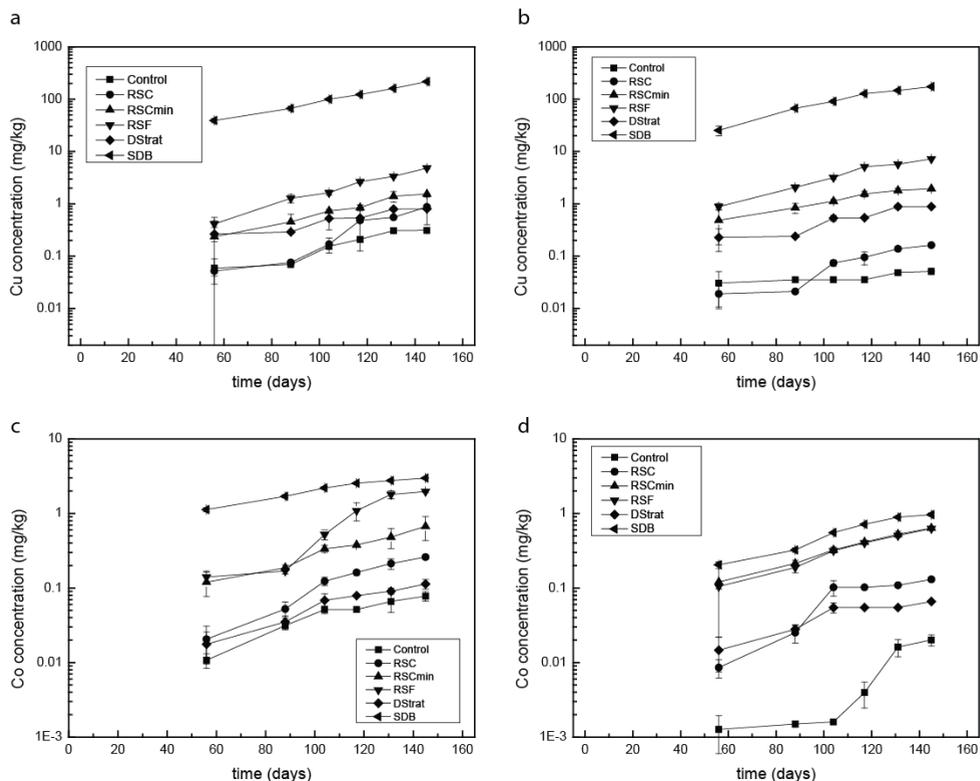


Figure 8-3 : Concentration (mg/kg soil) of Cu in the lysimetric solution of (a) A and (b) B horizons and concentration (mg/kg soil) of Co in the lysimetric solution of (c) A and (d) B horizons after mixing soil with mineralized rocks according to time (days). 60 days is the first sampling point.

Regarding Cu and Co, the soils showed an increase of available content proportional to the added amounts of these two elements (Table 8-3), with the exception of Co in SDB. The A and B horizons indeed showed an increase of Cu_{AA} (CH_3COONH_4 -EDTA) content following the order (inputs in mg/kg in brackets):

$T(0) = RSC(28) < Dstrat(843) \leq RSC_{min}(1328) < RSF(5609) < SDB(8342)$ while for Co the order is

$T(0) = Dstrat(27) = SDB(311) \leq RSC(56) < RSC_{min}(100) = RSF(227)$.

The $CaCl_2$ contents reflect the effects of the total quantities of elements and of solubility of minerals which depends e.g. on pH. For Cu and Co, RSC and DStrat were both found to be similar to unamended control soil despite large differences of

applied Cu and Co. SDB, RSC_{min} and RSF treatments produced a large increase of soluble Cu compared with the control, while the effect on soluble Co was mainly due to RSC_{min} and RSF.

8.3.5. Sorption of Cu and Co by A and B soils horizons from Miombo woodlands

Copper and Co sorptions were tested in A and B soil horizons from the same normal soil under Miombo as in the previous experiment. The ratio between the concentration of the compound remaining in solution (C) and adsorbed on the solid (Q) decreased when the solute concentration increased, providing concave curves (Figure 8-4). As proposed by Limousin et al. (2007), it suggests a progressive saturation of the solid. The amounts of Cu sorbed by the A horizon were 10 times higher than those sorbed by the B horizon of the same soil (Figures 4a and 4b). At the same time, the sorption capacity of Co was seven times higher in the A horizon than in the B (Figures 4c and 4d). The sorption of Cu is better represented by the Freundlich than by the Langmuir isotherms according to the minimization of the residual sums of squares, whereas sorption of Co is better represented by the Langmuir isotherm. Cu is more sorbed in both horizons than Co; the amounts of sorbed Cu in soils of the two horizons were 10 times higher than those of Co for the same horizons. This result means that Co should be more mobile and susceptible to migration in the soil profiles than Cu, or would also be potentially more available for soil organisms than Cu. This also indicates that the mobility of elements is bigger once they leave the A horizon.

8.3.6. Influence of pH and OM on soluble Cu in soil contaminated by $CuSO_4$ and $CuCO_3$

In this study, the addition of lime and compost significantly decreased the soluble Cu fraction of the soil previously contaminated by $CuCO_3$ and $CuSO_4$ (Figure 8-5; Table 8-4). Compared with the control soil, the addition of $CuSO_4$ -acidified soil simultaneously increased the soluble Cu fraction. On the other hand, the addition of $CuCO_3$ decreased soil acidity and increased soluble Cu. Soluble Cu concentration in soil that received Cu as sulfate has thus substantially increased compared with those that received the $CuCO_3$. Lime and compost additions were always accompanied by a decrease of acidity in the amended soils (Table 8-4). The addition of lime or compost strongly decreased the soluble fraction of Cu in contaminated soils as well. In the $CuCO_3$ -contaminated soil, a large decrease in concentrations of soluble Cu was observed, reaching values close to those of uncontaminated control soil (Cu = 0.56 mg/kg) in soil having received the highest dose of compost (Cu = 2.68 mg/kg) and especially the higher dose of lime (Cu = 0.99 mg/kg).

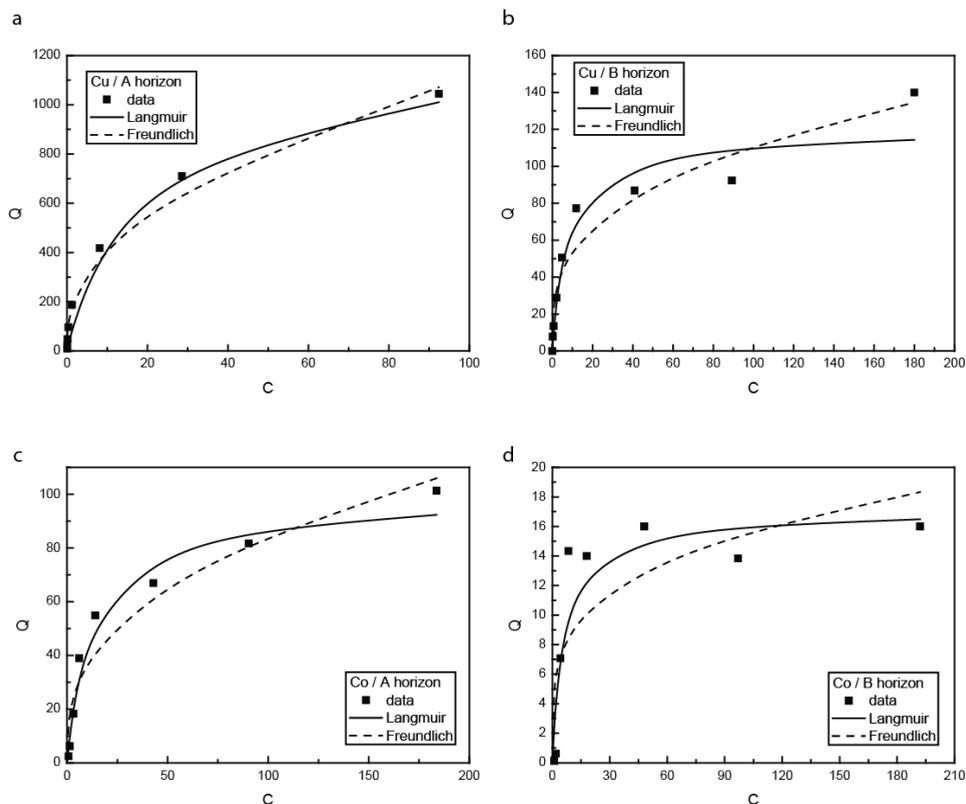


Figure 8-4 : Langmuir and Freundlich isotherms of Cu and Co in the A and B horizons of normal soil from Miombo woodland.

According to Lange et al. (2016), Cu mobility is mainly influenced by OM in soils. Indeed, increasing organic compost did enhance a decrease of Cu solubility. Cu is known to have a strong affinity for OM due to the strong capacity to form chelate complexes with Cu (Ponthieu et al., 2016). However, in this experiment, the addition of compost was also accompanied by an increase of soil $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ compared with the contaminated unamended soil (Figure 8-5). Soils that received Cu either in sulfate or carbonate forms showed a unique linear relationship between soluble Cu and pH, with a significant negative correlation; $r = -0.988$ ($p < 0.001$). The pH seems here to be the major factor in solubility and the apparent effect of OM is due to the effect on reducing acidity.

Tableau 8-4 : Influence of lime and compost on the soluble fraction of Cu in contaminated soil (mg/kg).

	Contro l	CuCO ₃					CuSO ₄				
	T	TC0	TCC1	TCC2	TCM1	TCM2	TS0	TSC1	TSC2	TSM1	TSM2
pH	4.82	5.06	5.13	5.95	5.21	5.75	4.53	4.56	4.96	4.60	5.06
Cu _{CuCl}	0.56	85.6	35.7	0.99	28.1	2.68	867	749	315	836	95
² Cu _{total}	118	3412	2674	3649	3177	3280	2613	2639	2600	2361	2338

T: control; TC0 and TS0: control soil contaminated with CuCO₃ and CuSO₄; TCC1 and TSC1: treatment dose 1 of lime; TCC2 and TSC2: treatment dose 2 of lime; TCM1 and TSM1: treatment dose 1 of compost; TCM2 and TSM2: treatment dose 2 of compost.

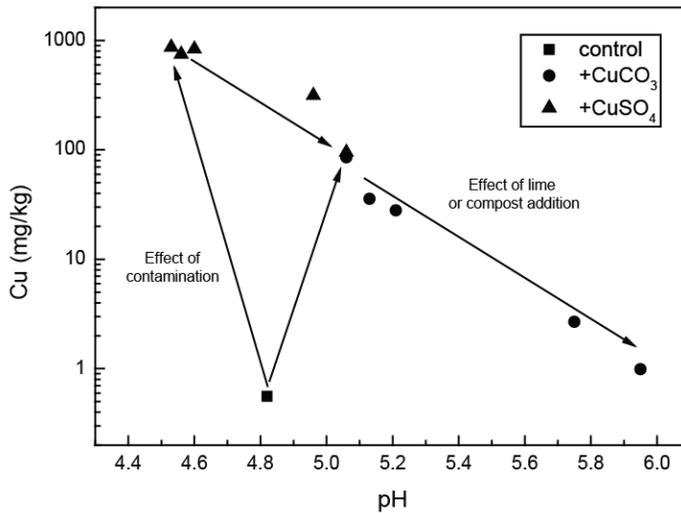


Figure 8-5 : Extractable Cu concentrations in the soil after the incubation experiment. The reference soil (T = Ref) was contaminated with CuCO₃ or CuSO₄ and received lime or compost amendments at two levels each.

