

Faculté des bioingénieurs

Dynamique du gallium dans le système sol-plante dans les environnements multi-contaminés.

Auteur : Cloé De Witte

Promoteur : Pr. Yannick Agnan (SST/ELI/ELIE)

Lecteurs : Pr. Lutts Stanley (SST/ELI/ELIA)

Pr. Opfergelt Sophie (SST/ELI/ELIE)

Année académique 2024-2025

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Bioingénieur : Sciences et technologies de l'environnement.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon professeur et promoteur de mémoire, Yannick Agnan, pour sa patience, sa disponibilité, son implication constante à chaque étape de ce travail, et surtout pour sa passion communicative pour les sols. Merci pour ses encouragements, sa motivation inépuisable et tout le temps qu'il consacré à ce mémoire, souvent accompagné de bons chocolats, ce qui a largement contribué à rendre cette collaboration encore plus agréable. Son encadrement attentif m'a permis de finaliser ce mémoire dans les délais, malgré la réception tardive de mes résultats. Sans son soutien et sa confiance, je n'aurais jamais pensé pouvoir rédiger la partie résultats en seulement une semaine.

Je tiens également à remercier chaleureusement Stanley Lutts et Sophie Opfergelt d'avoir accepté le rôle de lecteurs de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe du laboratoire MOCA pour leur accueil, leur soutien, leur aide précieuse lors des manipulations, ainsi que pour leurs explications et leurs partages de connaissances. Leur accompagnement a été essentiel tout au long de ce projet.

Un grand merci à Marc Migon pour son aide en serre et ses conseils avisés qui ont été déterminants à chaque étape. Grâce à lui, mes plants d'orge ont non seulement germé, mais ont aussi survécu à ces deux mois d'expérimentation.

Merci également à Sébastien François pour son aide technique avec la bétonnière : grâce à lui, elle n'a jamais été aussi bien vêtue. Je remercie Hugues Falys pour son aide lors du prélèvement de sol à la ferme universitaire de Marbaix, et Tanguy Manise pour m'avoir permis d'emprunter l'étude.

Je remercie chaleureusement Stéphanie Sayen et Nicolas Maurin, de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (UMR 7312), pour leur précieuse collaboration tout au long de ce projet ainsi que pour l'analyse de mes échantillons.

Merci à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à ce mémoire par leur expertise, leur disponibilité, leur bonne humeur et surtout leur soutien.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma famille, pour son soutien indéfectible tout au long de ces cinq années d'études. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir encouragée pendant les périodes difficiles, y compris lors de ces soirées d'étude interminables, et surtout, merci pour votre écoute bienveillante, même quand mes histoires étaient beaucoup trop longues.

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières.....	2
Liste des figures	5
Liste des tableaux	9
1. Introduction.....	11
2. État de l’art	12
2.1.1. Rôle des métaux dans l’évolution humaine et enjeux contemporains.....	12
2.1.2. Rôle des métaux dans l’évolution de la société humaine.....	12
2.1.3. Métaux et pollution : un revers de l’industrialisation.....	13
2.1.4. Eléments traces critiques : ressources stratégiques, enjeux méconnus.....	14
2.1.5. Découverte, utilisation et production du gallium.....	16
2.2. Le gallium dans l’environnement.....	18
2.2.1. Propriétés chimiques.....	18
2.2.2. Présence dans l’environnement.....	20
2.2.3. Interaction avec les plantes.....	22
2.3. Comportement du gallium dans les sols multi-pollués	24
2.3.1. La spéciation des éléments traces dans le sol	24
2.3.2. La multi-contamination	25
2.3.3. Interactions entre métaux.....	26
2.3.4. Rôle du glyphosate sur la mobilité des métaux	26
3. Objectifs et démarche	28
4. Matériels et méthodes	30
4.1. Expérience en serres	30
4.1.1. Collecte du sol pour l’expérience	30
4.1.2. Préparation des solutions pour la contamination du sol.....	31
4.1.3. Contamination du sol	33
4.2. Échantillonnage et préparation des échantillons	36
4.2.1. Échantillonnage des sols.....	36
4.2.2. Échantillonnage des solutions de sols	37
4.2.3. Échantillonnage des végétaux	38
4.3. Analyse des éléments traces.....	38
4.3.1. Préparations des échantillons	38
4.3.2. Quantification des concentrations en éléments traces	39
4.4. Analyse des données.....	40

4.4.1. Méthodes de calculs et indicateurs de transfert	40
4.4.2. Traitement statistique des données	41
5. Résultats et discussion	42
5.1. Méthodologie de contamination	42
5.1.1. Difficultés rencontrées et considérations pratiques.....	42
5.1.2. Evaluation du protocole de contamination	43
5.1.3. Effet du vieillissement	45
5.2. Transfert du gallium du sol vers la plante.....	48
5.2.1. Dynamique des concentrations en gallium	48
5.2.2. Répartition du gallium entre les compartiments du système sol-plante	50
5.2.3. Transfert du gallium dans le continuum sol-plante	53
5.3. Influence des contaminants métalliques et organiques.....	56
5.3.1. Influence du zinc	56
5.3.2. Influence du glyphosate	58
5.4. Schéma récapitulatif des résultats.....	62
5.5. Limites de l'étude.....	63
6. Conclusion et perspectives	64
Références.....	66
Utilisation de l'intelligence artificielle	77
7. Annexes	78
7.1. Pouvoir tampon du sol.....	78
7.2. Calculs pour la préparation des solutions pour la contamination du sol	78
7.2.1. Détermination de la quantité de solution à appliquer sur le sol	78
7.2.2. Détermination de la concentration en sel et du pH de la solution	79
7.2.3. Préparation des solutions.....	79
7.3. Calculs glyphosate.....	82
7.3.1. Calculs du volume de glyphosate à appliquer sur les pots	82
7.3.2. Préparation de la solution de glyphosate à appliquer	83
7.4. Calculs NPK.....	83
7.5. Calendrier d'arrosage des pots lors de l'expérience	84
7.6. Concentration par pot par traitement avant et après vieillissement.....	84
7.6.1. Gallium	84
7.6.2. Zinc	85
7.7. Effet de la présence de la plante sur la concentration en zinc.....	86
7.7.1. Solution de sol	86

7.8. Effet du glyphosate sur la concentration en zinc	87
7.8.1. Sol	87
7.8.2. Solution de sol	87
7.9. Effet du glyphosate sur la concentration en gallium	88
7.9.1. Bilan de masse	88
7.10. Effet du gallium sur la concentration en zinc	89
7.10.1. Sol	89
7.10.2. Solution de sol	90
7.11. Effet du glyphosate sur le comportement du gallium	90
7.11.1. Biomasse racinaire	90
7.12. Données des résultats	91
7.12.1. Temps contamination	91
7.12.2. Temps semis	91
7.12.3. Temps croissance	91
7.12.4. Temps récolte	92

Liste des figures

Figure 2-1 : Frise chronologique de l'évolution des matériaux utilisés par l'humanité au cours du temps (années).	12
Figure 2-2 : Représentation des relations entre les métaux, les non-métaux, les terres rares et les éléments traces. Les éléments traces peuvent être présents à la fois parmi les métaux et les non-métaux, et les éléments critiques pour la technologie sont des éléments traces métalliques.	14
Figure 2-3 : Exemples d'éléments traces critiques pour la technologie (TCEs) présents dans un smartphone et leurs fonctions respectives.	15
Figure 2-4 : Exemple des différents domaines d'utilisation du gallium (Qvarforth et al., 2022).	16
Figure 2-5 : Production mondiale de gallium, de germanium et de tellure de 1900 à nos jours. La production de tellure a commencé dans les années 1930. Des pays importants comme la Chine et les États-Unis ne sont pas inclus dans les chiffres de production de tellure, qui sous-estiment donc la réalité. La production de gallium et de germanium a augmenté au cours des dernières décennies (Grandell & Höök, 2015).	17
Figure 2-6 : Processus d'extraction du gallium et de l'aluminium via le procédé de Bayer inspiré de (Skachkov et al., 2022).	17
Figure 2-7 : Diagramme de Pourbaix du gallium soluble avec le pH sur l'axe horizontal et le potentiel électrochimique sur l'axe vertical. Il montre les domaines de stabilité des différentes formes chimiques du gallium en fonction du potentiel électrochimique et du pH. Les points noirs et blancs représentent des données expérimentales pour le gallium sous forme solide et liquide respectivement (Kang et al., 2019).	18
Figure 2-8 : Influence du pH et de la spéciation chimique sur la biodisponibilité du gallium pour les plantes dans le sol. Les encadrés bleus indiquent les espèces chimiques dominantes du gallium en fonction du pH. Le terme « Ga » désigne de manière générique les formes présentes dans le sol.	20
Figure 2-9 : Voies de transfert des métaux dans l'environnement et leur assimilation par les êtres vivants (Yu et al., 2023).	20
Figure 2-10 : Répartition environnementale et formes de spéciation du gallium (Ga) dans les principaux compartiments naturels. Les encadrés blancs indiquent les concentrations moyennes observées dans l'environnement. Les encadrés orange présentent les formes chimiques dominantes du gallium (spéciation).	22
Figure 2-11 : Transport radial des éléments traces dans la racine par les voies apoplastique (rouge), symplastique (bleu) et transcellulaire (vert) jusqu'au xylème.	23
Figure 2-12 : Spéciation des éléments trace dans le sol (Adriano, 2001; Smolders et al., 2009; Tan, 2011; Wuana et al., 2014).	25
Figure 2-13 : Influence du glyphosate sur la mobilité des éléments traces dans le sol. Le glyphosate est représenté en vert. Il peut soit être sorbé à la surface du sol, soit présent dans la solution de sol sous forme de complexes solubles.	27
Figure 3-1 : Schéma de l'approche expérimentale pour l'étude du comportement du gallium en contexte multi polluant.	29

Figure 4-1 : Chronologie de l'expérimentation en serre. Les différentes étapes clés de l'étude sont représentées, depuis la collecte du sol jusqu'à la récolte des plants d'orge (<i>Hordeum vulgare</i>).	30
Figure 4-2 : Localisation du site d'étude en rouge de la ferme universitaire de l'UCLouvain (Centre de Marbaix, en blanc), Brabant Wallon, Belgique.	31
Figure 4-3 : (a) Instruments utilisés lors de la contamination du sol. De gauche à droite : bêche de 5 L contenant 3,5 L de solution, éprouvette graduée permettant le transfert précis du volume nécessaire vers le pulvérisateur, et pulvérisateur d'une capacité maximale de 1,25 L. (b) Bétonnière contenant 25 kg de sol avant application de la solution de contamination.	33
Figure 4-4 : (a) Sol en cours de contamination dans la bétonnière. (b) Sol immédiatement après contamination, encore humide et compacté dans la bétonnière. (c) Sols étalés par traitement sur des bâches en serre pour le séchage à l'air libre. (d) Comparaison de l'état du sol : à gauche, sol sec après broyage manuel ; à droite, sol sec avant broyage.	34
Figure 4-5 : Disposition aléatoire des pots en serre en fonction des traitements appliqués. Les pots numérotés de 1 à 5, situés à gauche, correspondent aux conditions avec plantes, tandis que les pots numérotés de 6 à 8, à droite, correspondent aux conditions sans plantes.	35
Figure 4-6 : Dates des différents prélèvements pour les analyses en fonction des différents traitements.	36
Figure 4-7 : (a) Aspect du sol avant tamisage (gauche), après tamisage (centre) et après broyage (droite). (b) Broyeur utilisé pour la préparation des échantillons de sol.	37
Figure 4-8 : (a) Positionnement des rhizons dans les pots pour l'extraction de solution du sol. (b) Illustration de la collecte de la solution de sol à l'aide d'une seringue raccordée au rhizon.	37
Figure 4-9 : (a) Parties aériennes et racinaires des plantes disposées sur les deux étages supérieurs de l'étuve (salle H04840). (b) Séchage des parties aériennes dans des sachets microperforés dans l'étuve à 65 °C.	38
Figure 4-10 : Représentation schématique d'un appareillage d'ICP-MS. De droite à gauche, la partie d'introduction de l'échantillon avec la torche à plasma, interface, la cellule de collision/réaction, la zone du spectromètre de masse et enfin la détection. Le cheminement de l'échantillon est représenté par la flèche orange (Cavey et al., 2019).	40
Figure 5-1 : Concentration moyenne en gallium mesurée dans les sols après l'étape de contamination selon les différents traitements (n=3). Les concentrations attendues sont indiquées par des repères en pointillés : les barres en tiretés représentent les valeurs attendues pour les traitements ayant reçu du gallium, tandis que les barres en pointillés indiquent les concentrations attendues pour les traitements sans ajout de gallium. Les barres noires au dessus des barplot représentent les écart-types.	44
Figure 5-2 : Concentration moyenne en zinc mesurée dans les sols après la contamination selon les différents traitements (n= 3). Les concentrations attendues sont indiquées par des repères en pointillés : les points en pointillés représentent les valeurs attendues pour les traitements ayant reçu du zinc, tandis que les barres en tiretés indiquent les concentrations attendues pour les traitements sans ajout de zinc.	45

Figure 5-3 : Concentration en gallium dans les sols avant la période de vieillissement (bleu) et après la période de vieillissement (rose) en fonction des différents traitements sans glyphosate (Ga, GaZn, Témoin et Zn) (n=3).	46
Figure 5-4 : Concentration moyenne en gallium pour les différents traitements, mesurée après la phase de vieillissement (n=3) et à la fin de l'expérience (n=3), pour les conditions avec et sans plantes (n=5).	47
Figure 5-5 : Concentration en zinc dans les sols avant la période de vieillissement (bleu) et après la période de vieillissement (rose) en fonction des différents traitements sans glyphosate (Zn, GaZn, Témoin et Ga) (n=3).	48
Figure 5-6 : Concentration en gallium dans le sol (A) et la solution de sol (B) pour les traitements Ga et Témoin en fin d'expérience. Les conditions « avec plante » (n = 5) et « sans plante » (n = 3) sont indiquées dans la légende de la figure.	49
Figure 5-7 : Concentrations en gallium dans les racines et les parties aériennes (représentées en transparence) pour le traitement Ga et le Témoin (n=5).	50
Figure 5-8 : Masse moyenne de gallium dans les racines et les feuilles (feuilles représentées en transparence) pour les traitements Ga le Témoin (n = 5). Un encadré présente un agrandissement des valeurs mesurées dans les feuilles. Les masses ont été calculées à partir de la biomasse sèche de la plante.	51
Figure 5-9 : (A) Masse de gallium dans le sol aux temps T1 (après vieillissement) et T2 (à la récolte), en présence (n = 5) et en absence de plantes (n = 3). (B) Masse de gallium dans la solution du sol et dans les plantes, pour les conditions avec et sans plantes.	52
Figure 5-10 : Relation entre la masse de gallium mesurée dans le sol et celle accumulée dans les racines d'un plant d'orge pour les traitements Ga et Témoin (n = 5).	54
Figure 5-11: (A) Facteur de bioaccumulation basé sur la masse (BACm) pour les traitements Ga et Témoin. (B) Facteur de bioaccumulation basé sur la concentration (BACc) pour les mêmes traitements.	54
Figure 5-12: Relation entre la masse de gallium mesurée dans les racines et celle accumulée dans les feuilles d'un plant d'orge pour les traitements Ga et Témoin (n = 5)	55
Figure 5-13 : (A) Facteur de translocation basé sur la masse (FTm) pour les traitements Ga et Témoin. (B) Facteur de translocation basé sur la concentration (FTc) pour les mêmes traitements.	56
Figure 5-14 : Influence de la présence de zinc sur la concentration en gallium dans les sols avec plante pour les différents traitements (n=5).	57
Figure 5-15 : Influence de la présence de zinc sur la concentration en gallium dans la solution de sol (A) et dans les racines des plantes (B) pour l'ensemble des traitements (n=5).	58
Figure 5-16 : Comparaison de l'effet du glyphosate sur la concentration moyenne de gallium dans la fraction solide du sol, pour les traitements avec plantes (n = 5).	60
Figure 5-17 : Comparaison de l'effet du glyphosate sur la concentration moyenne du gallium dans la solution de sol pour les pots avec plantes en fin d'expérience (n=5).	60
Figure 5-18 : Influence de la présence de glyphosate sur la concentration en gallium dans les racines (n=5).	62
Figure 5-19 : Influence de la présence de glyphosate sur la masse de gallium présente dans les racines d'un plant d'orge moyen par traitement (n=5).	62

Figure 5-20 : Scéma récapitulatif des résultats.	63
Figure 7-1 : Pouvoir tampon du sol : relation entre pH de la solution ajoutée et pH du sol	78
Figure 7-2: Mise en relation de la concentration en gallium [mg/kg] attendue (ligne en pointillé) par rapport à la concentration mesurée avant et après le vieillissement par échantillon en fonction des différents traitements appliqués.....	85
Figure 7-3 : Mise en relation de la concentration en zinc attendue [mg/kg] (ligne en pointillé) par rapport à la concentration mesurée avant et après le vieillissement en fonction de chaque échantillon des différents traitements appliqués	85
Figure 7-4 : Concentration moyenne en zinc dans la solution de sol [µg/L] quatre semaines après le semis de l'orge. Les concentrations en bleu correspondent aux échantillons avec plantes (n=5) et les concentrations en rouge correspondent aux échantillons sans plantes (n=3).	86
Figure 7-5 : Mise en évidence de l'effet du glyphosate sur la concentration en zinc dans la fraction solide du sol après le vieillissement (n=3).	87
Figure 7-6 : Mise en évidence de l'effet du glyphosate sur la concentration en zinc [mg/kg] dans la solution de sol 4 semaines après le semis dans les pots sans plantes.	87
Figure 7-7: Masse de gallium mesurée dans le sol (A), la solution de sol et la plante (B) pour tous les traitements en présence de plantes (n=5) afin d'évaluer l'effet du zinc sur les concentrations en gallium.	88
Figure 7-8 : Influence de la présence de gallium sur la concentration moyenne en zinc [mg/kg] dans la fraction solide du sol.	89
Figure 7-9 : Influence de la présence de gallium sur la concentration moyenne en zinc [mg/kg] dans la solution de sol pour les échantillons ne contenant pas de plantes.	90
Figure 7-10 : Influence de la présence de glyphosate sur la masse de gallium présente dans les racines d'un plant d'orge moyen par traitement (n=5).	90

Liste des tableaux

Tableau 1 : Représentation des différents traitements appliqués lors de l'expérience, leurs abréviations utilisées pour les différencier et les couleurs associées.....	31
Tableau 2 : Concentrations des substances chimiques par litre de solution de contamination pour chaque traitement appliqué au sol.	32
Tableau 3 : Masse totale moyenne de gallium dans le système pour les traitements Ga, GaZn, Zn et le Témoin, calculée au moment du semis (T1) et à la récolte (T2).	58

1. Introduction

Les éléments traces critiques pour la technologie (TECs) sont des éléments chimiques essentiels au fonctionnement de nombreuses technologies modernes, notamment les technologies durables, l'électronique, les télécommunications et le secteur médical. En raison d'une demande croissante depuis la fin du 20^{ème} siècle, leur production est passée de 50 000 à 130 000 tonnes entre 1990 et 2010 (Qvarforth et al., 2022).

Le gallium, un TEC, est essentiel à la fabrication de semi-conducteurs et d'équipements électro-optiques, tels que les LEDs. Sa consommation mondiale a considérablement augmenté au cours des trente dernières années, entraînant une élévation de sa concentration dans l'environnement (Chen et al., 2022; Grandell & Höök, 2015). Bien que sa teneur naturelle dans la croûte terrestre soit relativement faible (19 mg/kg de sol), des concentrations allant jusqu'à 400 mg/kg ont été observées dans certains sites contaminés (Jensen et al., 2018), soulignant l'impact des activités anthropiques sur sa répartition environnementale.

En raison du développement croissant des usages du gallium et de l'augmentation de sa concentration dans l'environnement, il est légitime de s'interroger sur les risques potentiels qu'il pourrait poser pour l'environnement et la santé humaine. Cette question est d'autant plus préoccupante que le gallium reste un élément peu étudié, et qu'aucune norme réglementaire n'a encore été établie concernant ses concentrations admissibles dans l'eau ou l'alimentation (Jensen et al., 2018).

Dans les environnements agricoles, des herbicides tels que le glyphosate sont couramment utilisés pour contrôler les adventices et maintenir la productivité des cultures (Antier et al., 2020; Parven et al., 2025). Toutefois, ces substances peuvent modifier le comportement des éléments traces dans le sol en les rendant plus mobiles (Bemelmans, 2024). Par ailleurs, le gallium ne se retrouve jamais isolé dans les sols car il coexiste fréquemment avec d'autres métaux, qu'ils soient naturellement présents ou issus de sources d'exploitation communes à celles du gallium. Cette coexistence entraîne une compétition pour les sites d'adsorption, ce qui peut modifier la mobilité des éléments traces dans le sol.

À ce jour, peu d'études se sont penchées sur la dynamique du gallium dans les sols agricoles, en particulier dans des contextes de multi-contamination (Jensen et al., 2018). Le comportement du gallium dans le sol, ainsi que la quantité transférée vers les plantes, restent encore peu connus, alors même que ces processus sont essentiels pour évaluer les risques environnementaux et le potentiel de transfert vers la chaîne alimentaire anthropique.

Ce mémoire a pour objectif de quantifier la concentration en gallium dans les fractions solide et liquide du sol, ainsi que dans la plante, afin d'évaluer son transfert vers celle-ci et son comportement dans le sol. Ce mémoire vise également à analyser l'influence de contaminants métalliques et organiques dans les sols sur ces processus. Pour cela, une expérience en serre de deux mois a été réalisée en cultivant de l'orge (*Hordeum vulgare*) sur des sols contaminés individuellement au gallium, au zinc et au glyphosate, ainsi que sur des sols où ces contaminants étaient combinés.

2. État de l'art

2.1.1. Rôle des métaux dans l'évolution humaine et enjeux contemporains

2.1.2. Rôle des métaux dans l'évolution de la société humaine.

La principale cause des transformations historiques, sociales et culturelles de l'espèce humaine réside dans l'accumulation progressive des connaissances sur l'environnement. À mesure que ces savoirs se développent, l'être humain apprend à exploiter les ressources naturelles qui l'entourent. Parmi celles-ci, le feu joue un rôle fondamental, lui permettant de modeler son habitat, de se protéger et de transformer les matériaux à sa disposition. C'est ainsi qu'il découvre progressivement les métaux, des éléments naturellement présents dans la croûte terrestre et dotés d'une densité élevée. En apprenant à maîtriser leurs propriétés, il les utilise pour répondre à ses besoins grandissants (Forrester, 2016). Dans un premier temps, il travaille les métaux les plus accessibles, comme le cuivre, faciles à travailler grâce à leur faible point de fusion. Toutefois, leur rareté limite rapidement leur emploi. Pour poursuivre leur utilisation, il devient nécessaire de développer de nouvelles techniques. C'est grâce à la maîtrise de la fusion et à l'apprentissage de l'extraction des métaux à partir de minerais que leur exploitation se généralise véritablement (Forrester, 2016).

Bien que le cuivre a été le premier métal largement utilisé, sa trop grande malléabilité le rendait inadapté à la fabrication d'armes (Figure 2-1), le cantonnant principalement aux bijoux et objets décoratifs. L'invention du bronze, un alliage de cuivre, de plomb, d'étain et de zinc, a permis de pallier cette faiblesse. Etant plus dur et plus résistant, il a progressivement remplacé la pierre pour la fabrication des outils et des armes. Malgré les avancées, le bronze restait moins performant que le fer, plus dur et plus tranchant. La maîtrise de la métallurgie du fer a rapidement supplanté celle du bronze, permettant une meilleure maîtrise de l'environnement, une croissance démographique et l'émergence de grandes colonies (Forrester, 2016).

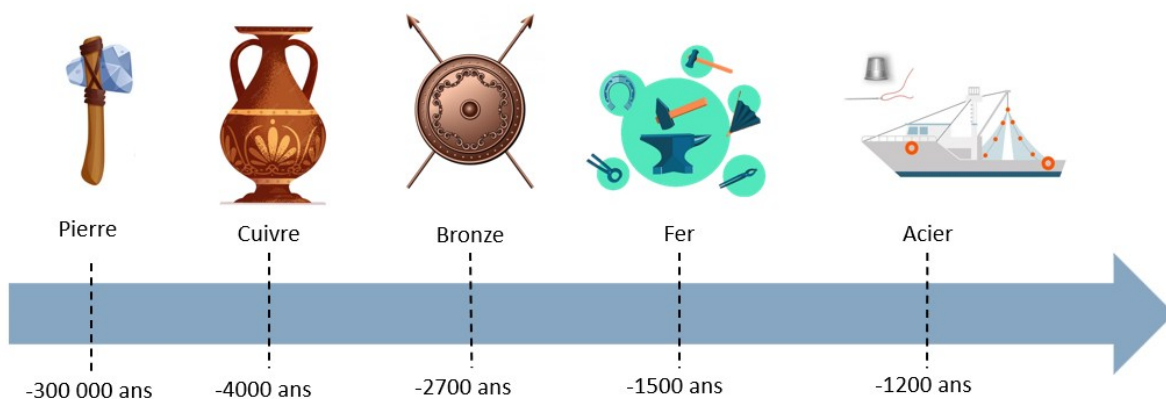


Figure 2-1 : Frise chronologique de l'évolution des matériaux utilisés par l'humanité au cours du temps (années).

Longtemps métal de référence, le fer a été progressivement remplacé par l'acier, un alliage fer-carbone pouvant contenir jusqu'à 2 % de carbone (Bensaada.S, 2010). Aujourd'hui, l'acier est un matériau omniprésent, présent aussi bien dans les objets du quotidien que dans les technologies de pointe, où il joue un rôle essentiel dans le développement de la robotique, des télécommunications et de l'ingénierie numérique. (Bensaada.S, 2010; Krishna, 2021). Sans les métaux, la révolution industrielle et le monde industriel comme on le connaît n'auraient pas été possible (Forrester, 2016).

2.1.3. Métaux et pollution : un revers de l'industrialisation

L'abondance du fer et du cuivre dans la croûte terrestre a facilité leur extraction et leur utilisation à grande échelle. Toutefois, à mesure que les technologies évoluent et que les besoins se diversifient, l'exploitation ne se limite plus qu'aux métaux abondants. Aujourd'hui, des métaux présents en faibles concentrations, comme le cobalt et le mercure sont largement utilisés dans les secteurs industriels, médicaux ou encore agricole (Gouzy & Ducos, 2008).

Ces éléments, qualifiés d'éléments traces métalliques, se distinguent par leur faible présence dans l'environnement. Dans la croûte continentale supérieure, les éléments traces ne représentent que 0,3 % de la composition, contre 99,7 % d'éléments majeurs (Cobelo-García et al., 2015).

Or, depuis la seconde moitié du XIXe siècle, bien que ces éléments soient naturellement présents dans la croûte terrestre, leurs concentrations dans l'environnement ont considérablement augmenté, principalement en raison des rejets anthropiques liés à l'industrialisation et à l'urbanisation croissantes (Boxberg et al., 2020; Laniyan & Morakinyo, 2021). Ceux-ci comprennent le rejet de déchets industriels, l'exploitation minière, ainsi que l'usage de pesticides et d'engrais, contribuant ainsi à la contamination de l'environnement (Murillo-Tovar et al., 2021). L'industrie sidérurgique, qui figure parmi les principaux émetteurs de CO₂ (Zimek et al., 2022), contribue également à la dispersion de métaux. Les zones urbaines concentrent les niveaux les plus élevés d'éléments traces, principalement en raison des activités industrielles et du trafic routier. Les niveaux de cuivre y sont jusqu'à quatre fois plus élevés, et ceux de zinc trois fois plus, comparativement aux zones rurales (Horváth et al., 2022). Cependant, ces dernières ne sont pas épargnées car l'agriculture et l'utilisation de pesticides introduisent des éléments comme le cuivre dans les sols, contribuant à cette contamination.

Cette pollution croissante perturbe le fonctionnement des écosystèmes et présente un risque de toxicité en cas d'exposition prolongée, entraînant des conséquences majeures sur la santé humaine notamment en raison des propriétés toxiques de certains métaux (Laniyan & Morakinyo, 2021). Par exemple, une exposition excessive au plomb peut altérer le développement cognitif des enfants (Murillo-Tovar et al., 2021), et le mercure peut altérer plusieurs systèmes de l'organisme, notamment les systèmes nerveux, digestif et immunitaire (J.-D. Park & Zheng, 2012). Face à ces effets nocifs, ces métaux font l'objet de nombreuses études pour mieux comprendre et limiter leur impact environnemental et sanitaire.

2.1.4. Éléments traces critiques : ressources stratégiques, enjeux méconnus

Des éléments essentiels mais peu étudiés

Parmi les éléments traces, certains jouent un rôle clé dans les technologies émergentes et sont devenus indispensables à la transition énergétique. On les retrouve dans les éoliennes, les panneaux solaires, les voitures électriques ainsi que dans de nombreux appareils numériques (Qvarforth et al., 2025).

Souvent ignorés dans le débat écologique, ces éléments sont pourtant de plus en plus sollicités pour leurs propriétés uniques. Ils sont regroupés sous l'appellation « éléments critiques pour la technologie » (TCEs) (Figure 2-2) en raison de leur importance stratégique pour l'innovation et le développement des énergies renouvelables, de l'efficacité énergétique et de l'aérospatial (Cobelo-García et al., 2015).

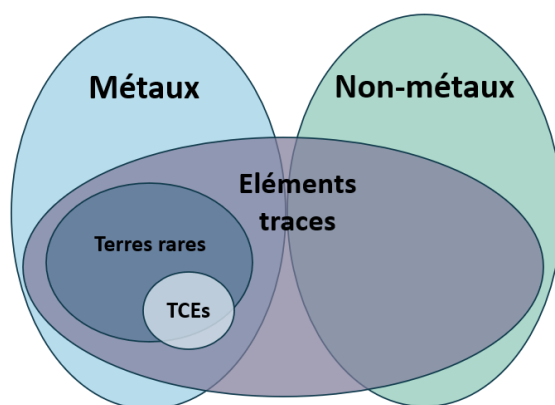


Figure 2-2 : Représentation des relations entre les métaux, les non-métaux, les terres rares et les éléments traces. Les éléments traces peuvent être présents à la fois parmi les métaux et les non-métaux, et les éléments critiques pour la technologie sont des éléments traces métalliques.

Au total, 27 éléments sont considérés comme critiques pour les technologies. Les TCEs comprennent 14 des 17 terres rares, comme le lanthane, le groupe des platinoïdes, ainsi que sept autres éléments moins étudiés, tels que le gallium et l'indium, que l'on retrouve notamment dans les LEDs ou les semi-conducteurs (Qvarforth et al., 2025). Le gallium et l'indium font d'ailleurs partie des neuf TCEs présents dans nos smartphones, où ils remplissent des fonctions essentielles à son fonctionnement. Le gallium est impliqué dans le fonctionnement des circuits radio, tandis que l'indium permet l'utilisation des écrans tactiles. D'autres éléments, comme le terbium, sont utilisés pour produire les couleurs vives affichées à l'écran. (Figure 2-3) (Cobelo-García et al., 2015). En raison de leur rôle fondamental dans les innovations technologiques, ils sont aujourd'hui considérés comme des piliers stratégiques pour un avenir durable.

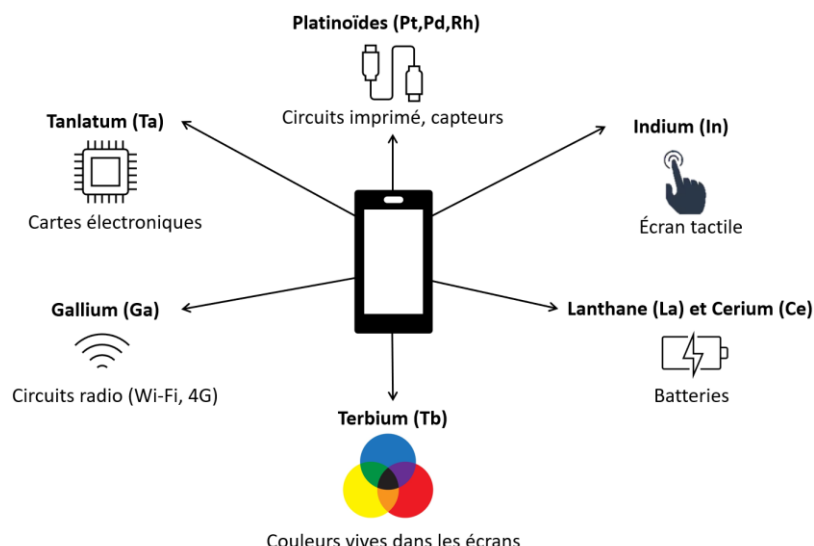


Figure 2-3 : Exemples d'éléments traces critiques pour la technologie (TCEs) présents dans un smartphone et leurs fonctions respectives.

L'exploitation de ces TCEs connaît une croissance exponentielle, portée par l'augmentation de la demande dans les secteurs des énergies renouvelables et du numérique (Qvarforth et al., 2025). En illustration, la production annuelle de terres rares est passée de 50 000 tonnes en 1990 à 130 000 tonnes en 2010 (Qvarforth et al., 2022). Les prévisions suggèrent que cette tendance à la hausse va se poursuivre, et selon l'OCDE, l'utilisation des TCEs pourrait même doubler d'ici 2060, passant de 79 à 167 milliards de tonnes par an.

Un impact environnemental encore mal évalué

L'augmentation de l'exploitation des TCEs entraîne des répercussions environnementales considérables. En plus des effets liés à leur extraction minière, tels que la déforestation et les émissions de CO₂, ces éléments s'accumulent dans divers compartiments de l'environnement (Qvarforth et al., 2022). Par exemple, dans la province de Guangdong en Chine, des sols situés à proximité d'une usine sidérurgique présentaient une concentration moyenne en thallium de 5,36 mg/kg (J. Liu et al., 2017), qui est supérieur à la concentration naturelle estimée à 0,75 mg/kg (She et al., 2022). Cette contamination a entraîné une altération de la structure microbienne des sols, notamment une diminution de l'abondance des protéobactéries.

L'usage croissant des TCEs perturbe ainsi leurs cycles environnementaux naturels, entraînant leur dissémination dans la biosphère à chaque étape de leur cycle de vie. Cependant, malgré cette dynamique de pollution, les impacts environnementaux de nombreux TCEs demeurent encore largement sous-étudiés et peu documentés dans la littérature scientifique (Cobelo-García et al., 2015). Ces incertitudes ne se limitent pas à leur présence dans l'environnement, mais aussi sur leurs effets potentiels pour la santé humaine.

Toxicité et incertitudes : des risques encore flous

Les impacts des TCEs sur la santé restent encore mal connus en raison de leurs faibles concentrations naturelles, qui compliquent leur analyse, ainsi que de leur utilisation industrielle relativement récente (Cobelo-García et al., 2015; Qvarforth et al., 2025). Parmi ces éléments, le

thallium, le plus étudié pour sa toxicité, est lié à des troubles neurologiques et cardiaques (Qvarforth et al., 2025). Le gallium, quant à lui peut affecter les reins et le système respiratoire mais son évaluation reste limitée et aucune réglementation stricte n'encadre encore son impact sur l'eau ou l'alimentation (Chen et al., 2022; Qvarforth et al., 2025; Wuana et al., 2014).

2.1.5. Découverte, utilisation et production du gallium

Histoire

Le gallium a été découvert en 1875 par le chimiste français François Lecoq de Boisbaudran, qui identifia une ligne spectrale inconnue dans un échantillon de blende (sulfure de zinc) provenant d'une mine française. Il isola une forme oxydée de l'élément par précipitation et le nomma « gallium » en référence à la France (Gallia en latin)(Marshall & Marshall, 2002; Szejnberg, 2022).

