

Laboratoire d'accueil :  
CIRAD la réunion  
BP 20, station de la Bretagne  
97408 St Denis



Centre de Coopération  
Internationale en  
Recherche Agronomique pour le  
Développement

**Dynamique et spéciation des éléments traces métalliques ( ETM ) dans un sol  
volcanique tropical après épandage de boue de STEP**  
*Dynamic and speciation of metals in a tropical volcanic soil after sludge  
application*

établissements cohabilités à l'enseignement au sein  
du DEA national de sciences du sol



AgroMontpellier  
2, place  
Pierre Viala  
MONTPELLIER



*2, avenue de la forêt de Haye  
- BP 172  
-F 54505 Vandoeuvre-les-Nancy*



AGROCAMPUS Rennes Institut national  
d'enseignement supérieur  
et de la recherche agronomique et agro-alimentaire de Rennes  
65 rue de Saint Briec  
CS 84215  
35042 Rennes Cedex



Unité Mixte de Recherche INRA-INAPG UMR d'agronomie

Bâtiment EGER, BP 01 –F78850 Thiverval-Grignon

Mémoire en vue d'obtenir le DEA National de sciences du sol :

Auteur : LEVREL Grégor inscrit à l'UHP de Nancy

Date de soutenance : du 5 au 7 Juillet .

## **SOMMAIRE GENERAL**

### **CHAPITRE I : Introduction**

Contexte de l'étude

### **CHAPITRE II: Matériels et méthodes**

1 / Caractérisation du sol et du site de prélèvement

2 / Caractérisation de la boue

3 / Epandage des boues de STEP et législation

4 / Colonnes

41/ La reconstitution des horizons du sol

42/ Instrumentation du dispositif des colonnes

43/ Disposition de l'instrumentation des colonnes

44/ Modalités d'exploitation des colonnes

5/ Caractérisation hydrodynamique des colonnes de sol

6/ Etude de la spéciation des ETM sur le sol et la boue

### **CHAPITRE II : Résultats**

1 / Transferts hydriques

11 / Etalonnage des TDR

12 / Estimation de l'évaporation

13 / Caractérisation hydrodynamique du sol

14 / Régime hydrique

2 / Les transferts d'éléments

21 / Suivi des paramètres physico-chimiques au cours du temps

22 / Analyse des résultats sur la colonne 3 sans boue, au niveau 1

23 / Analyse des résultats sur les colonnes avec boue, au niveau 1

24 / Evolution des concentrations le long de la colonne 3 : du niveau 1 au niveau 4

25 / Evolution des concentrations le long de la colonne 2 : du niveau 1 au niveau 4

### **CHAPITRE III : Discussions**

### **CHAPITRE IV :Conclusion**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

### **Résumé**

## **CHAPITRE I : INTRODUCTION**

### **Contexte général réunionnais de l'étude**

#### **A/ Le contexte géographique**

La Réunion est une île volcanique située dans l'océan indien, à 800 km à l'est de Madagascar, et à 170 km de l'île Maurice. La Réunion est distante de la France métropolitaine de 10000 km.

C'est une île de forme ovoïdale, d'une superficie de 2510 km<sup>2</sup>, avec deux pôles montagneux volcaniques : le Piton des Neiges culminant à plus de 3000 m et le Piton de la Fournaise à plus de 2600 m. La diagonale nord-ouest /sud-est mesure 75 km , la diagonale nord-est/sud-ouest atteint 55 km.

#### **B/ Le contexte de l'étude**

Le volcanisme réunionnais est un volcanisme de type « hot spot », mafique à ultramafique . Les sols qui se développent sur les roches volcaniques de l'île sont naturellement riches en éléments lithofuges (notamment certains ETM, Cr, Ni...).

La réunion, connaît une forte croissance démographique. Comptant actuellement 750 000 habitants, sa population, en 2020, devrait atteindre 1 000 000 d'habitants. La production de déchets urbains et industriels, et leur recyclage représente un enjeu certain pour l'avenir.

Le stockage des boues de stations d'épuration en décharge n'étant plus autorisé depuis 2002 (en tant que déchet non-ultime), l'épandage représente un débouché envisageable pour ces déchets. Cependant, les normes actuelles interdisent l'épandage sur les andosols réunionnais, leurs fonds géochimiques étant trop riches en nickel et en chrome (450 ppm de Ni en moyenne pour une limite supérieure légale de 50 ppm ; et 250 ppm de Cr pour une limite supérieure légale de 200 ppm)(Doelsch 2003).

Si les concentrations en ETM des sols du département sont connues, en revanche leur dynamique dans les sols et notamment ceux qui reçoivent les, n'est pas connue .

L'objectif de l'étude entreprise consiste à étudier la dynamique et la spéciation des éléments traces métalliques (ETM) dans un sol volcanique tropical après épandage de boue de STEP.

## **CHAPITRE II : Matériel et Méthodes**

### **1/ Caractérisation du sol et du site de prélèvement**

Le sol étudié est un ANDOSOL perhydraté (Raunet, 1991), qui s'est développé sur des matériaux pyroclastiques issus du Piton de la Fournaise. Ces matériaux récents d'origine mantellique sont très riches en ETM (Doelsch 2004).

Le site de prélèvement se situe sur les hauteurs de Sainte Rose, sur la départementale 57 à 20 mètres dans un chemin qui s'enfonce à proximité de la borne du kilomètre 7. L'altitude référencée par la borne est de 468 mètres et la distance la séparant au début de la D57 est de 7 km.

Les coordonnées GPS du site sont: UTM CWGS 84 : 40 K 037 2909

UTM 766 0540

Altitude 475,79 m

Les sols qui sont décrits se trouvent sur pente forte d'à peu près 8%, et ils sont positionnés latéralement sur la pente d'un interfluve.

Au niveau de la fosse de prélèvement, des suintements se font sur toute la hauteur du profil, et l'accumulation d'eau dans le fond de la fosse s'explique par une quasi saturation du sol reposant sur un substratum imperméable.

**Tableau 1 : Granulométrie après déferrification (matière minérale seulement) / Unité : g/100g / Matière organique du sol / Unités g/100g pour MO et C et g/kg pour l'azote.**

		h1 sol	h2 sol	boue
<b>Granulométrie après déferrification (ramenés à 100% de la matière minérale)</b>				
Argiles	%	8,1	9,5	
Limons fins	%	15,0	21,4	
Limons grossiers	%	6,1	12,0	
Sables fins	%	3,6	5,2	
Sables grossiers	%	4,6	5,0	
Ciments minéraux	%	62,7	47,0	
<b>Matière Organique</b>				
Matière organique	%	35,16	12,10	71,05
Carbone organique	%	20,40	7,02	41,22
Azote total	% o	12,23	5,47	67,14
C/N	%	16,68	12,83	6,17

**Tableau 2: Nature et degré de saturation du complexe d'échange de h1 et de h2 et constituants chimiques de la phase minérale de h1, h2, et de la boue.**

		h1 sol	h2 sol	boue
<b>Complexe d'échange (Co(NH3)6Cl3)</b>				
Ca éch	me/100g	6,60	2,53	
Mg éch	me/100g	1,78	2,08	
K éch	me/100g	0,39	0,22	
Na éch	me/100g	0,29	0,17	
Al éch	me/100g	0,34	0,46	
Mn éch	me/100g	0,08	0,04	
H éch	me/100g	0,02	0,02	
S(Ca,Mg,K,Na)	me/100g	9,05	5,01	
CEC	me/100g	13,45	10,13	
TS	%	67,32	49,42	
pH Co		4,97	4,96	
<b>Eléments totaux</b>				
SiO2	%	15,99	23,74	6,13
CaO	%	1,13	0,75	2,10
MgO	%	3,64	7,81	1,19
K2O	%	0,19	0,25	0,48
Na2O	%	0,23	0,21	0,20
Fe2O3	%	13,59	19,65	1,57
Al2O3	%	11,24	17,99	2,17
TiO2	%	2,70	3,37	0,36
P	mg/kg	1118	897	15081
S	mg/kg	1735	1504	6279
Mn	mg/kg	1298	1382	188
Cu	mg/kg	72,75	126,00	108,50
Zn	mg/kg	134,60	167,50	261,80
Ni	mg/kg	273,00	581,00	50,50
Cr	mg/kg	489,00	462,00	79,10
Pb	mg/kg	< 1.0	< 1.0	9,13
Cd	mg/kg	0,09	0,07	0,33

Ce dernier est constitué d'une dalle de lave basaltique située à 70 cm de profondeur. C'est une lave massive, peu altérée et qui se débite en blocs polygonaux anguleux à l'interface sol/lave. Ce n'est pas un matériel pyroclastique ou bréchiq.

Le climat est tropical humide, la pluviométrie annuelle étant en moyenne comprise entre 2500 et 5000 mm.

Le couvert végétal se compose de goyaviers, de fougères aigles, de Jambroses, et peu de graminées. C'est une forêt secondaire envahie par les goyaviers.

La litière est de faible épaisseur (0,5 cm), et monocouche. Il s'agit d'une litière fraîche directement posée sur le sol, sans intermédiaires OH ni OF. Très localement, sous des couverts végétaux acidifiants, nous observons un amoncellement de matières organiques en surface et un horizon à caractère tourbeux. Nous observons un horizon OH qui peut être supérieur à 1 cm, avec un intermédiaire OF, mais la transition de l'horizon organique avec l'horizon organo-minéral n'est vraiment pas franche et le passage se fait progressivement sur 10 cm. (horizon de surface variant du Eumull au Dysmoder en passant par les Moder (ce large panel typologique de litière étant dû à l'extrême variabilité du couvert et des microclimats)).

Sous cet horizon de surface nous observons trois horizons supplémentaires : l'horizon h1 (0 à 20-22 cm), un horizon intermédiaire h1' discontinu de 2 à 5 cm d'épaisseur intercalé entre h1 et h2, et l'horizon h2 (20-22 à 70 cm).

● Description de h1 :

Enracinement : très nombreuses racines horizontales traçantes (20 % estimation visuelle) grossières (0,5 cm à 1,5 cm de diamètre) et peu de radicelles. La teneur en matière organique doit être élevée car l'horizon est de couleur foncée et la texture pâteuse et collante (les doigts sont tachés après avoir fait le test du boudin).

Couleur : 7.5YR  $\frac{3}{4}$  (brun jaune), dû à la présence de ciments minéraux constitués d'oxydes de fer et autres (graphique 1 et 4).

Texture : sur tout le profil la texture est limono-argileuse.

Structure : polyédrique anguleux avec des agrégats de 0,3 à 0,4 cm.

● Description de h1' : intercalé sous h1

Couleur : 10 YR 5/4 (ocreux)

Texture : dans l'horizon h1' (horizon discontinu spatialement) la texture est limono-sableuse, il y a des minéraux peu altérables de la taille des graviers voir des sables grossiers, et leur abondance dépasse les 20 %.

Structure : Agrégats Polyédrique anguleux avec une sous-structure particulière.

● Description de h2 :

Enracinement : les racines sont moins nombreuses (moins de 10 %) et beaucoup plus petites, leurs diamètres étant compris entre 0,2 mm et 0,1 mm ; l'horizon est saturé en eau, il est même ruisselant, et nous retrouvons beaucoup de racines nécrosées qui se décomposent mal.

Couleur : 2.5 YR 5/6 à 2.5YR 4/4 (brun jaunâtre).

Structure : polyédrique anguleuse avec des agrégats plus grossiers (0,5 à 1 cm).

Les changements d'horizons sont très nets (contraste des couleurs), et s'effectuent sur moins de 0,5 cm. Les limites d'horizons sont par contre très ondulées. Le passage entre le h2 et la dalle de basalte se fait directement il n'y a pas d'altérite.

**Tableau 3 :** Comparatif des concentrations en ETM du sol de Sainte Rose aux concentrations maximales dans les sols destinés à l'épandage des boues de STEP (arrêté du 8 janvier 1998) et comparatif des concentrations en ETM de la boue de Saint Pierre aux valeurs limites de concentration dans les boues destinées à l'épandage.

	(mg / kg de MS)					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Concentration maximale du sol avant épandage	2	150	100	50	100	300
Concentrations dans h1 de l'Andosol de Sainte Rose	<0,01	489	72,75	273	0,09	134
Concentrations dans h2 de l'Andosol de Sainte Rose	<0,01	462	126	581	0,07	167,5
Concentration maximale de la boue (5<pH<6)	10	1000	1000	200	800	3000
Concentrations de la boue de Saint Pierre	0,33	79,1	108,5	50,5	9,13	261,8

**Tableau 4 :** Teneurs en carbone organique total (COT) dans la boue, dans h1 et h2, obtenues après une extraction à l'eau distillée. Une répétition de 3 extractions est faite sur chaque matériau .

COT	mg/l
Boue 1	740,3
Boue 2	693,8
Boue 3	736,5
h 1-1	6,32
h 1-2	15,33
h 1-3	15,51
h 2-1	6,748
h 2-2	1,19
h 2-3	0,941

**Tableau 5 :** Densité apparente et humidité du sol de Sainte Rose lors du prélèvement

Matériau	Répétition	Prof (cm)	Densité apparente	Humidité massique (kg eau/kg sol sec)
Horizon 1	1	0-10	0.7043	0.6600
	2	0-20	0.9145	0.6900
	3	0-20	0.9580	0.7000
Horizon 2	1	20	1,07	0,8057
	2	30	1,26	0,8504
	3	40	1,34	0,8005

Concernant l'activité biologique et la porosité, nous observons de nombreux trous millimétriques, dont l'origine peut être biologique (galeries de vers) mais qui peuvent aussi s'être formés par l'altération différentielle des cendres et lapillis mêlés lors de leurs dépôts. Ces porosités diverses contribuent à la densité apparente très faible trouvée sur les ANDOSOLS (jusqu'à 0,7). Cette densité faible étant aussi due aux fortes teneurs en certains matériaux (gels amorphes, fortes teneurs en MO, etc...). L'horizon 2 est moins riche en vers de terre, en revanche les racines nécrosées y forment des conduits d'écoulements préférentiels de l'eau.

Enfin, nous remarquons la présence d'éléments grossiers dans les trois horizons, 10 % de graviers de basalte et 2 à 5 % de cailloux de basalte peu altérés. L'horizon 2 graveleux semble être le résidu d'un dépôt de scories qui se sont altérées.

Nous n'observons pas de concrétion, ni de tâche d'oxydo-réduction ou de déferrification.

Au niveau textural, nous constatons que la proportion de particules fines de la taille des argiles et des limons fins est supérieure à 20 % pour les deux horizons (h1 et h2), allant même jusqu'à 30 % pour h2 (tableau 1). Les teneurs en ciments minéraux (constitués de gels amorphes et de particules fines d'oxydes et d'hydroxydes de Si, Al et Fe) sont importantes. Cette fraction granulométrique représentant 63 % et 47 % de la matière minérale, respectivement pour h1 et h2. Ainsi, il y a une prépondérance des granulométries fines et très réactives.

Les taux de matière organiques sont élevés dépassant 35 g pour 100 g de sol pour h1 et 12 g pour 100 g de sol pour h2. De plus la nature de cette MO, varie, elle est qualifiée de « plus riche » dans l'horizon 2, son rapport C/N étant significativement plus faible. La MO, de l'horizon 1 est plus abondante, mais aussi moins facilement biodégradable.

L'interface entre ces deux horizons est bien marquée, autant par la granulométrie que par la teneur et la nature de la MO.

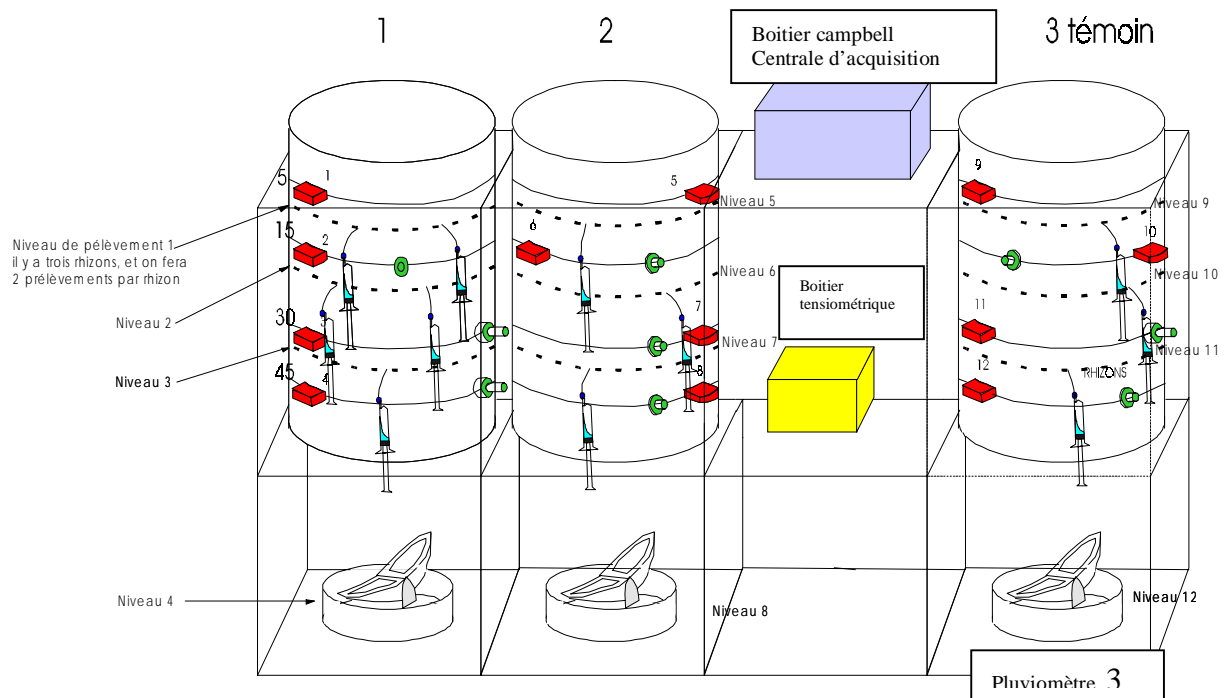
En ce qui concerne, les constituants et l'occupation du complexe d'échange de ces horizons (tableau 2) : h1 présente une CEC saturée à hauteur de 67 %, par les alcalins, Ca étant nettement majoritaire. Pour h2, la CEC plus faible (10 milliéquivalents) est saturée elle aussi en grande partie par les alcalins (50 %) et Ca est moins dominant, la proportion en Mg est légèrement supérieure. La désaturation partielle du complexe se faisant majoritairement par une décalcification.

Les constituants majeurs de ces horizons sont : Si (16 % h1 et 24 % pour h2), Fe (13,6 % pour h1 et 19,6 % pour h2) et Al (11,3 % pour h1 et 18 % pour h2) (tableau 2). Les teneurs en K et Na sont faibles (0,19% pour h1 et 0,25% pour h2 de K, et en moyenne 0,22 % de Na pour les deux horizons). En revanche, les teneurs en P, S, Mn sont fortes (les teneurs moyennées sur les deux horizons sont respectivement de :1000 mg/kg 1600mg/kg, et 1300mg/kg).

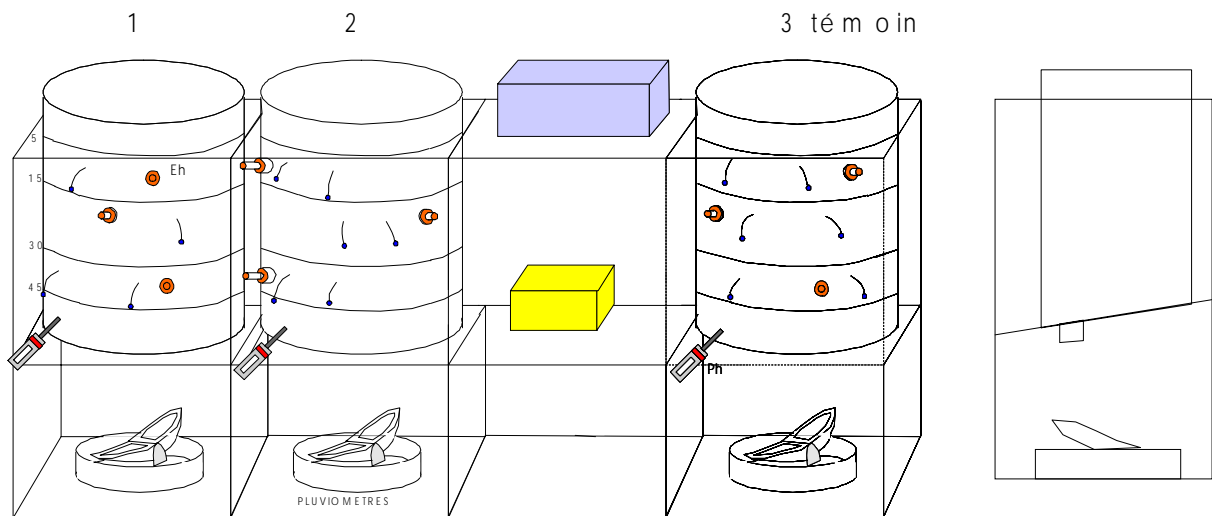
Les analyses ont été faites sur 7 ETM (Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, et Mn).