8.4. Discussion

8.4.1. Mineralogy controls the supply of elements

The results of this study give evidence that the nature of the rocks used in the experiment had a significant impact on the quantity of Cu and Co in the percolating solution and in the soil at the end the experiment. This behaviour is explained by a

chemical and mineralogical composition that reflects sensitivity to physical and chemical weathering. The mineralogical aspect is essential to take into account in assessing the potential mobility of TEs (García-Lorenzo et al., 2014).

In our results, the SDB rocks showed the highest amounts of leached Cu and Co as well as the highest quantities of CaCl_2 - or $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -EDTA-extractable Cu in soils. Relationships between the mobility of Cu and Co from solid phases to soil solution and chemical extractions were shown among others by Collins and Kinsela (2011), Mpundu Mubemba et al. (2014) and Pourret et al. (2015). Rock weathering involves physical and chemical breakdown of minerals, the release of some of their constituent elements in soluble forms and the formation of secondary minerals through chemical reactions between weathering products (Alloway, 1995).

Siliceous rocks (RSF, RSCmin and RSC) are more resistant to weathering than those derived from dolomitic shales (SDB) or laminated dolomites (DStrat). The SDB has, besides its mineralogy, the highest concentration in Cu (Table 2) as sulfides (bornite, carrollite), that allow it to release the largest amounts of Cu during its weathering. It was also found in this study that release of elements by siliceous rocks in soil solution was generally limited because of the low solubility of minerals formed under the present weathering conditions. Finally, weakly mineralized RSC (with cuprite) showed levels of concentrations of soil-soluble metals or in lysimetric solution close to that of the control unamended soil.

The mineralogy and chemical composition, as well as their total concentrations, explain the observed differences in behaviour between the rocks used in the experiments. Trace metal mobility is generally low in the weathering process (Daldoul et al., 2015; Sverdrup, 1990). This situation may be explained by the controlled conditions of the experiment in favour of higher reactions between rocks, soil water and soil compounds. The presence of Cu and Co as stable compounds such as malachite and heterogenite as suggested by Decrée et al. (2015), De Putter et al. (2010) and Pourret et al. (2016) could also explain this low Cu and Co mobility (Figure 8-6).

8.4.2. pH controls the solubility

The solubility of elements in soils is influenced by many factors, including pH (e.g. Cappuyns and Swennen, 2008; Hooda, 2010), redox state, macronutrient content, available water content and temperature (Alloway, 1995). In a simple system, without inorganic or organic ligands, soluble forms of metals will depend more on pH (Adriano et al., 2004) and the redox status of the soil. Indeed, the degree of metal mobilization towards soil solution is favoured by acidity (Kabata-Pendias, 2010). pH variation induces electrical charges around certain soil components. Thus, the increase in pH enhances the density of negative charges on the surfaces and the negative electrical potential on the main sorption sites; this will enhance the precipitation of iron and manganese oxyhydroxides and Al oxides (Table 8-2). Overall, the dissolution dynamics of metal-bearing particles deposited into soils is

highly dependent on their mineralogical composition and soil pH (e.g. Pourret et al., 2016). Copper and Co are dominantly present as relatively stable compounds, such as malachite and heterogenite (Table 8-2). The stability field for malachite is highlighted in Figure 8-6, which shows that malachite is stable in oxidizing conditions and neutral to alkaline pH (conditions occurring in the sampling sites). A pH decrease will enhance Cu mobility (i.e. as Cu^{2+}).

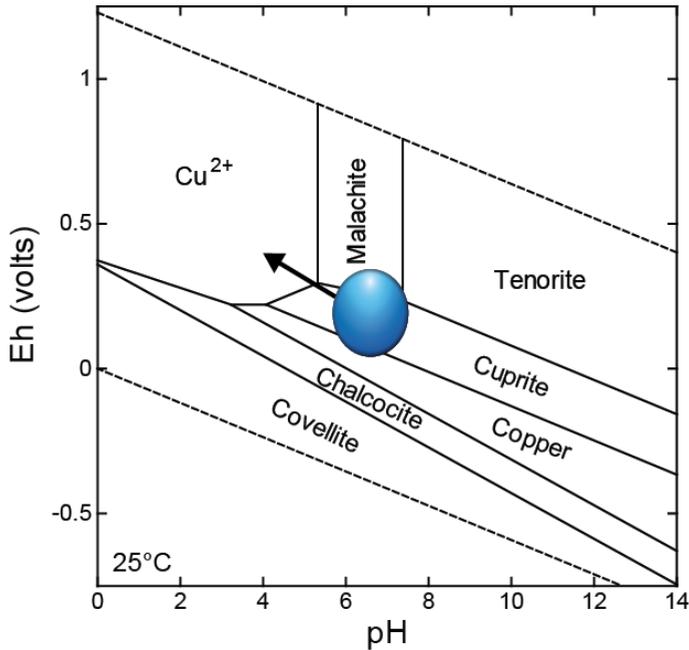


Figure 8-6 : Eh–pH stability diagram of Cu minerals and dissolved species at 25 °C (modified from Pourret et al., 2016). The blue circle highlights the conditions of the sampled sites and the black arrow the weathering trend.

The importance of pH in this study is highlighted by the strong correlation between the free cations in solution and the pH of the same solution (Table 3; Figures 5 and 6) as previously observed by Kabata-Pendias (2010). The distribution of Cu and Co in soil solution is determined by the pH (Adriano, 2001) and OM (Impellitteri et al., 2001). The low concentrations of Cu and Co in lysimetric solutions in soil mixed with DStrat rock and the relationship between soluble Cu in soil contaminated by CuCO_3 and CuSO_4 and pH show how the latter is effective in regulating the availability or the mobility of metals in the soil (Table 8-3, Figures 8-3 and 8-5).

The increase in pH and exchangeable Ca and Mg in the experiments significantly reduced soluble Cu and Co in the soil. Consequently, their mobility and toxicity

decreased at the same time. The presence of dolomite in the DStrat rock has contributed significantly to the precipitation and sorption of Cu and Co in soils that received this rock (Tables 8-2 and 8-3). This explains why in some agrosystem treatments, Ca and Mg are added to soil as lime or dolomite to improve fertility and to reduce the acidity and element mobility (Fageria and Baligar, 2008). Indeed, the presence of carbonate ions in soils increases their buffering capacity against pH decrease (Du Laing et al., 2009).

Copper addition as sulfate and carbonate forms has affected the soil properties differently. The application of CuSO_4 tends to increase the soil acidity; however, the addition of CuCO_3 decreases it (Shutchka et al., 2010). The differences of soil reactions generated by the dissolution of CuSO_4 or CuCO_3 in soil water can be explained by the differences of behaviour of anions in water linked to the strength of sulfuric and carbonic acids.

The experiment conducted in the laboratory on the sorption of Cu and Co in the A and B horizons of Miombo soil showed clearly the effectiveness of organic and mineral horizons to retain these two metals (Figure 8-4). Moreover, liming action has demonstrated the effectiveness of the amendment in mitigating the mobility and bioavailability of Cu and Co. The increase in pH by liming would increase the negative charges of soil constituents (Sparks, 2013). The lime and the OM are effective remedies to mitigate the migration of the metallic elements in contaminated and acidic soils.

8.4.3. Organic matter controls the mobility of metals

The importance of OM on the behaviour and fate of trace metals in soils has been demonstrated by several authors (Liénard et al., 2014; Liénard and Colinet, 2016; Mohamed et al., 2010; Ponthieu et al., 2016). The application of OM contributes to changes in soil pH (Karaca, 2004) and to increasing the soil retention of metallic elements (Mohamed et al., 2010). In our experiment with lysimeters, OM (A horizon compared with B horizon of Miombo) did not seem to contribute effectively to retention of Cu and Co in soil mixed with mineralized rocks. The result indeed shows equal or higher rates of lixiviation for the A than for the B horizon. On the other hand, the sorption experiment shows higher retention potential for the A horizon. If we consider the properties of the soils from lysimeters at the end of the experiment, it can be seen that the A horizon has been subjected to a much more pronounced acidification than the B horizon. This change of soil pH probably explains why lixiviation was higher under the A horizon than under the B horizon. The soil acidification could indeed reduce the Cu and Co sorption capacity and therefore contribute to the transport of Cu and Co in deeper horizon. However, the particulate OM has probably gone through a partial microbial degradation leading to the release of dissolved OM involved in the transport of Cu and Co in deeper horizon. The acidification could be linked to a higher mineralization of OM but this is not validated by measurement of OM content before and after the experiment.

Still, the action of OM goes far beyond soil; it also affects the weathering of mineralized rocks (Drever and Stillings, 1997). Some organic acids such as oxalic acid, for example, appear to speed up the dissolution of feldspar (a silicate mineral) by complexing Al ions on the surface, while the humic acids do not seem to affect its dissolution rate (Drever and Stillings, 1997). According to these authors, in a system where the balance soil–solution is far from being achieved, the effect of organic acids on weathering rate does not allow an understanding of these processes of dissolution.

However, in the laboratory experiment on the sorption of Cu and Co by the horizons, it was found that a marked difference of the Cu and Co sorption takes place between the OM-rich and OM-poor horizons (Figure 4). In both horizons, Cu is better adsorbed by soils than Co. Copper affinity for OM (Adriano, 2001; Lange et al., 2014; Ponthieu et al., 2016) is far higher than that of Co. These statements explain the low retention of Co on the organic soil horizon studied compared with Cu (Pourret et al., 2015).

In the soils contaminated with CuSO_4 and CuCO_3 and then amended with compost, it was observed that the increase in pH in soils could be explained by the complexation of aluminium ions (originating from the weathering of aluminosilicates) by OM that would therefore neutralize the acidity of the Al by lowering its activity in solution (Drever and Stillings, 1997). Besides, the decrease of soluble Cu observed in this soil might partly be explained by the high retention capacity of added compost. By combining with OM, metal cations are immobilized in the soil; increasing the humic fraction and the aromaticity of OM promote the complexation of metal ions (Mueller et al., 2012).

