



HAL
open science

Géochimie des Eléments Métalliques, des Nitrates et du Carbone Organique Dissous dans les Eaux et les Sols Hydromorphes. Agriculture Intensive et Qualité des Eaux dans les Zones Humides en Bretagne.

Anne Jaffrézic

► **To cite this version:**

Anne Jaffrézic. Géochimie des Eléments Métalliques, des Nitrates et du Carbone Organique Dissous dans les Eaux et les Sols Hydromorphes. Agriculture Intensive et Qualité des Eaux dans les Zones Humides en Bretagne.. Géochimie. Agrocampus - Ecole nationale supérieure d'agronomie de rennes, 1997. Français. NNT: . tel-00653504

HAL Id: tel-00653504

<https://theses.hal.science/tel-00653504>

Submitted on 19 Dec 2011

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

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

A. JAFFREZIC

ISSN 1240-1498

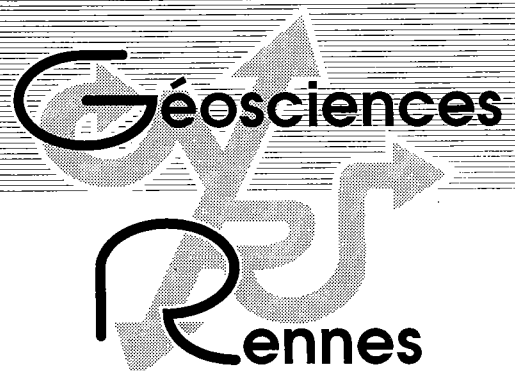
ISBN 2-905532-78-5

**géochimie
des éléments métalliques
des nitrates
et du carbone organique
dissous dans les eaux
et les sols hydromorphes**

AGRICULTURE INTENSIVE
ET QUALITE DES EAUX
DANS LES ZONES HUMIDES
EN BRETAGNE

MEMOIRES

1997



n° 79

 **INRA**

Rennes

GEOSCIENCES - RENNES

Anne JAFFREZIC

**Géochimie des Eléments Métalliques, des Nitrates
et du Carbone Organique dissous dans les Eaux
et les Sols Hydromorphes.**

**Agriculture Intensive et Qualité des Eaux
dans les Zones Humides en Bretagne**

**Thèse de Doctorat de l'ENSA de RENNES
soutenue le 8 Avril 1997**

**Géosciences - Rennes
UPR-CNRS n°4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
F - 35042 - RENNES Cédex
(France)**

1997

ISSN : 1240-1498

ISBN : 2-905532-78-5

1997

**GEOSCIENCES-RENNES
UPR-CNRS n°4661
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
F-35042-RENNES Cédex (France)**

Anne JAFFREZIC

**Géochimie des Eléments Métalliques, des Nitrates et du Carbone
Organique Dissous dans les Eaux et les Sols Hydromorphes.**

**Agriculture Intensive et Qualité des Eaux dans les Zones Humides
en Bretagne.**

Mémoires de Géosciences Rennes, n° 79, 296 p.

*Je t'aide à enjamber les haies
A ne pas suivre les sentiers
A ne rien céder de nos rêves
P. ELUARD*

A la mémoire de mon père.

AVANT-PROPOS

Ce travail a bénéficié des financements suivants :

- de la Région Bretagne (bourse de thèse 100% Région)
- du Ministère de l'Environnement : contrat SRETIE 93/303 « Mise au point d'une typologie des milieux réducteurs naturels en relation avec le potentiel dénitrifiants des sols »
- contrat DIREN « Etude de la dénitrification sur le bassin versant représentatif expérimental du Coet Dan (Naizin, Morbihan).
- de l'Institut National des Sciences de l'Univers : contrat Dynamique et Bilan de la Terre 1994-96 « relations Ruissellement-Erosion-Fractionnements géochimiques au sein du versant versant élémentaire ».

Je tiens avant tout à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail: P.CHASSIN, Directeur de Recherche à l'INRA de Bordeaux, A. LAPLANCHE, Professeur à l'ENSCR, G.OURISSON, Professeur à l'Université de Strasbourg, B. WEHRLI, Professeur à l'EAWAG et à l'ETH en Suisse, G.BOURRIE, Professeur à l'Université de Rennes, C.CHEVERRY, Professeur à l'ENSAR et F. TROLARD, Chargée de Recherche à l'INRA.

Je tiens à remercier G.BOURRIE, qui m'a fait confiance, et a accepté de me prendre en thèse bien que mes compétences en pédologie soient...restreintes. A l'époque, je ne connaissais que la chimie « maîtrisée » en bécher ; j'ai du lui paraître pleine d'optimisme. Je ne me doutais pas que travailler dans le milieu naturel serait si ... complexe. Les discussions, sur des sujets variés et divers, ont été riches d'enseignement. Je le remercie pour sa disponibilité et ses réflexions scientifiques. De même, je remercie F. TROLARD pour la collaboration scientifique et sa disponibilité.

P. DURAND, P.MEROT et P. CURMI m'ont « appris » le terrain, et ont largement participé à cette étude. Les sorties à Naizin sous le soleil, sous la pluie, en crue, pas en crue...ont toujours été l'occasion de discussions et d'échanges fructueux.

C. CHEVERRY a toujours manifesté un intérêt pour ce travail de recherche, je le remercie beaucoup pour son aide lors de la rédaction du manuscrit, notamment pour ses qualités reconnues de synthèse. Il a également fait partie du comité de pilotage, et ses remarques m'ont beaucoup aidé.

Les réunions de comité de pilotage ont été l'occasion de débattre des problèmes...et des solutions, et les discussions ont été très enrichissantes. Je tiens particulièrement à remercier P. CHASSIN de l'INRA de Bordeaux, I. LAMY de l'INRA de Versailles, M. L'HER de l'Université de Brest, et E. LICHTFOUSE d'avoir accepté de participer à ce comité de pilotage.

ARRAS, même sous le soleil de juin, n'en reste pas moins quelque peu déprimante...L'accueil de M. STERCKEMAN, de M. CIESIELSKI et de M. CARRIA à l'INRA d'ARRAS a été très sympathique et je les remercie vivement de leur collaboration à cette étude.

A.B. DELMAS, lors de discussions, trop rares à mon goût mais passionnantes, m'a beaucoup apporté, et a occupé une place importante dans ce travail de thèse. Les discussions avec G. PINAY sont toujours riches d'enseignement. La simplicité dans les rapports humains, liée à la compétence vous font aimer la recherche...

Je remercie C. GRIMALDI, P. DURAND et P. MEROT pour leur aide lors de la dernière étape de ce travail, à savoir la relecture du manuscrit. Leurs remarques m'ont été

précieuses. Je remercie plus particulièrement P. MEROT pour le temps passé à réfléchir sur le modèle de Eh et les discussions pour tenter de faire quelque chose de l'hydrologie et de la géochimie.

Je remercie particulièrement D. MOLLE du Laboratoire de Technologie Laitière de Rennes ainsi que Mme LEONIL. Daniel a toujours été disponible et enthousiaste pour les essais sur le spectromètre de masse, malgré les échecs répétés...J'ai pu, grâce à lui, suivre les évolutions technologiques et scientifiques de la spectrométrie de masse électrospray, sans pour autant y participer, pas de regret...

F. ROUAULT doit être soulagé de ne plus travailler sur le Fe(II)...Notre angoisse commençait sur le terrain, lorsque nous prélevions l'eau... et s'achevait quelques heures plus tard, au laboratoire, soit brusquement : m...on l'a perdu, ou alors dans l'euphorie générale, entre les bouchons qui sautent, les tubes qui se bouchent, mais ce n'est pas grave ; on a REUSSI à conserver le Fe(II) ! Lors des premiers essais, on s'arrêtait tous les vingt kilomètres pour voir s'il s'était réoxydé ou pas ; je suis désolée, François, de t'avoir imposé cela, mais heureusement que tu étais là ! Un grand merci...

Je remercie particulièrement A. REGEARD, pour sa patience et les innombrables essais infructueux en chromatographie ionique. Cela n'a jamais altéré sa bonne humeur et son enthousiasme...

Je n'oublie pas J. LE GUEVEL et les rendez vous du mercredi...pour les frais de missions ou les problèmes divers et variés, surtout variés d'ailleurs...merci.

M. ANDERS sait si bien régler les problèmes de sous, et tant d'autres choses...c'est dur de décoller du secrétariat !

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire, qui a un moment ou un autre, m'ont apporté leur aide, je ne peux tous les nommer, mais je n'oublierai pas cette ambiance, et cette entraide que j'ai rarement connu ailleurs.

De tous les stagiaires et thésards rencontrés pendant ces trois ans, je garderai l'image des fêtes, des fins de pots bien arrosés, de la bonne humeur ... Laurent et les pauses cafés, Jose et Jolanda, pour nos fous rires sur le terrain ou au labo dans l'obscurité, quand rien ne va plus... Sylvie et ses poubelles à vider ; surtout ne pas aller sur le terrain avec elle !!! Et les moments partagés de thésards en déprime, ou en séances de pétage de plomb...n'est ce pas Annie ?!

Elle n'était pas au laboratoire, mais elle en suivait toutes les histoires, toujours proche et tellement présente, toujours là dans les moments les plus durs...Dans les pires moments, comme dans les meilleurs, que c'est bon de se confier à sa Maman...Xavier, je n'oublierai pas le jour où tu es venu avec moi à Naizin, et où les tétards t'ont plus intéressé que mes tubes de plastiques dépassant du sol, tu as toujours été là, un grand merci également !

Pendant la dernière année de terrain, et de loin la plus dure, que c'est bon de passer ses dimanches à la campagne à Naizin, dans la voiture, en attendant la pluie, avec le vin rouge et les filets de maquereaux sauce moutarde, puis sous la pluie...La mauvaise humeur, la fatigue des journées de terrain qui n'en finissent pas et les rentrées nocturnes, on oublie tout quand on est attendu avec un soufflé aux carottes un peu aplati...Beaucoup de souvenirs culinaires, un peu sensuels quelque part...Olivier, tu as tout supporté...je te dois beaucoup.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
I.1 Les sols hydromorphes	8
I.1.1 Définition de l'hydromorphie	8
I.1.2 Définition de la notion de potentiel d'oxydo-réduction et de pe critique	9
I.1.3 Les marqueurs géochimiques des zones humides	12
I.2 La biogéochimie du fer dans les sols hydromorphes	13
I.2.1 Réduction et oxydation biologique des oxydes de fer (d'après SOULIER, 1995)	13
I.2.2 Le fer en solution	13
I.2.3 Les formes solides du fer (d'après TROLARD, 1996)	14
I.2.4 Une nouvelle approche de la réduction séquentielle	16
I.3 La matière organique des eaux naturelles	16
I.3.1 Les acides humiques	17
I.3.2 La matière organique dans les sols hydromorphes	18
I.4 Les micropolluants métalliques cuivre et zinc	19
I.4.1 Le cuivre	19
I.4.2 Le zinc	19
I.4.3 La pollution des sols	19
I.4.4 Les teneurs en micropolluants dans les déchets agricoles	20
I.4.5 Les facteurs influençant la mobilité des micropolluants dans le sol	20
I.5 Les apports par le lisier de porcs	23
I.6 Les méthodes de spéciation sur les eaux naturelles	25
I.6.1 Définition de la notion de spéciation	25
I.6.2 Les méthodes de spéciation	25
I.7 Synthèse et rappel des objectifs	26
Chapitre II : Matériel et méthodes	29
II.1 Matériel	30
II.1.1 Présentation du site d'étude	30
II.1.1.1 Contexte climatique	30
II.1.1.2 Le bassin versant de Naizin	32
II.1.1.3 La parcelle d'étude	32
II.1.1.4 Situation pédologique	36
II.1.2 Equipements du site	37
II.1.3 Les prélèvements	38
II.1.4 Le dispositif de prélèvement de la solution du sol	38
II.1.5 Emplacements des dispositifs	40
II.2 Méthodes	42
II.2.1 Traitement de l'échantillon	42
II.2.1.1 Le conditionnement de la solution du sol, les mesures <i>in situ</i> et la filtration	42
II.2.1.2 Protocole d'échantillonnage du lisier lors des épandages	44

II.2.2 Développement d'une méthode de dosage du fer II en solution	46
II.2.2.1 Optimisation du protocole de dosage par le DPKBH	47
II.2.2.2 Validation du nouveau protocole	50
II.2.2.3 Intercalibration avec la méthode BTP	51
II.2.2.4 Application aux solutions naturelles	52
II.2.2.5 Stabilité du complexe DPKBH-Fe(II)	53
II.2.2.6 Conclusion de l'étude	54
II.2.3 Méthodes d'analyse pour les autres éléments	54
II.2.3.1 Les mesures sur le terrain	54
II.2.3.2 Les mesures au laboratoire	55
II.2.4 L'ultrafiltration tangentielle	57
II.2.4.1 Principe de la technique	59
II.2.4.2 Le dispositif utilisé	59
II.2.4.3 Deux modes d'ultrafiltration tangentielle	59
II.2.4.4 Les limites de la technique	60
II.2.4.5 Protocole adopté : ultrafiltration tangentielle en cascade	61
II.2.4.6 Calcul des bilans en masse	61
II.2.4.7 Incertitude sur les résultats	64
II.2.4.8 Reproductibilité de la méthode	65
II.2.5 Les méthodes de spéciation des complexes organométalliques	65
II.2.5.1 La chromatographie liquide haute performance	66
II.2.5.2 La spectrométrie de masse électrospray	66
II.2.5.2.1 L'ionisation électrospray	68
II.2.5.2.2 La source électrospray	68
II.2.5.2.3 Les analyseurs quadripolaires	70
II.2.5.3 Etude de complexes non covalents par ESMS	72
II.2.6 Synthèse du chapitre II	72
Chapitre III : Etude hydrogéochimique de la zone humide entre 1993 et 1996	76
III.1 Données météorologiques	78
III.1.1 Les précipitations	78
III.1.2 La température des eaux du sols	80
III.2 Les épandages réalisés	80
III.3 Données physico-chimiques	81
III.3.1 Le potentiel d'oxydo-réduction	81
III.3.2 Le pH	85
III.3.3 La silice	87
III.3.4 Les chlorures	89
III.3.5 Les nitrates	92
III.4 Conclusion	95
III.5 Modélisation de l'évolution temporelle du potentiel d'oxydoréduction	99
III.5.1 Démarche	99
III.5.2 Le modèle	100
III.5.3 Conclusion	103
III.6 Synthèse du chapitre	104

Chapitre IV : Les micropolluants métalliques dans le sol et dans le lisier	108
IV.1 Les teneurs totales en Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Cu et Zn	108
IV.1.1 Les teneurs en fer	108
IV.1.2 Les teneurs en aluminium	110
IV.1.3 Les teneurs en zinc	110
IV.1.4 Les teneurs en cuivre	110
IV.1.5 Teneurs maximales autorisées dans les sols	111
IV.1.6 Conclusion	111
IV.2 Ségrégation des métaux dans les traits pédologiques	112
IV.3 Teneurs en micropolluants du lisier de porc	115
IV.3.1 L'épandage de novembre 1995	115
IV.3.2 L'épandage de mars 1996	116
IV.4 Extraction du sol à l'eau ultrapure	117
IV.5 Synthèse du chapitre	119
 Chapitre V : La dynamique temporelle des éléments 1995-1996	 123
V.1 Dynamique temporelle des éléments suite à un épandage en phase non saturée	124
V.1.1 Caractéristiques météorologiques pendant cette période	126
V.1.2 L'entrée de la friche (horizon Lg)	126
V.1.3 La friche à 15 cm (horizon Lg)	134
V.1.4 La friche à 50 cm (horizon Sg)	146
V.1.5 La friche à 80 cm (horizon CG)	152
V.1.6 Discussion	160
V.2 Dynamique des éléments en phase saturée anaérobie	166
V.2.1 Caractéristiques météorologiques	168
V.2.2 L'entrée de la friche (horizon Lg)	168
V.2.3 La friche à 15 cm (horizon Lg)	176
V.2.4 La friche à 50 cm (horizon Sg)	186
V.2.5 La friche à 80 cm (horizon CG)	196
V.2.6 Discussion	202
V.3 Le deuxième épandage	204
V.3.1 Le contexte météorologique	206
V.3.2 Les résultats	206
V.3.3 Discussion	210
V.4 Synthèse générale du chapitre V	211
V.4.1 Sur les conséquences des épandages	211
V.4.2 Géochimie des eaux du sol en conditions anaérobies	212
 Chapitre VI : Spéciation en solution	 214
VI.1 Compartimentation des composants de la solution selon les poids moléculaires par ultrafiltration tangentielle	216
VI.1.1 La distribution du carbone organique dissous	218
VI.1.2 La distribution du fer	226

VI.1.3 La distribution de l'aluminium	234
VI.1.4 La distribution du zinc	236
VI.1.5 La distribution du cuivre	240
VI.1.6 Discussion générale	242
VI.1.7 Compartimentation de solution naturelle avec ajouts de Zn synthétique	244
VI.1.8 Conclusion	244
VI.2 Rôle de la matière organique soluble dans la mobilisation du Fe(II) en solution	248
VI.2.1 Caractérisation des composés phénoliques standards	250
VI.2.2 Résultats sur les solutions naturelles	250
VI.2.3 Couplage de l'HPLC et de la spectrométrie de masse électrospray	252
VI.2.4 Conclusion	256
VI.3 Spéciation en solution : calcul des espèces en solution aqueuse	256
VI.3.1 Le modèle de spéciation EQUIL(T)	258
VI.3.2 La démarche utilisée	258
VI.3.3 Recherche d'un minéral qui contrôle l'activité du fer en solution	259
VI.3.4 Approche de la cinétique de précipitation	267
VI.3.5 Impact de la formation d'espèces hydroxylées des rouilles vertes sur les processus de dénitrification	269
VI.3.6 Spéciation des métaux en solution avec et sans ligand organique	274
VI.4 Synthèse du chapitre VI	276
 CONCLUSIONS GENERALES	 279
BIBLIOGRAPHIE	289
LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES	
ANNEXES	

Le sol est un réacteur biogéochimique où les cycles du carbone, de l'azote et la dynamique des métaux sont étroitement liés. Les sols hydromorphes sont le siège de processus très particuliers. En effet, lorsqu'ils sont saturés en eau, la microflore consomme l'oxygène dissous, puis réduit les nitrates et les oxydes de fer. Les micropolluants cuivre et zinc, associés à ces oxydes sont alors susceptibles d'être mobilisés.

Cette étude a été réalisée en Bretagne, dans une région d'agriculture intensive, dans une zone humide, à l'interface d'un versant intensément cultivé et d'un cours d'eau. Le suivi simultané de la dynamique du Fe(II), du carbone organique dissous, des nitrates, et des micropolluants métalliques Cu et Zn permet de mettre en évidence : le bruit de fond géochimique, l'impact des épandages, la dynamique saisonnière du sol en fonction des conditions de saturation et d'oxydation, particulièrement suivant que le milieu est en conditions aérobies ou anaérobies.

Des méthodes d'échantillonnage et d'analyse ont été développées afin de préserver au maximum les caractéristiques de la solution du sol.

Les résultats montrent qu'il existe une dynamique temporelle constituée de plusieurs cycles de réduction/réoxydation et que saturation en eau n'est pas synonyme de milieu réducteur. La réalisation de conditions réductrices dépend de la recharge en oxygène dissous par les pluies. On n'observe pas d'effet limitant de la température sur la réduction du milieu.

Les épandages apportent du carbone organique soluble de tous poids moléculaires et des métaux Cu, Zn. Un processus de chromatographie sépare le long du versant les différents composés.

En conditions anaérobies, la microflore reste active et semble même stimulée par l'apport de matière organique facilement biodégradable du lisier. La dénitrification s'observe lorsque la zone humide passe pour la première fois en conditions anoxiques à la fin de la période sèche. Mais lors des cycles d'oxydation/réduction ultérieurs, on observe la coexistence de Fe(II) et de nitrates en solution. Le Fe(II) est alors contrôlé par l'équilibre avec un hydroxyde mixte de Fe(II) et de Fe(III), qui est situé plus haut dans l'échelle de réduction que le couple nitrate/nitrite. Il peut donc exister un facteur d'ordre biogéochimique limitant la dénitrification. Les micropolluants métalliques cuivre et zinc sont mobilisés dans le paysage lors de la réduction des oxydes de fer et peuvent migrer vers le réseau hydrographique.

Mots clés : *sols hydromorphes, oxydoréduction, fer, qualité des eaux, fer, pollution, lisier, micropolluants métalliques.*

Abstract :

The soil is a biogeochemical reactor where carbon and nitrogen cycles and metal dynamic are hardly correlated. When hydromorphic soils become saturated with water, the dissolved oxygen is used by the microflora, then nitrates and iron oxides are reduced. The metallic micropollutants, copper and zinc, associated with these oxides, can be released.

This study has been realised in an intensive agricultural area in Brittany, on hydromorphic soils localised between intensively cultivated fields and stream. The simultaneous approach of the dynamic of Fe(II), dissolved organic carbon, nitrates and metallic micropollutants Cu and Zn puts in evidence : the geochemical background, the impact of manuring, the seasonal dynamic of soil in relation with saturation and oxydoreduction conditions.

The sampling and analysis methods have been developed in order to preserve the physico-chemical characteristics of the solution.

The results show that a temporal dynamic exists constituted of several reduction/oxidation cycles. Therefore saturation of soil by water is not always synonymous of reducing middle.

The spreadings of pig manure bring dissolved organic carbon from all molecular weights and metals such as Cu and Zn. These compounds are separated along the slope in a chromatographic process. In anaerobic conditions, the microflora is still active and even stimulated by the easily biodegradable organic carbon issued from the pig manure.

The denitrification process is observed when the wetland becomes anoxic for the first time. However, during further reduction/oxidation cycles, Fe(II) and nitrates coexist. The Fe(II) is then controlled by the equilibrium with a mixed Fe(II) and Fe(III) hydroxide. This hydroxide is situated higher than the nitrate/nitrite couple in the oxydoreduction scale. Therefore, it appears that a biogeochemical factor limiting the denitrification rate can exist. Cu and Zn are mobilised in the landscape when iron oxides are reduced, and then, can migrate to the stream.

Keywords : *hydromorphic soil, oxydoreduction, iron, pollution, spreading of pig manure, metallic micropollutant.*

Introduction générale

Introduction générale

I LE CONTEXTE DE L'ETUDE

La Bretagne est une région d'agriculture et d'élevage intensifs ; elle est la première région productrice de porcs en France et doit gérer de nombreux déchets organiques résultant de cette production intensive. Dans le cadre d'une fertilisation raisonnée, le recyclage du lisier de porcs comme engrais est a priori la solution qui s'impose car le lisier est riche en composés azotés, en magnésium, potassium et en matière organique. Cependant, deux problèmes majeurs se posent. Le lisier contient des quantités non négligeables de micropolluants cuivre et zinc qui s'accumulent essentiellement dans l'horizon de surface des parcelles. Et la majeure partie des lisiers est épandue en excès sur les terres agricoles sans tenir compte du pouvoir épurateur des sols.

D'un point de vue pédologique, la Bretagne se caractérise par une proportion importante de sols hydromorphes. Ils représentent environ 20% de la superficie totale. Des études ont montré que ces sols hydromorphes jouent un rôle important dans la dynamique de l'azote, du carbone et du fer. Ces sols, généralement localisés dans les fonds de vallées, constituent souvent l'interface entre le versant cultivé intensivement et le cours d'eau. Ils présentent des traits morphologiques caractéristiques témoignant d'une saturation en eau du milieu temporaire ou permanente. La durée de saturation combinée à d'autres paramètres tels que la limitation de la recharge en oxygène dissous et la présence de substrats métabolisables par la microflore, entraîne le développement de processus de réduction. Ainsi, classiquement, les nitrates, puis les oxydes de fer, sont séquentiellement réduits. On assiste à des processus de dénitrification, et à la mobilisation du fer sous forme Fe(II) en solution.

Lorsque les épandages sont suivis de fortes pluies, des transferts de micropolluants, de composés organiques ainsi que d'autres éléments peuvent s'effectuer du versant vers la zone humide et le cours d'eau. De plus, lorsque ces zones passent en conditions anoxiques, il s'opère une mobilisation du fer. Les métaux cuivre et zinc ayant la faculté de s'associer à ces hydroxydes de fer, soit par coprécipitation soit par adsorption, il existe un risque de mobilisation des micropolluants métalliques dans le paysage et donc de passage de ces éléments vers le réseau hydrographique.

Les apports de lisier sur le sol sont également vecteurs de matière organique riche en composés organiques facilement dégradables, lesquels peuvent éventuellement stimuler l'activité de la microflore et accentuer la mise en solution du fer et des micropolluants associés.

Des mesures de vitesse potentielle de dénitrification réalisées précédemment à l'INRA sur des échantillons de sols du bassin versant du Coët Dan (56) mettent en évidence des vitesses élevées par rapport à d'autres régions de France. Cette capacité des sols à dénitrifier est peut être due à une matière organique spécifique et modifiée par des épandages de lisiers répétés depuis très longtemps. Cependant, les teneurs en nitrates dans les ruisseaux sont très élevées, et dépassent très souvent la norme européenne de 50 mg/l. Il semble donc qu'il y ait un écart indiscutable entre la capacité des sols à dénitrifier et la dénitrification réelle. Cette différence peut s'expliquer par un temps de résidence de l'eau dans les zones humides trop court pour que les processus aient le temps de se produire. Dans ce sens, on envisage de plus en plus d'aménager les zones humides en vue d'augmenter ce temps de résidence. Elle peut également être due à des processus biogéochimiques.

II LES OBJECTIFS GENERAUX

C'est dans ce contexte, où les sols hydromorphes sont un enjeu important pour le contrôle de la pollution, qu'il nous est apparu essentiel de mieux caractériser ce réacteur biogéochimique qu'est le sol, où les cycles du carbone et de l'azote et la dynamique des métaux sont étroitement liés, notamment en fonction des variations de pH et de potentiel d'oxydoréduction et de la constitution minéralogique des sols eux-mêmes. Le système est complexe et doit être abordé dans sa globalité. En effet, les zones humides situées en bas de versant, peuvent être, suite à de fortes pluies, soumises à des arrivées d'eau riches en oxygène dissous. Dans le processus de respiration, la microflore utilise alors préférentiellement cet oxygène dissous aux nitrates et au Fe(III). Ces eaux ne sont pas seulement riches en oxygène dissous, elles sont souvent, en hiver, chargées en nitrates lixiviés à partir du versant cultivé. Ainsi, le système est en perpétuelle dynamique, et la réactivité et la spéciation des éléments en solution sont directement influencés par cette dynamique. Lorsque le versant est intensément cultivé et soumis à des épandages de lisiers, il y a apport de matière organique et de micropolluants cuivre et zinc, en plus d'azote et de cations. Nous tentons ici d'appréhender les

processus d'acquisition de la qualité des eaux dans les sols hydromorphes en intégrant d'une part les transferts éventuels de composés issus du lisier, la mise en place des conditions anoxiques, les conditions climatiques, et d'autre part la réactivité et la spéciation en solution. Ainsi la taille des composés organiques, du fer et des micropolluants métalliques est caractérisée par un procédé d'ultrafiltration tangentielle, et nous utilisons un modèle de spéciation en phase aqueuse.

III PLAN ET CONTENU DU MEMOIRE

La synthèse bibliographique du chapitre I, présente l'état des connaissances sur les zones hydromorphes, la biogéochimie du fer, les micropolluants métalliques, ainsi que sur les apports et le devenir des composés du lisier et la spéciation en solution.

Acquérir des données sur la qualité des eaux de sols hydromorphes n'est pas chose aisée, notamment lorsque le bassin versant étudié, à savoir celui du Coët Dan à Naizin dans le Morbihan, est situé à plus d'une heure de route de Rennes. En effet, il est nécessaire de conserver les caractéristiques physico-chimiques de la solution du sol entre le terrain et le laboratoire, c'est à dire de la préserver de tout contact avec l'oxygène de l'air. Cette étude nous a donc conduit à développer un protocole d'échantillonnage de la solution du sol, de filtration, et de conservation de l'échantillon à l'abri de l'oxygène de l'air pendant les procédures d'analyse. Cette mise en oeuvre a nécessité parfois plus d'astuces que de matériel scientifique spécifique, et a surtout sérieusement entamé le capital temps dont nous disposions pour cette étude. Néanmoins, ce temps investi était essentiel pour maîtriser, dans la mesure où on peut maîtriser un système naturel, les conditions réductrices et acquérir des données les moins perturbées possibles. Une méthode de dosage colorimétrique du Fe(II) est adaptée aux mesures dans les solutions du sol, et au dosage sur le terrain. L'ultrafiltration tangentielle sur les solutions naturelles est réalisée en conditions préservées, à savoir sous atmosphère d'azote. Cette méthode permet de séparer les composés présents en solution selon des seuils de poids moléculaires. Le chapitre II présente donc le site d'étude ainsi que les méthodes développées pour étudier la qualité des eaux.

Le chapitre III présente le suivi, sur trois années, de la dynamique des anions et des paramètres physico-chimiques (le pH, le Eh). Les épandages réalisés sur le versant, vecteurs

de chlorures et nitrates, permettent d'effectuer un traçage. Nous discutons ainsi de la connexion des horizons et de l'influence des conditions climatiques sur les processus de réduction.

Dans le chapitre IV, nous caractérisons les teneurs en métaux cuivre, zinc, fer et aluminium. Ceci est réalisé dans le sol, dans les différents horizons du transect, et dans les lisiers épandus pendant les deux derniers épandages.

La caractérisation fine de la dynamique temporelle du carbone organique dissous, des nitrates, du fer, des micropolluants ainsi que des anions, cations et de la silice, effectuée durant l'année 1995-1996 dans quatre horizons différents de la zone humide, est présentée dans le chapitre V. Deux épandages de lisier ont été réalisés, l'un en novembre alors que la zone était en phase de saturation, l'autre en mars alors que la zone était saturée. Nous étudions donc l'impact du premier épandage conjointement à la saturation et la mise en anaérobiose du système, puis la dynamique temporelle des éléments pendant la phase de saturation anaérobie, et enfin le dernier épandage.

Dans le chapitre VI, les hypothèses de transfert de composés du lisier sont confrontées avec les résultats obtenus par ultrafiltration tangentielle. La dynamique du COD est reprise plus finement en caractérisant l'évolution de la taille des composés organiques. La distribution des métaux dans chaque fraction de poids moléculaires est également mise en évidence. Nous avons cherché à voir s'il existait des composés phénoliques dans les eaux de l'horizon organique, car ces composés peuvent également réduire le fer, et donc accentuer la mobilisation des micropolluants métalliques associés aux oxydes de fer. Les données des différentes eaux collectées sont introduites dans un modèle de spéciation en phase aqueuse, afin de mettre en évidence le contrôle de l'activité du fer en solution par un minéral. Ceci permet ensuite de discuter des conditions biogéochimiques favorables ou défavorables à la dénitrification dans les zones humides à partir du cas de la Bretagne.

Cette étude a ainsi pour objectif général de mettre en évidence les mécanismes d'acquisition de la qualité des eaux dans les sols hydromorphes sous trois aspects : le « bruit de fond géochimique », la dynamique temporelle en fonction des conditions climatiques et l'impact direct des épandages.

Chapitre I : synthèse bibliographique



Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les sols hydromorphes sont le siège de processus d'oxydoréduction qui se traduisent par une dénitrification, une mobilisation du fer en solution. Les micropolluants métalliques associés à ces formes du fer peuvent également devenir mobiles et migrer dans le paysage. Ce chapitre fait le bilan des connaissances sur les sols hydromorphes, la biogéochimie du fer, et les marqueurs géochimiques des sols hydromorphes. Dans notre contexte, où les sols hydromorphes sont généralement l'interface entre le versant intensément cultivé et le cours d'eau, il est également nécessaire de faire une synthèse des apports réalisés lors des épandages d'effluents d'élevage.

I.1. Les sols hydromorphes

I.1.1 Définition de l'hydromorphie

Les sols hydromorphes se caractérisent par la présence de caractères morphologiques attribuables à un excès d'eau (DUCHAUFOR, 1983). Les origines de cet excès d'eau sont diverses : elles peuvent être dues aux précipitations dans des sols à drainage limité, à des apports externes superficiels (ruissellement, inondation) ou profonds (remontée de la nappe), ou à des modifications anthropiques (VIZIER, 1992). La saturation peut être permanente ou temporaire, et se traduit par une saturation complète de l'espace poral sur toute l'épaisseur du sol ou seulement sur quelques horizons. La diffusion de l'oxygène est 10000 fois plus lente en milieu saturé que dans un sol bien drainé (GREENWOOD, 1961; GAMBRELL et PATRICK, 1978). Cette diffusion faible conduit rapidement, de quelques heures à quelques jours, à des conditions anaérobies. La population des micro-organismes évolue alors d'une population aérobie à une population anaérobie facultative ou stricte. Ces micro-organismes utilisent des accepteurs finaux d'électrons tels que les nitrates, le manganèse et le fer dans le processus de respiration anaérobie.

Pour qu'il y ait hydromorphie, plusieurs conditions doivent être réunies dans le sol :

- présence d'un excès d'eau;
- restriction de la ressource en oxygène;
- présence de substrats métabolisables;

- des conditions de température qui permettent l'activité des micro-organismes;
- la présence d'éléments susceptibles de changer d'état d'oxydoréduction.

Le tableau I.1 résume les relations entre processus et propriétés physico-chimiques et pédologiques (TROLARD et al., 1995).

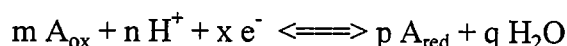
Tableau I.1 : relations entre processus et propriétés physico-chimiques et pédologiques

Processus	Propriétés physico-chimiques et pédologiques
saturation en eau	occupation de l'espace poral
engorgement	temps de résidence de l'eau élevé
anaérobiose	par suite de restriction d'oxygène, utilisation par la microflore d'autres accepteurs d'électrons
oxydoréduction	transfert d'électrons entre donneurs et accepteurs
hydromorphie	présence de caractères morphologiques attribuables à un excès d'eau

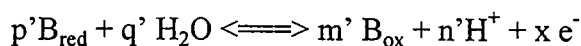
I.1.2 Définition de la notion de potentiel d'oxydo-réduction et de pe critique

Le potentiel d'oxydoréduction peut être mesuré sur la solution du sol, et est une mesure quantitative de la tendance du sol à oxyder ou réduire des substances (FAULKNER et RICHARDSON, 1989). Le potentiel d'oxydoréduction mesure l'activité électronique en solution. Cependant les électrons libres ne sont pas des espèces chimiques actives en solution. Ainsi, chaque réaction de réduction est couplée à une réaction d'oxydation.