Sa découverte confirma les prédictions de Mendeleïev, qui, en 1869, avait laissé des cases vides dans son tableau périodique pour des éléments encore inconnus. Le gallium prit ainsi la place de l'« eka-aluminium », un élément hypothétique dont le nom sanskrit « eka » signifie « qui vient après » (Marshall & Marshall, 2002).

Utilisation

Si Mendeleïev avait prédit l'existence du gallium, son importance ne s'est réellement révélée qu'avec l'essor des semi-conducteurs et des technologies électroniques. Ce métal se distingue par ses propriétés uniques, notamment un point de fusion bas (29 °C) et un point d'ébullition élevé (2204 °C), qui lui permettent d'être liquide à température ambiante (White & Shine, 2016).

Aujourd'hui, il est largement utilisé dans les applications de haute technologie (Figure 2-4). Son principal usage concerne les matériaux semi-conducteurs et les dispositifs optoélectroniques (Chen et al., 2022; Shtangeeva, 2023; Syu et al., 2021; Wood & Samson, 2006). Ces dispositifs, conçus pour générer, contrôler ou détecter la lumière, incluent notamment les LED et les cellules photovoltaïques (S.-J. Park & Kim, 2025). Il est également présent dans les équipements médicaux et les ordinateurs à haute performance (Qvarforth et al., 2022). En raison de son utilisation accrue, la production de gallium est passée de 62 tonnes en 1995 à 469 tonnes en 2015 (Grandell & Höök, 2015; Jensen et al., 2018)(Figure 2-5).

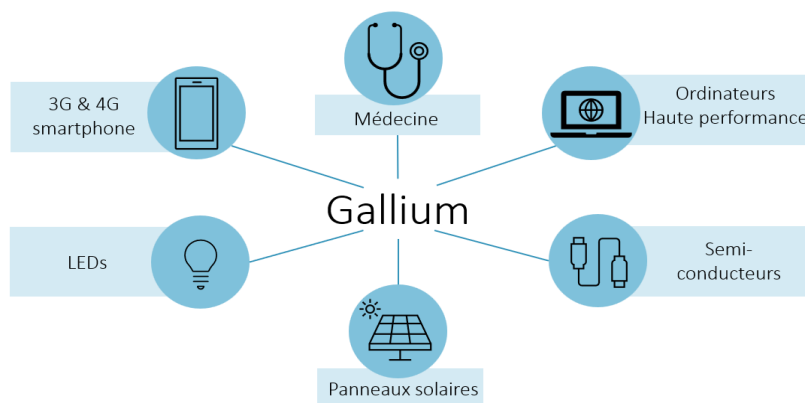


Figure 2-4 : Exemple des différents domaines d'utilisation du gallium (Qvarforth et al., 2022).

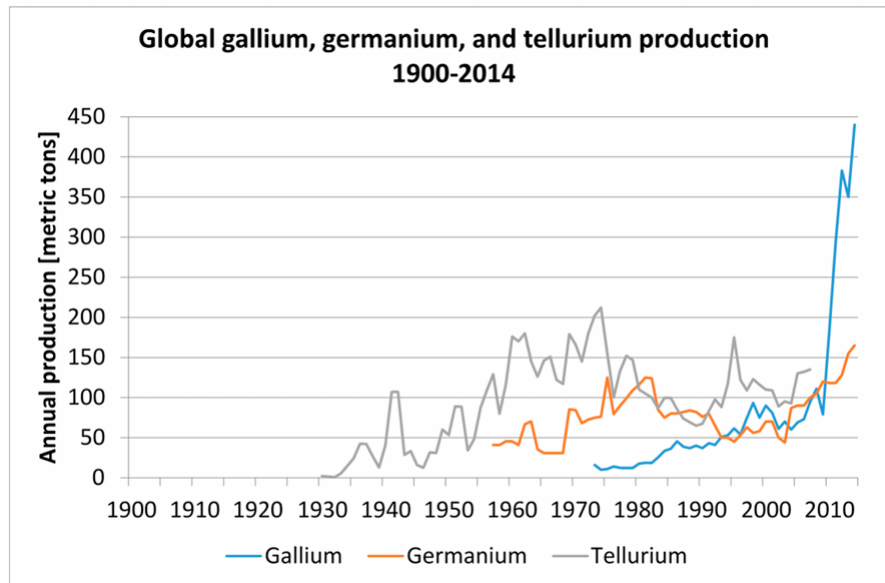


Figure 2-5 : Production mondiale de gallium, de germanium et de tellure de 1900 à nos jours. La production de tellure a commencé dans les années 1930. Des pays importants comme la Chine et les États-Unis ne sont pas inclus dans les chiffres de production de tellure, qui sous-estiment donc la réalité. La production de gallium et de germanium a augmenté au cours des dernières décennies (Grandell & Höök, 2015).

Production

L'augmentation de la production de gallium induit une augmentation de son extraction. Cependant, il n'existe aucune exploitation naturelle dédiée, car cet élément est rarement trouvé à l'état pur. Les seuls minerais spécifiques au gallium, la gallite (CuGaS_2) et la söhngéite ($\text{Ga}(\text{OH})_3$), sont extrêmement rares et sans importance économique. (Wood & Samson, 2006; Yuxin et al., 2025). Le gallium est principalement présent en traces dans les minerais d'aluminium (bauxite) et de zinc (sphalérite) et n'est donc pas extrait directement. Il est récupéré comme sous-produit du traitement de l'aluminium, du zinc, ou des cendres de charbon issues des centrales thermiques par le procédé de Bayer (Figure 2-6) (Jensen et al., 2018; Połedniok, 2008).

Lors de ce processus, l'aluminium et le gallium sont séparés des autres oxydes présents dans le minerai. Lors de la précipitation de l'alumine, le gallium est extrait par un solvant, permettant d'obtenir un métal d'une pureté de 99 % (Guo Juan et al., 2016).

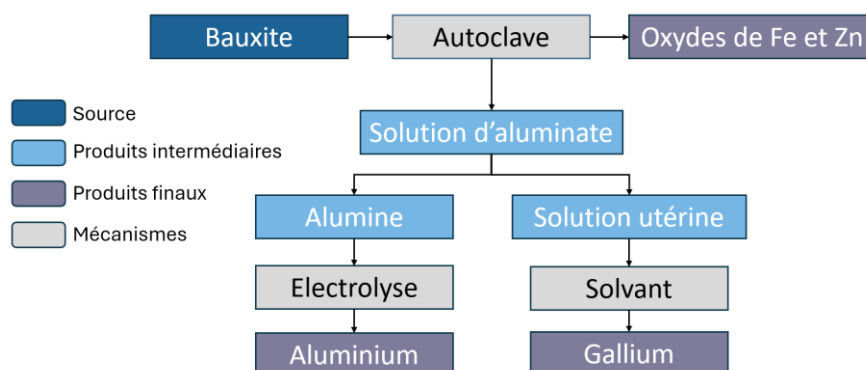


Figure 2-6 : Processus d'extraction du gallium et de l'aluminium via le procédé de Bayer inspiré de (Skachkov et al., 2022).

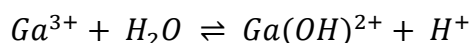
2.2. Le gallium dans l'environnement

2.2.1. Propriétés chimiques

Propriétés chimiques

Le gallium est un métal du groupe 13 du tableau périodique, portant le numéro atomique 31. Il se positionne sous l'aluminium et au-dessus de l'indium (White & Shine, 2016). Comme ces éléments, il adopte principalement un état d'oxydation de +3 (Ga^{3+}), ce qui lui permet de remplacer l'aluminium (Al^{3+}) et le fer trivalent (Fe^{3+}) dans certains minéraux en raison de son rayon ionique similaire (0,62 Å) (Syu et al., 2017; White & Shine, 2016).

Tout comme l'aluminium, le gallium est un élément amphotère (Syu et al., 2021; White & Shine, 2016), ce qui signifie qu'il peut se comporter comme un acide ou une base selon le milieu. Il peut ainsi capter ou libérer un ion H^+ en fonction du pH (Srinivasan et al., 2019). En solution, la forme dominante du gallium est Ga^{3+} . En contact avec l'eau, le gallium va s'hydrolyser et former des espèces hydroxylées et libérer des protons (H^+) acidifiant ainsi la solution.



Cette hydrolyse dépend du pH et des différentes conditions environnementales. Cette réaction explique pourquoi le pH influence fortement la spéciation et la disponibilité du gallium.

Les formes stables prédominantes du gallium dans l'environnement sont influencées par le potentiel électrochimique et le pH, ce dernier constituant toutefois le principal facteur déterminant. En milieu acide (pH 3-4), le gallium est majoritairement présent sous forme de Ga^{3+} (Figure 2-7) (Syu et al., 2021; White & Shine, 2016). Sous cette forme, il est plus soluble que ses autres formes stables et se retrouve principalement dans le milieu aqueux, où il demeure très mobile. En revanche, dans des conditions neutres à légèrement acides (pH 5-7), le gallium tend à précipiter sous forme de $Ga(OH)_3$, un hydroxyde peu soluble se présentant sous forme de fines particules solides, limitant ainsi sa mobilité. À des gammes de pH plus élevé, en milieu alcalin (pH > 7), l'anion $Ga(OH)_4^-$ devient la forme dominante du gallium. Sous cette forme, sa solubilité et sa mobilité en milieu aqueux sont partiellement accrues.

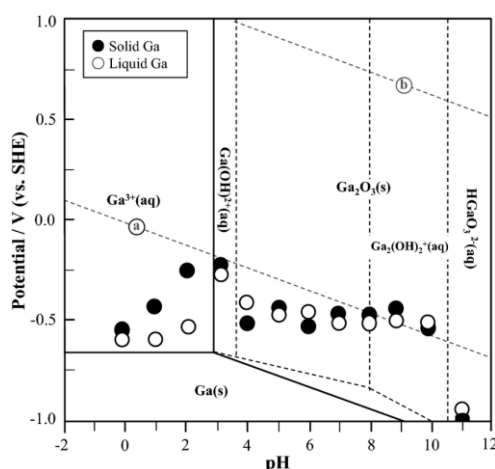


Figure 2-7 : Diagramme de Pourbaix du gallium soluble avec le pH sur l'axe horizontal et le potentiel électrochimique sur l'axe vertical. Il montre les domaines de stabilité des différentes formes chimiques du gallium en fonction du

potentiel électrochimique et du pH. Les points noirs et blancs représentent des données expérimentales pour le gallium sous forme solide et liquide respectivement (Kang et al., 2019).

Biodisponibilité du gallium dans le sol

La biodisponibilité d'un élément correspond à la part de ce métal qui peut être absorbée par les organismes vivants. Pour que les plantes puissent l'assimiler, le métal doit se trouver sous une forme disponible dans la solution du sol (Petruzzelli et al., 2015).

Plusieurs facteurs influencent la mobilité des métaux dans le sol, et donc leur biodisponibilité. Le pH, par exemple, joue un rôle clé. A pH faible (< 5), la concentration en protons augmente, ce qui favorise la solubilisation des métaux. Ces protons se lient aux charges négatives des particules du sol, limitant leur capacité à retenir les cations métalliques, et entraînant ainsi une plus grande concentration de ces métaux dans la solution du sol (Shiva & Srikantaswamy, 2014).

L'adsorption intervient également dans la régulation de la mobilité des ions métalliques. Ce phénomène, qui correspond à la fixation des ions à la surface des particules solides du sol, réduit leur disponibilité en solution. La capacité d'adsorption varie selon la texture du sol : les sols argileux, en raison de leur surface spécifique élevée, retiennent mieux les métaux que les sols sableux.

Enfin, la forme chimique sous laquelle se trouve un métal, ou sa spéciation, influence fortement sa biodisponibilité. Les formes ioniques sont généralement plus solubles et mobiles, donc plus facilement absorbées par les organismes, tandis que les formes précipitées sont moins mobiles et moins accessibles (Shiva & Srikantaswamy, 2014).

Dans les sols acides (pH 3-4), le gallium se trouve principalement sous forme Ga^{3+} , une forme ionique mobile qui se retrouve davantage dans la solution du sol. Une partie de ces ions peut être adsorbée sur les particules du sol, chargées négativement, tandis qu'une autre fraction peut être absorbée par les plantes via leurs racines (Figure 2-8).

Lorsque le pH devient plus modéré (entre 5 et 7), la mobilité du gallium diminue. Son coefficient de distribution sol-eau ($K_{d_{\text{sol-eau}}}$) atteint alors 689 L/kg, indiquant une forte rétention par la phase solide et une biodisponibilité réduite (Jensen et al., 2018). Ce coefficient traduit l'équilibre entre la quantité de gallium retenue par la phase solide et celle restant en solution. Plus il est élevé, plus le gallium est adsorbé sur les particules du sol, restreignant ainsi son déplacement dans la solution de sol.

Quand le pH est supérieur à 7, le gallium est plus soluble et a une mobilité légèrement accrue car son adsorption par les particules du sol est réduite. Par exemple, à pH 7,1, un $K_{d_{\text{sol-eau}}}$ du gallium est de 265 L/kg indiquant une rétention plus faible sur les particules solides, ce qui augmente sa présence dans la solution de sol (Jensen et al., 2018). Cependant, la forme majoritaire du gallium à cette gamme de pH étant $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, il ne peut pas être assimilé par les plantes car elles absorbent préférentiellement les éléments sous forme cationique. Le gallium est alors principalement lixivié, c'est-à-dire entraîné par l'eau vers les horizons plus profonds du sol.

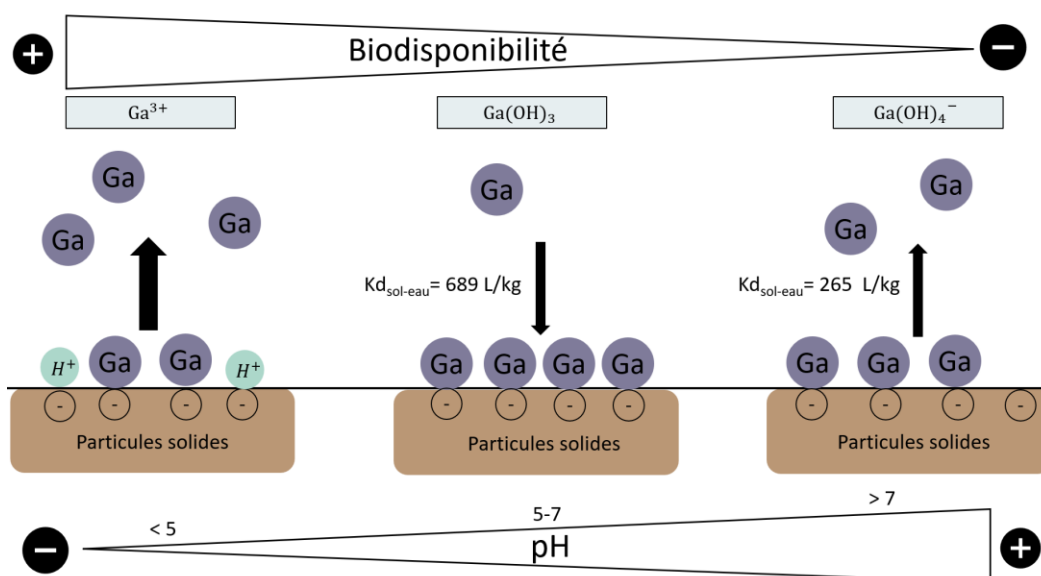


Figure 2-8 : Influence du pH et de la spéciation chimique sur la biodisponibilité du gallium pour les plantes dans le sol. Les encadrés bleus indiquent les espèces chimiques dominantes du gallium en fonction du pH. Le terme « Ga » désigne de manière générique les formes présentes dans le sol.

À plus long terme, le climat influence également la biodisponibilité du gallium pour la plante. Dans les régions humides à fortes précipitations, la dissolution des minéraux contenant du gallium s'accélère, entraînant une libération plus rapide de l'élément. Toutefois, ce processus s'accompagne d'un lessivage qui le transfert vers les couches profondes du sol, limitant ainsi son absorption par la plante (Jensen, 2017).

2.2.2. Présence dans l'environnement

Le gallium se retrouve dans différents compartiments environnementaux, tels que l'atmosphère, les sols, les milieux aquatiques et les plantes, où il peut s'accumuler et potentiellement entrer dans le réseau trophique (Figure 2-9).

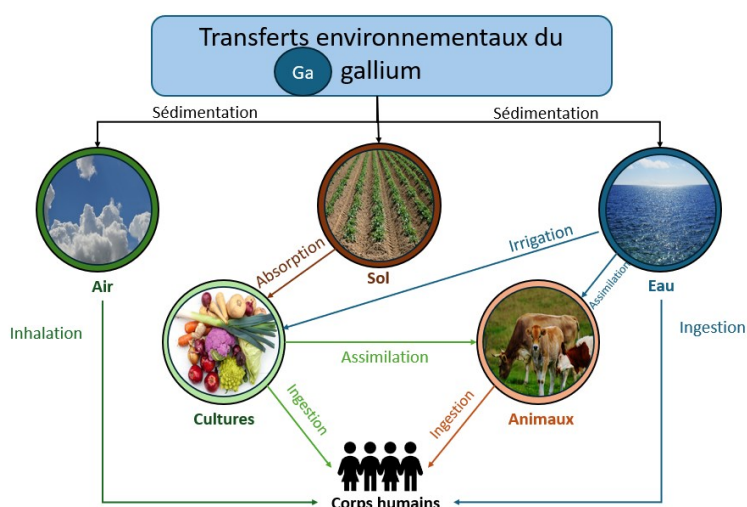


Figure 2-9 : Voies de transfert des métaux dans l'environnement et leur assimilation par les êtres vivants (Yu et al., 2023).

Atmosphère

Libéré par les activités industrielles, le gallium se propage dans l'atmosphère en s'attachant à des particules solides d'aérosols, comme les poussières minérales, avant de se déposer sur les surfaces terrestres et aquatiques. Sa concentration atmosphérique reste difficile à mesurer avec précision et son dépôt dépend des conditions chimiques du milieu, étant soit sous forme particulaire, en restant lié aux poussières minérales, ou soit sous forme dissoute (Ga^{3+}) dans l'eau de pluie (Shiller & Bairamadgi, 2006).

Sols

La concentration moyenne du gallium dans la croûte terrestre varie entre 15 et 19 mg/kg (Połedniok, 2008). Dans les sols de surface, la concentration moyenne en gallium peut varier entre 5 et 70 mg/kg et peut atteindre 300 mg/kg, la limite supérieure en gallium observée dans les sol proches des sites industriels (Jensen et al., 2018; Połedniok, 2008; Połedniok et al., 2012)

Les activités humaines contribuent à des concentrations de gallium plus élevées que les niveaux naturels, en particulier à proximité des sites miniers et des installations métallurgiques. Dans ces zones, les concentrations peuvent s'élever entre 100 et 400 mg/kg, dépassant la moyenne observée (Jensen et al., 2018). Par exemple, dans les sols contaminés aux abords d'une raffinerie de zinc en Pologne, elles atteignent 437 mg/kg (Y.-H. Liu et al., 2021). Bien que le gallium soit naturellement présent dans l'environnement, l'industrialisation entraîne une augmentation de sa concentration dans certains sols.

Milieux aquatiques

Les concentrations de gallium dans les océans varient en fonction de plusieurs facteurs, notamment les apports éoliens de poussières en provenance des terres, la distance par rapport aux sources anthropiques telles que les villes portuaires, ainsi que la dynamique des courants océaniques qui favorisent la dispersion des éléments. Ces courants créent des différences de concentration entre les océans, comme en témoigne la concentration de gallium, qui est deux fois plus élevée dans l'océan Atlantique Sud et Central (2,1 ng/L) comparé à celle de l'océan Pacifique (Shiller & Bairamadgi, 2006).

Des différences notables sont également observées sur de plus petites échelles. À Sydney, par exemple, la concentration de gallium dissous (Ga^{3+}) varie de manière significative entre deux ports distants de seulement 10 km. En effet, la concentration au port Hacking est de 1,3 ng/L, tandis qu'elle atteint 100 ng/L à Botany Bay, un port plus industrialisé situé près d'un aéroport (King, 2013).

Même si ces concentrations varient, elles ne présentent pas de risque environnemental immédiat. En effet, bien qu'aucun seuil de préoccupation spécifique au gallium en milieu marin n'ait été établi, ces concentrations ne dépassent pas la référence fixée pour l'eau douce par le Conseil australien et néo-zélandais de l'environnement et de la conservation à 18 µg/L (King, 2013).

Plantes

La contamination des sols et des eaux favorise l'assimilation du gallium par les plantes, facilitant son entrée dans la chaîne alimentaire.

Même si le gallium est naturellement présent dans les plantes à des concentrations généralement comprises entre 0,5 et 5 mg/kg (Połedniok, 2008), certaines espèces peuvent en accumuler davantage (Figure 2-10). Par exemple, les lichens, les mousses et les plantes fabacées peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à 60 mg/kg. Des études ont également montré que des cultures de blé et d'orge, largement consommées à l'échelle mondiale, ainsi que des champignons comestibles, peuvent absorber le gallium, le rapprochant ainsi de notre alimentation (Jensen et al., 2018).

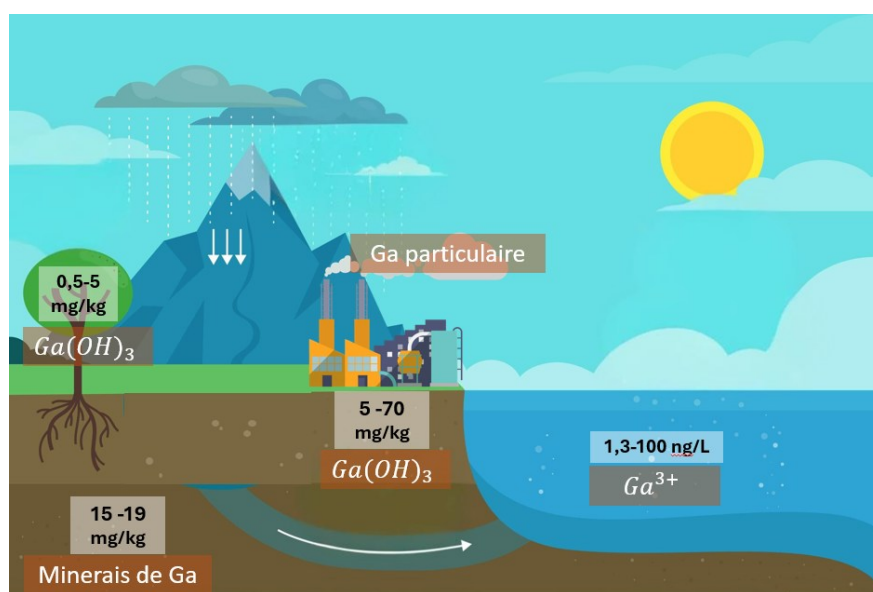


Figure 2-10 : Répartition environnementale et formes de spéciation du gallium (Ga) dans les principaux compartiments naturels. Les encadrés blancs indiquent les concentrations moyennes observées dans l'environnement. Les encadrés orange présentent les formes chimiques dominantes du gallium (spéciation).

2.2.3. Interaction avec les plantes

Absorption et translocation du gallium dans la plante

Une fois présent dans la solution du sol sous forme ionique (Ga^{3+}), le gallium devient disponible à la surface des racines, où il est ensuite transporté radialement vers le xylème. Ce dernier assure la distribution de l'eau et des minéraux aux organes aériens de la plante. Le déplacement du gallium au sein des tissus racinaires peut s'effectuer selon trois voies distinctes : la voie apoplastique, qui implique la circulation à travers les parois cellulaires ; la voie symplastique, caractérisée par le passage de l'eau et des solutés de cellule en cellule via les plasmodesmes ; et enfin, la voie transcellulaire, un mécanisme combinant les deux modes précédents (Figure 2-11) (Adriano, 2001).

Avant d'atteindre le xylème, le gallium doit franchir l'endoderme, une zone de contrôle sélectif caractérisée par la présence de la bande de Caspari. Cette structure contraint les éléments traces à traverser la membrane plasmique, une barrière sélective (Adriano, 2001). Les mécanismes

impliqués dans le passage du gallium à travers cette barrière sont probablement analogues à ceux de l'aluminium, en raison de leurs similitudes chimiques. En effet, ces deux cations trivalents possèdent des rayons ioniques comparables, ce qui favorise leur interaction avec des transporteurs et des composants cellulaires communs (Chang et al., 2017).

Cependant, la nature précise des transporteurs responsables du passage de l'aluminium à travers la membrane plasmique reste encore mal identifiée. L'aluminium peut être transporté sous forme de complexes organiques (Al-citrate) qui faciliteraient son passage à travers la membrane (Ruan & Wong, 2004). En parallèle, l'aluminium peut également pénétrer dans les racines via des canaux ioniques dédiés au transport des cations divalents, notamment les canaux à calcium. Cette entrée, bien que fortuite, est due à la proximité des propriétés chimiques entre l'aluminium et le calcium (Grevinstuk & Romano, 2013).

Une fraction de l'aluminium s'accumule dans l'apoplasme, tandis que celle ayant franchi la membrane plasmique est séquestrée soit dans la vacuole, soit dans le cytoplasme. Une part de cet aluminium est partiellement transloquée vers le xylème sous forme de complexes organiques, ce qui lui permet d'atteindre les parties aériennes. (Grevinstuk & Romano, 2013; Ruan & Wong, 2004).

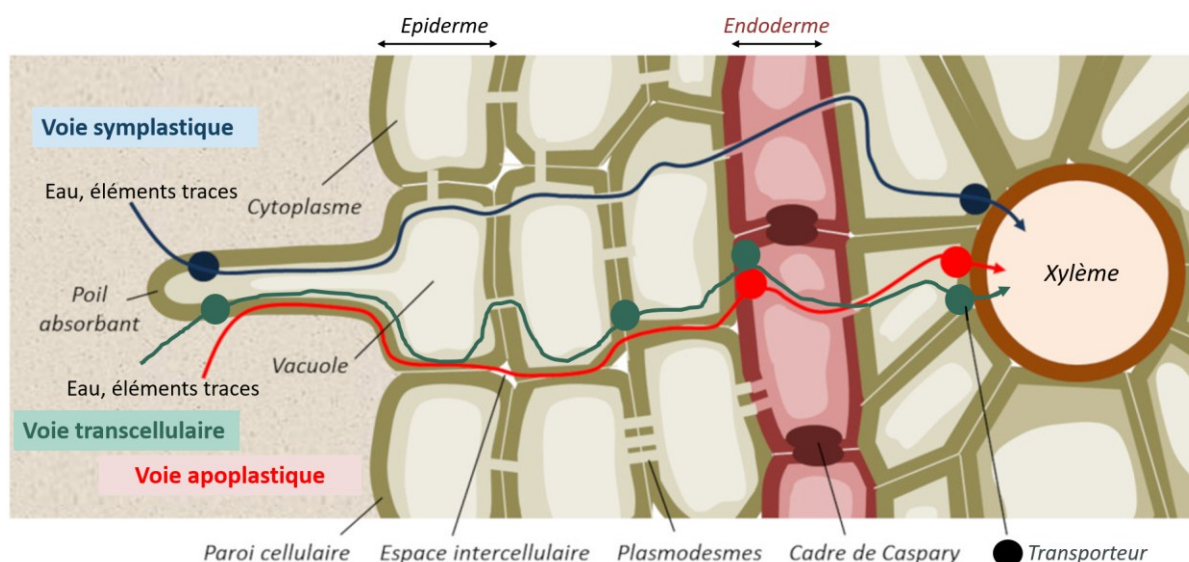


Figure 2-11 : Transport radial des éléments traces dans la racine par les voies apoplastique (rouge), symplastique (bleu) et transcellulaire (vert) jusqu'au xylème. ¹

Formes du gallium dans la plante

Entre 60 et 80 % du gallium absorbé reste confiné dans les racines où il se retrouve principalement dans les espaces intercellulaires ou dans les parois cellulaires. Sous sa forme insoluble $Ga(OH)_3$, il forme des dépôts granuleux dans ces compartiments. Une fraction du gallium peut également se trouver sous forme de complexe organique avec le citrate (Ga-citrate). Cette forme, plus mobile et moins toxique, peut soit demeurer dans les cellules racinaires, soit être transloquée vers les parties aériennes de la plante (Chang et al., 2017).

¹ Ce schéma a été modifié d'après (Jean-François, 2020).

Effet du gallium sur les plantes et leur croissance

La forme ionique du gallium est la forme toxique pour la plante en raison de sa bioactivité et de sa capacité à interagir avec les cellules végétales. En effet, Ga^{3+} est proche de Fe^{3+} et peut ainsi entrer en compétition avec ce dernier dans les processus biologiques en perturbant le métabolisme du fer, entraînant un stress oxydatif dans les cellules. De plus, le gallium tend à s'accumuler dans les tissus racinaires, provoquant une inhibition de l'élongation racinaire, des perturbations du cytosquelette et une altération du fonctionnement des canaux ioniques. Ces effets réduisent l'absorption des nutriments essentiels, compromettant ainsi la croissance de la plante (Chang et al., 2017).

Pour atténuer la toxicité du gallium, la plante exsude du citrate, permettant la formation du complexe Ga-citrate, moins toxique. Ce mécanisme permet d'atténuer les effets phytotoxiques du gallium au niveau des racines, favorisant ainsi leur croissance, tout en facilitant sa translocation vers les parties aériennes, où il exerce une toxicité plus faible.

Contrairement à d'autres métaux lourds tels que le cadmium ou le cuivre, le gallium n'induit pas l'activation des mécanismes de défense classiques chez les plantes, notamment la synthèse des phytochélatines (PCs). Ces peptides riches en cystéines ont pour rôle de chélater les ions métalliques toxiques afin de les neutraliser ou de les stocker dans les vacuoles (Seregin & Kozhevnikova, 2023). L'absence de cette réponse suggère une capacité limitée des plantes à tolérer et à éliminer le gallium.

2.3. Comportement du gallium dans les sols multi-pollués

2.3.1. La spéciation des éléments traces dans le sol

Les sols sont des milieux vivants et dynamiques, où se produisent de nombreuses interactions physico-chimiques et biologiques. La spéciation, la solubilité, la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces y sont fortement influencées par des processus se déroulant à l'interface entre la phase aqueuse et la phase solide du sol. (Adriano, 2001; Caporale & Violante, 2016; Tan, 2011). La sorption constitue le principal processus régissant la répartition et la mobilité des éléments entre les phases solide et liquide du sol (Figure 2-12). Elle englobe à la fois la fraction échangeable des éléments traces et la fraction spécifiquement adsorbée. Cette dernière est moins mobile, car les ions y sont fixés par des liaisons chimiques plus fortes, contrairement à la fraction échangeable, où les ions sont retenus par des interactions électrostatiques plus faibles. La sorption englobe également d'autres mécanismes, tels que la complexation de surface, en plus de l'échange d'ions et de l'adsorption, qui sont des processus plus ou moins réversibles (Adriano, 2001).

La précipitation permet également le passage des éléments de la phase liquide à la phase solide. Contrairement aux processus de surface, il s'agit d'un mécanisme irréversible, car il conduit à la formation d'un nouveau minéral difficilement soluble.

Dans la solution du sol, les éléments traces se présentent soit sous forme d'ions libres solubles, soit sous forme de complexes solubles. Ces complexes peuvent être de nature organique ou

minérale, et inclure également des colloïdes. Les colloïdes sont de très fines particules solides dont la taille réduite leur permet de rester en suspension dans la solution du sol, ce qui leur procure une grande mobilité et facilite le transport des éléments à travers le sol (Adriano, 2001).

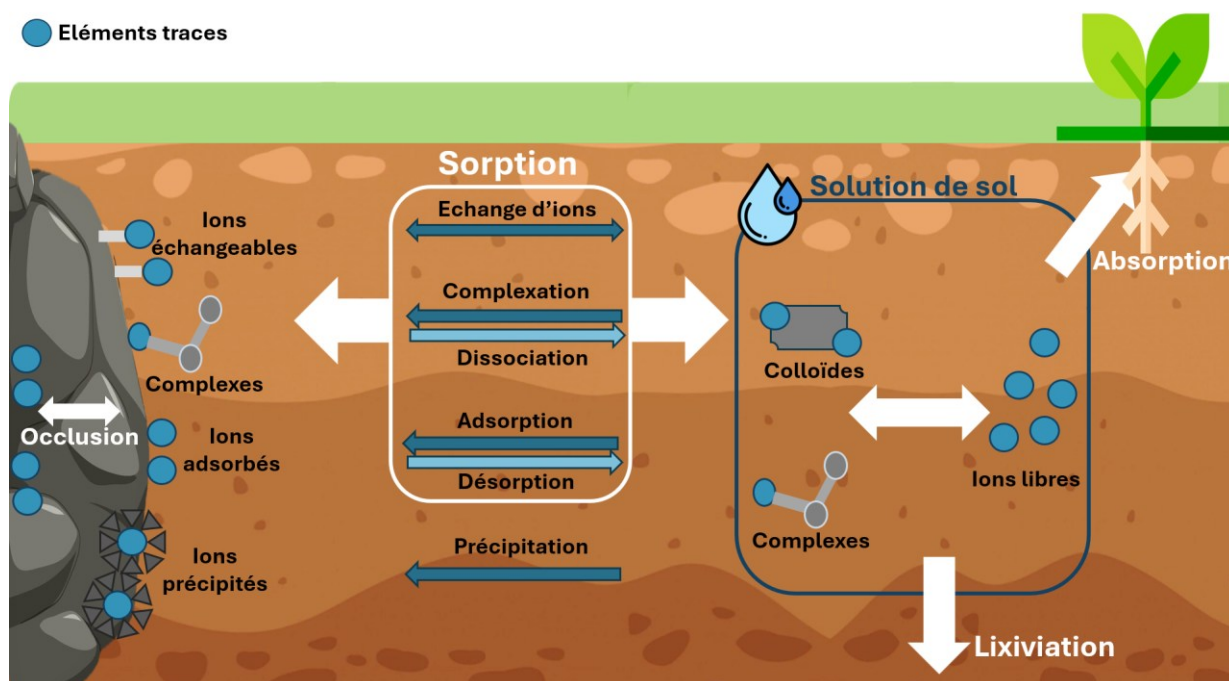


Figure 2-12 : Spéciation des éléments trace dans le sol (Adriano, 2001; Smolders et al., 2009; Tan, 2011; Wuana et al., 2014).

2.3.2. La multi-contamination

Les sols contiennent simultanément plusieurs éléments traces, qui peuvent interagir entre eux. Il en va de même pour les sources de pollution d'origine anthropique, dont les rejets sont généralement composés de mélanges complexes de contaminants. Le gallium, par exemple, ne se retrouve jamais isolé dans l'environnement. Ainsi, les milieux impactés sont rarement affectés par une seule substance, mais plutôt par un ensemble de composés, un phénomène désigné sous le terme de multi-pollution. Cette coexistence de polluants complique l'évaluation de leurs effets, en raison des interactions possibles entre les substances. La multi-pollution peut conduire à un effet cocktail, dans lequel la combinaison de deux polluants, même à des concentrations considérées comme non toxiques individuellement, peut engendrer des effets synergiques plus marqués.