Batch sorption experiments give only partial insights of processes occurring during the lysimeter study. They show that retention potential differ according to soil properties and that it is linked to content of organic matter and cationic exchange capacity but also to the cation considered. Incubation reactions compare the influence of the anion associated to Cu and results show that pH resulting from dissolution of salts is the key factor to control mobility of the studied metal. During the long term experiments, soil properties vary in time and space and actual processes should differ from potential. Small-scale organisation of soil constituents and porosity affect both exchange and solubilisation reactions occurring such as the variations of conditions of temperature and water content do. Our experiments showed that the influence of soil horizon on Cu and Co retention was mainly marked for small rates of dissolution, while for rocks such as SBD the quantities of studied metals brought to soil solution were probably exceeding the retention capacity of soil for both types of horizon.

8.4.4. CaCl_2 -extractable Cu and Co is a good assessment of mobility

The assessment of the soluble concentration of Cu and Co showed a linear relationship with the pH of the solution and with the available fraction of these two

metals (Figure 8-4; Table 8-4). A negative relationship was obtained with the soluble extractable concentrations with 0.01 mol/L CaCl_2 . The pH increase is inversely proportional to that of the soluble fraction and thus to mobility and bioavailability of metals in the soil solution. This reagent has been appreciated by many authors for its effectiveness in estimating the soluble fraction and the available metallic elements in soils, and also allows prediction of the soluble elements and assimilation by plants (Collins and Kinsela, 2011; Feng et al., 2005). Indeed, neutral salts are considered (e.g. CaCl_2) as adequate extractives in the assessment of impacts of contaminant on plants and the soil biological activities (Kabata-Pendias, 2004).

In addition, speciation modelling (Muyumba et al., in press; Ponthieu et al., 2016; Pourret et al., 2015) has also shown encouraging results in the assessment of the mobility of TEs in soils. These approaches, in addition to those obtained in this study; provide interesting tools in assessing the risks of contamination of TEs in the environment.

8.5. Conclusion

This study aimed to progress in the understanding of the processes affecting the mobility of Cu and Co in the natural ecosystems of copper hills and sites contaminated by mining activities in Katanga. Experiments were conducted to assess the potential contribution of Cu and Co rich rocks to the soil content and to evaluate the mobility of Cu and Co released into the soil solution according to the properties of soils.

The lysimeter study allowed measurement of the lixiviation of Cu and Co under semi-controlled conditions; two additional studies under laboratory conditions gave insight into the effect of soil reaction and OM content on metal solubility and sorption on solid phases.

The studied rocks showed differences in mineralogical and total (Cu, Co, Fe and Al) composition. The Cu-bearing minerals were sulfides (SDB), oxides (RSC, RSF, DStrat) and carbonates (RSF, DStrat), which are known to present different solubility. Moreover, the siliceous rocks (RSF, RSC_{\min} and RSC) are more resistant to weathering than those derived from dolomitic shales (SDB) or laminated dolomites (DStrat). Beside the solubility of minerals, the total content in element is a crucial factor of soil and soil solution contamination. It was found from sorption and incubation experiments that pH and OM content were also important factors regarding mobility of Cu in soils. Hence, it can be stated that mineralogical composition, trace metal concentration and soil properties all explained the content of Cu and Co in the lysimeter solutions.

The impact of contamination from mine tailings or mineralized rock rich in Cu–Co minerals should be considered as a real danger of transfer from metallic solid particles to soils and soil solutions, which may affect biological organisms in the soil or quality of surface and ground-water. Not only total content but also the

mineralogical nature of the solid particles and their reactivity should be an important factor to consider in the implementation of remediation initiatives or for the conservation of metallophytes. Taking into account the soil conditions, such as soil reaction, total and specific forms of the element concerned, soil OM content should help to understand and predict the fate of TEs in contaminated ecosystems. The counteranion associated to Cu in the incubation experiment affected the soil pH and hence soluble concentrations of Cu. The addition of organic matter and lime significantly modified soil pH and reduced the mobility of Cu and Co in the soil. The control of soil reaction and organic content seem to be the most efficient ways to manage Cu and Co behaviour in soil–plant systems, whatever the objective of land use/management.

8.6. References

Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer New York.

Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121–142.

Alloway, B.J., 1995. Heavy Metals in Soils, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, London.

Banza, C.L.N., Nawrot, T.S., Haufroid, V., Decrée, S., De Putter, T., Smolders, E., Kabyla, B.I., Luboya, O.N., Ilunga, A.N., Mutombo, A.M., Nemery, B., 2009. High human exposure to cobalt and other metals in Katanga, a mining area of the Democratic Republic of Congo. *Environ Res* 109, 745–752.

Cailteux, J.L.H., Kampunzu, A.B., Lerouge, C., Kaputo, A.K., Milesi, J.P., 2005. Genesis of sediment-hosted stratiform copper–cobalt deposits, central African Copperbelt. *J. Afr. Earth. Sci.* 42, 134–158.

Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: A comparison. *Water, Air, and Soil Pollution* 191, 95–111.

Collins, R.N., Kinsela, A.S., 2010. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere* 79, 763–771.

Collins, R.N., Kinsela, A.S., 2011. Pedogenic factors and measurements of the plant uptake of cobalt. *Plant Soil* 339, 499–512.

Daldoul, G., Souissi, R., Souissi, F., Jemmali, N., Chakroun, H.K., 2015. Assessment and mobility of heavy metals in carbonated soils contaminated by old mine tailings in North Tunisia. *J. Afr. Earth. Sci.* 110, 150–159.

Decrée, S., Deloule, E., Ruffet, G., Dewaele, S., Mees, F., Marignac, C., Yans, J., de Putter, T., 2010. Geodynamic and climate controls in the formation of Mio-Pliocene world-class oxidized cobalt and manganese ores in the Katanga province, DR Congo. *Miner. Deposita*, 45, 621–629.

Decrée, S., Pourret, O., Baele, J.-M., 2015. Rare earth element fractionation in heterogenite (CoOOH): implication for cobalt oxidized ore in the Katanga Copperbelt (Democratic Republic of Congo). *J. Geochem. Explor.* 159, 290–301.

De Putter, T., Mees, F., Decrée, S., Dewaele, S., 2010. Malachite, an indicator of major Pliocene Cu remobilization in a karstic environment (Katanga, Democratic Republic of Congo). *Ore Geol. Rev.* 38, 90–100.

Drever, J.I., Stillings, L.L., 1997. Aquatic Colloid and Surface Chemistry. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloid Surface A* 120, 167–181.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ.* 407, 3972–3985.

Duvigneaud, P., 1958. La végétation du Katanga et de ses sols métallifères. *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.* 90, 127–286.

Fageria, N.K., Baligar, V.C., 2008. Ameliorating Soil Acidity of Tropical Oxisols by Liming For Sustainable Crop Production. *Adv. Agron.* 99, 345–399.

Faucon, M.P., Colinet, G., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., Verbruggen, N., Meerts, P., 2009. Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhapon perennis* and *C. tenuis* (Scrophulariaceae) in SC Africa. *Plant Soil* 317, 201–212.

Faucon, M.P., Parmentier, I., Colinet, G., Mahy, G., Luhembwe, M.N., Meerts, P., 2011. May Rare Metallophytes Benefit from Disturbed Soils Following Mining Activity? The Case of the *Crepidiorhapon tenuis* in Katanga (D. R. Congo). *Restor. Ecol.* 19, 333–343.

Faucon, M.P., Chipeng, F., Verbruggen, N., Mahy, G., Colinet, G., Shutcha, M., Pourret, O., Meerts, P., 2012. Copper tolerance and accumulation in two cuprophytes of South Central Africa: *Crepidiorhapon perennis* and *C. tenuis* (Linderniaceae). *Environ. Exp. Bot.* 84, 11–16.

Faucon, M.-P., Le Stradic, S., Boisson, S., Ilunga wa Ilunga, E., Séleck, M., Lange, B., Guillaume, D., Shutcha, M.N., Pourret, O., Meerts, P., Mahy, G., 2016. Implication of plant–soil relationships for conservation and restoration of copper–cobalt ecosystems. *Plant Soil* 403, 153–165.

Fay, I., Barton, M.D., 2012. Alteration and ore distribution in the Proterozoic Mines Series, Tenke-Fungurume Cu–Co district, Democratic Republic of Congo. *Miner. Deposita* 47, 501–519.

Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S., Wen, B., 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Pollut.* 13, 231–240.

- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Molina-Ruiz, J., Martínez-Sánchez, M.J., 2014. Mobility indices for the assessment of metal contamination in soils affected by old mining activities. *J. Geochem. Explor. Part B*, 117–129.
- Hooda, P.S., 2010. *Trace Elements in Soils*. Wiley, London.
- ICDD, 2003. JCPDS PDF-2 database. ICDD, Newton Square, PA, U.S.A.
- Ilunga wa Ilunga, E., Séleck, M., Colinet, G., Faucon, M.-P., Meerts, P., Mahy, G., 2013. Small-scale diversity of plant communities and distribution of species niches on a copper rock outcrop in Upper Katanga, D.R. Congo. *Plant Ecol. Evol.* 146, 173–182.
- Impellitteri, C.A., Allen, H.E., Yin, Y., You, S.-J., Saxe, J.K., 2001. Soil Properties Controlling Metal Partitioning, in: Selim, H.M., Sparks, D.L. (Eds.), *Heavy Metals Release in Soils*, pp. 149–165.
- IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
- Kabata-Pendias, A., 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122, 143–149.
- Kabata-Pendias, A., 2010. *Trace Elements in Soils and Plants – Fourth Edition*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Kampunzu, A.B., Cailteux, J.L.H., Moine, B., Loris, H.N.B.T., 2005. Geochemical characterisation, provenance, source and depositional environment of ‘Roches Argilo-Talqueuses’ (RAT) and Mines Subgroups sedimentary rocks in the Neoproterozoic Katangan Belt (Congo): Lithostratigraphic implications. *J. Afr. Earth Sc.* 42, 119–133.
- Kampunzu, A.B., Cailteux, J.L.H., Kamona, A.F., Intiomale, M.M., Melcher, F., 2009. Sediment-hosted Zn–Pb–Cu deposits in the Central African Copperbelt. *Ore Geol. Rev.* 35, 263–297.
- Karaca, A., 2004. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma* 122, 297–303.
- Katemo Manda, B., Colinet, G., André, L., Chocha Manda, A., Marquet, J.-P., Micha, J.-C., 2010. Evaluation de la contamination de la chaîne trophique par les éléments traces (Cu, Co, Zn, Pb, Cd, U, V et As) dans le bassin de la Lufira supérieure (Katanga, RD Congo). *Tropicultura* 28, 246–252.
- Lange, B., Faucon, M.P., Meerts, P., Shutcha, M., Mahy, G., Pourret, O., 2014. Prediction of the edaphic factors influence upon the copper and cobalt accumulation in two metallophytes using copper and cobalt speciation in soils. *Plant Soil* 379, 275–287.
- Lange, B., Pourret, O., Meerts, P., Jitaru, P., Cancès, B., Grison, C., Faucon, M.-P., 2016. Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as

influenced by experimental manipulation of soil chemical factors. *Chemosphere* 146, 75–84.