Les teneurs en ETM sont très élevées pour Cu (72,75 mg/kg dans h1 et 126 mg/kg dans h2), Zn (134 mg/kg dans h1 et 167,5 mg/kg dans h2), Ni(273 mg/kg dans h1 et 581 mg/kg dans h2), Cr(489 mg/kg dans h1 et 462 mg/kg dans h2), Mn(1298 mg/kg dans h1 et 1382 mg/kg dans h2) , et inversement les teneurs en Pb (inférieures au seuil de détection), et Cd ( <0,1 mg/kg) sont faibles. Les teneurs en Cu et en Ni étant 2 fois plus importantes dans h2, et celles de Zn et de Cr étant comparables sur h1 et h2. Sur le tableau 3, nous pouvons voir que les proportions en C soluble sont faibles, plus particulièrement dans h2 où nous n'en décelons que 2 mg/l en moyenne.





**Graphique 1 : Vue avant du dispositif :**



**Graphique 2 : Description du dispositif ( vue arrière )**



**Légende :**

-  Sondes TDR
-  Capteurs tensiométriques
-  Sondes Eh
-  rhizons

Rq :Le diamètre des colonnes est 37,5 cm, il nous est utile pour retrouver les variations de stocks (volumiques) d'eau dans les colonnes.



## **2/ Caractérisation de la boue**

Il s'agit d'une boue de station d'épuration (STEP) qui est produite à Saint-Pierre, elle provient d'un traitement biologique aérobie des effluents d'eaux usées urbaines (Chabalier 2003). La teneur en matière sèche est de 15 %, c'est donc un intermédiaire entre les boues liquides et les boues pâteuses. Des flocculants organiques (polymères organiques) sont ajoutés pour aider à séparer, lors du traitement, la phase liquide et la phase solide. C'est un produit riche en matière organique et en azote avec un rapport C/N faible (polymérisation et aromaticité faible) ce qui suggère une grande aptitude à la minéralisation. Nous voyons d'autre part qu'il y a une forte proportion de C soluble dans cette boue (tableau 4), à peu près 100 fois supérieur à ce qu'il peut y avoir dans les deux horizons de sol. Les teneurs en N, P, K, sont fortes ( $N+P_2O_5+K_2O = 14,8 \%$ ), en N et en P. La somme des principaux fertilisants (N,P,K,Ca ,Mg) dépasse 18 %. Il s'agit d'un engrais essentiellement azoté et phosphaté. Comparée à ses homologues métropolitaines, cette boue est en moyenne deux fois plus riche en N et 4 fois plus riche en  $NH_4^+$  (Chabalier, 2003). De plus elle comporte très peu d'ETM ( Cu (108,5 mg/kg), Zn (261,8 mg/kg), Cr (79,1 mg/kg), Ni (51,5 mg/kg), Pb (9,13 mg/kg), Cd (0,33 mg/kg)), et très peu d'agents virologiques et microbiologiques (les teneurs étant inférieures aux seuils de détection ).

## **3/ Epandage des boues de STEP et législation**

Afin de parer aux risques éventuels de contaminations des sols, par accumulations d'ETM, et des aquifères, par lixiviations, une législation (tableau 3), impose des valeurs limites de concentrations en ETM des boues à épandre et des sols les recevant.

### **Les teneurs du sol :**

Les concentrations du sol en Ni (400 mg/kg) et Cr (470 mg/kg), dépassent les normes d'épandage (tableau 4). Les concentrations en Cu (100 mg/kg) Zn (150 mg/kg), Pb (à 0,08 mg/kg) et Cd (<0,01 mg/kg), ne sont pas limitantes pour l'épandage de boues.

En ce qui concerne la boue les teneurs en Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, et Cd ne dépassent jamais les valeurs limites fixées pour les boues d'épandage (tableau 4). Les concentrations pour ces ETM sont par exemple, 15 fois plus faibles pour Cr, 10 plus faibles pour Cu, 4 plus faibles pour le Ni, et 8 plus faibles pour Zn, que les concentrations maximales autorisées. Ainsi, le sol est le seul facteur limitant l'épandage. Son fond géochimique dépassant largement, les valeurs maximales légales pour Ni (400 mg/kg au lieu de 50) et Cr (460 mg/kg au lieu de 150).

## **4/ Les colonnes**

Le dispositif expérimental en colonne présente plusieurs avantages par rapport aux expérimentations in situ. Premièrement, les conditions d'expérience, les apports d'eau, la température, l'évaporation, sont contrôlables. De plus nous avons pu diminuer le nombre de paramètres à suivre (des paramètres tels que l'évapotranspiration, l'absorption par les végétaux, les lixiviations horizontales, et les pertes par érosion du sol, ont été supprimés), ce qui permet d'interpréter les phénomènes de libérations et de flux d'éléments, bien plus complexes en conditions naturelles. Le suivi des capteurs, leurs fonctionnements et le cas échéant leurs remplacements et aussi plus aisé que sur le terrain. En contrepartie, la représentativité du système étudié n'est pas optimale (volume limité, effets de bord et d'échantillonnage).

Ainsi, ayant procédé à de nombreuses simplifications par rapport aux conditions naturelles, il est important que le reste des paramètres, soit reproduit le plus fidèlement

possible, pour que notre expérience reste révélatrice des conséquences que pourraient avoir un épandage de boue sur les sols de Sainte Rose.

**Tableau 6 : Géométrie de la répartition de l'appareillage de mesure sur les colonnes**

<u>Colonne 1</u>	<u>Colonne 2</u>	<u>Colonne 3</u>
Tensiomètre 1 : à 35 cm Du fond de la colonne	Tensiomètre 5 : à 35 cm	Tensiomètre 9 : à 35cm
Tensiomètre 2 : à 19,2 cm	Tensiomètre 6 : à 19,2 m	Tensiomètre 10 : à 19,2 cm
Tensiomètre 3 : à 4,7 cm	Tensiomètre 7 : à 4,7 cm	Tensiomètre 11 : à 4,7 cm

<u>Colonne 1</u>	<u>Colonne 2</u>	<u>Colonne 3</u>
TDR 1 : à 5 cm de la surface du sol	TDR 5 : à 5 cm	TDR 9 : à 5 cm
TDR 2 : à 15 cm	TDR 6 : à 15 cm	TDR 10 : à 15 cm
TRD 3 : à 35 cm	TRD 7 : à 35 cm	TRD 11 : à 35 cm
TDR 4 : à 45 cm	TDR 8 : à 45 cm	TDR 12 : à 45 cm

<u>Colonne 1</u>	<u>Colonne 2</u>	<u>Colonne 3</u>
Eh 1, rhizon 1 : à 12 cm de la surface du sol	Eh 5, rhizon 5 : à 12 cm	Eh 9, rhizon 8 : à 12 cm
Eh 2, rhizon 2 : à 20 cm	Eh 6, rhizon 6 : à 20 cm	Eh 10, rhizon 9 : à 20 cm
Eh 3, rhizon 3 : à 37,5 cm	Eh 7, rhizon 7 : à 37,5 cm	Eh 11, rhizon 10 : à 37,5 cm

**Tableau 7 : Répartition de l'appareillage des horizons sur les colonnes avec et sans boue**

<u>Colonne 1 et 2</u>	<u>Colonne 3</u>
Boue +h1 mélangé 0/5cm	h1 0/20 cm
h1 5/20 cm	
h2 20/50 cm	h2 20/50 cm

Il y a 3 colonnes, deux recevront des apports de boue, c'est notre répétition et une n'en recevra pas c'est le témoin. Le rayon interne et les volumes des colonnes varient un peu ( colonne 1 : 18,875 cm de rayon et son volume 55,9 litres, colonne 2: 18,8125 cm de rayon et son volume 55,6 litres, colonne 3 : 20,625 cm de rayon et son volume est de 66,8 litres). Pour reconstituer le sol dans les colonnes dans les meilleures conditions, nous avons besoin de différentes caractéristiques comme sa densité, et sa teneur en eau. Ces différents paramètres, vont nous permettre de recréer un sol semblable à l'original. Ensuite, pour collecter les informations relatives au fonctionnement des colonnes, divers capteurs ont été placés sur la colonne (des sondes Eh, des sondes TDR (permettant de suivre l'humidité du sol), des tensiomètres (permettant de suivre le potentiel de l'eau dans le sol et pluviomètres (qui permettent de quantifier et de récupérer les volumes d'eau drainés).

#### **41/ La reconstitution des horizons du sol**

recréer par compaction les horizons h1 et h2 du sol dans les colonnes. La densité du sol reconstitué est celle mesurée sur le terrain pour h1 et h2. Ainsi nous pouvons espérer recréer la même dynamique hydrique et les mêmes conditions en générales, que sur le sol naturel.

La méthode d'excavation à été utilisée, pour caractériser l'horizon 1 de 0 à 22 cm, car le mas racinaire était très dense et la méthode des cylindres n'y était donc pas applicable. Cette méthode permet d'estimer la densité apparente du sol sans les racines qui ont été retirées manuellement (leur présence aurait entraîné des écoulements préférentiels). La mesure a été réalisée pour trois échantillons (tableau 5). La méthode des cylindres (100 cm<sup>3</sup>) à été utilisée pour caractériser la densité du sol de l'horizon 2 (22-40 cm), sous forme de 3 répétitions. La masse de sol nécessaire à la constitution des 2 horizons des colonnes a ensuite été calculée en tenant compte de l'humidité du sol.

#### **42/ Instrumentation du dispositif des colonnes**

Représentation schématique du dispositif d'étude instrumenté : les colonnes 1 et 2 recevant les apports de boue et la colonne 3 étant le témoin sans boue.

#### **43/ Dispositions de l'instrumentation des colonnes :**

Les appareils de mesures sont placés de manière, à analyser les conditions de flux d'eau, les variations de potentiel et d'humidité, dans les deux horizons, et à leur interface. Le flux de drainage est mesuré par un pluviographe placé en bas de colonne. Des prélèvements de solution sont effectués par des préleveurs de type rhizon. Le potentiel redox est suivi par des sondes Eh.

#### **44/ Modalités d'exploitation des colonnes :**

##### Epanchage de boue :

En terme d'épandage de boue de STEP, il est imposé aux utilisateurs de ne pas dépasser les quantités d'azote apportées suivantes : 350 kg de N/ha sur prairie et 200kg de N/ha pour les autres cultures. Afin d'exacerber une éventuelle influence de la boue sur la dynamique des ETM dans le sol, nous nous sommes basé sur un épandage de boue de 350 kg N/ha. Avec une teneur moyenne de 10 g N/kg de matière sèche, la masse de boue fraîche à apporter sur les colonnes est de 157,9438 g.

Deux colonnes ont reçu cette même quantité de boue de STEP afin d'avoir une répétition. La troisième colonne, qui sert de témoin, n'a pas reçu d'épandages de boue.

Pour les colonnes recevant la boue, elle est mélangée à l'horizon h1, sur les 5 premiers centimètres

#### Les apports d'eau :

Un apport unique d'eau est effectué chaque semaine. Les deux premières semaines les apports ont été de 2,720 litres/colonne (soit 25 mm ) pour reproduire la pluviométrie du site. Ayant été confronté à des problèmes d'infiltration sur les colonnes (et pour éviter la stagnation permanente d'une lame d'eau en surface), par la suite, les apports ont été réduits à 1,662 litres (soit 15mm)/colonne au cours des dix semaines suivantes. Ces 15 mm hebdomadaires représentant 1/10 de la pluviométrie moyenne qu'il peut y avoir à Sainte Rose, mais l'infiltration sera optimisée du fait de la stagnation à la surface du sol.

Les prélèvements de solutions : ils sont fait deux jours après chaque apports d'eau. Il y a trois niveaux de prélèvement par colonne (disposition des instruments sur les colonnes : niveau 1 à 12 cm dans h1, niveau 2 à 20 cm à la base de h1, et un niveau 3 dans h2 à 37,5 cm de la surface, le quatrième niveau de prélèvement étant le drainage à l'exutoire). Pour chaque niveau de prélèvement, il y a trois rhizons répartis tout autour de la colonne à intervalle régulier. Ceci nous permettant de prélever de manière homogène les flux d'eau passant à ces profondeurs. Deux séries de prélèvements par niveau sont fait à chaque fois (c'est-à-dire : 60ml par niveau (2\*3 seringues de 10 ml )). Au niveau des pluviomètres, les prélèvements sont réalisés 6 à 7 jours après les apports pour avoir une bonne homogénéité chimique des drainages.

Pour l'ensemble des prélèvements pH, Eh, température, concentration en O<sub>2</sub> et la conductivité sont mesurés instantanément.

Pour réaliser les analyses chimiques, les solutions prélevées sont conditionnées ainsi : 10ml dans des vénoject sous vide après filtration à 0,2 µm, 10 ml + 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré après filtration à 0,2 µm, et 10 ml + 40µl d'azide de sodium ( à 7,5 g/l) après filtration à 0,45 µm.

Les échantillons traités à l'azide vont permettre de mesurer les teneurs en COT (l'azide étant un poison empêchant que des organismes ou micro-organismes se développent et puissent surestimer les valeurs de COT dans les prélèvements). Sur ceux traités à l'HCl, ce sont les éléments traces qui seront analysés (HCl permet d'éviter la précipitation d'oxydes de fer, qui pourraient piéger et retirer de la solutions des éléments). Le dernier échantillon permet d'analyser les éléments majeurs.

Les échantillons à l'azide sont congelés et les autres sont placés à 4°C.

## **5/ Caractérisation hydrodynamique des colonnes de sol**

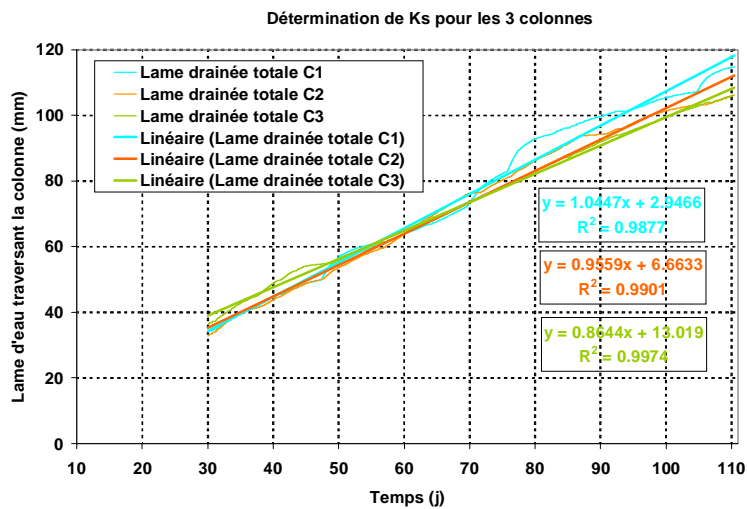
### **51/ Protocole d'étalonnage des TDR :**

l'étalonnage des TDR à été fait sur 6 colonnettes expérimentales (diamètre 11,5 cm, longueur 40,5 cm), où des valeurs enregistrées vont être rapportées à des humidités réelles. Il y a deux colonnettes pour étalonner les TDR dans chaque horizon h1 + boue (TDR A et TDR B), h1 sans boue (TDR C et TDR D) et h2 (TDR E et TDR F). Ces colonnettes sont équipées à leurs têtes d'une sondes TDR, et ont été plongées durant tout un week-end dans un bac d'eau pour amener le sol à saturation. Elle ont été pesées lors de la mise à l'air puis chaque jour pour suivre les pertes de masse par l'évaporation. Ainsi nous pouvons connaitre en permanence la teneur en eau des colonnes que nous rapportons aux valeurs fournies par les TDR.

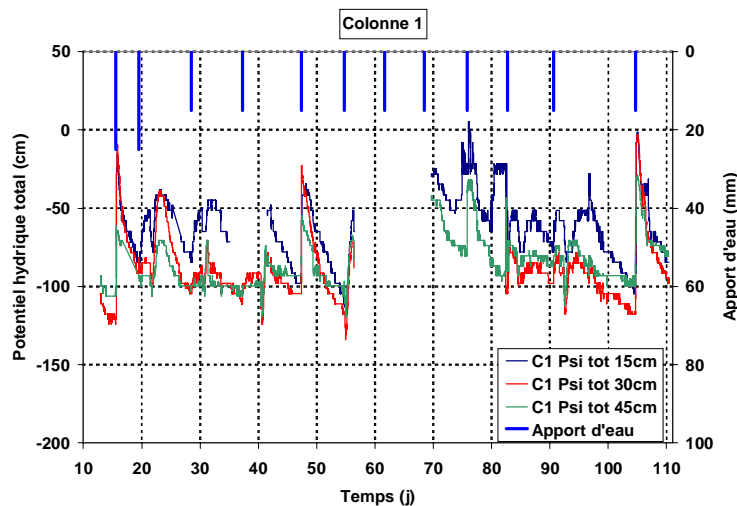
Remarque : pour retrouver les humidité pondérales équivalentes, il nous faut les pourcentages pondéraux en humidité à saturation.

**Tableau 8 : Paramètres de Van Genuchten des courbes de rétention du sol**

Paramètre		Horizon 1	Horizon 2
Humidité résiduelle	$\theta_r$ (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )	0.00	0.00
Humidité à saturation	$\theta_s$ (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )	0.77	0.74
Paramètre d'échelle du potentiel	$\alpha$ (m <sup>-1</sup> )	1.93	1.03
Paramètre de forme 1	m (-)	1.8076	1.7312
Paramètre de forme 2	n (-)	0.4468	0.4236



**Graphique 3 : Détermination de la conductivité hydraulique des 3 colonnes**



**Graphique 4a : Suivi tensiométrique de la colonne 1**

Ainsi en procédant à des séchages à l'étuve, nous trouvons des humidités en pourcentage pondéral sur les deux horizons de sol . Ceci correspondant à 100 % d'humidité (à saturation). En pesant le poids des TDR à cet instant, nous retrouvons alors le poids d'eau dans la colonne à saturation, nous lui rapportons la valeur enregistrée par la TDR à ce moment là. Et ainsi ultérieurement, en faisant des pesées régulières des colonnes TDR, nous faisons correspondre à la décroissance des humidités enregistrée par les TDR, des poids d'eau réels.

**52 /** Les calibrations étant effectuées, nous allons pouvoir suivre pour les différents niveaux de sondes TDR, sur les colonnes expérimentales, les variations d'humidité réelles. Nous attribuons des volumes de représentativité, dans les colonnes, auxquels nous appliquons les valeurs fournies par les TDR. Les TDR 1, 5, 9, donnent l'humidité des 10 premiers centimètres de leurs colonnes respectives. Les TDR 2, 6, 10 celle du volume de sol situé entre 10 et 22 centimètres, les TDR 3, 7, 11 celle du volume de sol situé entre 22 et 37.5 cm et les TDR 4, 8, 12 entre 37.5 et 50. Connaissant les volumes de ces sections, il est, à tout moment, facile de retrouver les volumes d'eau qui s'y trouve . Nous pouvons ainsi visualiser les variations de stocks d'eau, et suivre les flux entre différents niveaux de la colonne.

Ainsi, nous pouvons faire des bilans hydriques instantanés internes aux colonnes et des bilans globaux pour vérifier que l'on boucle bien entre sorties et entrées d'eau (nous assurant ainsi, pour la suite que les concentrations en éléments lixiviés sont représentatifs). Pour cela il nous faut rajouter le volume des prélèvements qui ont pu être effectués et rajouter l'évaporation estimée (obtenue sur une colonne expérimentale prévue à cet effet, placée dans les mêmes conditions que les trois autres et aux mêmes dimensions). L'évaporation est maximalisée, car nous considérons qu'elle est en permanence, égale à celle obtenue sur une surface d'eau libre (la colonne d'évaporation), même lorsque qu'au bout de 3 jours la lame d'eau en surface à disparu.