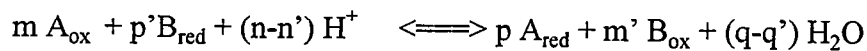
La réaction de réduction s'effectue à partir d'un composé A oxydant (ox) qui accepte les électrons :



La réaction d'oxydation s'effectue à partir d'un composé B réducteur (red) qui cède les électrons:



La réaction d'oxydoréduction résulte de la somme de ces deux demi-réactions :

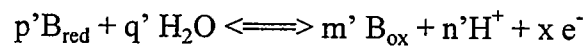


$m, n, p, q, m', n', p',$ et q' sont les coefficients stoechiométriques, e^- désigne l'électron et H^+ le proton.

La notion de potentiel critique

Parallèlement à la notion de pH ($pH = -\log(H^+)$), la notion de pe est développée, $pe = -\log(e^-)$ (STUMM et MORGAN, 1970). Les espèces oxydées sont favorisées en présence de valeurs positives élevées de pe , alors que des valeurs élevées, mais négatives, de pe sont synonymes de présence de composés réduits.

Soit la réaction à l'équilibre :



On peut écrire $K_R = \frac{[B_{\text{ox}}]^{m'} \cdot [H^+]^{n'} \cdot [e^-]^x}{[B_{\text{red}}]^{p'} \cdot [H_2O]^{q'}}$

d'où : $pe = 1/x (-\log K_R + \log([B_{\text{ox}}]^{m'} / [B_{\text{red}}]^{p'}) - n' pH)$

car $pe = -\log(e^-)$.

Le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) est exprimé selon la relation :

$$pe = \frac{F}{\ln(10)RT} Eh$$

où F est le faraday ($F=96485,309 \text{ C.mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($R=8,31451 \text{ J}^1.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), $\ln(10)=2,30258$ et Eh est en volts.

Les couples d'oxydoréduction sont définis par leurs potentiels d'oxydoréduction standard Eh^0 à 298K sous 1 bar. Cependant les réactions d'oxydoréduction font intervenir des protons, et les coefficients stoechiométriques diffèrent d'une équation à l'autre. Il est donc difficile de comparer différentes réactions de réduction si le pH varie. Par convention, si on

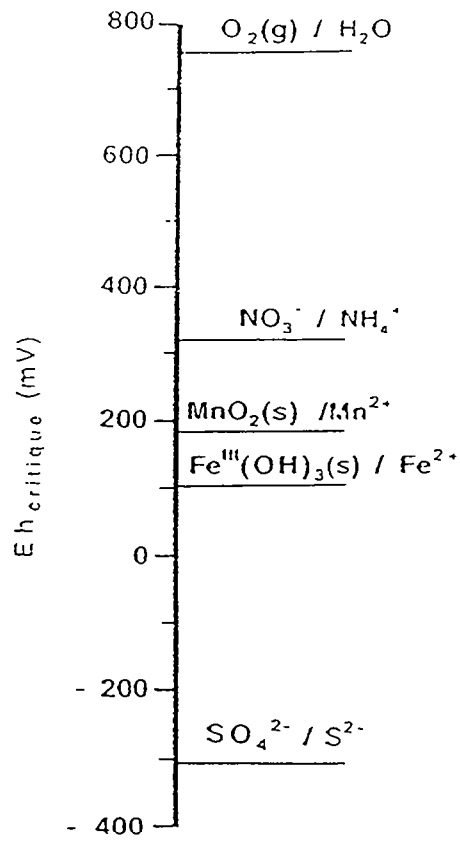


Figure I.1 : échelle des Eh critiques

fixe le pH à 7, et que l'on fixe le rapport des activités des espèces oxydées et réduites à un seuil de 10^6 (SPOSITO, 1981), il est alors possible de comparer les réactions entre elles. Le p_e devient alors le $p_{e_{critique}}$. Pour les solutions, le rapport entre les activités des espèces oxydées et réduites est de 10^6 , mais pour les couples où une des espèces est sous forme solide, cette convention n'est plus valable. L'activité de la phase solide est alors prise égale à 1 (activité d'une phase pure) et l'activité de l'espèce aqueuse dans le calcul du $p_{e_{critique}}$ est prise par convention égale à 10^{-7} (SPOSITO, 1981).

1.1.3 Les marqueurs géochimiques des zones hydromorphes

Lorsque l'anoxie se prolonge dans un sol, les micro-organismes doivent utiliser des accepteurs d'électrons autres que l'oxygène dans le processus de respiration. Classiquement, ils utilisent séquentiellement les nitrates, les oxydes de manganèse, les oxydes de fer, le sulfate et le $CO_2(g)$.

Les couples d'oxydoréduction des accepteurs stables les plus courants dans la solution du sol sont rassemblés dans le tableau (I.2)

Tableau I.2 : couples d'oxydoréduction des accepteurs stables d'électrons (SPOSITO, 1981)

Réactions	log K	$p_{e_{critique}}$
$1/8 NO_3^- + 5/4 H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/8 NH_4^+ + 3/8 H_2O$	14.91	5,4
$1/2 MnO_2 + 2 H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 Mn^{2+} + H_2O$	20.69	3,2
$Fe(OH)_3 + 3 H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3 H_2O$	15.87	1,8
$1/8 SO_4^{2-} + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/8 S^{2-} + 1/2 H_2O$	2.52	-5,2

D'après les valeurs de logK, on peut calculer les $p_{e_{critique}}$ et les Eh critiques. Ces Eh sont reportés sur la figure (I.1). Selon les valeurs de p_e les sols sont des :

- 1) sols oxydés pour $+7,0 < p_e < +13,5$
- 2) sols modérément réduits $+2,0 < p_e < +7,0$
- 3) sols réduits pour $-2,0 < p_e < +2,0$
- 4) sols très réduits pour $-6,8 < p_e < -2,0$

I.2 La biogéochimie du fer dans les sols hydromorphes

Les sols hydromorphes de Bretagne contiennent de 1 à 5% de fer (Fe_2O_3). La phase solide est constituée de nombreuses formes d'oxydes, et le passage en solution est principalement dû à l'activité des micro-organismes en conditions réductrices. Il en résulte des phénomènes de mobilisation et d'immobilisation du fer qui se traduisent par l'apparition dans les horizons de taches de ségrégations du fer et/ou d'un blanchiment.

I.2.1 Réduction et oxydation biologique des oxydes de fer (d'après SOULIER (1995))

La réduction microbienne des oxydes de fer est le processus le plus important dans la mobilisation du fer en solution. Les micro-organismes anaérobies (*Pseudomonas*, *Clostridium*, *Bacillus*), des bactéries ferri-réductrices, utilisent le fer ferrique comme accepteur final d'électrons produits lors de l'oxydation de la matière organique. MUNCH and OTTOW (1983) montrent que le transfert d'électrons semble se faire par un mécanisme enzymatique, facilité si le micro-organisme est en contact avec la surface de l'oxyde.

L'oxydation biologique du fer s'effectue en conditions aérobies. Les micro-organismes utilisent la réaction d'oxydation du fer comme source d'énergie. Ces phénomènes s'observent dans des milieux pauvres en matière organique soluble, mais contenant de l'oxygène dissous et du fer sous forme Fe(II). Ces ferro-bactéries, ou sidérobactéries, induisent la précipitation du fer. Le rendement énergétique est faible, cela conduit donc à la formation de quantités importantes d'hydroxydes de fer (DOMMERGUES et MANGENOT, 1970).

I.2.2 Le fer en solution

Le fer en solution peut être sous deux états d'oxydation : Fe(II), Fe(III). Selon le pH et le potentiel d'oxydoréduction de la solution, l'une des formes prédomine. Ces deux espèces chimiques ne possèdent pas le même comportement en solution.

Le Fe(II)

Le Fe(II) est soluble en solution. Il peut être présent sous forme libre Fe^{2+} , sous forme de paires d'ions avec les anions chlorures, sulfates par exemple (FeCl^+ , FeCl_2 , FeSO_4) ou sous

forme de complexes organométalliques. Les constantes de stabilité des complexes formés avec les acides fulviques (SCHNITZER, 1966) sont de $10^{5,06}$ et de $10^{5,77}$ à des pH respectifs de 3,5 et 5.

LeFe(III)

Le Fe^{3+} libre en solution est rare. Cette espèce a tendance à former des formes hydroxylées, précurseurs d'oxydes de fer. La complexation du fer ferrique par la matière organique augmente considérablement la solubilité. De nombreux ligands naturels tels que oxalate, citrate ou plus complexes tels que les acides fulviques et humiques sont capables de complexer le fer ferrique. SCHNITZER (1979) propose un modèle de complexation par les acides fulviques ainsi qu'une constante de stabilité de $10^{6,1}$ à un pH de 1,7. Il indique que les acides humiques ont de plus fortes constantes de stabilité que les acides fulviques.

1.2.3 Les formes solides du fer (d'après TROLARD, 1996)

Les oxydes de fer les plus communs dans les sols hydromorphes sont la goethite (SCHULZE, 1988), la lépidocrocite (SCHWERTMANN, 1973; TAYLOR et al., 1983; SCHWERTMANN et FECHTER, 1994) et la ferrihydrite. En plus des différentes formes « classiques » des oxydes de fer, il faut intégrer les espèces présentes en milieu un peu réduit, les rouilles vertes ou Green Rusts. Les rouilles vertes sont composées de feuillets de Fe(II) et de Fe(III) avec, en interfoliaire, des anions hydroxylés, ou des chlorures, des sulfates, des carbonates. On parle alors respectivement de rouilles vertes hydroxylées, chlorurées, sulfatées ou carbonatées. Ces composés mixtes de Fe(II) et Fe(III), sont mis en évidence dans des expériences de synthèse (BRATSCH, 1989; HANSEN et al., 1994, DRISSI et al., 1994) ou par des études du système fer dans des milieux oxydoréducteurs (PONNAMPERUMA, 1972; LINDSAY, 1979; MAITRE, 1991b; SOULIER, 1995; TROLARD et al., 1996). Seules les rouilles vertes hydroxylées n'ont pas été synthétisées, pour les autres formes, on dispose des constantes de formation. Mais récemment, trois formes hydroxylées ont été mises en évidence dans le milieu naturel $Fe_2(OH)_5$, (TROLARD et al., 1996), $Fe_2(OH)_7$ (ABDELMOULA et al., 1997), et $Fe_3(OH)_8$ (TROLARD, communication personnelle) et sont appelées la « fougérite ».

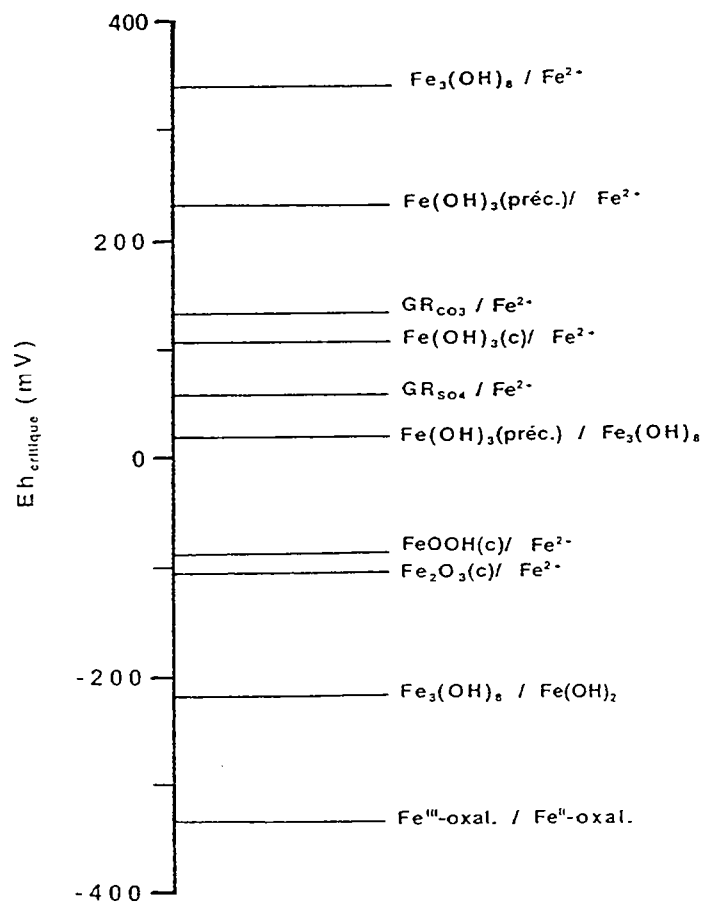
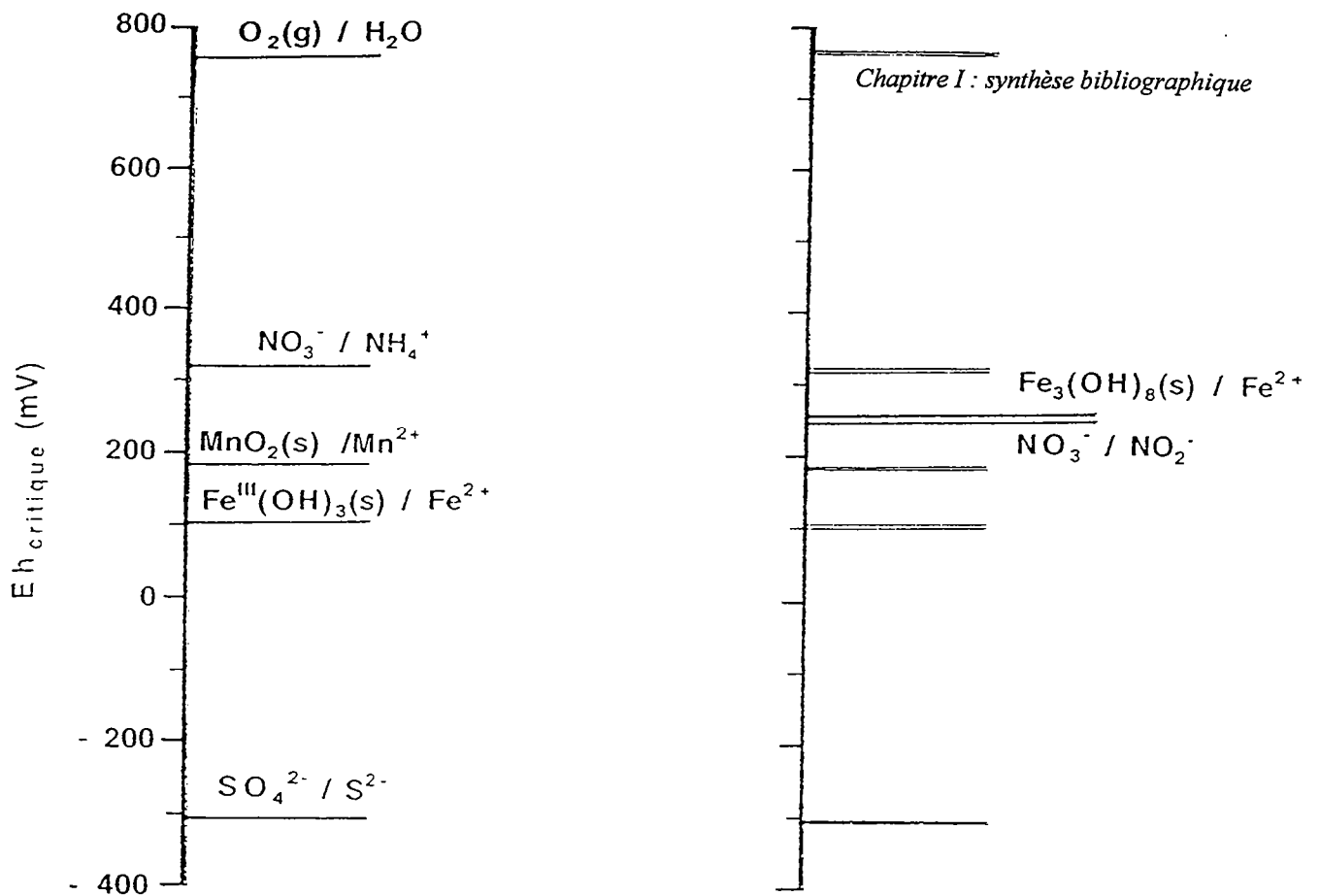


Figure I.2 : échelle de potentiel critiques en intégrant les rouilles vertes

1.2.4 Une nouvelle approche de la réduction séquentielle

Ces rouilles vertes hydroxylées possèdent des couples rédox situés plus haut sur l'échelle de réduction que l'hydroxyde ferrique. (Figure I.2). Le couple est situé un peu au-dessus du couple nitrates/nitrites.

Il en résulte que la présence de Fe^{2+} dans le système est thermodynamiquement possible dans l'ensemble du domaine de stabilité de l'eau (SULTZBERGER et STUMM, 1992, TROLARD, 1996). Ce nouvel ordre des couples d'oxydoréduction implique qu'il est alors possible que les processus de dénitrification ne s'opèrent plus. Du fait de l'abondance relative du fer dans le système, le potentiel d'oxydo-réduction peut être tamponné par le couple « Fougérite »/ Fe^{2+} .

HANSEN et al. (1996) montrent qu'il peut exister une réduction des nitrates par la rouille verte sulfatée. Ce minéral possède en effet un couple d'oxydoréduction situé plus bas sur l'échelle de réduction que le couple nitrate/nitrite, la réaction est donc thermodynamiquement favorable. Selon leurs valeurs de $E_{h_{critiques}}$, les rouilles vertes adoptent un comportement différent vis à vis des nitrates.

1.3 La matière organique des eaux naturelles

Selon THURMAN (1985), 90% du COT(carbone organique total) sont constitués par le carbone organique dissous, le reste formant le carbone organique particulaire. La teneur en COT dans les eaux de surface destinées à la production d'eau potable varie en moyenne de 2 à 12 mg/l (FIELDING et PACKMAN, 1977, CRATHORNE et al., 1984). Elle peut être bien inférieure à 2 mg/l dans les eaux souterraines ou atteindre plus de 30 mg/l dans les eaux de marécages (ASTRUC, 1991). Les analyses spécifiques ne permettent pas d'appréhender plus de 20% du COD des eaux naturelles (DONALDSON, 1977, WATTS et al., 1982). Parmi les composés organiques classés par des méthodes d'extraction et de séparation, les substances humiques constituent la fraction la plus importante, puisqu'elles représentent plus de 50% du carbone organique dissous (COLLINS et al., 1986, AMY et al., 1990)

1.3.1 Les acides humiques

La matière organique des eaux et du sol est composée d'un vaste ensemble de molécules organiques. La classification en trois sous ensemble « grossiers » appelés acides humiques, acides fulviques et humines est une tentative pour fractionner la matière organique selon des critères de solubilité dans des solutions acides et basiques. Les acides humiques sont des composés moléculaires de hauts poids moléculaires, principalement hydrophiles, complexants et polyélectrolytes, qui précipitent par acidification à $\text{pH} = 2$. Les acides fulviques sont des composés de poids moléculaires plus faibles, qui ne précipitent pas lorsqu'ils sont acidifiés.

Les structures des acides humiques sont très mal définies. Les techniques analytiques, telles que la RMN du ^{13}C ou la spectroscopie infrarouge, ont cependant permis de mettre en évidence la présence de cycles aromatiques, et de divers groupements fonctionnels. Les plus importants sont les groupements carboxyles, puis hydroxyles (alcooliques et phénoliques), carbonyles (cétones et aldéhydes), méthoxyles, amines et sulfhydriles (STEVENSON, 1982). De récents progrès dans les techniques d'analyse permettent peu à peu de caractériser certains composés présents dans ces polymères naturels. Ainsi, SCHULTEN and SCHNITZER (1993) met en évidence par spectrométrie de masse couplée à la pyrolyse la présence de chaînes aliphatiques, d'alcool gras. SILLY (1982) étudie l'apport des techniques spectroscopiques et analytiques pour caractériser les substances humiques, et conclut que : « l'idéal serait de disposer d'un moyen permettant d'obtenir un spectre de l'échantillon d'origine, comportant un minimum de fragmentation et suffisamment durable pour que l'on puisse déterminer les masses exactes, d'où les compositions élémentaires des principaux ions, ou mieux, des spectres de fragmentation de ces ions par la technique dite MS-MS. »

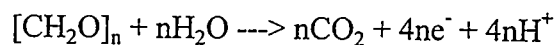
De nombreuses publications traitent des phénomènes de complexation des acides humiques avec divers micropolluants métalliques tels que le cuivre ou le zinc (LAMY et al., 1987, ALTMAN et BUFFLE, 1988, STEVENSON et al., 1993, HIRAIDE et al., 1994, CAO et al., 1995).

Le sol peut également contenir des carbohydrates, de 5 à 20% (SCHNITZER, 1978), des acides aminés, des acides de petits poids moléculaires. Selon leur volatilité, leur polarité et leur solubilité, ces composés sont essentiellement caractérisés par des techniques de chromatographie liquide ou gazeuse couplée ou non à des spectromètres de masse (SUBRA et al., 1989).

Je conclurai cette courte synthèse bibliographique par cette note de HAYES et al.(1989): « tenter d'interpréter rigoureusement les données de titrations et de spectroscopie de substances humiques équivaut à essayer d'identifier un millier de personnes dans un stade en leur demandant à toutes de crier leurs noms à l'unisson ».

1.3.2 La matière organique dans les sols hydromorphes

La dégradation de la matière organique s'opère beaucoup plus lentement dans les sols engorgés d'eau que dans les sols sains (REDDY et al. 1986; REDDY et GRAETZ, 1988). L'activité des microorganismes est réduite. Dans les tourbières, les sols sont très riches en matière organique peu évoluée qui s'accumule au fur et à mesure du temps. La figure (I.3) illustre ce ralentissement de la décomposition de la matière organique en l'absence d'oxygène. L'oxydation de la matière organique est décrite par l'équation suivante :



La chimie des composés organiques des sols sains ou des tourbières a été étudiée, mais on sait encore peu de choses sur l'évolution de la matière organique dans les sols hydromorphes.

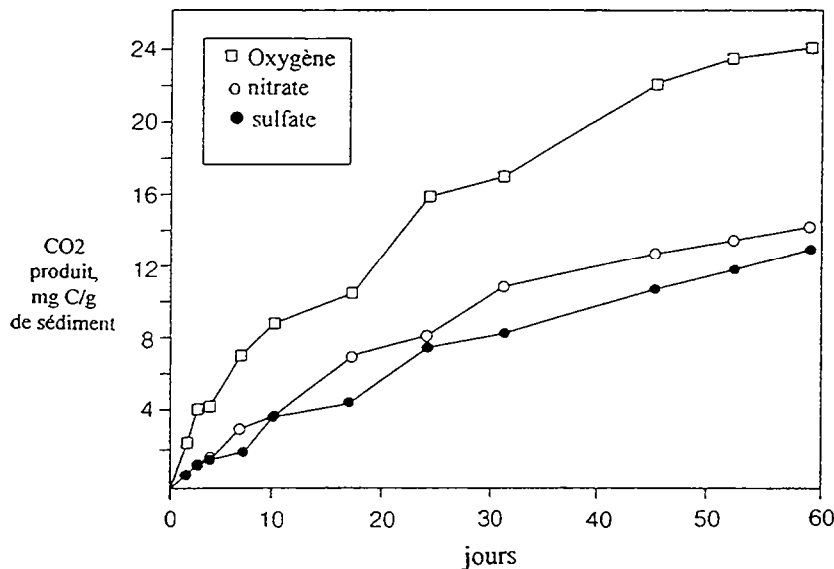


Figure I.3 : décomposition du carbone organique d'un sédiment avec l'oxygène, les nitrates et les sulfates comme accepteurs finaux d'électrons. Adapté de (REDDY et GRAEYZT, 1988).

I.4 Les micropolluants métalliques cuivre et zinc

I.4.1 Le cuivre

Le cuivre peut être présent sous deux états d'oxydation, Cu(I) et Cu(II) le couple rédox étant dans une gamme de 0,3 à 0,8V. Ces deux cations possèdent des affinités similaires pour les ligands organiques, et forment des complexes organométalliques stables.

I.4.2 Le zinc

Le zinc n'existe que dans un seul état d'oxydoréduction, Zn(II). De rayon ionique faible, il porte par conséquent une forte densité de charge, et peut être décrit comme un acide fort de Lewis. Ce cation forme cependant des complexes avec les ligands contenant des bases faibles de Lewis telles que l'azote ou le soufre ainsi que des bases fortes de Lewis comme l'oxygène.

I.4.3 La pollution des sols

Il existe différentes contributions à la contamination des sols. JUSTE (1990) font le bilan de ces différentes contributions (tableau I.3).

Tableau I.3 : Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en micropolluants métalliques.

	cuivre	zinc
Total (10 ³ t)	216	760
Déchets agricoles	55 %	61 %
Déchets urbains	28 %	20 %
Engrais	1 %	1 %
Retombées atmosphériques	16 %	18 %

La contribution des déchets agricoles représente plus de la moitié des sources d'enrichissement. Dans les zones rurales où se pratique une agriculture intensive, ce facteur est très important.

COPPENET et al.(1993) met en évidence un fort enrichissement des sols du Finistère en cuivre et zinc-EDTA, ainsi qu'un enrichissement important en potassium. En raison de la phytotoxicité du cuivre et du zinc (MACNAIR, 1977 ; COTTENIE, 1981), des problèmes risquent d'apparaître dans les exploitations les plus intensives à l'échéance d'un siècle.

1.4.4 Les teneurs en micropolluants dans les déchets agricoles

Les porcs reçoivent une complémentation en cuivre, zinc, manganèse, sélénium, iode, fer et parfois en cobalt et molybdène. Le cuivre est utilisé comme facteur de croissance et le zinc pour lutter contre une maladie de la peau, la parakératose. BRAUDE (1975) montre qu'une complémentation en cuivre de 250 ppm a un effet sur la croissance des porcs. Cependant la quantité à apporter en complémentation est largement discutée, car le cuivre n'est que très peu retenu par l'animal et se retrouve essentiellement dans le lisier. AUMAITRE (1981) suggère de diminuer la complémentation à 100 ppm. Le tableau (I.4) indique la gamme de concentration en cuivre et zinc analysés dans le lisier de porcs en fin de croissance.

Tableau I.4 : analyse de 26 lisiers de porcs en fin de croissance (HEDUIT et al, 1977)

éléments traces	moyenne (ppm)	gamme (ppm)
Zn	1120	720-1750
Cu	838	348-1365
Fe	2620	1520-4243

1.4.5 Les facteurs influençant la mobilité des micropolluants dans le sol

Les micropolluants métalliques se répartissent entre la phase solide et la phase liquide du sol. Néanmoins, la majeure partie de ces éléments est concentrée dans la phase solide, les concentrations dans la solution du sol ne représentant qu'une infime partie de la totalité du polluant, de 10^{-8} M à 10^{-4} M. Le schéma, page suivante, (figure I.4) définit les différents compartiments du sol et la distribution des micro-éléments entre ces compartiments.

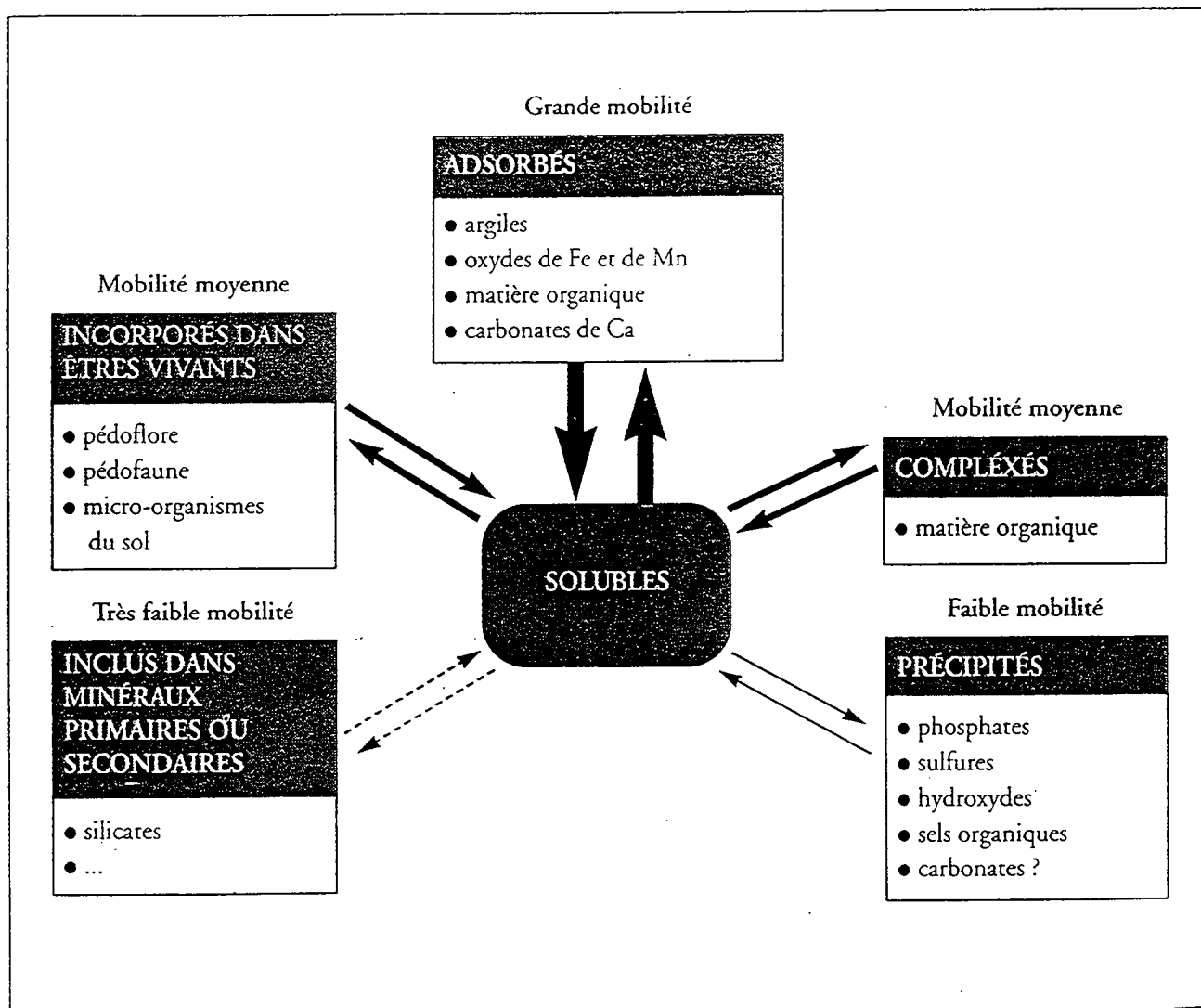


Figure I.4 : localisation des micropolluants métalliques dans le sol (JUSTE et al., 1995)

Les caractéristiques physico-chimiques des sols peuvent évoluer selon les apports (amendements calcaires) qui influencent le pH, selon la saturation des sols et le développement d'un milieu anoxique (baisse du potentiel d'oxydoréduction), l'apport de matière organique complexante. Le tableau (I.5) synthétise les effets du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) sur la mobilité des micropolluants métalliques. (FÖRSTNER, 1985)

Tableau I. 5 : Effets du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur la mobilité des micro-polluants métalliques.

Mobilité relative	pH neutre- alcalin	pH acide	Eh oxydant	Eh réducteur
très haute	Se, Mo	B	B	
haute	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn	Mo, Se	
moyenne	Mn	Cu, Al, Pb, Cr	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd	Mn
basse	Pb, Fe, Zn, Cd, Tl	Fe, Tl	Pb, Tl	Fe, Zn, Co, Ni, Tl
très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Mo, Se, As	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb

Il apparaît que les oxydes de fer constituent la phase privilégiée de rétention des micropolluants métalliques. Les sols des zones hydromorphes en Bretagne contiennent de 1 à 5% d'oxydes de fer. Or durant la phase de saturation anoxique de ces zones, les oxydes de fer sont susceptibles d'être dissous et donc de libérer les micropolluants métalliques dans le paysage. Ces zones sont des zones tampons entre le versant et le cours d'eau, et le transport des micropolluants vers le réseau hydrographique est donc envisageable. Mc DONALD et WOOD (1993) montrent que la migration du cuivre vers les eaux de rivières entraîne l'apparition de phénomènes d'intoxication chez les Salmonidés. ZHULIDOV et al.(1994) évalue la pollution des eaux de zones humides par les micropolluants métalliques en utilisant des caractéristiques biologiques ou des indicateurs des changements d'état de l'écosystème.

I.5 Les apports par le lisier de porcs

Le lisier représente une source importante d'éléments fertilisants tels que l'azote, le phosphore, le potassium, le calcium, le magnésium. Dans le cas d'une fertilisation raisonnée, les épandages de lisier permettent aux agriculteurs d'importantes économies d'achats d'engrais minéraux, mais mal conduits, ils créent en revanche des risques de pollution pour les sols (accumulation de cuivre, de zinc, de phosphore) et pour les eaux (accumulation de nitrates et de phosphates) (CHEVERRY, 1982). Le lisier de porcs n'a pas une composition constante. Celle-ci varie selon la nature de l'élevage, l'alimentation, l'importance d'eau de nettoyage des bâtiments d'élevage, la nature du stockage (fosse couverte ou non, dilution par les eaux de pluies) (BERTRAND, 1994). Le lisier contient de 90 à 95% d'eau et de 5 à 10% de matières sèches.

L'azote

COPPENET (1981) chiffre l'apport théorique moyen d'azote à partir du volume total de lisier produit en Bretagne (porcin, bovins et volailles) à 170 kg d'azote par hectare de surface agricole utile. L'azote excrété par le porc représente environ 20% de l'azote ingéré et se trouve contenu pour 30% dans les fèces et 70% dans les urines, sous forme uréique très rapidement hydrolysée en azote ammoniacal. L'azote des fèces ne se transforme que très peu en ammoniacque et est à l'origine des arrière-effets du lisier du fait de sa minéralisation lente dans le sol. La figure (I.5) ci-contre présente le devenir simplifié de l'azote du lisier. Les pertes d'ammoniacque par volatilisation sont importantes. Elles sont réduites lorsque le lisier est enfoui. L'azote est peu stocké dans le sol, et les excès se transforment en nitrates principalement exportés par lessivage.

Le potassium

Selon COPPENET (1974) tout le potassium est sous forme de sels solubles, donc aussi efficace que les engrais minéraux. Une étude d'expérimentation de longue durée « les essais de Mauron » (TAURON et al., 1986) met en évidence, par calculs de bilans, une exportation nette, et indique que le potassium n'est pas entièrement sous forme ionique.