Lange, B., van der Ent, A., Baker, A.J.M., Echevarria, G., Mahy, G., Malaisse, F., Meerts, P., Pourret, O., Verbruggen, N. and Faucon, M.-P., 2017. Copper and cobalt accumulation in plants: a critical assessment of the current state of knowledge. *New Phytologist*, 213, 537-551.

Liénard, A., Brostaux, Y., Colinet, G., 2014. Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J. Geochem. Explor.* 147, 107–116.

Liénard, A., Colinet, G., 2016. Assessment of vertical contamination of Cd, Pb and Zn in soils around a former ore smelter in Wallonia, Belgium. *Environ. Earth Sci.* 75.

Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249–275.

Lottermoser, B., 2010. *Mine Wastes, 2nd Edition. Characterization, Treatment and Environmental Impacts.* Springer, Berlin Heidelberg.

Mambwe, P., Milan, L., Batumike, J., Lavoie, S., Jébrak, M., Kipata, L., Chabu, M., Mulongo, S., Lubala, T., Delvaux, D. and Muchez, P., 2017. Lithology, petrography and Cu occurrence of the Neoproterozoic glacial Mwale Formation at the Shanika syncline (Tenke Fungurume, Congo Copperbelt; Democratic Republic of Congo). *J. Afr. Earth Sc.*, 129, 898-909.

Mpundu Mubemba, M., Useni Sikuzani, Y., Nyembo Kimuni, L., Colinet, G., 2014. Effects of carbonate and organic amendments on two vegetable crops in contaminated soil in Lubumbashi (DR Congo). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18, 367–375.

Mohamed, I., Ahamadou, B., Li, M., Gong, C., Cai, P., Liang, W., Huang, Q., 2010. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials. *J. Soils Sediments* 10, 973–982.

Mueller, K.K., Lofts, S., Fortin, C., Campbell, P.G.C., 2012. Trace metal speciation predictions in natural aquatic systems: Incorporation of dissolved organic matter (DOM) spectroscopic quality. *Environ. Chem.* 9, 356–368.

Muyumba, D., Liénard, A., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., Colinet, G., 2015. Caractérisation des systèmes sols–plantes dans les collines de l’arc cuprifère du Katanga (Synthèse bibliographique). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 19, 197–207.

Muyumba, D., Pourret O., Liénard, A., Faucon M.-P., Mahy, G., Colinet, G., In press. Evaluation expérimentale de la phytodisponibilité du cuivre et du cobalt dans

les sols des écosystèmes métallifères de l'arc cuprifère du Katanga. In Bogaert, J., Colinet, G. & Mahy, G. Eds. *Paysages du Katanga*. Presses Agronomiques de Gembloux, Belgium. In press.

Mwanamoki, P.M., Devarajan, N., Thevenon, F., Birane, N., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Mpiana, P.T., Prabakar, K., Mubedi, J.I., Kabele, C.G., Wildi, W., Poté, J., 2014. Trace metals and persistent organic pollutants in sediments from river–reservoir systems in Democratic Republic of Congo (DRC): Spatial distribution and potential ecotoxicological effects. *Chemosphere* 111, 485–492.

Narendrula, R., Nkongolo, K.K., Beckett, P., 2012. Comparative soil metal analyses in Sudbury (Ontario, Canada) and Lubumbashi (Katanga, DR-Congo). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88, 187–192.

Ngongo Luhembwe, M., 2014. Soil Resources in the Congo Basin: their Properties and Constraints for Food Production. In Rammeloo, J., Van De Vijver, B. & Goyens, P. (Eds) *Nutrition and Food Production in the Congo Basin*, Académie Royale des Sciences D'Outre-Mer, 35–54.

Ponthieu, M., Pourret, O., Marin, B., Schneider, A.R., Morvan, X., Conreux, A., Cancès, B., 2016. Evaluation of the impact of organic matter composition on metal speciation in calcareous soil solution: Comparison of Model VI and NICA-Donnan. *J. Geochem. Explor.* 165, 1–7.

Pourret, O., Lange, B., Houben, D., Colinet, G., Shutcha, M., Faucon, M.P., 2015. Modeling of cobalt and copper speciation in metalliferous soils from Katanga (Democratic Republic of Congo). *J. Geochem. Explor.* 149, 87–96.

Pourret, O., Lange, B., Bonhoure, J., Colinet, G., Decrée, S., Mahy, G., Séleck, M., Shutcha, M., Faucon, M.-P., 2016. Assessment of soil metal distribution and environmental impact of mining in Katanga (Democratic Republic of Congo). *Appl. Geochem.* 64, 43–55.

Saad, L., Parmentier, I., Colinet, G., Malaisse, F., Faucon, M.P., Meerts, P., Mahy, G., 2012. Investigating the Vegetation–Soil Relationships on the Copper–Cobalt Rock Outcrops of Katanga (D. R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restor. Ecol.* 20, 405–415.

Schuh, W., Leveille, R., Fay, I., North, R., 2012. Geology of the Tenke-Fungurume sediment-hosted strata-bound copper–cobalt district, Katanga, Democratic Republic of Congo. *Geology and genesis of major copper deposits and districts of the world. A tribute to Richard H. Sillitoe. Vol. Special Publication*, 16, 269–301.

Séleck, M., Bizoux, J.P., Colinet, G., Faucon, M.P., Guillaume, A., Meerts, P., Piqueray, J., Mahy, G., 2013. Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper–cobalt gradients: Implications for conservation and restoration. *Plant Soil* 373, 455–469.

Shutchka, M.N., Mubemba, M.M., Faucon, M.P., Luhembwe, M.N., Visser, M., Colinet, G., Meerts, P., 2010. Phytostabilisation of copper-contaminated soil in Katanga: An experiment with three native grasses and two amendments. *Int. J. Phytorem.* 12, 616–632.

Sparks, D.L., 2013. *Environmental Soil Chemistry (Third Edition)*. Academic Press.

Sverdrup, H.U., 1990. *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Krieger Publishing Company.

USGS, 2017. *Mineral commodity summaries 2016*, U.S. Geological Survey, 202 p., [https:// doi.org/10.3133/7018019](https://doi.org/10.3133/7018019)

Quatrième partie : Discussions finales

9

Discussions finales

9. Discussions finales

9.1. *Positionnement des recherches*

Au Katanga, comme dans de nombreuses régions à ressources minières, l'exploitation de celles-ci conduit à la perturbation et souvent la destruction des écosystèmes naturels par l'enlèvement du sol et de la végétation (Cooke & Johnson, 2002; Whiting et al., 2004). Même si ces perturbations peuvent dans certaines situations engendrer l'établissement de nouveaux écosystèmes spécifiques (comme les sites secondaires ou tertiaires selon Leteinturier (2002), qui accroissent la biodiversité locale (Faucon et al., 2011), ces actions ne sont en général pas voulues par l'Homme mais sont le résultat de ses activités et elles ne sauraient prétendre à remplacer les écosystèmes développés sur des sites naturellement contaminés sans davantage d'études sur le fonctionnement de ces différents écosystèmes. Les communautés végétales des sites cuprifères du Katanga ne font pas exception et, selon Faucon et al. (2018), sont peu, voire pas, résilientes aux perturbations anthropiques fortes liées à l'exploitation minière qu'elle soit industrielle ou artisanale.

La conservation de la biodiversité nécessite que des mesures soient prises pendant et après les activités d'exploitation minière des sites métallifères, visant à la restauration des habitats. Dans la concession de Tenke-Fungurume, le concept a été intégré au plan de gestion environnementale de l'entreprise et des travaux de recherche fondamentale et appliquée ont pu être menés depuis plus de quinze ans (Faucon et al., 2018).

D'autres enjeux que la perte de biodiversité (Faucon et al., 2011) sont couramment évoqués pour justifier l'amélioration des connaissances sur le fonctionnement des écosystèmes métallifères comme l'identification de plantes candidates à la phytoremédiation d'espaces dégradés par les activités industrielles ou pour le développement de solutions technologiques innovantes de récupération des métaux dans les sols et remblais contaminés (*phytomining* ; Sheoran et al., 2010) ou en chimie verte pour la catalyse de molécules de haut intérêt économique (Faucon et al., 2018).

Le besoin de connaissances sur le fonctionnement des écosystèmes et notamment des relations entre les espèces des différentes communautés végétales et les sols qui les portent est fondamental dans une optique de restauration des écosystèmes (Palmer et al., 1997, Leteinturier et al., 1999, Faucon et al., 2011, 2018). De nombreuses études sur les écosystèmes métallifères du Katanga ont été réalisées depuis la fin des années 50. Ces études ont porté sur plusieurs aspects à savoir :

1. la composition floristique en termes d'inventaire des espèces des sites métallifères et en rapport avec leurs conditions écologiques (Duvigneaud & Denayer De-Smet, 1963; Malaisse et al., 1979, 1999) ;

2. la potentialité de la flore pour la phytoremédiation des sites contaminés par le Cu, le Co et les éléments qui leurs sont associés (Leteinturier, 2002; Shutcha, 2010, Shutcha et al., 2010, Boisson et al., 2018) ;

3. les risques d'extinction spécifiques aux différentes espèces constitutives de la flore du Katanga par les activités minières (Faucon et al., 2010) ;

4. les mécanismes physiologiques permettant aux espèces de tolérer la toxicité du Cu et du Co en excès dans les sols (Chipeng et al., 2009, Chipeng, 2010, Ilunga kabeya et al., 2018) ;

5. La définition des niches édaphiques des taxons caractéristiques des sites cuprifères (Boisson, 2016).

6. la définition des communautés végétales des écosystèmes cuprifères du Katanga par classification numérique et ordination et leur mise en relation avec les propriétés physico-chimiques de sols (Faucon et al., 2011; Ilunga Wa Ilunga et al., 2013, 2015; Saad et al., 2012; Séleck et al., 2013).

Nos recherches se sont inscrites dans ce même schéma de nécessité de mieux comprendre pour mieux agir. La conservation de la flore des sites métallifères du Katanga menacée de disparition par les activités minières actuelles (Whiting et al., 2004) doit passer par une compréhension du fonctionnement des écosystèmes et des relations entre sols et végétation, en particulier des propriétés des sols qui conditionnent ou déterminent le développement des différentes espèces végétales et leurs assemblages à conserver.

Notre approche s'est donc attachée à progresser dans la connaissance du déterminisme spatial des relations sol-végétation dans le système des collines du complexe Tenke-Fungurume principalement. Un modèle d'organisation topographique des communautés végétales en réponse à l'affleurement de roches riches en Cu et la redistribution de particules sur le versant par colluvionnement ayant été proposé par Duvigneaud & Denayer-De smet (1963), l'accent a été mis sur la mobilité potentielle du Cu et du Co dans ces systèmes.

L'originalité de notre recherche par rapport aux travaux précédents ou menés en parallèle repose sur la combinaison d'approches visant à caractériser les processus qui régissent la migration du Cu et du Co dans les systèmes sols-plantes, ainsi que la variabilité des propriétés du sol qui déterminent la distribution spatiale des communautés végétales à différents niveaux d'échelle. En particulier, l'exploration de la dimension verticale de ces propriétés dans les sols des collines n'avait encore que peu été faite (Guillaume, 2008 ; Séleck, 2009).