Cette évaporation est ajoutée à la surface des colonnes. Pour les bilans hydriques globaux, sur les colonnes entières, ce sont les volumes de drainages enregistrés par les basculements pluviométriques qui sont pris en comptes (les volumes des auges de basculement ayant été étalonnés). Bien entendu pour les bilans hydriques par section des colonnes, ce sont les variations pondérales de stocks recalculées, qui sont prises en compte.

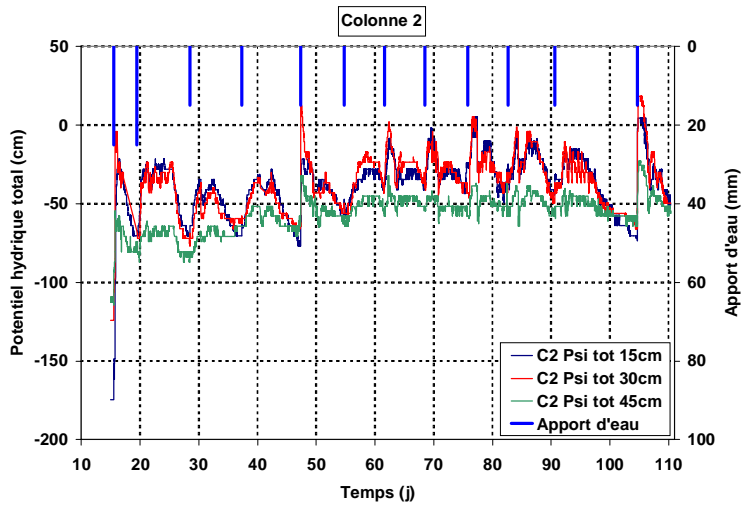
**53/** Les mesures tensiométriques nous fournissent les valeurs de potentiel matriciel dans la colonne, dans l'horizon 1 (à 15 cm), proche de l'interface horizon1/horizon 2 (30 cm), et dans l'horizon à 45 cm.

Ces valeurs tensiométriques nous permettent de retrouver les conductivités hydriques pour les différents horizons, et nous permettent de tracer les courbes de rétention des deux horizons et le potentiel hydrique instantané à chacun des niveaux de la colonne.

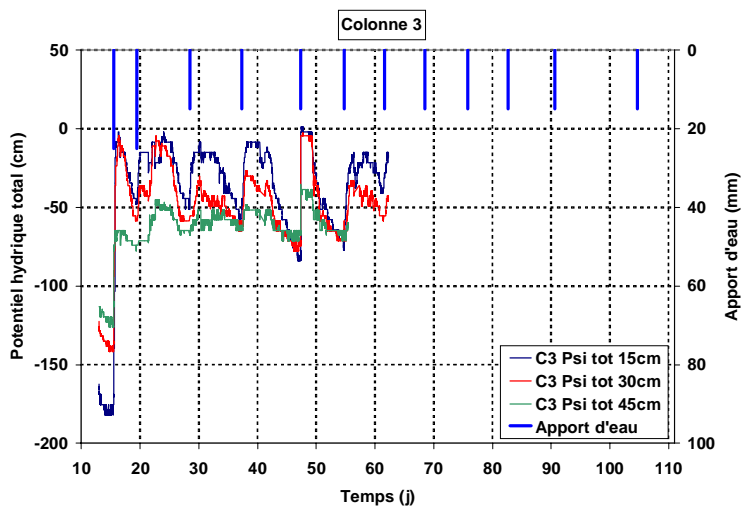
d/ Nous recalculons les débits d'eau instantanés qui franchissent les différents niveaux, nous donnant des courbes des régimes d'élution de l'eau.

$Q(\text{mm/h}) = -K_s \cdot \frac{\Delta H}{\Delta z}$  Ou  $\Delta H$  (en m) est la charge hydraulique totale ( $H = \psi_m(\text{potentiel matriciel}) - \psi_z(\text{potentiel gravitaire})$ ) et  $\Delta z$  (en m) est la profondeur à partir de la surface.

Nous pourrons mettre en relations les flux d'éléments observés dans les colonnes (prélèvements), avec les débits hydriques. Il nous est aussi possible de retrouver les coefficients de rétention des éléments en comparaison aux fluages hydriques.

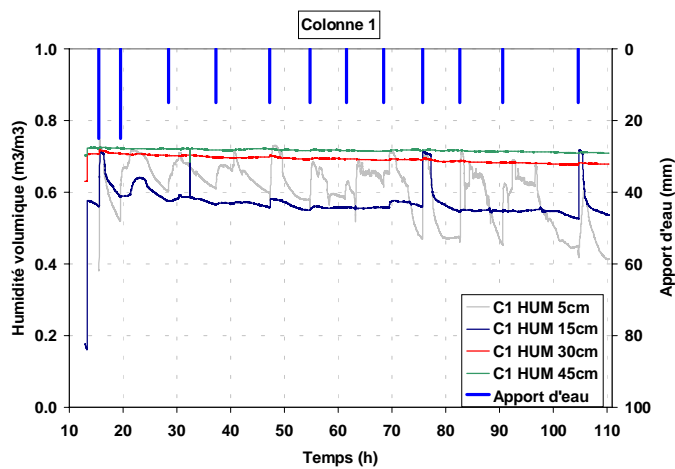


**Graphique 4b : Suivi tensiométrique de la colonne 2**



**Graphique 4c : Suivi tensiométrique de la colonne 3**

**Graphique 4 : Suivi tensiométrique des 3 colonnes**



**Graphique 5a : Suivi de l'humidité de la colonne 1**

**54/ Analyses chimiques :** (des eaux de percolations et de drainage)

541/ La détection des éléments majeurs : elle se fait par ICP-AES, les éléments dosés sont les suivants : Ca, Na, K, Cl, Fer, Al, Mn, P, Mg, S, Si.

Les nitrates et l'ammonium étant quantifiés par colorimétrie à flux continu.

Les seuils de détections pour chaque éléments sont :

Fer 0,4µg/l ;Al1µg/l ;Si 1,7µg/l ;Mn 0,05µg/l ;Cr 0,5µg/l ;Cu 0,6µg/l ;Ni 1,3µg/l ;

Zn 0,3µg/l.

542/ La détection des ETM : Les éléments auxquels nous nous sommes intéressé sont : Cu, Zn, Ni, Cr.

Les seuils de quantification (10 fois le seuil de détection) pour les ETM sont de 0,005 mg/l .Détections aussi à l'ICP-AES.

543/ Le dosage du COT : est par l'intermédiaire d'un COTmètre .

## **6/ Etude de la spéciation des ETM sur le sol et la boue:**

Ces analyse de spéciation fonctionnelle des ETM, vont pouvoir expliquer les mobilités relatives des éléments. En effet, les éléments qui sont liés aux phases peu altérables de la boue et du sol, ne vont pas être concentrés dans les solutions de prélèvement. Cette étude complémentaire, permettra d'expliquer les flux des éléments en mettant en parallèle leurs spéciations originelles respectives. Cependant, ces résultats ne nous sont pas encore parvenu, nous étudierons donc l'effet libérateur en ETM de la boue sans pouvoir spécifier leurs provenances.

*(cf annexe)*

## **CHAPITRE III : Résultats et interprétations**

### **1/ Transferts hydriques**

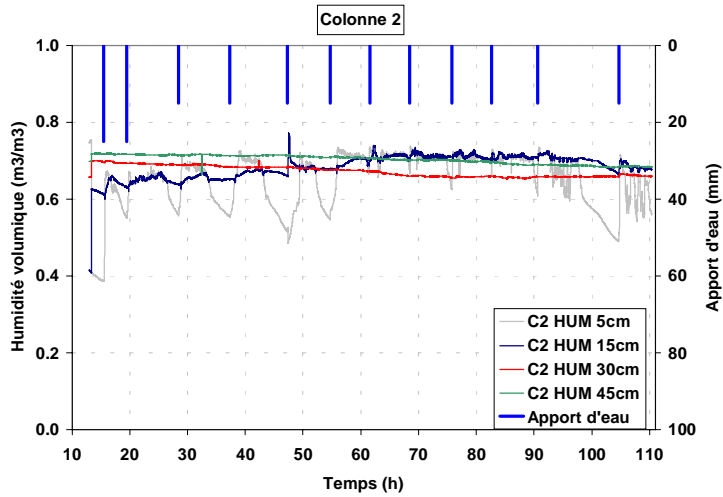
#### **11/ Etalonnage des TDR**

La méthode d'étalonnage a fourni des résultats satisfaisants (graphique 6), hormis pour la sonde TDR D (horizon1 sans boue), pour laquelle on observe un décrochement en deçà de l'humidité  $0.67 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ . Cette sonde n'a pas été retenue par la suite. En l'absence de différence notable entre les signaux de l'horizon 1 avec et sans boue, nous avons négligé l'effet boue. Les relations d'étalonnage ont été obtenues par régression linéaire en utilisant les sondes TDR A, B et C pour l'horizon 1 et TDR E et F pour l'horizon 2. Les résidus de ces régressions sont faibles (de l'ordre de  $0.03 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ) et les courbes d'étalonnages montrent une différenciation marquée entre les deux horizons.

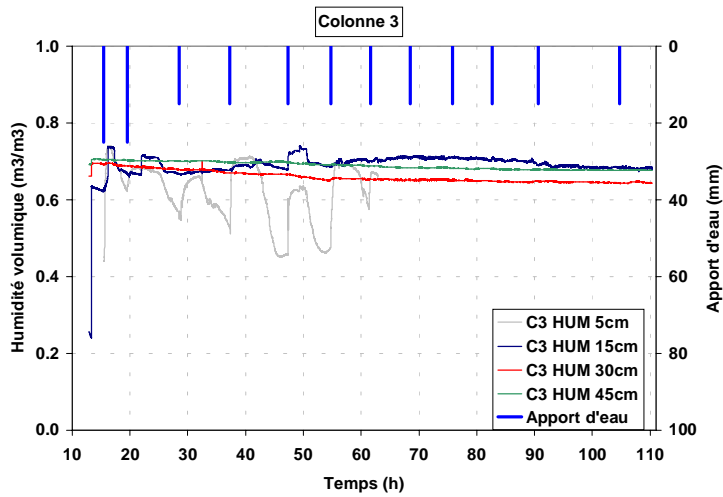
#### **12/ Estimation de l'évaporation**

Les données d'évaporation sur bac, nous donnent par régression linéaire sur la période jour 20 à jour 110 des pertes moyennes potentielles à la surface des colonnes estimée à  $0,803 \text{ mm/j}$  (graphique 7). Etant donné le régime hydrique très proche de la

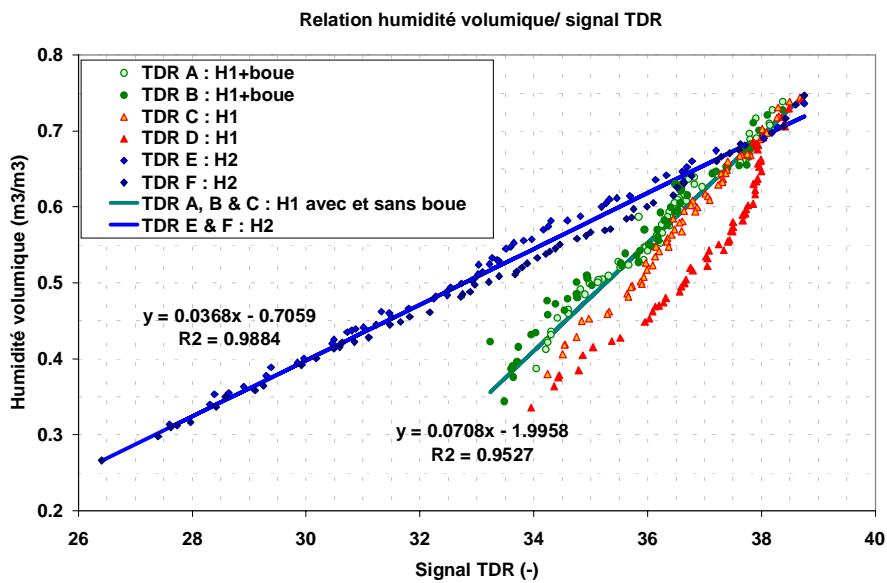




**Graphique 5b : Suivi de l'humidité de la colonne 2**



**Graphique 5a : Suivi de l'humidité de la colonne 3**  
**Graphique 5 : Suivi des humidités des 3 colonnes**



**Graphique n°6 : Relation d'étalonnage des sondes TDR**

saturation, l'évaporation réelle est considérée égale à l'évaporation potentielle tout au long de l'expérience pour les 3 colonnes.

### **13/ Caractérisation hydrodynamique du sol**

#### 131 Courbes de rétention

La mise en regard des mesures de potentiel hydrique matriciel et des mesures d'humidité aux mêmes dates et au même endroit permet d'établir la courbe de rétention des horizons 1 et 2. Ces courbes ont été établies sans différencier les 3 colonnes dont les réponses étaient similaires (graphique 8). L'ajustement du modèle de Van Genuchten, M. T. (1980) a fourni les valeurs de paramètres indiquées dans le tableau 5. Toutefois la faible amplitude de la gamme d'humidité balayée, surtout pour l'horizon 2, ne permet pas d'accorder un crédit important à l'extrapolation de la courbe en deçà d'une humidité de  $0.20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ . La légère différenciation observées entre les deux horizons est cohérente avec les différences observées de densité apparente et de teneurs en argile et matières organiques.

#### 132 Conductivité hydraulique à saturation

Nous avons estimé la conductivité hydraulique à saturation,  $K_s \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ , en faisant la double hypothèse d'un régime d'écoulement constamment saturé et permanent après le jour 30 et d'une conductivité hydraulique à saturation,  $K_s \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ , uniforme dans chaque colonne (graphique 3). Dans le cadre de ces hypothèses,  $K_s$  a été calculé, par régression linéaire du jour 30 au jour 110 entre la lame d'eau cumulée traversant la colonne (Drainage + prélèvement rhizons) et le temps. Ce calcul donne les valeurs  $1,21 \times 10^{-8}$ ,  $1,11 \times 10^{-8}$  et  $1,00 \times 10^{-8}$  pour C1, C2 et C3 respectivement. Ces valeurs sont faibles pour des andosols et correspondent à une argile limoneuse. Elles ne correspondent pas à l'observation de terrain (ruissellement limité / forte infiltration) et ce comportement est vraisemblablement dû à la technique de constitution des colonnes par compactage + exclusion des racines du sol.

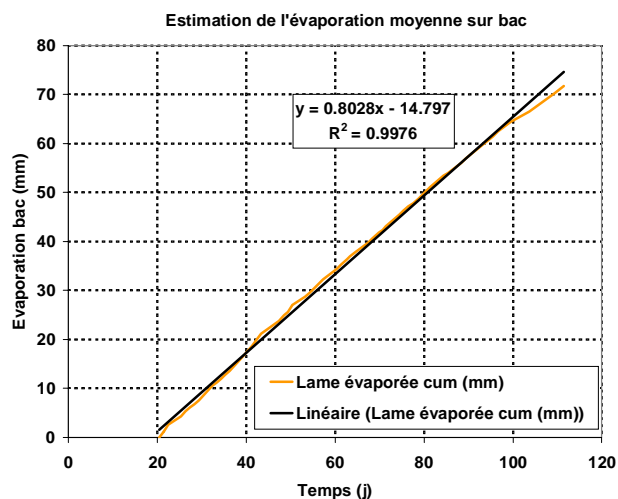
### **14 Régime hydrique**

#### 141 Suivi tensiométrique et des humidités

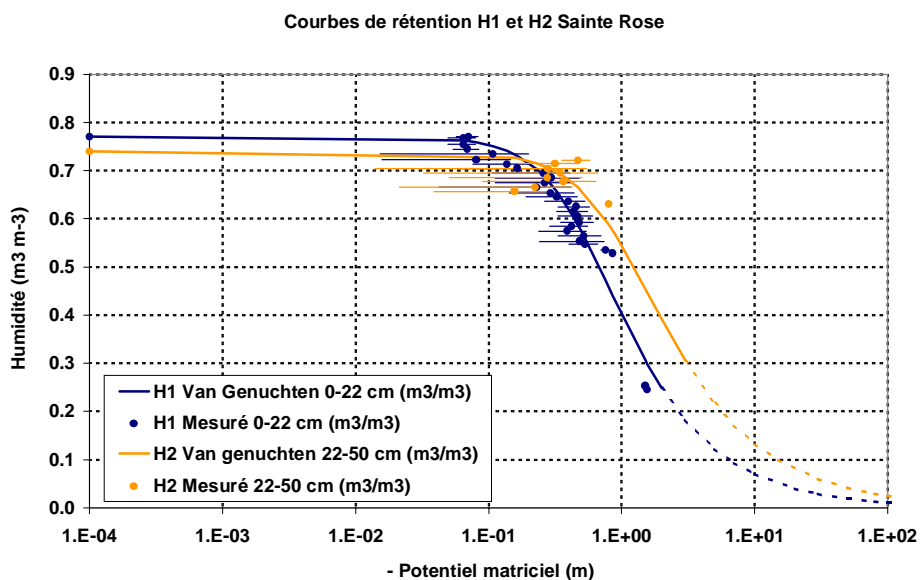
Rq :Les tensiomètres et les sondes TDR ont en général bien fonctionné. A l'exception de la TDR 9 pour la colonne 3 après le jour 62, et des tensiomètres 1 et 3 de la colonne 1 du jour 57 au jour 70 et le tensiomètre 2 du jour 57 au jour 82.

Les variations de stocks en eau sont en accord avec les fréquences d'apports d'eau (graphiques 4-5).Les humidités entre 0 et 20 cm remontant 2 jours après un apport d'eau. Les humidités sont élevées et souvent proches de la saturation.

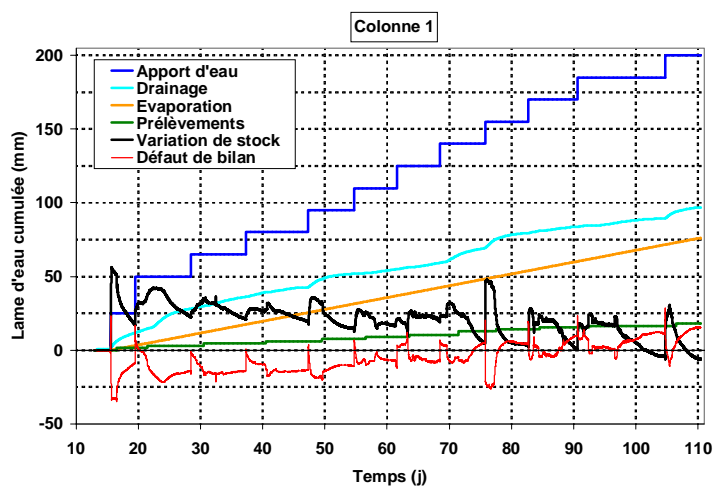
La lame d'eau totale à saturation pour les différentes colonnes étant comprise entre 300 et 360 mm (la valeur de saturation de h1 étant comprise entre 122 mm de 150 mm et celle de h2 entre 175,2 et 216 mm). Il y a des variations de stocks d'eau à saturation, entre les colonnes, car les trois colonnes n'ont pas les mêmes rayons (colonne 1 et 2 :  $r = 18,87 \text{ cm}$  et  $18,81 \text{ cm}$ ; colonne 3  $r = 20,6 \text{ cm}$ ). Nous observons que les amplitudes d'humidité volumique sont plus marquées proche de la surface et correspondent aux cycles d'humectation/dessiccation, l'horizon 2 est à saturation en quasi-permanence à des humidités de 70 à 72 %. Les variations de stocks n'existant finalement que dans h1, et dans l'horizon 2, les queues d'éluion des apports d'eau précédents étant rejoints par les têtes d'éluion des apports d'eau suivants, constituant un train continu d'eau, supprimant en profondeur les périodes d'assèchement. La colonne 2 semble adopter un comportement singulier du jour 56 au jour 97. Nous observons une phase de saturation quasiment complète pour la colonne 2.



**Graphique n°7 : Estimation de l'évaporation moyenne sur bac**



**Graphique n°8 Courbes de rétention des deux horizons du sol**



**Graphique 9a : Suivi de l'évolution des termes du bilan hydrique pour la colonne**

Les TDR 5 et 6 enregistrant des humidités proches des 77 % (saturation de h1), on ne visualise plus de périodes d'assèchement. Ceci est dû : premièrement, à un resserrement temporel des apports d'eau, deux jours en moins entre chaque apport, ce sont deux jours de déshydratation en moins, les lames d'eau se succèdent plus vite qu'elles ne progressent dans le sol. Ce qui contribue à la persistance d'une lame d'eau résiduelle en surface de colonne, lors des apports suivants. Deuxièmement, le sol de la colonne 2, lors de la constitution des colonnes, a peut être été plus tassé que sur les autres colonnes, ce qui explique ce drainage plus faible. Rq : à partir du jour 97, les colonnes n'ont pas reçu d'apports durant 14 jours, et le cycle d'humectation/dessiccation redevient visible, et les valeurs de potentiels deviennent plus négatives.