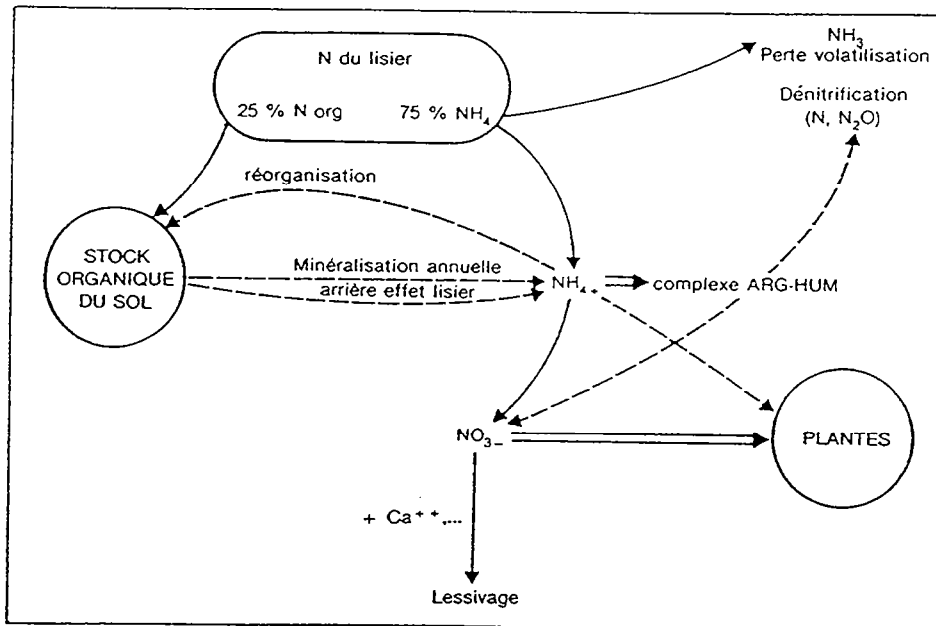


Figure I.5 : schéma simplifié du devenir de l'azote (TAURON, 1986)

Le phosphore

Le phosphore est le principal élément du lisier après l'azote et est essentiellement contenu dans la fraction solide du lisier. On note un enrichissement net des sols en phosphore lors d'apports répétés de lisier.

1.6 Les méthodes de spéciation sur les eaux naturelles

1.6.1 Définition de la notion de spéciation

Il n'existe pas de définition précise de la spéciation, mais des interprétations diverses selon les personnes concernées. URE et DAVIDSON (1995) définissent la spéciation comme étant la façon d'identifier et de quantifier différentes espèces ou phases présentes dans un milieu ou la description des quantités et des formes de ces espèces ou de ces phases. Quelle que soit l'approche choisie, ces entités sont définies d'un point de vue :

- i) *fonctionnel* (biodisponibilité, notion de forme biologiquement active ou formes mobiles);
- ii) *opérationnel* : le fractionnement chimique ou physique appliqué définit alors la fraction obtenue ; les extractions séquentielles, par exemple, sont couramment utilisées pour isoler les métaux associés aux fractions acido-soluble, échangeable, réductible, oxydable et résiduelle d'un sol;
- iii) *d'état d'oxydoréduction ou d'espèces chimiques spécifiques* : cette dernière approche est la plus difficile car il est nécessaire de disposer de méthodes analytiques d'une grande sélectivité ainsi que d'une grande sensibilité.

La première étape dans un protocole de spéciation, et la plus importante, est la préservation de l'échantillon durant le prélèvement, le prétraitement et les mesures.

1.6.2 Les méthodes de spéciation

D'après BUFFLE (1992), les complexes labiles doivent être déterminés sans modifier le milieu initial afin de ne pas perturber les équilibres auxquelles ils participent. Les complexes inertes par contre, peuvent être séparés de la solution ou du milieu sans modifier autre chose que leur quantité dans le milieu.

Il apparaît que la caractérisation des complexes labiles est très difficile à atteindre. Les techniques de voltammétrie ont été développées et permettent d'accéder aux teneurs des formes libres des espèces, électrode spécifique du cuivre par exemple (SAUVE et al., 1995), ainsi qu'à des constantes de stabilité de complexes (VEGA et al., 1995). Excepté les méthodes de polarographie, la plupart des autres méthodes impliquent des processus de séparation et de fractionnement. On peut citer les techniques d'ultrafiltration tangentielle, qui séparent les composés en solution selon des critères de poids moléculaires (BUFFLE et al, 1978; EYROLLES, 1994; SHAW et al, 1994; et la chromatographie liquide ou gazeuse (SHUM et al., 1992).

L'effet de la matière organique sur la solubilité, le transport et la biodisponibilité des micropolluants inorganiques est un des domaines où l'information résultant d'expériences de laboratoire et de terrain est encore bien rare (BOURG, 1991). Il est indiscutable que la simple connaissance de la concentration totale en élément ne suffit pas à évaluer la toxicité, la biodisponibilité et les risques sanitaires. Ainsi, en combinant plusieurs techniques de caractérisation spécifiques sur un échantillon préservé afin de mettre en évidence des paramètres différents et en centralisant les informations dans un modèle de spéciation en phase aqueuse, nous tentons d'effectuer de la spéciation sur les eaux du sol en milieu anaérobie.

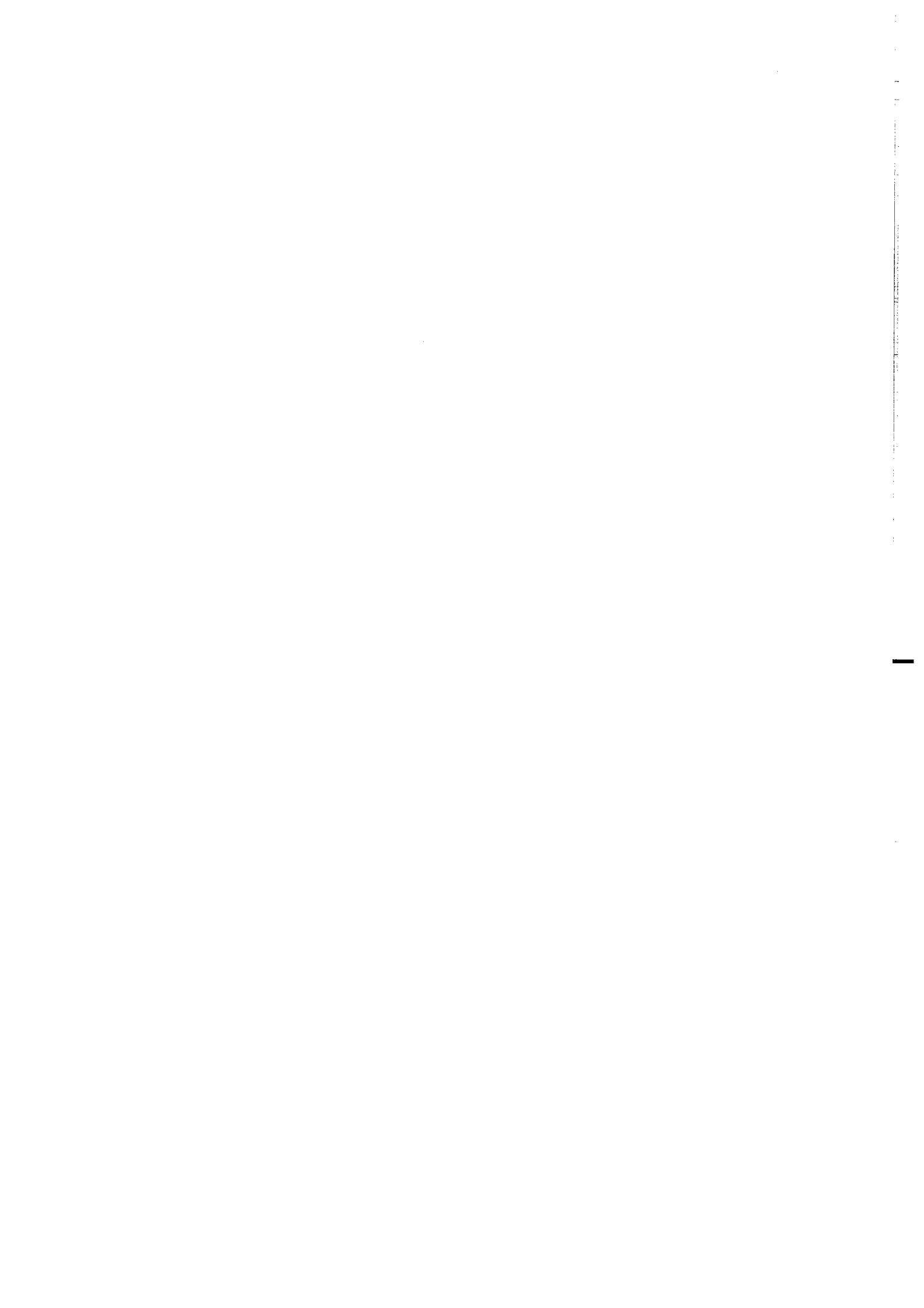
1.7 Synthèse et rappel des objectifs

La pollution des sols cultivés par les effluents d'élevage peut devenir critique à échéance d'un siècle ou moins. Les zones humides de Bretagne, qui représentent environ 20% de la superficie (AUROUSSEAU, communication personnelle), constituent souvent l'interface entre le versant intensivement cultivé et le cours d'eau. Les processus d'oxydo-réduction qui se développent dans les zones humides conduisent à la dénitrification mais également à la mobilisation du fer en solution et par la même, à la mobilisation des micropolluants métalliques. La découverte d'un nouveau composé minéral, la « fougérite » remet en question les processus de réduction séquentielle des nitrates puis des oxydes de fer dans la mesure où ce nouveau composé est situé plus haut que le couple nitrate/nitrite dans l'échelle de réduction.

Il est nécessaire d'aborder le problème sous deux angles. En effet, les zones humides ne sont pas des milieux clos, mais sont soumis à des apports provenant du versant (lessivage des nitrates, migration des micropolluants). Il faut donc tenir compte des intrants dans la zone humide et ceci est réalisé en suivant la dynamique temporelle des éléments importants tels que les nitrates, les micropolluants métalliques, les cations issus du lisier de porcs. La notion de transfert est essentielle et ne peut être acquise qu'en travaillant dans le milieu naturel.

Il est indispensable d'aborder la réactivité et la spéciation en solution afin de comprendre les processus de mobilisation du fer et des micropolluants métalliques ainsi que l'évolution du carbone organique dissous en conditions anoxiques. L'éventualité de la formation de la « fougérite » et l'interaction de ce minéral avec les nitrates lors de la saturation anaérobie seront étudiées.

Chapitre II : matériel et méthodes



Chapitre II : matériel et méthode

Dans ce chapitre, nous présentons :

- le site d'étude et la logistique adoptée afin de disposer de données de terrain pertinentes ;
- le protocole d'échantillonnage de la solution du sol en conditions préservées, à l'abri de l'oxygène de l'air ;
- les différentes méthodes d'analyse mises en oeuvre afin d'acquérir la qualité des eaux en zone hydromorphe.

II.1 Matériel

II.1.1 Présentation du site d'étude

Dans le cadre du projet CORMORAN (Caractérisation, ObseRvation et Modélisation des tRansferts en milieu Agricole iNtensifs), de nombreuses études ont été menées sur le bassin versant du Coët Dan à Naizin, bassin de référence inclus dans le réseau des bassins de référence du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (MRES). La description des sols, la topographie, des études hydrologiques et géochimiques ayant été menées sur ce bassin, nous disposons de nombreuses données et informations indispensables pour étudier la qualité des eaux dans les sols hydromorphes.

II.1.1.1. Contexte climatique

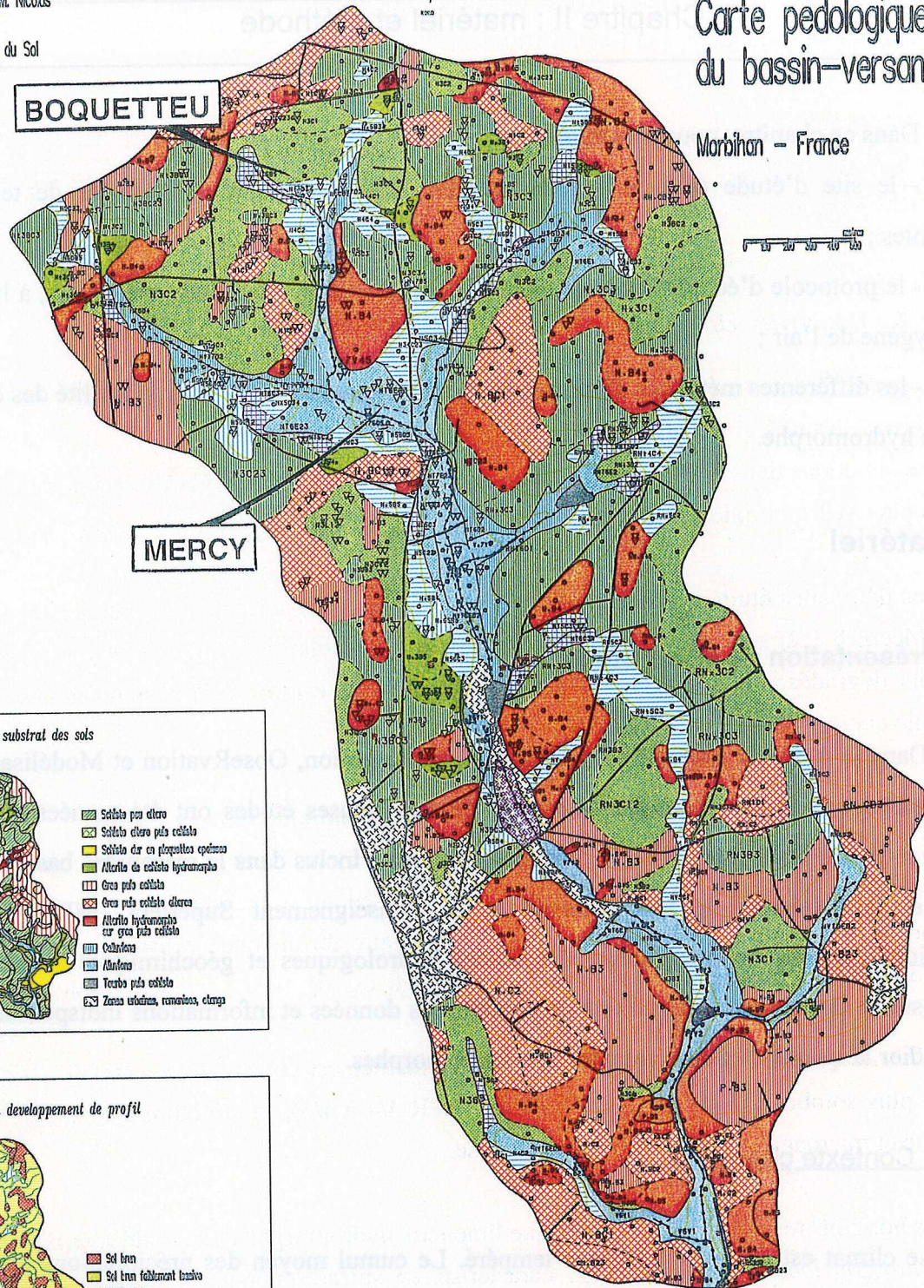
Le climat est de type océanique tempéré. Le cumul moyen des précipitations est de 900 mm par an. Les mois les plus pluvieux sont janvier et février. Le tableau (II.1) indique les précipitations annuelles relevées à Naizin par le CEMAGREF. La température moyenne est de 11°C.

Carte pédologique du bassin-versant de NAIZIN

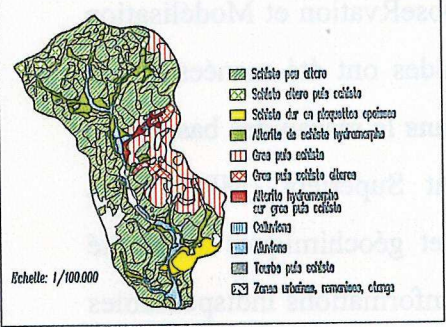
Morbihan - France

BOQUETTEU

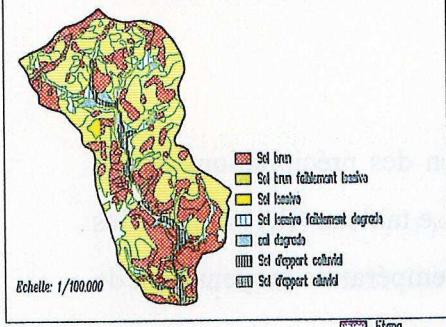
MERCY



Carte du substrat des sols



Carte du développement de profil



Legende des unités cartographiques

- Emplacement des sondages de l'ivo de la carte
- ▽ Emplacement des sondages de vérification
- ▭ Limites de plage cartographique peu précises
- ▭ Limites de plage cartographique précises
- ▭ Limite du bassin-versant
- ▭ Réseau
- ▭ Route

- ÉTANG**
- SOLS BRUNS OU FAIBLEMENT LESSIVÉS SANS HYDROMORPHIE**
- G4: Sols bruns, sans tâches d'oxydoreduction, de moins de 60 cm de profondeur - Type 11B4 - (206,9 ha)
 - G2: Sols bruns ou bruns faiblement lessivés, sans tâches d'oxydoreduction, de 60 à 80 cm de profondeur - Types 11B3 ou 11C3 - (65,9 ha)
 - G3: Sols bruns ou bruns faiblement lessivés, sans tâches d'oxydoreduction, de plus de 80 cm de profondeur - Type 11B1 - (110,2 ha)
- SOLS BRUNS OU FAIBLEMENT LESSIVÉS PEU HYDROMORPHES**
- G4: Sols bruns, tâches d'oxydoreduction peu abondantes entre 40 et 60 cm, de moins de 60 cm de profondeur - Type 11a3B4 - (7,1 ha)
 - G5: Sols bruns ou bruns faiblement lessivés, tâches d'oxydoreduction peu abondantes entre 40 et 60 cm, de 60 à 80 cm - Type 11C5 - (232,1 ha)
 - G6: Sols bruns faiblement lessivés ou lessivés, tâches d'oxydoreduction peu abondantes entre 40 et 60 cm, de plus de 80 cm - Type 11C2 - (76,3 ha)

SOLS AVEC UNE FORTÉ HYDROMORPHIE

- G7: Sols bruns ou bruns faiblement lessivés, tâches d'oxydoreduction abondantes à plus de 40 cm, de 40 à 100 cm de profondeur - Type 11C3 - (67,2 ha)
- G8: Sols lessivés faiblement dégradés, hydromorphes des la surface - Type 11D2 - (20,0 ha)
- G9: Sols faiblement lessivés sur altérite hydromorphe, hydromorphes des la surface - Type 11C2 - (216 ha)
- G10: Sols lessivés faiblement dégradés sur altérite hydromorphe, hydromorphes des la surface - Type 11D2 - (30,5 ha)
- G11: Sols dégradés sur altérite hydromorphe, hydromorphes des la surface, de plus de 80 cm de profondeur - Type 11E2 - (33,2 ha)
- G12: Sols d'apport éolés, hydromorphes des la surface - Types 17V2 ou 17V4 (47,8 ha)
- G13: Sols dégradés avec tourbe en surface, hydromorphes des la surface, de plus de 60 cm de profondeur - Type 117 (2,5 ha)
- Sols remanés, zones urdunes, zones non cartographiées (33,3 ha)

Les codes des unités cartographiques sont indiqués dans la légende

Figure II.1 : Carte des sols et localisation des sites d'étude dans le bassin versant de Naizin. (d'après Walter et al., 1993)

Tableau II.1 : précipitations annuelles relevées sur le site.

source	1993	1994	1995	moyenne (1971-1987)
Cemagref	880 mm	786	897	711 +/- 128

II.1.1.2 Le bassin versant de Naizin

Le bassin versant représentatif expérimental du Coet Dan s'étend sur 12 km² en Bretagne centrale dans le département du Morbihan (56). Le sous-sol est constitué de schistes briovériens avec une inclusion de grès dans la partie centrale. Le ruisseau s'écoule sur une longueur de 7 km du nord au sud dans les alluvions modernes argilo sableuses ou tourbeuses. La carte (figure II.1) montre de nombreuses zones présentant une forte hydromorphie. De nombreuses données sont accumulées depuis 1971, tant du point de vue agronomique que pédologique, climatique, hydrologique ou géochimique. Des études intensives sont menées par l'INRA depuis 1992 et le CEMAGREF depuis 1971. Le bassin présente une agriculture largement plus intensive que la moyenne bretonne. Si l'on compare son évolution à celle de la région, il préfigure la situation qui tend à se répandre actuellement en Bretagne, à savoir une densification du cheptel, une augmentation des intrants avec une faible diminution des engrais minéraux et une diminution des prairies permanentes (CURMI et al., 1995).

II.1.1.3 La parcelle d'étude

Justification de la localisation

Nous recherchions une parcelle soumise à des apports de lisier assez fréquents bordant une zone de bas-fond hydromorphe. Après étude du bassin versant de Naizin, nous avons choisi un site, localisé au Mercy (cf figure II.1) présentant un amont bien drainé, puis hydromorphe et dégradé et un bas-fond également hydromorphe et dégradé. Ce site a la particularité d'avoir été l'objet d'études pédologiques importantes consistant en l'étude de la distribution des horizons et de leur comportement physique et hydrique (WIDIATMAKA, 1994), ainsi que d'une étude sur les transferts de solutés (DURAND, JUAN TORRES, 1996).

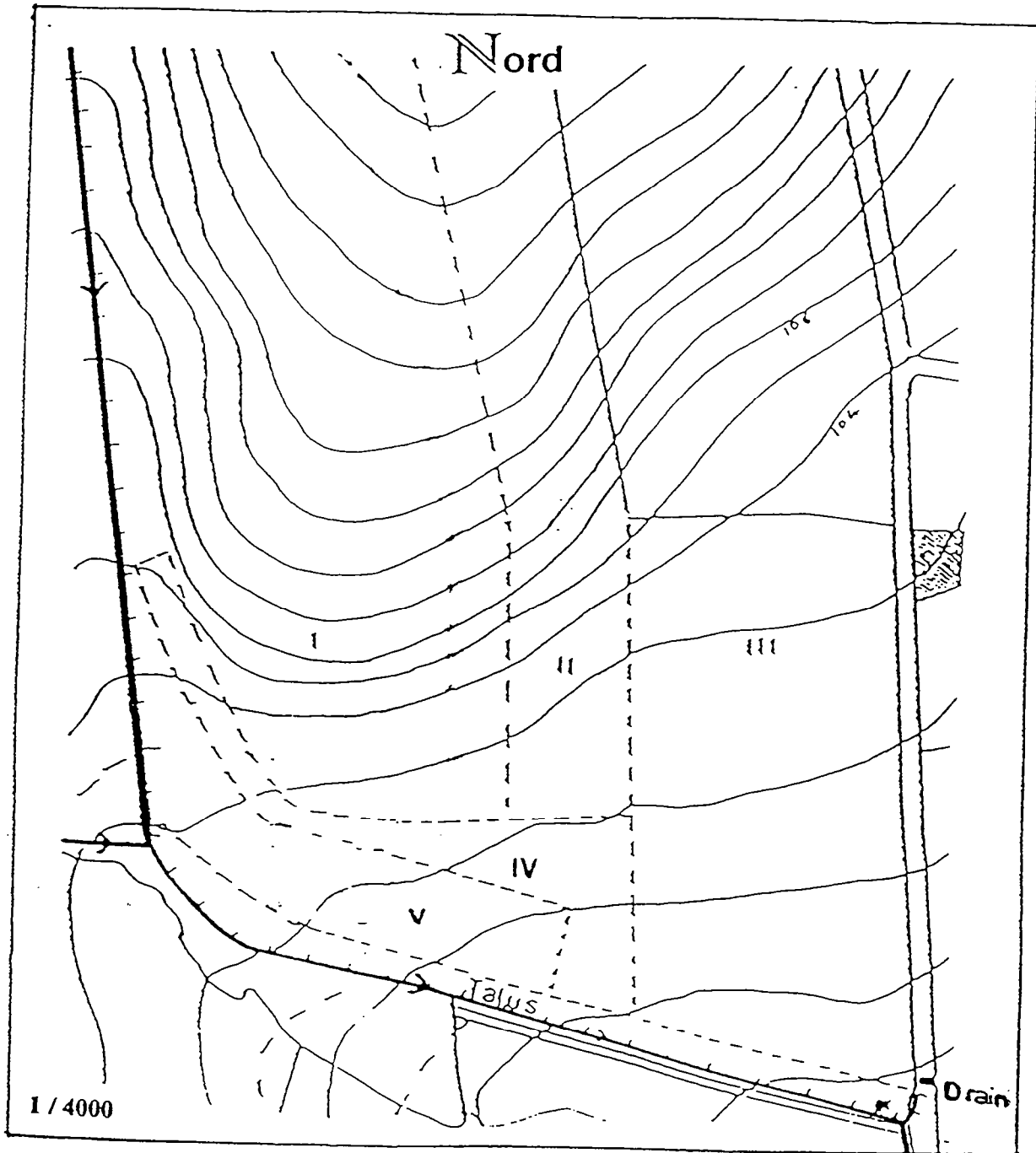


Figure II.2 : Parcelle du site du Mercy.

La figure (II.2) présente les différentes parcelles du site. Les parcelles du site sont bordées d'un ruisseau rectifié et d'un ruisseau limitant la zone de friche hydromorphe. Les parcelles I, II, III sont des parcelles cultivées recevant des amendements organiques et minéraux. Le propriétaire étant également éleveur de porcs, les amendements organiques, lorsqu'ils ont lieu, se font essentiellement sous forme de lisier provenant de ses cuves. Le tableau (II.2) présente les amendements organiques et minéraux apportés pendant la période d'étude sur la parcelle cultivée ainsi que sur les parcelles bordant le site. La parcelle IV est une zone en herbe hydromorphe, la parcelle V est la zone en friche hydromorphe.

Au cours de l'année 1995-1996, deux épandages ont été réalisés : le premier, le 1/11/95 avant le semis de la culture d'hiver, sur tout le versant surplombant la zone hydromorphe (parcelle I sur la figure II.2), le deuxième au printemps sur la parcelle en herbe (IV) entre la parcelle cultivée et la zone de bas fond.

Tableau II.2 : amendements organiques et minéraux sur les parcelles du Mercy

Parcelle	Mars 1994	Avril 1995	Novembre 1995	Mars 1996
I	40 UN + 120 U K et Lisier (40m ³ /ha)	Lisier (40m ³ /ha)	Lisier (40m ³ /ha)	
II	50 UN +120 U K			
IV				Lisier (40m ³ /ha)
V				

Représentativité de la parcelle d'étude vis à vis du bassin versant

Cette situation d'un versant intensément cultivé et soumis à des apports répétés de lisier ou de fumier en amont d'une zone de friche hydromorphe n'a rien d'exceptionnel, on en décompte un certain nombre sur le bassin versant de Naizin, ainsi que dans toute la Bretagne.

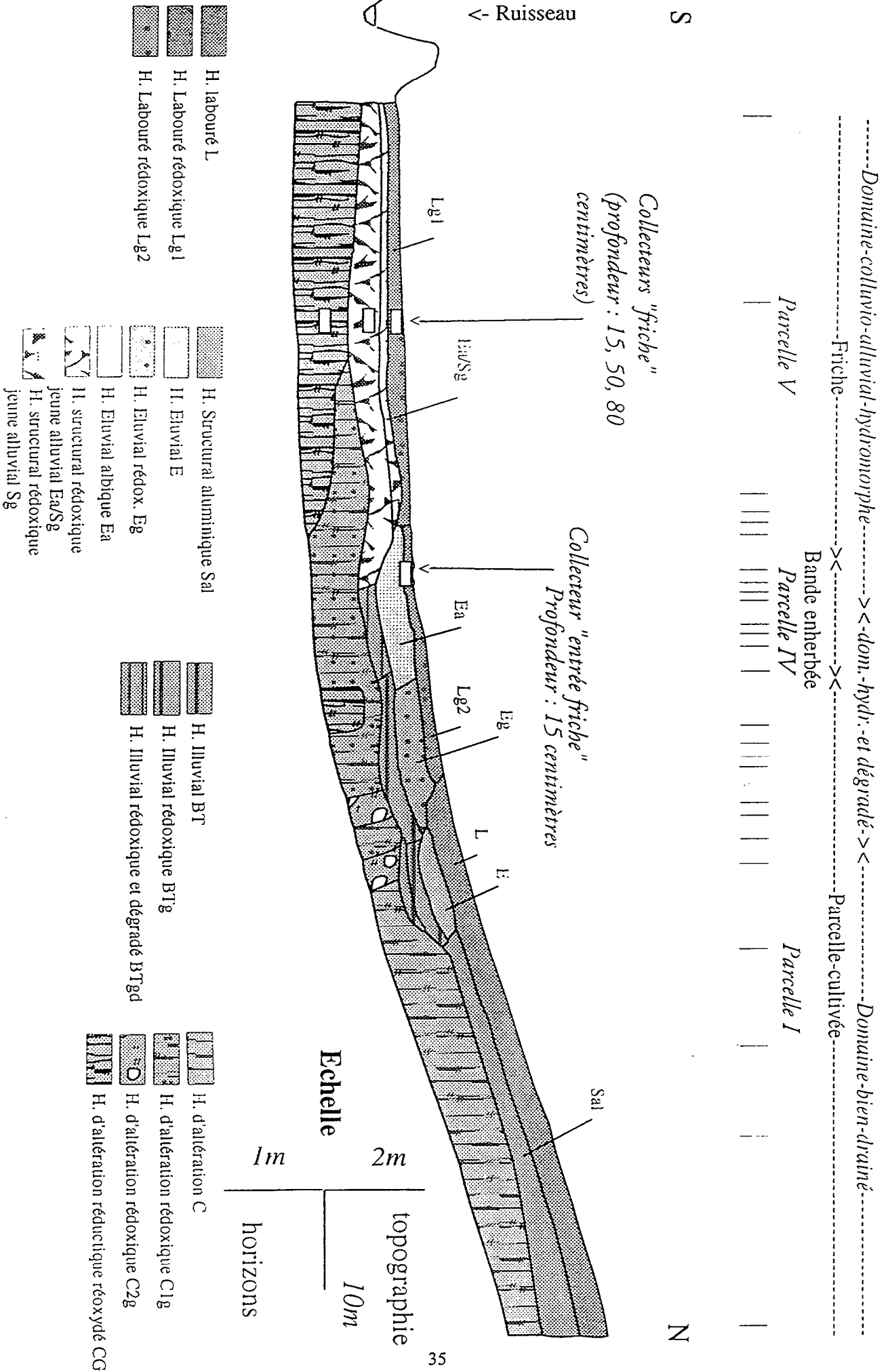


Figure II.3 : Toposéquence du Mercy (Bassin versant du Coët dan).

II.1.1.4 Situation pédologique

Les systèmes pédologiques à Naizin sont décrits par GOURRU (1992), CURMI (1993), WIDIATMAKA (1994). La cartographie des sols ainsi que la topographie ont été réalisées par WALTER et al. (1993) et ZIDA (thèse en cours dir. P. CURMI). La figure (II.3) présente la toposéquence du site d'après ZIDA, modifiée (communication personnelle). On note un domaine bien drainé en amont, puis un domaine hydromorphe et dégradé en aval. Les horizons répertoriés sont les horizons L, Sal, Lg, Eg, Btg, BTgd, Ea et IIGo.

Dans le domaine limoneux bien drainé, on rencontre :

- *l'horizon labouré bien drainé, L*, dont la matrice est homogène et de couleur gris très foncé à brun foncé (10YR 3/2; 10YR3/1 à 10YR4/3) présentant à sa base des zones tassées correspondant à la semelle de labour de couleur plus claire, brun foncé à brun jaune foncé (10YR 4/3-4/4); la structure est grumeleuse et la texture est de type limon à limon moyen sableux.

- *l'horizon structural aluminique, Sal*, dont la matrice est couleur brun-jaunâtre (10YR 5/5 à 5/6) plus sombre dans sa partie supérieure (10YR 4/4 à 4/6); la structure est faiblement polyédrique et microagrégée; la texture est limoneuse.

Dans le domaine limoneux hydromorphe et dégradé, on rencontre ;

- *l'horizon labouré rédoxique, Lg*, caractérisé, en surface, par une couche très brune (10YR 3/2), puis par une matrice devenant de plus en plus grisâtre (10YR 4/2 à 10YR 5/2) avec des ponctuations rouilles d'abord peu contrastées (10YR 4/3) puis s'individualisant, à partir de 10 cm, en gaines et pellicules rouilles (10YR 4/4 à 7,5YR 4/4); la structure est grumeleuse;

- *l'horizon éluvial rédoxique, Eg*, dont la couleur devient de plus en plus grise (10YR 5/2) avec des taches gris clair (10YR 5/1) et de structure très massive;

- *l'horizon illuvial rédoxique, Btg*, caractérisé par une matrice de couleur brun vif à brun jaunâtre foncé (7,5-10YR 4/6) avec des taches brun jaunâtre plus ou moins foncé (10YR5/6 à 6/4 et 2,5YR 6/4); la structure est polyédrique faiblement marquée; la texture est limoneuse, très faiblement argileuse;

-l'horizon *éluvial hydromorphe et dégradé*, *Btgd*, de texture limoneuse, très légèrement argileuse, dont la matrice est de couleur gris-verdâtre (2,5YR 5/4) avec des taches rouilles (7,5YR 5/8 à 5YR 4/6) et des taches grises (7,5YR 6/0 à 5YR 5/1); la structure est massive à tendance polyédrique peu développée;

-l'horizon *éluvial albique*, *Ea*, dont la matrice est de couleur gris clair (5Y 6/1 à 7/1) parsemée de gaines rouges jaunâtres à jaune rougeâtre (5YR 5/8-6/8) peu abondantes et de taches jaune brunâtre (10YR 6/6 à 6/8); la structure est très massive et très compacte.

-l'horizon *structural hydromorphe*, *Sg*, de texture limono-argileuse, riche en graviers et cailloux de quartz, dont la matrice est de couleur brun jaunâtre (10YR5/8) à taches grises (7.5YR6/0), présentant des gaines rouilles (7.5Y4/6) importantes.

Les valeurs de perméabilité à saturation, *Ksat*, sont présentées dans le tableau (II.3).

Tableau II.3 : valeurs de *Ksat* des différents horizons

horizon	<i>Ksat</i> (m/s)
L	$2,4 * 10^{-5}$
Sal	$1,55 * 10^{-5}$
Lg	$2,4 * 10^{-5}$
Eg	$7,97 * 10^{-7}$
Btg	$6,27 * 10^{-6}$
Btgd	$1,74 * 10^{-6}$
Ea	$1,02 * 10^{-6}$
IIGo	$1,3 * 10^{-6}$

Les sols hydromorphes se caractérisent par de très faibles valeurs de conductivité hydrauliques, c'est pourquoi ils sont très vite saturés en eau.

II.1.2 Equipement du site

L'étude porte exclusivement sur les sols hydromorphes. Nous avons donc équipé un transect versant hydromorphe et dégradé - zone de bas fond. Le long de ce transect, nous avons installé des préleveurs d'eaux du sol et des piézomètres.

Les eaux de pluie sont collectées et analysées (pH, cations, anions). Une station météo gérée par l'équipe Bioclimatologie du laboratoire permet d'accéder aux températures du sol à 10 et 50 cm de profondeur, aux relevés de précipitations, de température, etc.... Ces données sont accessibles en temps réel par Minitel.