Nous aborderons dans les discussions les questions telles que présentées au chapitre 4 :

- Quelles sont les propriétés du sol qui déterminent la distribution des unités de végétation dans les collines ?
- Quels sont les processus qui sont actifs dans la mobilité du Cu et du Co dans ces systèmes ?

- Quelle est la variabilité de ces relations entre et au sein des collines ?
- Quelle importance donner à la distribution verticale des propriétés des sols en vue d'une restauration des écosystèmes ?

9.2. Déterminisme édaphique de la distribution des formations végétales ?

Les relations entre sol et végétation ont été abordées à différentes échelles. Nos résultats sont conformes avec les travaux des autres chercheurs et il n'y a jamais eu aucun doute que ce sont bien les teneurs très élevées en Cu et, parfois en Co qui déterminent le façonnement des paysages dans le complexe Tenke-Fungurume (Duvigneaud et Denayer – De smet, 1963 ; Malaisse, 1983 ; Saad et al., 2012 ; Faucon et al., 2018).

9.2.1. Pelouses

L'approche pédopaysagère sur les horizons des 41 profils de cinq collines montre que, à cette échelle, les teneurs en Cu et en Co sont directement en relation avec la présence de pelouses. En clair, les pelouses sont présentes sur les sols les plus riches en ces deux éléments, quel que soit le type de sol. En surface, les niveaux de teneurs totales en Cu dépassent largement les 10.000 mg.kg⁻¹ (soit l'équivalent de 1% de Cu) et 2.000 mg.kg⁻¹ pour le cobalt. Ces niveaux sont équivalents voire supérieurs à ceux rapportés par Duvigneaud et Denayer – De smet (1963), ils sont à mettre en relation avec les teneurs dans les roches minéralisées utilisées dans l'approche lysimétrique (chapitre 8). Pareils niveaux sont atteints pour les roches de type RSC_{min} et dépassés par les roches RSF et SDB mais ceci montre que les sols présentent des teneurs proches de celles du matériau parental.

Même s'il s'agit de teneurs totales et non de teneurs directement disponibles pour la plante, les analyses réalisées dans le cadre de nos recherches montrent que les corrélations sont généralement fortes entre teneurs totales (attaques triacides), teneurs disponibles, ou extractibles par l'acétate d'ammonium + EDTA à pH 4,65, et teneurs solubles, ou extractibles par un sel neutre de CaCl₂ à faible concentration. Quel que soit l'extractif utilisé, les niveaux de teneurs obtenus pour les sols des écosystèmes des collines du cuivre sont largement supérieurs à ceux obtenus pour les sols de forêt claire.

A de tels niveaux de teneurs, l'effet phytotoxique est réel. La phytodisponibilité a été étudiée spécifiquement à partir d'une culture en pots d'*Anisopappus davyi*. Sur les 4 sols issus de pelouses ou de steppes, qui présentaient des teneurs totales en Cu et Co de l'ordre de plusieurs milliers de mg.kg⁻¹, le nombre de plants survivants a été très faible voire nul, là où sur les sols des autres unités il était supérieur à 50%. Les sols des unités sous pelouses sur sols remaniés ou de colluvionnement et le rejet atmosphérique de la cheminée de la Gécamines à Lubumbashi ont présenté la fraction libre la plus importante et peuvent de ce fait être considérés comme les plus potentiellement toxiques. Des concentrations biodisponibles de 1 000 et 50 mg.kg⁻¹ de Cu et de Co respectivement peuvent être définies comme seuil de toxicité pour

Anisopappus davyi. Cette limite correspond bien à celle mentionnée par Bothe (2011) pour le Cu.

Les travaux de Chipeng et al. (2009), Faucon et al. (2011, 2012), Boisson et al. (2016) ou Ilunga Kabeya et al. (2018) sur la tolérance aux métaux de différentes espèces caractéristiques des collines ont permis de proposer des niches édaphiques ou optimum écologiques pour celles-ci ainsi que d'établir des gammes de tolérance à la toxicité induite par de fortes teneurs en Cu et cobalt dans la solution du sol. Les gammes de tolérance rapportées par Faucon et al (2018) sont de 50 à 11 000 mg.kg⁻¹ pour Cu et 4 à 1 500 mg.kg⁻¹ pour Co dans le sol. Ces niveaux sont largement atteints dans les sols sous pelouses et constituent donc des zones à contrainte chimique forte.

L'approche édaphique et l'étude des minitranssects confirment le fort taux de différenciation entre les sols sous pelouses et les sols qui portent d'autres unités de végétation pour les différentes formes de Cu mesurées, totales, disponibles et solubles. Pour ce qui concerne le Co, les niveaux de probabilité sont en général moins marqués, notamment entre les pelouses et les savanes steppiques de pente, ce qui pose question sur l'importance réelle de cet élément dans le caractère contraignant des sols de pelouses. Selon Hongan & Rauser (1979), le Cu est plus toxique pour *Agrostis gigantea* que le Co, le Ni ou le Zn. Cependant, Chatterjee & Chatterjee (2000) ont trouvé des signes de toxicité au Co sur le chou-fleur supérieurs à ceux du Cu ou du Cr. Ces différences inter-spécifiques de sensibilité au Cu et au Co ne sont pas neuves. Brenchley en 1938 déjà montrait en conditions hydroponiques une sensibilité au Cu respectivement supérieure et inférieure à celle en Co pour le froment et les fèves. La toxicité de Cu et Co serait liée à leur capacité à produire des radicaux libres et provoquer des réactions de Fenton dans les cellules. Ils auraient également un effet d'inhibition de la photosynthèse et d'interférence avec Fe (Lange et al., 2017). Certaines plantes ont acquis des mécanismes de tolérance qui se basent principalement sur l'inactivation des formes libres de ces métaux par leur complexation ou leur séquestration. Dans un milieu à forte pression chimique, comme une pelouse des collines étudiées, la végétation ne peut être composée que de plantes possédant ces mécanismes de tolérance (exclusion, accumulation).

Outre les différences de réponses spécifiques, la pression respective exercée par ces éléments dépend évidemment des niveaux de concentrations en ces deux métaux dans les roches : comme le Cu et le Co dans les sols des collines du Katanga ou les sols ultramafiques du Brésil, ou encore le Co seul en Afrique du Sud. Les rapports de concentrations entre Cu et Co observés et comparés aux teneurs géochimiques de la croûte terrestre montrent que les collines de TFM sont davantage contaminées en Cu qu'en Co. Un autre point à prendre en considération est l'effet cocktail. Il a en effet été montré des effets de synergie entre contaminants métalliques sur des organismes animaux (Marr et al, 1998, Cedergreen, 2014) mais également pour les plantes (Homer et al., 1991).

Nos résultats montrent que le pH et les teneurs en COT sont souvent corrélés aux teneurs en Cu dans les horizons de surface. Ces résultats sont fortement influencés par la présence de pelouses sur des roches carbonatées. Les roches minéralisées présentent un stress trophique qui aboutit à une accumulation de matière organique suite à la réduction de l'activité de minéralisation par les microorganismes. En outre, les teneurs totales sont telles que les quantités solubles sont fortes également malgré un pH plus favorable que sous d'autres occupations. Les quantités solubles sont fortes également malgré un pH plus favorable que sous d'autres occupations. L'influence des concentrations totales sur les fractions mobiles a été rapportée dans de nombreux contextes (Caltado & Wildung, 1978 ; Kabala & Singh, 2001) et se comprend aisément même si ces relations dépendent de l'ambiance physico-chimique.

9.2.2. Savanes steppiques

Saad et al. (2012), Séleck et al. (2013) et Ilunga Wa Ilunga et al. (2013) ont investigué la composition floristique de nombreux quadrats de végétation sur différentes collines cuprifères. L'ordination des relevés montre que la classe de savane steppique peut se différencier en sous groupes ou communautés. Les facteurs de différenciation sont attribués à des effets d'isolement géographique entre les sites et de gradient de contamination au sein d'un site.

La variation topographique des propriétés du sol qui conditionnent la solubilité du Cu et du Co, comme le pH, le stock organique et les quantités de minéraux argileux et d'oxydes de Fe ou de Mn, ainsi que la richesse en nutriments ou le fonctionnement hydrique différentiel ont également été évoqués comme facteurs de différenciation des communautés végétales. Ces différenciations en sous-groupes pourraient aussi être dues aux variations des autres facteurs édaphiques.

L'approche pédopaysagère a permis de caractériser différentes savanes steppiques le long des toposéquences. Celles-ci sont présentes potentiellement dans toutes les positions du relief des sommets aux *dembos* des pieds de versants. On les trouve également sur tous les types de roches et tous les types de sol (Leptosol, Umbrisol, Regosol et Cambisol). Si elles se distinguent nettement des pelouses par des niveaux de teneurs en Cu et Co largement inférieurs, la différenciation édaphique avec les savanes arbustives et forêts de pente n'apparaît pas clairement dans cette approche. Des aspects liés à aux propriétés physiques des sols, profondeur utile, fragmentation du matériau parental, structure, pourraient expliquer la distribution de ces deux unités de végétation.

L'approche par quadrats menée sur six sites différents (Fungurume I, III, VIII et IX, Shadiranzoro central et ouest) montre également peu de différenciation des propriétés physico-chimiques entre savanes steppiques selon leur position dans la pente : teneurs plus faibles en Cu en amont des affleurements et statut en K et Mg plus important dans les savanes steppiques de pente.

Le caractère différentiel des matériaux parentaux se marque entre les savanes steppiques des sommets et hauts de versant (RSC et SDB) et celles sur les RAT en milieu et bas de versant jusqu'aux *dembos*. Cette différence entre des sols

caillouteux formés sur des roches cohérentes dans les parties hautes et des sols formés sur roches meubles dans les parties basses peut se marquer par des différences de fonctionnement hydrique marquées : réserve utile et alimentation en eau.

Deux mini-transects parallèles aux courbes de niveau permettent d'étudier la transition édaphique entre savane steppique et bosquet à Uapaca. Il apparaît que ceux-ci présentent des niveaux de teneurs en Cu totaux similaires à la savane steppique mais un statut acido-basique et nutritif plus favorable. Un pH plus élevé permet de réduire la solubilité et à fortiori la phytotoxicité des métaux (Alloway, 1995 ; Adriano, et al., 2004).

9.3. •Processus en oeuvre dans la mobilité environnementale du cuivre et du cobalt

La disponibilité du Cu et du Co est au centre de la distribution des unités de végétation : pelouses – savanes steppiques – savanes arbustives et forêts de pente. Les sources primaires de Cu et Co dans les sols sont constituées par les roches minéralisées de la Série des Mines (Duvigneaud et Denayer – De Smet, 1963 ; Kampunzu et al., 2009 ; Fay et Barton, 2012). Les ordres de grandeur des teneurs en Cu et Co sont très variables, de quelques centaines à plus de 300 000 mg.kg⁻¹ pour le Cu, près de 200.000 mg.kg⁻¹ pour Co.