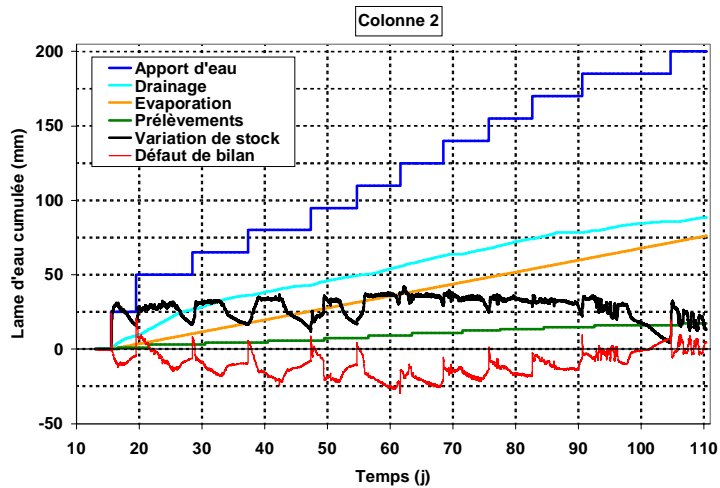
Les assèchements n'étant pas prononcés les forces de succion dans le sol sont peu intenses, les potentiels hydriques totaux, moteurs des flux hydriques, montrent des gradients limités de l'ordre de  $1 \text{ cm cm}^{-1}$ . l'eau est retenue peu énergétiquement sur toute la hauteur de la colonne.

#### 142 Suivi de l'ensemble des termes du bilan hydrique

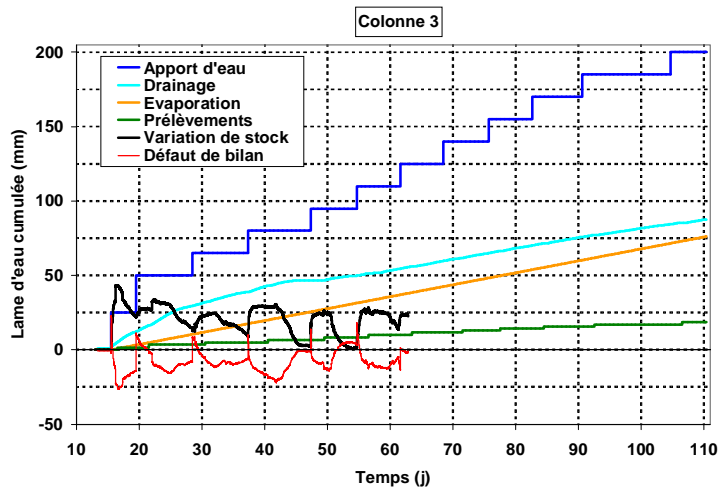
Le temps de réaction en drainage des colonnes est d'environ 2 jours, (c'est à ce moment que les basculements des pluviomètres apparaissent) et la phase de drainage s'étale sur plus de 5 jours. Ce n'est donc qu'au bout d'une semaine que les débits en sortie de colonne commencent à décroître. Ceci traduit un écoulement en régime quasiment permanent. La variation de stock est modérée ( $< 50 \text{ mm}$  en valeur absolue) pour des stocks de l'ordre de 300 à 350 mm, ce qui traduit un écoulement en régime quasiment saturé. Ainsi le choix du mode de calcul de  $K_s$ , qui supposait que le drainage était proportionnel au temps, semble se justifié. (En réalité, entre 0 et 20 cm, les lames d'eau consécutives aux apports d'eau successifs peuvent être séparées par des niveaux désaturés dont la porosité est occupée en partie par de l'air. Ces niveaux isolants ont pour conséquence de diminuer la conductivité hydraulique). Les termes du bilan hydriques sont approximativement les mêmes pour les 3 colonnes (graphique 11) : les variations de stocks, semblent néanmoins être un peu plus importantes en valeur absolue pour la colonne 1 ( $70 \text{ mm}$  au lieu de  $50 \text{ mm}$  pour les deux autres colonnes). Ceci s'expliquant, par une évaporation plus intense à la surface de la colonne 1, causée par sa proximité vis-à-vis du système de climatisation. Les variations de stocks cycliques sont cohérentes avec les apports d'eau et marquent bien les périodes d'assèchement et les périodes de ressuyage. Les différences de débits entre la surface et le fond de la colonne s'expliquant, par des pertes tout au long du parcours : reconstitution des stocks des horizons supérieurs, évaporation, prélèvements et fuites. Ainsi la quantité d'eau qui arrive en bas de colonne est divisée par deux, les débits aussi. Mais les débits pour les différentes colonnes sont très semblables (graphique 9).

#### 143 Bilan hydrique global

les sondes TDR n'ayant pas bien fonctionné en fin d'expérience pour la colonne 3 (à partir du jour 62, nous n'avons pas pu calculer les variations de stock et le défaut de bilan pour cette colonne. Cependant, avant que ne surviennent ces problèmes techniques, nous constatons que les comportements des colonnes, avec boue ou sans boue sont similaires (graphique 9 et graphique 10), les drainages étant similaires pour les deux traitements, ce qui nous permet de dire que les différences de transferts de solutés qui ont été observés sont dues à une action de la boue sur les conditions chimiques du sol. Si la boue avait induit des changements physiques conséquents (organisation structurale, agrégation), ils auraient eu des effets visibles sur la conduction et la rétention de l'eau entre les colonnes 1, 2 et la colonne 3. La variation de stock globale est faible ( $< 15 \text{ mm}$  en valeur absolue).

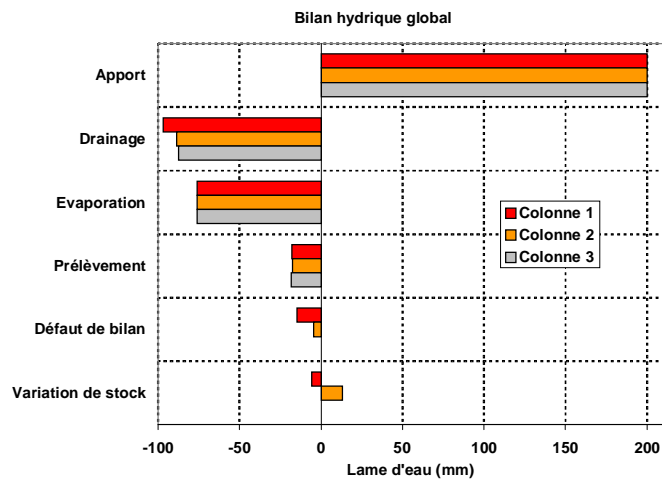


**Graphique 9b : Evolution des termes du bilan hydrique pour la colonne 2**



**Graphique 9c : Evolution des termes du bilan hydrique pour la colonne 2**

**Graphique 9 : Suivi de l'évolution des termes du bilan hydrique des 3 colonnes**



**Graphique 10 : Bilan hydrique global (jour 13 à jour 110) des 3 colonnes**

Après la période de 14 jours sans apports, au jour 110, après 5 jours de ressuyage et d'évaporation, les stocks (300 à 325 mm) redeviennent proches des stocks initiaux avant le premier apport. Ce qui signifie que le comportement des colonnes est resté conservatif au cours de l'expérimentation.

Le calcul du bilan hydrique total sur chaque colonne nous montre également que moins de 50 %, de l'eau apportée (200 mm), ressort en bas de colonne par drainage (88 à 97 mm). Après le drainage, le deuxième plus gros terme des sorties d'eau est l'évaporation (76 mm) qui ajouté au prélèvement par les rhizons (17 à 19 mm) permet de boucler le bilan à moins de 15 mm. Le léger défaut de bilan peut être partiellement expliqué par des fuites sporadiques au niveau des sondes TDR, et des différents capteurs.

## **2/ Les transferts d'éléments**

### **Remarques préliminaires :**

*Aspects hydriques et transferts :* les colonnes deux et trois ayant les mêmes comportements au niveau hydrique et dynamique de transfert, seuls les observations sur la colonne 2 seront confrontées à celles de la colonne 3.

Sur les graphiques d'éluion, sont représentées, les évolutions de concentrations instantanées aux moments des prélèvements.

*Nous avons utilisé la terminologie suivante afin de classer les éléments selon leurs gammes de concentration .* éléments « majoritaires » qui ont des concentrations fluctuant entre 0 et 300 mg/l, les éléments « minoritaires » dont les concentrations s'échelonnent entre 0 et 25 mg/l, et les éléments traces dont les concentrations au cours de l'expérience, sont restées comprises entre 0 et 0,04 mg/l.

Les courbes de concentrations sont représentées en fonction du temps.

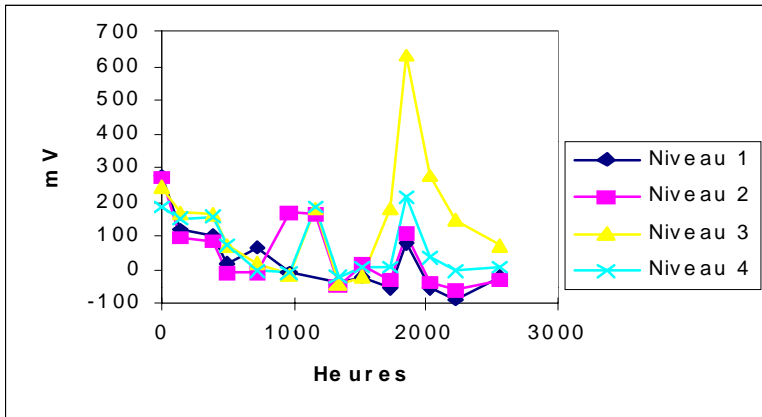
### **21/ Suivi des paramètres physico-chimiques au cours du temps .**

Le pH : Pour la colonne témoin (3), le ph reste invariant, sur toute la durée de l'expérimentation, restant voisin de ph=6 pour les niveaux 1, 2 et 4, mais le ph est plus proche de 5 dans le niveau 3. Dans tous les cas, l'évolutions du ph à ces différents niveaux, est monotomne et linéaire . Pour la colonne 2 : les observations précédentes sont strictement valables. Il n'y a au niveau du ph, aucune différence entre la colonne avec ou sans boue.

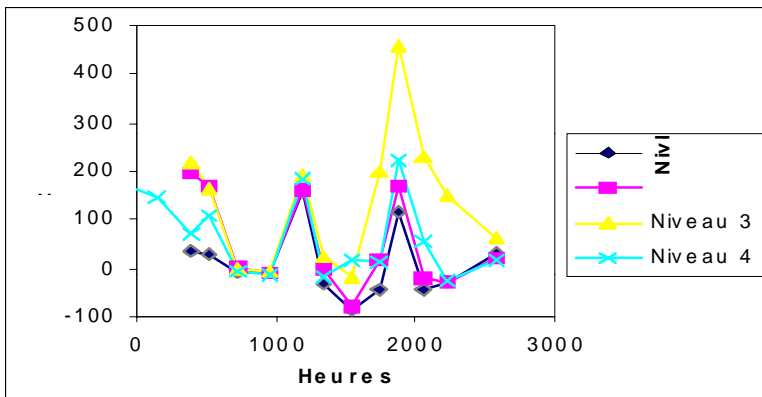
Evolution du potentiel Redox : Colonne 3 : nous constatons que le Eh chute progressivement, passant de 300 mV à des valeurs de 0 mV au bout 750 heures (graphique 11). L'évolution du potentiel est très similaire pour les 4 niveaux, et les pics d'oxydation à 1900 heures et à 1100 heures, sont enregistrés en même temps, toute fois l'intensité peut être différente. Ainsi le pic à 1900 h est amplifié dans le niveau 3, par rapport au niveau de surface. Les prélèvements du niveau 4, ayant pu s'équilibrer en parti avec le dioxygène de l'air, son pic est accentué par rapport à celui du niveau 3. Finalement les périodes de réduction sont peu prononcées, atteignant au maximum pour le niveau 1, -80 mV (graphique 11).

Colonne 2 : la boue a été ajoutée à 320 h, dès lors, le potentiel redox chute brutalement, pour les niveau 2 et 3, passant de 200 mV à 0 mV en 300 h (graphique 12). Nous voyons que les périodes de réduction sont plus prononcées que sur la colonne 3, atteignant ici -100 mV pour les deux niveaux supérieurs à 1500 h. Les périodes d'oxydation, se font au même moment que pour la colonne 3 (un pic à 1100 h pour un EH de 200mV et un pic 2 à 1900 pour un Eh de 150 mV pour le niveau 1 et 2 et 450 mV pour le niveau 3).

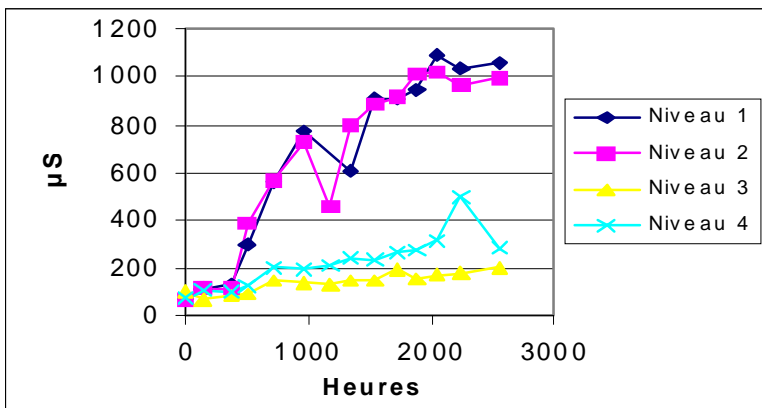
Les conductivités : sur la colonne 3, elles restent faibles, durant les 400 premières heures à 100  $\mu$ S, puis elles augmentent brutalement dans les deux premiers niveaux, pour atteindre un début de plateau à 1100  $\mu$ S à partir de 1200 heures (graphique 13).



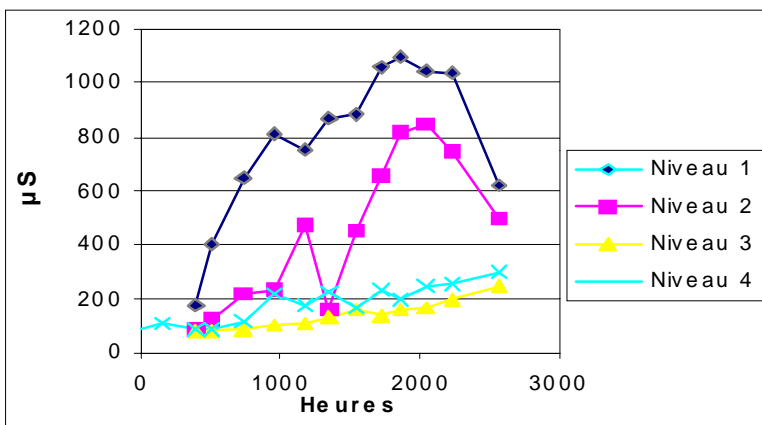
**Graphique 11 : Evolution du potentiel Redox dans la colonne 3**



**Graphique 12 : Evolution du potentiel Redox dans la colonne 2**



**Graphique 13 : Evolution de la conductivité dans la colonne 3**



**Graphique 14 : Evolution de la conductivité dans la colonne 2**

Les conductivités des niveaux profonds quant à elles restent faibles, le niveau 4 enregistrant un sursaut à 2200 h, en même temps qu'un pic sur les courbes des niveaux 1 et 2. Sur la colonne 2 : le niveau 1, marque une augmentation nette de la conductivité à 1000 heures, elle est à 800  $\mu\text{S}$ , et un deuxième pic est enregistré à 2000 h à 1100  $\mu\text{S}$ . Si ces conductivités ressemblent beaucoup à celles des niveaux supérieurs de la colonne 3, en revanche, le niveau 2, à une conductivité plus faible, et les pics sont décalés d'une semaine, par rapport à ceux du niveau 1 (graphique 14).

### **22/ Analyse des résultats sur la colonne 3 sans boue, au niveau 1 :**

**Suivi des éléments majoritaires** (graphique 15) : au cours du temps les variations des teneurs en C, se font sur une gamme comprise entre 13,1 mg/l et 187 mg/l.

La concentration en fer diminue et devient même inférieure à 10 mg/l au cours des trois premiers prélèvements, puis augmente de manière importante ensuite : de 31,14 mg/l à  $t=504$  heures à 289 mg/l à  $t= 2040$  heures. Au cours des trois derniers prélèvements, la concentration en Fe demeure constante (290 mg/l). Un plateau de forte lixiviation s'amorce pour Fe et Mn, sur la colonne 3, à partir de 1000 heures (les concentrations en fer par exemple fluctuant entre 250 et 300 mg/l). Les concentrations de Cl demeurent constantes au cours du temps avec une concentration moyenne de 32,9mg/l. La concentration en Mg des solutions, augmente brutalement lors du 5<sup>ème</sup> prélèvement ( $t= 720$  heures) pour demeurer stable avec une concentration moyenne de 37,2 mg/l.

**Suivi des éléments minoritaires** (graphique 16) : nous pouvons distinguer deux comportements différents parmi ces éléments. Pour Al, Si, et S, les concentrations évoluent peu ou pas au cours du temps avec des concentrations en Al moyennes de 0,2 mg/l, de 1 mg/l pour S et 2 pour Si. Pour les autres éléments Ca, K, Na, Mn, nous observons une augmentation prononcée de la concentration de ces éléments dans la solution, et elle se stabilise lors des trois derniers prélèvements. Nous retrouvons les pics de lixiviation, que nous avons observé pour C et Fe. Les courbes de concentration de Ca, K, Na, Mn, se calquant bien sur celles du Fe et C.

**Éléments traces** : (graphique 17)

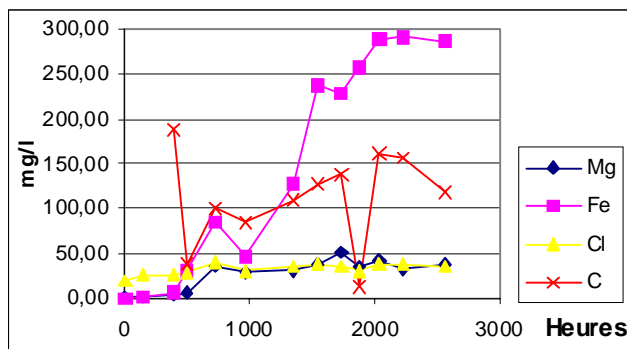
La concentration en Zn diminue globalement avec la profondeur, au cours du temps (Zn = 0,09 mg/l à  $t=0$  et à peu près 0,01 pour les derniers prélèvements). La concentration en Ni est relativement constante au cours du temps avec une concentration moyenne égale à 0,01 mg/l. A partir du quatrième prélèvement ( $t=504$  heures), la teneur en P des solutions ne varie plus avec une concentration moyenne de 0,3 mg/l.

### **23/Analyse des résultats sur la colonne 2, avec boue, au niveau 1 :**

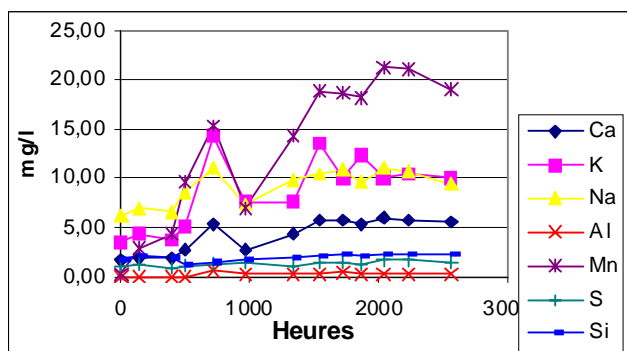
Rq : Nous ne disposons pas des analyses avant épandage de la boue. Les mesures commencent à partir de 320 heures.

**Éléments majoritaires** (graphique 18) : pour C, Fe, Mn, sur la colonne 2, il y a tout de suite une augmentation des concentrations en solution, nous retrouvons le fer en solution dès la première semaine et un premier pic de concentration au bout de 4 semaines, qui atteint, 100 mg/l. Cette augmentation passe par un maximum à  $t=2000$  heures de 300 mg/l, puis il y a une diminution lors des derniers prélèvements. Mg et Cl ont des concentrations qui ne varient plus à partir de  $t=704$  heures, avec des concentrations moyennes de 40 mg/l.