II.1.3. Les prélèvements

L'emplacement des dispositifs : pour répondre à quels critères?

Notre objectif est d'étudier la dynamique de micropolluants métalliques et du carbone organique soluble apportés lors des épandages de lisier le long d'un transect en zone humide susceptible de passer en anaérobiose, mais également d'étudier en parallèle la géochimie du fer, si particulière dans les sols hydromorphes. Les hypothèses de départ pour cette étude sont que le milieu n'est pas homogène dans sa capacité réductrice, que les métaux apportés lors des épandages n'ont pas le même comportement selon les horizons. Nous voulons :

- évaluer la réduction du milieu selon les différents horizons ;
- définir la mobilité des micropolluants organiques selon la réduction du milieu ;
- apporter des précisions sur la spéciation des micropolluants et du fer en solution dans le sol, notamment sur leurs compartimentations selon des poids moléculaires.

Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons installé des préleveurs à différents endroits de la zone de friche hydromorphe.

II.1.4 Le dispositif de prélèvement de la solution du sol

Ces dispositifs doivent nous permettre de collecter l'eau du sol à l'abri de l'oxygène de l'air et de la lumière pour éviter d'une part l'oxydation des composés présents sous forme réduite en solution, d'autre part toute photoréduction des espèces. MAITRE (1991a) a développé des systèmes permettant de répondre à toutes ces contraintes. Nous nous sommes contentés de faciliter son utilisation par des modifications secondaires. Le système doit répondre à des impératifs de fiabilité, d'inertie chimique, et de maniabilité car toute fausse manoeuvre peut mettre la solution en contact avec l'air et lui faire perdre ses caractéristiques physico-chimiques.

Principe: la figure (II.4) présente le dispositif de prélèvement. Un flacon en polypropylène du diamètre de la tarière est percé de trous à l'embase du bouchon afin de permettre l'entrée de la

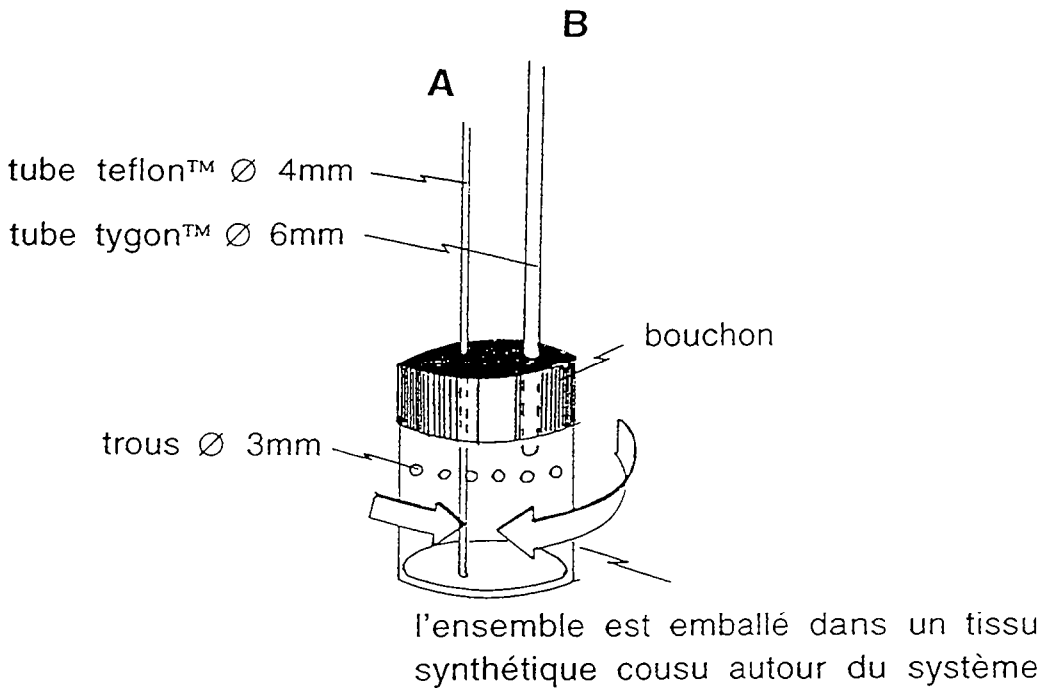


Figure II.4 : Dispositif de prélèvement de la solution.

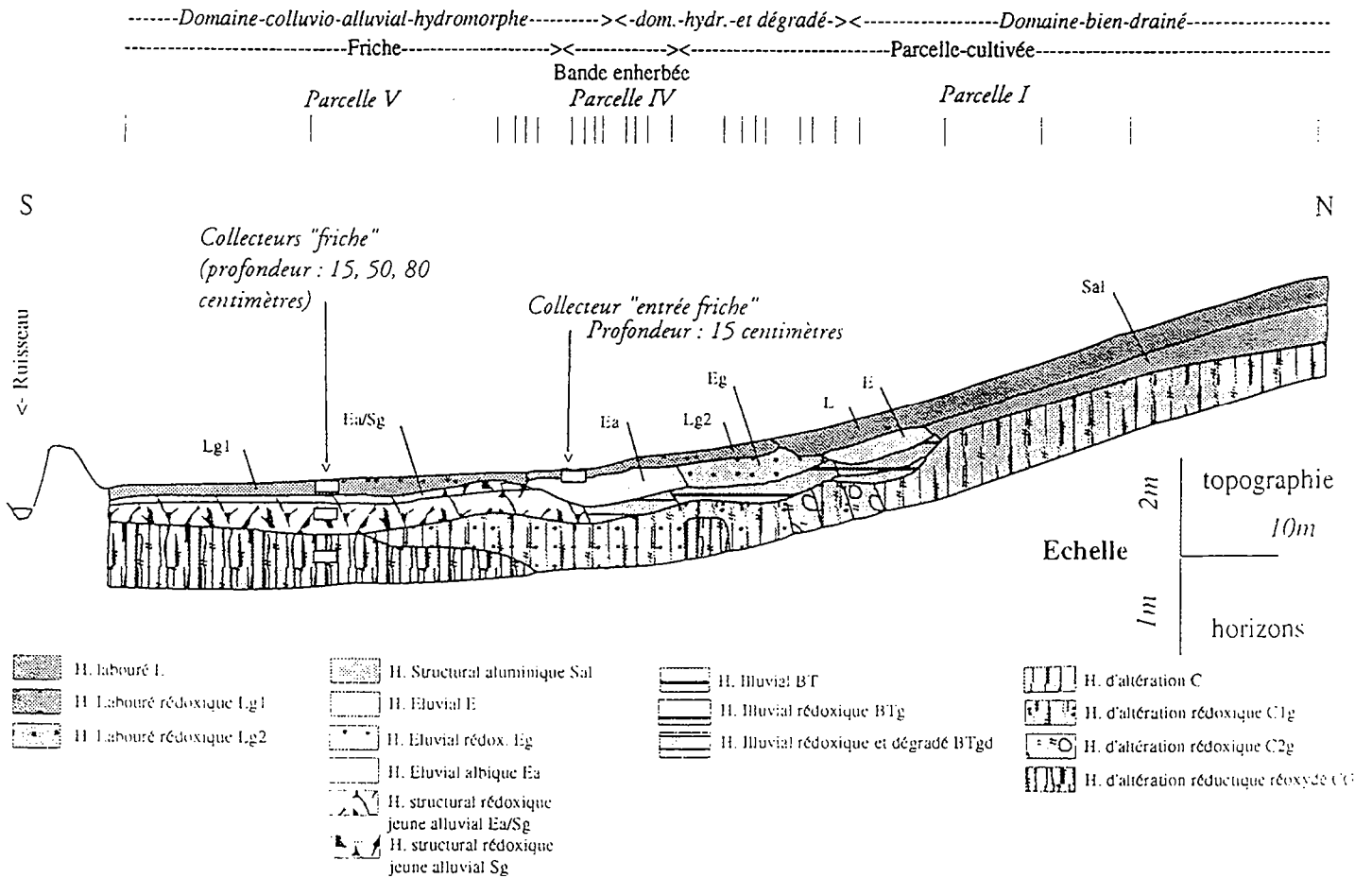


Figure II.5 : Emplacement des dispositifs sur la toposéquence.

solution du sol. Un premier tube (A) en polytétrafluoroéthane (PTFE), pour éviter toute contamination, de longueur variable, selon la profondeur d'enfouissement du piège dans le sol, et allant pratiquement jusqu'au fond du flacon permet le recueil, par dépression avec une seringue, de la solution contenue dans le dispositif. Un second tube (B), s'arrêtant au bouchon, permet d'introduire un mélange de gaz sans oxygène afin de maintenir la pression au-dessus de la surface du liquide. Ces deux tubes sont munis à leurs extrémités de robinets, également en PTFE, permettant la mise en contact rapide d'une pompe de terrain. Le flacon en polypropylène (PP) est enveloppé dans un tissu inerte de maille assez grosse mais permettant de faire une première filtration et d'éviter le colmatage.

II.1.5 Emplacements des dispositifs

Les collecteurs d'eau du sol sont installés :

- à l'entrée de la zone de friche hydromorphe (limite parcelle IV et V) dans l'horizon Lg à 15 cm ;
- 20 m en aval dans l'horizon Lg à 15 cm également ;
- dans l'horizon Sg à 50 cm sous les deux précédents ;
- dans l'horizon CG à 80 cm pour recueillir l'eau de la nappe profonde.

Les emplacements sont reportés sur la figure (II.5) du transect. Les collecteurs d'eau du sol sont positionnés dans des horizons différents. TORRES (1994) a mis en évidence des transferts de subsurface, dans les horizons Lg ou plus profonds, dans l'horizon Sg. Les horizons Ea et Eg sont trop imperméables pour que les transferts se fassent. Nous installons donc nos collecteurs aux endroits où les transferts sont le plus susceptibles de s'opérer.

Du fait de l'hétérogénéité de la zone, de la présence de circulations d'eau préférentielles occasionnées par des fissures ou des conduits racinaires, nous avons installé pour un même horizon deux dispositifs. Chaque solution est donc le résultat de deux prélèvements mis en commun dans une fiole.

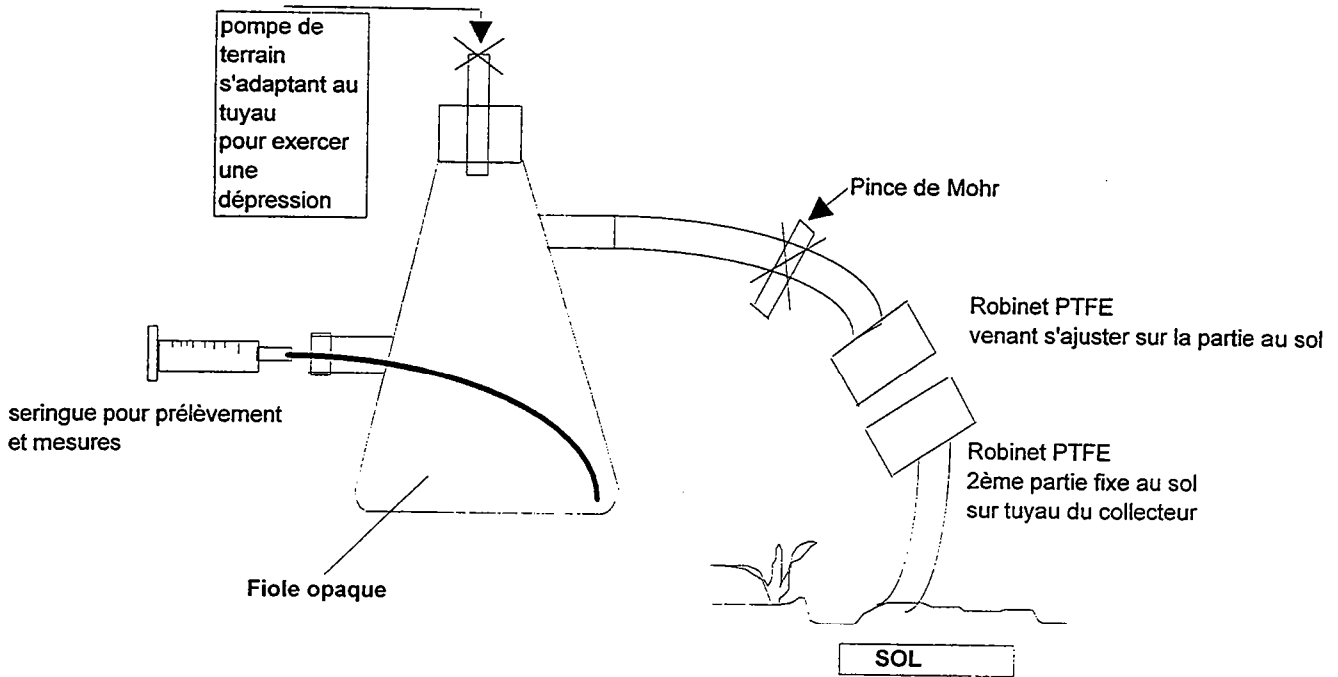


Figure II.6 : schéma de la fiole de prélèvement

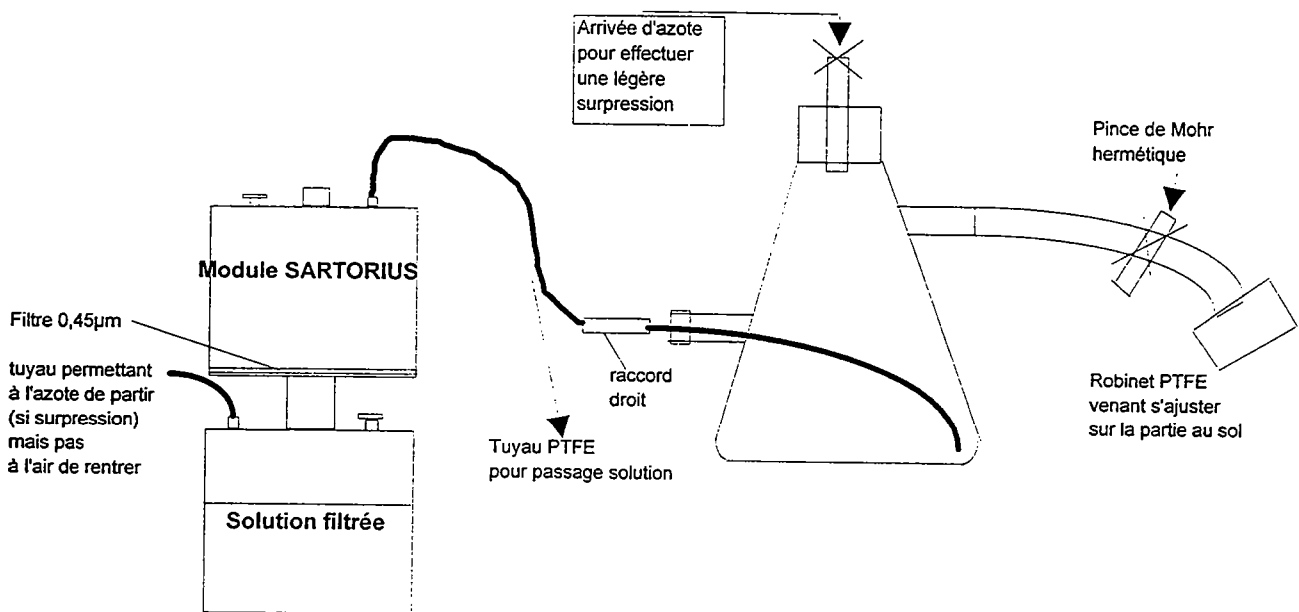


Figure II.7 : schéma du matériel de filtration

II.2. Méthodes

II.2.1 Traitement de l'échantillon

Nous manipulons deux sortes d'échantillons. D'une part la solution du sol prélevée grâce aux dispositifs explicités dans la première partie, d'autre part des échantillons de lisier lors des épandages.

II.2.1.1. Le conditionnement de la solution d'eau du sol, les mesures *in situ* et la filtration

Les dispositifs de prélèvements d'eaux du sol restent en place sur le terrain, et chaque échantillonnage nécessite deux fioles de 1 litre chacune. La première fiole, remplie d'air désoxygéné (protocole en annexe 1), permet de remplacer le volume de solution prélevé par un volume de gaz et d'éviter une trop forte dépression dans le collecteur. La deuxième fiole est spécialement conçue pour conserver la solution du sol telle qu'elle est dans le sol. Elle est équipée d'un tuyau sur le côté permettant de prélever à l'aide d'une seringue une aliquote de solution directement sur le terrain ; la figure (II.6) présente le dispositif. Sur cette aliquote d'eau du sol, non filtrée, sont mesurés le pH, la température, le potentiel d'oxydoréduction, la conductivité ainsi que la concentration en fer (II). Les fioles sont ensuite conditionnées dans une glacière jusqu'au laboratoire.

La filtration à $0,45\mu\text{m}$ d'un litre de solution à l'abri de l'air et de la lumière est également une opération délicate. La filtration est réalisée dans des modules Sartorius de capacité 250 ml. Les fioles sont équipées de deux tuyaux : le tuyau du haut de la fiole est relié à un circuit d'azote. L'autre tuyau est relié par l'intermédiaire d'un tube en PTFE à l'entrée du module Sartorius. En effectuant une légère surpression d'azote, la solution du sol est envoyée successivement dans les différents modules (figure II.7) . La filtration s'effectue sous courant d'azote.

Afin d'étudier la spéciation des complexes, il est nécessaire de perturber le moins possible l'échantillon. Toutes les précautions sont prises pour conserver les caractéristiques physico-chimiques de la solution. Nous travaillons à l'abri de l'oxygène de l'air et de la

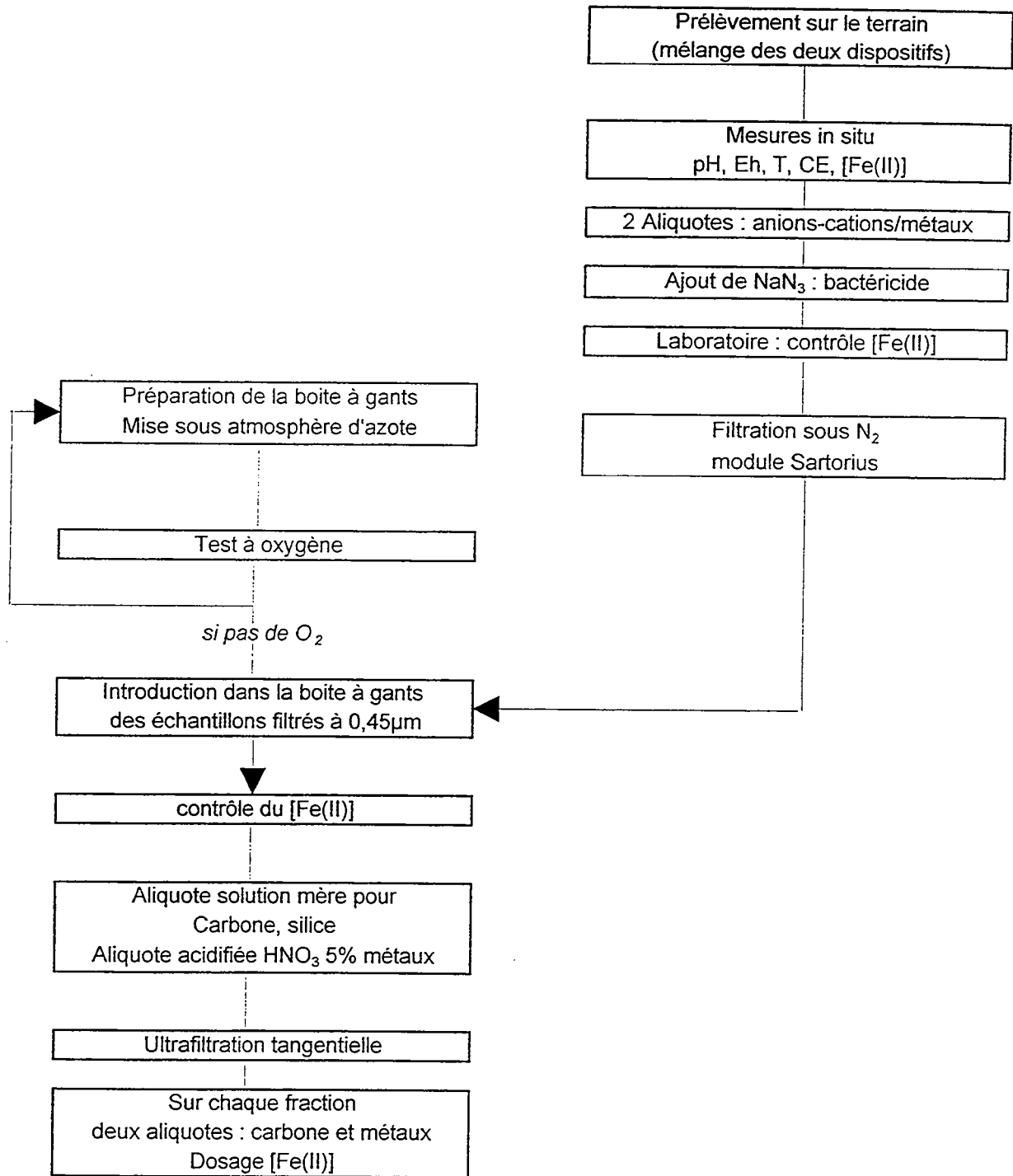


Figure II.8 : schéma du protocole de traitement de l'échantillon

lumière. Une aliquote de la solution du sol est prélevée dans la fiole étanche et opaque pour les mesures in situ d'une part, mais également pour le dosage des cations. En effet, pour limiter l'activité biologique dans nos échantillons nous ajoutons un bactéricide NaN_3 . Cet ajout provoque une pollution pour le dosage des cations. A l'arrivée au laboratoire, nous contrôlons la teneur en fer II. Cet élément est parmi les plus instables en solution, et nous le considérons comme indicateur de la préservation des caractéristiques physico-chimiques du milieu.

Après filtration sous azote, l'échantillon est introduit dans la boîte à gants. Une aliquote de la solution mère est prélevée pour le dosage du carbone, de la silice et des anions. Une autre aliquote est prélevée pour le dosage des métaux, cette dernière est acidifiée par HNO_3 5%. Puis l'échantillon est soumis au protocole d'ultrafiltration tangentielle. La figure (II.8) résume le protocole de traitement de l'échantillon.

II.2.1.2. Protocole d'échantillonnage du lisier lors des épandages

Dans les cuves à lisier, il existe un gradient de concentration. Lors de la prise du lisier dans la cuve, l'agriculteur effectue rarement une agitation pour le rendre homogène. Un épandage de lisier représente un apport d'environ $40 \text{ m}^3 / \text{ha}$, cela nécessite plusieurs rotations de tonne à lisier. Les différentes parties de la parcelle ne reçoivent pas la même dose de métaux lourds (MARTINEZ, 1996). Lors des épandages, nous recueillons donc le lisier à plusieurs endroits sur la parcelle correspondant à des niveaux de cuve différents afin d'appréhender l'hétérogénéité spatiale.

Avant l'épandage nous installons des sacs plastiques à différents endroits du champ. Le tracteur passe au-dessus des sacs et nous collectons le lisier épandu dans des sacs étanches et numérotés. Lors de l'épandage de novembre 1995, nous avons séparé la matière particulaire de la matière dissoute par centrifugation puis filtration à $0,45 \mu\text{m}$. Des analyses de métaux ont été réalisées sur les deux compartiments. Par contre pour le deuxième épandage, en mars 1996, nous avons été prévenus trop tard et je suis arrivée sur les lieux après l'épandage. Il n'a pas été possible d'installer les sacs collecteurs ; nous n'avons pu prélever que de petites quantités de lisier à différents endroits de la parcelle. Le matériel prélevé ne permettait pas de réaliser la compartimentation entre le matériel particulaire et le matériel dissous.

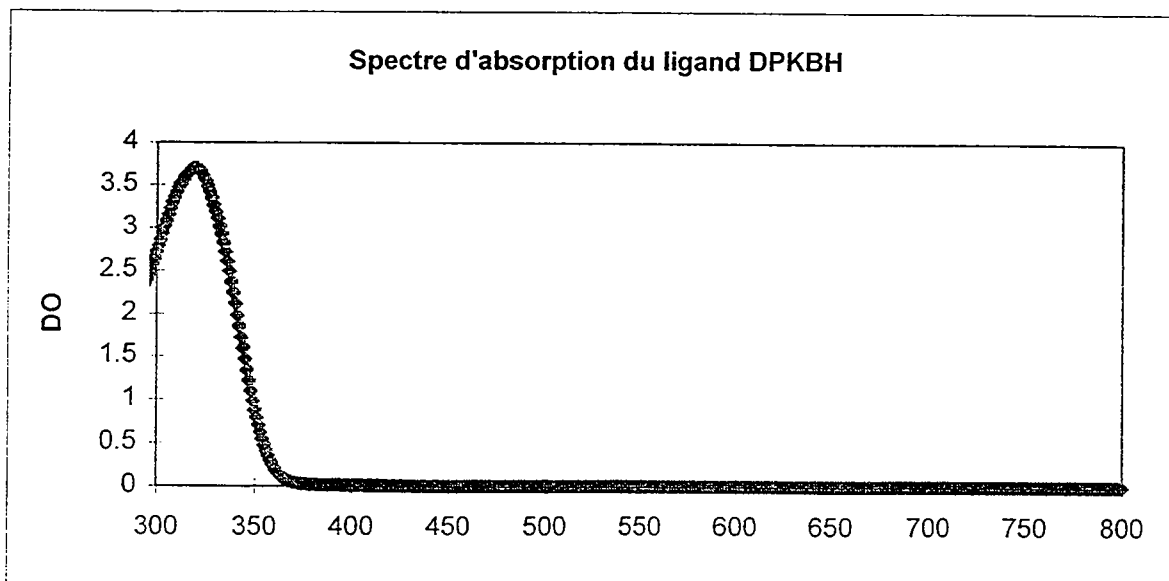
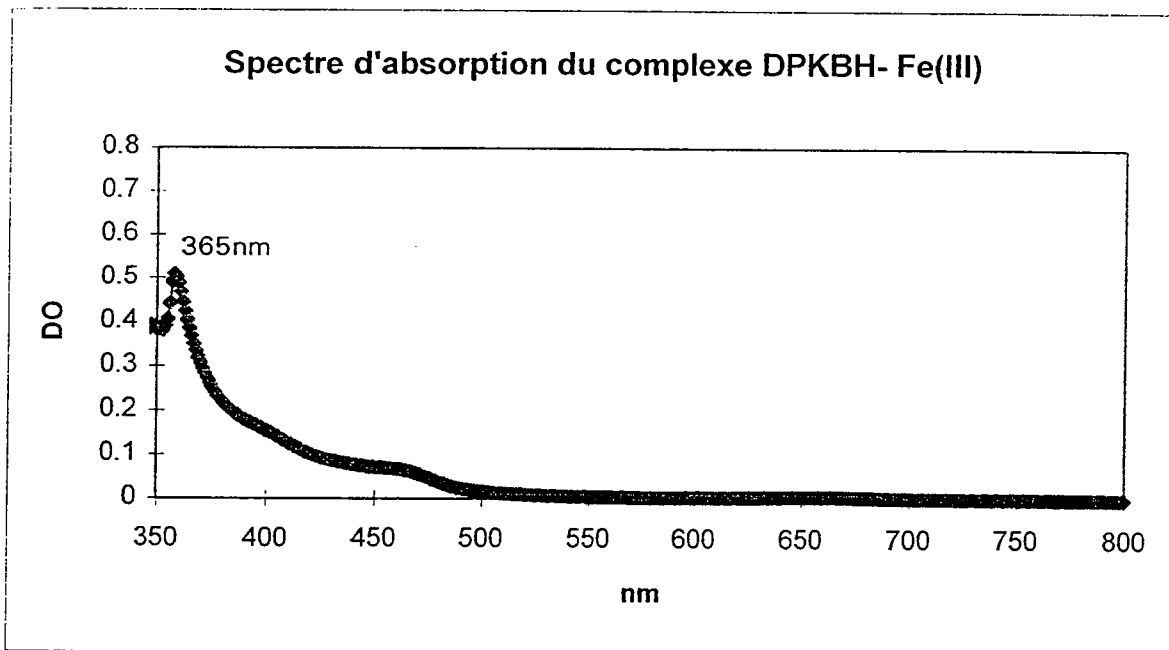
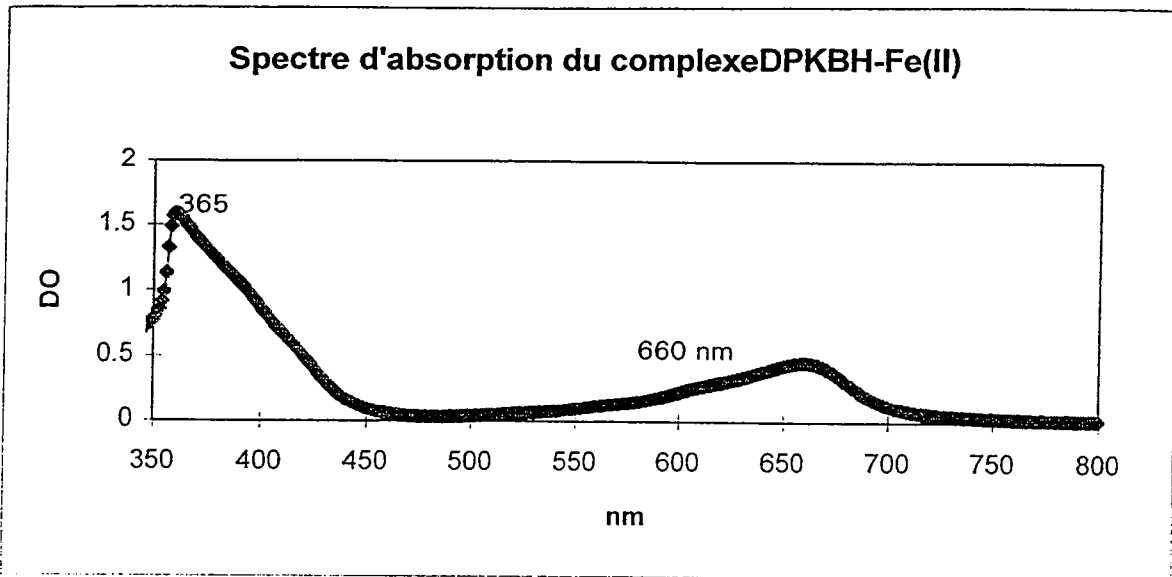


Figure II.10 : spectres d'absorption des complexes DPKBH-Fe et du ligand seul

II.2.2 Développement d'une méthode de dosage du fer II en solution

La détermination spécifique du fer dans les eaux naturelles peut s'effectuer par la mesure colorimétrique d'un complexe formé entre la forme ferrique (thiocyanate...) ou la forme ferreuse (orthophénanthroline et ses dérivés). De nombreux auteurs utilisent l'orthophénanthroline (STUCKI et ANDERSON, 1981, MORTATTI et al., 1982) mais la bathophénanthroline (4-7, diphényl-1,10-phénanthroline) est plus sensible que l'orthophénanthroline (1-10, phénanthroline). La bathophénanthroline, que nous désignerons par la suite par l'abréviation BTP, fut tout d'abord recommandée pour la détermination du fer total (SMITH et al., 1952), puis pour le dosage du Fe(II) en présence de Fe(III) (LEE et STUMM, 1960). Dans ce dernier cas, le Fe(II) est mesuré en premier, puis le Fe total est mesuré après réduction du fer en Fe(II). La concentration en Fe(III) est donc déduite en soustrayant la concentration en Fe(II) de la concentration en Fe total. Cette méthode est laborieuse à mettre en oeuvre (MAITRE, 1991b).

PEKHONEN et al.(1992) proposent une méthode de dosage du Fe(II) et du Fe(III) dans les eaux atmosphériques par le ligand di-2-pyridyl-cétone-benzoylhydrazine (DPKBH), ligand chélatant représenté figure (II.9).

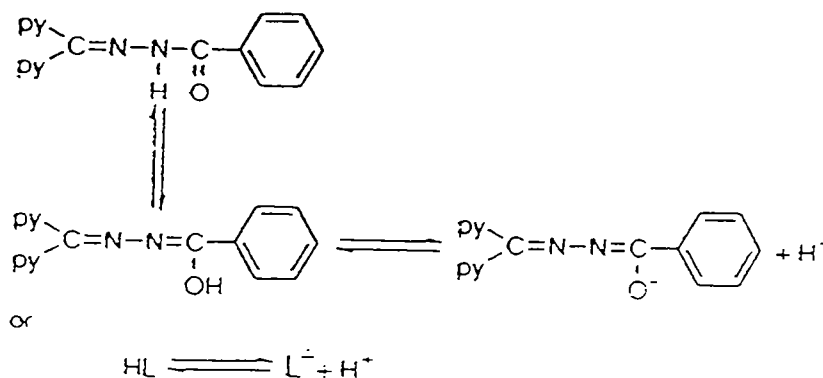


Figure II.9 : Structure du ligand DPKBH.

Ce ligand complexe à la fois le Fe(II) et le Fe(III). La figure (II.10) présente les spectres d'absorption ; le complexe DPKBH-Fe(II) absorbe à 660 nm ainsi qu'à 360 nm. En supposant que les complexes Fe(II) et Fe(III)-DPKBH possèdent le même coefficient d'extinction molaire ($\epsilon=3,6 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 370 nm, l'absorbance de la solution est mesurée à 370nm (complexe Fe(II) et Fe(III)) et à 660 nm (complexe Fe(II) seul). La concentration en Fe(II) est

déduite des courbes de calibration à 660 nm. Cependant le DPBKH complexe également les métaux lourds à 370 nm, et cette méthode est donc sujette à de nombreuses interférences. Les coefficients molaires des différents complexes avec le Cu(II), le Zn(II) et le Ni(II) sont respectivement de $3,5 \cdot 10^4$, $4,4 \cdot 10^4$ et $3,7 \cdot 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. Ces coefficients sont très proches de la valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe Fe(II)-DPKBH, les interférences peuvent donc être très préjudiciables au dosage.

Notre objectif est de comparer, sur des échantillons naturels d'eaux du sol, les deux méthodes de détection colorimétrique ; la méthode par le ligand BTP et celle par le ligand DPKBH pour la caractérisation du Fe(II) puis de tester le ligand chélateur DPKBH pour la détermination simultanée du Fe(II) et du Fe(III) dans les eaux.

Les protocoles d'analyse sont définis en annexe 2 ainsi que la synthèse et la caractérisation du ligand DPKBH qui sont réalisés au laboratoire, ce ligand n'étant pas disponible dans le commerce.