L'altération est l'ensemble des processus de transformation des propriétés physico-chimiques des constituants minéraux des roches dans les sols (Baize, 1997). Sous l'effet des facteurs abiotiques et biotiques, un complexe de minéraux transformés et/ou néoformés est constitué à travers la dissolution dans la solution du sol, les migrations physiques et les recombinaisons éventuelles d'éléments.

L'altération comprend des processus de dissolution, d'oxydo-réduction, d'hydratation (incorporation de molécules d'eau dans les structures) et d'hydrolyse (Duchaufour, 1997). Les minéraux présentent des sensibilités différentes aux processus d'altération, le quartz étant parmi les plus résistants. La vitesse d'altération est souvent contrôlée par la composition, la structure minérale, la densité, la distribution de défauts... (Wilson, 2004). Sur les collines de TFM, les roches siliceuses (RSF, RSC) sont plus stables et plus résistantes à l'altération que les roches schisteuses (Price, 1995).

Les sols des milieux tropicaux sont généralement le résultat de processus d'altération géochimique poussée qui se sont produits sur de longues durées. Dans les collines cuprifères, toutefois, les processus d'érosion rajeunissent constamment les matériaux en surface des sols soit par l'affleurement de roches peu transformées, soit par le recouvrement du sol dans les parties basses des versants par des particules arrachées en amont. Dans ces contextes, l'altération biochimique, c'est-à-dire qui fait intervenir l'évolution de la matière organique peut prendre le pas sur l'altération géochimique.

Discussions finales

L'approche pédopaysagère a montré que les sols des collines étaient faiblement développés et les transformations des minéraux y sont dès lors relativement modérées. Seuls les Umbrisols et les Cambisols présentent des horizons B au sein desquels se forment des minéraux secondaires comme des argiles et des oxydes de fer de type hématite (couleur rouge des sols dans les *dembos*). La réserve minérale des sols reste relativement riche, comme en témoignent les niveaux de teneurs en Ca, K et Mg mesurés dans les différents sols étudiés.

Les minéraux porteurs de Cu et/ou de Co sont principalement des carbonates et des oxydes dans les affleurements des collines (Fay et Barton, 2012). Leur solubilisation dépend fortement des produits de solubilité qui sont spécifiques à chaque minéral. Une fois en solution, les éléments peuvent migrer avec celle-ci et s'adsorber sur les surfaces réactionnelles de la fraction solide du sol, matières organiques, argiles, oxydes de fer, de manganèse..., précipiter, etc. La modélisation géochimique avec WHAM simule l'ensemble des phénomènes de sorption et a montré d'une part l'importance de la teneur totale en éléments pour ce qui concerne la fraction inorganique de Cu et Co et des teneurs en matière organique pour la sorption des deux éléments ainsi que d'autre part l'affinité différente pour les oxydes, de Fe pour le Cu et de Mn pour Co.

L'expérience en lysimètres a permis de comparer l'évolution de la composition de la solution du sol après apport de particules de différentes roches, à l'instar de ce qui doit se passer dans les sols que ces particules soient en place ou apportées par colluvionnement. Les résultats indiquent un relargage différentiel de Cu et Co selon la roche apportée, relargage qui est directement proportionnel à la composition des roches apportées. Les roches ont en outre la capacité de modifier le pH du sol et les teneurs en éléments échangeables sur les surfaces d'échange ou solubles. Ainsi, l'ajout de roche de type D-Strat bien qu'apportant du Cu en proportion significative n'a pas généré d'augmentation des teneurs solubles du sol en raison d'une augmentation du pH de celui-ci qui a dû entraîner au minimum une augmentation de la précipitation du Cu sous forme solide. Pour les faibles contaminations, le pH joue un rôle crucial sur la phytotoxicité du Cu et du Co. Les paramètres les plus importants qui contrôlent l'adsorption des éléments métalliques et leur répartition entre le sol et l'eau sont le type de sol, la spéciation des métaux, leur concentration, le pH du sol, le rapport masse solution/solide et le temps de contact (Cavallaro & McBride, 1984 ; McLean et al., 1996 ; Bradl, 2004).

La capacité de sorption du Cu et du Co a été étudiée sur un sol non-contaminé. Les résultats montrent une capacité de sorption 10 fois plus élevée pour le Cu que pour le Co et un impact important de la présence de MO. Ceci suggère que le Co est potentiellement plus mobile que le Cu. En outre, la capacité de saturation des surfaces sorbantes a été atteinte pour des niveaux de teneurs inférieurs à ceux rencontrés dans les sols contaminés.

Enfin, l'expérience d'incubation a confirmé le rôle central du pH dans le contrôle de la mobilité du Cu. L'ensemble de ces constats semble indiquer que tant le Cu que le Co sont potentiellement mobiles et susceptibles de migrer dans les sols des

collines cuprifères, particulièrement dans les situations sur sols à réaction acide et à contamination forte par les particules de roches.

L'étude des profils de sol montre que les teneurs rencontrées en profondeur (50 cm) sont généralement du même ordre de grandeur voire supérieures à celles mesurées en surface. Il n'est toutefois pas possible d'estimer si cela résulte du fond géochimique ou de migrations importantes de Cu et Co.

9.4. Variabilité des relations sols-plantes entre sites et au sein de ceux-ci ?

Le modèle d'organisation toposéquentielle des unités de végétation proposé par Duvigneaud et Denayer – De smet (1963) est une simplification de la réalité et ces auteurs n'ont pas caché l'existence de variations selon les sites.

Les cartes des affleurements et les schémas géologiques, notamment de François (2006), illustrent en premier lieu la diversité géostructurelle des affleurements. Les roches font partie de structures fortement plissées et faillées et les caractéristiques de pendage et de puissance des formations diffèrent d'une colline à une autre. Ensuite, la nature des minéralisations par traversée de fluides au sein des fractures des roches et précipitation sous forme de sulfures puis les dissolutions subies depuis le cénozoïque induisent également une certaine variabilité qui est tant à l'échelle décimétrique que sur des distances plus grandes comme celles entre les sites. Les teneurs rapportées par Kampunzu et al. (2009) montrent par ailleurs des variabilités de plusieurs ordres de grandeur pour une même formation (Tableau 3-3).

Le schéma commun aux différentes collines est lié à la présence de roches dures, fortement minéralisées qui affleurent dans les parties hautes des reliefs par érosion différentielle. Les versants aval qui sont-eux contaminés par le transport colluvial ou gravitaire des particules riches en Cu/Co et portent les végétations herbacées sont constitués de RAT ou autres roches moins résistantes à l'érosion que les roches minéralisées.

Sur les collines de TFM, shales, roches siliceuses et RAT peuvent être trouvées à différents niveaux dans la toposéquence. De la même façon, si les pelouses naturelles sont associées aux zones minéralisées, les savanes steppiques et les savanes arbustives peuvent être trouvées partout pour peu que les propriétés des sols soient favorables.

La variabilité entre sites a été abordée à travers l'approche édaphique pour les savanes steppiques enrochées, de pente ou de *dembo* et les pelouses. Les interactions site-unité de végétation étant insignifiantes, les résultats ont permis de montrer des différences significatives pour les teneurs en Cu et Co et pour le statut organique. Il apparaît ainsi clairement une différence de contamination entre les six sites étudiés. Par ailleurs, l'ACP menée sur les données des sols de quadrats montre que les facteurs de variation des propriétés sont différents pour le Cu et le Co. La lithologie est apparue comme un facteur déterminant de la variabilité des teneurs en contaminants, en éléments nutritifs ainsi que du statut acido-basique.

La variabilité résiduelle des modèles d'analyse de la variance est néanmoins souvent relativement importante et traduit que les variations des propriétés physico-chimiques au sein des unités de végétation sont importantes. Une analyse de la variabilité au sein des sites a été effectuée entre deux unités de végétation et comparée à celle existant au sein de chacune de celles-ci. Les résultats montrent que de 60 à 85% de la variabilité accompagne un changement d'unité de végétation. Les transitions avec les pelouses sont généralement abruptes. Toutefois, les propriétés des sols doivent être considérées comme hétérogènes pour les différentes unités de végétation. Les travaux de Saad et al. (2012), Seleck et al. (2013), Ilunga Wa Ilunga et al (2013) et Boisson et al. (2016) se sont attachés à la définition de communautés végétales et la caractérisation des niches édaphiques de celles-ci ou de taxons spécifiques. Ces niches conservent une variabilité des teneurs en Cu et Co importante. Une part de cette variabilité est liée aux processus de colluvionnement mais l'étude des collines a montré la complexité des structures géologiques et la distribution des formations lithologiques ne suit pas partout une logique toposéquentielle. Le fond géochimique semble être un facteur de variabilité essentiel dans et entre les sites. Néanmoins, pour ce qui concerne la distribution des espèces caractéristiques, d'autres facteurs doivent être pris en considération comme ceux d'isolement géographique.

9.5. Quelle est l'importance de la variabilité verticale pour la restauration des écosystèmes ?

Si les propriétés de l'édaphon varient latéralement, elles varient également en fonction de la profondeur de l'horizon considéré. La variabilité verticale des propriétés des sols a été prise en considération à travers l'étude de 41 profils de sol.

9.5.1. Caractéristiques des principaux types de sols

La caractérisation pédopaysagère a permis de classer ces 41 profils en 4 grands types du système WRB (FAO, 2014). Cette classification se base sur la reconnaissance d'horizons diagnostiques qui sont eux-mêmes définis par une combinaison de caractéristiques (propriétés et/ou matériaux du sol) et de processus pédogénétiques diagnostiques primaires (Duchaufour 1998; Driessen et al., 2001; FAO, 2014). Il s'agit en l'occurrence de Leptosols, d'Umbrisols, de Régosols et de Cambisols. La caractéristique commune de ces types des sols réside dans le caractère relativement récent, ou le faible développement de profil, c'est-à-dire que ces sols sont formés sur des matériaux jeunes comme les colluvions ou des matériaux parentaux plus anciens récemment exposés à l'altération de surface suite à l'érosion des matériaux de surface.

Les caractéristiques des différents types de sols leur confèrent des potentialités et des contraintes spécifiques pour l'établissement de la végétation. Comme déjà évoqué, le chimisme des sols est largement dicté par la lithologie et les types de sol sont peu discriminants par rapport aux unités de végétation lorsqu'on les considère à

un niveau simplifié. Toutefois, les interactions entre le sol et la plante ne se limitent pas à des relations de toxicité ou de carence en éléments chimiques. Les plantes ont également besoin d'un volume de sol à prospecter pour s'ancrer et y trouver l'eau nécessaire à son développement et l'air nécessaire aux racines pour respirer.