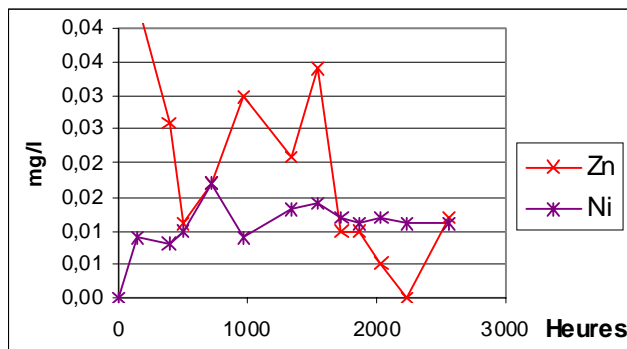




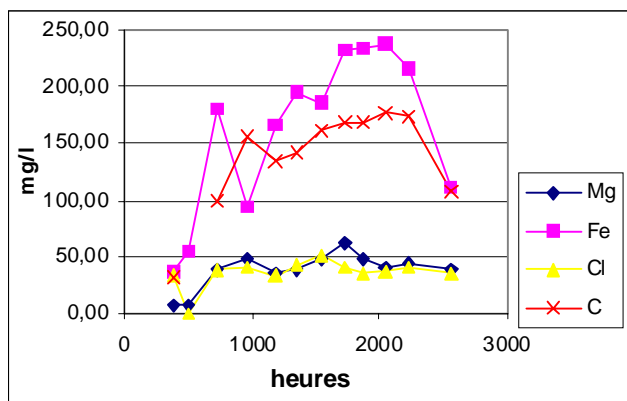
**Graphique 15** Evolutions des concentrations en éléments majoritaires, au niveau 1 de la colonne 3



**Graphique 16** Evolutions des concentrations en éléments minoritaires, au niveau 1 de la colonne 3



**Graphique 17** Evolutions des concentrations en éléments traces, au niveau 1 de la colonne 3



**Graphique 18** Evolutions des concentrations en éléments majoritaires, au niveau 1 de la colonne 2

**Eléments minoritaires :** (graphiques 19)

La teneur en Al ne varie pas, et reste à des concentrations faibles de l'ordre de 0,01 mg/l. Les concentrations de S, et de Si, augmentent en même temps, passant de 300 à 2600h, de 0,05 à 0,1 mg/l pour Si, et de 0,03 à 0,08 pour le soufre. Ca, K, Na, Mn ont aussi leurs concentrations qui augmentent jusqu'à 1500 heures puis après avoir marqué un palier (comme Fe, Mn, et C), elles décroissent au niveau des deux derniers prélèvements.

**Elément traces :** (Graphique 20)

La concentration de Zn diminue au cours du temps. Il y a un pic de lixivation dès le début. Celle de P est stabilisée à 700 heure à 0,04 mg/l.

Les teneurs de Ni reste assez stable entre 0,01 et 0,02 mg/l. Mais dans les prélèvements des horizons inférieurs les flux sont au contraire amoindri sur la colonne 2 (par rapport à ceux de la colonne 3).

#### **24/ Evolutions des concentrations le long de la colonne 3 (sans la boue) : du niveau 1 au niveau 4**

**Eléments majoritaires :** (graphique 21) C : les fluctuations des teneurs dans les niveaux 1 et 2 sont identiques. Les pics des deux courbes s'emboitant parfaitement, les concentrations oscillant entre 20 et 200 mg/l. Au niveaux 3 et 4 les concentrations augmentent légèrement de façon continu, entre 0 et 10 mg/l. Nous notons la même évolution pour Fe (graphique 22), les deux courbes de concentrations pour les niveaux supérieurs qui se superposent, enregistrant globalement une augmentation des concentrations jusqu'à 1500 heures (atteignant un plateau de concentration à 1500 heures à 250 mg/l). Dans les niveaux inférieurs, les concentrations restent faibles, 0 et 2 mg/l, néanmoins un début d'augmentation est relevé au niveau trois. A partir de 1000 heures les concentrations passant de 0,25 à 2 mg/l.

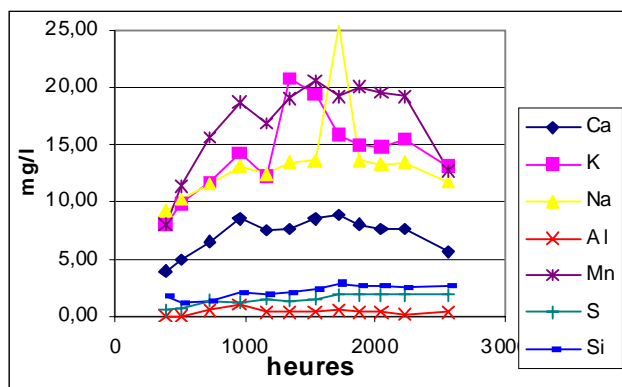
**Eléments minoritaires :** Les courbes d'élutions du Ca, Na, K, Mn gardent la même forme que celle du fer, les concentrations diminuent de trente pourcent entre le niveau 2 et 3 (graphique 24/ exemple de la courbe d'évolution des concentrations de Ca).

**Eléments traces :** A tous les niveaux de la colonne 3, Cr et Cu, ne sont pas mobilisés. En tous cas les concentrations restent inférieures aux limites de quantification. Les concentrations en Ni (graphique 23), au niveau trois, restent les mêmes que dans les niveau 1 et 2, c'est-à-dire à peu près 0,01 mg/l. Zn (graphique 25) se trouve en forte concentration (6 mg/l), à tous les niveaux sur les 500 premières heures, et ses teneurs décroissent rapidement vers des valeurs de 0,02mg/l.

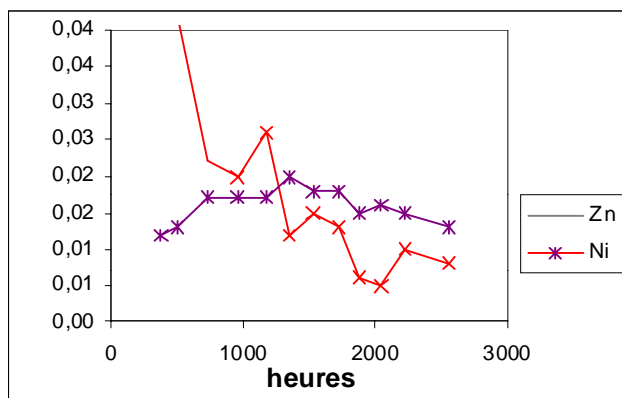
#### **25/ Evolutions des concentrations le long de la colonne 2 (avec boue) : du niveau 1 au niveau 4 .**

**Eléments majoritaires et Minoritaires :** Il y a un décalage d'1 prélèvement soit une semaine, des lixiviations de Fe (graphique 27) et de C (graphique 26), entre le niveau 1 et le niveau 2. Aux niveaux 3 et 4 les concentrations de Fe restent faibles et invariables, à peu près 20 mg/l. Les concentrations sont divisées par 100 par rapport à celles du niveau 1. Les autres éléments (Ca, Na, K, Mn, Ni) eux voient aussi leurs concentrations chuter d'au moins 20 % au niveau 3. Déjà au passage au niveau 2, les concentrations avaient chuté d'un 10 à 20 % en fonction des éléments considérés.

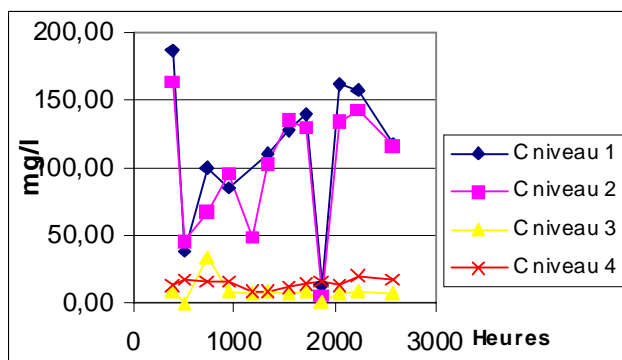
Donc pour Fe, Mn, Ca (graphiques 27, 29), Na, K, la décroissance des concentrations s'amorce dès le niveau 2 et se poursuit au niveau 3. Les chlorures, ne sont pas affectés, et restent aux mêmes concentrations que dans le niveau 1 (25 mg/l). S, Al, et Si : l'évolution des concentrations ressemble beaucoup à celle du niveau 2, avec une augmentation ténue mais continue (de 3 à 5 mg/l).



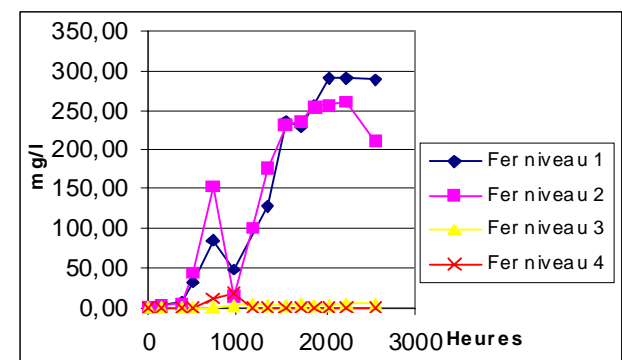
**Graphique 19** Evolutions des concentrations en éléments minoritaires, au niveau 1 de la colonne 2



**Graphique 20** Evolutions des concentrations en éléments traces, au niveau 1 de la colonne 2



**Graphique 21** Evolutions des concentrations du C sur toute la profondeur de la colonne 3



**Graphique 22** Evolutions des concentrations en Fe sur toute la profondeur de la colonne 3

### **Eléments traces :**

A tous les niveaux de la colonne 3, Cr et Cu, ne sont pas mobilisés. En tous cas les concentrations restent inférieures aux limites de quantification.

Pour le nickel l'évolution des teneurs est similaire à celle du fer ou du Mn (graphique 28), les teneurs du niveau 1 (0,02mg/l) perdent 25% dans le niveau 2 (0,015mg/l) et perdent encore 25% dans le niveau 3 (0,01mg/l). Zn (graphique 30) a le même comportement que sur la colonne 3. Avec de fortes concentrations (0,12 mg/l) à tous les niveaux sur les 500 premières heures, et qui décroissent rapidement vers des valeurs de 0,02mg/l.

### 3.3/ Spéciation fonctionnelle des ETM dans la boue et le sol

L'obtention des résultats analytiques se fera après avoir rendu ce rapport, les conclusions de l'extraction séquentielle seront donc présentées lors de la soutenance orale .

## **CHAPITRE IV : Discussions**

### **1/ La série d'éléments dont les transferts ne sont pas ou peu modifiés par l'apport de boue : Au niveau 1**

Cl et les anions en général ont été peu retenus par le sol à tous les niveaux, avec ou sans boue. Les quantités de Cl lixiviées sont proportionnellement au temps d'expérimentation (graphiques 31 et 32), car à ces pH, dans l'Andosol de Sainte Rose, la Capacité d'échange anionique est faible. Cependant, nous voyons que pour des quantités de Cl libérées identiques, au niveau 1 des deux colonnes, il y a moins de Cl qui migrent vers les niveaux 2 et 3 de la colonne 2. Dans les deux colonnes, l'exportation cumulée semble atteindre un palier à partir de 1500 heures, simultanément à tous les niveaux. Pour Zn ( graphique 33 et 34), initialement il y a un gros pic de lixiviation qui affecte toute la hauteur des la colonnes. Nous pouvons penser que c'est du zinc qui était présent dans la solution de sol des échantillons que nous avons prélevé pour reconstituer les colonnes (cette solution s'étant équilibrée chimiquement pour Zn, avec une partie des phases solides).

### **2/ La série d'éléments dont les transferts ont été modifiés par l'apport de boue : Au niveau 1 :**

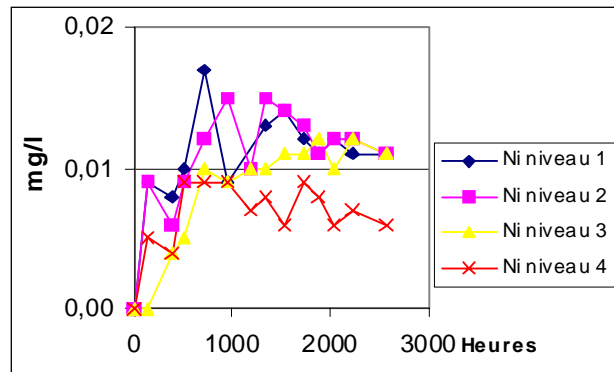
En observant les évolutions des concentrations des éléments (Ca, K, Na, Ni, Mn, Fe) en fonction des concentrations en C, nous voyons que ce sont des droites proportionnelles dans le cas de la colonne 2, dans la colonne 3, le parallélisme est beaucoup moins évident (graphiques 46, 47, 48, 49). Les coefficients de corrélation sont deux fois plus élevés pour le fer, trois fois pour Ni, Ca, Na, dans la colonne deux. Il existe donc une relation étroite entre les quantités de C, Ca, K, Na, Ni, Mn, Fe, lixiviées. Nous constatons que la quantité de C soluble libérée au niveau 1 de la colonne 2, est plus importante que dans le niveau 1 de la colonne 3. Parallèlement, les quantités de Ca, K, Na, Ni, Mn, Fe, sont aussi plus importantes dans le niveau 1 de la colonne 2 .

C'est donc la dégradation de la matière organique qui engendre la libération de ces éléments. Dans la colonne 2, la matière organique facilement minéralisable, apportée par la boue, contribue à augmenter le stock de Ca, K, Na, Ni, Mn, Fe lixiviables.

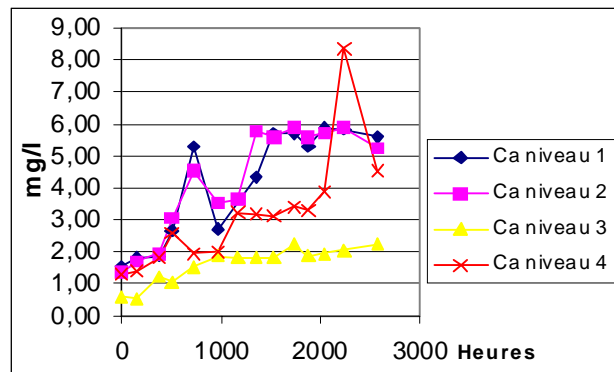
Il y a donc deux actions possibles de la boue :

#### 21/ Une action directe de la boue :

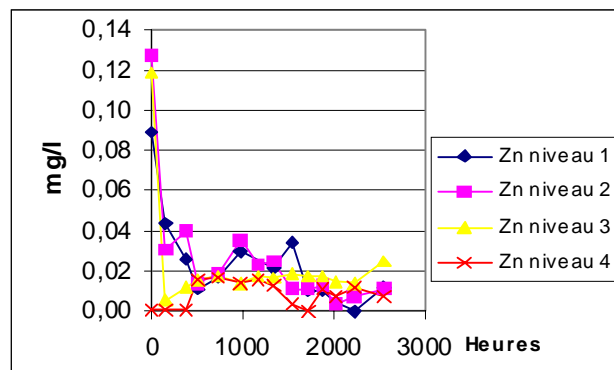
Ce sont les stocks d'ETM et de Ca, K, Na, Ni, Mn, Fe, associés (complexés ou adsorbés) à la MO facilement minéralisable de la boue qui vont être rapidement libérés. Ce qui pourrait expliquer que les lixiviations d'éléments sont précoces.



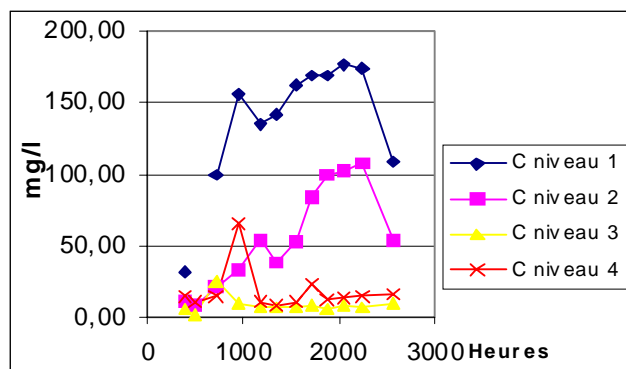
**Graphique 23** Evolutions des concentrations en Ni, sur toute la profondeur de la colonne 3



**Graphique 24** Evolutions des concentrations en Ca, sur toute la profondeur de la colonne 3



**Graphique 25** Evolutions des concentrations en Zn, sur toute la profondeur de la colonne 3



**Graphique 26** Evolutions des concentrations en C, sur toute la profondeur de la colonne 2

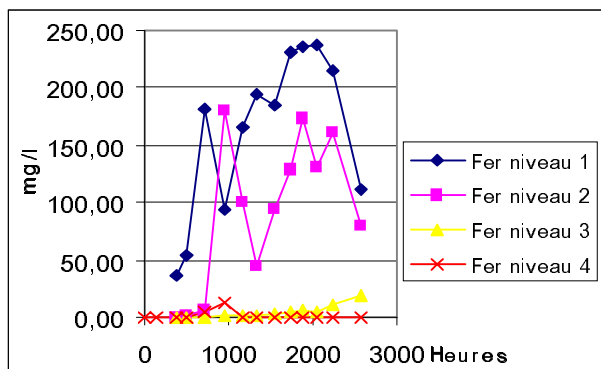
## 22/ Une action indirecte de la boue :

C'est la minéralisation de la MO de la boue qui par l'intermédiaire de bactéries, consomme de l'oxygène et qui abaisse le potentiel rédox, et engendre la dissolution d'oxydes et autres phases réductibles. Ceci entraîne évidemment la libération d'ETM, et autres éléments qui étaient piégés dans leurs réseaux cristallins ou simplement adsorbés. Cette hypothèse est étayée par la courbe de conductivité qui se cale parfaitement sur celle du fer, et par la courbe de potentiel redox qui est un calque inverse des différents relargages. Donc pour certains éléments, la boue exacerbe la cinétique et la quantité de lixiviation dans le niveau 1, de la colonne 2.

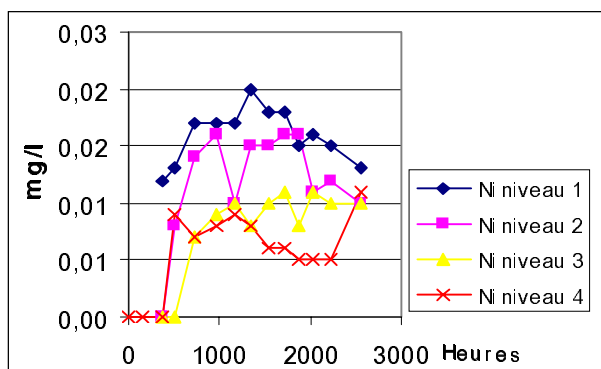
### **Evolution en profondeur :**

Sur la colonne 2 sans boue, dès le niveau 2 les quantités d'éléments cumulées exportées diminuent, et ce phénomène est accentué au niveau 3 (graphiques 36(Ni), 38(Ca), 40(K), 42(C), 44(Fe)) (Pour connaître les poids d'éléments exportés, il suffit de prendre les concentrations recueillies dans les prélèvements et de les rapporter aux volumes d'eau cumulés ayant transité à travers les différents niveaux (tableau 9)). Nous voyons que les exportations de C (graphique 42), pour le niveau 1 et 2 de la colonne 3, se stabilisent à 2500 heures sur un palier de 70 mg, l'exportation vers le niveau 3 demeurant faible. En comparaison, les exportations de C dans la colonne 2 au niveau 1 et 2, sont différentes. Au niveau 1 de la colonne 2, elles sont plus élevées que sur le niveau 1 de la colonne 3, mais au niveau 2 elles sont de 40 mg au lieu de 70 mg au niveau 2 de la colonne 3. La présence de boue permet la libération de plus de Ni (graphiques 35 (sans boue) et 36 (avec boue)), plus de Ca (graphiques 37 et 38), de Na, de K (graphique 39 et 40), Mn, C (graphiques 41 et 42), au niveau 1 de la colonne 2. En revanche les concentrations dans la colonne 2, sont plus faibles que dans la colonne 3, dans les niveaux 2 et 3, alors que les exportations semblent prendre fin (mis à part pour Fe). En effet, les exportations cumulées de la quasi-totalité de ces éléments, sur la colonne 2, ralentissent pour devenir quasiment nulles (atteignant un plateau, ce sont les convexités terminales des courbes qui marquent la fin des éluions). Les concentrations dans les niveaux profonds deviennent plus fortes sur la colonne sans boue, les exportations cumulées finales étant plus élevées, et ces exportations semblent, elles aussi, amorcer un plateau plus tardivement.