La présence simultanée de plusieurs contaminants dans les sols peut accroître leur biodisponibilité, facilitant ainsi leur transfert vers les organismes vivants. Cette situation peut perturber l'activité microbienne, notamment en inhibant des enzymes clés telles que la phosphatase acide, essentielle à la dégradation de la matière organique (Borges et al., 2015). Pour les plantes, la bioaccumulation peut perturber des fonctions vitales telles que la photosynthèse ou la croissance racinaire (Huang et al., 2023). En facilitant l'absorption des contaminants par les plantes, la multi-pollution accroît également le risque de transfert de ces substances vers le réseau trophique lors de la consommation de végétaux.

2.3.3. Interactions entre métaux

La présence simultanée de plusieurs métaux dans le sol engendre des interactions complexes, notamment une compétition pour les mêmes sites d'adsorption sur les surfaces du sol. Ce phénomène influence leur mobilité, leur biodisponibilité ainsi que leur comportement global, en réduisant l'efficacité de l'adsorption de chaque métal. Par exemple, le cadmium (Cd^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}), deux cations divalents de structure similaire, se concurrencent pour les mêmes sites, ce qui diminue leur fixation respective. De la même manière, des métaux comme le chrome, le cuivre ou le plomb, qui possèdent une forte affinité pour les surfaces du sol, peuvent évincer des éléments moins compétitifs tels que le nickel ou le zinc (Wuana et al., 2014).

Cette compétition peut entraîner une augmentation de la concentration de certains métaux dans la solution du sol, ce qui accroît leur biodisponibilité pour les organismes vivants. Ce type d'interaction, où la présence combinée de métaux intensifie leur effet par rapport à une exposition individuelle, est qualifié de synergique. Par exemple, la présence conjointe de plusieurs métaux peut inhiber davantage la croissance de plantes comme l'avoine, alors que chaque métal pris isolément a un impact moindre.

Parfois, la présence simultanée de plusieurs métaux peut réduire la biodisponibilité de l'un d'eux. C'est le cas du chrome, dont l'adsorption sur les surfaces du sol est renforcée en présence d'autres métaux, ce qui diminue sa concentration dans la solution du sol et, par conséquent, sa biodisponibilité (Yu et al., 2023).

2.3.4. Rôle du glyphosate sur la mobilité des métaux

L'agriculture contribue à la pollution des sols par des contaminants organiques comme les pesticides ou les antibiotiques. Les interactions entre métaux et ces contaminants peuvent produire des effets synergiques ou antagonistes, compliquant ainsi la gestion et la remédiation des sols contaminés.

Depuis 1970, le glyphosate est devenu l'herbicide le plus utilisé dans le monde. En 2014, il représentait à lui seul 92 % des 814 tonnes d'herbicides vendues en France (Antier et al., 2020). Utilisé dans 90 % des cas à des fins agricoles, il sert au désherbage, à la dessiccation des cultures, à l'élimination des couverts végétaux et des prairies temporaires, facilitant ainsi la préparation du sol. Cet herbicide non sélectif agit en inhibant la biosynthèse des acides aminés aromatiques chez les plantes, bloquant ainsi leur croissance. Au-delà de son action herbicide, le glyphosate agit aussi comme agent chélateur, c'est-à-dire qu'il peut se lier à certains éléments traces du sol, comme les métaux (Antier et al., 2020).

Les effets du glyphosate sur la mobilité des éléments traces varient selon plusieurs facteurs. À faibles concentrations, il peut en augmenter la disponibilité pour les plantes en réduisant leur sorption sur les particules du sol. Ce phénomène s'explique par la baisse du pH induite par le glyphosate, qui diminue les charges négatives à la surface des solides, ainsi que par la compétition directe du glyphosate avec les éléments traces pour les sites de fixation (Mertens et al., 2018). Par exemple, l'ajout de 20 mg/L de glyphosate a entraîné une augmentation de la mobilité de 67 % des éléments testés, avec une intensité 1,2 fois supérieure à celle observée

dans le témoin (Bemelmans, 2024). Certains métaux comme le cuivre et le zinc, ayant une affinité élevée pour les composés organiques, interagissent fortement avec le glyphosate et forment des complexes solubles, ce qui augmente leur mobilité dans le sol.

Cependant, à des concentrations plus élevées ou dans des sols déjà fortement contaminés, le glyphosate peut former des complexes stables insolubles avec les métaux, limitant leur absorption par les plantes. Ces complexes peuvent rester piégés dans le sol, augmentant le risque de pollution à long terme.

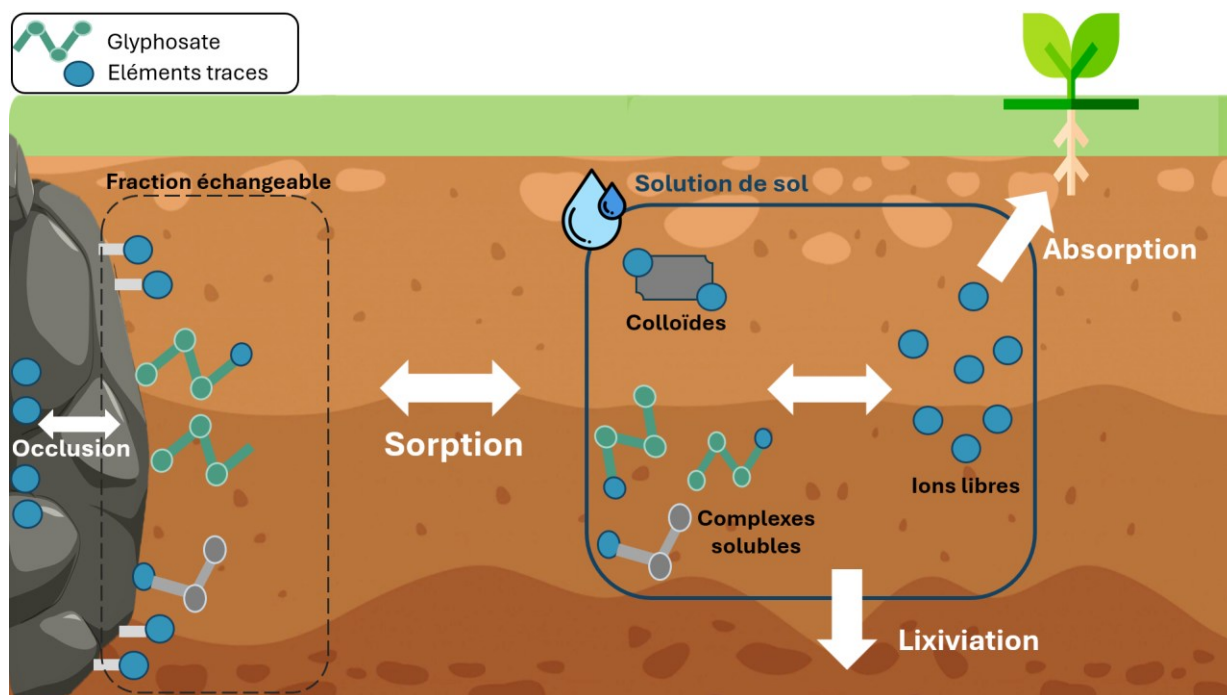


Figure 2-13 : Influence du glyphosate sur la mobilité des éléments traces dans le sol. Le glyphosate est représenté en vert. Il peut soit être sorbé à la surface du sol, soit présent dans la solution de sol sous forme de complexes solubles.

Les effets du glyphosate dépendent non seulement de sa concentration, mais aussi de la nature des éléments traces présents, des caractéristiques du sol et du degré de dégradation du glyphosate. Certains éléments, comme l'arsenic, ne présentent pas de variations notables en présence de glyphosate. Cela pourrait s'expliquer par leur forte affinité pour les particules du sol, ou par la formation de complexes ternaires insolubles impliquant le glyphosate, les éléments traces et les surfaces minérales du sol (Barrett & McBride, 2006).

Bien que le glyphosate soit généralement rapidement dégradé dans les sols et devienne souvent indétectable, son principal produit de dégradation, l'AMPA, persiste plus longtemps. Ce métabolite peut également influencer la mobilité des métaux, mais de façon moins marquée que le glyphosate lui-même.

3. Objectifs et démarche

Le gallium est un élément trace métallique critique, dont l'utilisation connaît une croissance rapide, notamment dans les technologies de pointe et le domaine de la santé. Cette demande accrue s'accompagne d'une augmentation de sa production, entraînant une présence croissante dans l'environnement (Chen et al., 2022). Pourtant, son comportement environnemental, en particulier dans les sols et vis-à-vis des plantes, demeure peu étudié. Il est donc essentiel de quantifier son transfert du sol vers les plantes ainsi que sa dynamique dans le sol, afin d'évaluer les risques potentiels pour la chaîne trophique et les écosystèmes (Chen et al., 2022).

L'objectif de ce mémoire est d'évaluer le transfert du gallium entre le sol et la plante et d'estimer l'influence des environnements multi-polluants

Plus précisément, le mémoire vise à répondre à trois questions de recherche :

1. Dans quelle mesure la méthodologie de contamination du sol permet-elle d'atteindre les concentrations cibles et de les maintenir dans le temps ?
2. Quel est l'impact de la présence de la plante sur le devenir du gallium dans le sol et son transfert vers la plante ?
3. Comment la présence de co-contaminants métalliques et organiques influence-t-elle le comportement du gallium dans le sol et son transfert vers la plante ?

Pour répondre à ces questions, une expérimentation en serre d'une durée de deux mois a été menée. De l'orge (*Hordeum vulgare*) a été cultivée sur des sols soumis à huit traitements distincts, incluant l'application individuelle de gallium, de zinc ou de glyphosate, ainsi que diverses combinaisons entre ces éléments. Les analyses effectuées ont permis de mesurer les concentrations de gallium et de zinc dans le sol, la solution du sol, les racines et les parties aériennes des plantes.

Une partie de ce mémoire porte sur la mise en place d'une méthode de contamination du sol (Figure 3-1). La seconde partie porte sur la quantification du gallium dans le sol, la solution du sol et les plantes, ainsi que sur l'étude de son comportement en présence de différents facteurs, notamment des polluants organiques (glyphosate) et métalliques (zinc), et de leur influence sur son transfert vers la plante.

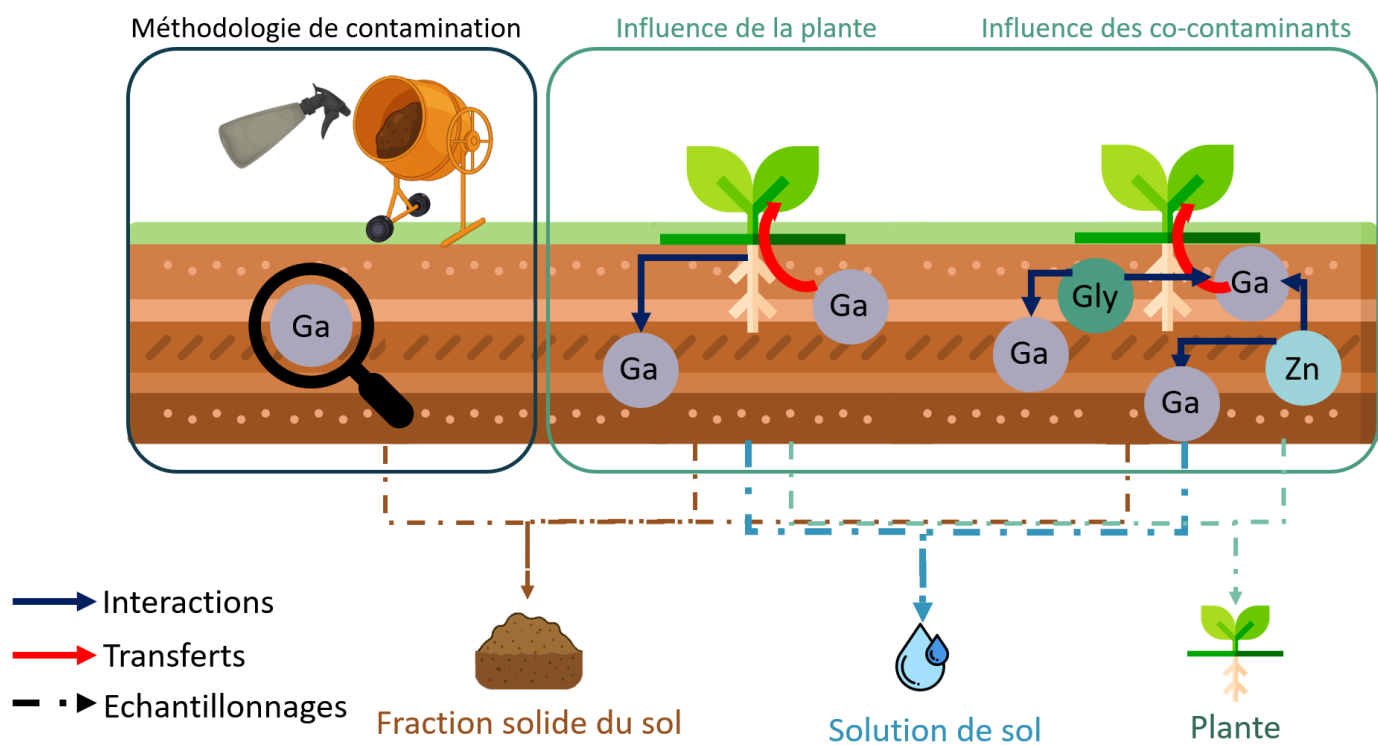


Figure 3-1 : Schéma de l'approche expérimentale pour l'étude du comportement du gallium en contexte multi-polluant.

4. Matériels et méthodes

4.1. Expérience en serres

L'expérience repose sur la culture d'orge (*Hordeum vulgare*) en conditions contrôlées, selon huit modalités expérimentales incluant un témoin non contaminé, l'application isolée de gallium, de zinc ou de glyphosate, ainsi que leurs différentes combinaisons (Tableau 1). Les concentrations en éléments traces ont été analysées dans différents compartiments (sols, solutions de sol, racines et parties aériennes) après contamination de sols prélevés sur le terrain (Figure 4-1).

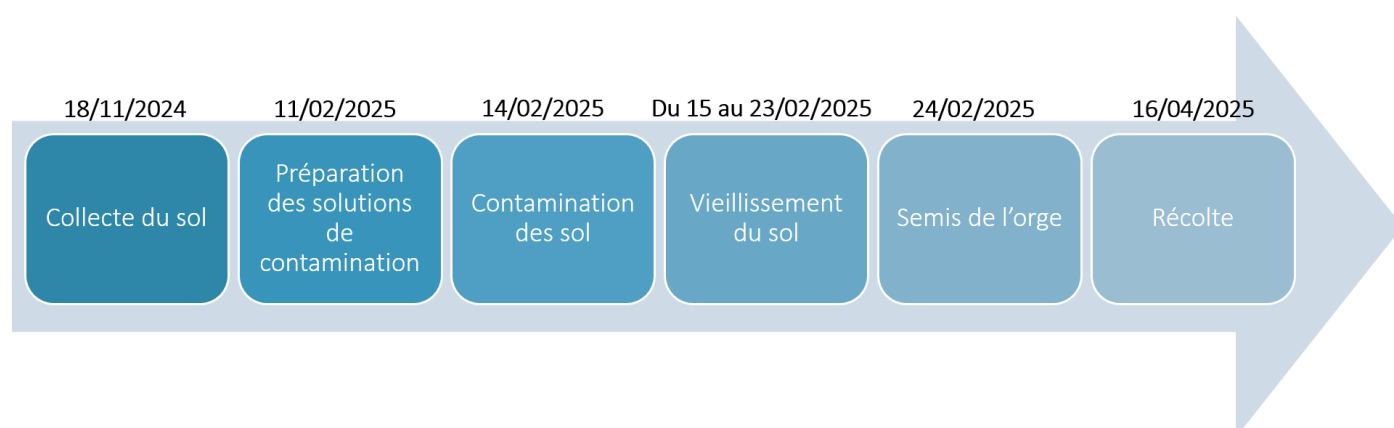


Figure 4-1 : Chronologie de l'expérimentation en serre. Les différentes étapes clés de l'étude sont représentées, depuis la collecte du sol jusqu'à la récolte des plants d'orge (*Hordeum vulgare*).

4.1.1. Collecte du sol pour l'expérience

Le sol utilisé dans cette étude a été prélevé dans les champs de la ferme universitaire de l'UCLouvain, dans la commune de Chaumont-Gistoux, dans la province du Brabant wallon (Belgique). Cette région est caractérisée par un climat tempéré océanique, sans saisons sèches et à étés tempérés, selon la classification de Köppen-Geiger (type Cfb). La température moyenne annuelle y est de 10,5 °C, et la pluviosité moyenne annuelle s'élève à 842 mm (IRM, 2025). Le sol y est limoneux à drainage naturel favorable (Aba1) (SPW, 2025). Du point de vue géologique, le site d'étude se trouve sur la formation de Bruxelles, composé d'une alternance de faciès siliceux et de faciès carbonatés².

Le 18 novembre 2024, environ 150 L de sol a été collecté sur la parcelle étudiée (50,673°, 4,636° ; Figure 4-2). À cette date, celle-ci était couverte d'une interculture de trèfle. Seuls les 10 premiers centimètres de sol ont été prélevés directement sous la couverture végétale. Le sol collecté a ensuite été transféré en serre, où les résidus végétaux ainsi que les vers de terre ont été retirés, puis le sol a été homogénéisé.

² (Carte Géologique de Wallonie, n.d.)

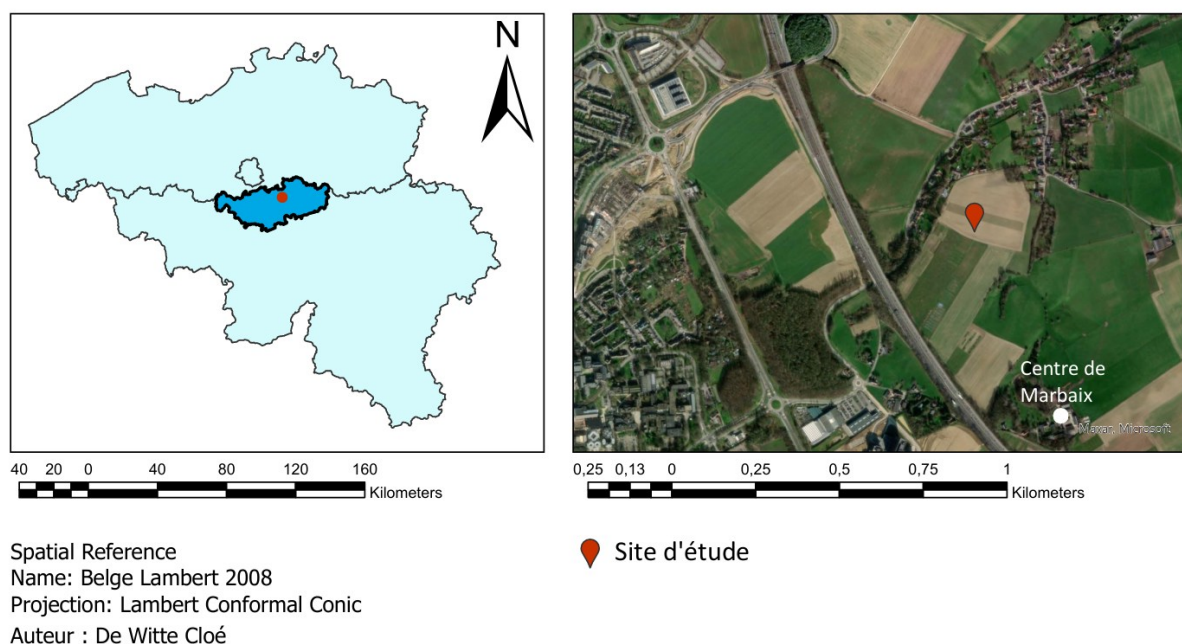


Figure 4-2 : Localisation du site d'étude en rouge de la ferme universitaire de l'UCLouvain (Centre de Marbaix, en blanc), Brabant Wallon, Belgique.

4.1.2. Préparation des solutions pour la contamination du sol

Les différents traitements consistent en l'application sur le sol de solutions contenant du gallium, du zinc, du glyphosate, ou des combinaisons de ces trois substances, ainsi qu'un traitement témoin (Tableau 1).

Tableau 1 : Représentation des différents traitements appliqués lors de l'expérience, leurs abréviations utilisées pour les différencier et les couleurs associées.

Traitements	Abréviations	Couleurs
Témoin	T	
Gallium	Ga	
Zinc	Zn	
Gallium + zinc	GaZn	
Glyphosate	Gly	
Gallium + glyphosate	GaGly	
Zinc + glyphosate	ZnGly	
Gallium + glyphosate+ zinc	GGZ	

L'application de ces traitements permet d'augmenter les concentrations naturelles de gallium ou de zinc dans le sol étudié, qui sont respectivement de 8 mg/kg et 100 mg/kg.

Dans un premier temps, seules les solutions correspondant aux traitements T, Ga, Zn et GaZn ont été préparées. Pour cela, des sels métalliques de nitrate de gallium ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) et de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) ont été dissous dans de l'eau Milli-Q³ afin d'obtenir 3,5 L de solution, chacune contenant une concentration finale de $1,2 \times 10^{-3}$ M (Annexe 7.2.2) du sel correspondant.

En raison de la faible solubilité de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, les solutions ont été acidifiées à pH 2 par l'ajout de 2,25 mL d'acide nitrique (69%), afin de garantir la dissolution complète des sels. Par ailleurs, le pouvoir tampon du sol (Annexe 7.1) permet de maintenir ce pH sans altérer le fonctionnement biologique du sol.

Afin de maintenir une concentration équivalente en nitrate dans toutes les solutions et éviter tout biais expérimental, du nitrate de sodium (NaNO_3) a été ajouté aux solutions ne contenant pas simultanément les deux sels métalliques.

Le traitement T a ainsi été préparé en dissolvant 1,78 g de NaNO_3 dans 3,5 L d'eau acidifiée, permettant d'obtenir une solution apportant 124 mg de nitrate par kg de sol (Tableau 2). Pour le traitement Ga, une solution a été élaborée en dissolvant 1,75 g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, complétés par 0,72 g de NaNO_3 , afin d'apporter 10,45 mg de gallium par kg de sol. La solution du traitement GaZn contenait quant à elle 1,75 g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ et 1,1 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, assurant la même concentration en gallium que dans la solution précédente ainsi qu'un apport de 9,8 mg de zinc par kg de sol. Enfin, la solution pour le traitement Zn a été préparée en dissolvant 1,1 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et 1,1 g de NaNO_3 . Ainsi, les traitements enrichis en gallium devraient atteindre une concentration de 18 mg/kg, tandis que ceux enrichis en zinc devraient atteindre 110 mg/kg. Ces solutions serviront également de base pour les traitements combinés avec le glyphosate, qui sera appliqué ultérieurement.

Tableau 2 : Concentrations des substances chimiques par litre de solution de contamination pour chaque traitement appliqué au sol.

	GaZn & GGZ	Ga & GaGly	Zn & ZnGly	T & Gly
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ [g/L]	0,5	0,5	/	/
Ga [mg/L]	83,6	83,6	/	/
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [g/L]	0,32	/	0,32	/
Zn [mg/L]	78,5	/	78,5	/
NaNO_3 [g/L]	/	0,2	0,3	0,5
HNO_3 [mL/L]	0,08	0,08	0,08	0,08

À un stade ultérieur de l'expérience, une solution de glyphosate a été spécifiquement préparée pour les traitements impliquant l'application de celui-ci, à savoir Gly, GaGly, ZnGly et GGZ. Une solution mère à 1 g/L a été obtenue en diluant 0,7 mL de glyphosate commercial (concentration initiale de 360 g/L) dans 250 mL d'eau Milli-Q (Annexe 7.3).

³ L'eau Milli-Q® est ultra-purifiée par un système de filtre/membrane et a une résistivité de 18,2 MΩ cm à 25°C.

4.1.3. Contamination du sol

Chaque traitement nécessitant onze pots de 0,8 L (12 cm de diamètre), les solutions ont été préparées en quantité suffisante pour contaminer 22 pots (deux séries de 11), soit un volume de sol total estimé à 25 kg, sur la base d'une densité de sol moyenne de 1,3 kg/L.

Afin d'assurer une répartition homogène des solutions dans le sol, un volume de 125 mL par kg de sol a été appliqué, ce qui correspond à un total de 3,125 L par traitement. Le 11 février 2025, cette quantité a été prélevée à partir des 3,5 L de solution initialement préparés, puis pulvérisée progressivement sur les 25 kg de sol préalablement pesés à l'aide d'un pèse personne. Le sol était placé dans une bétonnière dédiée à la contamination (Figure 4-3.b), garantissant une homogénéisation optimale lors de l'application. La pulvérisation a été effectuée en plusieurs passages à l'aide d'un pulvérisateur d'une capacité de 1,25 L (Figure 4-3.a).

Afin de limiter les risques de contamination croisée entre traitements, l'ordre d'application des solutions a été soigneusement établi. Le traitement témoin, ne contenant que de l'acide nitrique, a été appliqué en premier, suivi de la solution contenant uniquement du gallium, puis de celle combinant gallium et zinc. À l'issue de cette dernière étape, la bétonnière a été rincée à l'eau déminéralisée avant la préparation du traitement contenant uniquement du zinc, afin d'éviter toute contamination résiduelle par le gallium.

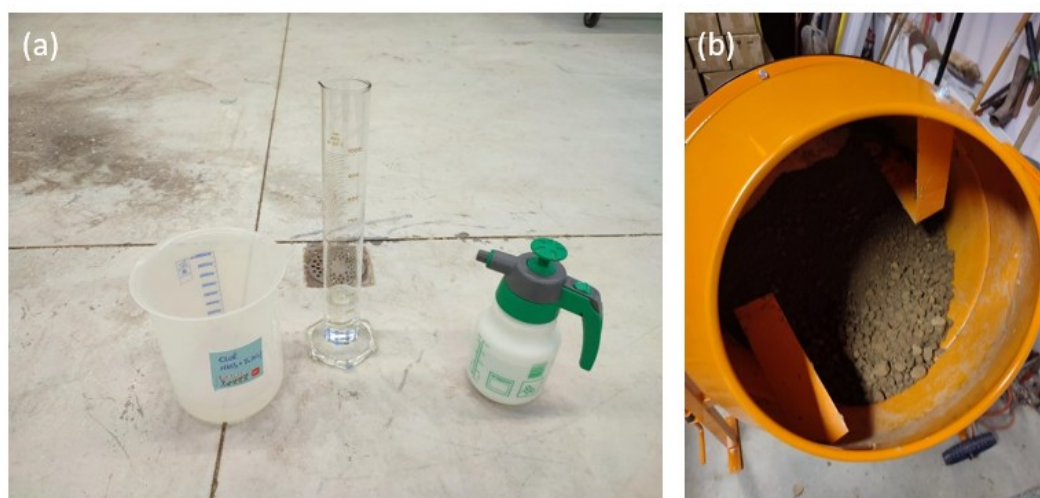


Figure 4-3 : **(a)** Instruments utilisés lors de la contamination du sol. De gauche à droite : b cher de 5 L contenant 3,5 L de solution, éprouvette graduée permettant le transfert précis du volume nécessaire vers le pulvérisateur, et pulvérisateur d'une capacité maximale de 1,25 L. **(b)** B tonni re contenant 25 kg de sol avant application de la solution de contamination.

Après la contamination (Figure 4-4.a et b), le sol a été étalé sur des b ches en serre afin de sécher à l'air libre pendant quatre jours (Figure 4-4.c). Ensuite, il a été fragmenté manuellement à l'aide d'une planche pour obtenir une structure fine et homogène, adaptée à la mise en pot (Figure 4-4.d).

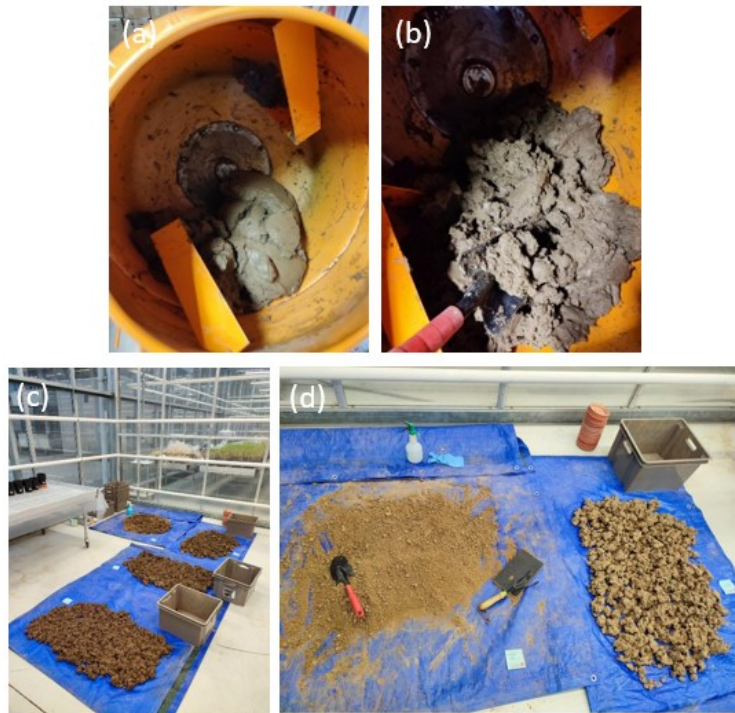


Figure 4-4 : **(a)** Sol en cours de contamination dans la bétonnière. **(b)** Sol immédiatement après contamination, encore humide et compacté dans la bétonnière. **(c)** Sols étalés par traitement sur des bâches en serre pour le séchage à l'air libre. **(d)** Comparaison de l'état du sol : à gauche, sol sec après broyage manuel ; à droite, sol sec avant broyage.

Par la suite, le sol a été mis en pot (500 g_{de sol}/pot) afin de poursuivre l'étape de vieillissement en serre. Afin d'éviter tout biais lié à l'effet de position, la disposition des pots a été déterminée de manière aléatoire à l'aide d'un code développé via le logiciel Python. Cette randomisation a pris en compte à la fois la distinction entre pots destinés à recevoir des plantes et ceux sans plantes, ainsi que les différents traitements appliqués. Chaque pot a été identifié par une abréviation correspondant à son traitement (Tableau 1), suivie d'un numéro permettant de les différencier. Les pots numérotés de 1 à 5 correspondaient aux pots destinés à recevoir les plants d'orge, tandis que ceux portant les numéros de 6 à 8 étaient réservés aux conditions sans plantes (Figure 4-5).

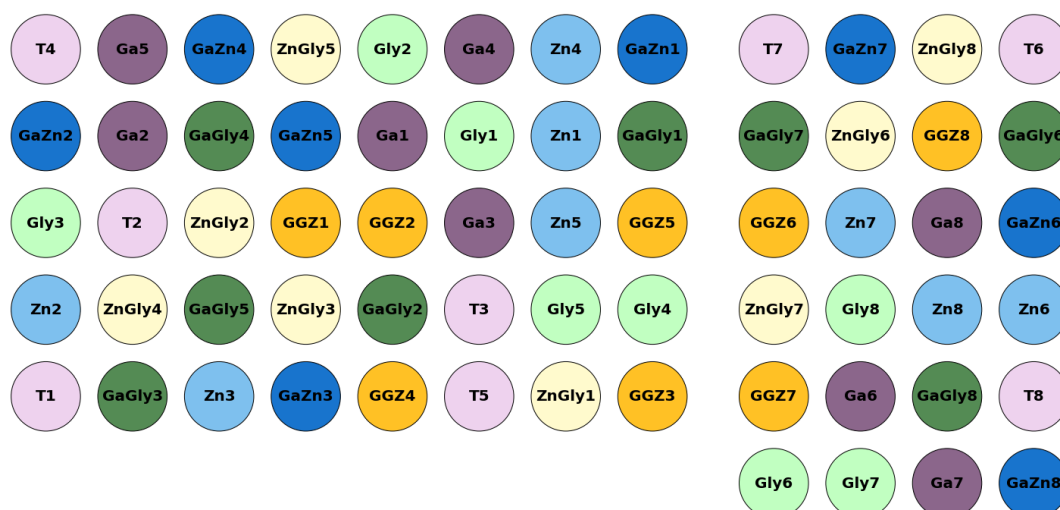


Figure 4-5 : Disposition aléatoire des pots en serre en fonction des traitements appliqués. Les pots numérotés de 1 à 5, situés à gauche, correspondent aux conditions avec plantes, tandis que les pots numérotés de 6 à 8, à droite, correspondent aux conditions sans plantes.

Le 21 février 2025, soit trois jours avant le semis des graines d'orge, la solution de glyphosate à 1 g/L a été appliquée à l'aide d'un pulvérisateur manuel de capacité de 0,5 L sur les pots correspondant aux traitements contenant du glyphosate (Gly, GaGly, ZnGly et GGZ), à raison de 5 mL par pot. Cette quantité correspond à la dose maximale autorisée en Belgique, soit 3,6 kg/ha (Bemelmans, 2024).

Afin de garantir une nutrition adéquate et une croissance optimale des plantes, 2 g de fertilisant NPK 9-7-14 (160 kg_N/ha) (Tuppad et al., 2023) ont été ajoutés à l'ensemble des pots, qu'ils aient des plantes ou non (pots 1 à 8). Cette fertilisation uniforme vise à éviter tout biais lié aux différences de concentration en azote entre les sols avec et sans plantes.

Le 24 février 2025, cinq graines d'orge ont été semées dans les pots numérotés de 1 à 5 pour chaque traitement. Trois jours après le semis, une plaque en verre a été placée au-dessus des pots afin de favoriser la germination. Au 1^{er} mars, 76 des 200 graines semées avaient germé, soit une moyenne de deux pousses par pot. Afin d'augmenter cette densité et, par conséquent, la biomasse aérienne et racinaire récoltée en fin d'expérience, une prégermination complémentaire de 200 graines a été réalisée. Celles-ci ont été placées dans des boîtes de Petri contenant un papier légèrement humidifié (environ 4 mL d'eau par boîte). Après trois jours dans les boîtes, les graines germées ont été transplantées dans les pots afin de garantir un minimum de trois plants par pot, voire quatre lorsque quatre graines avaient germé dès la première phase de semis.

Ensuite, les plants d'orges ont poussé pendant 2 mois jusqu'à leur récolte le 16 avril pour les analyses. Durant toute la période de croissance, les pots ont été arrosés quotidiennement avec, en moyenne, 85 mL d'eau de pluie collectée dans les serres (Annexe 7.5). Les conditions environnementales pendant l'expérience étaient de 14 à 35°C pour l'air et de 25 à 99 % pour l'humidité de l'air.

4.2. Échantillonnage et préparation des échantillons

Au cours de l'expérience, plusieurs prélèvements de sol et de solution du sol ont été effectués. À la fin de l'essai, des échantillons complémentaires ont été collectés, incluant non seulement le sol et sa solution, mais également les parties aériennes et les racines des plantes (Figure 4-6).