Les Leptosols sont des sols peu profonds, caractérisés par la présence d'une forte charge caillouteuse, la teneur en terre fine ne dépassant pas 10% en volume, et par l'absence d'un horizon diagnostique. Ils sont parmi les sols les plus répandus à l'échelle mondiale, avec une surface estimée à environ 1 655 millions d'hectares dans le monde (Driessen et al., 2001). Ils sont toujours occupés par une végétation naturelle, sont sensibles à l'érosion et, selon leur position dans la pente, à la dessiccation ou à l'engorgement d'eau. Ces sols des régions accidentées peuvent se former sur différents matériaux parentaux. A tenke-Fungurume, on les trouve autant sur des matériaux quartzes (RSC), que schisteux (SDB) ou carbonatés (Dstrat). Les processus érosifs sont à la base de leur formation sur les pentes des collines.

Dans les collines cuprifères, ils sont occupés par des steppes enrochées (RSC), des savanes steppiques de pente ou des savanes arbustives et des forêts de versant (SDB). Lorsqu'ils sont sur RSC, ils sont acides, sableux et souvent localisés au sommet des affleurements. Lorsqu'ils sont d'origine schisteuse, ils sont argileux, à pH proche de la neutralité (Dstrat). Ils peuvent se retrouver sur toute la toposéquence sauf au pied de l'affleurement (RAT non caillouteuse). La principale unité de végétation qui les domine est la savane steppique de pente. Les leptosols étudiés montrent une forte acidité en dessous de la surface.

La contrainte physique principale pour ce type des sols est sa faible épaisseur, généralement inférieure à 25cm et/ou sa charge caillouteuse élevée. Le volume exploitable par les racines et la réserve en eau utile sont faibles et les sols s'assèchent rapidement. La plupart de ces sols sont en outre bien drainés étant donné qu'ils sont situés sur des versants en pente.

Les Umbrisols sont eux caractérisés par un horizon de surface relativement riche en matières organiques (> 2% sur 50cm de profondeur). Ils sont plus profonds et moins caillouteux que les Leptosols et légèrement plus favorables en matière de statut nutritif. Les Umbrisols sont ubiquistes sur la toposéquence et le chimisme dépendra de la roche-mère et/ou de l'importance des apports colluviaux. Les teneurs plus élevées en matières organiques peuvent être liées, pour les pelouses à un effet de perturbation de l'activité microbologique en réponse à la toxicité du Cu ou pour les savanes steppiques à une augmentation de la biomasse végétale, des racines et des retours de matières au sol. L'augmentation des concentrations de Cu peut en effet affecter négativement le nombre et la diversité, les communautés microbiennes présentes dans les sols (Komárek et al., 2010). Les Umbrisols sont plus favorables physiquement que les Leptosols mais les épaisseurs sont moyennes et les charges caillouteuses peuvent encore être supérieures à 50% et la porosité assez faible dans certains horizons de profondeur.

Les Régosols sont moyennement épais et caillouteux également. L'acidité est forte et les teneurs en matières organiques peuvent être élevées mais uniquement en surface. Les Régosols ne présentent pas d'horizon diagnostique et ils sont développés dans un matériau relativement meuble et peu structuré. Ils sont localisés principalement sur RAT et dès lors dans les parties du versant affectées par le colluvionnement des particules minéralisées. Les variations de chimisme en surface sont fortes mais on a constaté également une forte variabilité des teneurs dans les horizons plus profonds. Le profil typique sur RAT et SDB montre un maximum des teneurs en Cu et Co à 50cm de profondeur.

Les Cambisols sont des sols moyennement développés distribués uniquement au pied des collines, dans le *dembo*. Un début de ferralitisation est observé mais la richesse en minéraux est trop importante et l'altération pas assez marquée que pour classer ces sols en Ferralsols. Ce positionnement topographique et leur épaisseur plus importante leur donnent une bonne capacité de rétention en eau utile. Ils présentent également une structure et une porosité plus favorables, ainsi qu'une texture intermédiaire favorable à la rétention de l'eau et des éléments sur le complexe d'échange. Dans cette partie de la colline, les concentrations en Cu et Co sont en outre généralement faibles et constituent des lors un milieu moins sélectif pour les espèces végétales.

Un constat qui semble essentiel dans les résultats des caractérisations de profils est la grande variabilité des conditions physico-chimiques dans les horizons de profondeur. On peut penser que le colluvionnement depuis les roches minéralisées est important pour la contamination des horizons de surface sur lesquelles on retrouve les pelouses mais on se rend compte que les teneurs en profondeur peuvent être très élevées également. Le colluvionnement est un facteur de différenciation des propriétés édaphiques mais il n'est pas le seul et la variabilité de la composition des matériaux parentaux semble en être un fondamental également. Une des questions pratiques qui se pose est de savoir si cette variabilité doit être considérée comme un facteur aléatoire ou si elle peut être investiguée par des techniques géostatistiques pour établir des prédictions de qualité du milieu édaphique suffisamment précises et ainsi réduire les efforts de caractérisation des différentes collines.

9.5.2 Restauration de milieux adaptés aux unités de végétation

Pour conserver la flore, différents outils peuvent être mis en place comme des banques de graines et/ou comme c'est le cas à Tenke-Fungurume en recréant des zones où déplacer les écosystèmes. Sur base des différents constats, on peut penser que deux grands types de milieux sont à recréer : des pelouses et des savanes steppiques. Pour les premières, il semble que ce soit principalement un stress métallique qui soit à recréer. Les pelouses observées à Tenke-Fungurume correspondent à la végétation des affleurements naturels mais également à celle d'endroits perturbés par les travaux ponctuels de prospection ou de creusage artisanal. Bien que ces deux groupes de substrats aient eu en commun des fortes teneurs en métaux, leurs propriétés physiques diffèrent fortement. Leteinturier et al.

(1999) ont proposé des plantes candidates à la restauration des sites contaminés sur base de deux critères : le niveau de contamination et le fonctionnement hydrique. Nous n'avons pas observé de situations évidentes combinant stress extrême en Cu et excès temporaire d'eau sur les collines que nous avons étudiées mais la conception de dispositifs le permettant ne semble pas insurmontable. L'utilisation de différentes roches pour recréer des sols caillouteux relativement superficiels permettrait de recréer une diversité minéralogique, de teneurs en éléments et de réserve utile du sol.

Pour ce qui concerne les savanes steppiques, le constat a été fait d'une grande diversité de situations sur les collines. Nous n'avons pas investigué de manière spécifique les communautés au sein de ces formations. A ce stade, la question de la connaissance suffisante des effets de niches édaphiques propres à chacune des espèces qui constituent ces différentes communautés et d'isolement géographique entre collines n'est pas complètement résolu. Aussi, on peut se demander si il y aurait lieu de créer de grands ensembles avec une hétérogénéité interne la plus forte possible ou de plus petits espaces plus homogènes et séparés les uns des autres.

Si les concentrations en métaux contribuent à la variabilité observée entre les unités de végétation et entre les sites, celle d'autres propriétés du sol tant physiques, chimiques et biologiques s'avèrent aussi importante dans la distribution des unités de végétation. Les propriétés physiques et chimiques des sols contribuent à l'alimentation minérale des plantes et à l'accessibilité du système racinaire à l'eau et différents nutriments. Les propriétés biologiques agissent surtout au niveau de la compétition des différentes espèces, les unes empêchant les autres de s'établir sur un substrat donné. Les variations brusques à courte distance de la végétation illustrent la contribution de toutes ces propriétés des sols et du gradient de concentration en Cu et en Co dans les sols.

Le régime hydrique et la pauvreté en éléments nutritifs peuvent également constituer des contraintes dans l'installation d'espèces sensibles et le cas échéant un stress de sélection à favoriser. La conception de jardins botaniques et la récréation des écosystèmes devraient prendre en compte non seulement les concentrations en métaux toxiques et en d'autres propriétés chimiques des sols, mais aussi les caractéristiques physiques (structure, la texture) et la position topographique (Jung, 2008) de chaque sol des unités de végétation sans lesquelles la reconstitution des commutés ne pourra être possible. La distribution verticale, l'organisation spatiale de la charge caillouteuse et la profondeur des sols peuvent affecter le fonctionnement hydrique, la porosité et le développement des racines et orienter le succès de l'établissement de l'une ou l'autre espèce d'une même communauté.

En ce qui concerne la dimension verticale des systèmes à reconstruire, la simple transposition de carpettes de sols ne suffit probablement pas. Ilunga Wa Ilunga et al. (2015) ont montré que dans les sites primaires, l'enracinement était généralement plus profond, et les proportions d'espèces pérennes, d'organes de reproduction par xylopoies et rhizomes plus élevées. Les milieux reconstruits doivent proposer des environnements favorables à ces types de traits. Willem (2011) avait relevé les principales formes d'organes souterrains dans les collines et constaté qu'une grande

partie des espèces avaient la capacité de développer des systèmes de prospection souterrains à plus de 30 cm de profondeur et des structures de réserve. L'hypothèse a été faite que les facteurs physiques soient plus contraignants que les facteurs chimiques en profondeur. Etant donné la grande variabilité des teneurs mesurées dans les horizons de profondeur et l'importance des formes de Cu et Co sur leur mobilité et leur biodisponibilité, il pourrait être intéressant de procéder à des simulations de leur fractionnement pour évaluer l'importance des fractions les plus mobiles.

Il semble important de recréer des environnements qui reproduisent les conditions rencontrées sur les sites de la façon la plus proche possible, y compris dans la diversité des milieux physiques et chimiques. Davantage d'investigations de terrain sont peut-être nécessaires pour approfondir les connaissances sur ces fonctionnements hydrique et chimiques in-situ.

9.6. Références

Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., & Bolan, N. S. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122, 121–142.

Alloway, B. J. (1995). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. In B. J. Alloway, Ed. *Environmental Pollution* (3rd Edit). London: Springer.

Baize D., 1997. *Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA, Paris, 408p.

Boisson S. (2016). *Caractérisation de la niche édaphique des espèces cuprocobalticoles du Katanga (R.D. Congo) en vue de leur conservation et de leur valorisation dans des stratégies de phytostabilisation*. PhD Thesis. Université de Liège, Gembloux Agro-Bio Tech.

Boisson S., Ngoy Shutcha M. & Mahy G. (2018). Concilier la conservation des métallophytes et la phytoremédiation des sols pollués par les éléments traces métalliques. In Bogaert J., Colinet G. & Mahy G. Eds. *Anthropisation des paysages katangais*. Gembloux, Belgique. Presses Universitaires de Liège: 83-100.

Bothe, H. (2011). Plants in Heavy Metal Soils. In I. Sherameti & A. Varma (Eds.), *Detoxification of heavy metals*. Soil Biology, Vol. 30, pp. 35–58. Berlin: Springer-Verlag.

Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of colloid and interface science*, 277(1), 1-18.

Brenchley W. (1938). Comparative effects of Cobalt, Nickel, and copper on plant growth. *Annals of Applied Biology* 25(4): 671-694.