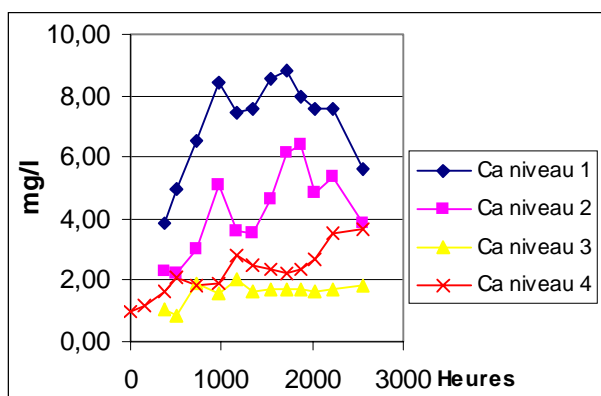
La courbe d'exportation cumulée du Fe (graphiques 43 et 44 et 45) pour la colonne 2, au niveau 3 reste invariablement à des concentrations faibles, et pour les trois derniers prélèvements, il commence à y avoir une augmentation des teneurs en Fe. Fe commence seulement à arriver au niveau 3 de la colonne 2, alors qu'il n'est toujours pas arrivé dans le niveau 2 de la colonne 3. En revanche des éléments comme Ni, sont passés depuis longtemps. Pour la colonne 3, la conductivité dans les niveaux supérieurs ne baisse toujours pas, et celle dans les niveaux inférieurs reste faible. Les flux lixiviaux restent importants dans cette colonne (3), alors qu'ils diminuent dans la colonne 2. Les concentrations d'éléments dans les niveaux supérieurs de la colonne 2, commencent à baisser car, la libération de solutés est terminée. Les courbes d'exportations cumulées de Na, Mn, K, Ca, Fe, Ni, amorçant toutes, un plateau, l'action de la boue s'amenuise. La courbe de C cumulé exporté atteignant aussi un palier, la Mo facilement minéralisable est épuisée (graphiques 43 et 44), ou le stock en éléments mobilisables est épuisé. Ces éléments vont vers la profondeur. Ils passent au niveau 3, plus ou moins tardivement, en fonction de leurs coefficients de sélectivité pour la phase solide du sol. Fe est un des derniers éléments à arriver, en fait il arrive seulement dans la colonne 2 (graphique 45). Les temps de migration pour les ETM sont rapides entre le niveau 1 et 2, alors que ces éléments arrivent plus tardivement



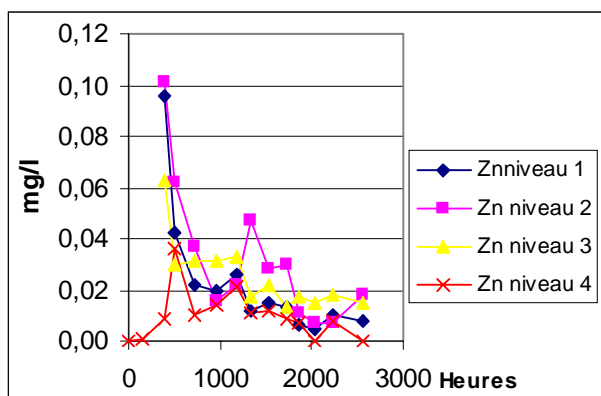
**Graphique 27** Evolutions des concentrations en Fe, sur toute la profondeur de la colonne 2



**Graphique 28** Evolutions des concentrations en Ni, sur toute la profondeur de la colonne 2



**Graphique 29** Evolutions des concentrations en Ca, sur toute la profondeur de la colonne 2



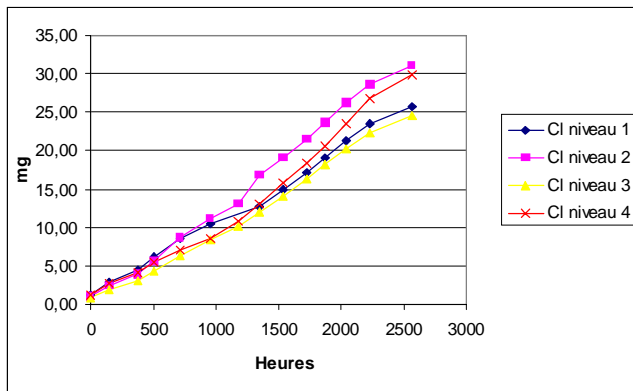
**Graphique 30** Evolutions des concentrations en Zn, sur toute la profondeur de la colonne 2

aux niveaux 3 et 4. Nous pouvons les recalculer sur les courbes d'exportations cumulées. Un exemple avec Fe ( colonne 2 ou 3 c'est identique), on calcul le temps qui c'est écoulé entre les deux concavités des courbes du niveau 2 et 3, la concavité commençant à 700 heures au niveau 2 et à 1300 heures au niveau 3, ce qui fait que Fe a mis 3 semaines pour parcourir 15 centimètres. Les temps de migrations (entre le niveau 2 et 3 des colonnes, 15 cm) varient de 3 semaines (Si, Ca, Fe), 2 semaines pour C et Mn, 1 à 2 semaines pour Ni et 1 semaine pour (Mg, Na, Zn, K), Cl étant peu ralenti. Et la boue finalement a une action accélératrice (libération précoce sur la colonne 2), amplificatrice, sur la libération d'éléments mais elle a une action stabilisatrice en profondeur (les vitesses de lixiviation des différents éléments ensuite dans les deux colonnes, sont identiques). Nous constatons, que les concentrations retrouvées dans le niveau 4, sont fortement influencées par des écoulements préférentiels sur le bord des colonnes. Ainsi, les concentrations obtenues peuvent être supérieures à celles trouvées dans le niveau 3. Le phénomène est visible (graphiques 37 et 38), les exportations cumulées de Ca sont plus fortes, à tous moments, pour le niveau 4 que le niveau 3. Ce surplus de lixiviation n'est donc pas passé par le niveau 3, il l'a contourné. Si l'écoulement s'était fait à travers le niveau 3, les flux cumulés auraient dû être au moins égaux à ceux du niveau 4.

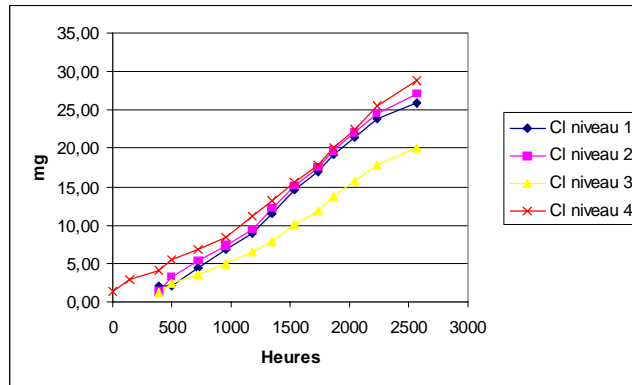
**Provenance des éléments lixiviés :**

Evidement ce ne sont que des résultats partiels en attendant les données des extractions séquentielles qui ont été faites. Sur le tableau 10, sont figurés les poids cumulés d'éléments lixiviés sur les deux colonnes et à chaque niveau. Sur le tableau 11, les différences pondérales de lixiviations ont été faites, et nous regardons si ces poids ne dépassent pas les stocks respectifs pour les éléments, dans la boue. Nous constatons que pour Mn et C soluble, les stocks apportés par la boue sont dépassés. Ceci veut donc dire que le Mn peut venir de la boue mais pas seulement une partie vient obligatoirement du sol. D'autre part, le C soluble retrouvé dans les prélèvements, est supérieur au stock de C soluble initialement présent dans la boue. Ceci signifie donc qu'il y a bien eu de la minéralisation de matière organique, provenant du sol et ou de la boue, les données ne permettant pas de trancher. Sinon pour les autres éléments comme Ni, Zn, Fe, S, N, P, K etc..., ils peuvent provenir des apports de boue uniquement, car les proportions de ces éléments dans les lixiviats reflètent leurs proportions originelles dans la boue.

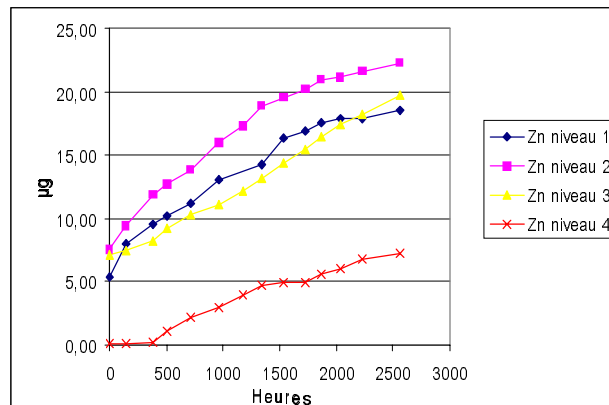




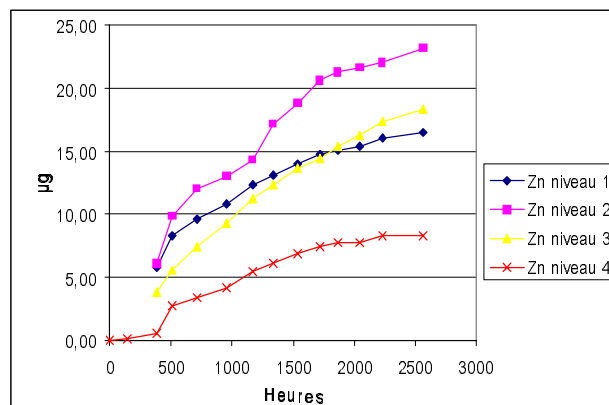
**Graphique 31** Evolutions des exportations cumulées de Cl, aux différents niveaux de la colonne 3



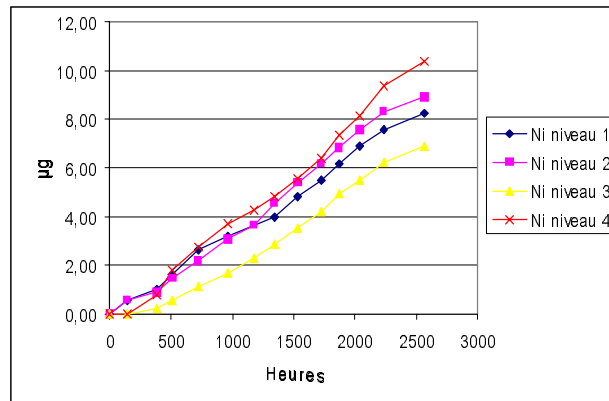
**Graphique 32** Evolutions des exportations cumulées de Cl, aux différents niveaux de la colonne 2



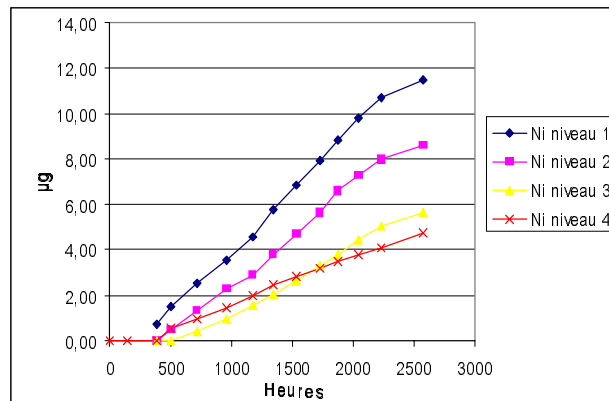
**Graphique 33** Evolutions des exportations cumulées de Zn, aux différents niveaux de la colonne 3



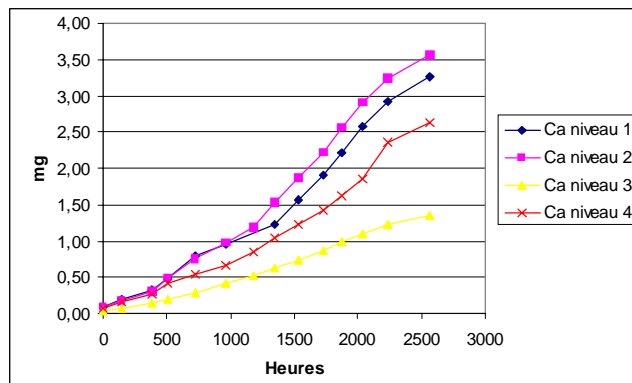
**Graphique 34** Evolutions des exportations cumulées de Zn, aux différents niveaux de la colonne 2



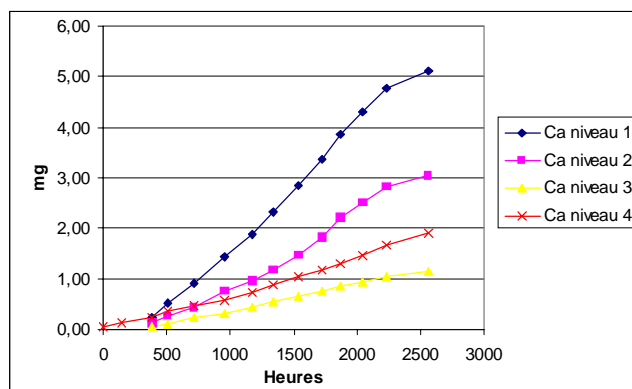
**Graphique 35 Evolutions des exportations cumulées de Ni, aux différents niveaux de la colonne 3**



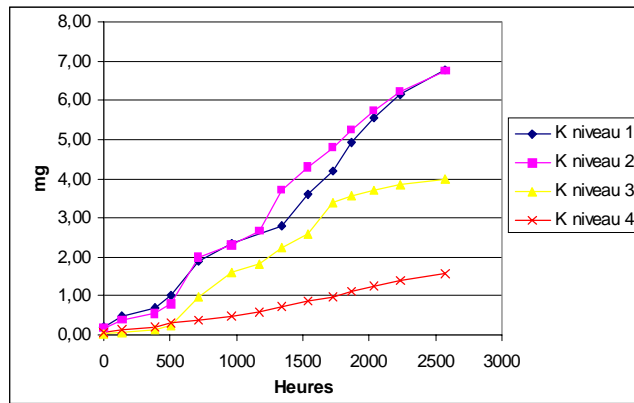
**Graphique 36 Evolutions des exportations cumulées de Ni, sur la colonne 2**



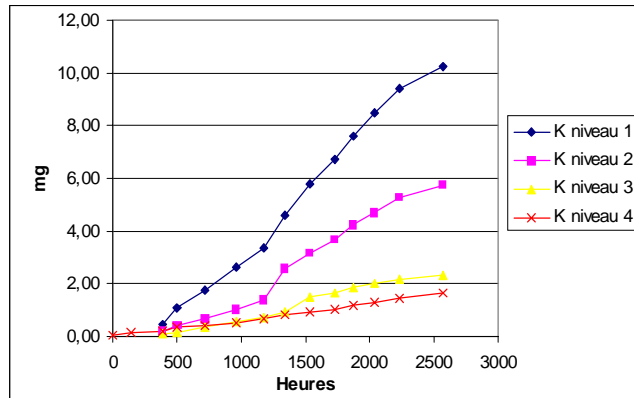
**Graphique 37 Evolutions des exportations cumulées de Ca sur la colonne 3**



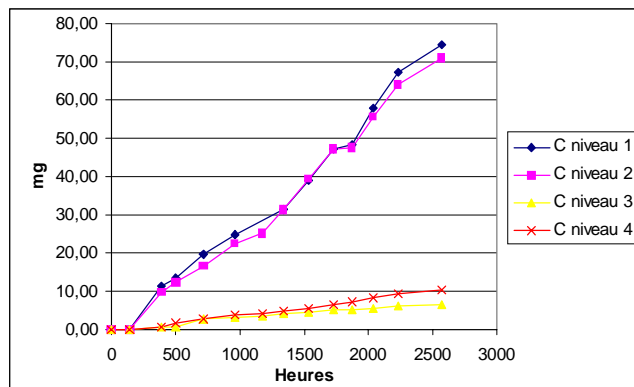
**Graphique 38 Evolutions des exportations cumulées de Ca, aux différents niveaux de la colonne 2**



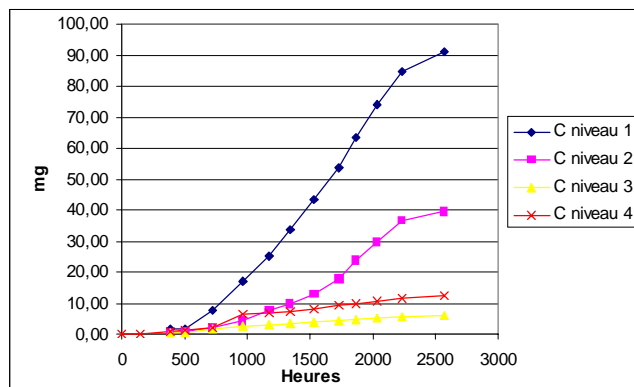
**Graphique 39** Evolutions des exportations cumulées de K, aux différents niveaux de la colonne 3



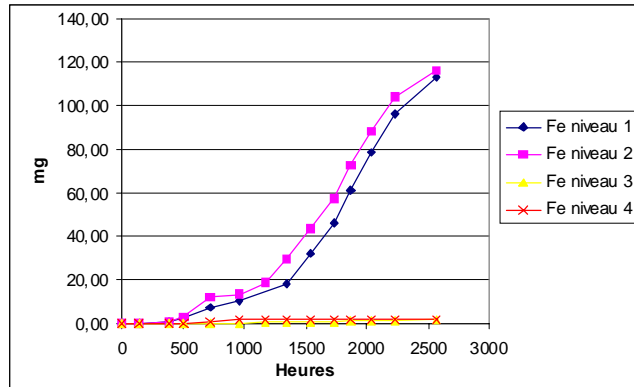
**Graphique 40** Evolutions des exportations cumulées de K, aux différents niveaux de la colonne 2



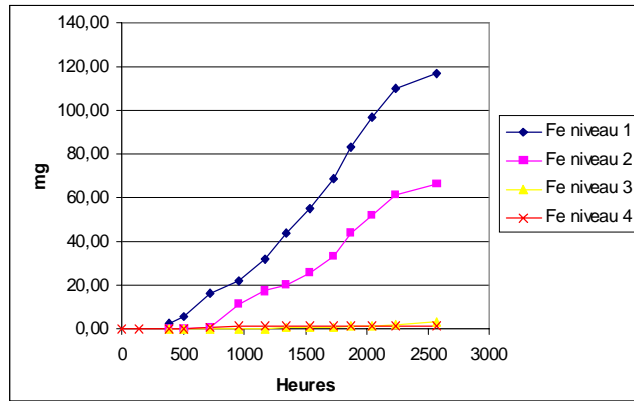
**Graphique 41** Evolutions des exportations cumulées de C, aux différents niveaux de la colonne 3



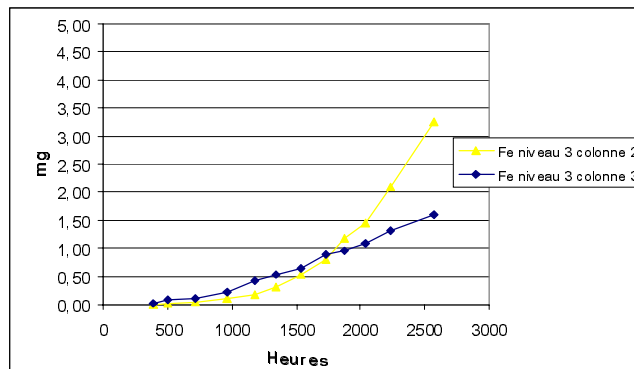
**Graphique 42** Evolutions des exportations cumulées de C, aux différents niveaux de la colonne 2



**Graphique 43** Evolutions des exportations cumulées de Fe, aux différents niveaux de la colonne 3



**Graphique 44** Evolutions des exportations cumulées de Fe, aux différents niveaux de la colonne 2



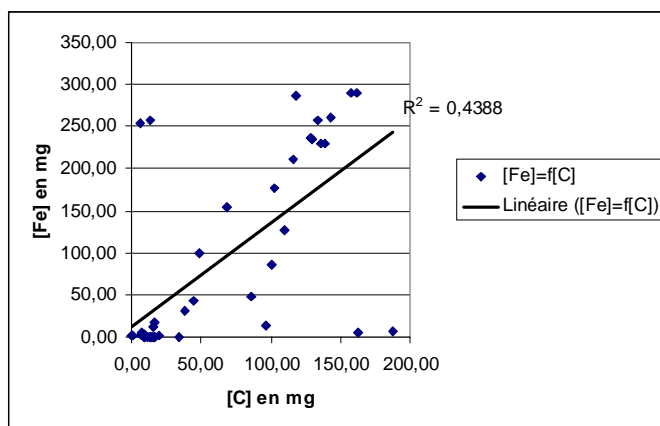
**Graphique 45** : Evolutions des exportations cumulées de Fe, au niveau 3 de la colonne 2 et au niveau 3 de la colonne 3.