II.2.2.1 Optimisation du protocole de dosage par le DPKBH

PEKHONEN et al. (1992) considèrent que les complexes Fe(II) et Fe(III)-DPKBH possèdent le même coefficient d'extinction molaire à 370 nm. Afin de vérifier cette hypothèse, cinq solutions de concentration totale en Fe identique mais de rapports Fe(II) et Fe(III) différents sont préparées et analysées. Le ligand contribue à l'absorbance à 370 nm et pour une meilleure détermination de la concentration les mesures sont donc effectuées à 410 nm. Ce choix est en accord avec SUAREZ et al. (1994). Si les coefficients d'absorption sont identiques, l'absorbance doit être similaire à 410 nm pour les cinq solutions. Les résultats sont reportés dans le tableau (II.4).

Tableau II.4 : détermination de l'absorbance à 410 nm pour des solutions de concentration en Fe total similaires mais de rapport Fe(II)/Fe(III) différentes

Fe total μM	rapport Fe(II)/Fe(III)	Fe(II) μM	Fe(III) μM	DO à 410 nm
50	1/4	10	40	0,103
50	2/3	20	30	0,182
50	3/2	30	20	0,250
50	4	40	10	0,313

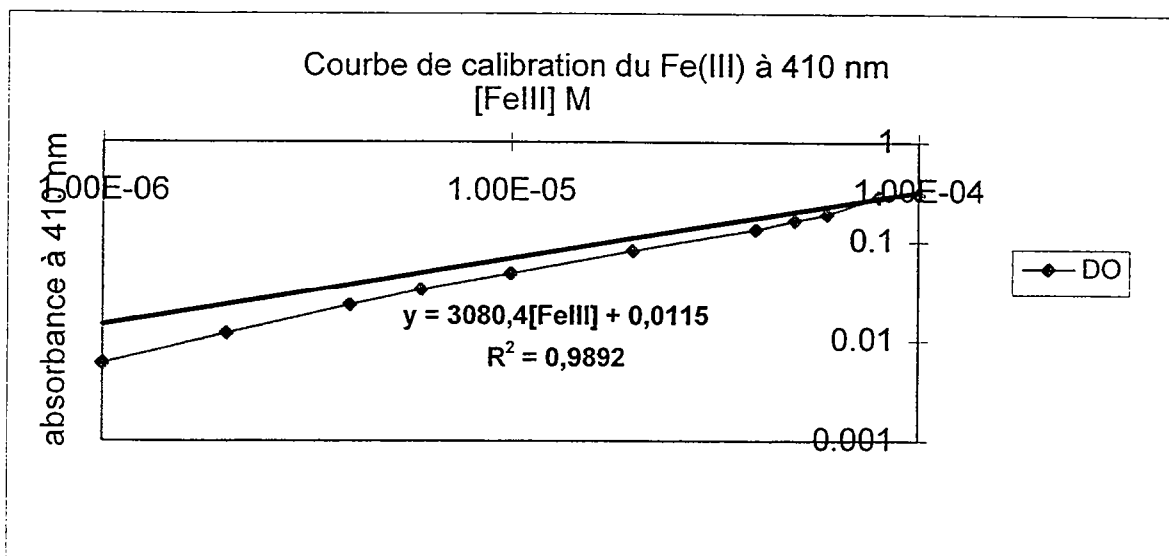
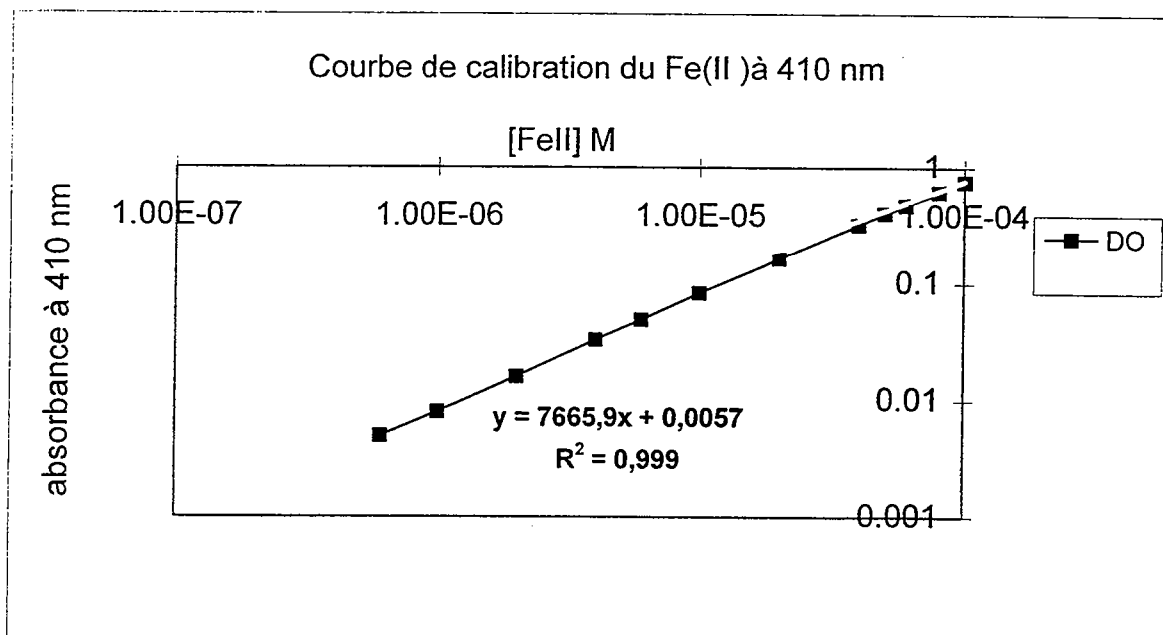
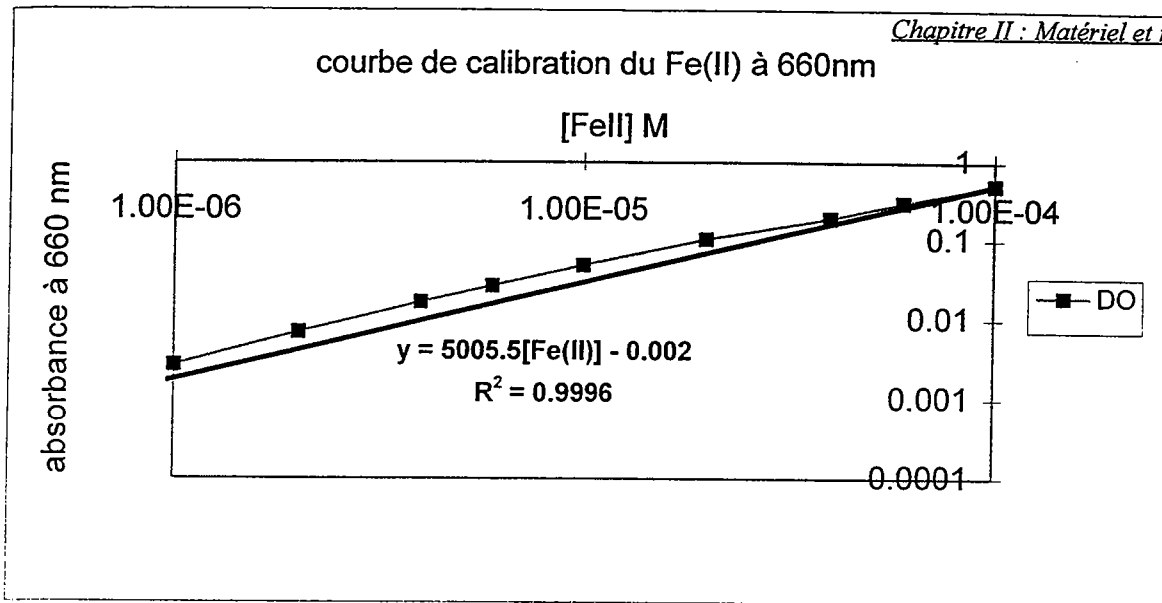


Figure II.11 : courbes de calibration du Fe(II) et du Fe(III)

Plus la concentration en Fe(II) est importante, plus l'absorbance mesurée à 410 nm est importante ; le coefficient d'extinction molaire ϵ du complexe DPKBH-Fe(II) est donc plus grand que celui du complexe DPKBH-Fe(III). Il est impossible d'acquérir la concentration en Fe(III) à partir de gammes mixtes. Il est donc nécessaire d'établir deux gammes distinctes. Une gamme de Fe(II) est réalisée et l'absorbance est lue à 660 nm et 410 nm. Pour la gamme de Fe(III), une seule mesure à 410 nm est réalisée. Les courbes de calibration sont reportées sur la figure (II.11).

Les coefficients d'extinction molaire sont égaux à la pente de la courbe de calibration multipliée par un coefficient de 2,35 tenant compte de la dilution effectuée. Le tableau (II.5) récapitule les données déterminées par PEKHONEN et al.(1992) et SUAREZ (1994). Le tableau (II.6) indique les données déterminées expérimentalement au laboratoire.

Tableau II.5 : coefficients d'extinction molaire des complexes Fe-DPKBH cités dans la littérature

	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
$\epsilon_{\text{Fe(tot)}}^1$	370	3.6×10^4
$\epsilon_{\text{Fe(II)}}^1$	660	1.1×10^4
$\epsilon_{1\text{Fe(II)}}^2$	660	3.4×10^4
$\epsilon_{2\text{Fe(II)}}^2$	660	1.3×10^4
$\epsilon_{1\text{Fe(III)}}^2$	410	5.3×10^4
$\epsilon_{2\text{Fe(III)}}^2$	410	8.4×10^3

¹ Pehkonen et al. (1992)

² Suarez Iha et al (1994)

Tableau II.6 : coefficients d'extinction molaire des complexes Fe-DPKBH calculés à partir des courbes de calibration

	l (nm)	e (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
$\epsilon_{\text{Fe(II)}}$	660	1.1×10^4
$\epsilon_{\text{Fe(II)}}$	410	1.6×10^4
$\epsilon_{\text{Fe(III)}}$	410	6.7×10^3

Afin de déterminer les concentrations en Fe(II) et en Fe(III), il faut effectuer deux mesures d'absorbance ; à 660 nm la concentration en Fe(II) est définie, sa contribution à 410 nm est calculée et soustraite de l'absorbance lue à 410 nm. Nous pouvons ainsi déterminer simultanément le Fe(II) et le Fe(III) sur des échantillons aqueux.

II.2.2.2. Validation du nouveau protocole

Afin de valider ce protocole, l'expérience suivante a été réalisée : des mélanges de solutions synthétiques de concentrations connues en Fe(II) et en Fe(III) sont effectués et analysés. Nous essayons de retrouver les concentrations respectives de ces deux éléments. Le tableau (II.7) présente les résultats. A priori, les concentrations ne doivent pas être totalement conservées, la teneur en Fe(II) est la plus susceptible d'évoluer, car la moins stable.

Tableau II.7 : concentrations en FeII and FeIII déterminées selon le nouveau protocole

[FeII] μM introduit	[FeII] μM mesuré	[FeIII] μM introduit	[FeIII] μM mesuré	[Fe]tot μM
0	2 ^{+/-1}	100 ^{+/-2}	95 ^{+/-1}	100
20 ^{+/-1}	22 ^{+/-1}	80 ^{+/-1}	79 ^{+/-1}	100
40 ^{+/-1}	41 ^{+/-1}	60 ^{+/-1}	62 ^{+/-1}	100
60 ^{+/-1}	62 ^{+/-1}	40 ^{+/-1}	45 ^{+/-1}	100
80 ^{+/-1}	81 ^{+/-1}	20 ^{+/-1}	25 ^{+/-1}	100
100 ^{+/-2}	100 ^{+/-1}	0	1,3 ^{+/-1}	100
20 ^{+/-1}	22 ^{+/-1}	40 ^{+/-1}	42 ^{+/-1}	
10 ^{+/-1}	10 ^{+/-1}	40 ^{+/-1}	43 ^{+/-1}	
30 ^{+/-1}	30 ^{+/-1}	40 ^{+/-1}	37 ^{+/-1}	
40 ^{+/-1}	40 ^{+/-1}	40 ^{+/-1}	45 ^{+/-1}	

Les concentrations en Fe(II) déterminées expérimentalement sont en accord (< 5%) avec les concentrations attendues à l'incertitude analytique près. Par contre, les résultats obtenus pour les concentrations en Fe(III) sont un peu moins satisfaisants (< 12%). Il est envisageable que la formation de colloïdes ferriques possible à pH5-6, pH de l'expérience, empêche une bonne complexation par le ligand DPKBH et que la détection soit donc moins bonne que pour le Fe(II) qui est plus soluble en solution. PEKHONEN et al.(1992) indiquent que le DPKBH ne complexe pas les hydroxydes de fer « amorphes ». Les colloïdes de fer sont des précurseurs de ces hydroxydes, il est donc possible que ce soit la raison d'une mauvaise complexation. Dans les solutions naturelles, seule une très faible partie du fer ferrique est considérée comme libre en solution, on trouve essentiellement des colloïdes ou des formes hydroxylées. Nous validons cependant notre protocole, car l'erreur calculée sur les résultats est acceptable.

II.2.2.3 Intercalibration avec la méthode BTP

Nous testons la reproductibilité des deux méthodes. A partir de mêmes échantillons de synthèse, nous avons effectué la détermination du Fe(II) par le ligand BTP d'une part et le ligand DPKBH d'autre part. Les résultats sont contenus dans le tableau (II.8). Le protocole d'analyse par la BTP est décrit en annexe 2.

Tableau II.8 : comparaison des teneurs en Fe(II) par les méthodes BTP et DPKBH

standards Fe(II)	[FeII] μM BTP	[FeII] μM DPKBH
20 μM	21 ^{+/-1}	21 ^{+/-1}
	21 ^{+/-1}	20 ^{+/-1}
	19 ^{+/-1}	20 ^{+/-1}
	21 ^{+/-1}	21 ^{+/-1}
	moyenne : 20	21 ^{+/-1}
	SD : 1	21 ^{+/-1}
	RSD : 0.75	moyenne : 20.6 SD : 0.5 RSD : 0.4
40 μM	38 ^{+/-1}	41 ^{+/-1}
	40 ^{+/-1}	41 ^{+/-1}
	40 ^{+/-1}	41 ^{+/-1}
	38 ^{+/-1}	41 ^{+/-1}
	moyenne : 39	41 ^{+/-1}
	SD : 1.15	41 ^{+/-1}
	RSD : 1	moyenne : 41 SD : 0 RSD : 0

Pour des concentrations de l'ordre de 20 μM , l'écart type absolu est plus faible pour la détermination du Fe(II) par la méthode au DPKBH. Une étape qui existe dans la méthode BTP et qui n'existe pas dans la méthode DPKBH est l'extraction au chloroforme pour des concentrations faibles. Cette étape délicate introduit une erreur supplémentaire dans les résultats. Nous pouvons conclure que la méthode par le DPKBH, plus simple d'utilisation, est ainsi plus reproductible, donc plus intéressante à employer. Les deux méthodes donnent des résultats comparables.

II.2.2.4 Application aux solutions naturelles

Les méthodes BTP et DPKBH sont mises en oeuvre sur les solutions naturelles. Les solutions du sol sont prélevées dans une zone saturée anoxique riche en Fe(II) selon le protocole défini pour la thèse et filtrées à 0,45µm au laboratoire. Les solutions sont introduites simultanément dans les tubes contenant le DPKBH et dans les ampoules à décanter contenant la BTP. Cette expérience a été réalisée sur cinq solutions naturelles, tableau (II.9).

Tableau II.9 : comparaison des concentrations en Fe(II) et Fe(III) dans les échantillons naturels par les deux méthodes

échantillon	[FeII] BTP	[FeII] DPKBH µM	[FeIII] BTP	[FeIII] DPKBH
	µM		µM	µM
ESC 20-6-95	30 ^{+/-1}	35 ^{+/-1}	17 ^{+/-2}	70 ^{+/-2}
ESD 20-6-95	57 ^{+/-1}	64 ^{+/-3}	35 ^{+/-3}	53 ^{+/-4}
ESD 28-6-95	20 ^{+/-1}	18 ^{+/-1}	11 ^{+/-1}	89 ^{+/-2}
ESC 5-7-95	15 ^{+/-1}	17 ^{+/-1}	0	89 ^{+/-2}
ESD 5-7-95	0	0	1.2 ^{+/-1}	89 ^{+/-2}

Les concentrations en Fe(II) mesurées par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur. Par contre, les concentrations en Fe(III) sont différentes selon la méthode employée. Dans le cas où, selon la méthode BTP, il n'y a pas de Fe(III), la concentration détectée par le DPKBH est de 90µM. Il semble donc y avoir des interférences lors de la détermination du Fe(III) par le DPKBH.

Les coefficients d'extinction molaire des complexes du DPKBH avec les métaux Cu(II), Zn(II) et Ni(II) sont du même ordre que celui du complexe Fe(II)-DPKBH. La valeur du coefficient pour le complexe Al(III)-DPKBH, déterminée expérimentalement, est de $3,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Or dans les systèmes anaérobies, les hydroxydes de fer peuvent se dissoudre et la mobilisation du Fe(II) en solution peut entraîner la mobilisation de métaux lourds éventuellement adsorbés sur les hydroxydes. La forte concentration en Fe(III) détectée pour le dernier échantillon peut être attribuée à la présence de complexes entre des micropolluants métalliques et le DPKBH. Des expériences complémentaires tendent à prouver que l'aluminium est en fait le principal responsable de cette surestimation de l'absorbance donc de la concentration en Fe(III).

Dans les sols hydromorphes étudiés, le pH est de l'ordre de 5 à 6. A ces valeurs de pH l'aluminium est encore assez soluble et peut provoquer des interférences.

La BTP complexe également les métaux tels que Cu(II), Zn(II) ou Al(III) mais les complexes formés ne sont pas colorés et n'interfèrent donc pas dans la méthode.

Il paraît donc difficile d'envisager la détection simultanée du Fe(III) et du Fe(II) dans des échantillons naturels, car les interférences avec d'autres composés présents dans la solution sont trop importantes. Par contre, le dosage du Fe(II) est possible et la méthode développée par PEKHONEN et al. (1992) est simple d'utilisation.

Le protocole est simple, il suffit de rajouter 5 ml de solution naturelle dans des tubes contenant un mélange du DPKBH dans de l'éthanol. Ce protocole est donc envisageable directement sur le terrain à la sortie des collecteurs. Il faut cependant déterminer si le complexe est stable car nous ne disposons pas de spectrophotomètre de terrain ; le dosage ne peut s'effectuer qu'au laboratoire, soit une heure après la prise d'échantillon au plus tôt.

II.2.2.5 Stabilité du complexe DPKBH-Fe(II)

La stabilité du complexe DPKBH-Fe(II) est vérifiée en effectuant des mesures d'absorbance à 18 heures d'intervalle. Les résultats sont présentés dans le tableau (II.10).

Tableau II.10 : évolution de l'absorbance du complexe FeII-DPKBH en fonction du temps

échantillon	absorbance (660 nm)	absorbance (660 nm)
standard 20 µM	0.110	0.109
standard 40 µM	0.194	0.190
échantillon 20 µM	0.110	0.109
	0.109	0.108
	0.107	0.108
	0.110	0.109
	0.110	0.109
	0.110	0.109
	0.110	0.109
moyenne	0.109	0.108
SD	0.001	0.0005
RSD	0.0008	0.0004
échantillon 40 µM	0.196	0.191
	0.202	0.197
	0.200	0.195
	0.198	0.193
	0.202	0.196
	0.200	0.195
	0.200	0.195
moyenne	0.199	0.194
SD	0.002	0.002
RSD	0.001	0.001

Les pertes sont de l'ordre de 5%. L'incertitude sur la mesure de l'absorbance est de 1 mDO. On peut donc considérer que le complexe est stable dans le temps, et que la mesure de l'absorbance d'une solution effectuée sur le terrain est toujours représentative de la concentration initiale, même si la mesure est effectuée une à deux heures plus tard.

II.2.2.6 Conclusion de l'étude

A 660 nm, il n'y a aucune interférence due aux métaux lourds ; on peut doser sélectivement le Fe(II). Cette méthode a l'immense avantage d'être rapide et applicable au terrain car nous avons vérifié que le complexe est stable pendant au moins deux heures.

Nous effectuons le dosage du fer total par absorption atomique en flamme. Par différence nous pouvons trouver la concentration en Fe(III) total. Ce travail a été réalisé en collaboration avec J. BOISSON au Laboratoire de Sciences du sol lors d'un stage de fin d'étude d'ingénieur.

II.2.3 Méthodes d'analyse pour les autres éléments

II.2.3.1 Les mesures sur le terrain

Le pH

Les mesures de pH sont réalisées avec un pH-mètre de terrain. Il est étalonné au laboratoire avant chaque départ sur le terrain avec deux solutions à pH=4 et 7. Cet appareil indique également la température de la solution.

Le Eh

La cellule de mesure de Eh est composée d'une électrode au platine et d'une électrode au calomel. La mesure affichée est à corriger par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène. La correction s'effectue selon la formule suivante (CRIAUD et FOUILLAC, 1986) :

$$Eh_{(t) \text{ solution}} = Eh_{(t) \text{ lu}} + Eh_{(t) \text{ ref.}}$$

Le potentiel de référence de l'électrode au calomel (V) à une température t (°C) est calculé selon :

$$Eh_{\text{ref. (t)}} = Eh_{\text{ref. 25}^\circ\text{C}} - 0,00076(t-25) \text{ avec } Eh_{\text{ref. 25}^\circ\text{C}} = 0.2415\text{V}$$

La conductivité

La conductivité est mesurée sur la solution non filtrée avec un conductimètre de terrain. L'appareil donne une valeur corrigée vis à vis de la température.

II.2.3.2. Les mesures au laboratoire

Le carbone dissous

Les concentrations en carbone organique et inorganique dissous sont mesurées en solution avec un analyseur de carbone SHIMAZDU.

Les cations Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ et K^+

Ces analyses sont réalisées au Laboratoire d'Analyse des Sols INRA d'Arras par absorption atomique de flamme.

Les métaux Fe, Al, Cu, Zn.

Les analyses de Fe, Zn et Al sont réalisées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) au Laboratoire LERMAVE à l'INRA Agronomie de Bordeaux et le cuivre, dont la concentration est plus faible en solution, est analysé par absorption atomique four (GFAAS). Les limites de détection sont 100 fois plus faibles en absorption four que flamme.

Les anions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

Ces éléments sont analysés par chromatographie ionique à Rennes, sur un appareil DIONEX.

La silice

La silice est mesurée en solution par une méthode colorimétrique. La méthode est fondée sur la formation d'un complexe silico-molybdique à pH 1,6; ce complexe est ensuite réduit par le sel de Mohr (CHARLOT, 1961). Les mesures d'absorbance sont effectuées à 815 nm.

L'alcalinité

L'alcalinité totale est déterminée par titration acide (H_2SO_4 0,1N) par la méthode de Gran (BOURRIE, 1978). Le titrage en retour permet d'évaluer les parts d'alcalinité carbonatée et non carbonatée (KELLER *et al.*, 1987).

Le tableau (II.11) reprend chaque élément et indique la limite de détection des analyses.

Tableau II.11 : Méthode d'analyse et limite de détection des éléments étudiés

Elément	méthode	Limite de détection
Ca^{++}	AAS	1 μM
Na^+	AAS	2 μM
Mg^{++}	AAS	8 μM
K^+	AAS	1 μM
Fe	ICP-AES	0,3 μM
Al	ICP-AES	1,5 μM
Zn	ICP-AES	0,13 μM
Cu	GFAAS	0,01 μM
Si	Colorimétrie	10 μM
Cl^-	CIHP	9 μM
SO_4^{2-}	CIHP	4 μM
NO_3^-	CIHP	4,5 μM

* voir abréviations en début de manuscrit

Les microprélèvements de sol

Les échantillons de sols sont pesés, concassés à l'étuve (24h, 105°C) puis conservés dans des récipients inertes chimiquement pour éviter toute contamination. L'analyse des horizons (éléments majeurs et traces, minéraux) nécessite que la matière sèche des échantillons soient broyée en dessous de 100 μm . L'analyse des traits pédologiques se fait sur une poudre obtenue par séparation manuelle, sous loupe binoculaire, des différentes fractions observées (RUAULT, 1996). Sur ce sol, on effectue des analyses par fluorescence X et par diffractométrie X.

La fluorescence X

La matière à étudier (sous forme de pastille, de poudre ou de perle) est irradiée à l'aide d'une source de rayonnement X, et émet en retour un spectre de fluorescence X qui est analysé par comparaison avec des standards.

La diffractométrie X

Cette technique permet d'identifier les minéraux à partir de ses caractéristiques cristallographiques. Les paramètres d'acquisition des spectres sont : 2θ de 5° à 70° , par pas de $0,02^\circ$ avec 10 secondes par pas.

Les extractions du sol à l'eau

Il existe différentes méthodes d'extraction séquentielle du sol, (BECKETT, 1989). Le but est ici d'extraire la part de composés qui passeront dans la solution du sol, et que nous retrouverons dans nos collecteurs. Une extraction à l'eau est donc préférée à tout autre réactif. (MIGNOT, communication personnelle, 1994) montre qu'une extraction sur sol frais est plus représentative de la quantité de COD réellement disponible. En effet, lorsque le sol est séché, il se produit un effet de cracking : l'énergie des molécules de l'extractant provoque le passage des molécules organiques en solution.

II.2.4 L'ultrafiltration tangentielle

Cette technique de filtration sous pression permet de séparer les composés présents en solution selon leurs poids moléculaires. Le liquide circule tangentiellement à la surface de la membrane à un débit de recirculation élevé, ce qui permet de réduire les risques de colmatage de la membrane par rapport à une filtration classique où le liquide est perpendiculaire au filtre. Les membranes sont définies par leur seuils de coupure, 50000 Daltons (50kDa) par exemple. Le Dalton est l'unité de poids moléculaire définie par $1\text{Da} = 1 \text{ g/mol}$. Ce seuil de coupure est défini par le constructeur comme étant le seuil où 90% des molécules sont retenues dans le rétentat.

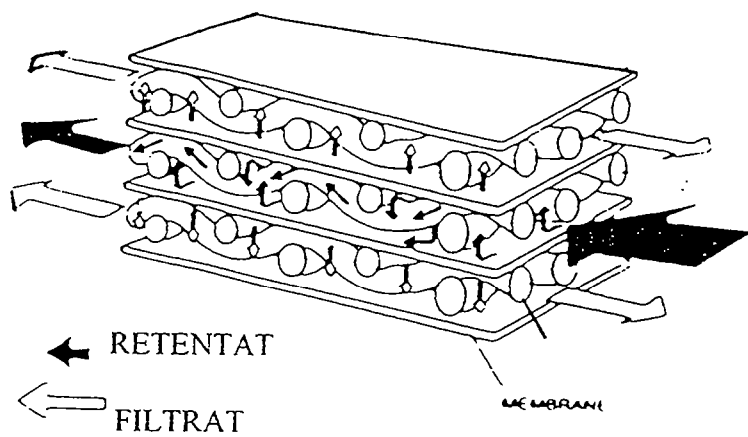


Figure II.12 : schéma de principe de l'ultrafiltration tangentielle

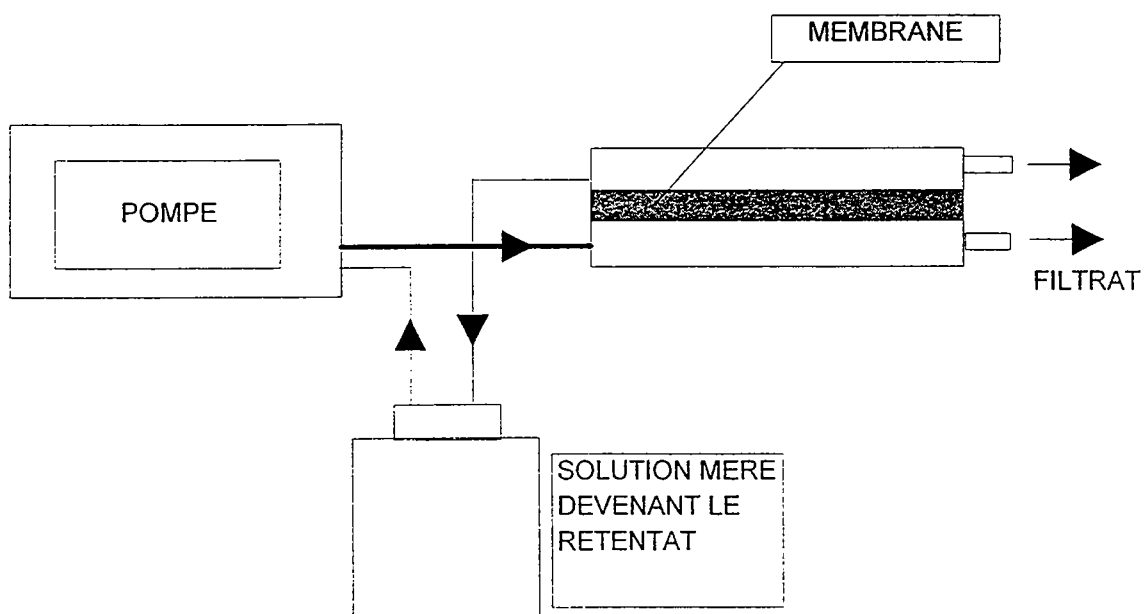


Figure II.13 : schéma du dispositif d'ultrafiltration tangentielle

II.2.4.1 Principe de la technique

La solution est amenée sur la membrane par l'intermédiaire d'une pompe et circule en continu. Les molécules de poids moléculaires inférieurs au seuil de coupure passent à travers les mailles de la membrane et se retrouvent dans la fraction que l'on appelle *filtrat*, les molécules de poids moléculaires supérieurs ne passent pas à travers les mailles et se retrouvent dans la fraction appelée *rétenant* (Figure II.12).

II.2.4.2 Le dispositif utilisé

Le matériel d'ultrafiltration est de marque FILTRON®. Le support est en acier inoxydable, la pompe qui amène la solution est à membrane. La surface filtrante des membranes d'ultrafiltration (membranes MINISSETTE) est de 0,07 m². La figure (II.13) présente le dispositif d'ultrafiltration.

Avant toute manipulation sur des échantillons naturels, les membranes sont lavées par 5 litres d'eau ultrapure. En fin d'expérience, les membranes sont rincées par HNO₃ 10%, puis de l'eau ultrapure et enfin par NaOH, 10%. Elles sont ensuite conditionnées dans un bactéricide NaN₃ 1mg/l.

II.2.4.3 Deux modes d'ultrafiltration tangentielle

L'ultrafiltration peut être effectuée soit en diafiltration, soit en concentration.

Mode de diafiltration

Ce procédé consiste à maintenir le volume de rétenant constant en rajoutant de façon continue une solution de pH et de force ionique ajustés à ceux de l'échantillon. Cette technique est surtout utilisée pour la purification. Les plus grosses molécules sont séparées des petites par la solution de lavage. Les macromolécules demeurent en concentrations identiques à celles de l'échantillon initial.

Mode de concentration

Dans ce cas, le volume total (rétentat et filtrat) est maintenu constant. Les molécules de poids moléculaires supérieurs au seuil de coupure sont retenues dans le rétentat alors que les petites molécules se répartissent proportionnellement au volume de chaque côté de la membrane.

Nous travaillons en mode de concentration, car notre objectif est de séparer les composés présents dans les eaux naturelles (complexes organométalliques, macromolécules, colloïdes...) sans effectuer de dilution afin de préserver les équilibres en solution. De plus l'opération de lavage pourrait modifier les caractéristiques physico-chimiques des composés organiques (conformation, charge de surface) car la solution de lavage peut difficilement être identique à la matrice minérale de l'échantillon.

II.2.4.4 Les limites de la technique

La séparation et la répartition des éléments de part et d'autre de la membrane dépend de la nature de la membrane, de la force ionique et du pH de la solution, de la charge des composés. Ces paramètres peuvent avoir, en effet, des conséquences sur la taille des composés. De nombreuses charges sur un composé provoquent des répulsions et le composé est plus « étendu », il peut être alors retenu, alors qu'à un autre pH, ou le composé n'est pas dissocié et plus « regroupé »; il ne sera pas retenu. Les inconvénients de la méthode sont décrits par OGURA (1974), BUFFLE et al.(1978), et MACKO et al. (1979). Les constructeurs sont conscients de ce problème et publient des résultats d'adsorption de composés sur leurs membranes. L'augmentation de la force ionique, lors de la concentration des échantillons, peut entraîner une modification de la charge de la membrane par polarisation de celle-ci. Les résultats obtenus sont donc fonction de nombreux paramètres. Nous nous sommes attachés à reproduire le même protocole, à savoir opérer sur les mêmes volumes et concentrer de la même façon. Le pH des solutions varie très peu, et la force ionique des échantillons est sensiblement toujours la même.

II.2.4.5 Protocole adopté : ultrafiltration tangentielle en cascade

Le montage est repris deux fois avec des membranes de seuils de coupure décroissant de 50 et 3 kDa. L'échantillon filtré à 0,45 μ m est placé dans le bac d'alimentation du montage. La première membrane est placée sur le bâti et on fait recirculer la solution. Lorsque l'échantillon est suffisamment concentré (de 1 litre à 200 ml), on recueille le filtrat qui devient alors l'alimentation pour la membrane de 3 kDa. La figure (II.14) décrit le protocole.

On obtient finalement trois fractions :

- une fraction concentrée 50kDa \ll 0.45 μ m
- une fraction concentrée 3 kDa \ll 50 kDa
- une fraction non concentrée $<$ 3 kDa

Dans chacune des fractions concentrées, il y a des molécules de poids supérieurs au seuil de coupure de la membrane ainsi que des molécules de poids inférieurs. La simple connaissance des concentrations de chacune des fractions en métal ou carbone organique dissous ne suffit pas. Il est nécessaire d'établir un système d'équations pour définir la concentration correspondant réellement aux molécules de poids moléculaires supérieurs au seuil de coupure de la membrane et d'éliminer la part due aux petites molécules.

II.2.4.6 Calcul des bilans en masse

Le point important à retenir pour comprendre le raisonnement qui va suivre, est que les petites molécules se répartissent proportionnellement au volume de chaque côté de la membrane (dans le filtrat et dans le rétentat) alors que les molécules de poids moléculaires supérieurs au seuil de coupure sont présentes dans le rétentat. Ainsi, on ne peut déduire directement des mesures de concentrations dans chaque fraction la répartition des composés en solution. Il est impératif d'effectuer un bilan.

Par souci d'économie, il faut restreindre au minimum les analyses à effectuer. Il faut donc faire le point sur les données essentielles et les données redondantes.