Cataldo, D. A., & Wildung, R. E. (1978). Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants. *Environmental Health Perspectives*, 27, 149-159.

Cavallaro, N., & McBride, M. B. (1980). Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in Soil Solutions as Affected by pH. *Soil Science Society of America Journal*, 44(4), 729-732.

Cavallaro, N., & McBride, M. B. (1984). Zinc and Copper Sorption and Fixation by an Acid Soil Clay: Effect of Selective Dissolutions. *Soil Science Society of America Journal*, 48(5), 1050-1054.

Cedergreen N. (2014). Quantifying synergy: a systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology. *PloS ONE* (95):e96580.doi:10.1371/journal.pone.0096580.

Chatterjee, J., & Chatterjee, C. (2000). Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental pollution*, 109(1), 69-74.

Chipeng F. K. (2010). *Etude d'une espèce tolérante au cuivre: Haumaniastrum katangense. Une mise au point de sa culture et étude des mécanismes de tolérance.* PhD thesis. Université de Lubumbashi.

Chipeng, F. K., Hermans, C., Colinet, G., Faucon, M. P., Ngongo, M., Meerts, P., & Verbruggen, N. (2009). Copper tolerance in the cuprophyte *Haumaniastrum katangense* (S. Moore) P.A. Duvign. & Plancke. *Plant and Soil*, 328, 235–244.

Cooke, J. A., & Johnson, M. S. (2002). Ecological restoration of land with particular reference to the mining of metals and industrial minerals: A review of theory and practice. *Environmental Reviews*, 10(1), 41–71.

the major soils of the world. World Soil Resources Reports 94. Rome: FAO.

Dell'Amico, E., Mazzocchi, M., Cavalca, L., Allievi, L., & Andreoni, V. (2008). Assessment of bacterial community structure in a long-term copper-polluted ex-vineyard soil. *Microbiological research*, 163(6), 671-683.

Díaz-Raviña, M., De Anta, R. C., & Bååth, E. (2007). Tolerance (PICT) of the bacterial communities to copper in vineyards soils from Spain. *Journal of environmental quality*, 36(6), 1760-1764.

Duchaufour Ph. (1997). *Abrégé de pédologie : Sol, végétation, environnement.* Masson. Paris, 291p.

Duvigneaud P. & Denaeyer-De Smet S., 1963. Cuivre et végétation au Katanga. *Bull. Soc. R. Bot. Belg.* 96, 92-231.

FAO (2014). World Reference Base for Soil Resource. FAO: Rome.

Faucon, M. P., Colinet, G., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., Verbruggen, N., & Meerts, P. (2009). Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhodon perennis* and *C. tenuis* (Scrophulariaceae) in SC Africa. *Plant and Soil*, 317, 201–212.

Faucon M.-P., Le Stradic S., Boisson S., Ilunga Wa Ilunga E., Lange B., Masengo Kalenga W., Ngoy Shutcha M., Pourret O. & Mahy G. (2018). Implication des relations sol-plantes pour la conservation de la biodiversité végétale des sites cuprifères du Katanga face à l'anthropisation. In Bogaert J., Colinet G. & Mahy G.

Eds. *Anthropisation des paysages katangais*. Gembloux, Belgique. Presses universitaires de Liège : 71-82.

Faucon, M.-P., Meersseman, A., Shutcha, N. M., Mahy, G., Ngongo, L. M., Malaisse, F., & Meerts, P. (2010). Copper endemism in the Congolese flora: a database of copper affinity and conservational value of cuprophytes. *Plant Ecology and Evolution*, 143(1), 5–18.

Faucon, M.-P. P., Chipeng, F., Verbruggen, N., Mahy, G., Colinet, G., Shutcha, M., ... Meerts, P. (2012). Copper tolerance and accumulation in two cuprophytes of South Central Africa: *Crepidiorhopalon perennis* and *C. tenuis* (Linderniaceae). *Environmental and Experimental Botany*, 84, 11–16.

Faucon, M.-P., Parmentier, I., Colinet, G., Mahy, G., Ngongo Luhembwe, M., & Meerts, P. (2011). May rare metallophytes benefit from disturbed soils following mining activity? The case of the *Crepidiorhopalon tenuis* in Katanga (D. R. Congo). *Restoration Ecology*, 19: 333–343.

Fay, I., & Barton, M. D. (2012). Alteration and ore distribution in the Proterozoic Mines Series, Tenke-Fungurume Cu–Co district, Democratic Republic of Congo. *Mineralium Deposita*, 47, 501–519.

François A., 2006. *La partie centrale de l'Arc cuprifère du Katanga : étude géologique*. Tervuren, Belgique : Musée Royal de l'Afrique centrale.

Hogan, G. D., & Rauser, W. E. (1979). Tolerance and toxicity of cobalt, copper, nickel and zinc in clones of *Agrostis gigantea*. *New phytologist*, 83(3), 665–670.

Guillaume, A. 2008. *Contribution à la caractérisation des écosystèmes cupro-cobalticoles du Katanga (RDC) en vue de leur reconstitution et de leur restauration*. Master thesis Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques Gembloux, Belgique, 97pp.

Homer F.A., Morrison R.S., Brooks R.R., Clemens J., Reeves R.D. (1991). Comparative studies of nickel, cobalt, and copper uptake by some nickel hyperaccumulators of the genus *Alyssum*. *Plant and Soil* 138: 195-205.

Ilunga Kabeya F., Pongrac P., Lange B., Faucon M.-P., van Elteren J.T., Sala M., Selih V.S., Vanden Eeckhoudt E., Verbruggen N. (2018). Tolerance and accumulation of cobalt in three species of *Haumaniastrum* and the influence of copper. *Env. and. Exp. Botany*, 149:

Ilunga wa Ilunga, E. (2014). *Les communautés végétales des affleurements de roches métallifères: Une ressource biologique pour la restauration des mines et des sols dégradés par les activités minières dans le Haut Katanga (R.D.Congo)*. PhD thesis Université de Lubumbashi.

Ilunga wa Ilunga, E., Mahy, G., Piqueray, J., Séleck, M., Shutcha, M. N., Meerts, P., & Faucon, M.-P. (2015). Plant functional traits as a promising tool for the ecological restoration of degraded tropical metal-rich habitats and revegetation of metal-rich bare soils: A case study in copper vegetation of Katanga, DRC. *Ecological Engineering*, 82, 214–221.

Ilunga wa Ilunga, E., Séleck, M., Colinet, G., Faucon, M.-P., Meerts, P., & Mahy, G. (2013). Small-scale diversity of plant communities and distribution of species niches on a copper rock outcrop in Upper Katanga, D.R.Congo. *Plant Ecology and Evolution*, 146, 173–182.

Jung, M. C. (2008). Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. *Sensors*, 8(4), 2413–2423.

Kabala, C., & Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 485–492.

Kampunzu, A. B., Cailteux, J. L. H., Kamona, A. F., Intiomale, M. M., & Melcher, F. (2009). Sediment-hosted Zn–Pb–Cu deposits in the Central African Copperbelt. *Ore Geology Reviews*, 35, 263–297.

Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., & Bollinger, J. C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. *Environment international*, 36(1), 138–151.

Leteinturier B., 2002. *Évaluation du potentiel phytocénotique des gisements cuprifères d'Afrique centro-australe en vue de la phytoremédiation de sites pollués par l'activité minière*. Thèse de doctorat Faculté des Sciences agronomiques de Gembloux, Belgique, 361pp.

Leteinturier, B., Baker, A. J. M., & Malaisse, F. (1999). Early stages of natural revegetation of metalliferous mine workings in South Central Africa : a preliminary survey. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 3, 28–41.

Malaisse, F. (1983). Phytogeography of the copper and cobalt flora of Upper Shaba (Zaire), with emphasis on its endemism, origin and evolution mechanisms. *Bothalia*, 14 : 497–504.

Malaisse, F., Baker, a. J. M., & Ruelle, S. (1999). Diversity of plant communities and leaf heavy metal content at Luiswishi copper/cobalt mineralization, Upper Katanga, Dem. Rep. Congo. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 3(2), 104–114.

Malaisse, F., Gregoire, J., Morrison, R. S., Brooks, R. R., & Reeves, R. D. (1979). Copper and cobalt in vegetation of Fungurume, Shaba Province, Zaire. *Oikos*, 33(3), 472–478.

Marr, J. C. A., Hansen, J. A., Meyer, J. S., Cacula, D., Podrabsky, T., Lipton, J., & Bergman, H. L. (1998). Toxicity of cobalt and copper to rainbow trout: application of a mechanistic model for predicting survival. *Aquatic toxicology*, 43(4), 225–238.

McLean, J. E., Bledsoe, B. E., & Sourcebook, E. E. A. (1996). Behaviour of metals in soils. *EPA Environmental Assessment Sourcebook*, 19.

Palmer M.A., Ambrose R.F. & Poff N.L.R (1997). Ecological theory and community restoration ecology. *Restor. Ecol.* 5(4): 291–300.

Price, D. G. (1995). Weathering and weathering processes. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 28(3), 243-252.

Saad, L., Parmentier, I., Colinet, G., Malaisse, F., Faucon, M. P., Meerts, P., & Mahy, G. (2012). Investigating the Vegetation-Soil Relationships on the Copper-Cobalt Rock Outcrops of Katanga (D. R. Congo), an Essential Step in a Biodiversity Conservation Plan. *Restoration Ecology*, 20, 405–415.

Séleck, M. 2009. *Contribution à l'écologie de la restauration des écosystèmes cuprifères : Analyses des relations sols-communautés végétales de deux collines du cuivre du Katanga, RDC*. Master thesis Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques Gembloux, Belgique, 72pp.

Séleck, M., Bizoux, J. P., Colinet, G., Faucon, M. P., Guillaume, A., Meerts, P., ... Mahy, G. (2013). Chemical soil factors influencing plant assemblages along copper-cobalt gradients: Implications for conservation and restoration. *Plant and Soil*, 373, 455–469.

Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. (2010). Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. *International Journal of Soil, Sediment and Water*, 3(2): article 13.

Shutchu, M. N. (2010). *Phytostabilisation des sols contaminés en métaux lourds par l'activité minière au Katanga*. These de doctorat. Université de Lubumbashi.

Shutchu, M. N., Mubemba, M. M., Faucon, M.-P., Luhembwe, M. N., Visser, M., Colinet, G., & Meerts, P. (2010). Phytostabilisation of copper-contaminated soil in Katanga: an experiment with three native grasses and two amendments. *International Journal of Phytoremediation*, 12, 616–632.

Whiting, S. N., Reeves, R. D., Richards, D., Johnson, M. S., Cooke, J. a., Malaisse, F., ... Baker, a. J. M. (2004). Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration Ecology*, 12(1), 106–116.

Willem A. (2011). *Etude des systèmes souterrains des communautés végétales cuprifères : implications pour la restauration (Katanga, RDC)*. Master thesis, Gembloux Agro Bio Tech. 78p.

Wilson, M. J. (2004). Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, 39(3), 233-266.