**Tableau 9: rapport les flux d'eau en mm en fonction du temps**

Temps (heures)	Eau passée(L) C1 0-10 cm Niveau 1	Eau passée(L) C1 10-22 cm Niveau 2	Eau passée(L) C1 22-37.5 cm Niveau 3	Eau passée(L) Drainage C1 DR1			
407,04	1,47	1,41	1,35	1,30			
527,04	3,36	3,25	3,14	3,03			
743,04	3,76	3,60	3,43	3,26			
983,04	4,19	3,97	3,75	3,53			
1199,04	5,25	4,97	4,68	4,40			
1367,04	5,54	5,20	4,86	4,53			
1559,04	5,80	5,41	5,02	4,63			
1751,04	6,76	6,28	5,81	5,34			
1895,04	7,94	7,41	6,89	6,36			
2063,04	8,23	7,66	7,09	6,52			
2255,04	8,54	7,92	7,31	6,70			
2591,04	9,40	8,73	8,07	7,40			

Eau passée(L) C2 0-10 cm Niveau 1	Eau passée(L) C2 10-22 cm Niveau 2	Eau passée(L) C2 22-37.5 cm Niveau 3	Eau passée(L) Drainage C2 DR2	Eau passée(L) C3 0-10 cm Niveau 1	Eau passée(L) C3 10-22 cm Niveau 2	Eau passée(L) C3 22-37.5 cm Niveau 3	Eau passée(L) Drainage C3 DR3
1,51	1,46	1,42	1,37	1,78	1,72	1,66	1,60
3,46	3,35	3,24	3,13	3,94	3,81	3,68	3,55
3,98	3,82	3,66	3,50	4,43	4,25	4,06	3,88
4,45	4,24	4,03	3,82	5,12	4,89	4,65	4,41
5,39	5,11	4,83	4,55	6,50	6,19	5,88	5,56
5,96	5,62	5,28	4,94	7,04	6,68	6,31	5,94
6,44	6,03	5,63	5,23	7,38	6,95	6,52	6,10
7,12	6,66	6,19	5,72	7,85	7,37	6,89	6,41
7,73	7,22	6,71	6,20	8,36	7,83	7,30	6,77
8,24	7,69	7,14	6,58	8,81	8,23	7,65	7,06
8,89	8,29	7,69	7,09	9,35	8,72	8,09	7,46
9,42	8,77	8,12	7,46	9,94	9,25	8,56	7,87



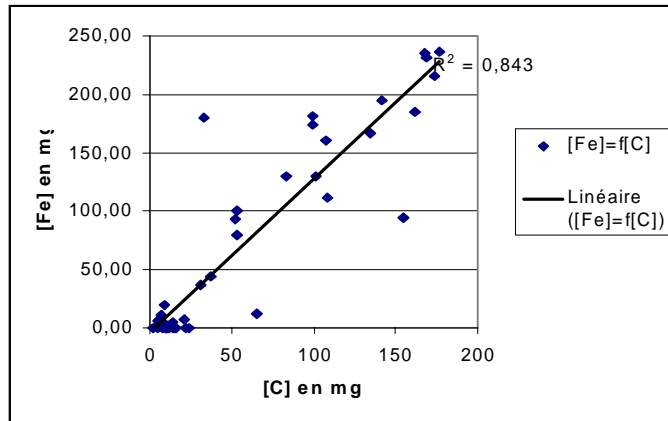
**Graphique 46 Relations entre les concentrations en C et en Fe, sur la colonne 3**

## **CHAPITRE IV : Conclusion**

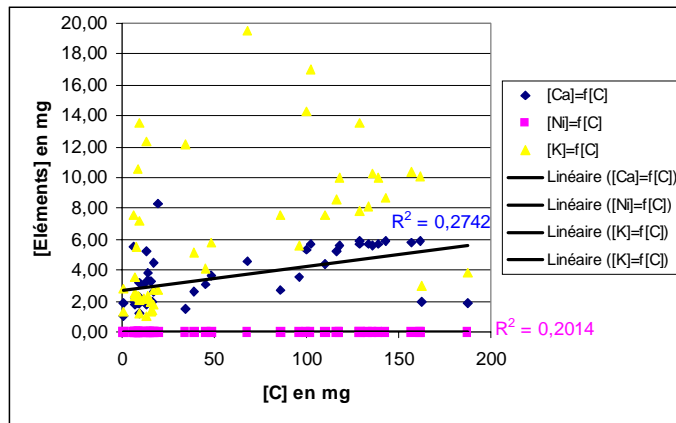
La boue exacerbe les quantités d'ETM lixiviées en surface. Cependant, en profondeur, les quantités cumulées lixiviées de C, Ni, Ca, Na, Fe, Mn, sont moins importantes avec les apports de boue. Le risque de pollution des eaux de drainage semble donc moins important, lors qu'il y a eu des apports de boue. La boue a donc eu une action stabilisatrice d'une partie des éléments lixiviables.

Enfin, la boue empêchant la perte de Ca, Na, K, qui font la richesse nutritive du sol, et empêchant la diffusion d'une partie des polluants comme le Ni. Il faut tout de même relativiser ce constat : le risque de pollution existe toujours. En effet, notre expérience ne quantifie pas les lixiviations horizontales. Or sur les andosols perhydratés la majorité des écoulements : sont du ruissellement (le sol étant presque à saturation, seules une partie des précipitations s'infiltrent servant à combler les variations de stocks par déshydratation, et ensuite le reste de la pluviométrie ruissellent (Bernard H. 2004)). Ce ruissellement affectant les niveaux de surface du sol, là où les solutions de sols sont les plus chargées, en présence de boue, nous voyons alors que l'épandage dans ce contexte provoquerait une pollution diffuse et rapide des sols et des réseaux hydrographiques superficiels. A la Réunion ce sont ces eaux de surfaces qui sont utilisées pour l'agriculture et l'alimentation humaine. Le risque de contamination des eaux potables est donc important à quantifier. (journal officiel de la République française, 22 décembre 2001) Ce document fait référence aux seuils de potabilité des eaux en France. Les Décrets applicables aux eaux destinées à la consommation humaine imposent la normalisation suivante : Cr 50 µg/l, Cu 1 mg/l, Ni 20 mg/l, Nitrates 50 mg/l, Al 200 µg/l, Ammonium 0,1 mg/l, Chlore libre ou total (jusqu'à odeur désagréable), conductivité comprise entre 180 et 1000 µS/cm à 20°C, Fer total 200 µg/l, Mn 50 µg/l, Sodium 200 µg/l, Sulfates 250 µg/l ; Zinc 5 mg/l. Si nous comparons ces seuils aux concentrations moyennes que nous trouvons dans les eaux de drainage ou dans les solutions de percolation des différents niveaux de la colonne 2: nous observons que les ETM (Ni, Cu, Cr, Zn) sont à des concentrations bien inférieures aux normes. En revanche pour Al, NH<sub>4</sub>, Fe, Mn, K, S, les seuils sont franchis. Mais, les éléments dont les concentrations, n'ont pas un gros potentiel de toxicité, tout au plus pourrait-on avoir de l'eutrophisation (NH<sub>4</sub>, K), l'Al étant loin d'être toxique à ces teneurs. La conductivité peut aussi parfois être trop faible, descendant jusqu'à 100 µS/cm. Les eaux de drainages et de percolation peuvent donc être un peu corrosives. (graphique 12) Nous remarquons que le franchissement du seuil de potabilité par certains éléments se font sur les colonnes avec boue et sans boue. De plus si les eaux de drainage sur ces andosols sont impropres à la consommation, l'épandage de boue n'amplifie pas ces dépassements de normes. Cependant, la boue apporte du N, P, K, Ca, elle permet d'enrichir le sol et de le structurer en surface. Si nous avons pu constater qu'il y avait une stabilisation partielle du Ni, Fe, Ca, Na, K, il faut aussi se demander sous quelle forme d'associations, et à quel degré de stabilité. Cette estimation du risque à plus long terme est déjà engagée, par l'intermédiaire d'une extraction séquentielle post-expérimentale.

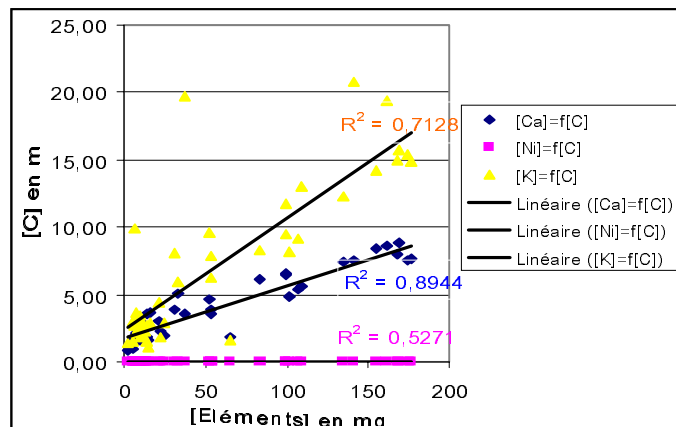
**Perspectives** : Les résultats comparatifs entre l'extraction séquentielle pré- et post-expérimentale permettront de savoir si, les ETM provenaient seulement de la boue, ou si elle contribue à libérer des ETM du sol. On pourra voir aussi si, les lixiviations obtenues ne sont pas en quelque sorte la « partie émergée de l'iceberg ». C'est-à-dire que la boue a pu changer plus fondamentalement la répartition des ETM. Sans forcément passer directement en solution, les ETM pourraient être passés sur des compartiments moins stables. Ces ETM représenteraient un risque à long terme.



**Graphique 47** Relations entre les concentrations en C et en Fe, dans la colonne 2



**Graphique 48** Relations entre les concentrations en C et en K, Ni et Ca dans la colonne 3



**Graphique 49** Relations entre les concentrations en C et en K, Ni et Ca dans la colonne 2

<b>COLONNE 2</b>		Masse cumulée des éléments qui ont été lixiviiés dans les différents niveaux de la colonnes 2																	
Volume (l)	Mg	Fe	Cl	C	Ca	K	Na	Al	Mn	NH4	S	Si	NO3	P	Zn	Ni	Cr	Cu	
NIVEAU 1 12 cm	8,18	259,21	1155,50	243,67	835,90	54,14	107,09	104,97	2,25	126,84	78,46	10,90	16,50	0,065	0,269	0,239	0,125	0,023	0,000
NIVEAU 2 20 cm	7,61	193,04	553,77	270,20	349,11	28,90	52,86	78,19	1,74	74,61	29,35	9,43	19,28	0,151	0,248	0,305	0,080	0,006	0,000
NIVEAU 3 37,5 cm	6,82	124,00	23,17	175,61	45,27	9,84	17,96	54,81	1,58	26,01	7,81	9,40	20,43	0,307	0,145	0,193	0,041	0,004	0,000
NIVEAU 4 50 cm	6,82	183,07	7,82	227,43	101,81	16,24	13,73	80,99	2,44	53,30	2,93	7,39	22,78	0,389	0,160	0,113	0,046	0,007	0,003
<b>COLONNE 3</b>		Masse cumulée des éléments qui ont été lixiviiés dans les différents niveaux de la colonnes 2																	
Volume (l)	Mg	Fe	Cl	C	Ca	K	Na	Al	Mn	NH4	S	Si	NO3	P	Zn	Ni	Cr	Cu	
NIVEAU 1 12 cm	8,59	165,51	887,51	236,64	740,23	28,24	57,55	65,83	1,26	93,08	21,23	8,67	12,56	0,286	0,197	0,115	0,079	0,008	0,000
NIVEAU 2 20 cm	7,94	199,04	902,42	281,90	690,66	31,66	55,64	75,66	1,85	95,36	20,91	8,62	14,39	0,157	0,199	0,157	0,084	0,010	0,000
NIVEAU 3 37,5 cm	7,22	125,89	13,93	200,53	50,13	11,47	28,90	61,60	1,50	26,32	6,84	9,22	23,07	0,091	0,116	0,118	0,058	0,000	0,000
NIVEAU 4 50 cm	7,22	237,85	15,25	237,43	104,21	22,34	13,47	84,59	3,33	65,34	2,61	11,37	29,36	0,170	0,202	0,082	0,054	0,009	0,000
		Différence de lixiviations entre la colonne 2 et 3																	
Volume (l)	Mg	Fe	Cl	C	Ca	K	Na	Al	Mn	NH4	S	Si	NO3	P	Zn	Ni	Cr	Cu	
NIVEAU 1 12 cm	-0,41	93,71	267,98	7,03	95,67	25,90	49,54	39,14	0,99	33,76	57,24	2,22	3,94	-0,22	0,07	0,12	0,05	0,02	0,00
NIVEAU 2 20 cm	-0,33	-6,00	-348,65	-11,70	-341,55	-2,77	-2,78	2,53	-0,11	-20,74	8,44	0,81	4,89	-0,01	0,05	0,15	0,00	0,00	0,00
NIVEAU 3 37,5 cm	-0,40	-1,89	9,24	-24,92	-4,86	-1,62	-10,95	-6,79	0,09	-0,30	0,98	0,17	-2,65	0,22	0,03	0,07	-0,02	0,00	0,00
NIVEAU 4 50 cm	-0,40	-54,77	-7,43	-10,00	-2,40	-6,10	0,26	-3,60	-0,89	-12,04	0,32	-3,98	-6,58	0,22	-0,04	0,03	-0,01	0,00	0,00
		Les volumes qui sont représentés, sont les volumes d'eau qui ont traversé les différents niveaux depuis le début de l'expérience																	

**Tableau 10 : cumulés pondéraux (en mg) des éléments lixiviiés aux différents niveaux de la colonne 2 et 3 ; Et différences pondérales pour chaque élément, entre les lixiviations dans la colonne 2 et celles dans la colonne 3 (en mg).**

Colonne 2	La différence pondérale lixiviiée avec l'ajout boue, est comparée aux différents stocks du sol																
en %	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	Mn	S	P	Si	Cu	Zn	Ni	Cr	C		
1	4,89788	31,28	40,9965	7,403	67,7983	0,18	713,3	1,405	0,019	0,255	0	1,88	3,636	0,788	525,2	0,922	
2	0,068706	0,078	0,77785	0,104	0,05991	3E-04	0,79	0,038	0,002	7E-04	0	0,028	0,005	1E-03	162,3	0,014	
3	0,068706	0,078	0,77785	0,104	0,02997	1E-04	0,395	0,019	9E-04	4E-04	0	0,014	0,003	5E-04	95,98	0,007	
4	0,034596	0,039	0,39265	0,052	0,01241	5E-05	0,194	0,01	5E-04	2E-04	0	0,006	8E-04	3E-04	80,57	0,005	
5	0,021029	0,013	0,17254	0,032	0,00783	3E-05	0,128	0,007	4E-04	1E-04	0	0,004	5E-04	2E-04	69,43	0,004	
	La ligne 1 représentant le rapport aux stocks de la boue																
	La ligne 2 représentant le rapport aux stocks de la (h1 + boue)																
	La ligne 3 représentant le rapport aux stocks de (h1 + boue)+h1																
	La ligne 4 représentant le rapport aux stocks de (H1+boue)+h1+ 15 cm de H2																
	La ligne 5 représentant le rapport aux stocks de (H1+boue)+h1+ H2 en totalité																

**Tableau 11 les différences pondérales de lixiviations des éléments, sont comparées, aux stocks contenus dans la boue et dans les autres compartiments cumulés .**



## **Bibliographie**

AFNOR Norme française NF ISO 10390: techniques d'échantillonnage; qualité des sols . troisième édition, 1996 .

Baize D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Paris, INRA Editions, 408 p.

Bernard hervé 2004 Evaluation des risques de transfert d'herbicides dans les sols de l'ouest de l'île de la Réunion. Thèse présentée à l'université de Poitiers; spécialité :chimie et microbiologie de l'eau ; Ecole doctorale :Ingénierie chimique, biologique et géologique p250.

Chabalier Pierre François, 2003 Caractérisation de 3 matières organiques (boues de station, compost de lisier, fumier de bœuf) et comportement dans les sols/ publication, CIRAD-MVAD p45.

Cornu sophie et al. 2000 The environment impact of heavy metal from sewage sludge in ferralsols (sao paulo, Brazil). The science of the total Environment 271 (2001) 27-48.

Cornu S. et Clozel BI 2000 Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Etude et Gestion des Sols ,p179 –189.

Doelsch, E. (2004). Eléments traces métalliques - Inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets et végétaux), CIRAD-MVAD, 125 p.

Journal officiel de la république française, 22 décembre 2001 page 20381 à 20400 » Ce document fait référence au seuils de potabilité des eaux en France. Les Décrets applicables aux eaux destinées à la consommation humaine.

Norberto Benitez. L and Dubois 2002 jean-pascal Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils: Intern J. Environ.Anal.Chem, vol 75(3) pp.261-273

Raunet, M. (1991). Le milieu physique et les sols de l'île de la Réunion. Conséquences pour la mise en valeur agricole. Montpellier, CIRAD IRAT, 438 p.

Van Genuchten, M. T. (1980). "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils." Soil Science Society of America Journal 14: 892-898.

## **Annexe**

Chapitre 1/ matériel et méthodes/

6/Etude de la spéciation compartimentale des ETM :

**CARACTERISATION DU SOL et DE LA BOUE**

Extractions séquentielles (Cornu et Al 2000 ; Cornu et Clozel 2000 ; Norberto benitz 2002 )

spéciation en terme de compartiments de mobilité, et non de spéciation chimique sélective (support, et espèce chimique de l'élément trace).

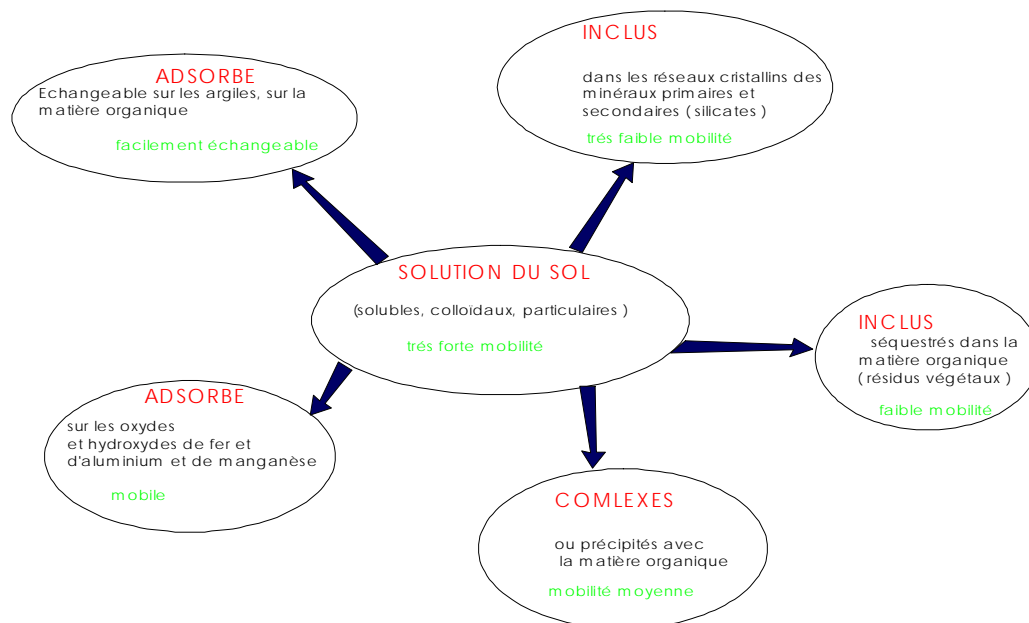
### **FRACTIONNEMENT DU SOL**

Le tri physique permet l'accès plus aisé aux différentes phases porteuses des ETM et leur identification est ensuite beaucoup plus aisée. Ici nous employons le tamisage.

Le tamisage se fait au degré d'humidité du sol lors de son échantillonnage sur le terrain, ainsi nous évitons de détruire l'ANDOSOL et de changer ses propriétés physico-chimiques ce qui risquerait d'arriver si le tamisage se faisait à sec.