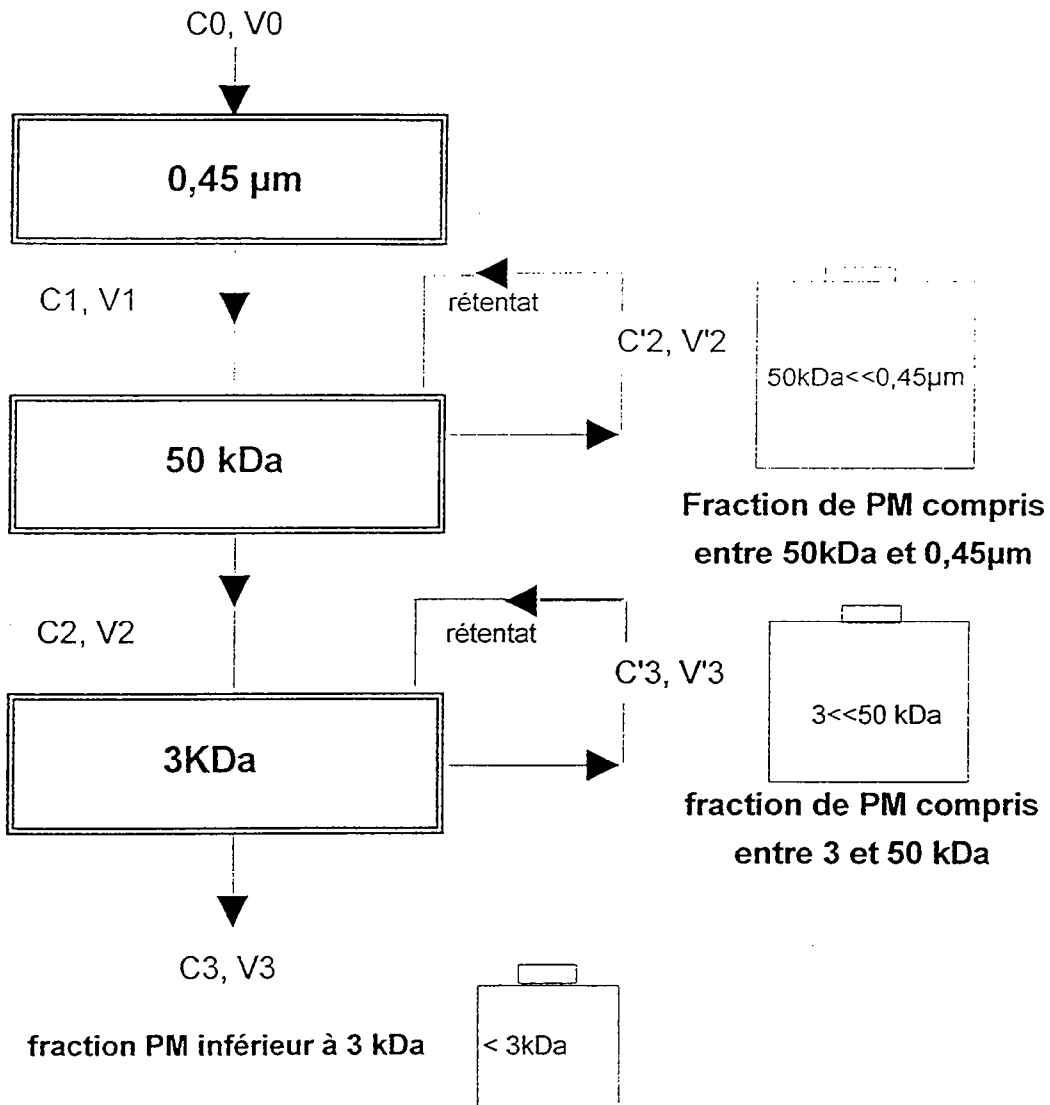


Figure II.14 : schéma du protocole d'ultrafiltration

Le schéma du protocole (figure II.14) définit les différentes variables. C1 est la concentration de la solution mère, C2 la concentration du filtrat de la première membrane et C3 la concentration de la fraction du filtrat de la deuxième membrane, donc de la solution contenant les molécules de plus faibles poids moléculaires. Les concentrations C'1 et C'2 sont respectivement les concentrations des rétentats des membranes 1 et 2. Il s'agit de solutions concentrées contenant les molécules de poids moléculaires supérieurs au seuil de coupure ainsi que celles de poids moléculaires inférieurs.

Les volumes sont définis de la même manière : V1, V2 et V3 sont les volumes de solution mère et des filtrats des deux membranes. V'2 et V'3 sont les volumes des rétentats.

Ces données sont liées par les équations suivantes :

$$V1 = V'2 + V'3 + V3$$

La conservation des espèces peut s'écrire : $C1V1 = C'2V'2 + C'3V'3 + C3V3$

$$C2V2 = C'3V'3 + C3V3$$

Pour être plus explicite, nous allons donner un exemple : nous recherchons la masse de carbone correspondant aux molécules de $PM < 3$, $3 < PM < 50$ et $50 < PM < 0.45 \mu m$. Les données sont les concentrations en carbone organique dissous (COD) et les valeurs des volumes des différentes fractions.

1) Pour trouver la masse de molécules de $PM < 3kDa$, il faut ramener la concentration déterminée dans le filtrat de la dernière fraction au volume total car ces molécules se sont réparties proportionnellement au volume tout au long du protocole.

Masse de carbone imputable aux molécules de $PM < 3kDa$:

$$m3 = C3V1$$

2) Dans la fraction de PM compris entre 3 et 50kDa, les petites molécules apportent leur contribution à la teneur en COD détectée, il faut d'une part retrancher cette contribution qui est proportionnelle au volume, d'autre part prendre en compte la masse de molécules de cette gamme de PM qui était également présente dans la fraction $50 < PM < 0.45 \mu m$ dans un rapport $V1/V2$.

Masse de carbone imputable aux molécules de $3 < PM < 50 \text{ kDa}$:

$$m'3 = (C'3V'3 - m3V'3/V1)(V1/V2)$$

$$m'3 = (C'3V'3 - m3V'3/V1)V1/(V3 + V'3)$$

3) Dans la fraction de plus fort poids moléculaire, on trouve des molécules de $PM < 3$ et des molécules de PM compris entre 3 et 50 kDa présentes de façon proportionnelle au volume. Pour retrouver la masse de carbone réellement imputable aux molécules de $PM < 50 \text{ kDa}$, il faut retrancher ces contributions.

Masse de carbone imputable aux molécules de $50 \text{ kDa} < PM < 0.45 \mu\text{m}$:

$$m'2 = C'2V'2 - m'3V'2/V1 - m3V'2/V1$$

La validité du protocole se vérifie dans la conservation de la masse : on doit avoir

$$C1V1 = m3 + m'3 + m'2$$

II.2.4.7 Incertitude sur les résultats

On part de l'équation du bilan de masse :

$$C1V1 = C'2V'2 + C'3V'3 + C3V3 = m$$

$$\Delta m/m = \Delta C'2/C'2 + \Delta V'2/V'2 + \Delta C'3/C'3 + \Delta V'3/V'3 + \Delta C3/C3 + \Delta V3/V3$$

Dans notre protocole, les volumes des fractions sont toujours de l'ordre de 300 ml. Le volume mort du dispositif est de 30 ml, nous faisons attention à vider les tuyaux au maximum mais on peut difficilement éviter une erreur de 5 ml sur les volumes. L'incertitude ($\Delta C / C$) sur les concentrations est de 5%.

On obtient : $\Delta m/m = 0.05 + 5/300 + 0.05 + 5/300 + 0.05 + 5/300$

$$\Delta m/m = 0.2 = 20\%$$

On se fixe une marge d'incertitude de 20 %.

II.2.4.8 Reproductibilité de la méthode

Nous avons testé la reproductibilité du protocole sur une solution d'eau de ruisseau pour un élément : le carbone organique dissous. Les résultats sont reportés dans le tableau (II.12). L'erreur calculée entre la masse entrée et la masse sortie n'excède pas 10 %.

Tableau II.12 : reproductibilité de l'ultrafiltration sur échantillon naturel

Fraction		masse n°1 (mg)	masse n°2 (mg)	masse n°3 (mg)
masse de C introduite		2.81	2.50	2.33
masse de C	50 << 0.45 μm	0.35	0.45	0.41
analysée (mg)	3 << 50 kDa	0.83	0.53	0.36
	< 3 kDa	1.35	1.35	1.36
total (mg)		2.53	2.34	2.15
erreur (%)		9.7	6.47	7.68

II.2.5 Les méthodes de spéciation des complexes organométalliques

Les méthodes de spéciation utilisées en chimie de l'environnement ainsi qu'en chimie classique, sont décrites dans le chapitre I. L'ultrafiltration tangentielle est une première approche, que l'on pourrait plutôt qualifier de méthode de compartimentation que de méthode de spéciation, car on effectue une séparation sur des critères de poids moléculaire et non sur des critères de labilité. De même, le choix de la chromatographie liquide haute performance n'est, en soi, pas adapté à l'étude de la spéciation car cette technique ne préserve pas les interactions non covalentes. Dans notre étude, nous mettons en oeuvre l'HPLC afin de caractériser des ligands organiques dans les solutions du sol, la spectrométrie de masse électrospray pour affiner cette caractérisation. La spéciation prend réellement tout son sens dans la dernière partie de l'étude, car nous réintroduisons les ligands mis en évidence dans les solutions naturelles dans un modèle de spéciation en solution EQUIL(T) élaboré par FRITZ, (1981).

II.2.5.1 La chromatographie liquide haute performance

Le principe de la chromatographie liquide haute performance, comme toute chromatographie au sens large, réside dans la séparation de composés selon leur affinité pour une phase stationnaire. Les composés migrent au sein d'une solution que l'on appelle éluant sur un support solide comprenant une phase rétentric. Cette phase stationnaire comporte des groupements chimiques qui retiennent les composés selon différents types d'interaction qui peuvent être des liaisons ioniques ou des interactions du type carbone-carbone. L'éluant peut être homogène durant toute la séparation -on parle alors d'élution isocratique ou hétérogène- ou un mélange de solvant de polarités différentes -on parle dans ce cas d'élution par gradient-. Cette technique est très bien décrite par HERON et TCHAPLA (1993).

Nous utilisons une colonne de chromatographie type C18. La phase stationnaire est composée de chaînes carbonées. Les composés sont élués par gradient, l'éluant devient de moins en moins polaire. Les composés les plus polarisés sont donc élués en premier, et les moins polarisés, ceux présentant le moins de fonction du type carboxylique ou alcools sont élués en dernier.

La détection des composés post-colonne peut s'effectuer par une détection UV, les détecteurs les plus utilisés sont alors les détecteurs à barrette de diodes qui permettent une caractérisation multi-longueurs d'onde. Si les composés ne sont pas chromophores, on peut envisager une dérivatisation de ces composés pour leur adjoindre un composé chromophore qui les rendra détectables.

La caractérisation des composés dans le cas d'une HPLC peut également être envisagée par spectrométrie de masse électrospray. Cette dernière technique est relativement rarement utilisée du fait du coût de l'équipement.

II.2.5.2 La spectrométrie de masse électrospray

La spectrométrie de masse permet de déterminer avec précision les masses des molécules et des atomes. *La condition sine qua non de la détermination de la masse est le passage d'atomes ou de molécules à l'état d'ions.* L'électrospray est l'une des méthodes les plus douces d'ionisation.

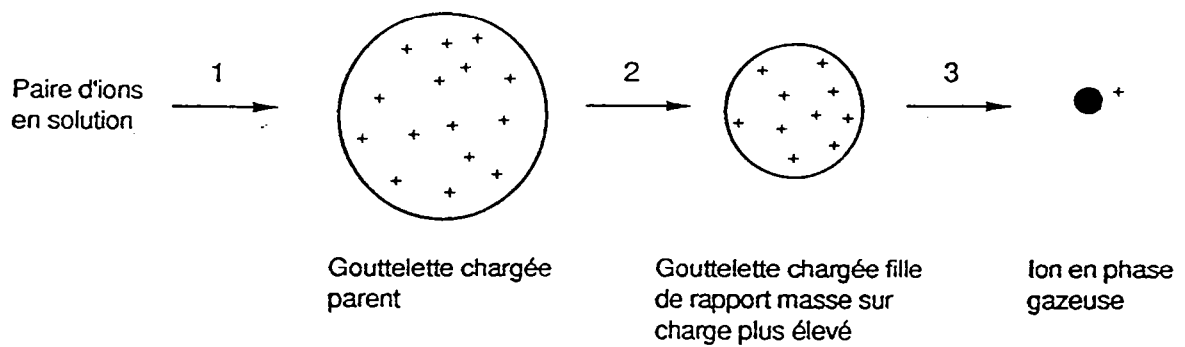


Figure II.15 : Description du mécanisme d'ionisation-désorption ES (d'après Leize, 1994).

1. Production de gouttelettes chargées à partir d'un électrolyte en solution.
2. Fission des gouttelettes chargées mères par évaporation du solvant et explosions coulombiennes successives, qui conduit à des gouttelettes filles très petites et très chargées.
3. Emission des ions en phase gazeuse à partir des gouttelettes filles.

II.2.5.2.1. L'ionisation électrospray

Le mécanisme de nébulisation

Lors de l'ionisation par électrospray, c'est la tension imposée par un champ électrique appliqué à la surface d'un liquide qui provoque la nébulisation. La tension électrique appliquée à la sortie du capillaire induit la séparation des charges positives et négatives présentes en solution et permet de former des gouttelettes de charge élevée (WITHEHOUSE et al., 1985). L'évaporation des solvants est réalisée à l'aide d'un flux d'azote à température modérée (60°C) (SIU et al., 1993). L'excès de charges électriques dans chaque gouttelette combiné à l'évaporation progressive des solvants conduit à un point où les répulsions coulombiennes excèdent les forces de cohésion (KEBARLE et TANG, 1993). Ce phénomène induit une cascade d'explosions coulombiennes au cours de laquelle des microgouttelettes puis des nanogouttelettes sont formées permettant ainsi la désorption de molécules mono- et multi-chargées. Cette désorption est obtenue en mode négatif (YAMASHITA et FENN, 1984, STRAUB et VOYKSNER, 1993) ou positif (WONG et al, 1988).

Le mécanisme de désorption

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation d'ions à partir de gouttelettes chargées. Le modèle de FENN (1993) concilie les modèles de DOLE (1968), de ROELLEN et al.(1987), d'IRBANE et THOMSON (1979). La figure (II.15) décrit la formation d'ions en phase gazeuse. Les microgouttelettes chargées à des champs électriques supérieurs à la limite de Rayleigh éjectent des nanogouttelettes ou des molécules chargées parfois solvatées (HIRAKOA, 1992).

II.2.5.2.2 La source électrospray

Le principe

L'électrospray se distingue de l'ionspray, processus au cours duquel la nébulisation est assistée pneumatiquement par de l'azote passant dans une aiguille coaxiale au capillaire amenant la solution (IKONOMOU et al., 1991, FENN et al.1990).

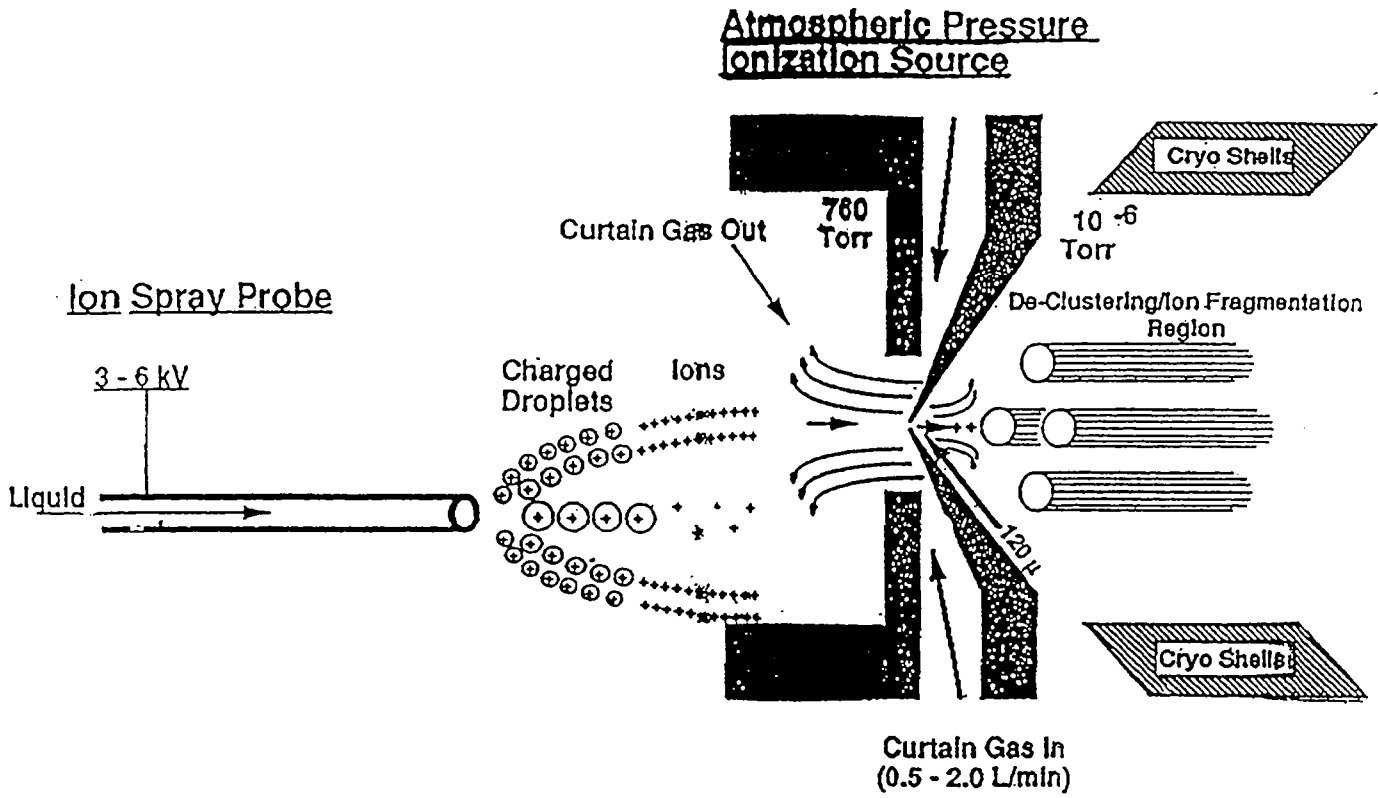


Figure II.16 : Schéma de la source électrospray API-I SCIEX PE.-

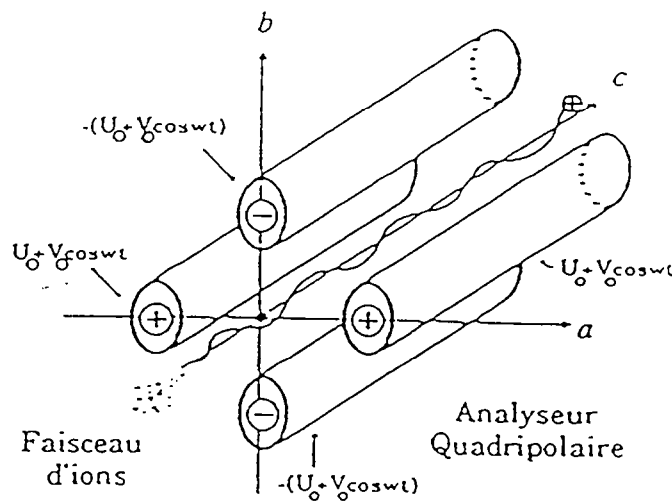


Figure II.17 : Schéma d'un analyseur quadripolaire.

Les sources électrospray à pression atmosphérique doivent permettre la formation d'ions et leur transport dans l'analyseur. Un système de lentilles électromagnétiques portées à différents potentiels ainsi qu'une différence de pression entre la source et l'analyseur provoquant un phénomène de succion permettent d'obtenir le résultat escompté.

Le schéma, figure (II.16), présente la source électrospray du spectromètre API-1 SCIEX PERKIN ELMER (Tornhill, Ontario). Le processus d'ionisation volatilisation est obtenu en générant un champ électrique de l'ordre de 3000 V/cm entre l'extrémité du capillaire et l'électrode. Un gradient de pression (760 Torr dans la source et 10^{-6} Torr dans la zone pré-quadripole) permet d'accélérer et de transporter les ions formés dans la source. En augmentant la valeur de la tension appliquée à l'électrode, tension appelée par la suite tension d'orifice, on provoque une accélération des ions donc une augmentation de leur énergie interne : il peut y avoir rupture de liaison, fragmentation.

II.2.5.2.3. Les analyseurs quadripolaires

L'analyseur quadripolaire est aujourd'hui l'analyseur le plus utilisé, notamment sur les appareils comportant une source électrospray. Cet analyseur de masse est un analyseur dynamique, fondé sur la dépendance temporelle du potentiel électrique dans les directions x et y du champ du quadripôle (CAMPANA, 1980). *Il transmet ou rejette les ions selon le principe de la stabilité dans le champ du quadripôle.* Des conditions opératoires favorables donneront un chemin stable pour des ions d'une certaine gamme masse/charge (m/z) et instable pour tous les autres ions.

Un quadripôle se compose de quatre barres d'acier inox disposées selon le schéma (figure II.17). Un potentiel est appliqué entre deux barres opposées. Ce potentiel comprend une composante de tension continue U et une composante de tension sinusoïdale $V\cos\omega t$. Les deux autres barres sont portées au potentiel de signe opposé. Le champ développé entre ces quatre barres sélectionne les ions qui y transitent.

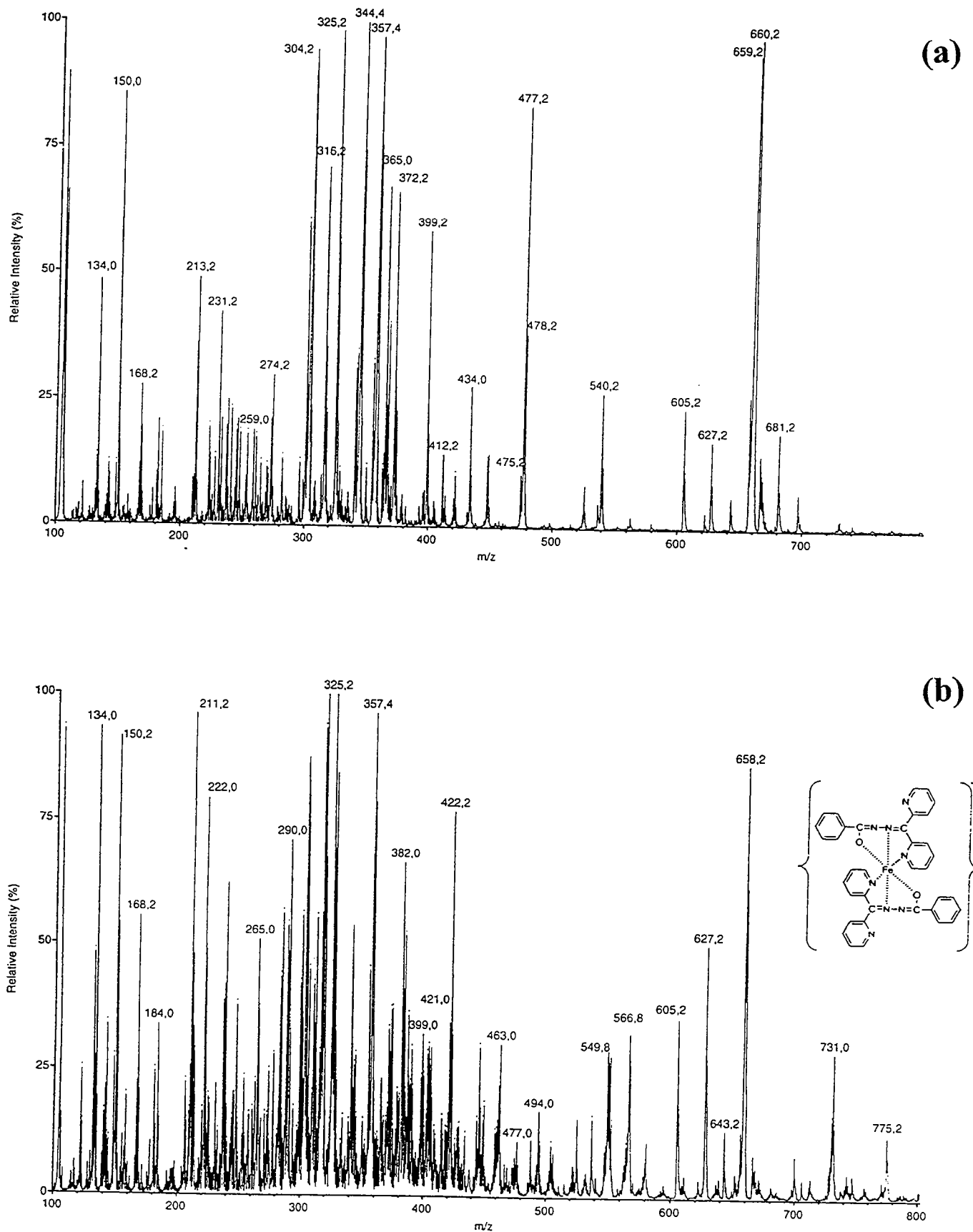


Figure II.18 : Spectre ESMS des complexes DPKBH-Fe(II) (a) et DPKBH-Fe(III) (b).

II.2.5.3 Etude de complexes non covalents par ESMS

Cette technique de spectrométrie de masse est particulièrement intéressante dans l'étude des complexes non covalents (LEIZE et al. 1996). En effet, ces liaisons faibles ne sont pas brisées lors du passage du composé de la source vers le détecteur. Ainsi, la chimie de coordination a trouvé dans cette technique d'analyse un moyen de mettre en évidence rapidement la structure de complexes organométalliques. La masse ainsi que la charge du composé peuvent être facilement définies.

La figure (II.18) montre deux spectres ESMS des complexes non covalents du ligand DPKBH de masse 302 g/mole avec le Fe(II) (spectre a) et le Fe(III) (spectre b). Les spectres présentent de nombreux pics représentatifs d'adduits, le ligand s'associe avec des cations tels que ammonium, sodium...Cependant sur le premier spectre, on met en évidence d'une part le complexe monomère DPKBH-Fe(II) ($m/z = 357$) et le complexe dimère DPKBH₂-Fe(II) ($m/z = 660$). Dans ce cas de complexation, le ligand a conservé ses deux protons. Par contre, le spectre présentant l'espèce avec le Fe(III) montre que pour le dimère DPKBH₂-Fe(III), le ligand a perdu ses deux protons ($m/z = 658$), cela correspond à la structure définie par SUAREZ et al. (1994).

II.2.6 Synthèse du chapitre

Afin d'acquérir la qualité des eaux du sol en milieu hydromorphe, un transect versant cultivé-zone humide en friche est équipé de collecteurs d'eaux du sol. Ces dispositifs permettent d'échantillonner la solution du sol dans différents horizons et ainsi d'appréhender une certaine variabilité spatiale tout en préservant au maximum la structure du sol.

Plusieurs méthodes d'analyse sont développées pour atteindre la spéciation des composés en solution. Le prélèvement des échantillons et leur conservation jusqu'au laboratoire dans les conditions anaérobies est une étape primordiale qui conditionne les résultats finaux. Il est essentiel de préserver les caractéristiques physicochimiques de la solution pour éviter que le Fe(II) ne passe à l'état de Fe(III) et ne précipite. En effet, ce changement d'état modifie les équilibres en solution et les micropolluants Cu et Zn peuvent co-précipiter.

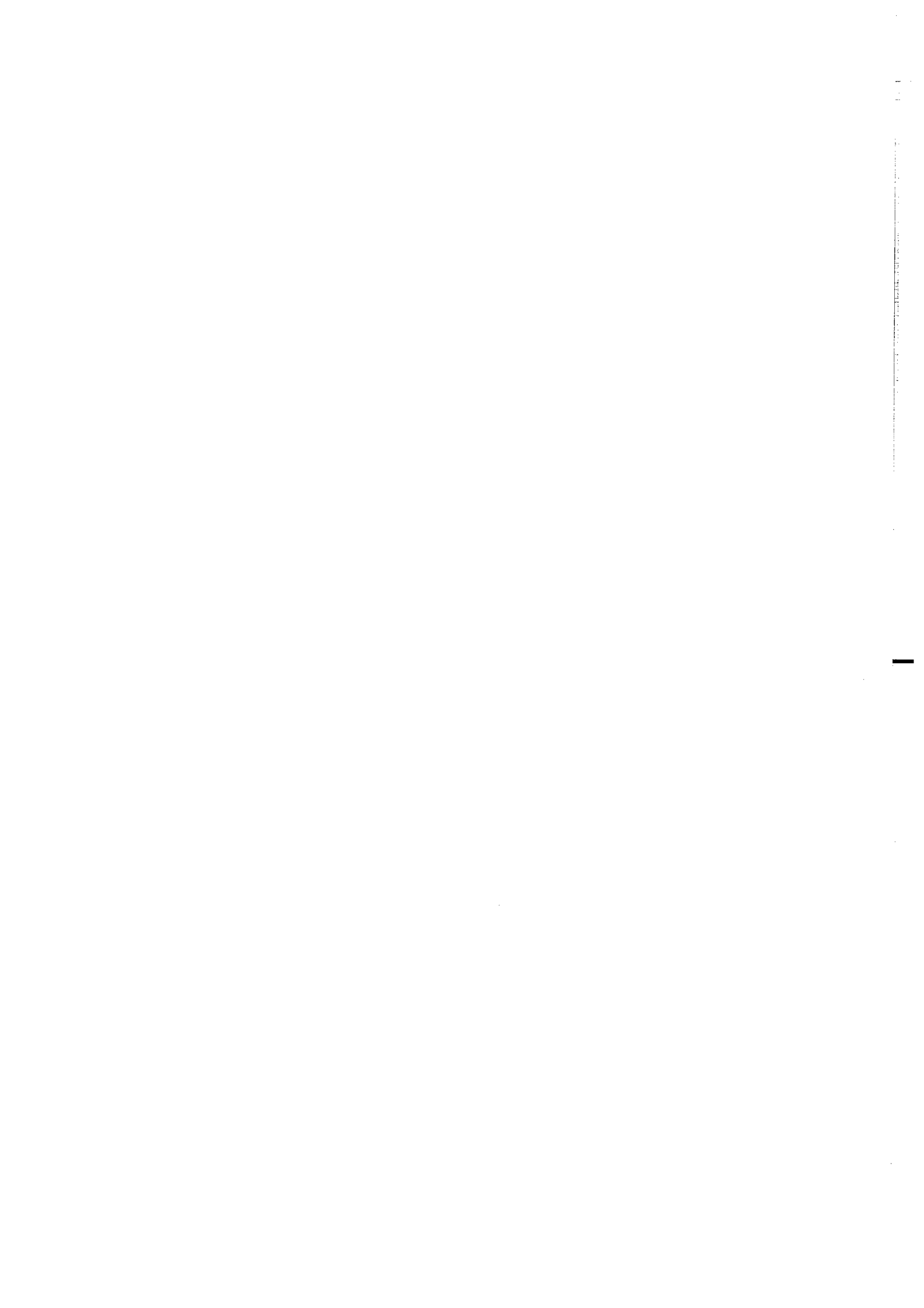
Nous avons donc mis l'accent sur la préservation de l'échantillon tout au long du procédé de filtration et d'ultrafiltration tangentielle. Ces opérations sont réalisées sous atmosphère d'azote.

De plus, il est nécessaire de quantifier à chaque étape du protocole la concentration en Fe(II) afin de vérifier s'il n'y a pas de modifications trop importantes du milieu. La teneur en Fe(II) est mesurée tant sur le terrain que pendant le transport de l'échantillon au laboratoire ou pendant l'étape d'ultrafiltration. Il fallait donc disposer d'une méthode de dosage du Fe(II) rapide et stable. Le ligand DPKBH a été synthétisé au laboratoire selon le protocole défini par PEKHONEN et al.(1992). L'étude réalisée sur ce ligand chélateur du Fe(II) et du Fe(III) a mis en évidence que le dosage simultané de la forme II et III dans les solutions du sol est impossible sur les solutions du sol car les interférences par d'autres éléments tels que l'aluminium ou le zinc sont trop importantes. Cette technique est cependant tout à fait performante pour le dosage du Fe(II) ; le complexe formé est stable. La limite de détection par le DPKBH est de 10^{-6} M, mais il est possible de descendre à des valeurs inférieures par une concentration dans le chloroforme.

L'ultrafiltration tangentielle est un procédé reproductible sur les échantillons naturels. Cette technique est utilisée afin d'effectuer une compartimentation des espèces en solution selon leurs poids moléculaire. La distribution des micropolluants métalliques et du carbone organique dissous peut ainsi être mise en évidence.

Les composés phénoliques sont susceptibles de réduire le fer, donc de contribuer à la mobilisation des micropolluants métalliques fixés sur les oxydes. Nous avons donc mis en oeuvre une étude de caractérisation des composés phénoliques par HPLC. La chromatographie liquide est couplée à un spectromètre de masse afin de caractériser la masse moléculaire des composés mis en évidence. Les résultats obtenus par ces méthodes seront explicités et discutés dans le chapitre VI consacré à la spéciation des éléments en solution. Les ligands organiques mis en évidence sont introduits dans un modèle de spéciation afin de retrouver la distribution des complexes et des formes libres du fer, de l'aluminium du cuivre et du zinc dans les solutions du sol des différents horizons.

Chapitre III : étude hydrogéochimique



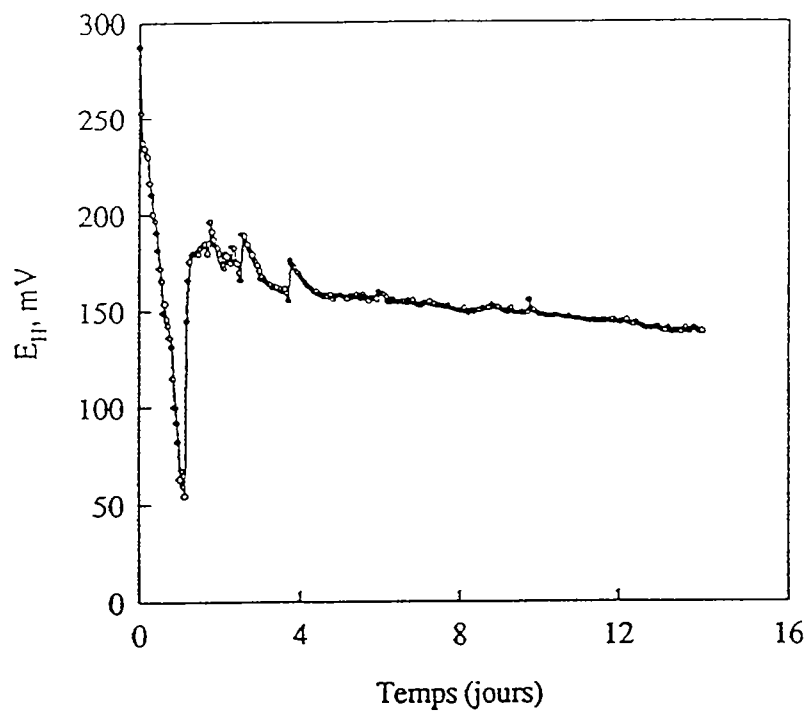


Figure III.1 : évolution du potentiel d'oxydo-réduction en milieu anaérobie (CHARLATCHKA, 1996)

Chapitre III : étude hydrogéochimique de la zone humide entre 1993 et 1996

Introduction

Dans cette partie, nous étudierons la zone de friche hydromorphe pendant les trois années 1993 à 1996 à travers les données climatiques et les données physico-chimiques : potentiel d'oxydo-réduction, pH, température, concentrations en chlorures, nitrates et silice.