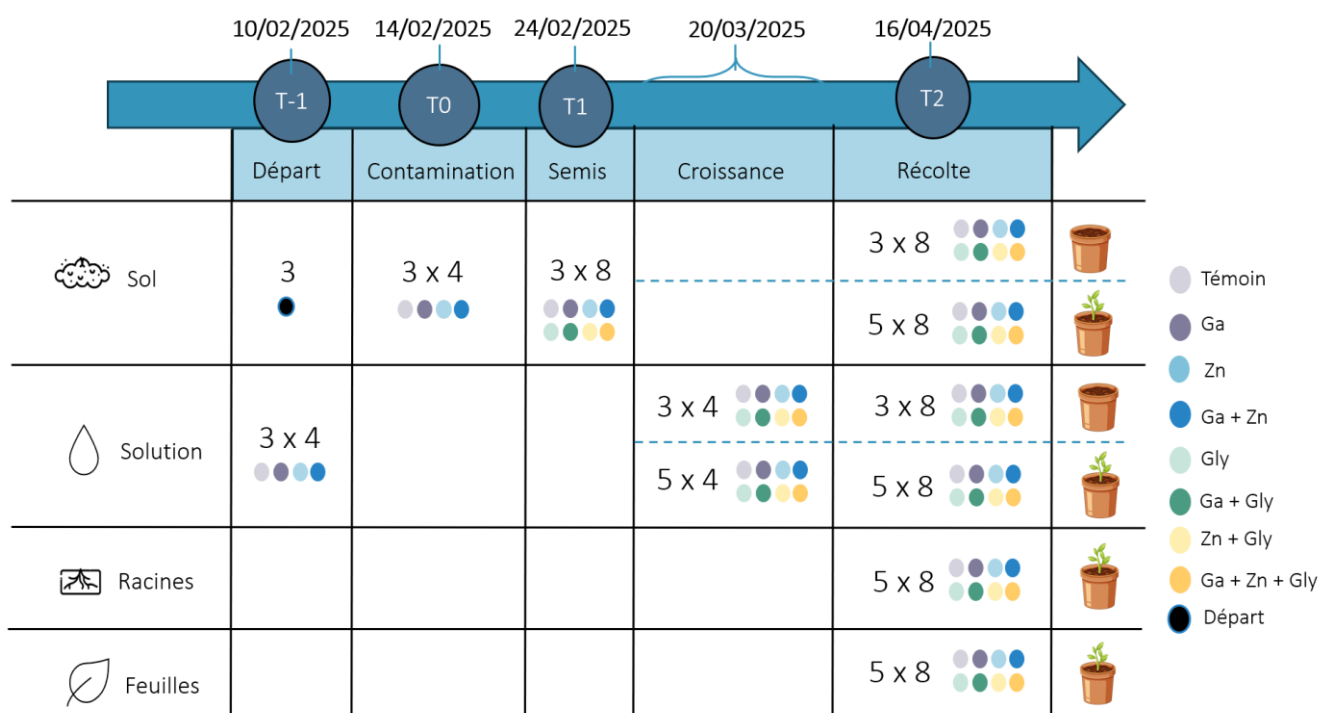


Figure 4-6 : Dates des différents prélèvements pour les analyses en fonction des différents traitements.

4.2.1. Échantillonnage des sols

Avant la contamination, trois prélèvements de sol ont été réalisés. Après la contamination, trois autres échantillons ont été prélevés pour chacun des quatre traitements initiaux (T, Ga, Zn et GaZn). À l'issue de la phase de vieillissement, une semaine après la contamination trois nouveaux prélèvements ont été effectués pour chacun des huit traitements. En effet, le glyphosate ayant été appliqué trois jours auparavant, tous les traitements étaient alors représentés : T, Ga, Zn, Gly, GaGly, ZnGly, GaZn et GGZ. Enfin, à la fin de l'expérience, le 16 avril, l'ensemble du sol des pots restants a été collecté, soit les cinq pots par traitement contenant des plants d'orge ainsi que les trois pots par traitement sans plantation, totalisant 64 pots.

Après chaque phase de prélèvement, le sol a été tamisé à l'aide d'une bouteille pour désagréger les agrégats, puis passé au tamis de 2 mm (Figure 4-7.a). Les échantillons ont ensuite été broyés à l'aide du broyeur Retsch RS 200, en salle de broyage, afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 250 µm (Figure 4-7.b) avant l'analyse des éléments traces.



Figure 4-7 : **(a)** Aspect du sol avant tamisage (gauche), après tamisage (centre) et après broyage (droite). **(b)** Broyeur utilisé pour la préparation des échantillons de sol.

4.2.2. Échantillonnage des solutions de sols

Les échantillons de solution de sol ont été prélevés dans les pots numérotés de 1 à 8 pour les huit traitements, le 20 mars (un mois après le semis) et le 15 avril (deux mois après le semis), juste avant la récolte. Pour ce prélèvement, des rhizons, constitués d'une membrane hydrophile en polyéther sulfone et comportant des pores de $0,15\ \mu\text{m}$ (19.21.21 F, Rhizosphere, Wageningen, The Netherlands), ont été insérés dans chaque pot. Ces rhizons ont été raccordés à des seringues en polypropylène de 50 mL (BD Plastipak luer lock) afin d'exercer une succion et ainsi prélever la solution de sol (Figure 4-8.b). Le jour des prélèvements, 100 mL d'eau ont été ajoutés aux pots une heure avant l'extraction, qui a été réalisée à l'aide des seringues. Après 5 h de succion, 15 mL de solution ont été collectées. Enfin, tous les échantillons ont été acidifiés avec de l'acide nitrique (HNO_3) à 2 % avant d'être analysés pour leur teneur en éléments traces.



Figure 4-8 : **(a)** Positionnement des rhizons dans les pots pour l'extraction de solution du sol. **(b)** Illustration de la collecte de la solution de sol à l'aide d'une seringue raccordée au rhizon.

4.2.3. Échantillonnage des végétaux

Les parties aériennes de chaque pot contenant des plantes (pots 1 à 5) ont été récoltées après deux mois de croissance, le 16 avril 2025. Elles ont été coupées au niveau de l'interface sol-tige, puis placées dans des sachets microperforés.

Simultanément, les racines ont été soigneusement extraites en minimisant leur fragmentation, rincées d'abord à l'eau de pluie pour éliminer les particules de sol, puis à l'eau déminéralisée. Elles ont ensuite été placées dans des sachets microperforés (Figure 4-9.b). L'ensemble des échantillons racinaires et aériens a été déposé en étuve (VTU 125/200 150°C) (Figure 4-9.a) pendant 48h à 65 °C afin d'assurer un séchage complet.



Figure 4-9 : (a) Parties aériennes et racinaires des plantes disposées sur les deux étages supérieurs de l'étuve (salle H04840). (b) Séchage des parties aériennes dans des sachets microperforés dans l'étuve à 65 °C.

4.3. Analyse des éléments traces

Puisque ce mémoire s'inscrit dans le cadre du projet CRITICLESS en collaboration avec l'Université de Reims, les analyses des échantillons ont été réalisées par le laboratoire de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (UMR 7312).

4.3.1. Préparations des échantillons

Pour les échantillons de sol, 0,5 g de sol ont été minéralisés à l'aide de 12 mL d'Aqua regia, un mélange composé d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide chlorhydrique (HCl) dans un rapport 5:2, afin de dissoudre les éléments traces présents dans le sol (Gaudino et al., 2007). La digestion a été réalisée dans des réacteurs en téflon, à l'aide d'un micro-ondes *Ethos Easy* (Milestone). Le programme de minéralisation comprenait une phase de montée en température sur 20 minutes

jusqu'à 180 °C, puis cette température a été maintenue pendant 30 minutes avant d'être laissée refroidir jusqu'à 40 °C avant l'ouverture de l'appareil.

Après la minéralisation, les échantillons sont dilués à 50 mL avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 %, puis soumis à une centrifugation. Un volume de 100 µl du surnageant est prélevé et dilué jusqu'à 10 mL avec une solution d'acide nitrique à 2 % avant d'être injecté dans l'analyseur.

Les échantillons de solution de sol ont été dilués par 100 dans une solution d'acide nitrique pour l'analyse du zinc. En revanche, aucune dilution n'a été réalisée pour l'analyse du gallium.

Pour les échantillons végétaux, les tissus ont été finement découpés à l'aide de ciseaux en céramique, puis homogénéisés. Une masse de 0,5000 g a été prélevée et introduite dans un réacteur en téflon SK-15 (Milestone) contenant 12 mL d'un mélange acide nitrique/eau oxygénée. La minéralisation a été effectuée par micro-ondes (Ethos Easy, Milestone) selon le programme suivant : montée en température à 100 °C en 10 minutes, maintien pendant 5 minutes, élévation à 180 °C pendant 25 minutes, puis refroidissement à 40 °C. La suite du protocole (dilution, préparation pour analyse et mesure par ICP-MS) est identique à celle utilisée pour les échantillons de sol.

4.3.2. Quantification des concentrations en éléments traces

Les concentrations en éléments traces présents dans les échantillons ont été mesurées par spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif (ICP-MS), appareil combinant deux techniques : une ionisation des atomes (ICP) et la séparation des ions en fonction de leur masse pour les quantifier (MS).

Les échantillons liquides vont d'abord passer dans le nébuliseur (Figure 4-10) où ils seront transformés en aérosols grâce au gaz d'argon. Cet aérosol est ensuite dirigé vers une chambre de pulvérisation, qui permet de ne retenir que les plus fines gouttelettes. Ces dernières sont transportées vers la torche à plasma, où elles sont successivement desséchées, vaporisées, atomisées, puis ionisées (Woeste, 2004).

Le plasma est généré par un champ électromagnétique appliqué à un gaz d'argon, atteignant une température d'environ 6000 °C (Cavey et al., 2019). Ce plasma permet la conversion des éléments présents dans l'échantillon en ions, qui sont ensuite dirigés vers l'interface du spectromètre de masse. À ce stade, les ions d'intérêt sont séparés des ions d'argon à travers un système de cônes différentiels.

Dans l'analyseur de masse, les ions sont triés selon leur rapport masse/charge (m/z). L'instrument utilisé ici est un ICP-MS à triple quadripôle dont le premier quadripôle sélectionne les ions correspondant aux masses cibles, à savoir 60, 63, 66 et 72 respectivement pour le nickel, le cuivre, le zinc et le gallium. Les ions ainsi filtrés passent ensuite dans une cellule de collision contenant de l'hélium, qui permet de séparer les molécules entre elles et de réduire les interférences potentielles. Le troisième quadripôle effectue une seconde sélection de masse, garantissant que seuls les ions d'intérêt atteignent le détecteur.

Enfin, les ions détectés sont convertis en signal électrique, proportionnel à leur abondance, ce qui permet de déterminer avec précision les concentrations des éléments analysés.

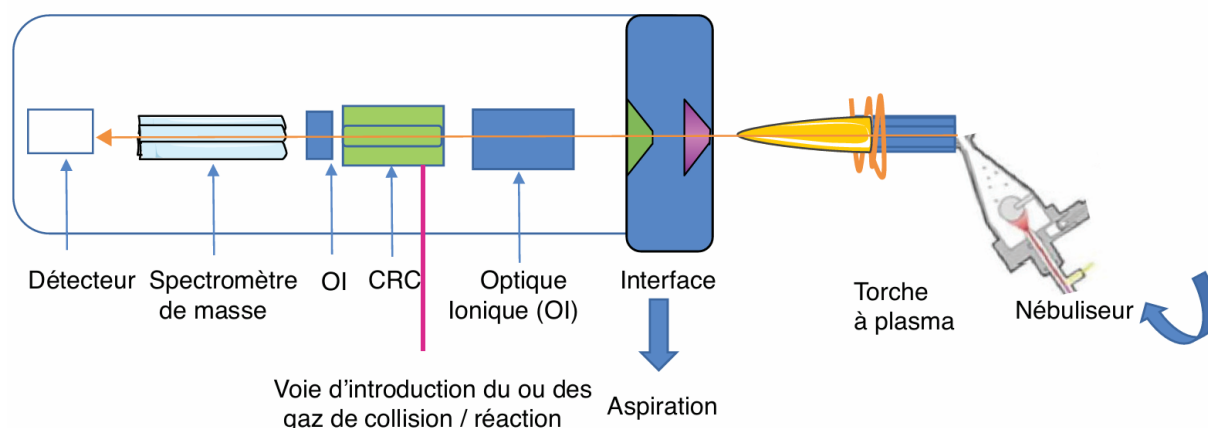


Figure 4-10 : Représentation schématique d'un appareillage d'ICP-MS. De droite à gauche, la partie d'introduction de l'échantillon avec la torche à plasma, interface, la cellule de collision/réaction, la zone du spectromètre de masse et enfin la détection. Le cheminement de l'échantillon est représenté par la flèche orange (Cavey et al., 2019).

La gamme d'étalonnage utilisée pour les analyses s'étend de 0 à 100 µg/L. Chaque échantillon est analysé six fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Un étalon interne à base d'yttrium, à une concentration de 10 µg/L, est ajouté systématiquement à toutes les solutions analysées afin de corriger les éventuelles dérives instrumentales. De plus, un échantillon de contrôle qualité à 20 µg/L est mesuré toutes les 12 analyses pour vérifier la stabilité et la fiabilité de la mesure au cours de la séquence.

4.4. Analyse des données

4.4.1. Méthodes de calculs et indicateurs de transfert

Les données recueillies contenaient la concentration en gallium dans chaque échantillon de sol, de solution du sol, de racines et de parties aériennes. La concentration totale en gallium dans la plante a été calculée en tenant compte de la biomasse de chaque compartiment végétal.

$$C_{\text{plante}} = \frac{(C_{\text{racines}} \times m_{\text{racines}}) + (C_{\text{feuilles}} \times m_{\text{feuilles}})}{m_{\text{racines}} + m_{\text{feuilles}}} \quad [\text{mg/kg}]$$

Afin de déterminer la répartition du gallium entre les différents compartiments, un bilan de masse a été réalisé pour chaque pot. Pour cela, la concentration en gallium mesurée dans chaque compartiment (sol, solution du sol, racines, parties aériennes) a été multipliée par la masse correspondante. Par exemple, la concentration en gallium dans le sol a été multipliée par la masse totale de sol contenue dans le pot.

$$m_{\text{Ga sol}} = C_{\text{soil}} \times m_{\text{sol par pot}} \quad [\text{mg/pot}]$$

La masse de gallium présente dans la solution du sol a été calculée en multipliant la concentration, exprimée en µg/L uniquement pour ce compartiment, par le volume total d'eau

apporté à chaque pot au cours de l'expérience. Ce volume était de 4,37 L pour les traitements avec plantes et de 2,42 L pour ceux sans plantes.

$$m_{Ga\ solution\ sol} = C_{solution\ sol} \times V_{arrosage} \times 10^{-3} \text{ [mg/pot]}$$

Pour la masse de gallium présente dans les différentes parties végétales, la concentration de chaque partie a été multipliée par la biomasse correspondante.

$$m_{Ga\ racines} = C_{racines} \times m_{racines} \text{ [mg/pot]}$$

Pour évaluer la dynamique entre les différents compartiments, la capacité de transfert entre le sol et les racines a été calculé via le facteur de bioaccumulation (BAF) (Chen et al., 2022). Ce facteur a d'abord été calculé avec les concentrations (BAF_c) afin de mesurer la capacité relative d'accumulation ou de transport entre le sol et les racines. Il a aussi été calculé basé sur les masses (BAF_m) afin d'identifier la quantité réelle du gallium accumulé ou transféré.

$$BAF_c = \frac{C_{Ga\ racines}}{C_{Ga\ sol}} \quad BAF_m = \frac{m_{Ga\ racines}}{m_{Ga\ sol}}$$

Ensuite, pour évaluer la redistribution du gallium au sein de la plante, le facteur de translocation (FT) a été calculé pour les concentration (FT_c) et pour les masses (FT_m).

$$FT_c = \frac{C_{Ga\ feuilles}}{C_{Ga\ racines}} \quad FT_m = \frac{m_{Ga\ feuilles}}{m_{Ga\ racines}}$$

4.4.2. Traitement statistique des données

Les résultats analytiques ont été transmis sous forme de fichier Excel, puis importés dans le logiciel RStudio (version 4.2.2) pour traitement statistique. Afin de comparer les échantillons selon leurs modalités expérimentales, des tests d'hypothèse ont été réalisés afin d'évaluer l'existence de différences statistiquement significatives entre les groupes. Pour chaque série de données, l'écart-type a été calculé afin de caractériser la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Un seuil de signification fixé à 5 % a été appliqué à l'ensemble des tests, et les valeurs p ont été interprétées dans le cadre d'un intervalle de confiance de 95 %.

L'ensemble des analyses statistiques a été réalisé à l'aide des fonctions du package *stat* de R. Le choix du test statistique approprié a été automatisé en fonction des caractéristiques des données, notamment leur distribution et la variance des groupes comparés. La vérification de la normalité des distributions a été effectuée au moyen du test de Shapiro-Wilk, tandis que l'homogénéité des variances a été évaluée à l'aide du test de Levene.

Lorsque les conditions de normalité étaient satisfaites, un test t de Student a été utilisé, en tenant compte de l'égalité ou non des variances. En revanche, si les distributions ne respectaient pas l'hypothèse de normalité, un test de Wilcoxon a été privilégié, celui-ci ne nécessitant pas de conditions paramétriques strictes et permettant de comparer les distributions entre groupes (Fagerland & Sandvik, 2009). Dans tous les cas, l'hypothèse nulle, stipulant l'absence de différence entre les groupes, a été rejetée lorsque la valeur p obtenue était inférieure au seuil de $\alpha = 0,05$ (Smalheiser, 2017).

5. Résultats et discussion

5.1. Méthodologie de contamination

5.1.1. Difficultés rencontrées et considérations pratiques

Lors de la contamination du sol, le principal problème rencontré fut l'ajout excessif de solution de contamination, qui a rendu le mélange trop humide, proche de l'état boueux. Le brassage dans la bétonnière a accentué ce problème en tassant le sol humide, formant ainsi une masse compacte d'argile difficile à manipuler. Dans cet état, le sol ne pouvait pas être mis en pot. Il a donc été étalé sur une bâche en serre pour un séchage à l'air libre. Cependant, après séchage, le sol était devenu trop sec et compact, rendant son conditionnement en pot également difficile. Il a donc fallu le broyer manuellement afin d'obtenir une structure plus fine, adaptée à la mise en pot. Ces étapes, bien que contraignantes, ont eu l'avantage de permettre plusieurs mélanges successifs du sol, favorisant ainsi une meilleure homogénéisation de la contamination. Par ailleurs, la bétonnière s'est révélée être un récipient adapté pour traiter de grands volumes de sol.

Pour éviter la formation de blocs compacts lors des essais suivants, une nouvelle technique a été mise en place : la solution contaminante était ajoutée progressivement dans la bétonnière, tout en mélangeant manuellement avec une pelle à intervalles réguliers. La bétonnière n'était utilisée que ponctuellement pour retourner l'ensemble du sol, ce qui a permis de limiter la formation de masses argileuses.

Une autre contrainte rencontrée au cours de l'expérimentation concernait la taille réduite des pots utilisés. Leur faible volume limitait la capacité de rétention en eau du sol, ce qui nécessitait un arrosage quotidien. Afin de limiter les biais liés à l'arrosage, une quantité identique d'eau a été ajoutée à chaque pot. Toutefois, cette méthode présentait des limites, car les besoins en eau différaient selon les conditions expérimentales : les pots sans plante nécessitaient moins d'eau que ceux contenant des plants d'orge, et le nombre de plants variait également (trois ou quatre pieds par pot), ce qui influençait la consommation hydrique. Une solution plus appropriée aurait été de se baser uniquement sur le taux d'humidité du sol pour ajuster l'arrosage. L'utilisation de capteurs d'humidité couplés à un système d'arrosage automatique goutte-à-goutte aurait permis de standardiser l'apport en eau en fonction des besoins réels, tout en limitant le risque de lixiviation des éléments traces dû à un excès d'eau.

La taille des pots a également limité le volume de solution de sol récupéré à l'aide des rhizons. Les prélèvements étant insuffisants en une seule fois, ils ont dû être effectués en deux étapes à chaque échantillonnage.

Par ailleurs, un autre point à améliorer dans le protocole concerne la germination. Au lieu de semer directement les graines, il aurait été préférable de les faire prégermer avant la mise en pot. Cette étape aurait favorisé une germination plus homogène et facilité le contrôle du nombre de plants par pot.

5.1.2. Evaluation du protocole de contamination

Gallium

La concentration moyenne en gallium a été mesurée après l'étape de contamination (Annexe 7.12.1) afin d'évaluer la concordance entre les concentrations mesurées et celles attendues suite à l'application des différents traitements (Figure 5-1). Cette analyse permet de vérifier l'efficacité du protocole de contamination et la récupération du gallium appliqué.

Après l'ajout de gallium, la concentration de gallium attendue pour les traitements Ga et GaZn est de 18,4 mg/kg de sol. Cette valeur a été atteinte dans le traitement Ga avec une récupération de 100 %. Cependant, pour le traitement GaZn, une perte significative de 2% ($p < 0,05$) a été observée entre la valeur attendue et la valeur mesurée. Cela donne un taux de récupération moyen de la contamination en gallium de 99 %.

Les valeurs obtenues sont supérieures à celles rapportées dans la littérature, ce qui suggère une meilleure efficacité de la méthode de contamination par bétonnière. En effet, la méthode utilisée influence à la fois l'homogénéité de la distribution du gallium dans le sol et le taux de récupération mesuré. L'emploi d'un mélangeur mécanique, tel qu'un blender, permet une répartition plus uniforme du contaminant et améliore le rendement du procédé, avec un taux de récupération atteignant 97 %, contre 91 % pour une méthode manuelle réalisée dans un récipient. (Northcott & Jones, 2000).

Pour les traitements ne recevant pas d'ajout de gallium, aucun changement notable n'a été observé entre les valeurs mesurées et naturelles pour le traitement Témoin. Cependant, une augmentation significative de 6 % ($p < 0,001$) par rapport à la concentration naturelle a été observée dans le traitement Zn, malgré l'absence d'ajout de gallium, soulevant l'hypothèse d'une contamination indirecte.

Cette augmentation de la concentration en gallium observée ne semble pas provenir du nitrate de zinc utilisé, qui aurait pu contenir des traces de gallium, car une telle élévation n'est pas observée dans le traitement GaZn. Cette hausse s'explique par l'ordre de passage des échantillons dans la bétonnière lors de la contamination. En effet, le traitement Zn a été réalisé après les traitements Ga et GaZn. Bien que la bétonnière ait été rincée à l'eau déminéralisée entre les deux étapes, la présence résiduelle de gallium dans l'équipement pourrait avoir contribué à une contamination croisée, entraînant une concentration en gallium plus élevée que prévue dans le traitement Zn.

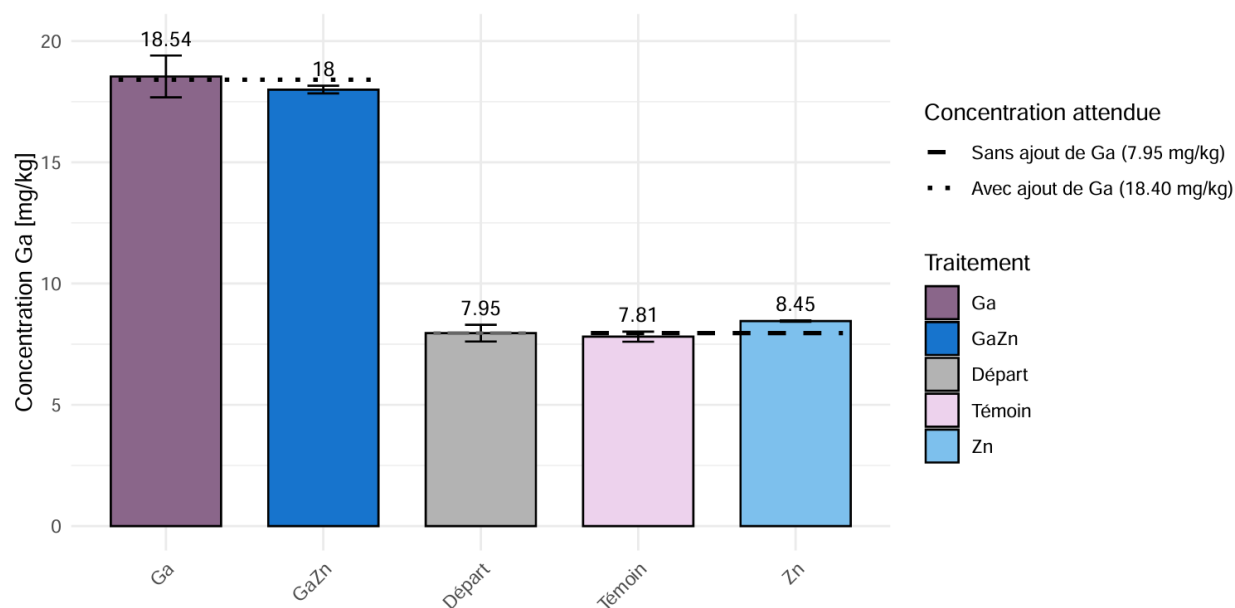


Figure 5-1 : Concentration moyenne en gallium mesurée dans les sols après l'étape de contamination selon les différents traitements (n=3). Les concentrations attendues sont indiquées par des repères en pointillés : les barres en tiretées représentent les valeurs attendues pour les traitements ayant reçu du gallium, tandis que les barres en pointillés indiquent les concentrations attendues pour les traitements sans ajout de gallium. Les barres noires au dessus des barplot représentent les écart-types⁴.

Zinc

La concentration moyenne en zinc a également été mesurée afin d'être comparée aux valeurs attendues (Figure 5-2). Le taux de récupération moyen est de 107 % pour le traitement Zn et de 109 % pour le traitement GaZn, indiquant une légère surestimation par rapport aux concentrations théoriques. Cette différence pourrait s'expliquer par une erreur analytique ou une variabilité lors de l'homogénéisation du sol.

La surestimation observée s'explique notamment par une concentration moyenne en zinc dans le traitement GaZn supérieure de 7 % à la valeur attendue ($p < 0,05$). En revanche, dans le traitement Zn, bien que l'écart-type soit relativement élevé (9,66 mg/kg), l'écart par rapport à la concentration attendue n'est pas significatif. Par ailleurs, les concentrations mesurées dans les traitements sans ajout de zinc sont comparables aux concentrations naturelles du sol, ce qui confirme l'absence de contamination externe. Ainsi, les concentrations mesurées correspondent globalement aux valeurs attendues, sans indication de sources exogènes de zinc.

L'ajout de zinc n'entraîne pas une augmentation importante de sa concentration par rapport au niveau naturel. Cette faible variation s'explique par le choix d'ajouter une masse équivalente de zinc et de gallium, limitant ainsi l'impact de l'ajout de zinc.

⁴ Les écarts-types sont indiqués de la même manière sur l'ensemble des graphiques de la section « Résultats et discussion ».

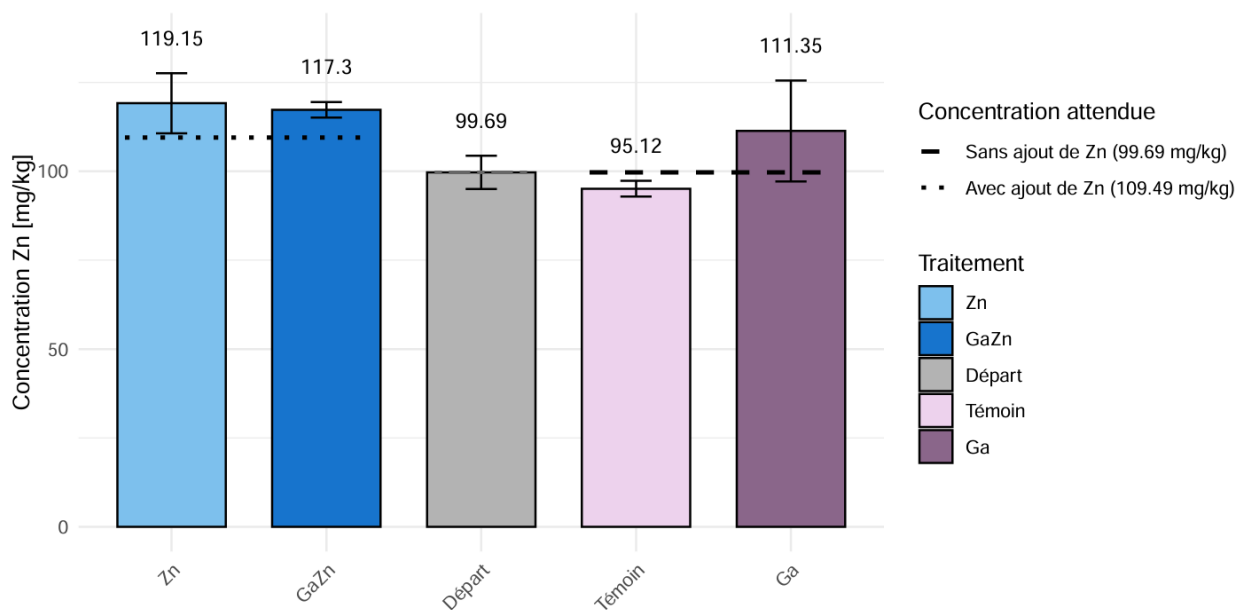


Figure 5-2 : Concentration moyenne en zinc mesurée dans les sols après la contamination selon les différents traitements (n= 3). Les concentrations attendues sont indiquées par des repères en pointillés : les points en pointillés représentent les valeurs attendues pour les traitements ayant reçu du zinc, tandis que les barres en tiretés indiquent les concentrations attendues pour les traitements sans ajout de zinc.

5.1.3. Effet du vieillissement

Gallium

Afin d'évaluer l'impact du vieillissement, des mesures ont été effectuées sur le sol avant (T0) et après vieillissement (T1) (Figure 5-3) (Annexe 7.12.2). Aucune variation significative n'a été observée entre T0 et T1, suggérant une conservation totale de cet élément au cours du processus.

Cependant, une étude a montré qu'après l'ajout de 400 mg de cuivre par kg de sol, une perte absolue de 48 mg/kg a été observée dix ans plus tard, soit une diminution de 12 % de la concentration totale (McBride & Cai, 2016). La cinétique de vieillissement des métaux dans le sol dépend de plusieurs facteurs, notamment du pH, de la nature du sol, de la valence et du rayon ionique de l'élément concerné, ainsi que des conditions expérimentales telles que la température et l'humidité (Lock & Janssen, 2003). Toutefois, ces paramètres évoluent peu sur de courtes périodes. Ainsi, une diminution de la concentration totale d'un élément ne peut généralement être observée que sur le long terme. Il est donc cohérent de ne pas constater de baisse significative de la concentration totale en gallium après seulement cinq jours de vieillissement.

En revanche, en 10 ans, la fraction disponible diminue plus fortement avec une baisse de 81% de la fraction biodisponible initiale qui était de 21 mg/kg (McBride & Cai, 2016). Cette plus grande baisse de la biodisponibilité peut s'expliquer par le déplacement des éléments biodisponibles vers la fraction non biodisponible ou bien par une baisse de la fraction biodisponible. En effet, sur une période plus courte, une autre étude montre qu'après 5 jours de

vieillissement, des métaux tels que le cuivre et le plomb tendent à se stabiliser sous une forme moins biodisponible, avec une réduction de 23 % de la concentration initiale de la fraction biodisponible (G. Liu et al., 2020).

Dans le cas du gallium, sa fraction biodisponible a été réduite de moitié en 100 jours, ce qui correspond à une diminution moyenne d'environ 3 % sur une période de cinq jours (Syu et al., 2021). Il est donc probable qu'une diminution comparable de la biodisponibilité ait également eu lieu dans le cadre de cette étude. Une partie de la fraction biodisponible a vraisemblablement été transférée vers des formes non biodisponibles, sans pour autant être lixivié car la concentration totale en gallium n'a pas diminué sur cette période.

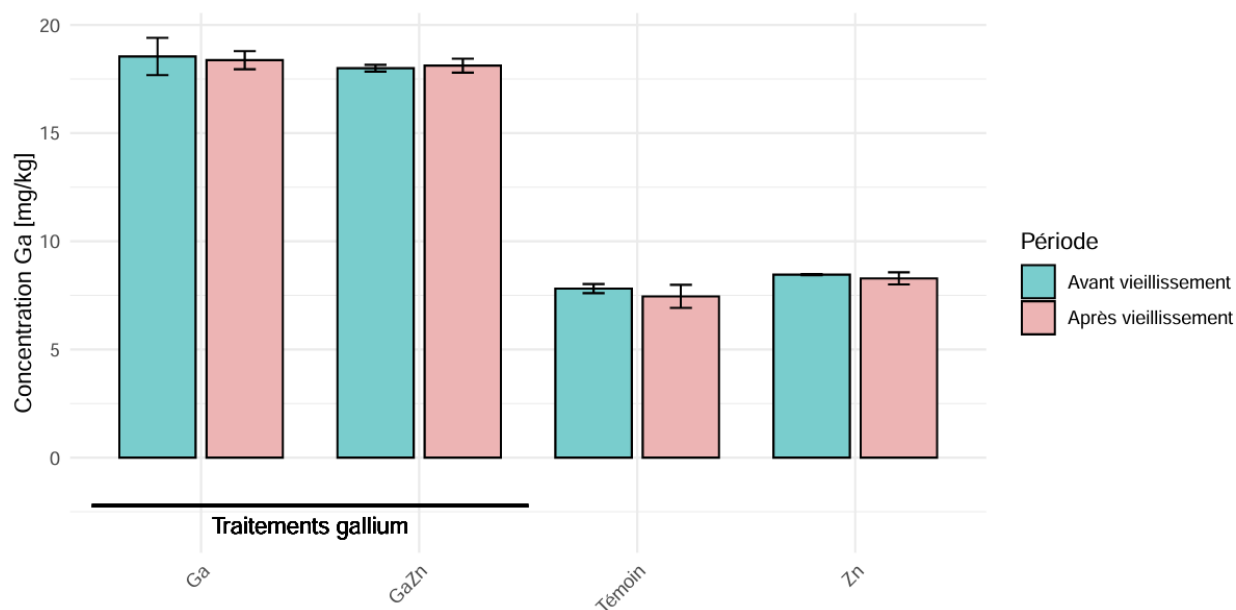


Figure 5-3 : Concentration en gallium dans les sols avant la période de vieillissement (bleu) et après la période de vieillissement (rose) en fonction des différents traitements sans glyphosate (Ga, GaZn, Témoin et Zn) (n=3).

Pour évaluer l'effet du temps à plus long terme, la concentration en gallium dans le sol a été comparée entre la fin de la phase de vieillissement et la fin de l'expérience (Figure 5-4) (Annexes 7.12.4). Dans les sols sans plantes, aucune variation significative n'a été observée entre ces deux temps, ce qui suggère une stabilité du gallium au cours du temps. En revanche, une diminution significative de la concentration en gallium a été constatée dans les traitements combinant plantes et zinc (Zn, GaZn, ZnGly et GGZ). Toutefois, cette perte ne peut être attribuée au seul

facteur temporel, puisqu'elle n'apparaît que lorsque les plantes sont présentes en même temps que le zinc.