Nous procédons à l'élimination des racines étant visibles à l'œil nu.

### **EXTRACTION CHIMIQUE SEQUENTIELLE**



Répartition des ETM dans le sol (compartiments plus ou moins labiles).

Nous avons des compartiments plus ou moins labiles et l'utilisation de sels (nitrates, chlorures, ou sels d'ammonium...), de complexants (EDTA, DTPA) et enfin d'acides dilués, va permettre une extraction sélective dans le sens où l'utilisation d'extractifs de forces croissantes, libèrent sélectivement les ETM faiblement liés jusqu'à ceux qui le sont plus fortement.

Au final nous allons obtenir 5 fractions.

Le matériel : deux horizons tamisés, h1 de 0 à 20 cm et H2 de 20 à 70 cm et la boue de STEP de Saint Pierre.

Séchage à 40 °C, Tamisage à 2 mm, (Broyage fin avec un creuset en agathe), ce qui permet d'augmenter la surface de contact avec l'extractant .Le conditionnement par séchage permet de conserver l'échantillon pendant plusieurs années sans que ses propriétés intrinsèques n'évoluent notablement, notamment en terme de spéciation compartimentale et en terme de spéciation chimique.

### PHASE 0

Extraction à l'eau : ce qui permet de voir la fraction d'éléments traces directement soluble.

Pour cela, il faut avoir tamisé le sol et le mettre sous agitation durant 15 minutes, avec de l'eau déminéralisée=> $V_{solide}/V_{liquide}=1/2$ . Nous pouvons faire ensuite une centrifugation de 10 minutes à 10000 tours/minute. Puis le surnageant est prélevé et filtré à 0.45 µm.

Adjonction de l'azide de sodium, 40 µm par 10 ml de solution prélevée. Congélation des échantillon, et lors de l'envoi à Montpellier il faut les conserver en glacière au plus à 4°C.

Remarque : les proportions appliquées dans se protocole sont valables si nous avons pris 1 g de sol au début de l'extraction séquentielle, ainsi si l'échantillonnage à analysé est plus conséquent, les doses de réactifs sont à augmenter en conservant les mêmes proportions.

### PHASE 1

#### LA FRACTION ECHANGEABLE

Cette fraction représente les ETM qui sont adsorbés sur les surfaces minérales par des liaisons non spécifiques de type électrostatiques. Des solutions de sels neutres sont apportées pour créer un échange compétitif avec les cations qui étaient adsorbés .Ainsi les ions bivalents, trivalents, l'ammonium, le césium, sont des compétiteurs puissants et qui sont apportés de manière excédentaire dans la solution.

#### Extractants

Solution saline au pH du sol ( Les sels neutres sont préférés, car ils ne modifient pas le PH ), choix : le Nitrate de sodium. Pour une extraction sur 1 g de sol séché à l'air. Préparation de la solution de NaNO<sub>3</sub> : Mnano<sub>3</sub> : 84,99 g/mol.

Nous prenons 4,2498 g que nous dissolvons dans 500ml pour avoir une solution de 0,1 M/L (or nous devons garder le même ractif pour cette série extractive ainsi il faut donc préparer un volume adéquat : 6 tubes à 30 ml \* deux ajouts = 240 ml) ; Nous laissons les cristaux se dissoudre 5 minutes sous agitation. Nous ajouterons 30 ml de NaNO<sub>3</sub> à 0,1M, que nous laissons s'équilibrer avec le sol durant 90 heures /3 heures (seulement pour éviter les ré-adsorptions) avec agitation (14 t/min), à température ambiante. Puis nous laissons décanter, et nous filtrons à 0,45 µm si la turbidité du prélèvement l'exige (ne pas trop en abuser sous peine de retirer des ETM qui ne sont plus prient en compte dans le bilan total, ainsi parfois il est préférable de faire une centrifugation supplémentaire de 10 minute pour stabiliser de nouveau un culot qui aurait été malencontreusement agité). Il sera préférable de faire l'extraction au PH du sol car notre objectif primordial et de montrer le risque de mobilité des ETM, vers les plantes et les eaux de drainage, à court terme. Il faut savoir que cette extraction est très variable en fonction du PH et sur des sols à PH plutôt acides comme les nôtres, l'extraction au NaNO<sub>3</sub> est plus efficace qu'à PH 7 => Nous avons alors une meilleure estimation du risque réel et maximum.

Le NaNO<sub>3</sub> peut dissoudre les carbonates mais le temps de réaction choisi est assez faible pour que cet artefact soit négligeable, et il reste moins agressif que les divalents et il donne de meilleurs rendements, tout en étant aussi sélectif que le NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, pour la seule fraction échangeable.

Deux extractions successives avec ce même réactif sont réalisées l'une après l'autre et une opération supplémentaire est réalisée, en effet, 30 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés au culot, et une nouvelle centrifugation est effectuée, les surnageants, sont, comme précédemment stockés à 4°C, homogénéisés avec les précédents surnageants.

Cl : le dosage des ions métalliques liés à ce compartiment très facilement labile est indispensable pour quantifier ce qui est potentiellement biodisponible et transférable facilement, c'est ce compartiment qui représente le risque sanitaire actuel pour l'homme et pour l'environnement => évaluation du risque d'écotoxicité avec le Cu, Zn, Cd, Pb, Ni.

## PHASE2

### LA FRACTION ADSORBÉE ET OU LIÉE AUX CARBONATES (liée aux carbonates (précipités, ou coprécipités))

A priori, nous pourrions passer outre cette extraction, mais ce serait oublier le contexte géologique dans lequel se sont formés ces sols. En effet, les magmas mantelliques lors de leurs remontées ont subi de nombreuses contaminations crustales et ils se sont enrichis en Ca, et d'après les analyses géochimiques de ces roches basiques, il n'est pas exclu de retrouver sporadiquement dans ces sols des reprécipitations carbonatées. Les sols peuvent contenir des carbonates grâce à l'action des cycles biologiques, en interaction avec l'océan à proximité qui est une source de Ca. Pour poursuivre donc une démarche scientifique rigoureuse, nous allons donc extraire la fraction des ETM liés à ces carbonates.

C'est une fraction qui est facilement extractible et nous parlons de fraction extraite à l'acide acétique (car nous parlons toujours de fractions définies par le mode opératoire, l'extractant utilisé). qui va dissoudre les carbonates et par ce procédé relarguer les métaux qui avaient coprécipité, ou qui étaient inclus dans leurs réseaux cristallins.

Le culot qui a subi la phase 1 est récupéré et nous y ajoutons le réactif suivant :

**Le réactif** : l'acétate de Sodium dont la concentration est de 1 mol/l à Ph = 5

Préparation de la solution de CH<sub>3</sub>COONa : préparation de 800 ml de solution.

Nous mettons 65,624 g de CH<sub>3</sub>COONa dans 800 ml d'eau pure et sous agitation nous ajoutons de l'acide acétique jusqu'à avoir une solution à Ph 5. 1 g de sol (résidu) + 30 ml de la solution d'acétate de sodium, que nous versons dans un tube à centrifugation en téflon. L'acide acétique attaque les carbonates (action de dissolution) et l'acétate de sodium est utilisé comme complexant des métaux et ainsi il permet d'éviter les ré-adsorptions (moins agressif que l'EDTA) et il est souvent utilisé comme tampon. L'extraction se fait à PH 5,5, car nous pourrions avoir en même temps un relarguage des ions métalliques liés à la capacité d'échange non-permanente (COOH, Charge variable des argiles) qui est fonction du PH, liés aux surfaces des solides. De plus à ce pH, il a été démontré qu'il n'y avait pas d'agressivité vis-à-vis de la matière organique. L'agitation se fait à 14t/min sur une durée de 90 minutes /3 heures à température ambiante.

Puis l'extrait est prélevé par centrifugation à 12000 G pendant 60 min et est stocké à 4°C puis envoyé à Montpellier pour y faire les analyses.

Nous effectuons un second prélèvement, après avoir rincé les tubes avec 5 ml d'eau déminéralisée puis passé au vortex quelques secondes et centrifugé de nouveau à 12000 G pendant 10 min.

Ce second surnageant est ajouté aux premiers échantillonnages, stockés dans des réceptacles de 250 ml.

Un troisième prélèvement est effectué en conservant le même protocole que précédemment mais en ajoutant seulement 30 ml d'eau pure, le surnageant récupéré est lui aussi conditionné avec les autres et homogénéisé.

### PHASE 3

#### LA FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE

Le culot qui a subi la phase 2 est récupéré et nous y ajoutons le réactif suivant :

**Réactif** : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que nous n'utilisons pas car elle détruit la MO mais aussi les oxydes de manganèse.

=>Le pyrophosphate de Na (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à 1 M) qui permet quand à lui, la rupture des liaisons Mo-Mtx (défloculant, et provoque la mise en solution des matières organiques) et bien qu'il solubilise un peu d'oxyde de Mn il reste toute fois plus sélectif (problème, nous sous-estimons la fraction liée aux MO).

Préparation de la solution de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : nous allons dissoudre sous agitation 44,6068 g de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans 1 litre d'eau pure.

Rq : Il aurait pu être intéressant de séparer préalablement à la phase 3, les acides fulviques et humiques et pratiquer l'extraction sur chaque fraction et nous aurions pu connaître la prépondérance de ces deux composés organiques dans le piégeage des ETM. Comme ces deux composés ont des cinétiques de dégradation très différentes, pour une bonne estimation des risques il aurait été préférable de connaître cette spéciation.

Nous accompagnons l'extraction par une centrifugation qui va empêcher la mise en suspension de petites particules d'oxydes, notamment de Mn, et ainsi nous limitons la perte de ces phases.

les solutions de prélèvement des 3 phases d'extraction (réactif \*2 , eau pure) sont stockées à 4°C dans un réceptacle de 250 ml (le volume d'air important permettant une bonne accommodation des surpressions et dépressions occasionnées lors du convoyage des prélèvements par avion jusqu'à Montpellier).

### PHASE 4

#### FRACTION LIEE AUX OXYDES-HYDROXYDES

Nous séparons 2 fractions en fonction de la cristallinité, et c'est intéressant d'observer ces deux fractions car elles peuvent renfermer des doses d'ETM très différentes (précipitation et co-précipitation).

La réduction de ces oxydes se fait sur le culot qui a subi la phase 3, grâce à des réducteurs plus ou moins puissants.

#### -La fraction liée aux oxydes amorphes

Préparation du réactif : Le Chlorhydrate d'hydroxylamine NH<sub>2</sub>OH-HCl devant se trouver à une concentration de 0.25 M. La masse molaire étant de 69,49 g/mol, nous allons dissoudre 8,68625 g dans 500 ml d'eau pure pour avoir un volume de réactif suffisant pour toute la série. puis toujours sous agitation, un ajout de HCl sera fait avec une solution de HCl à 0,05M, permettant d'acidifier la solution.

Ces concentrations réduites du réactif permettent d'éviter la dissolution de la sphalérite et de la galène, de plus les températures peu élevées de l'expérimentation permettent là encore de ne pas attaquer les oxydes de fer.

Protocole choisi : ajout 30 ml de 0.25 M NH<sub>2</sub>OH-HCl/0.25 M HCl au résidu , mettre le tout au bain marie à 60°C, durant 90 minutes et toutes les 30 minutes agiter manuellement et vigoureusement pendant 1 minute.

Centrifuger 1 heure à 12000 tours par minute puis laisser décanter.

Récupérer le premier surnageant, puis rajouter 30ml de réactif dans les culot, refaire les mêmes opérations, centrifuger de nouveau à 12000 tours refaire de même avec de l'eau pure et récupérer ce second et troisième surnageants et les stocker dans les tubes d'analyses les conservés à 4°C.

#### -La fraction liée aux oxydes bien cristallisés

Préparation du réactif : Le Chlorhydrate d'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  devant se trouver à une concentration de 1 M. La masse molaire étant de 69,49 g/mol, nous dissolvons 55,592 g dans 600 ml d'eau pure pour avoir un volume de réactif suffisant pour toute la série. Puis toujours sous agitation, un ajout de 200 ml de HCl se fait avec une solution de HCl à 0,25 %, permettant d'acidifier la solution.

Nous récupérons le résidu et nous ajoutons un mélange de (Chlorhydrate d'hydroxylamine 0.25 M dans une solution d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ (faisant 25% du volume du mélange réactionnel))), nous chauffons à 90°C au bain marie durant 3 heures ne pas oublier de reboucher de manière à ce que se soit étanche .

Passer à l'agitation manuelle toutes les 30 minutes durant ces 3 heures.

Centrifuger 1 heure à 12000 tours et laisser décanter et récupérer ce premier surnageant et le stocker dans les tubes à analyse de 250 ml.

Rincer le résidu avec 30 ml d'un mélange réactionnel, puis passer à l'agitation manuelle et de nouveau au bain marie à 90°C et 3 heures, centrifuger de nouveau à 12000 tours et nous récupérons ce second surnageant que nous ajoutons aux tubes d'analyses de 250 ml.

Nous faisons une troisième extraction, en reprenant le même procédé mais en ajoutant de l'eau pure.

(Au retour des échantillons en provenance de Montpellier, nous aurons des concentrations, il ne faut pas oublié de retirer les volumes d'eau de rinçage).

#### PHASE 5

##### LA FRACTION RESIDUELLE

Les ETM liés aux oxydes, à la matière organique, aux carbonates, et adsorbés non spécifiquement sur la phase solide, ont été extraient. Il reste les ETM liés aux minéraux primaires et secondaires silicatés (les argiles principalement), ce sont les ions métalliques qui sont fixés sur la capacité d'échange permanente (due aux substitutions dans le réseau cristallin).

Dissolution totale : nous utilisons un mélange d'acides concentrés.

-Acides concentrés : HF,  $\text{HClO}_4$  très agressifs vis-à-vis des silicates.

1/ Nous ajoutons 2 ml au résidu de  $\text{HNO}_3$  à 16 M et nous placons le tout à l'étuve (chaleur sèche) à 200°C et nous chauffons jusqu'à obtenir 0.5 ml de volume.

2/ Après avoir laissé refroidir l'échantillon nous faisons une addition de 2 ml de HCL à 12 M et nous chauffons durant 30 minutes à 90 °C dans un bain marie.

3/ De nouveau nous laissons refroidir et nous ajoutons 10 ml d'un mélange d'acides concentrés (5 ml de HF + 3 ml de  $\text{HClO}_4$  + 2 ml de  $\text{HNO}_3$ ). Nous chauffons pendant une heure au bain marie à 90°C.

4/ Nous transférons alors le contenu des tubes en téflon en rinçant à l'eau déminéralisée, pour un transfert complet. Nous évaporons à 70 °C, durant une nuit puis nous chauffons à 120°C pour avoir un échantillon complètement sec.

5/ Nous ajoutons 1 ml de HCL et 3 ml de  $\text{HNO}_3$  et agitons 10 minutes pour bien homogénéiser. Ajouter 3 ml d'eau et chauffer doucement, durant 10 minutes. Transférer le contenu dans un tube calibré et rincer à l'eau. Faire des tubes pour l'analyse de 20.0 ml.

#### REMARQUE :

Nous pourrions utiliser un complexant au cours des extractions comme le NTA ( 200mg/l ) ce qui, à ces concentrations ne semble pas dissoudre les oxydes ni la MO, et améliore le rendement de l'extraction, mais il faudrait s'assurer que ce complexant n'attaque pas d'autres phases solides (action du NTA, sur le sol, seul).

Il est aussi nécessaire de faire des extractions sélectives parallèles sur des aliquotes de sols n'ayant pas subi d'expérimentations.

Les extractants et les modes opératoires restent les mêmes mais chaque extractant est appliqué sur un nouvel aliquote de sol.

Nous retrouvons les trois fractions :

\_extractible à l'acide acétique

\_extractible à l'hydrochlorure d'hydroxylamine

\_extractible à l'eau oxygénée +acétate d'ammonium.

Cette étape d'extractions simple permet d'évaluer l'effet du séquençement sur le rendement de l'extraction.

Cette approche permet aussi de quantifier le degré de sélectivité des extractants, ou plutôt met en avant la non sélectivité de ces réactifs, et montrant qu'un seul réactif à lui seul peut dissoudre plusieurs phases. Les réactifs étant de force croissante, la dernière extraction doit englober les deux précédentes.

#### Les attentions expérimentales

Pour le prélèvement des réactifs il est nécessaire avant d'ajouter une dose au contact du culot, d'avoir pris quelques précautions :

-pour pipeter 30 ml de réactif : laver préalablement la pipette à l'eau distillée

-essuyer l'extérieur avec du papier à usage unique

-pipeter 3 fois du réactif (pas directement dans le récipient principal de la solution) en dépassant le trait de jauge supérieur pour un rinçage optimum.

Tous les instruments de l'expérimentation seront passés au HNO<sub>3</sub> 4M, les burettes les tubes d'échantillonnage, les tubes de stockage, le pilon etc ....

## Résumé

A la Réunion, la prise en charge des boues de STEP est problématique. La norme AFNOR U 44 041, proscrit leurs épandages sur le territoire car le fond géochimique des sols est trop élevé pour de nombreux ETM (Cu, Zn, Ni, Cr). Pour la première fois l'impact réel de ces boues sur des ANDOSOLS de l'île et sur les eaux de drainage, est quantifié. La démarche scientifique se déroule en deux phases : La première étant la reconstitution de trois colonnes de sol, avec apports de boues de STEP (stations d'épurations) sur deux d'entre elles (la troisième constituant le témoin), avec une pluviométrie contrôlée. Il s'agit de voir si ces applications, peuvent remobiliser les ETM liés aux phases solides du sol, relarguant ces polluants dans la solution de sol puis vers les eaux de drainage. Le suivi journalier des colonnes, se fait grâce à différents capteurs, tensiomètres, TDR, sondes pH et Eh, et des pluviomètres, permettant de recalculer les bilans hydriques à tous moments. Et le suivi de la dynamique des ETM se fait par des prélèvements réguliers sur des rhizons à différentes profondeurs. Les deux dynamiques seront mises en parallèle pour définir le risque à court terme. Les analyses sur les eaux de drainage, ont montré que les concentrations en Ni, Fe, C, Ca, K... étaient accentuées dans l'horizon de surface. Ces éléments sont lixiviés précocement mais ne sont pas tous sortis dans les eaux de drainage au bout de 5 mois d'expérimentation. Le Nickel et le zinc étant clairement les ETM les plus mobiles, sont déjà sortis. Dans un deuxième temps, des extractions séquentielles sur la boue et sur les horizons de sol ont été faites et donneront la répartition compartimentale initiale des ETM. Cette expérience s'inscrivant dans une démarche plus longue, des extractions seront faites ultérieurement, visualisant des changements éventuels de compartimentation et de nature de phases liées aux éléments traces métalliques. C'est le risque à long terme, comprenant l'accumulation d'ETM apportés par la boue, et un accroissement de leur disponibilité.

Mots clé : « ANDOSOL, réunion, ETM, extraction séquentielle, boues de step, spéciation ».

## Abstract

The department of reunion have dust process problems because the french norm AFNOR NF U 44 041 forbid to spread epurationstation muds because of soil's geochemical background is too high. For the first time, The real spreading of sewage sludge impact on the isle andosols and the impact on drain water quality, are quantified. After a contextuals studies maked, the reseach progress with two parts. Part one : We make soil column reconstitution and experimets with an addition of mud on two columns and the third is model. Rainwater is controlled. Drainage and prelevement water were sampled daily over a 4 month experiment and analysed for, Fer, Ni, Cu, Ca, Na, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, P, Cl, Si, Mg, C, Al, Mn, Cr, K. Materials are tdr, Eh, pH probes, pressure physic sensor and rain sensor. objective is to assess tme concentrations migrates deeper and the possibility leaving the soil into the groundwater. It 's short-term risk estimation. The analysis of metal fluxes in the soil show a signifiant increase in water heavy metal after sludge spreading. But, we have recorded any fertilisation elements loss in drain water, on this time scale .Nickel and zinc was the most mobile elements in the sludge and in the soil, and they already go out of column have. The second part: The sequential extraction procedure of tme of soils layers and sludge solids compartments. But results have not used. This experience will be continued with an extraction after 5 mouths, for changements of mobility and trace Metal distribution at the scales of soil constituents and accumulate metal elements, visualisation . It's the long-term risk estimation. Finally, Afnor norm isn't reunion context adapted. In this work, The result opens rises questions with respect to the choice of reference values for local geochemical background.

Keywords/Tme: sequential extraction, sludge of epurationstation, speciation, Andosol.