On s'intéresse à une période jugée clef : de septembre à mai. En effet, la zone humide s'assèche en été ; la nappe s'abaisse progressivement. En automne, lorsque les précipitations sont supérieures à l'évapotranspiration, la nappe remonte et la zone devient progressivement saturée en eau. Elle le restera jusqu'au printemps. Du fait du principe même d'échantillonnage de l'eau, les prélèvements ne sont réalisés que lorsque l'horizon où est situé le collecteur est saturé.

Mais durant cette période, selon la recharge en oxygène dissous, il est possible que le milieu ne soit pas toujours en phase anaérobie. En effet, saturation en eau n'implique pas forcément anaérobiose (BERTHELIN, 1982, BOURRIE et al., 1994, TROLARD et al., 1995).

L'hypothèse d'une anaérobiose non permanente sera discutée par l'analyse de la dynamique temporelle du potentiel d'oxydo-réduction. Lorsque le milieu est en phase saturée anaérobie, les micro-organismes doivent céder les électrons résultant de la respiration anaérobie à un autre accepteur que l'oxygène et se servent des nitrates, du fer ou d'autres espèces, comme accepteurs d'électrons. Lorsque le Eh est bas, les composés réduits prédominent en solution, lorsque le Eh est élevé, la microflore dispose d'assez d'oxygène dans le milieu et ne réduit pas les nitrates ou les hydroxydes de fer. La dynamique du Eh en laboratoire dans un milieu confiné est présentée figure (III.1) (BERTHELIN, 1982, CHARLATCHKA, 1996). Le potentiel d'oxydo-réduction diminue fortement pendant les huit premiers jours puis se stabilise selon une loi de type exponentielle. En milieu naturel, cependant, le milieu n'est jamais parfaitement confiné, il peut y avoir des écoulements latéraux ou verticaux d'eau riche en oxygène dissous, lors de fortes pluies. Ces écoulements peuvent alors augmenter la valeur du potentiel d'oxydo-réduction.

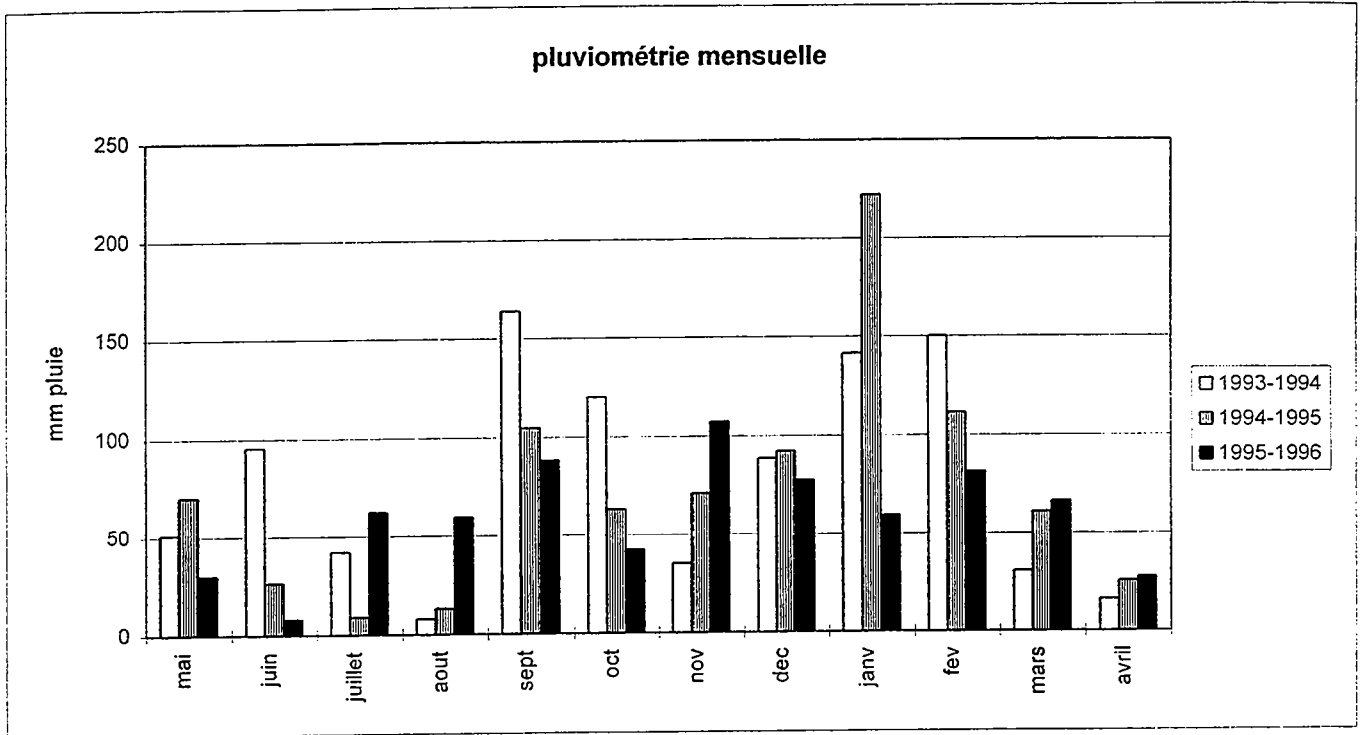


Figure III.2 : pluviométrie mensuelle de mai à mai

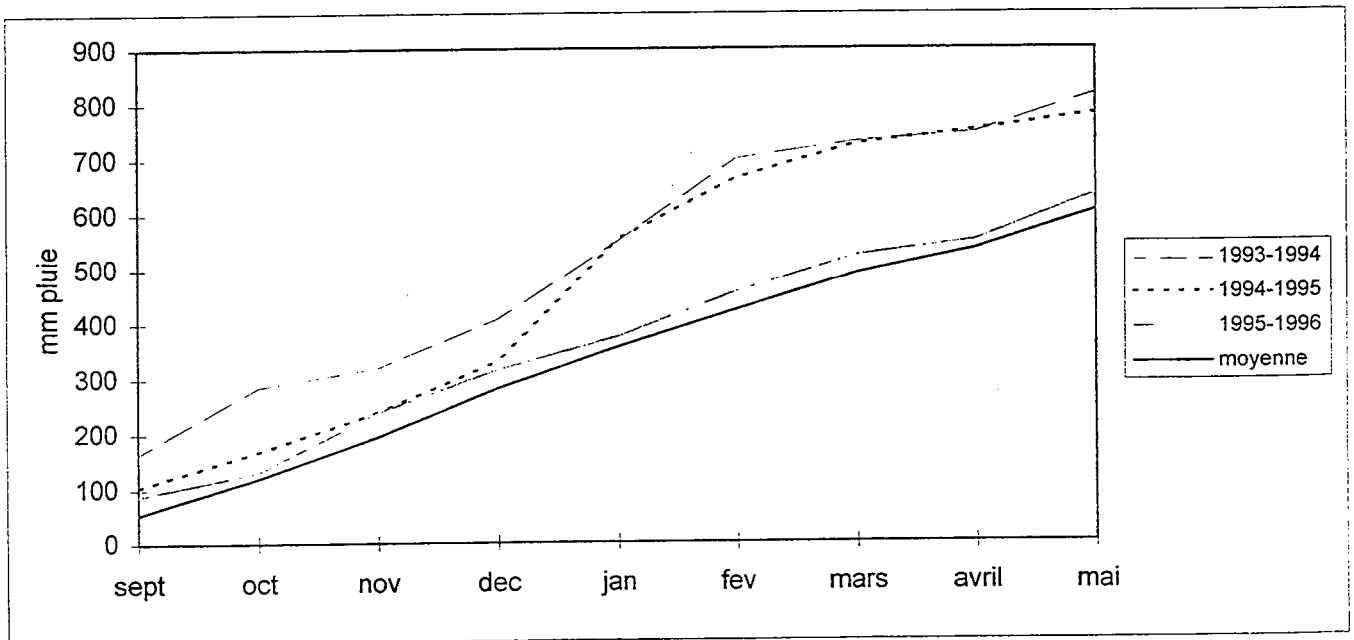


Figure III.3 : cumul des précipitations de septembre à mai pour les trois années

Afin de relier la mesure du potentiel d'oxydo-réduction aux facteurs hydrologiques, la dynamique des concentrations en chlorures, en nitrates et du pH sera analysée de manière complémentaire. En effet, les amendements organiques et minéraux réalisés sur le versant situé en amont de la zone hydromorphe apportent des éléments tels que chlorures et nitrates qui seront utilisés dans un objectif de traçage hydrologique.

Chaque graphe présentera donc les dates de ces amendements, et nous discuterons d'un impact de ces apports anthropiques sur la qualité des eaux et sur l'éventualité d'un transfert du versant vers la rivière.

L'analyse portera sur les deux horizons Lg et Sg, afin de mettre en évidence une connexion ou une déconnexion entre ces horizons au cours des différentes périodes.

Enfin, nous tenterons de formaliser les relations observées entre les facteurs hydrologiques et la dynamique du potentiel d'oxydo-réduction par une modélisation de l'évolution temporelle du Eh.

III.1 Données météorologiques

III.1.1 Les précipitations

Suivant l'année considérée (1993-1994, 1994-1995 et 1995-1996), les modalités des phases de saturation varient car les précipitations varient. La figure (III.2) présente les précipitations mensuelles au cours des trois années.

L'année 1993-1994 est caractérisée par un début d'automne très pluvieux ; en septembre et en octobre, il a plu 280 mm. Les mois de novembre et de mars suivant sont des mois secs, mais les précipitations du mois de mai sont à nouveau élevées puisqu'elles atteignent 70 mm.

L'année 1994-1995 possède un automne moins pluvieux que l'année précédente (116 mm de moins). Par contre, cette année se caractérise par les fortes pluies de janvier 1995 ayant provoqué des inondations exceptionnelles en Bretagne ; il a plu 210 mm en dix jours.

L'année 1995-1996 présente une pluviométrie régulière et modérée, mis à part le mois de novembre relativement pluvieux (plus de 100 mm).

Si on compare maintenant les trois années en effectuant un cumul des précipitations tous les quinze jours (figure III.3), on observe que les deux premières années présentent le

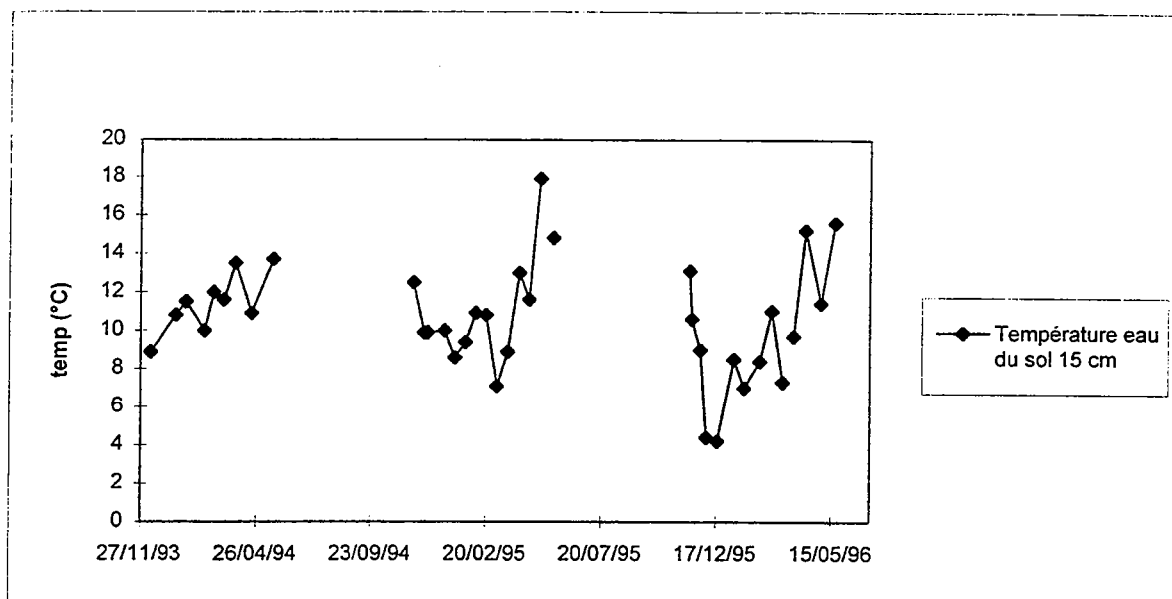


Figure III. 4 : température des eaux du sol à 15 cm

Tableau III.1 : amendements organiques et minéraux sur les parcelles du Mercy

Mars 1994	Avril 1995	Novembre 1995	Mars 1996
40 UN + 120 UK	Lisier (40m ³ /ha)	Lisier (40m ³ /ha)	lisier (40m ³ /ha)
Lisier (40m ³ /ha) ↓1	↓2	↓3	↓4

même cumul annuel mais des périodes de pluie différentes : l'automne pour l'année 1993-1994 et l'hiver pour l'année 1994-1995. L'année 1995-1996 est plus sèche, puisqu'en fin de période d'étude, il manque près de 200 mm par rapport aux années précédentes, mais la pluviométrie correspond à une année moyenne, la moyenne ayant été réalisée sur vingt ans. Cette différence dans la distribution des pluies a peut être une influence sur le comportement de la zone humide, car la période qui définit son comportement est la phase au cours de laquelle elle devient saturée, c'est à dire l'automne.

III.1.2 La température des eaux du sol

La température des eaux du sol suit la température du sol. La figure (III.4) présente les variations de température pendant la période d'étude dans les eaux du sol. Globalement les températures sont similaires dans les deux horizons.

En 1993-1994, la température est d'environ 10°C de décembre à mars, puis elle augmente à 12 ou 13 °C.

En 1994-1995, la température enregistrée en hiver est plus basse que l'année précédente, mais elle reste autour de 8°C.

Par contre, la dernière année, la température est basse au mois de décembre (4°C) et pendant les mois de janvier et février, l'eau du sol est à 7°C.

La température des solutions a une grande influence sur les constantes d'équilibre. Il est donc probable que les écarts enregistrés entre les années auront des conséquences sur les équilibres minéraux solutions, et donc sur les teneurs en éléments dissous. La température influence les vitesses de réaction ainsi que l'activité biologique, notamment celle de la microflore.

III.2 Les épandages réalisés

Les apports réalisés sur le versant sont présentés dans le chapitre II, mais nous le rappelons dans ce chapitre. Par souci de clarté, les épandages sont numérotés, dans l'ordre chronologique, de 1 à 4. Chaque graphe portera ainsi des flèches numérotés correspondant aux épandages définis dans le tableau (III.1).

III.3 Données physico-chimiques

Pendant les trois années, nous avons suivi dans les eaux du sol les paramètres suivants : potentiel d'oxydo-réduction, pH, température, concentrations en silice, chlorures, nitrates et sulfates pour les collecteurs situés dans la zone humide à 15 cm et 50 cm de profondeur. Ces profondeurs correspondent respectivement aux horizons Lg et Sg.

Nous analyserons et interpréterons chacun de ces paramètres successivement pour chaque horizon.

III.3.1 Le potentiel d'oxydo-réduction

La figure (III.5) présente le Eh mesuré dans l'horizon organo-minéral ainsi que dans l'horizon Sg au cours de la période d'octobre à mai durant les trois ans.

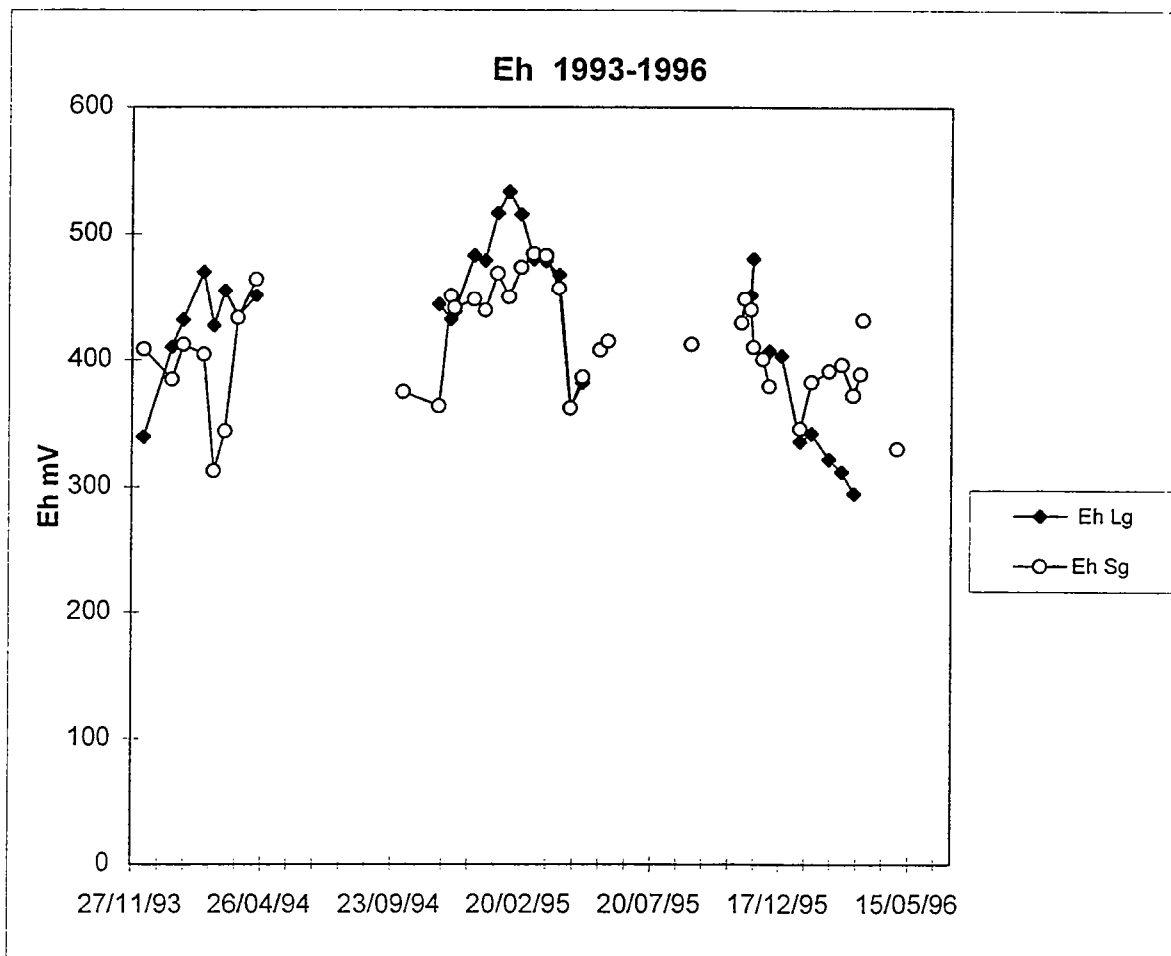


Figure III.5 : évolution du potentiel d'oxydoréduction dans les horizons Lg et Sg

Friche 15 cm :

Résultats

Au cours de l'année 1993-1994, le potentiel d'oxydo-réduction augmente pendant tout l'hiver puis se stabilise de mars à mai. La distribution des pluies au cours de l'année 1993-1994 montre que l'automne était très humide. Nous ne disposons pas de piézomètres pour apprécier le battement de la nappe, mais les observations sur le terrain montrent que le bas du versant cultivé était saturé en eau.

Le potentiel d'oxydo-réduction augmente au cours de l'année 1994-1995 et présente une courbe en cloche à partir du janvier 1995.

Par contre pour l'année de prélèvement 1995-1996, le Eh diminue constamment. Les valeurs les plus basses du potentiel d'oxydo-réduction sont mesurées au cours de l'année 1995-1996.

Pendant ces trois années, le Eh est toujours supérieur à 300 mV. On note donc trois allures très différentes de l'évolution temporelle du Eh selon les années.

Discussion

Les premières valeurs ne sont pas identiques selon les années. En fait, les premiers points sur la courbe ne correspondent pas toujours aux premiers jours de saturation de la zone, c'est le cas pour les deux dernières années, mais pas pour la première. Ainsi, le premier prélèvement a été effectué environ un mois après la saturation de la zone, le potentiel d'oxydo-réduction est plus faible que pour les deux années 1994-95 et 1995-96.

Pour les deux premières années 1993-1994 et 1994-1995, le milieu semble être oxygéné de novembre à février car le Eh ne cesse d'augmenter, alors qu'il semble être confiné en 1995-1996 ; le potentiel diminue régulièrement.

Cette différence de comportement s'explique par des conditions météorologiques différentes mais aussi par l'hydrologie du système.

En effet, une explication des fortes valeurs enregistrées en 1993-1994 pourrait être une circulation d'eau riche en oxygène dissous dans la zone humide, donc une participation de la pluie, ou d'un écoulement du versant, relativement importante. Plus la zone est saturée en eau, plus l'eau peut circuler rapidement ; les transferts sont donc peut-être plus rapides que

pendant une année plus sèche. Par contre, la stabilisation du potentiel en mars 1994 correspond à la baisse des précipitations.

Les fortes variations de l'année 1994-1995 peuvent être expliquées par les fortes crues de janvier 1995, qui ont réoxygéné le système, soit par des écoulements latéraux de subsurface soit par transfert vertical.

La chute constante du potentiel pendant l'année 1995-1996 peut être interprétée par la faiblesse des précipitations et la répartition homogène des pluies au cours du temps. Ces conditions météorologiques ne contribuent pas à des écoulements rapides du versant vers la zone hydromorphe, à des circulations préférentielles rapides amenant de l'eau plus oxygénée. Il semble que le milieu soit confiné en 1995-1996. La zone est saturée en permanence, mais les circulations d'eau sont lentes, et l'oxygène dissous est consommé dans le milieu.

Friche 50 cm :

Résultats

Les valeurs (figure III.5) sont globalement plus basses dans cet horizon que dans l'horizon de surface.

Au cours de l'année 1993-1994, le potentiel d'oxydo-réduction mesuré dans la friche à 50 cm est stable de décembre à début mars. En mars, le Eh diminue brutalement puis augmente rapidement de mars à mai.

Pour l'année 1994-1995, le Eh augmente à partir de décembre 1994 puis diminue à partir de mars 1995, la courbe possède une allure en cloche.

Pendant l'année 1995-1996, le potentiel d'oxydo-réduction diminue régulièrement d'octobre à mi-février. A partir du 15/02/96, le Eh augmente.

Les courbes présentent également une allure différente suivant les années.

Discussion

Les hypothèses concernant une circulation d'eau riche en oxygène dissous à 15 cm semblent se vérifier sur les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction à 50 cm pour l'année 1994-

1995. La faiblesse et l'homogénéité des précipitations en 1995-1996 semblent également être à l'origine de la diminution des valeurs jusqu'au 15/02/96. Le milieu pour ces périodes est plus réduit à 50 cm qu'à 15 cm. Le renouvellement par apport d'eau est plus rapide en surface qu'en profondeur.

Les variations des valeurs du Eh à 50 cm sont dissociées des variations à 15 cm pour la première année, 1993-1994, ainsi que pour la dernière année après le 15/02/96. Les deux horizons semblent être déconnectés pour ces deux périodes. Ainsi, de mi-mars 1994 à fin mai 1994, l'horizon Sg semble être traversé par de l'eau riche en oxygène dissous. Le même phénomène se produit à partir du 15/2/96 jusqu'à la fin du mois d'avril.

Conclusion :

Il apparaît une relation entre la valeur du potentiel d'oxydo-réduction et la répartition et l'abondance de la pluviométrie. Au cours de ces trois années, les courbes présentent des allures très différentes. La première année les variations du Eh ne sont pas corrélées à 15 et 50 cm, les deux horizons ne possèdent pas le même fonctionnement.

Par contre pour les deux dernières années, les horizons ne semblent pas déconnectés, excepté à partir de mi-février 1996. Les hautes valeurs de Eh enregistrées en 1994-1995 dans les deux horizons laissent supposer que la zone est traversée par de l'eau riche en oxygène dissous issue soit directement de la pluie, soit d'écoulements latéraux provenant du versant car l'augmentation des valeurs a lieu pendant les crues exceptionnelles de janvier. Cependant les valeurs sont plus faibles à 50 cm qu'à 15 cm, les écoulements semblent donc se faire préférentiellement à 15 cm.

La faiblesse des précipitations en 1995-1996 favorise peut être le confinement de la zone : l'eau circule très lentement. Les micro-organismes ont largement le temps de consommer l'oxygène dissous, le milieu devient alors réducteur.

III.3.2 Le pH

Les variations du pH au cours des trois années sont présentées figure (III.6).

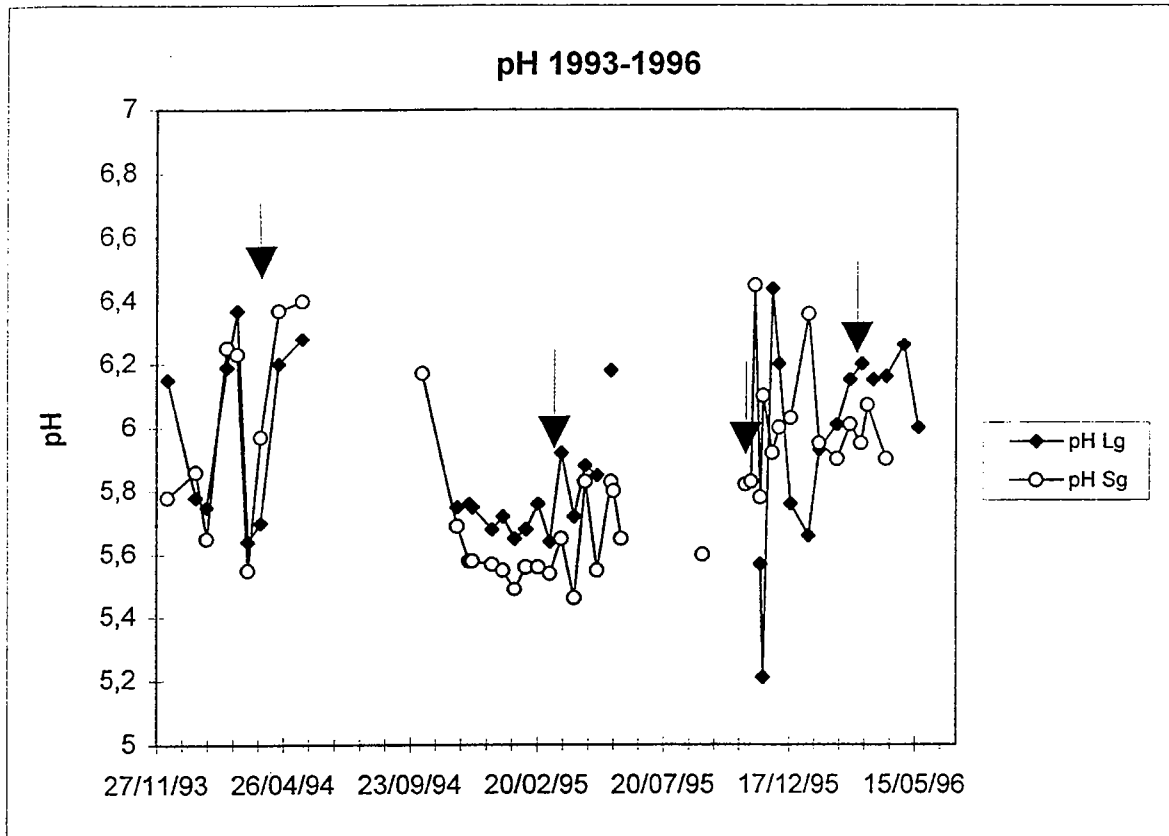


Figure III.6 : évolution du pH dans les horizons Lg et Sg

Résultats

Friche 15cm:

Sur les trois années, le pH oscille entre un minimum de 5,2 et un maximum de 6,4.

En 1993-1994, le pH présente un pic en février, il augmente de 5,8 à 6,4. Le pH diminue ensuite à 5,6 début mars puis augmente à 6,2 au mois de mai. L'année 1993-1994 présente de fortes variations.

En 1994-1995; le pH est stable tout au long de l'année ; les variations enregistrées n'excèdent pas 0,3 unité pH.

Au cours de l'année 1995-1996, le pH varie de façon importante. Ainsi, on observe une brusque variation du pH au mois de novembre, de 5,2 à 6,4. Il diminue ensuite

régulièrement jusqu'à fin janvier à 5,6 puis augmente pour se stabiliser à une valeur de 6,2 fin février.

Friche 50 cm :

En 1993-1994, le pH augmente de 5,6 à 6,4 en février, diminue à 5,6 puis augmente de nouveau à 6,4, valeur à laquelle il se stabilise.

En 1994-1995, le pH initial est élevé : 6,2, mais il diminue rapidement à 5,6 et se stabilise à cette valeur de novembre à fin mars. Le pH oscille ensuite entre 5,6 et 5,8.

Pendant l'année 1995-1996, on note une brusque augmentation du pH le 6/11/95 à 6,5. Puis il diminue à des valeurs proches de 6. Au mois de janvier, le pH augmente brusquement de la même façon puis se restabilise à des valeurs autour de 6.

Discussion

Les modifications de pH ont une forte influence sur les équilibres de complexation, les phénomènes d'adsorption/désorption et les équilibres de dissolution des minéraux.

Les variations du pH pendant les deux premières années sont nettement corrélées pour les deux horizons. Par contre, pour la dernière année, les variations du pH sont disjointes à 50 cm et à 15 cm.

Lors de la dernière année, nous avons vérifié le rôle clef des apports amonts (le pH devient plus basique), surtout si l'épandage de lisier est relayé par une forte pluie. Le retard de trois semaines observé entre les deux horizons pendant la dernière année peut s'expliquer par la présence d'eau issue du versant présente à 50 mais pas à 15 cm à la première date. A cette date, la zone n'est pas saturée et l'eau circule plus en profondeur, alors que trois semaines plus tard, la zone est saturée et la forte pluie fait circuler l'eau plus en surface.

Néanmoins, le milieu reste relativement tamponné à des valeurs de l'ordre de 5,8 à 6. Les épandages induisent des perturbations dans le milieu, mais le système revient relativement vite aux valeurs d'équilibre.

III.3.3 La silice

La figure (III.7) présente les variations de la silice dans les deux horizons au cours des trois années.

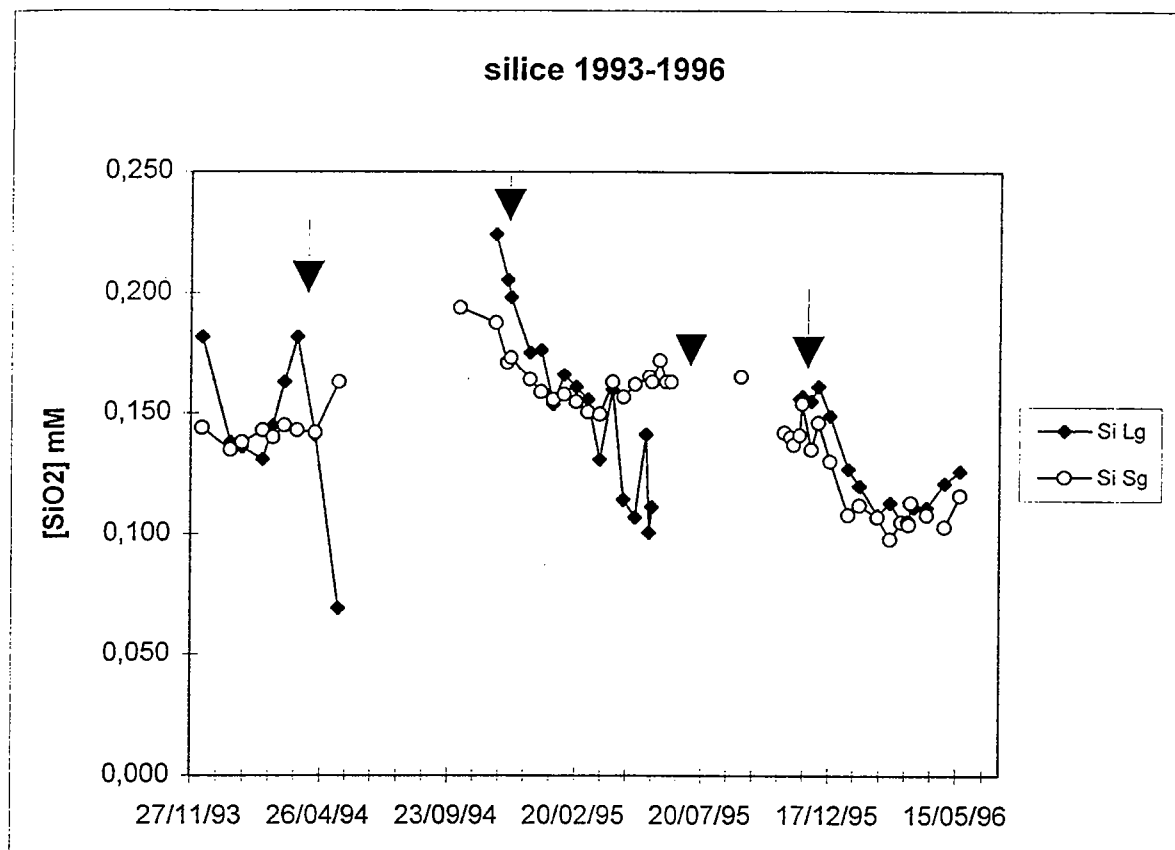


Figure III.7 : évolution des teneurs en silice dans les horizons Lg et Sg

Résultats

Friche 15 cm :

Deux années sur trois on observe une baisse de la concentration en silice. L'année 1993-1994 se différencie des autres années. La courbe montre une alternance de diminution et d'augmentation de la teneur en silice. Il faut remarquer que l'augmentation observée au mois de mars 1994 est régulière, puisque les quatre points sont parfaitement alignés. Le dernier point de prélèvement est à une teneur très basse en silice.

Pendant les deux dernières années, les teneurs en silice diminuent régulièrement de novembre à fin mars pour 1994-1995 et de novembre à mi-février pour 1995-1996, puis les teneurs augmentent pour certains prélèvements comme c'est le cas pour 1994-1995, ou se stabilisent nettement et remontent progressivement comme en 1995-1996.

Les amplitudes diffèrent selon les années. La teneur la plus faible est enregistrée en 1993-1994. L'amplitude dans les concentrations est la plus forte pour l'année 1994-1995. Par contre en 1995-1996, les teneurs en silice sont plus resserrées autour d'une moyenne.

Friche 50 cm :

Pour l'année 1993-1994, les concentrations en silice restent stables, hormis le dernier prélèvement qui possède une teneur plus élevée. Par contre, en 1994-1995, les teneurs diminuent régulièrement d'octobre à fin mars, puis augmentent progressivement. Le même phénomène se produit pendant l'année 1995-1996, les teneurs diminuent puis augmentent à partir de mi-février.