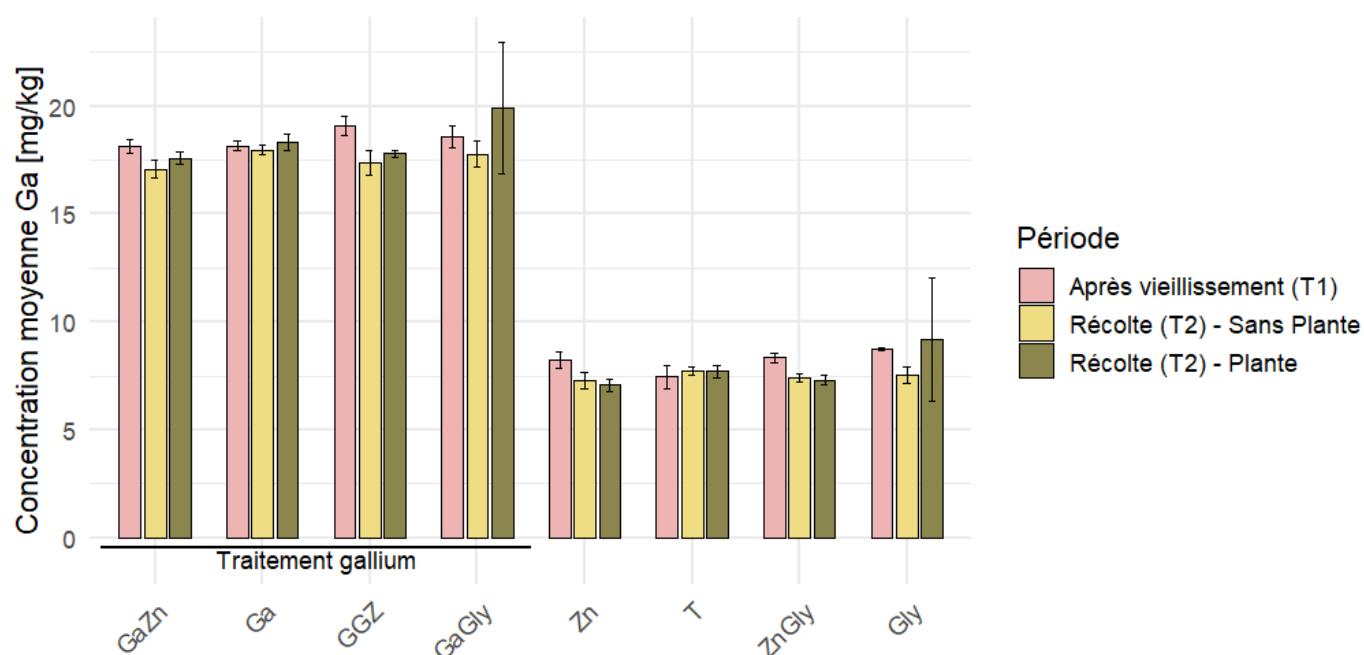


Figure 5-4 : Concentration moyenne en gallium pour les différents traitements, mesurée après la phase de vieillissement (n=3) et à la fin de l'expérience (n=3), pour les conditions avec et sans plantes (n=5).

Zinc

La concentration moyenne en zinc a également été mesurée (Figure 5-5). Aucune variation significative n'a pu être observée. Cette absence de signification s'explique par la présence de valeurs exceptionnellement élevées dans certains échantillons recevant un ajout de zinc, entraînant une forte dispersion des données et augmentant la moyenne de la concentration en zinc dans ces traitements (Annexe 7.6.2 ; Figure 7-3).

Cette concentration élevée ne peut pas être attribuée à un effet "pépité" dans un échantillon, car aucun pic comparable n'a été observé dans les concentrations en gallium pour les traitements concernés où la distribution homogène suggère une contamination uniforme (Annexe 7.6.1 ; Figure 7-2). De plus, les concentrations mesurées immédiatement après la contamination étaient conformes aux valeurs attendues pour les traitements Zn et GaZn, sans présenter de valeurs aberrantes.

Pour deux répliques du traitement Zn, les concentrations se sont avérées être nettement inférieures aux attentes, atteignant environ la moitié des concentrations théoriques. Cette diminution pourrait résulter de la présence d'une valeur exceptionnellement élevée

(>400 mg/kg) dans le premier réplikat après vieillissement du traitement Zn, qui aurait pu altérer la sensibilité analytique des deux mesures suivantes.

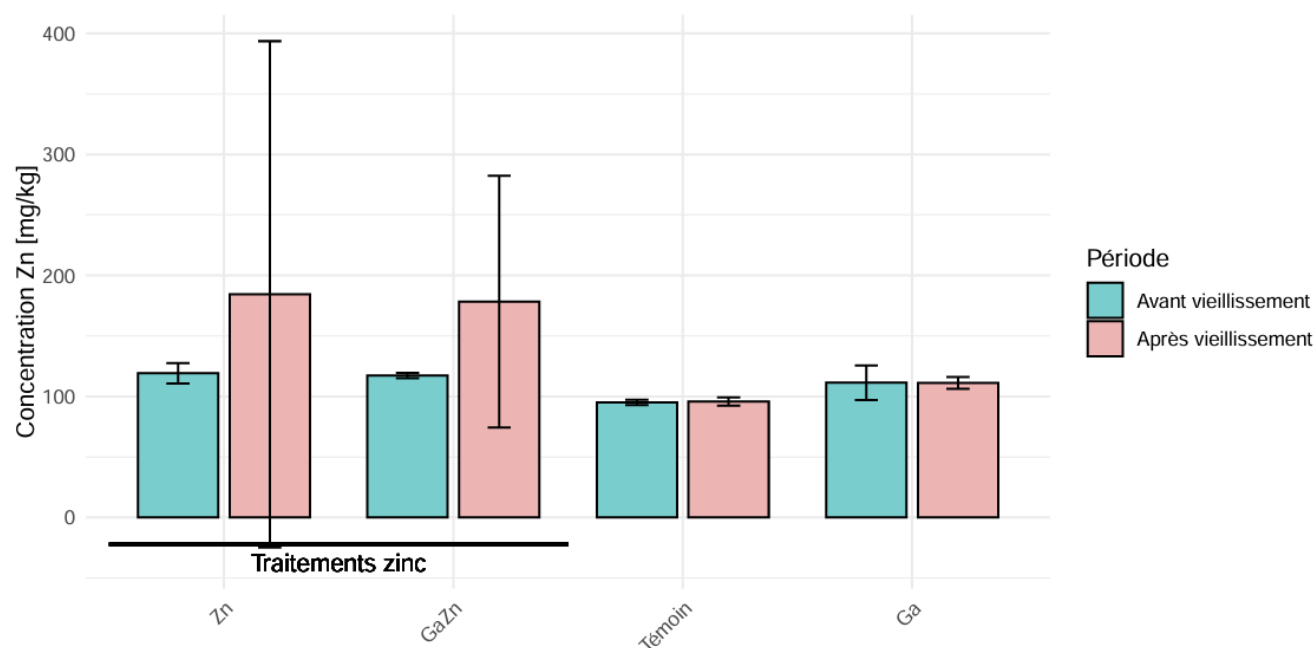


Figure 5-5 : Concentration en zinc dans les sols avant la période de vieillissement (bleu) et après la période de vieillissement (rose) en fonction des différents traitements sans glyphosate (Zn, GaZn, Témoin et Ga) (n=3).

5.2. Transfert du gallium du sol vers la plante

5.2.1. Dynamique des concentrations en gallium

Concentrations dans le sol et la solution de sol

Afin d'évaluer le comportement du gallium dans le sol et son transfert vers la plante, les concentrations moyennes en gallium ont été mesurées dans le sol et les solutions de sol, en présence ou non de plantes (Figure 5-6). Il convient de préciser que, pour garantir l'homogénéité des données présentées, seules les concentrations issues du second prélèvement de solution du sol (T2) seront utilisées dans la suite des résultats. Cette décision est justifiée par le fait que les tendances observées entre les premiers et les deuxièmes échantillons sont similaires.

Il a été remarqué qu'aucune différence significative n'a été observée dans le sol entre les conditions avec et sans plantes, pour les traitements Ga et Témoin. En revanche, des différences marquées ont été observées dans la solution de sol. Pour l'ensemble des traitements contenant du gallium, la présence de la plante induit une augmentation moyenne de 60 % de la concentration en gallium dans la solution ($p < 0,001$). Au sein de cet ensemble, seul le traitement Ga présente une gain non significative, bien qu'une augmentation de 50 % y soit observée. Les autres traitements au gallium montrent une diminution significative de la concentration en présence de la plante.

Une explication possible de cette diminution est que la présence de plantes modifie les propriétés physico-chimiques du sol en acidifiant la rhizosphère ce qui peut influencer la mobilité

de certains éléments (Hinsinger et al., 2003; Waring et al., 2015). À pH plus faible, le gallium est majoritairement présent sous sa forme ionique Ga^{3+} , ce qui favorise sa présence dans la solution du sol. Par ailleurs, les plantes libèrent des exsudats racinaires, notamment des acides organiques comme le citrate. Ce dernier agit comme agent chélatant en formant des complexes avec des métaux tels que le zinc, l'aluminium ou le fer. Ces complexes solubles augmentent la concentration de ces éléments dans la solution du sol (Dessureault-Rompré et al., 2008). De manière similaire, ces processus semblent également favoriser le maintien du gallium en solution. Toutefois, bien que la présence de plantes accroisse sa mobilité, elle n'entraîne pas de variation significative de la concentration totale de gallium dans la fraction solide du sol.

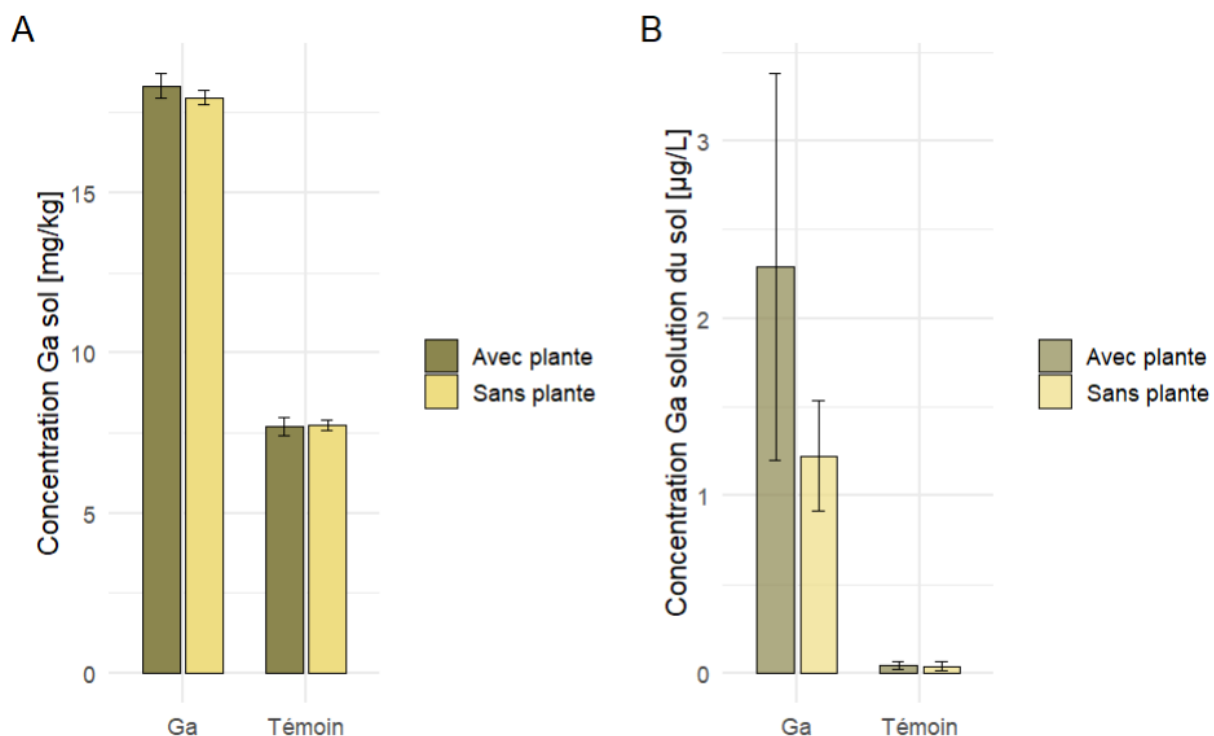


Figure 5-6 : Concentration en gallium dans le sol (A) et la solution de sol (B) pour les traitements Ga et Témoin en fin d'expérience. Les conditions « avec plante » (n = 5) et « sans plante » (n = 3) sont indiquées dans la légende de la figure.

Concentrations dans la plante

Les concentrations en gallium ont également été mesurées dans les parties racinaires et aériennes (Figure 5-7). Dans le traitement Ga, la concentration moyenne dans les racines atteint 12 mg/kg et dans le Témoin la concentration moyenne est de 3 mg/kg. Cette différence est statistiquement significative. Ainsi, quand la concentration en gallium dans sol est multiplié par 2,25 suite à l'ajout de gallium, cela conduit à une multiplication par quatre de la concentration dans les racines. Cependant, aucune différence significative de concentration en gallium n'a été observée dans les feuilles entre le traitement Ga et le Témoin. Les concentrations moyennes mesurées sont de 0,05 mg/kg pour le traitement Ga et de 0,025 mg/kg pour le Témoin. Toutefois, la variabilité des données empêche de conclure à une différence statistiquement significative entre les deux traitements.

Par ailleurs, la concentration de gallium dans les racines est environ 300 fois plus élevée que dans les feuilles, ce qui traduit une translocation très limitée. Le facteur de translocation est estimé à 0,004, indiquant une faible mobilité du gallium au sein de la plante et une forte tendance à s'accumuler dans les racines. Ces observations sont cohérentes avec une étude menée sur le riz, dans des conditions de concentration comparables, qui a rapporté que le facteur de translocation est légèrement plus élevés variant de 0,09 à 0,11, mais toujours faibles (Chen et al., 2022). Malgré des différences en termes d'espèce végétale et de conditions expérimentales, ces résultats confirment que le gallium reste majoritairement confiné aux racines, avec un transfert limité vers les parties aériennes.

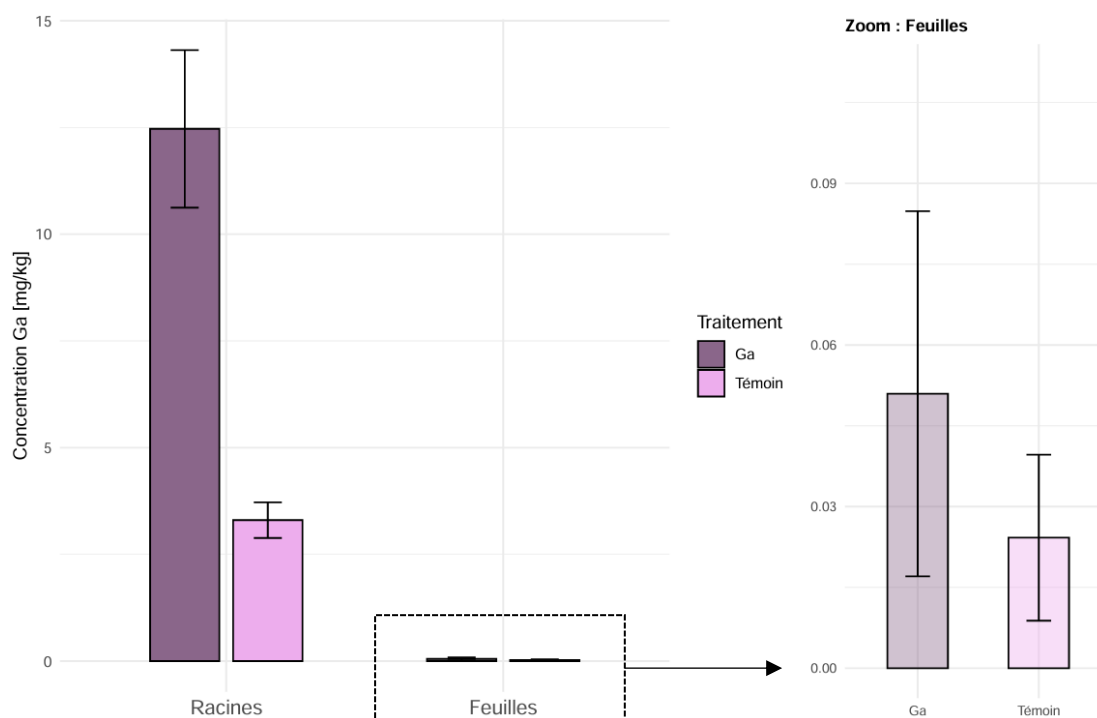


Figure 5-7 : Concentrations en gallium dans les racines et les parties aériennes (représentées en transparence) pour le traitement Ga et le Témoin (n=5).

5.2.2. Répartition du gallium entre les compartiments du système sol-plante

Le bilan de masse permet de quantifier la masse totale de gallium dans les différents compartiments en prenant en compte la biomasse.

Répartition du gallium entre racines et feuilles

La masse de gallium accumulée dans les racines et les feuilles a été calculée pour les traitements Ga et Témoin (Figure 5-8). Dans les racines, une quantité significativement plus élevée de gallium a été observée dans le traitement Ga, avec une augmentation de 2,5 fois par rapport au Témoin, passant de 0,003 mg à 0,008 mg. En revanche, aucune différence significative n'a été détectée dans les feuilles entre les deux traitements.

En comparant les compartiments au sein de chaque traitement, on constate que la quasi-totalité du gallium absorbé par la plante reste localisée dans les racines. Pour le Témoin, 92 % du gallium total absorbé par la plante est retenu dans les racines, contre 97 % pour le traitement Ga. Des

résultats similaires ont été observés dans une culture hydroponique de riz, où entre 70 et 100 % du gallium absorbé restait dans les racines (Syu et al., 2017). Même si les conditions de culture et l'espèce végétale diffèrent, ces observations confirment que le gallium tend à s'accumuler majoritairement dans les racines et qu'il est peu transporté vers les parties aériennes via le xylème.

Ce bilan de masse confirme les observations issues de la comparaison des concentrations, en intégrant cette fois la biomasse des différentes parties de la plante. Bien que la biomasse racinaire soit 5 fois inférieure à celle des parties aériennes, la masse de gallium mesurée dans les racines y est plus élevée. Cela indique une accumulation préférentielle du gallium dans les tissus racinaires. Cette répartition suggère que, même en cas d'apport de gallium par contamination, celui-ci reste majoritairement confiné dans les racines. Par conséquent, la présence de gallium dans les graines, et donc le risque d'ingestion pour l'être humain, serait très limité.

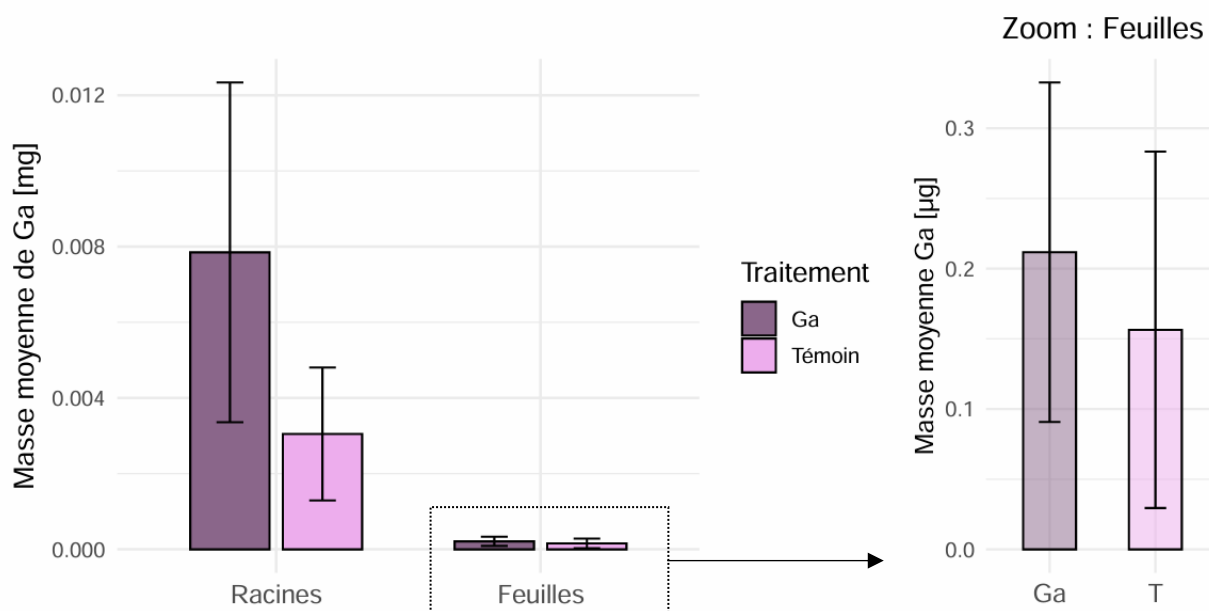


Figure 5-8 : Masse moyenne de gallium dans les racines et les feuilles (feuilles représentées en transparence) pour les traitements Ga et Témoin (n = 5). Un encadré présente un agrandissement des valeurs mesurées dans les feuilles. Les masses ont été calculées à partir de la biomasse sèche de la plante.

Répartition totale du gallium entre les compartiments du système

Afin de réaliser un bilan de masse complet pour les traitements Ga et Témoin, la quantité de gallium a été mesurée dans chacun des compartiments du système (Figure 5-9). Il ressort que la quasi-totalité du gallium se retrouve dans la phase solide du sol et que la masse détectée dans les plantes et la solution du sol ne représente qu'environ 1 % de celle présente dans le sol. Ce résultat est cohérent avec les observations d'une étude, qui rapporte que l'orge accumule des quantités de métaux de 10 à 1000 fois inférieures à celles initialement présentes dans le sol (Ali et al., 2017). Cette présence majoritaire dans la fraction solide du sol s'explique par la faible solubilité du gallium aux pH du sol, où il est principalement présent sous forme de $\text{Ga}(\text{OH})_3$, peu mobile et difficilement assimilable. En conséquence, la fraction ionique Ga^{3+} dans la solution du sol reste très faible, limitant le transfert vers les plantes.

Cependant, pour mieux comprendre les dynamiques de transfert et ce rapport de 1 ‰, il est essentiel de comparer ces masses à la variation de masse totale observée entre le sol au temps T1 (après vieillissement) et à la fin de l'expérience (T2). Pour le Témoin, une diminution de 0,3 mg de gallium a été mesurée entre ces deux périodes. Dans ce traitement, la masse moyenne de gallium retrouvée dans la plante est de 0,003 mg, et celle mesurée dans la solution du sol est de 0,002 mg, soit un total de seulement 2 ‰ de la perte de gallium. En revanche, pour le traitement Ga, le delta est de 0,03 mg, dont 0,008 mg ont été retrouvés dans la plante et 0,01 mg dans la solution du sol, représentant respectivement 40 et 50 ‰ de la perte mesurée. Ainsi, bien que la plante n'accumule qu'une très faible fraction du gallium total du pot (1 ‰), elle parvient à en mobiliser une grande partie car près de 90 ‰ du delta est localisé dans la plante et la solution du sol. À l'inverse, dans le traitement Témoin, la présence de la plante n'a permis de retrouver que 2 ‰ du gallium perdu, suggérant une mobilisation bien moins efficace. Le fait que le Témoin retienne moins efficacement le gallium pourrait s'expliquer par une biodisponibilité plus faible du gallium déjà présent dans le sol, comparé au gallium récemment ajouté dans le traitement Ga.

La présence de plantes a un effet significatif sur la rétention du gallium en solution pour le traitement Ga. Dans ce traitement, elle permet de maintenir une concentration environ trois fois plus élevée de gallium en solution par rapport aux conditions sans plante. En revanche, pour le Témoin, la masse de gallium en solution étant inférieure au seuil de détection, il n'est pas possible d'évaluer précisément l'influence de la plante dans ce cas.

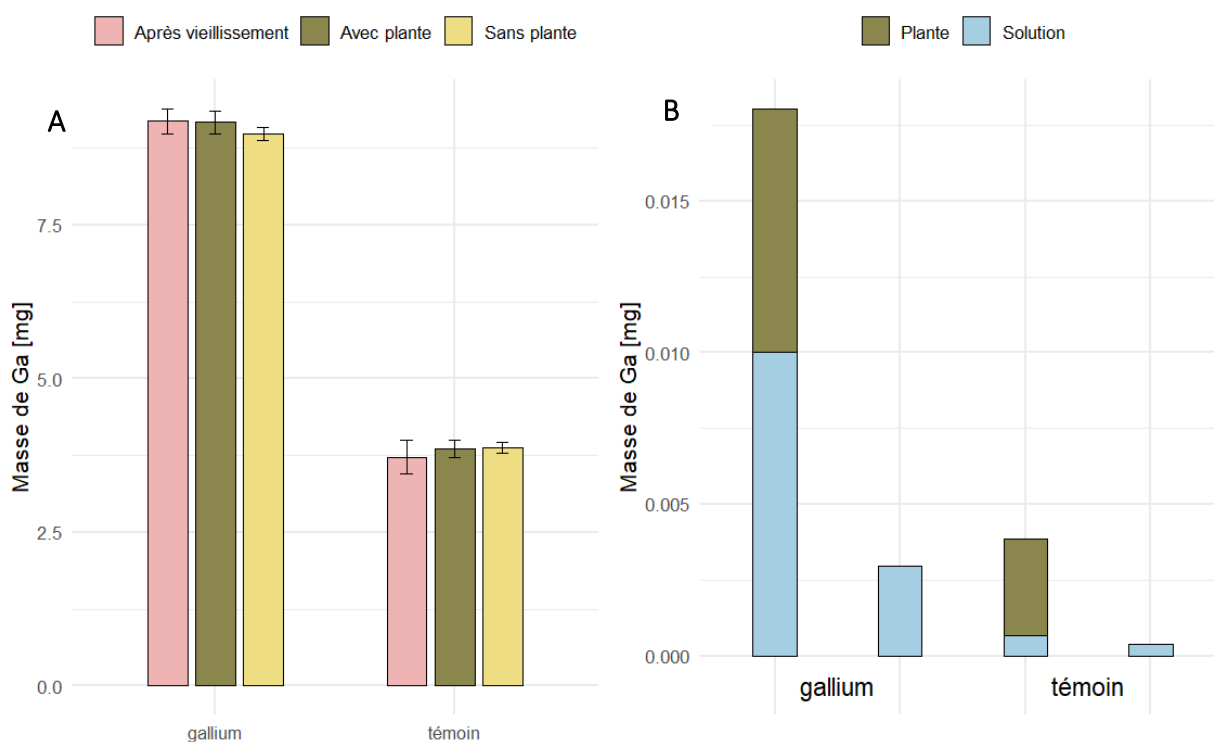


Figure 5-9 : **(A)** Masse de gallium dans le sol aux temps T1 (après vieillissement) et T2 (à la récolte), en présence ($n = 5$) et en absence de plantes ($n = 3$). **(B)** Masse de gallium dans la solution du sol et dans les plantes, pour les conditions avec et sans plantes.

5.2.3. Transfert du gallium dans le continuum sol-plante

Transfert sol-racines

Afin de mieux comprendre les transferts entre le sol et les racines, la masse de gallium présente dans le sol a été comparée à celle mesurée dans les racines pour les traitements Ga et Témoin (Figure 5-10). L'ajout de gallium permet de différencier nettement les deux traitements, avec une masse racinaire significativement plus élevée dans le traitement Ga. Ces résultats suggèrent une absorption proportionnelle à la masse du gallium présente dans le sol. Pour approfondir l'analyse du comportement du gallium, deux indices de bioaccumulation ont été calculés : le facteur de bioaccumulation basé sur la masse (BAC_m) et celui basé sur la concentration (BAC_c) (Figure 5-11).

Le BAC_m est identique pour les deux traitements (0,00002), indiquant une absorption globalement faible et une répartition majoritairement dans le sol. L'absence de variation significative de ce facteur entre les traitements confirme que l'absorption suit une relation proportionnelle à la masse totale de gallium présente dans le sol. En revanche, le BAC_c diffère entre les deux traitements, avec une valeur de 0,7 pour le traitement Ga contre 0,45 pour le Témoin, cette différence étant statistiquement significative. Cela suggère que le gallium ajouté est plus biodisponible ou mieux absorbé par les racines. Toutefois, l'absence de variation du BAC_m entre les deux conditions indique que l'absorption globale reste proportionnelle à la masse de gallium dans le sol. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette divergence : soit la biomasse racinaire est plus faible dans le traitement Ga ce qui entraîne mécaniquement une concentration plus élevée, soit il y a un mécanisme de régulation biologique qui contrôle l'absorption du gallium.

La première hypothèse peut être écartée, car aucune diminution significative de la biomasse racinaire n'a été observée dans le traitement Ga par rapport au Témoin qui valent en moyenne 0,2 mg. Cela exclut l'éventualité d'une concentration artificiellement élevée due à une dilution réduite. La seconde hypothèse semble donc plus plausible. Elle suppose que la plante régule l'absorption du gallium de manière à maintenir un rapport stable entre la quantité absorbée et la disponibilité totale dans le sol.

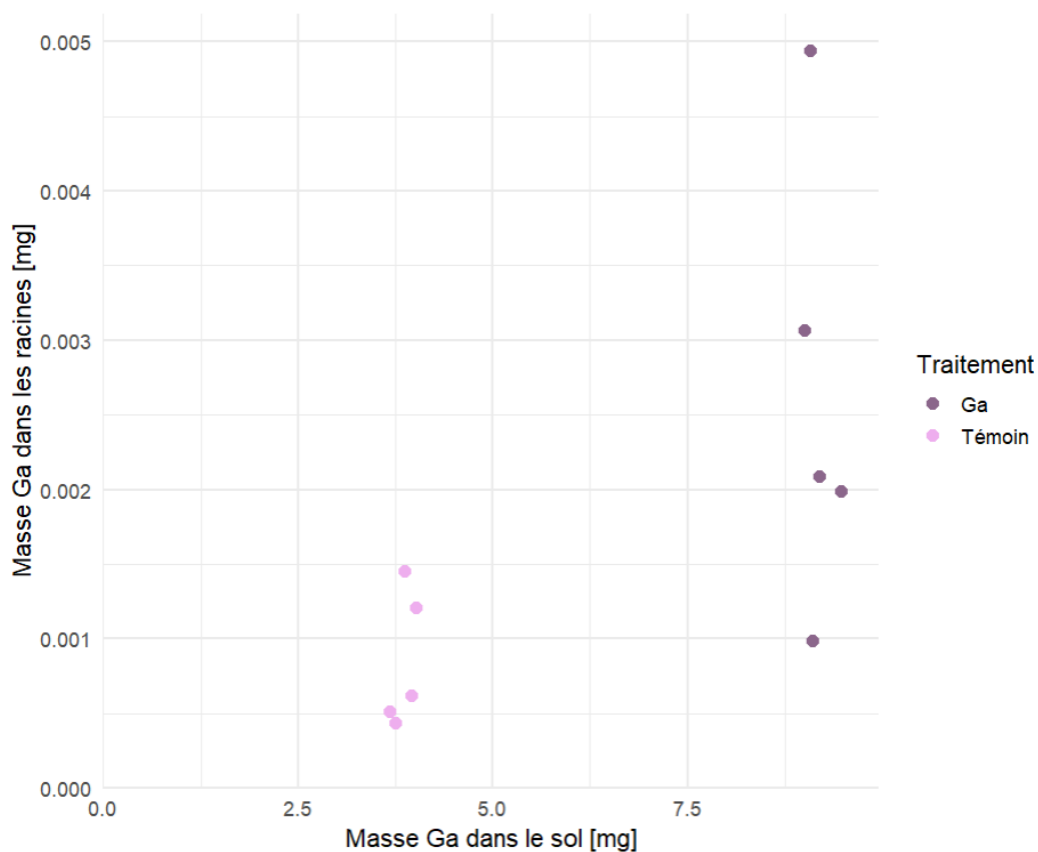


Figure 5-10 : Relation entre la masse de gallium mesurée dans le sol et celle accumulée dans les racines d'un plant d'orge pour les traitements Ga et Témoin (n = 5).

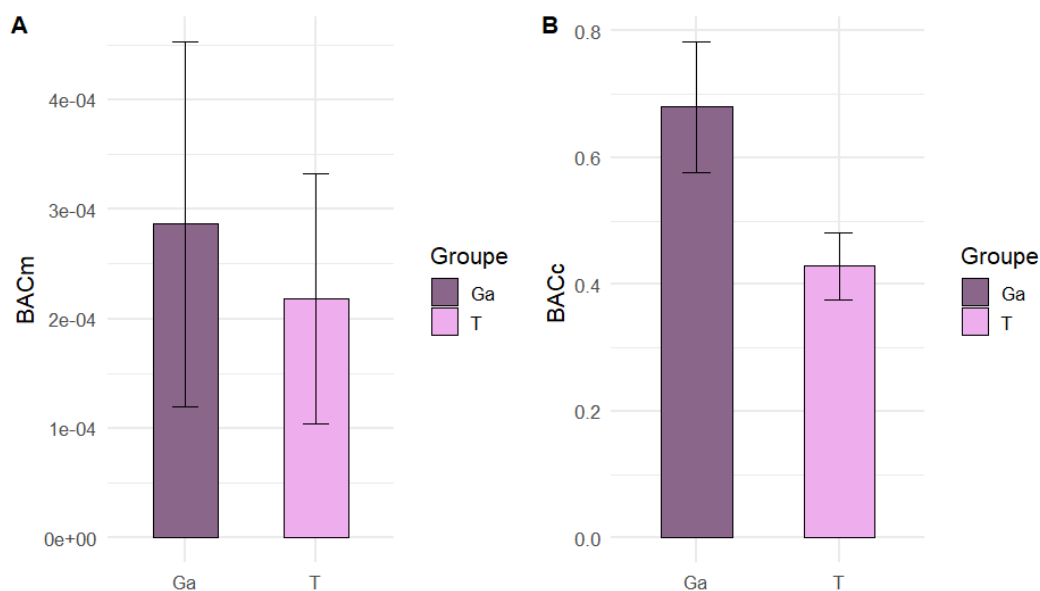


Figure 5-11: (A) Facteur de bioaccumulation basé sur la masse (BACm) pour les traitements Ga et Témoin. (B) Facteur de bioaccumulation basé sur la concentration (BACc) pour les mêmes traitements.

Transfert racines - parties aériennes

Les masses de gallium dans les parties racinaires et aériennes ont été calculées pour un plant d'orge moyen, à partir de chaque échantillon du traitement Ga et du Témoin (Figure 5-12). Les résultats montrent que les données se confondent entre les deux traitements, indiquant que

l'ajout de gallium n'a pas entraîné d'augmentation notable de la masse de gallium accumulée dans les feuilles. Par ailleurs, cette masse de gallium mesurée dans les feuilles est environ 100 fois plus faible que celle des racines, confirmant une accumulation majoritairement racinaire.

Le facteur de translocation basé sur la masse (FT_m) et celui basé sur la concentration (FT_c) ont également été calculés (Figure 5-13). Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 0,004 pour le FT_m et de 0,005 pour le FT_c , ce qui reflète un transfert très limité du gallium vers les parties aériennes. Des résultats similaires ont été rapportés dans une autre étude, bien que le FT_c y soit plus élevé (0,69) (Syu et al., 2017), ce qui suggère une mobilité légèrement plus importante du gallium dans ce cas, tout en confirmant sa rétention préférentielle dans les racines.

La rétention du gallium dans les racines peut s'expliquer par la présence de groupes fonctionnels dans la lignine et la cellulose des parois cellulaires, capables de fixer les ions trivalents tels que le gallium. Par ailleurs, en raison de sa similarité avec l'aluminium, le gallium peut également être stocké dans les vacuoles des cellules racinaires, un mécanisme permettant de limiter sa toxicité (Grevenstuk & Romano, 2013; Syu et al., 2017)

Il est également observé que, bien que les valeurs moyennes de FT_m et FT_c soient légèrement plus faibles dans le traitement Ga, aucune différence significative n'a été détectée entre les traitements. Cela suggère que l'ajout de gallium n'a pas eu d'effet marqué sur la facilité de sa translocation entre les racines et les feuilles.

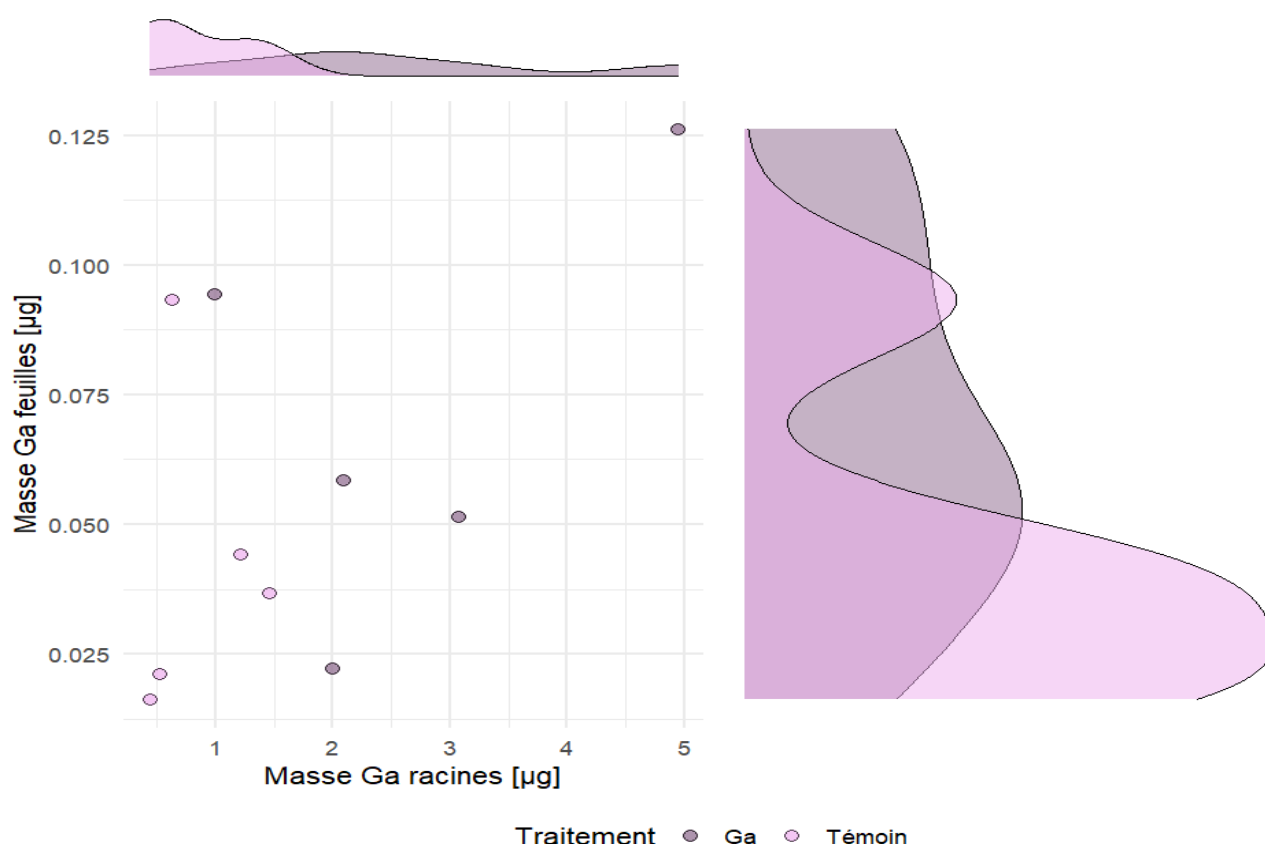


Figure 5-12: Relation entre la masse de gallium mesurée dans les racines et celle accumulée dans les feuilles d'un plant d'orge pour les traitements Ga et Témoin (n = 5)

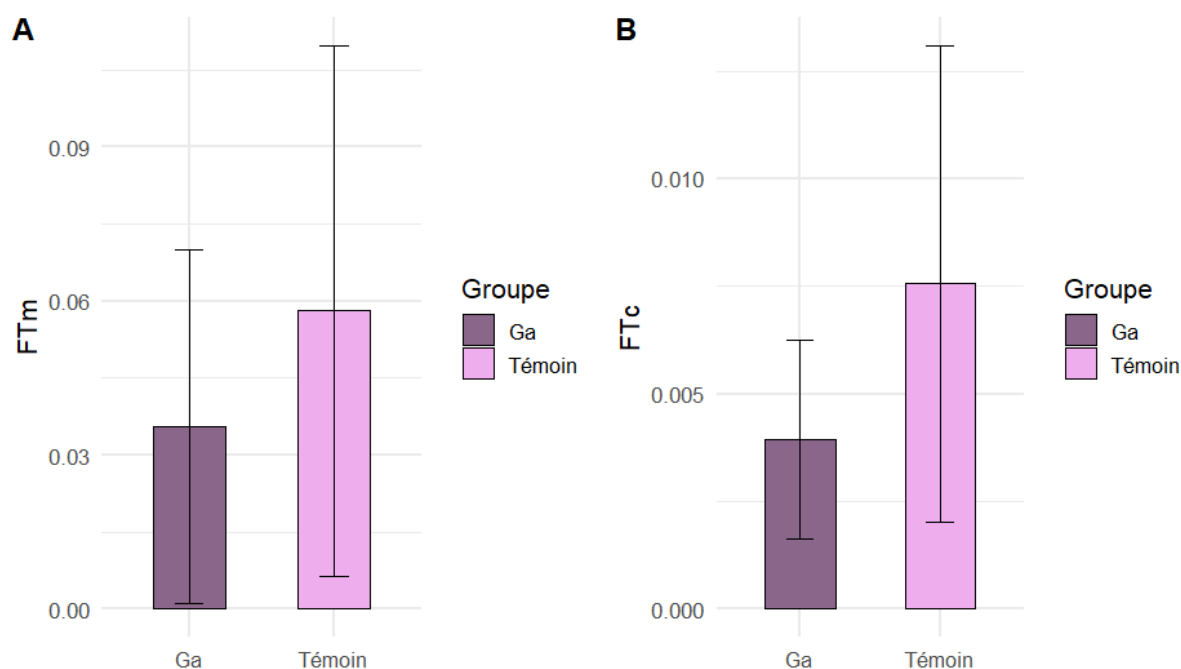


Figure 5-13 : (A) Facteur de translocation basé sur la masse (FTm) pour les traitements Ga et Témoin. (B) Facteur de translocation basé sur la concentration (FTc) pour les mêmes traitements.

5.3. Influence des contaminants métalliques et organiques

5.3.1. Influence du zinc

Afin d'évaluer l'influence du zinc sur le comportement du gallium, la concentration en gallium a été mesurée dans les sols avec plantes à la fin de l'expérience (T2). Les résultats obtenus dans les sols sans plante ne sont pas présentés ici, car aucune variation significative n'y a été observée, suggérant une absence d'effet du zinc sur le gallium en l'absence de végétation. Cependant, une diminution notable de la concentration en gallium a été observée dans les traitements Ga et Témoin en présence de plantes (Figure 5-14). Plus précisément, une baisse de 0,7 mg/kg a été constatée entre les conditions GaZn et Ga, ainsi qu'entre Zn et Témoin, ce qui correspond respectivement à des pertes de 4 et 8 %. Pour déterminer si la présence conjointe de zinc et de plantes affectait également d'autres compartiments du système, la concentration en gallium a été mesurée dans la solution du sol et dans les plantes (Figure 5-15). Aucune variation significative n'a toutefois été détectée à la suite de l'ajout de zinc.

Afin de mieux caractériser la répartition et les pertes de gallium entre les différents compartiments, un bilan de masse a été établi (Annexe 7.9). Ainsi, les masses totales mesurées en fin d'expérience ont été comparées aux valeurs initiales déterminées juste avant le semis (Tableau 3). Les résultats révèlent que les traitements GaZn et Zn présentent des pertes nettes de gallium, estimées à 0,2 mg et 0,6 mg respectivement.

Une explication possible à cette perte repose sur la compétition entre métaux pour les sites d'adsorption dans le sol. En effet, lorsque deux éléments métalliques sont présents simultanément, ils peuvent se concurrencer, réduisant l'adsorption de chacun sur les particules solides de sol. Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres couples de métaux, notamment entre le cuivre et le cadmium, deux métaux divalents, où la présence de cuivre réduit l'adsorption du cadmium le rendant plus mobile dans le système (Wuana et al., 2014). Cela pourrait s'expliquer par l'influence des racines sur la chimie de la rhizosphère, notamment par la libération de protons (H^+), capables de désorber les métaux fixés sur les sites d'adsorption. Une hypothèse avancée pour interpréter ce phénomène est que, en l'absence de plantes, le gallium se présente majoritairement sous forme précipitée $Ga(OH)_3$, une forme peu mobile et non compétitive vis-à-vis du zinc (Chen et al., 2022). En présence de plantes, l'acidification du sol due à l'activité racinaire favoriserait la dissolution de $Ga(OH)_3$ et la formation de Ga^{3+} , forme ionique plus mobile. Le gallium entre alors en compétition avec le zinc pour les sites d'adsorption, réduisant sa rétention dans la phase solide. Ce gallium devenu mobile, bien qu'absent des solutions du sol et des tissus végétaux, a probablement été entraîné par l'eau d'arrosage et perdu par lessivage, possiblement récupéré dans les coupelles placées sous les pots.

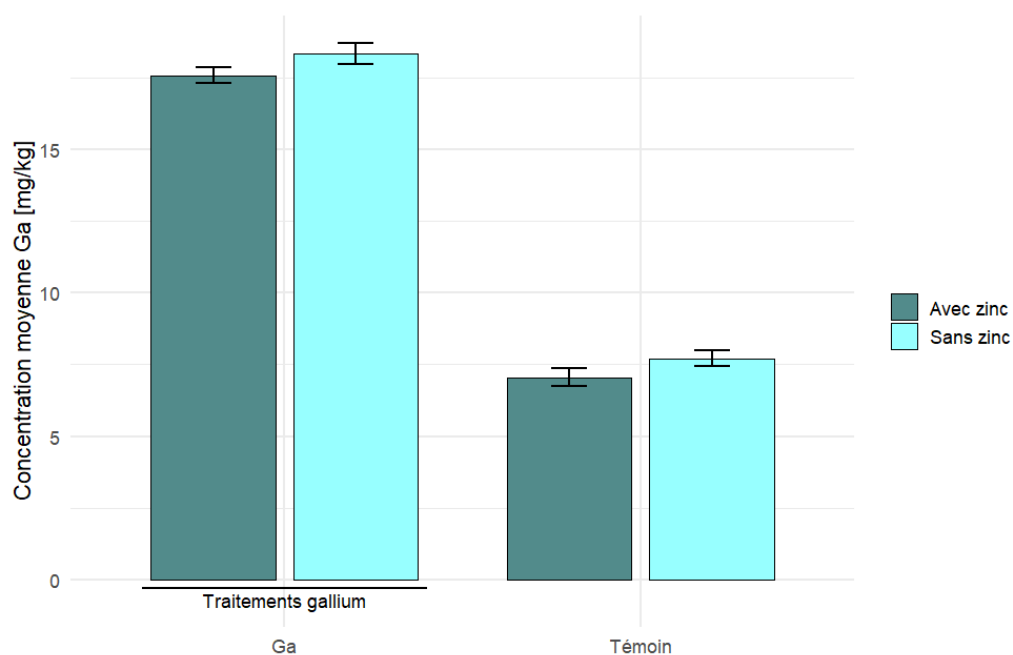


Figure 5-14 : Influence de la présence de zinc sur la concentration en gallium dans les sols avec plante pour les différents traitements (n=5).

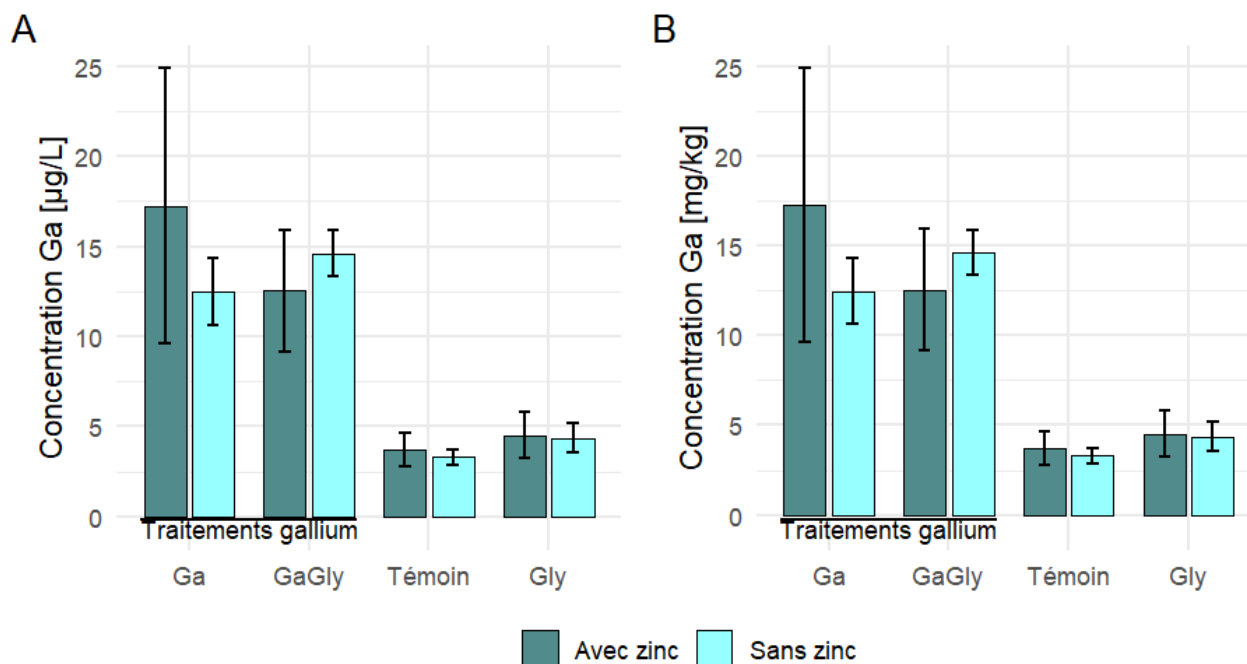


Figure 5-15 : Influence de la présence de zinc sur la concentration en gallium dans la solution de sol (A) et dans les racines des plantes (B) pour l'ensemble des traitements (n=5).

Tableau 3 : Masse totale moyenne de gallium dans le système pour les traitements Ga, GaZn, Zn et le Témoin, calculée au moment du semis (T1) et à la récolte (T2).

Traitement	Masse temps semis (T1) [mg]	Masse temps récolte (T2) [mg]
Ga	9,2	9,19
GaZn	9,05	8,82
Témoin	3,75	3,86
Zn	4,15	3,53

5.3.2. Influence du glyphosate

La concentration en gallium a été mesurée dans les sols avec plantes (Figure 5-16), ainsi que dans la solution du sol (Figure 5-17) à la fin de l'expérience, afin de détecter un effet du glyphosate. Bien que la concentration moyenne en gallium semble plus élevée en moyenne de 8 % dans les traitements ayant reçu du glyphosate (GaGly, GGZ, Gly et ZnGly) par rapport à ceux sans glyphosate, aucune différence significative n'a été observée dans la fraction solide du sol. De même, les variations mesurées dans la solution du sol indiquent une perte moyenne de 15 % pour la différence avec et sans glyphosate, tout traitements confondus, ne permettent pas de conclure à un effet du glyphosate, les différences n'étant pas significatives.

Dans les conditions expérimentales de ce mémoire, aucune diminution de la concentration en gallium dans la solution du sol n'a été observée en présence de glyphosate. Ce résultat contraste avec certaines données de la littérature, où le glyphosate est généralement associé à une augmentation de la solubilité de certains éléments traces en raison de son pouvoir chélatant (Bemelmans, 2024). Ce comportement, souvent attribué à la formation de complexes solubles, peut conduire à une redistribution des éléments depuis la phase solide vers la solution du sol, réduisant ainsi leur teneur dans la fraction solide.

Bien que l'effet du glyphosate soit limité pour le gallium, il est mis en évidence que les concentrations de zinc mesurées (Annexe 7.8.1 ; Figure 7-5) diminuent d'en moyenne 60 % dans les traitements ayant reçu du glyphosate, par rapport à ceux sans application. Bien que cette baisse ne soit pas statistiquement significative, elle a été observée de manière systématique dans l'ensemble des traitements, ce qui suggère un effet potentiel du glyphosate sur la dynamique du zinc, à interpréter toutefois avec prudence.

Une hypothèse possible est que le gallium, en tant qu'ion trivalent, présente une faible affinité pour le glyphosate, comme l'aluminium qui partage la même valence. En effet, les interactions entre les ions trivalents tels que l'aluminium et le glyphosate sont généralement moins fortes que celles observées avec des ions divalents, comme le cuivre, qui forment des complexes plus stables avec ce chélateur (Barrett & McBride, 2006). Le zinc, par exemple, forme des complexes solubles en présence de glyphosate, ce qui réduit son adsorption sur la phase solide du sol et accroît sa concentration en solution (Wang et al., 2006). Ainsi, l'absence d'effet significatif du glyphosate sur la concentration en gallium, tant dans la phase solide que dans la solution du sol, pourrait s'expliquer par sa faible affinité avec cet élément. De plus, le glyphosate se lie préférentiellement au zinc, naturellement présent dans le sol à des concentrations environ dix fois supérieures à celles du gallium, limitant ainsi les interactions avec ce dernier.

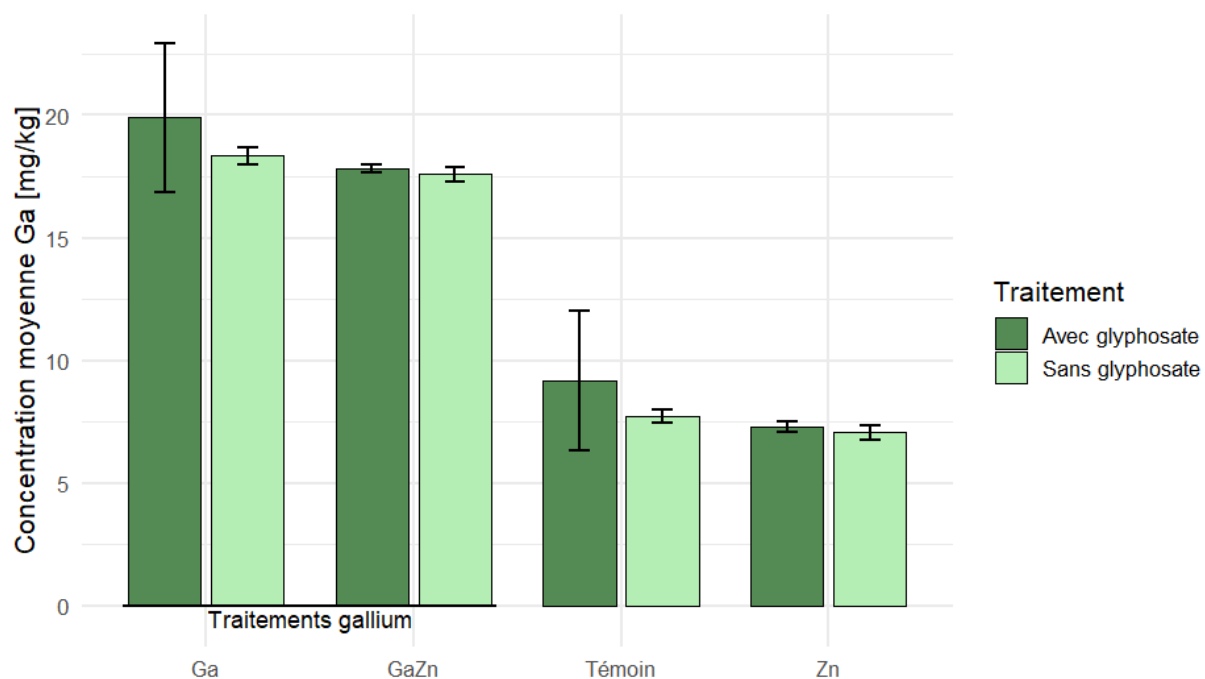


Figure 5-16 : Comparaison de l'effet du glyphosate sur la concentration moyenne de gallium dans la fraction solide du sol, pour les traitements avec plantes (n = 5).

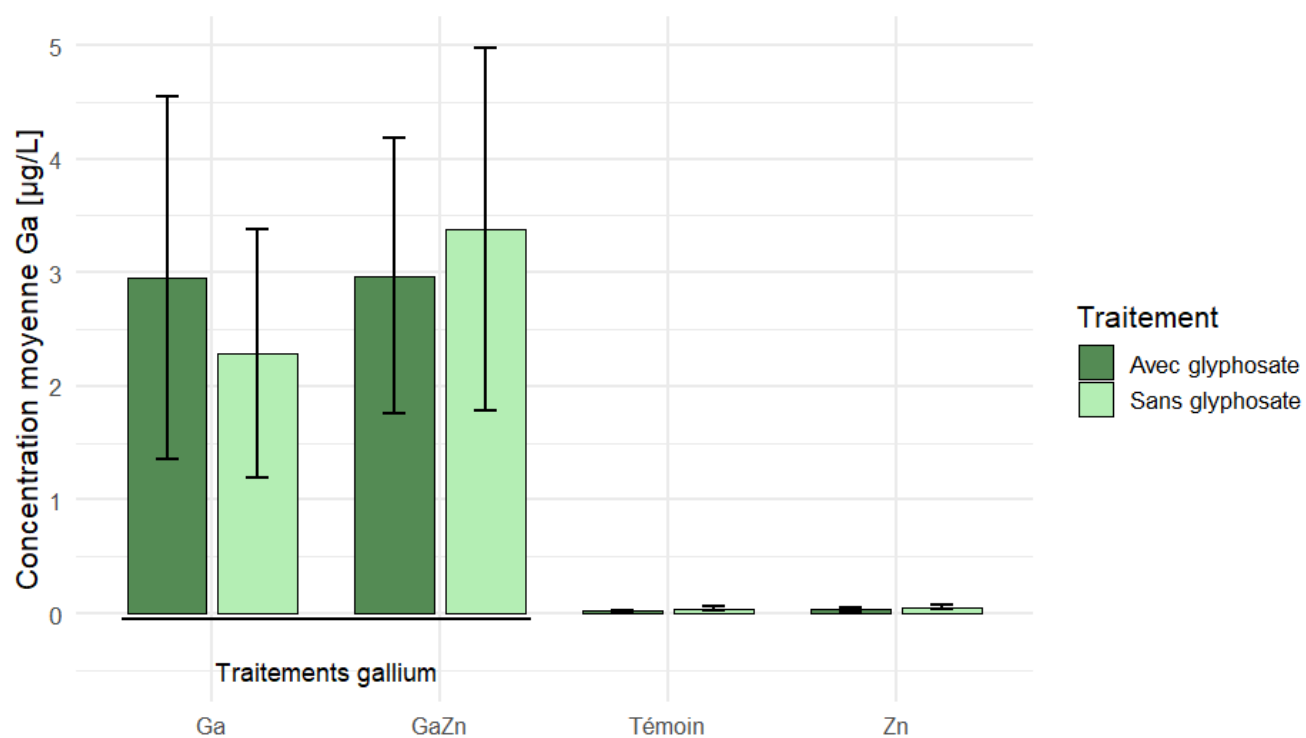


Figure 5-17 : Comparaison de l'effet du glyphosate sur la concentration moyenne du gallium dans la solution de sol pour les pots avec plantes en fin d'expérience (n=5).

Plante

Afin d'évaluer l'influence du glyphosate sur l'absorption du gallium par les racines, les traitements avec et sans glyphosate ont été comparés (Figure 5-18). Étant donné que près de 90 % du gallium accumulé par la plante se retrouve dans les racines, les parties aériennes n'ont pas été prises en compte dans cette analyse. Une augmentation significative de la concentration en gallium dans les racines a été observée dans les traitements ayant reçu du glyphosate. Plus précisément, une hausse de 17 % a été enregistrée entre les traitements Ga et GaGly, et une augmentation de 30 % entre le Témoin et Gly. Ces résultats suggèrent que le glyphosate pourrait favoriser l'accumulation de gallium dans les racines, en particulier en l'absence de zinc. Cependant, lorsque l'on considère la masse totale de gallium absorbée par les racines (Figure 5-19), aucune différence significative n'est observée entre ces mêmes traitements. Cela indique que, malgré une augmentation des concentrations, la quantité absolue de gallium absorbée par la plante ne varie pas de manière significative. Cette différence entre concentration et masse totale suggère que l'effet du glyphosate pourrait être lié à une réduction de la biomasse racinaire plutôt qu'à une augmentation de l'absorption elle-même.

Ce contraste entre concentration et masse pourrait s'expliquer par une variation de la biomasse racinaire. Une diminution de la biomasse en présence de glyphosate aurait pour effet d'augmenter mécaniquement la concentration, même si la masse totale de gallium reste inchangée. Néanmoins, aucune différence significative de biomasse n'a été observée entre les traitements, la biomasse racinaire moyenne restant stable autour de 0,25 mg (Annexe 7.11.1). Ainsi, l'augmentation significative de la concentration en gallium observée dans les racines en présence de glyphosate pourrait résulter d'une amélioration de sa biodisponibilité liée à la formation de complexes solubles. En effet, le pouvoir chélatant du glyphosate est capable d'augmenter la mobilité de certains éléments traces, ce qui pourrait théoriquement favoriser leur absorption par les plantes (Mertens et al., 2018). Dans ce cadre, la formation de complexes gallium-glyphosate pourrait expliquer la hausse des concentrations observées dans les racines.

Cependant, cette hypothèse est contredite par l'absence de variation significative des concentrations de gallium dans la solution du sol ou dans la phase solide, ce qui suggère que la mobilité globale du gallium dans le sol n'est pas beaucoup influencée par la présence de glyphosate. Une explication possible à ce paradoxe réside dans la faible affinité du glyphosate pour le gallium, comme cela a été proposé plus haut, en raison de sa trivalence, moins propice à la formation de complexes stables avec ce chélateur. Dans ce contexte, il est envisageable que le peu de gallium mobilisé sous forme de complexe soluble soit directement assimilé par les racines, ce qui limiterait sa détection dans la solution du sol. Autrement dit, le glyphosate pourrait favoriser la formation de formes du gallium plus assimilables par la plante, sans pour autant modifier leur concentration globale dans le sol ou en solution. Ce comportement pourrait également être accentué par la compétition avec le zinc, présent à des concentrations bien plus élevées, et pour lequel le glyphosate présente une affinité plus marquée. Ainsi, les complexes gallium-glyphosate, seraient probablement peu abondants, mais suffisamment mobiles pour être prélevés rapidement par la plante.

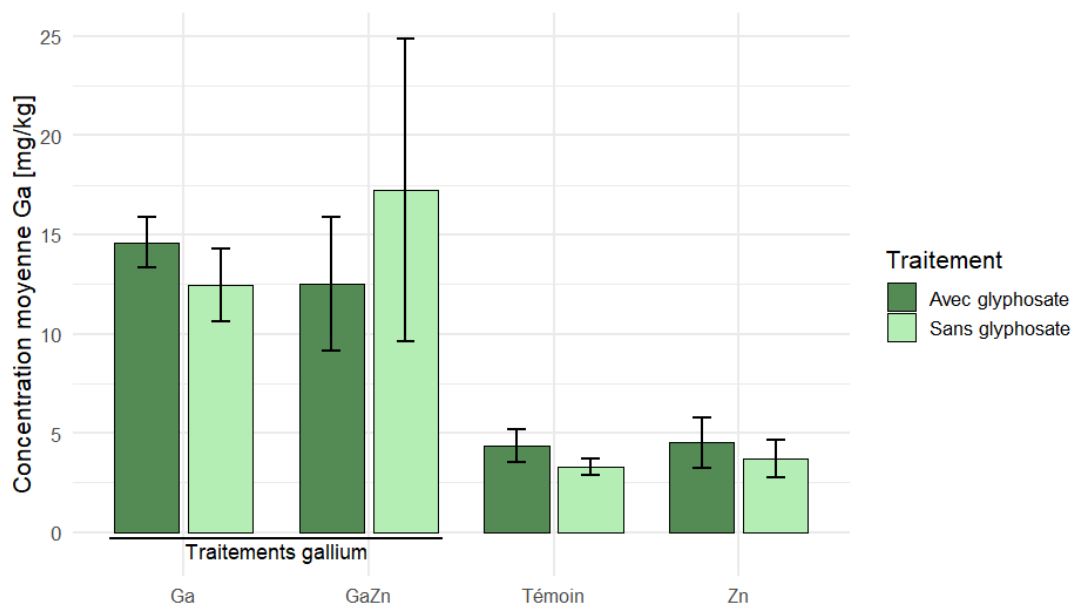


Figure 5-18 : Influence de la présence de glyphosate sur la concentration en gallium dans les racines (n=5).

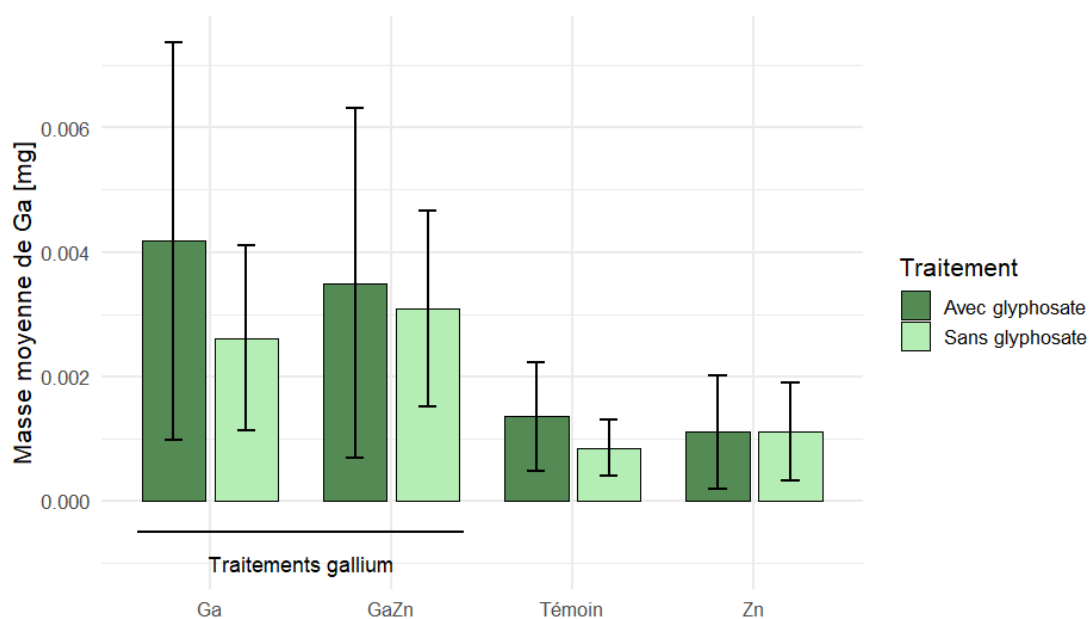


Figure 5-19 : Influence de la présence de glyphosate sur la masse de gallium présente dans les racines d'un plant d'orge moyen par traitement (n=5).

5.4. Schéma récapitulatif des résultats

Afin d'offrir une vision globale et synthétique des principaux enseignements tirés des résultats expérimentaux, un schéma récapitulatif a été réalisé (Figure 5-20). Celui-ci met en évidence les grandes tendances observées permettant ainsi de mieux comprendre la dynamique du gallium dans les différents systèmes étudiés.

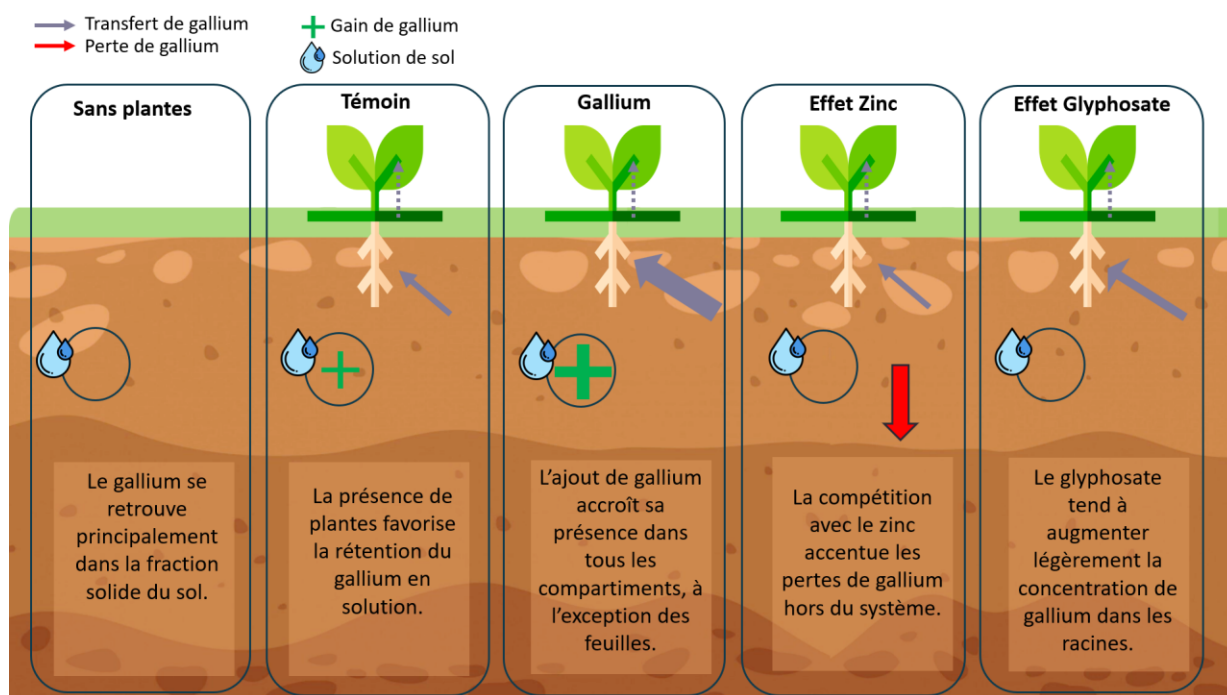


Figure 5-20 : Scéma récapitulatif des résultats.

5.5. Limites de l'étude

Cette étude a été menée en conditions contrôlées sous serre, ce qui limite sa représentativité par rapport aux conditions environnementales réelles. L'absence de facteurs climatiques naturels (pluie, température variable, rayonnement solaire) et de diversité biologique (interactions microbiennes et faune du sol) peut influencer les processus de mobilisation, d'adsorption et d'absorption du gallium. Les résultats obtenus doivent donc être interprétés avec prudence dans une perspective d'extrapolation au champ.

Par ailleurs, les concentrations en gallium utilisées dans les sols (18 mg/kg) correspondent à des teneurs représentatives de niveaux naturels (variant de 5 à 70 mg/kg). Cela n'a pas permis d'observer d'éventuels effets phytotoxiques, ni de déterminer le comportement du gallium dans des contextes de contamination (>300 mg/kg), tels que ceux rapportés dans certains sites pollués (Jensen et al., 2018). Cette limitation est en partie liée au coût du gallium, qui a restreint les quantités pouvant être utilisées dans les traitements.

De plus, seule la concentration totale en gallium a été mesurée, sans distinction des différentes fractions (échangeable, liée à la matière organique, résiduelle, etc.). Cette approche ne permet pas d'estimer précisément la biodisponibilité de l'élément pour les plantes ni son potentiel de transfert environnemental. De la même manière, l'étude n'a pas permis de quantifier la fraction effectivement lessivable du gallium, ce qui limite l'évaluation de son risque de transfert vers les eaux souterraines.

Enfin, la taille de l'échantillonnage limite la robustesse statistique des résultats. Une augmentation du nombre de répétitions aurait permis une meilleure caractérisation de la variabilité et renforcé la fiabilité des tendances observées.

6. Conclusion et perspectives

Conclusion

Dans un contexte de hausse des concentrations environnementales en éléments traces critiques, cette étude a examiné le comportement de l'un d'entre eux—le gallium—dans le sol et son transfert vers l'orge en conditions contrôlées. Des interactions avec d'autres contaminants métalliques (zinc) ou organiques (glyphosate) ont également été considérées.

La méthodologie de contamination du sol a soulevé plusieurs contraintes techniques liées à l'humidité du mélange et au conditionnement du substrat, qui ont nécessité des ajustements successifs. Malgré ces difficultés, l'utilisation de la bétonnière et le protocole d'incorporation progressive des solutions de contamination ont permis d'obtenir un sol bien homogénéisé, avec des taux de récupération du gallium de 99%, ce qui valide la fiabilité du protocole mis en place. Ensuite, la phase de vieillissement d'une semaine mis en place, n'a pas permis de distinguer une variation significative de la concentration en gallium.

Les analyses ont révélé que le gallium ajouté demeure majoritairement dans la fraction solide du sol, tandis qu'une très faible proportion est retrouvée en solution ou dans les tissus végétaux. Toutefois, la plante, en l'occurrence l'orge, exerce une influence notable sur la dynamique du gallium, notamment en modifiant localement les conditions physico-chimiques de la rhizosphère. Ces modifications affectent la solubilité et la spéciation de l'élément, favorisant sa mobilisation. Ainsi, une augmentation significative de la concentration en gallium dans la solution du sol a été observée en présence de plantes. Néanmoins, le gallium absorbé reste principalement localisé dans les racines, avec une translocation vers les parties aériennes extrêmement faible. Cette faible mobilité est confirmée par un facteur de translocation très bas (0,004), indiquant que plus de 92 % de la masse absorbée reste confinée dans le système racinaire.

Concernant les contaminations croisées, une perte significative de gallium a été observée dans les systèmes contenant à la fois du zinc et des plantes. Cette perte pourrait s'expliquer par une augmentation de la mobilité du gallium, induite par l'acidification de la rhizosphère due à l'activité racinaire, combinée à une compétition entre le zinc et le gallium pour les sites d'adsorption dans le sol. Ce phénomène n'a pas été observé dans les pots sans plantes. Le glyphosate n'a également pas montré de modification significative de la concentration en gallium, que ce soit dans le sol ou dans la solution du sol, bien qu'une légère augmentation ait été observée dans les racines. Ce résultat pourrait s'expliquer par une interaction relativement faible entre le glyphosate et le gallium. En effet, le gallium, en tant qu'ion trivalent, peut présenter une affinité plus faible le glyphosate, comparativement à des ions divalents tels que le zinc.

Perspective de recherche

Dans la continuité de cette étude, plusieurs axes de recherche pourraient être envisagés afin de compléter et approfondir les connaissances acquises.

Tout d'abord, l'utilisation de concentrations en gallium plus élevées permettrait d'évaluer son impact potentiel sur la croissance végétale, en se rapprochant des niveaux rencontrés dans des sols fortement contaminés. Cela permettrait notamment de déterminer les seuils de toxicité pour les plantes.

Par ailleurs, prolonger la durée de l'expérimentation jusqu'au stade de maturité des plantes offrirait la possibilité de récolter des graines et d'analyser la présence éventuelle de gallium dans les parties comestibles. Une telle approche permettrait d'estimer plus précisément le risque d'exposition pour les consommateurs, bien que ce risque semble, à ce stade, très faible compte tenu des faibles concentrations mesurées dans les parties aériennes.

En complément, la mise en place d'expériences en conditions réelles, directement sur le terrain, permettrait d'évaluer plus fidèlement le comportement du gallium et son interaction avec les éléments traces dans un environnement soumis à des facteurs naturels (pluie, température, activité biologique, etc.).

Enfin, une autre piste consisterait à mener des expérimentations en serre, mais sur des sols naturellement contaminés. Cela permettrait d'intégrer des formes chimiques d'éléments plus représentatives des conditions réelles, en particulier la fraction échangeable, qui peut différer considérablement de celle présente dans des sols artificiellement enrichis.

Références

- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- Ali, M., Salem, E., & Sayed, M. (2017). Genetic Variability of Barley (*Hordeum vulgare* L.) Genotypes in Phytoremediation of Heavy Metals-Contaminated Soil. *Egyptian Journal of Agronomy*, 0(0), 383–399. <https://doi.org/10.21608/agro.2017.1841.1078>
- Antier, C., Kudsk, P., Reboud, X., Ulber, L., Baret, P. V., & Messéan, A. (2020). Glyphosate Use in the European Agricultural Sector and a Framework for Its Further Monitoring. *Sustainability*, 12(14), 5682. <https://doi.org/10.3390/su12145682>
- Barrett, K. A., & McBride, M. B. (2006). Trace Element Mobilization in Soils by Glyphosate. *Soil Science Society of America Journal*, 70(6), 1882–1888.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0415>
- Bemelmans, N. (2024). *Influence of pesticides on trace element transfer in the soil–solution–plant system: A focus on glyphosate and tebuconazole* [UCL - Université Catholique de Louvain].
<https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:298146>
- Bensaada, S. (2010, March). (PDF) *ELABORATION DES METAUX FERREUX*. ResearchGate.
<https://doi.org/10.13140/2.1.1294.8805>
- Boxberg, F., Asendorf, S., Bartholomä, A., Schnetger, B., De Lange, W. P., & Hebbeln, D. (2020). Historical anthropogenic heavy metal input to the south-eastern North Sea. *Geo-Marine Letters*, 40(2), 135–148. <https://doi.org/10.1007/s00367-019-00592-0>
- Brecke, B. J., & Duke, W. B. (1980). Effect of Glyphosate on Intact Bean Plants (*Phaseolus vulgaris* L.) and Isolated Cells. *Plant Physiology*, 66(4), 656–659.
<https://doi.org/10.1104/pp.66.4.656>

- Burges, A., Epelde, L., & Garbisu, C. (2015). Impact of repeated single-metal and multi-metal pollution events on soil quality. *Chemosphere*, 120, 8–15.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.037>
- Caporale, A. G., & Violante, A. (2016). Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. *Current Pollution Reports*, 2(1), 15–27.
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0024-y>
- Carte géologique de Wallonie. (n.d.). Retrieved April 1, 2023, from <http://geoapps.wallonie.be/Cigale/Public/#CTX=CGEOL#BBOX=25597.37744475488,304402.6225552451,17152.178054356104,182847.8219456439>
- Cavey, T., Ropert, M., Loréal, O., Bendavid, C., & Peoc'h, K. (2019). Metals: Common clinical applications in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Annales de Biologie Clinique*, 77(5), 495–504. <https://doi.org/10.1684/abc.2019.1480>
- Chang, H.-F., Wang, S.-L., & Yeh, K.-C. (2017). Effect of Gallium Exposure in Arabidopsis thaliana is Similar to Aluminum Stress. *Environmental Science & Technology*, 51(3), 1241–1248.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05760>
- Chen, K.-Y., Yang, P.-T., Chang, H.-F., Yeh, K.-C., & Wang, S.-L. (2022). Soil gallium speciation and resulting gallium uptake by rice plants. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127582.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127582>
- Cobelo-García, A., Filella, M., Croot, P., Frazzoli, C., Du Laing, G., Ospina-Alvarez, N., Rauch, S., Salaun, P., Schäfer, J., & Zimmermann, S. (2015). COST action TD1407: Network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(19), 15188–15194.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5221-0>

- Dessureault-Rompré, J., Nowack, B., Schulin, R., Tercier-Waeber, M.-L., & Luster, J. (2008). Metal Solubility and Speciation in the Rhizosphere of *Lupinus albus* Cluster Roots. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7146–7151. <https://doi.org/10.1021/es800167g>
- Eker, S., Ozturk, L., Yazici, A., Erenoglu, B., Romheld, V., & Cakmak, I. (2006). Foliar-Applied Glyphosate Substantially Reduced Uptake and Transport of Iron and Manganese in Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26), 10019–10025. <https://doi.org/10.1021/jf0625196>
- Fagerland, M. W., & Sandvik, L. (2009). The Wilcoxon–Mann–Whitney test under scrutiny. *Statistics in Medicine*, 28(10), 1487–1497. <https://doi.org/10.1002/sim.3561>
- Forrester, R. (2016). *The History of Metallurgy*.
- Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi, S., De Zorzi, P., Jaćimović, R., Jeran, Z., Pati, A., & Sansone, U. (2007). The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: A comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accreditation and Quality Assurance*, 12(2), 84–93. <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0238-1>
- Gouzy, A., & Ducos, G. (2008). La connaissance des éléments traces métalliques: Un défi pour la gestion de l'environnement. *20 03 2014*, 10.
- Grandell, L., & Höök, M. (2015). Assessing Rare Metal Availability Challenges for Solar Energy Technologies. *Sustainability*, 7, 11818–11837. <https://doi.org/10.3390/su70911818>
- Grevenstuk, T., & Romano, A. (2013). Aluminium speciation and internal detoxification mechanisms in plants: Where do we stand? *Metallomics*, 5(12), 1584. <https://doi.org/10.1039/c3mt00232b>
- Guo Juan, Cui Rongguo, Yin Liwen, Dieter Huy, & Maren Liedtke. (2016). *Supply and demand of lithium and gallium*. BGR.

- Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C., & Jaillard, B. (2003). Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant and Soil*, 248, 43–59. <https://doi.org/10.1023/A:1022371130939>
- Horváth, A., Csáki, P., & Kalicz, P. (2022). A Complex Soil Ecological Approach in a Sustainable Urban Environment: Soil Properties and Soil Biological Quality. 29 06 2021, 18. <https://doi.org/10.3390/min11070704>
- Huang, L., Yao, S.-M., Jin, Y., Xue, W., & Yu, F.-H. (2023). Co-contamination by heavy metal and organic pollutant alters impacts of genotypic richness on soil nutrients. *Frontiers in Plant Science*, 14, 1124585. <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1124585>
- IRM. (2025). *IRM - Climat dans votre commune*. KMI. <https://www.meteo.be/fr/climat/climat-de-la-belgique/climat-dans-votre-commune>
- Jean-François, B. (2020, June 16). Nourrir les plantes en polluant moins ? *Encyclopédie de l'environnement*. <https://www.encyclopedie-environnement.org/vivant/nourrir-plantes-polluant-moins/>
- Jensen, H. (2017). *The mobility of two emerging contaminants, gallium and indium, in the soil-plant system*. 75.
- Jensen, H., Gaw, S., Lehto, N. J., Hassall, L., & Robinson, B. H. (2018). The mobility and plant uptake of gallium and indium, two emerging contaminants associated with electronic waste and other sources. *Chemosphere*, 209, 675–684. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.111>
- Kang, J., Mitsunashi, T., Kuroda, K., & Okido, M. (2019, September). *Pourbaix diagram of soluble gallium*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-of-soluble-gallium_fig9_334403129
- King, J. J. (2013). *Ultra-trace determination of aluminium and gallium in marine waters*.

- Krishna, P. (2021). A Review of Developments in Steel: Implications for Long-Span Structures. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 74(5), 1055–1064. <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02173-7>
- Laniyan, T. A., & Morakinyo, O. M. (2021). Environmental sustainability and prevention of heavy metal pollution of some geo-materials within a city in southwestern Nigeria. *Heliyon*, 7(4), e06796. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06796>
- Liu, G., Yu, Z., Liu, X., Xue, W., Dong, L., & Liu, Y. (2020). Aging Process of Cadmium, Copper, and Lead under Different Temperatures and Water Contents in Two Typical Soils of China. *Journal of Chemistry*, 2020, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2020/2583819>
- Liu, J., Luo, X., Wang, J., Xiao, T., Chen, D., Sheng, G., Yin, M., Lippold, H., Wang, C., & Chen, Y. (2017). Thallium contamination in arable soils and vegetables around a steel plant—A newly-found significant source of Tl pollution in South China. *Environmental Pollution*, 224, 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.025>
- Liu, Y.-H., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., & Hseu, Z.-Y. (2021). Pedogeochemical distribution of gallium, indium and thallium, their potential availability and associated risk in highly-weathered soil profiles of Taiwan. *Environmental Research*, 197, 110994. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110994>
- Lock, K., & Janssen, C. R. (2003). Influence of Aging on Metal Availability in Soils. In G. W. Ware (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 178, pp. 1–21). Springer New York. https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2_1
- Marshall, J. L., & Marshall, V. R. (2002). *Paul Emile (Frangois) Lecoq de Boisbaudran 1838-1912*.
- McBride, M. B., & Cai, M. (2016). Copper and zinc aging in soils for a decade: Changes in metal extractability and phytotoxicity. *Environmental Chemistry*, 13(1), 160. <https://doi.org/10.1071/EN15057>

- Mertens, M., Höss, S., Neumann, G., Afzal, J., & Reichenbecher, W. (2018). Glyphosate, a chelating agent—Relevant for ecological risk assessment? *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), 5298–5317. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1080-1>
- Murillo-Tovar, M. A., Saldarriaga-Noreña, H., & Saeid, A. (2021). Trace Metals in the Environment. 2021. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.83504>
- Northcott, G. L., & Jones, K. C. (2000). Developing a standard spiking procedure for the introduction of hydrophobic organic compounds into field-wet soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(10), 2409–2417. <https://doi.org/10.1002/etc.5620191004>
- Park, J.-D., & Zheng, W. (2012). Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. *Journal of Preventive Medicine & Public Health*, 45(6), 344–352. <https://doi.org/10.3961/jpmph.2012.45.6.344>
- Park, S.-J., & Kim, S.-M. (2025, April). (PDF) *Experimental demonstration of LED-to-LED visible light communication between a traffic light and a vehicle headlamp*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/391160447_Experimental_demonstration_of_LED-to-LED_visible_light_communication_between_a_traffic_light_and_a_vehicle_headlamp
- Parven, A., Meftaul, I. M., Venkateswarlu, K., & Megharaj, M. (2025). Herbicides in modern sustainable agriculture: Environmental fate, ecological implications, and human health concerns. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22(2), 1181–1202. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05818-y>
- Petruzzelli, G., Pedron, F., Rosellini, I., & Barbafieri, M. (2015). The Bioavailability Processes as a Key to Evaluate Phytoremediation Efficiency. In A. A. Ansari, S. S. Gill, R. Gill, G. R. Lanza, & L. Newman (Eds.), *Phytoremediation* (pp. 31–43). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10395-2_3

Połodniok, J. (2008). Speciation of scandium and gallium in soil. *Chemosphere*, 73(4), 572–579.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.012>

Połodniok, J., Kita, A., & Zerzucha, P. (2012). Spectrophotometric and Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy Determination of Gallium in Natural Soils and Soils Polluted by Industry: Relationships between Elements. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43(8), 1121–1135.

<https://doi.org/10.1080/00103624.2012.662561>

Qvarforth, A., Lundgren, M., Rodushkin, I., Engström, E., Paulukat, C., Hough, R. L., Moreno-Jiménez, E., Beesley, L., Trakal, L., & Augustsson, A. (2022). Future food contaminants: An assessment of the plant uptake of Technology-critical elements versus traditional metal contaminants. *Environment International*, 169, 107504.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107504>

Qvarforth, A., Svensson, P. A., Lundgren, M., Rodushkin, I., Engström, E., Paulukat, C., Hough, R. L., Moreno-Jiménez, E., Beesley, L., Trakal, L., & Augustsson, A. (2025). Geochemical insights into plant uptake of Technology-critical elements: A case study on lettuce from European soils. *Chemosphere*, 371, 144073.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144073>

Ruan, J., & Wong, M. H. (2004). Aluminium absorption by intact roots of the Al-accumulating plant *Camellia sinensis* L. *Agronomie*, 24(3), 137–142.

<https://doi.org/10.1051/agro:2004012>

Seregin, I. V., & Kozhevnikova, A. D. (2023). Phytochelatins: Sulfur-Containing Metal(loid)-Chelating Ligands in Plants. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3), 2430.

<https://doi.org/10.3390/ijms24032430>

- She, J., Liu, J., He, H., Zhang, Q., Lin, Y., Wang, J., Yin, M., Wang, L., Wei, X., Huang, Y., Chen, C., Lin, W., Chen, N., & Xiao, T. (2022). Microbial response and adaption to thallium contamination in soil profiles. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127080. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127080>
- Shiller, A. M., & Bairamadgi, G. R. (2006). Dissolved gallium in the northwest Pacific and the south and central Atlantic Oceans: Implications for aeolian Fe input and a reconsideration of profiles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(8), 2005GC001118. <https://doi.org/10.1029/2005GC001118>
- Shiva, K., & Srikantaswamy. (2014). *Factors Affecting on Mobility of Heavy Metals in Soil Environment*. 2(03). <https://www.ijserd.com/articles/IJSRDV2I3073.pdf>
- Shtangeeva, I. (2023). Temporal Variability of Gallium in Natural Plants. *Toxics*, 11(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/toxics11080675>
- Skachkov, V. M., Pasechnik, L. A., Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Medyankina, I. S., Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Bibanaeva, S. A., Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Sabirzyanov, N. A., & Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. (2022). Improvement of Extraction Technology and Electrotechnological Equipment for Obtaining Gallium from Alumina Production Solutions. *Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" Series*, 106(2), 125–133. <https://doi.org/10.31489/2022Ch2/2-22-12>
- Smalheiser, N. R. (2017). Null Hypothesis Statistical Testing and the t-Test. In *Data Literacy* (pp. 127–136). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811306-6.00009-9>

Smolders, E., Oorts, K., Van Sprang, P., Schoeters, I., Janssen, C. R., McGrath, S. P., & Mclaughlin, M. J. (2009). Toxicity of Trace Metals in Soil as Affected by Soil Type and Aging After Contamination: Using Calibrated Bioavailability Models to Set Ecological Soil Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(8), 1633–1642. <https://doi.org/10.1897/08-592.1>

SPW. (2025). *WalOnMap / Géoportail de la Wallonie*. <https://geoportail.wallonie.be/walonmap#BBOX=167938.36943431498,170221.7281676991,150878.53475086638,151759.59901299494>

Srinivasan, K., Fjellvåg, H., & Ravindran. (2019, February). (PDF) *Amphoteric behavior of hydrogen ($H +1$ and $H -1$) in complex hydrides from van der Waals interaction-including ab initio calculations*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/331040378_Amphoteric_behavior_of_hydrogen_H_1_and_H_-1_in_complex_hydrides_from_van_der_Waals_interaction-including_ab_initio_calculations

Syu, C.-H., Chen, L.-Y., & Lee, D.-Y. (2021). The growth and uptake of gallium (Ga) and indium (In) of wheat seedlings in Ga- and In-contaminated soils. *Science of The Total Environment*, 759, 143943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143943>

Syu, C.-H., Chien, P.-H., Huang, C.-C., Jiang, P.-Y., Juang, K.-W., & Lee, D.-Y. (2017). The growth and uptake of Ga and In of rice (*Oryza sativa* L.) seedlings as affected by Ga and In concentrations in hydroponic cultures. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.016>

Sztejnberg, A. (2022, May). (PDF) *Paul-Émile (François) Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) – the Important French chemist of the Second Half of the XIX Century and the First Decade of the XX Century [Paul-Émile (François) Lecoq de Boisbaudran (1838-1912)—L’important*

chimiste français de la seconde moitié du XIXe siècle et de la première décennie du XXe siècle; ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/360608769_Paul-Emile_Francois_Lecoq_de_Boisbaudran_1838-1912_-_the_Important_French_chemist_of_the_Second_Half_of_the_XIX_Century_and_the_First_Decade_of_the_XX_Century_Paul-Emile_Francois_Lecoq_de_Boisbaudran_

Tan, K. H. (2011). *Principles of Soil Chemistry, Fourth Edition*. CRC Press.

Tuppad, P., Kishore, A., Kharad, S., & Sharma, J. D. (2023). Effect of Nitrogen Levels on the Growth and Yield of Barley (*Hordeum vulgare* L.) Varieties. *Ecology, Environment and Conservation*, 29(01), 156–160. <https://doi.org/10.53550/eec.2023.v29i01.025>

Wang, Y.-J., Zhou, D.-M., Sun, R.-J., Cang, L., & Hao, X.-Z. (2006). Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.032>

Waring, B. G., Álvarez-Cansino, L., Barry, K. E., Becklund, K. K., Dale, S., Gei, M. G., Keller, A. B., Lopez, O. R., Markesteijn, L., Mangan, S., Riggs, C. E., Rodríguez-Ronderos, M. E., Segnitz, R. M., Schnitzer, S. A., & Powers, J. S. (2015). Pervasive and strong effects of plants on soil chemistry: A meta-analysis of individual plant ‘Zinke’ effects. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 282(1812), 20151001. <https://doi.org/10.1098/rspb.2015.1001>

White, S. J. O., & Shine, J. P. (2016). Exposure Potential and Health Impacts of Indium and Gallium, Metals Critical to Emerging Electronics and Energy Technologies. *Current Environmental Health Reports*, 3(4), 459–467. <https://doi.org/10.1007/s40572-016-0118-8>

Woeste, S. (2004). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Laboratory Medicine*, 35(2), 73–75. <https://doi.org/10.1309/UKMHB2TD8BKFUYVW>

- Wood, S. A., & Samson, I. M. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*, 28(1), 57–102. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.06.002>
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E., & Vesuwe, R. N. (2014). *Mixed contaminant interactions in soil: Implications for bioavailability, risk assessment and remediation*. <https://doi.org/10.5897/AJEST2013.1624>
- Yu, H., Li, C., Yan, J., Ma, Y., Zhou, X., Yu, W., Kan, H., Meng, Q., Xie, R., & Dong, P. (2023). A review on adsorption characteristics and influencing mechanism of heavy metals in farmland soil. *RSC Advances*, 13(6), 3505–3519. <https://doi.org/10.1039/D2RA07095B>
- Yuxin, L., Wenjie, Z., Congzhong, T., Wentao, H., Zhijun, Z., & Zhou, F. (2025). A critical review of gallium production: Resources and extraction technologies. *Minerals Engineering*, 228, 109320. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109320>
- Zimek, M., Asada, R., Baumgartner, R. J., Brenner-Fliesser, M., Kaltenegger, I., & Hadler, M. (2022). Sustainability trade-offs in the steel industry – A MRIO-based social impact assessment of bio-economy innovations in a belgian steel mill. *Cleaner Production Letters*, 3, 100011. <https://doi.org/10.1016/j.clpl.2022.100011>

Utilisation de l'intelligence artificielle

Des outils d'intelligence artificielle ont été utilisés dans le cadre de ce mémoire exclusivement pour l'amélioration rédactionnelle, la correction orthographique et l'assistance à la génération de code. Toutefois, l'ensemble du contenu, des analyses et des interprétations présentés dans ce mémoire résulte de mon propre travail, de ma réflexion personnelle et s'appuie sur des sources scientifiques fiables.

7. Annexes

7.1. Pouvoir tampon du sol

Le pH du sol a été mesuré après l'ajout de solutions acides ajustées à pH 3- 2 - 1, avant la mise en place de l'expérience, afin d'évaluer le pouvoir tampon du sol.

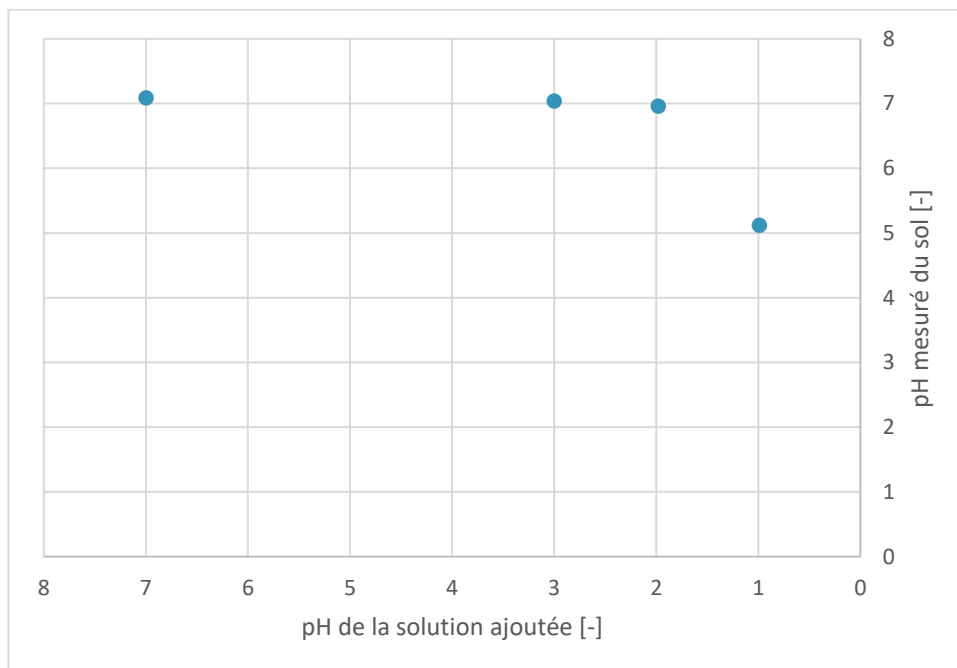


Figure 7-1 : Pouvoir tampon du sol : relation entre pH de la solution ajoutée et pH du sol

7.2. Calculs pour la préparation des solutions pour la contamination du sol

7.2.1. Détermination de la quantité de solution à appliquer sur le sol

Afin de déterminer le volume de solution pouvant être appliqué sans transformer le sol en boue, un test pratique a été réalisé. Pour cela, un échantillon de 1 kg de sol a été prélevé à Herseaux, sur un sol limoneux à drainage naturel modéré à imparfait. L'eau a ensuite été ajoutée progressivement à l'échantillon de sol à l'aide d'un bécher gradué, jusqu'à observer la quantité maximale pouvant être absorbée avant que le sol ne devienne boueux. Ce test a permis de fixer un volume de solution réaliste à appliquer sur le sol. Dans un premier temps, un volume de 150 mL de solution par kilogramme de sol avait été envisagé. Cependant, cette quantité s'est révélée excessive, entraînant une perte de la structure du sol et une texture boueuse. Afin de préserver les propriétés physiques du sol, le volume appliqué a été réduit à 125 mL/kg, seuil à partir duquel la texture restait convenable.

7.2.2. Détermination de la concentration en sel et du pH de la solution

Le nitrate de gallium étant un sel très peu soluble, il va déterminer la concentration en sel présent en solution ainsi que le pH de la solution. La constante de solubilité du gallium est de $7,28 \cdot 10^{-36}$, ce qui signifie que le gallium a tendance à précipiter.

$$[Ga^{3+}][OH^-]^3 = 7,28 \cdot 10^{-36}$$

En prenant en compte la constante de solubilité de l'eau qui vaut 10^{-14} ,

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Pour éviter la précipitation du gallium, il faut que sa concentration en solution soit inférieure à la solubilité max.

$$[Ga^{3+}] = \frac{7,28 \cdot 10^{-36}}{(10^{-(14-pH)})^3}$$

$$[Ga^{3+}] = 7,28 \cdot 10^{6-3pH}$$

À pH 3, le gallium commence à précipiter lorsque sa concentration atteint $7,28 \times 10^{-3}$ M. En revanche, à pH 2, la solubilité du gallium est bien plus élevée, avec une précipitation observée seulement à partir de 7,28 M. Afin d'assurer la solubilité complète du nitrate de gallium dans les conditions expérimentales, il a donc été décidé de travailler à pH 2, avec une concentration cible de $1,2 \times 10^{-3}$ M, bien en deçà du seuil de précipitation. Le pH n'a pas été choisi en raison de son impact trop important sur le pH du sol (Annexe 7.1).

Initialement, la concentration prévue en nitrate de gallium était de 1×10^{-3} M dans 150 mL de solution par kilogramme de sol, ce qui permettait d'atteindre une concentration de 10 mg de gallium par kg de sol. Toutefois, pour éviter un excès d'eau pouvant transformer le sol en boue, le volume de solution appliqué a été réduit à 125 mL/kg. Afin de conserver l'apport de 10 mg de gallium par kg de sol, la concentration de la solution a donc été légèrement revue à la hausse.

7.2.3. Préparation des solutions

Lien vers la feuille Excel reprenant les calculs pour les calculs des concentrations des différents traitements : [Calculs Ga Zn GaZn T.xlsx](#)

Pour préparer les solutions utilisées pour la contamination, il a d'abord été nécessaire de déterminer la quantité de sol à contaminer ainsi que le volume de solution à y appliquer. Puisqu'il y a 22 pots de 0,8 L chacun par traitement sans prendre le glyphosate en compte, et que la densité massique du sol a été estimée à 1,3kg/L, on arrive à un volume total de 22,8 kg de sol à contaminer (pour les solutions Ga,Zn,GaZn et T). Ce chiffre a ensuite été arrondi à 25 kg pour simplifier les manipulations. Chaque kilogramme de sol devant recevoir 125 mL de solution, le volume total de solution requis était de 3,125 L. Ce volume a été arrondi à 3,5 L pour faciliter la préparation.

Chaque traitement (Ga,Zn,GaZn et T) devait contenir une concentration de 10^{-3} M pour chacun des sels dissous, et un pH de 2 (correspondant à une concentration de HNO_3 de 10^{-2} M) était requis. Ce pH permet d'éviter la précipitation du sel de gallium à la concentration visée. Les

premiers calculs ont été effectués pour la solution contenant $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, car c'est ce mélange qui fixe la quantité totale en azote à respecter dans les autres solutions. Il a donc fallu déterminer les quantités exactes de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à introduire pour atteindre une concentration de 10^{-3} M de chaque sel à pH 2. Le volume d'acide à ajouter a été estimé grâce au logiciel

Il faut d'abord déterminer le nombre de moles en solution.

$$n_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3} = C \times V$$

Avec

- $n_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$, nombre de moles attendues dans le mélange [moles]
- C, la concentration en sel attendue [$1,2 \times 10^{-3}$ M]
- V, le volume de solution à produire [3,5 L]

Ensuite, grâce au nombre de moles et à la masse molaire du sel, la masse de sel à ajouter a été obtenue :

$$m_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3} = n_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3} \times M_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$$

Avec :

- $m_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$ la masse de sel à ajouter [g]
- $n_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$ le nombre de moles présentes dans le mélange précédemment calculé
- $M_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$ sa masse molaire du nitrate de gallium [417,93 g/mol]

La masse de gallium présent en solution peut être déterminée grâce à la fraction massique du sel de gallium.

$$m_{\text{Ga tot}} = m_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3} \times f_{\frac{\text{Ga}}{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}}$$

Avec

- $m_{\text{Ga tot}}$ la masse de gallium [g]
- $m_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$ la masse de nitrate de gallium [g]
- $f_{\frac{\text{Ga}}{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}}$ la fraction massique de gallium présent dans le sel de gallium [0,16]

Ceci permet ensuite de trouver la masse de gallium appliquée sur 1 kg de sol.

$$m_{\text{Ga/kg sol}} = m_{\text{Ga tot}} \times \frac{1}{m_{\text{sol tot}}}$$

Avec

- $m_{\text{Ga/kg sol}}$ la masse de gallium présent dans 1 kg de sol [g]
- $m_{\text{Ga tot}}$ la masse totale de gallium dans le sol [g]

- $m_{sol\ tot}$ la masse totale du sol par traitement [25 kg]

Ces calculs permettent de déterminer qu'il faut appliquer 1,75g de $Ga(NO_3)_3$ sur 25 kg de sol pour atteindre 10 mg de gallium par kg de sol.

Cette suite d'équations a également été effectuée pour l'ajout du $Zn(NO_3)_2$ en solution, avec une masse molaire de 261,44 g/mol et une fraction massique de 0,25. Au final, 1,1g de $Zn(NO_3)_2$ à été appliqué sur 25 kg de sol pour atteindre 9,8 mg de zinc par kg de sol.

Afin d'éviter toute variation de la concentration en azote entre les traitements contenant les deux sels de nitrate et ceux n'en comportant qu'un, du nitrate de sodium ($NaNO_3$) a été ajouté aux traitements ne recevant qu'un seul sel. Cette correction a été réalisée sur la base de calculs visant à égaliser l'apport total en ions nitrate entre l'ensemble des conditions expérimentales.

Dans un premier temps, il a fallu calculer la concentration en azote présente dans le traitement contenant le mélange de sels.

$$n_{NO_3} = 3 \times n_{Ga(NO_3)_3} + 2 \times n_{Zn(NO_3)_2} + C_{HNO_3} \times V_{solution}$$

Avec

- n_{NO_3} , le nombre de moles de nitrates [moles]
- $n_{Ga(NO_3)_3}$, le nombre de moles de gallium [0,0015 moles]
- $n_{Zn(NO_3)_2}$, le nombre de moles de zinc [0,0015 moles]
- C_{HNO_3} , la concentration en acide nitrique [0,01M]
- $V_{solution}$, le volume de solution appliquée par kg de sol [125 mL]

Grâce à la masse molaire du nitrate, la masse de nitrate pour 125 mL de solution (pour 1 kg de sol) a pu être déterminée.

$$m_{NO_3} = n_{NO_3} \times M_{NO_3}$$

Avec :

- m_{NO_3} , la masse de nitrate présent en solution contenant les deux sels
- n_{NO_3} , le nombre de moles de nitrates [moles]
- M_{NO_3} , la masse molaire du nitrate [62,01 g/moles]

La masse ainsi obtenue a ensuite été rapportée au volume total de solution à préparer.

$$m_{NO_3\ tot} = m_{NO_3} \times \frac{V_{tot}}{V_{1kg}}$$

Avec :

- $m_{NO_3\ tot}$, la masse total de nitrate présent en solution [g]
- m_{NO_3} , la masse de nitrate présent dans 125 mL de solution [g]

- V_{tot} , le volume total de solution à préparer [3,5]
- V_{1kg} , le volume de solution pour 1kg de sol [0,125L]

La masse totale de nitrate dissoute dans la solution de référence (contenant les deux sels) est de 3,5 g pour un volume total de 3,5 L, soit une concentration de 1 g/L. La fraction massique d'azote dans le nitrate étant de 0,72, cela correspond à une concentration en azote de 0,72 g/L, soit 2,52 g d'azote au total dans 3,5 L de solution.

L'objectif est de maintenir cette concentration en azote (0,72 g/L) dans toutes les autres solutions, y compris celles ne contenant qu'un seul sel de nitrate. Pour cela, du nitrate de sodium (NaNO_3) a été ajouté afin de compenser le déficit en azote.

Pour la solution contenant uniquement le sel de gallium (traitement Ga), la concentration en gallium a été calculée comme précédemment. À partir de cette donnée et de la stœchiométrie du sel, la masse totale de nitrate dans cette solution a été estimée à 2,95 g pour 3,5 L. Pour atteindre l'équivalent de 3,5 g de nitrate (soit 0,72 g_N/L), un complément de 0,7 g de nitrate de sodium a été ajouté.

Pour la solution ne contenant que du nitrate de zinc (traitement Zn), les concentrations ont été déterminées selon la même méthode que précédemment. Le calcul a permis d'estimer la masse totale de nitrate présente à 2,69 g pour 3,5 L de solution. Afin d'atteindre une concentration en azote équivalente à celle des autres traitements, 1,07 g de nitrate de sodium a été ajouté.

Dans la dernière solution, utilisée pour les traitements Témoin (T) et glyphosate (Gly), la seule source de nitrate est l'acide nitrique ajouté à hauteur de 2,5 mL, comme dans les autres solutions. Cette quantité étant insuffisante pour atteindre la concentration cible en azote, un ajout de 1,79 g de nitrate de sodium a été mis dans les 3,5 L de solution afin d'égaliser la teneur en azote avec celle des autres traitements.

7.3. Calculs glyphosate

7.3.1. Calculs du volume de glyphosate à appliquer sur les pots

En Belgique, la dose maximale de glyphosate qui peut être appliquée sur les sol est de 3,6 kg/ha, soit 0,36g/m² (Bemelmans, 2024).

Pour atteindre cette concentration, il a d'abord fallu mesurer la surface d'un pot sur laquelle allait être appliquée le glyphosate. Un pot ayant un rayon de 6 cm, la surface du pot vaut 113,1cm²

$$S_{pot} = \pi \times r^2$$

Grâce à la surface, la masse de glyphosate à appliquer par pot a pu être trouvée

$$M_{gly} = C_c \times S_{pot}$$

Avec C_c , la concentration cible à atteindre sur le sol [0,36g/m²].

Ensuite, cette masse va permettre de déterminer le volume de solution à appliquer par pot.

$$V_{solution} = \frac{M_{Gly}}{C_t}$$

Avec C_t , la concentration de la solution avec laquelle il a été décidé de travailler [1g/L]

L'ensemble de ces calculs a permis de déterminer qu'il était nécessaire de pulvériser 4,07 mL de solution à 1 g/L par pot, valeur arrondie à 5 mL pour simplifier les manipulations. Étant donné que la moitié des pots, soit 44 au total, doivent recevoir du glyphosate dans les traitements correspondants (Gly, GaGly, ZnGly et GGZ), un volume total de 179 mL de solution est requis. Pour des raisons pratiques en laboratoire, il a été décidé de préparer 250 mL de solution.

7.3.2. Préparation de la solution de glyphosate à appliquer

Afin de préparer 250 mL de solution de glyphosate à 1 g/L, la masse de glyphosate à introduire a été déterminée.

$$M_{solution} = C_{solution} \times V_{solution}$$

Avec :

- $M_{solution}$, la masse de glyphosate attendue en solution [g]
- $C_{solution}$, la concentration de la solution à préparer [1g/L]
- $V_{solution}$, le volume de solution à préparer [0,25L]

La masse de glyphosate à dissoudre est donc de 0,25 g.

La solution mère disponible en laboratoire avait une concentration de 360 g/L en glyphosate. Le volume nécessaire de cette solution mère a du être calculé.

$$V_{prélevé} = \frac{M_{solution}}{C_i}$$

Avec :

- $V_{prélevé}$, le volume prélevé de la solution à 360 g/L en glyphosate
- $M_{solution}$, la masse de glyphosate attendue en solution [0,250 g]
- C_i , la concentration de la solution en glyphosate [360g/L]

Il a ainsi été nécessaire de prélever 0,7 mL de solution mère pour préparer 250 mL de solution à 1 g/L

7.4. Calculs NPK

Afin d'assurer une croissance optimale des plants d'orge, il a fallu garantir une bonne teneur en azote dans les sol. Ainsi, de l'engrais NPK 9|7|14 a été ajouté au sol pour atteindre une concentration en azote de 160 kg/ha, soit 16g_N/m².

A l'aide de la surface d'un pot, valant 113 cm², la masse d'azote nécessaire par pot a pu être estimée.

$$M_{N\ pot} = C_{N\ attendue} \times S_{pot}$$

Avec :

- $M_{N\ pot}$, la masse d'azote nécessaire par pot [g]
- $C_{N\ attendue}$, la concentration en azote attendue [16 g/m²]
- S_{pot} , la surface d'un pot [0,0113m²]

L'engrais ne possédant que 9% d'azote, il a été nécessaire de déterminer avec précision la quantité d'engrais à ajouter dans chaque pot afin d'atteindre la masse d'azote requise pour assurer une croissance optimale des plantes.

$$M_{engrais} = \frac{M_{N\ pot}}{P_N}$$

Avec :

- $M_{engrais}$, la masse d'engrais ajoutée par pot [g]
- $M_{N\ pot}$, la masse d'azote nécessaire par pot [0,18g]
- P_N , le pourcentage d'azote présent dans l'engrais [0,09]

De cette façon, il a été trouvé qu'il faut appliquer 2g d'engrais par pot.

7.5. Calendrier d'arrosage des pots lors de l'expérience

Un calendrier d'arrosage a été maintenu tout au long de l'expérimentation, indiquant la quantité d'eau ajoutée quotidiennement pour chaque pot. Le lien vers ce suivi est le suivant :

[Calendrier_arrosage.xlsx](#)

7.6. Concentration par pot par traitement avant et après vieillissement

7.6.1. Gallium

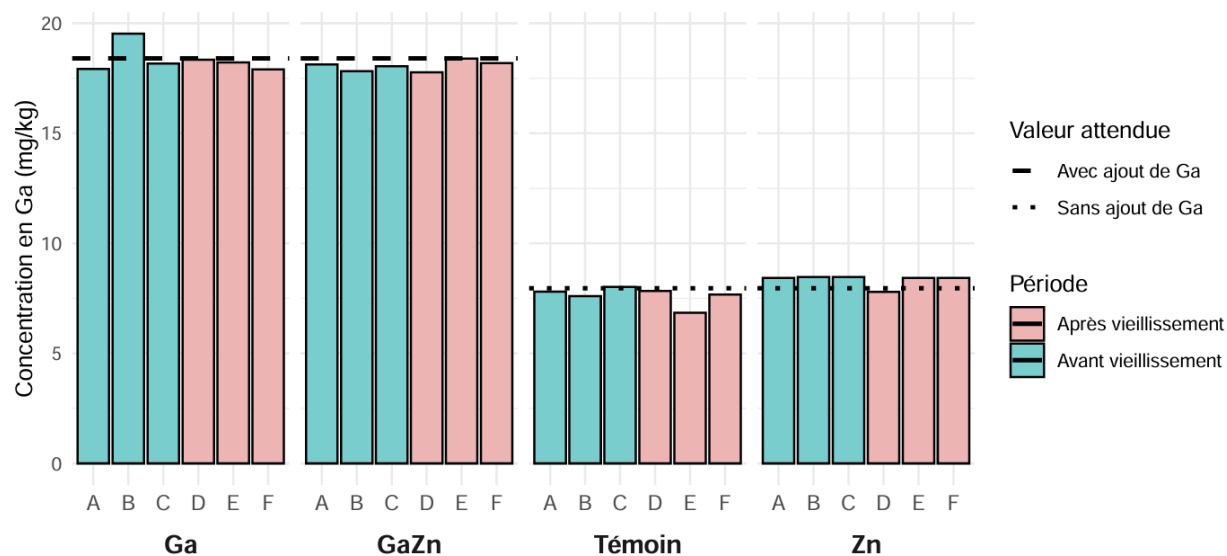


Figure 7-2: Mise en relation de la concentration en gallium [mg/kg] attendue (ligne en pointillé) par rapport à la concentration mesurée avant et après le vieillissement par échantillon en fonction des différents traitements appliqués.

7.6.2. Zinc

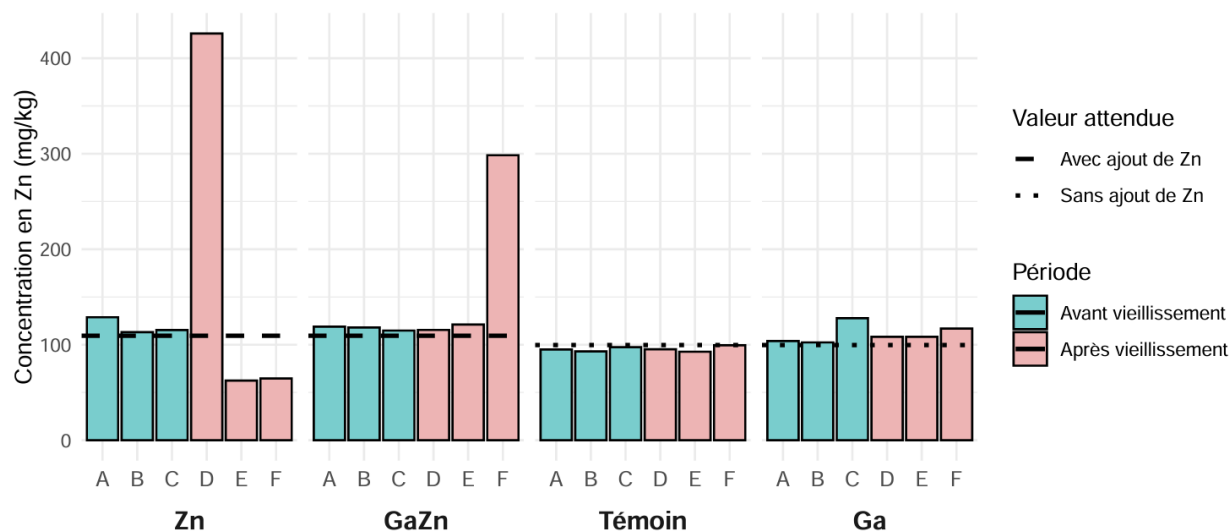


Figure 7-3 : Mise en relation de la concentration en zinc attendue [mg/kg] (ligne en pointillé) par rapport à la concentration mesurée avant et après le vieillissement en fonction de chaque échantillon des différents traitements appliqués

7.7. Effet de la présence de la plante sur la concentration en zinc

7.7.1. Solution de sol

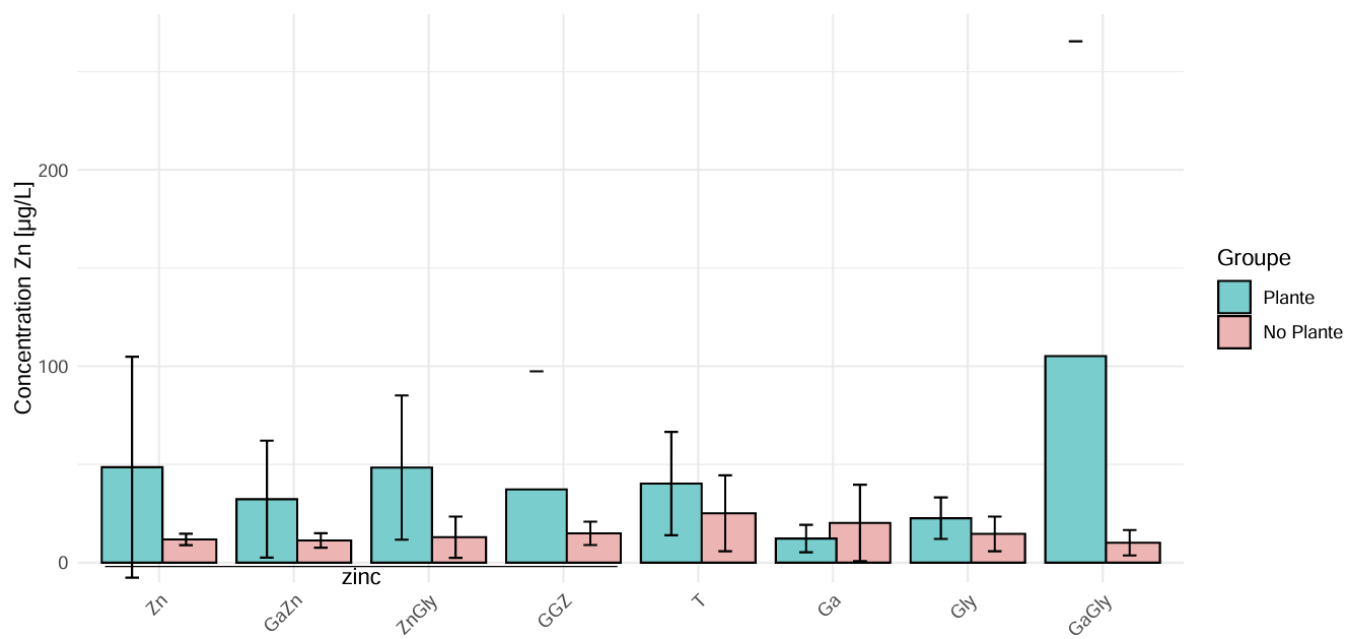


Figure 7-4 : Concentration moyenne en zinc dans la solution de sol [µg/L] quatre semaines après le semis de l'orge. Les concentrations en bleu correspondent aux échantillons avec plantes (n=5) et les concentrations en rouge correspondent aux échantillons sans plantes (n=3).

7.8. Effet du glyphosate sur la concentration en zinc

7.8.1. Sol

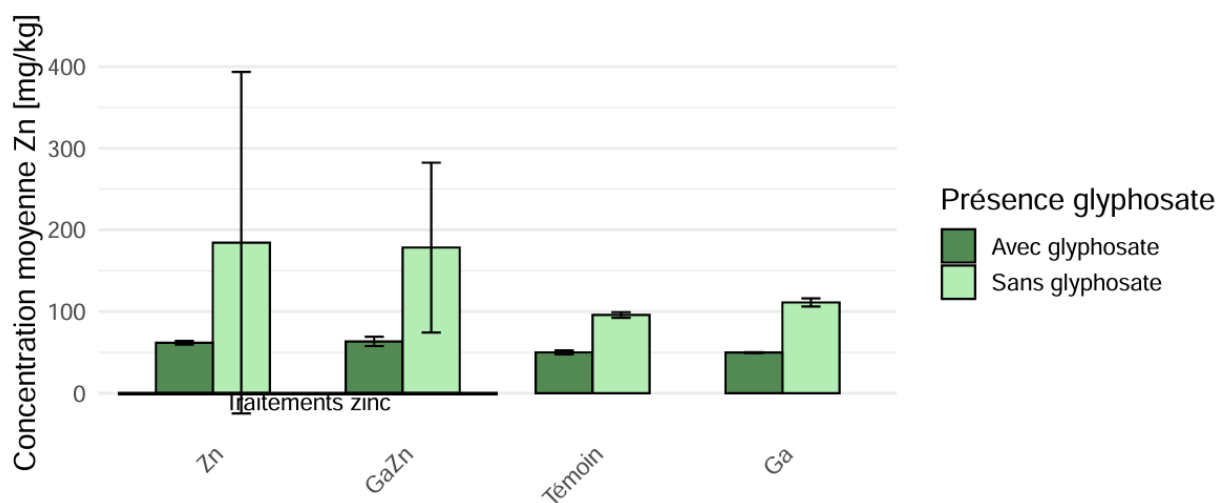


Figure 7-5 : Mise en évidence de l'effet du glyphosate sur la concentration en zinc dans la fraction solide du sol après le vieillissement (n=3).

7.8.2. Solution de sol

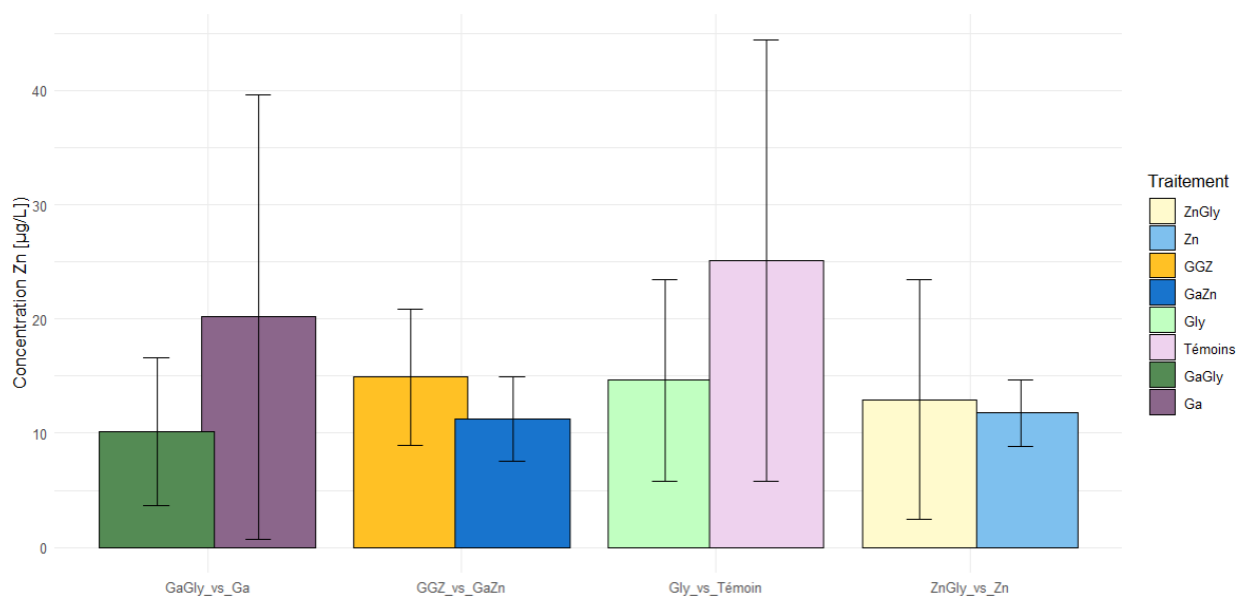


Figure 7-6 : Mise en évidence de l'effet du glyphosate sur la concentration en zinc [mg/kg] dans la solution de sol 4 semaines après le semis dans les pots sans plantes.

7.9. Effet du glyphosate sur la concentration en gallium

7.9.1. Bilan de masse

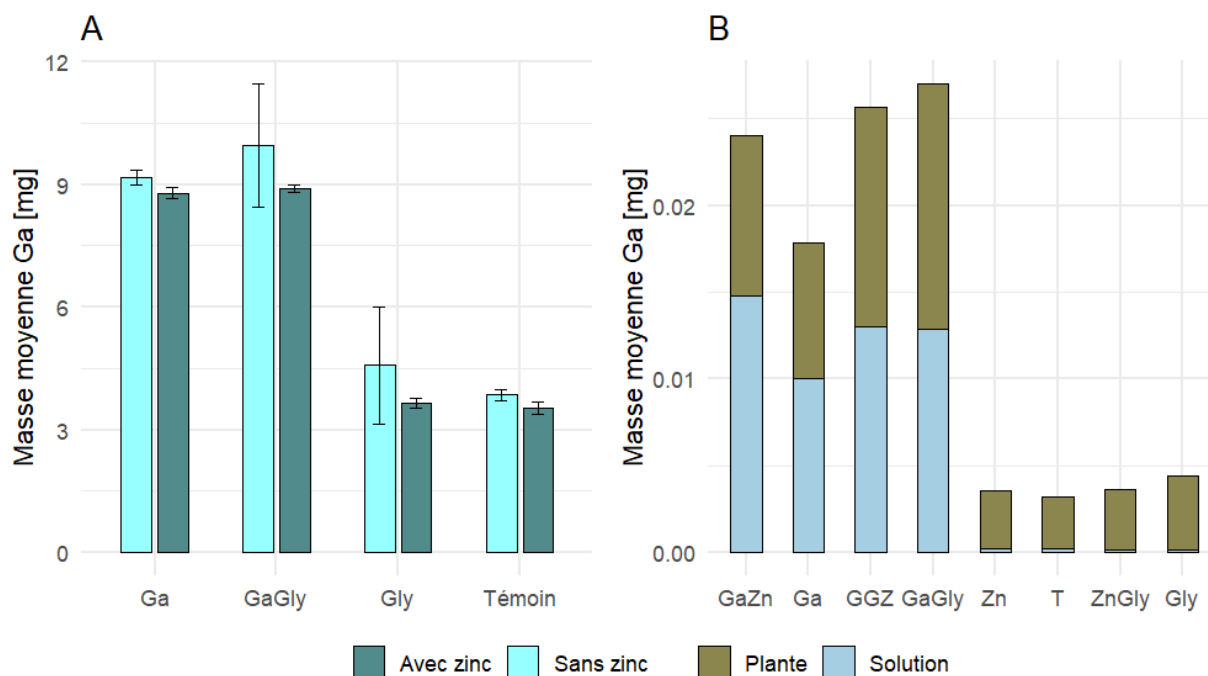


Figure 7-7: Masse de gallium mesurée dans le sol (A), la solution de sol et la plante (B) pour tous les traitements en présence de plantes (n=5) afin d'évaluer l'effet du zinc sur les concentrations en gallium.

7.10. Effet du gallium sur la concentration en zinc

7.10.1. Sol

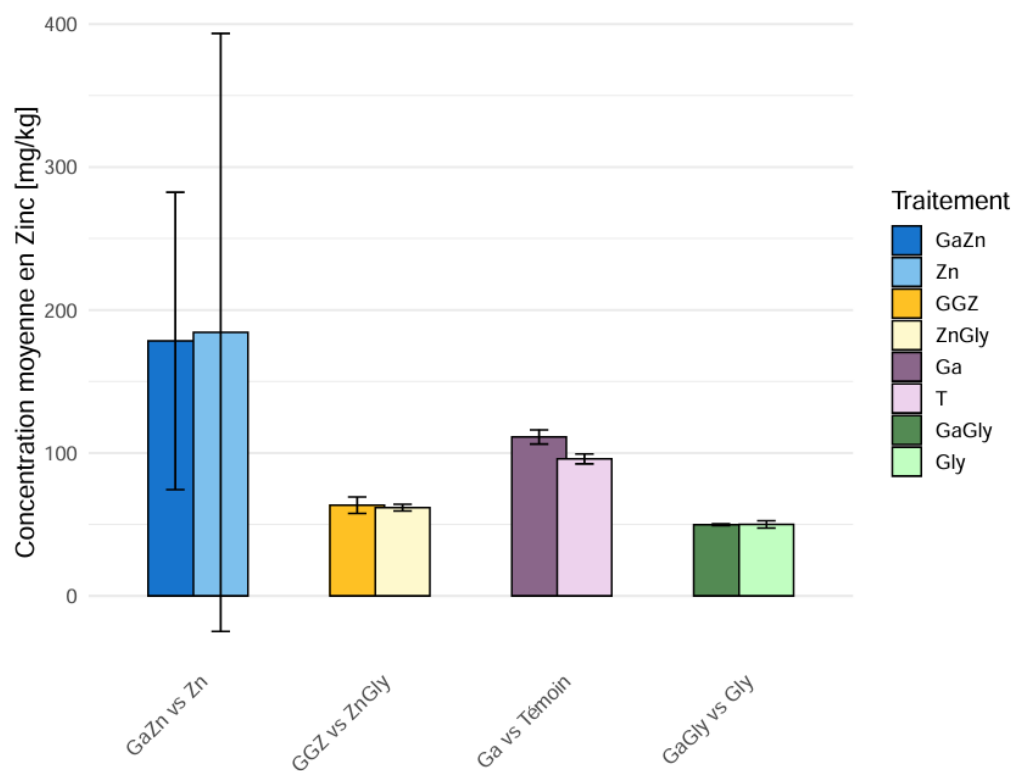


Figure 7-8 : Influence de la présence de gallium sur la concentration moyenne en zinc [mg/kg] dans la fraction solide du sol.

7.10.2. Solution de sol

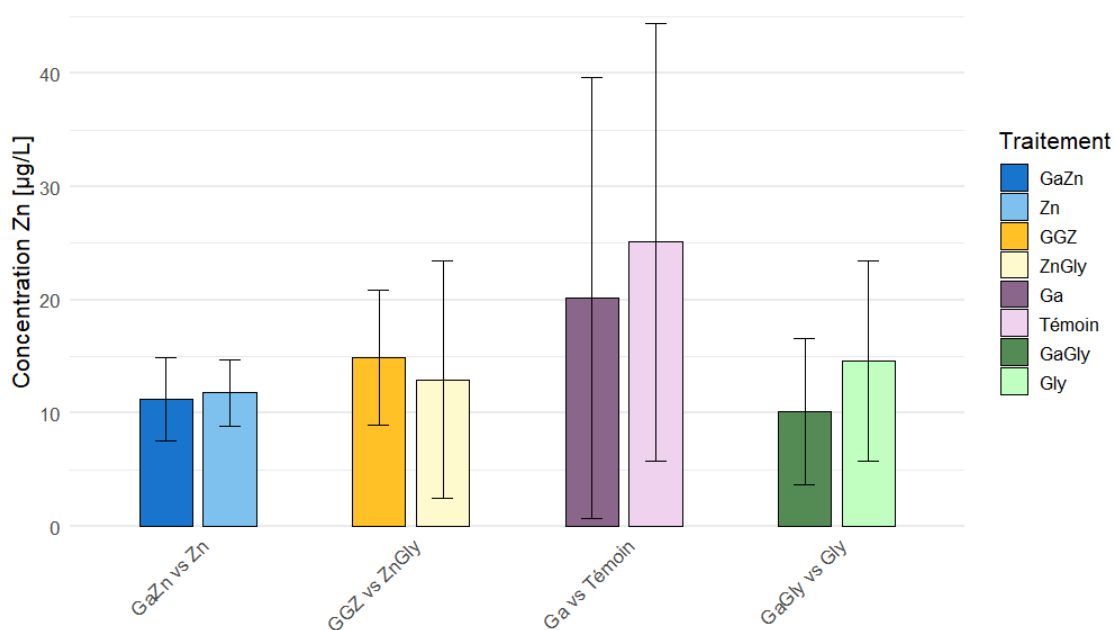


Figure 7-9 : Influence de la présence de gallium sur la concentration moyenne en zinc [mg/kg] dans la solution de sol pour les échantillons ne contenant pas de plantes.

7.11. Effet du glyphosate sur le comportement du gallium

7.11.1. Biomasse racinaire

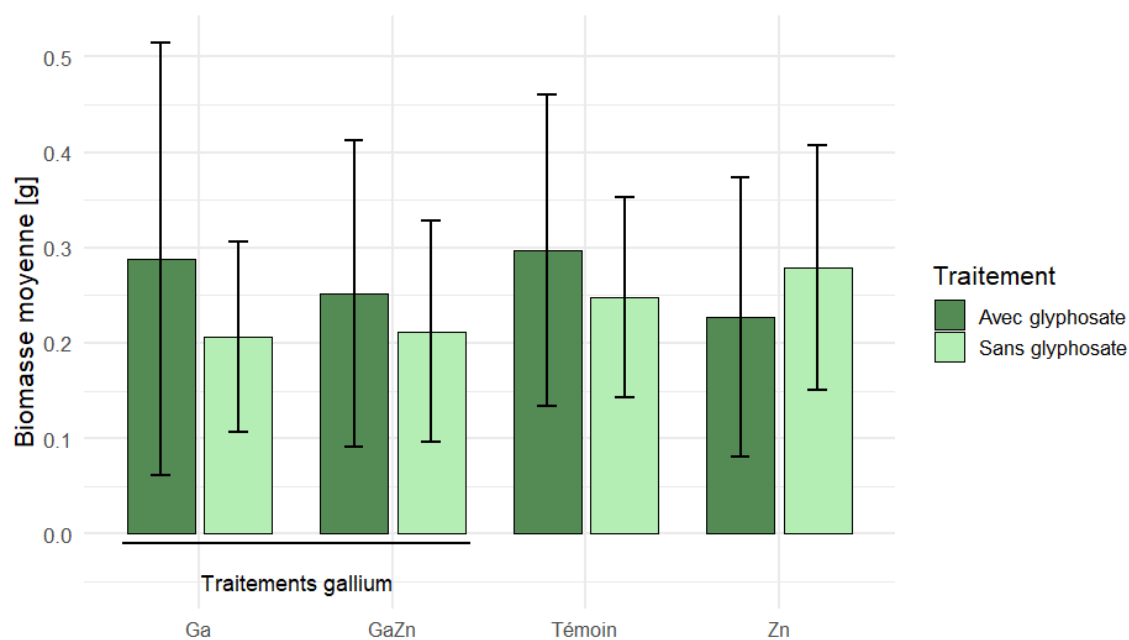


Figure 7-10 : Influence de la présence de glyphosate sur la masse de gallium présente dans les racines d'un plant d'orge moyen par traitement (n=5).

7.12. Données des résultats

7.12.1. Temps contamination

Traitement	Moyenne Ga [mg/kg]	Ecart-type Ga	Moyenne Zn [mg/kg]	Ecart-Type Zn
Départ	7,95	0,43	99,7	4,67
Témoin	7,81	0,2	95,11	2,21
Ga	18,53	0,86	111,35	14,21
GaZn	17,99	0,16	117,3	2,19
Zn	8,45	0,02	119,15	8,43

7.12.2. Temps semis

Sol

Traitement	Moyenne_Ga	SD_Ga	Moyenne_Zn	SD_Zn
GGZ	19,07083	0,446165	63,4558	5,71241
Ga	18,1539	0,224975	111,1893	4,957779
GaGly	18,5844	0,499597	49,78367	0,516001
GaZn	18,11677	0,321569	178,362	104,0051
Gly	8,7654	0,061054	49,964	2,55225
T	7,451333	0,531993	95,80533	3,444151
Zn	8,218367	0,36578	184,3204	209,1827
ZnGly	8,350233	0,218912	61,73663	2,317455

7.12.3. Temps croissance

Solution de sol

Traitement	Groupe	Moyenne_Ga	SD_Ga	Moyenne_Zn	SD_Zn
GGZ	No Plante	2,303667	1,615797	14,909	5,968602
GGZ	Plante	3,41864	0,852496	37,29204	60,08544

Ga	No Plante	3,708233	0,881369	20,18964	19,46392
Ga	Plante	3,43132	0,676771	12,26008	6,954243
GaGly	No Plante	1,986233	0,660131	10,11438	6,449572
GaGly	Plante	2,65526	1,177581	105,1518	160,3079
GaZn	No Plante	2,2847	0,727601	11,271	3,684311
GaZn	Plante	3,75734	1,833428	32,31839	29,76614
Gly	No Plante	0,0355	0,025597	10,24838	6,331554
Gly	Plante	0,213133	0,14437	24,66714	6,941828
T	No Plante	0,0455		47,42715	
T	Plante	0,06644	0,073394	40,25882	26,29869
Zn	No Plante	0,0777		12,10762	
Zn	Plante	0,081675	0,059492	59,46953	58,58537
ZnGly	No Plante	0,022733	0,008632	12,94376	10,49669
ZnGly	Plante	0,17095	0,105516	35,28927	25,55245

7.12.4. Temps récolte

Sol

Traitement_simplifie	Groupe	Moyenne_Ga	SD_Ga	Moyenne_Zn	SD_Zn
GGZ	No Plante	17,4041	0,573516	45,65637	4,563287
GGZ	Plante	17,80318	0,158326	47,70936	2,742952
Ga	No Plante	17,97173	0,210294	250,8456	353,7306
Ga	Plante	18,34028	0,367593	47,18942	5,814254

GaGly	No Plante	17,78897	0,602603	37,3776	5,201891
GaGly	Plante	19,91066	3,031849	57,20654	12,82327
GaZn	No Plante	17,0899	0,419827	45,311	3,721942
GaZn	Plante	17,59118	0,283968	45,94588	1,96313
Gly	No Plante	7,529133	0,369482	179,3631	202,093
Gly	Plante	9,16994	2,865724	69,0475	40,96898
T	No Plante	7,737767	0,175442	148,8205	180,1228
T	Plante	7,70588	0,275945	253,3619	448,4299
Zn	No Plante	7,264567	0,36985	199,0638	246,6605
Zn	Plante	7,05602	0,299976	44,51144	3,122412
ZnGly	No Plante	7,4021	0,209963	47,3298	3,26075
ZnGly	Plante	7,2968	0,228114	44,68336	1,478654

Solution sol

Traitement_simplifie	Groupe	Moyenne_Ga	SD_Ga	Moyenne_Zn	SD_Zn
GGZ	No Plante	1,1148	0,34248	963,5345	488,7682
GGZ	Plante	2,97202	1,207746	1308,427	1045,499
Ga	No Plante	1,223967	0,312162	2214,609	975,0841
Ga	Plante	2,28758	1,089161	595,1543	429,7817
GaGly	No Plante	1,036633	0,406361	1292,802	469,4356
GaGly	Plante	2,9519	1,593977	3946,777	2088,57
GaZn	No Plante	0,985067	0,11214	4605,808	2399,382

GaZn	Plante	3,38506	1,594256	4518,639	3728,116
Gly	No Plante	0,0336	0,007169	1118,953	593,977
Gly	Plante	0,0245	0,005614	977,4911	696,2814
T	No Plante	0,039767	0,023473	976,0064	546,2344
T	Plante	0,0419	0,022631	2591,357	1754,44
Zn	No Plante	0,051367	0,006768	979,6593	109,1502
Zn	Plante	0,0561	0,013618	7208,207	12113,91
ZnGly	No Plante	0,115233	0,035676	3872,754	1575,267
ZnGly	Plante	0,03332	0,015163	3180,277	3428,85

Racines

Traitement_simplifie	Groupe	Moyenne_Ga	SD_Ga	Moyenne_Zn	SD_Zn
GGZ	Plante	12,53378	3,368151	85,61152	21,94441
Ga	Plante	12,46772	1,845961	45,55839	8,491973
GaGly	Plante	14,61413	1,253185	152,9101	201,5106
GaZn	Plante	17,25161	7,63841	272,9339	320,67
Gly	Plante	4,37076	0,839083	66,43786	13,35981
T	Plante	3,30101	0,418602	50,37972	9,796541
Zn	Plante	3,718625	0,950486	84,39705	19,96221
ZnGly	Plante	4,502568	1,276315	145,2781	195,3007

Feuilles

Traitement_simplifie	Groupe	Moyenne_Ga	SD_Ga	Moyenne_Zn	SD_Zn
GGZ	Plante	0,05826	0,012864	31,21038	9,312575
Ga	Plante	0,05094	0,033901	1232,18	846,8323
GaGly	Plante	0,07884	0,069766	2343,204	3781,939
GaZn	Plante	0,05526	0,025542	41,88226	9,349042
Gly	Plante	0,03124	0,022081	722,5772	405,751

T	Plante	0,02422	0,015408	86,5561	115,0362
Zn	Plante	0,01144	0,010752	132,1232	86,11822
ZnGly	Plante	0,04302	0,020972	60,64394	35,13096

Dynamique du gallium dans le système sol-plante dans les environnements multi-contaminés.

Cloé De Witte

Avec la demande croissante en nouvelles technologies, la présence d'éléments traces métalliques critiques, tels que le gallium, tend à augmenter dans l'environnement. Pourtant, son comportement dans les sols et son transfert vers les plantes restent encore peu documentés. L'objectif de ce travail est d'étudier la dynamique du gallium dans le sol et son absorption par les plantes, en tenant compte de l'influence de deux co-contaminants : un métal (le zinc) et un composé organique (le glyphosate). Pour ce faire, une expérimentation en conditions contrôlées a été réalisée en serre, avec de l'orge cultivée sur des sols contaminés de manière homogène à l'aide d'une bétonnière. Différents traitements ont été appliqués, seuls ou en combinaison : gallium, zinc, glyphosate, gallium–zinc, gallium–glyphosate, zinc–glyphosate et l'association des trois

Les principaux résultats montrent que : (1) la méthode de contamination artificielle utilisée avec une bétonnière s'est révélée efficace et reproductible ; (2) la période de vieillissement n'a pas eu d'effet significatif sur la concentration de gallium dans le sol ; (3) le gallium reste majoritairement adsorbé dans la fraction solide du sol, avec un transfert très limité vers la solution du sol et vers les plantes ; (4) une fois absorbé, le gallium est majoritairement localisé dans les racines, avec une translocation négligeable vers les parties aériennes ; (5) la présence de plantes n'affecte pas la concentration de gallium dans la phase solide du sol, mais augmente sa présence en solution ; (6) en présence de zinc et de plantes, il y a une compétition entre le gallium et le zinc pour les sites d'adsorption ; (7) Le glyphosate n'a pas modifié de manière significative le comportement du gallium, ce qui pourrait s'expliquer par la faible affinité de ce chélateur pour le gallium trivalent, comparé au zinc divalent.

Cette étude, menée en conditions contrôlées, présente certaines limites en termes de représentativité environnementale. Une expérimentation en conditions de terrain permettrait de mieux appréhender le comportement du gallium dans des sols naturels. Par ailleurs, des concentrations plus élevées, proches de celles observées dans les zones polluées, permettraient d'évaluer l'impact de cet élément trace sur la croissance végétale.