Pour les deux premières années, l'amplitude de variation des concentrations est faible. Par contre pour 1995-1996, l'amplitude est plus importante.

Discussion

La silice est présente en très faible quantité dans les eaux de pluies. Cet élément résulte essentiellement de la dissolution des silicates du sol. Il paraît donc envisageable d'interpréter une diminution de concentration de la silice dans les eaux du sol par une dilution du milieu par les eaux de pluies.

Selon cette hypothèse, pendant l'année 1993-1994, il semble que l'horizon Sg soit soumis à des écoulements réguliers, alors que l'horizon à 15 cm subit des alternances de dilution et de concentration.

La deuxième année montre une dilution continue du milieu dans les deux horizons jusque fin mars, puis les courbes divergent ; l'horizon de surface possède ensuite des concentrations plus diluées que l'horizon Sg.

Pendant la dernière année, l'eau de pluie semble influencer les deux horizons jusque mi-février. Cette interprétation est cependant en total désaccord avec l'interprétation établie pour le potentiel d'oxydo-réduction, qui montre que la zone est peu influencée par les écoulements. Cependant, cette année se caractérise par des températures plus basses que les autres années, la diminution de la teneur en silice coïncide avec la chute de la température ; il paraît envisageable de conclure que les réactions de dissolution des minéraux sont ralenties par ce facteur.

III.3.4 Les chlorures

Les chlorures peuvent être apportés en faible quantité par la pluie (NaCl), et en plus forte teneur par les engrais ou par les épandages de lisier. Les variations des concentrations en chlorures pendant les trois années, dans les deux horizons, sont présentées sur la figure (III.8).

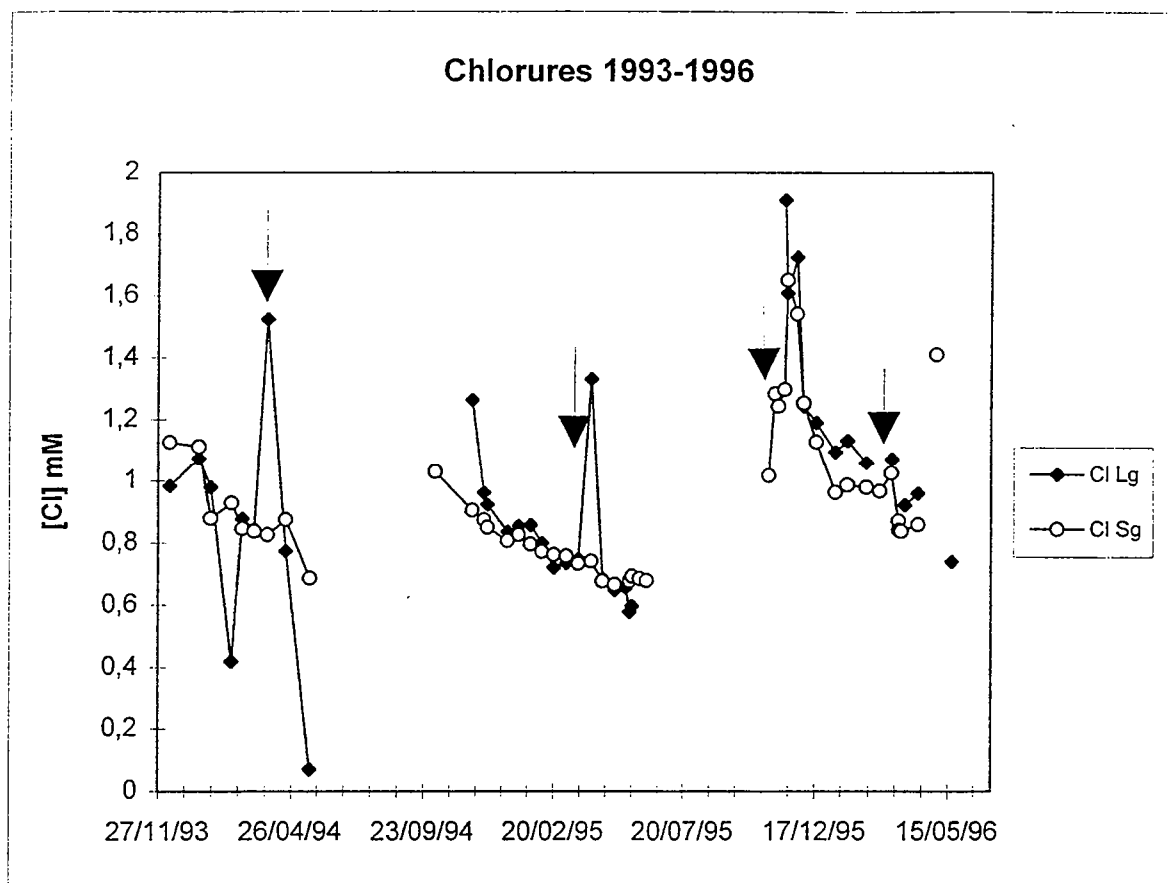


Figure III.8 : évolution des teneurs en chlorures dans les deux horizons Lg et Sg

Résultats

Friche 15 cm :

La courbe de 1993-1994, présente de fortes variations. Les concentrations oscillent entre 0,1 mM et 1,6 mM.

En 1994-1995, les teneurs en chlorures diminuent régulièrement, excepté à une seule date, au mois d'avril 1995, pour laquelle on note un pic important de chlorures en solution.

Enfin, pour la dernière année, 1995-1996, les concentrations élevées en novembre, diminuent régulièrement.

Discussion

Les chlorures sont présents à de plus fortes concentrations dans le lisier que dans l'eau de pluie. Les épandages de lisier peuvent être l'occasion de mettre en évidence des transferts.

Les différentes périodes étudiées comportent toutes un événement « épandage » sur le versant en amont. Une augmentation de la concentration en chlorure semble liée à ces épandages ou à un apport d'engrais minéral.

La première année, 1993-1994, présente de fortes variations. Le premier minimum correspond à une période pluvieuse. Pour les deux dernières années, les maxima font suite à des amendements organiques ou minéraux.

En dehors de ces augmentations brutales de concentrations, il semble que les variations des chlorures en solution soient corrélées aux variations de la silice à 15 cm. La figure (III.9a) illustre ce point de vue. Il semble, en effet, que pour l'année 1994-1995, ainsi que pour l'année 1995-1996, une corrélation existe entre ces deux facteurs, mais on note une différence d'amplitude entre les deux années. Pour des teneurs en silice du même ordre, les concentrations en chlorures sont inférieures de moitié pour l'année 1994-1995. La dilution, pour cette année, s'observe plus sur les chlorures, que sur la silice. Cette remarque s'explique par le fait que la silice est issue de la dissolution des silicates, le renouvellement est constant ; ce qui n'est pas le cas des chlorures qui proviennent essentiellement d'apports anthropiques. La silice semble donc régulée par la dissolution des minéraux du sol mais les concentrations sont un peu soumises à la dilution du milieu.

En 1995-1996, la teneur en chlorures est plus importante ; cela sous entend que la dilution est moins importante. Cependant la teneur en silice diminue dans le milieu ; la corrélation n'est pas simplement le fait d'un seul processus qui est la dilution, mais un deuxième processus peut intervenir, celui que nous avons envisagé au paragraphe précédent, à savoir une dissolution des silicates du sol ralentie car la température a diminué, donc des teneurs en silice plus faibles.

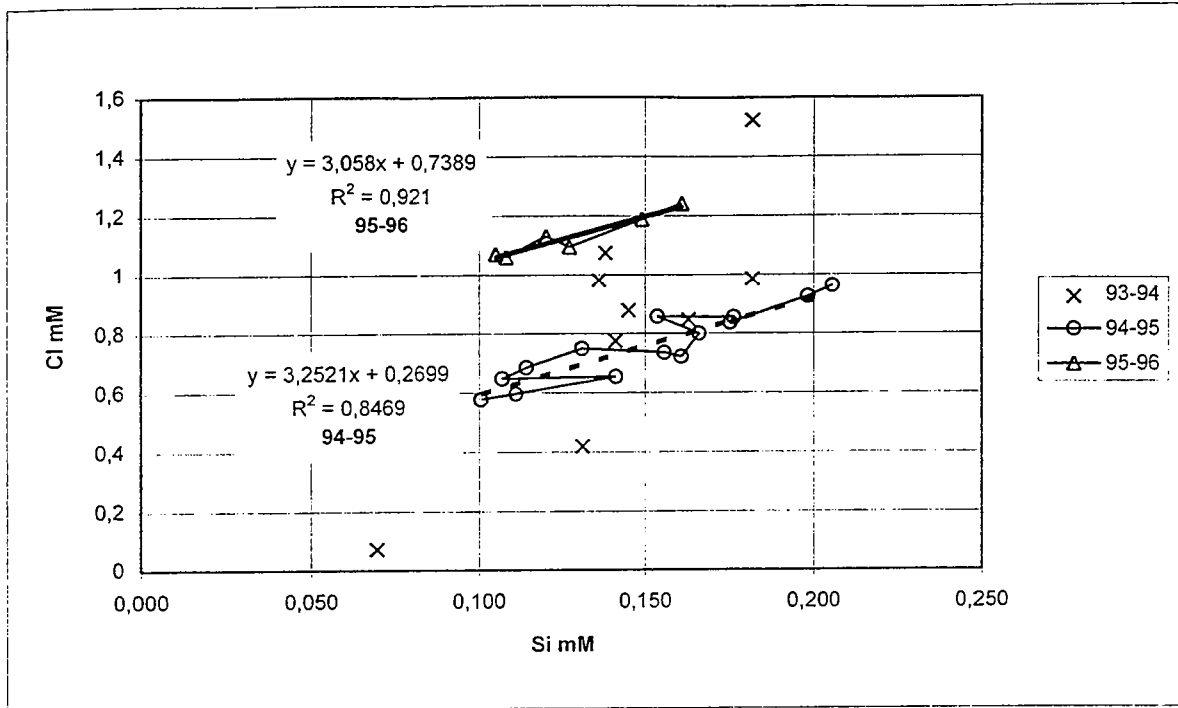


Figure III.9 a : corrélation entre silice et chlorures dans l'horizon Lg

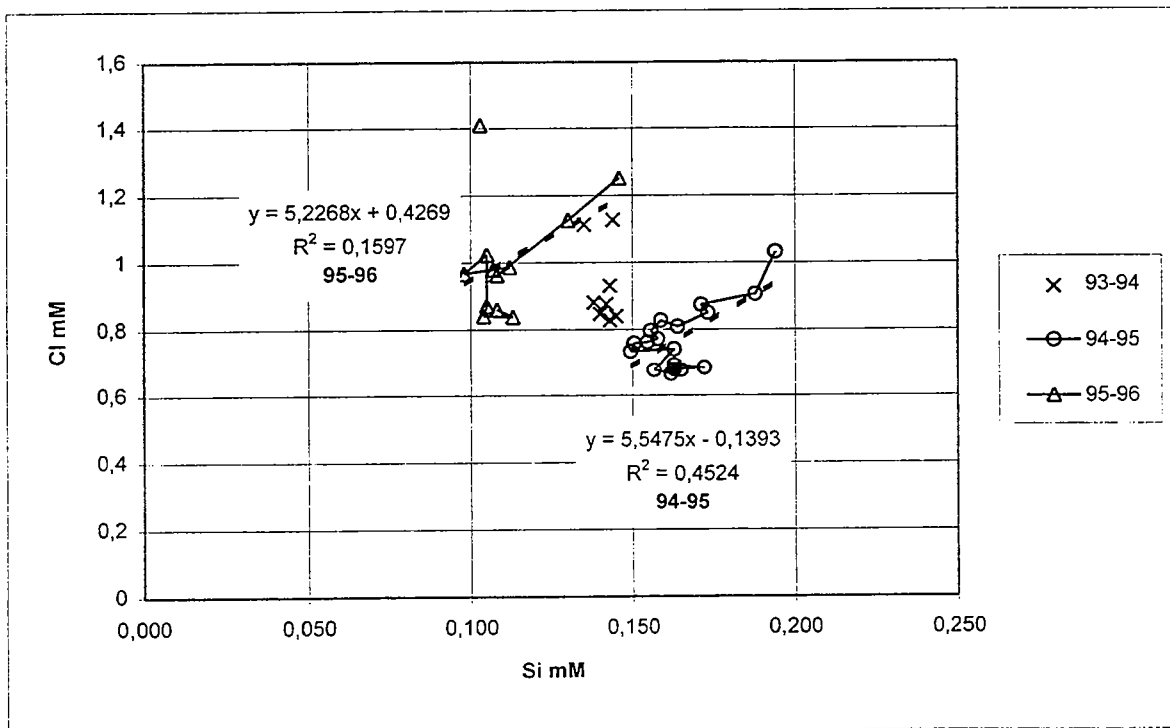


Figure III.9 b : corrélation entre silice et chlorures dans l'horizon Sg

Friche 50 cm :

Résultats

En 1993-1994, les teneurs en chlorures diminuent régulièrement. De même, en 1994-1995, on observe une baisse constante des concentrations. Par contre, en 1995-1996, au mois de novembre, la concentration en chlorures augmente fortement, puis diminue progressivement jusqu'à mi-février, se stabilise et baisse à nouveau fin avril.

Discussion

Les fortes augmentations des teneurs en chlorures à 15 cm suite à des épisodes d'épandage ne sont pas observées à 50 cm pendant les deux premières années. Il semble donc qu'il y ait déconnexion entre les deux horizons. Par contre, en 1995-1996, la teneur en chlorures évolue à 50 cm mais pas à 15 cm, pour la simple raison que la zone n'est pas totalement saturée, et que l'eau ne circule donc qu'à 50 cm. Les chlorures peuvent être un traceur des apports anthropiques sur le versant amont.

La figure (III.9b) montre qu'il n'y a aucune corrélation entre les teneurs en silice et les teneurs en chlorures à 50 cm (hormis les points de prélèvements qui font suite à des épandages) pendant les trois années. Les dispersions obtenues ne semblent pas s'expliquer simplement par un modèle de mélange à deux pôles (eau de pluie, eau d'altération). Les ordonnées à l'origine qui devraient correspondre à la concentration en chlorures de l'eau de pluie varient largement d'une année sur l'autre, y compris jusqu'à une valeur négative en 1994-1995.

III.3.5 Les nitrates

La figure (III.10) présente les variations des teneurs en nitrates pendant les trois années pour les deux horizons.

Résultats

Friche 15 cm:

Les deux premières années sont semblables ; une augmentation saccadée jusqu'en mi-mars puis une diminution brutale.

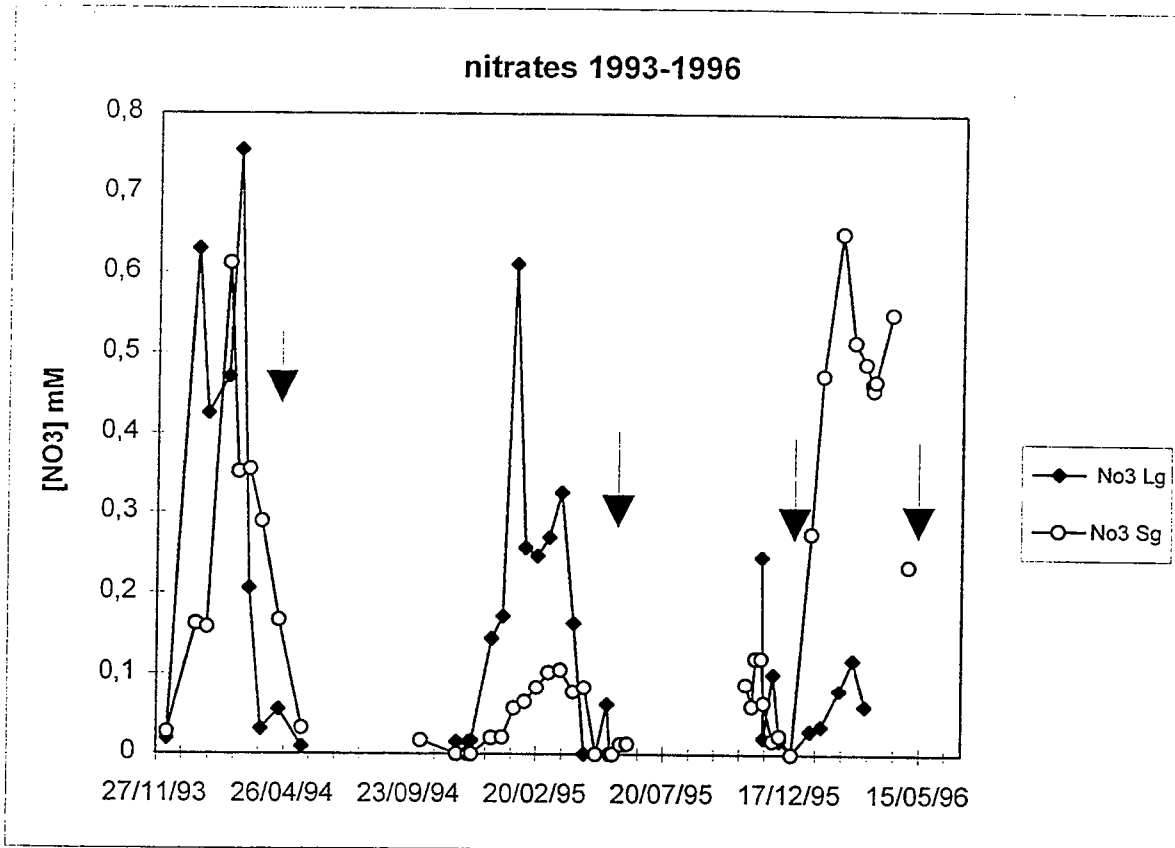


Figure III.10 : évolution des teneurs en nitrates dans les deux horizons

En 1995-1996, l'automne montre une diminution globale des nitrates en solution, puis il y a une augmentation à partir de janvier 1996. Les teneurs en solution restent cependant nettement plus faibles que les autres années.

Friche 50 cm :

En 1993-1994, la teneur en nitrates augmente de novembre à mars, puis diminue nettement jusqu'en mai.

En 1994-1995, le phénomène se reproduit avec une amplitude moindre. Par contre, en 1995-1996, on observe la situation inverse. Les teneurs diminuent de octobre à fin décembre, puis en janvier la concentration augmente très fortement. Au mois de mars, les teneurs se stabilisent mais restent élevées.

Discussion

Trois phénomènes peuvent expliquer la diminution des teneurs en nitrates dans le milieu, la végétation peut consommer des nitrates, des processus de dénitrification peuvent avoir lieu, enfin, il est possible qu'il y ait une dilution des eaux dans le milieu.

La diminution des concentrations en nitrates à partir de mars, que ce soit à 15 cm ou à 50 cm, pour la première année peut s'expliquer par la reprise de l'activité biologique ; la végétation absorbe des nitrates.

L'augmentation importante enregistrée en janvier 1995 à 15 cm, est peut être due à un flush des nitrates présents dans le versant pendant les crues historiques de janvier. La disproportion des teneurs entre les deux horizons peut s'expliquer par le fait que l'eau issue du versant circule préférentiellement à 15 cm. Nous l'avons vu pour l'interprétation du potentiel d'oxydo-réduction.

En 1995-1996, les deux niveaux de profondeur ont, vis à vis des nitrates, des comportements nettement différents. A 15 cm, toutes les conditions sont réunies pour qu'il y ait dénitrification : un pool de matière organique assimilable, des conditions réductrices et des nitrates. Les teneurs sont effectivement plus faibles, mais on note une augmentation des nitrates en février-mars, alors que le Eh est resté bas.

En revanche, à 50 cm, le potentiel d'oxydo-réduction a recommencé à augmenter à partir de mi-février, sans cependant atteindre des valeurs témoignant d'un milieu oxydant. On

peut faire l'hypothèse d'écoulements venant du versant. Les eaux se chargent en nitrates dans le versant, et transitent dans la zone humide. Les concentrations sont donc plus fortes.

III.4 Conclusion

Il semble que le comportement de la zone humide soit très lié aux conditions climatiques. Les trois années se distinguent nettement d'un point de vue climatique ; la distribution des pluies au cours de la période automne-hiver est très différente. La figure (III.11) récapitule les variations des paramètres à 15 et 50 cm, dans les horizons Lg et Sg, et des précipitations pendant les trois années. Cela nous conduit à énoncer l'hypothèse suivante : le potentiel d'oxydo-réduction peut être un facteur qui traduit l'aérobiose ou l'anaérobiose. Si des épisodes pluvieux importants ont lieu, le milieu ne peut devenir anaérobie, des eaux riches en oxygène arrivant sans cesse dans la zone. Par contre si les précipitations sont plus faibles et plus homogènes dans le temps, le milieu passe d'une phase de saturation aérobie à une phase de saturation anaérobie et conserve ces caractéristiques si les précipitations ne sont pas trop fréquentes et importantes.

Nous tenterons d'interpréter, à la lumière de cette hypothèse, trois problèmes :

- le comportement différent des horizons à 15 et 50 cm;
- le comportement différent des solutés;
- les mécanismes en jeu.

Les variations à 15 et 50 cm ne sont pas systématiquement corrélées. Pendant certaines périodes, les horizons semblent déconnectés. En 1993-1994, l'horizon de surface est traversé par une eau riche en oxygène dissous et en nitrates, alors qu'à 50 cm, les effets sont plus nuancés. Ce phénomène est notamment mis en évidence pendant la deuxième année. Pendant ces deux premières années, les circulations d'eau se font préférentiellement dans l'horizon de surface. Par contre, en 1995-1996, l'horizon Sg paraît traversé par une eau issue du versant à partir de mi-février alors que l'horizon Lg ne l'est pas.

La figure (III.12) présente les variations des paramètres silice, nitrates et chlorures des deux horizons avec les données du Eh en rappel. Il semble que lorsque le potentiel d'oxydo-réduction augmente, l'horizon est soumis à des renouvellements d'eau rapides. Le temps de

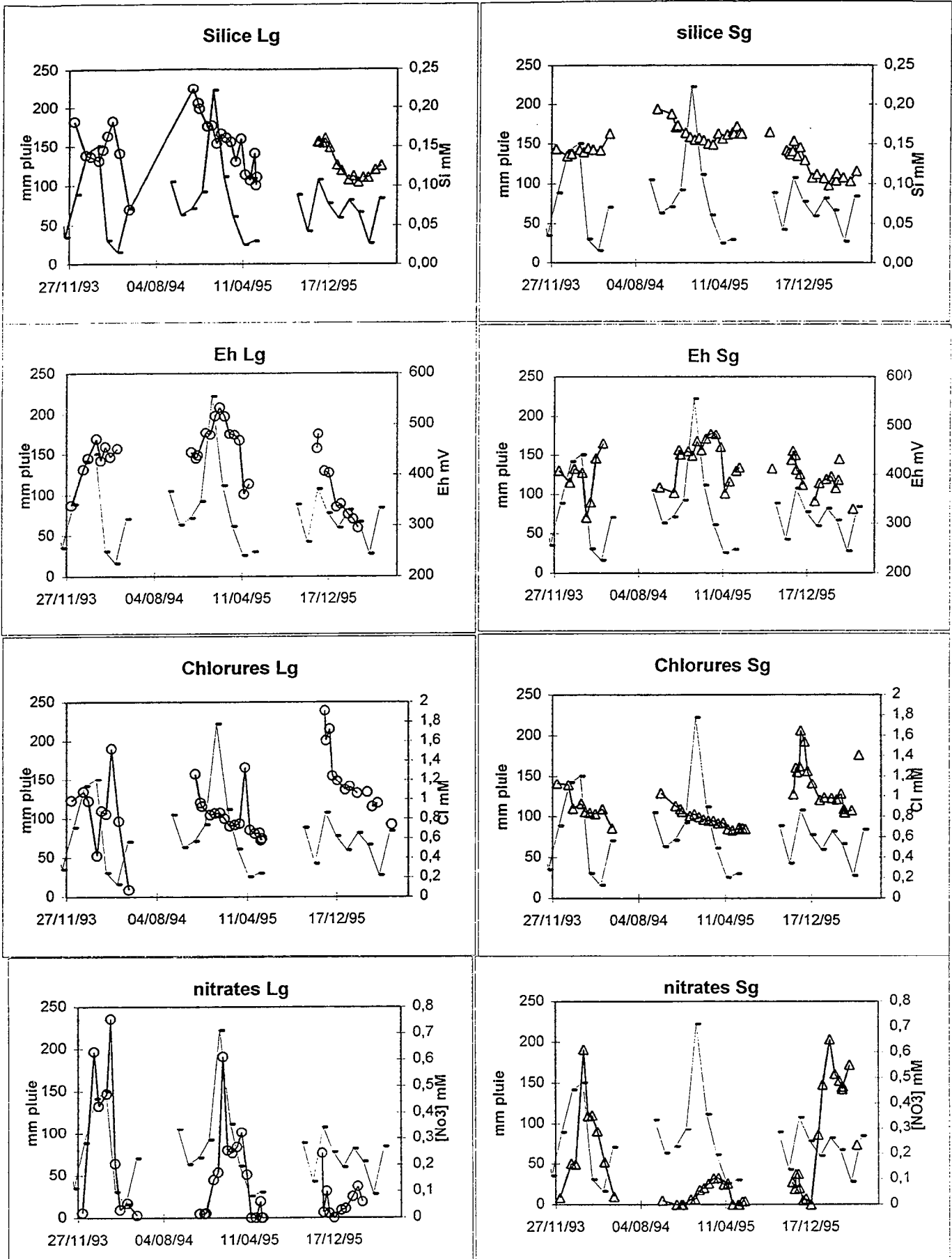


Figure III. 11 : dynamique de chaque élément et relevé mensuel des précipitations

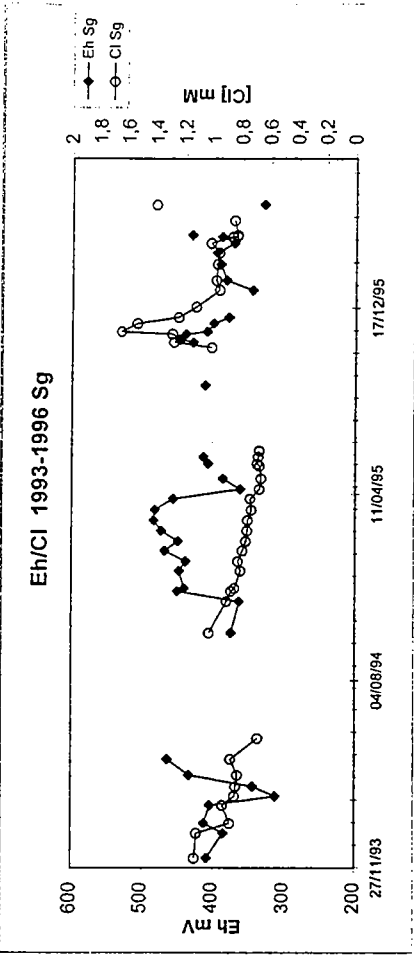
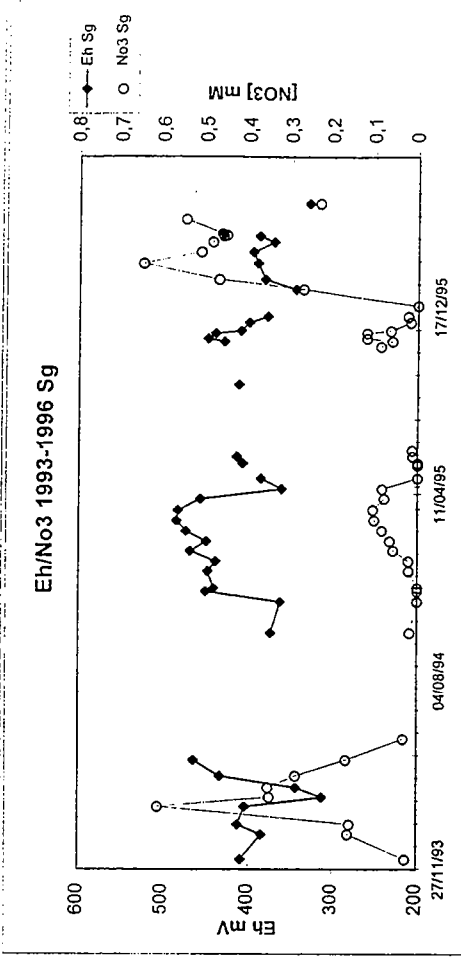
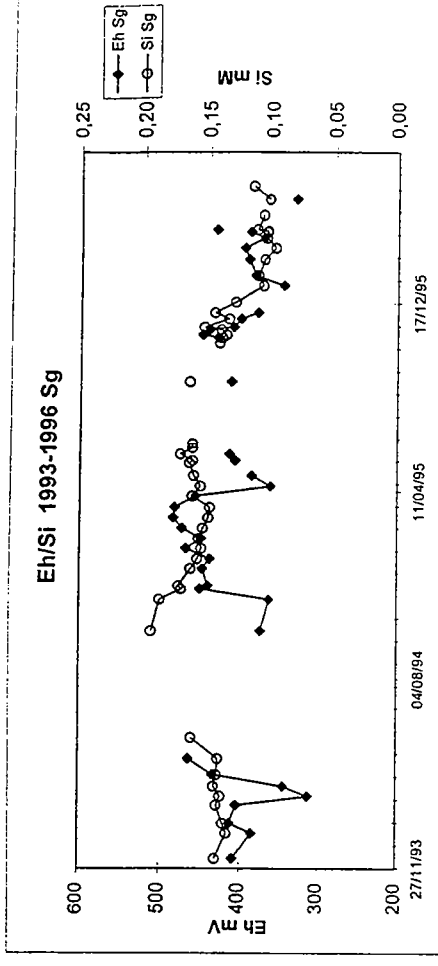
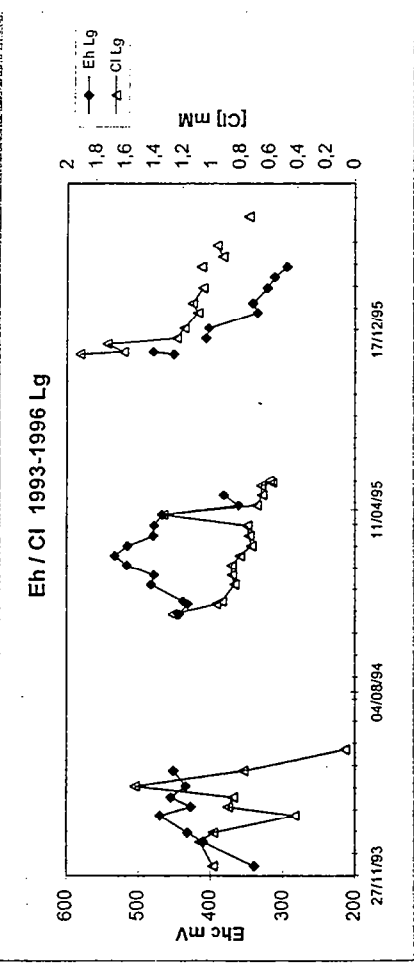
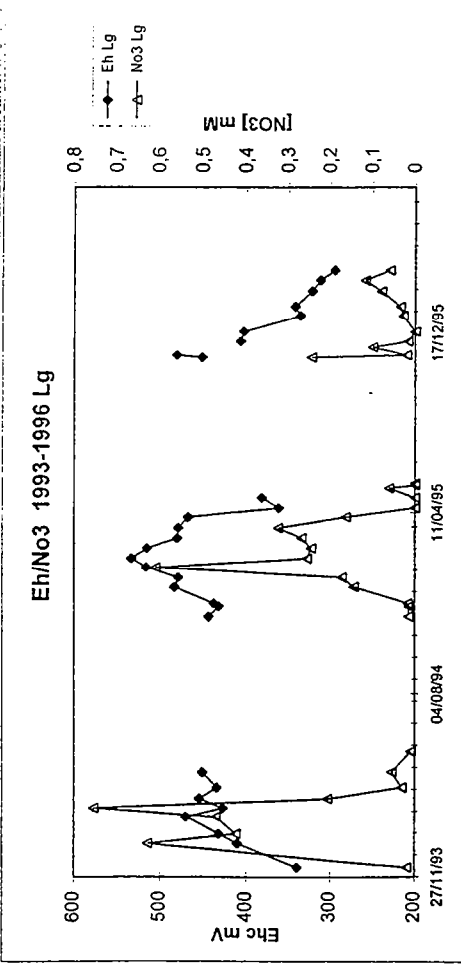
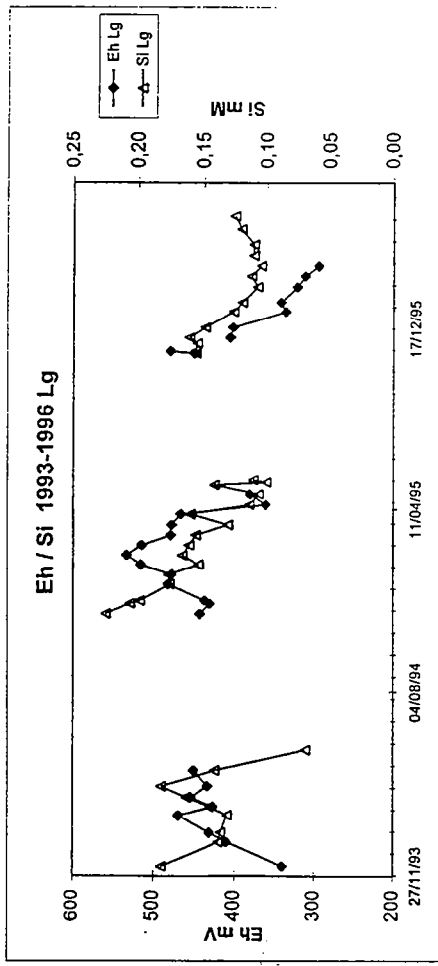


Figure III.12 : comparaison des dynamiques du Eh et des éléments

résidence de l'eau dans la zone de friche hydromorphe peut être évalué d'après le temps de séjour des éléments issus des apports amonts, et notamment le chlorure. Pendant deux années consécutives les impacts des épandages ne s'observent que sur une période de un mois. Le principal processus est, normalement, la dilution des éléments en place. Ce processus est clair dans les deux horizons pour les deux premières années. La teneur en silice diminue lorsque le Eh augmente. Hormis les points qui font suite aux épandages, on retrouve le même phénomène pour les chlorures pendant les années 1993 à 1995.

Par contre, la dernière année présente un comportement différent. Le potentiel diminue constamment dans l'horizon de surface et jusqu'au 15 février dans l'horizon plus profond Sg. Cela signifie, a priori, que les circulations d'eau sont plus faibles. La silice, élément en place devrait donc être moins diluée que les années précédentes. Or ce n'est pas le cas. Cependant la température basse peut expliquer le ralentissement de la dissolution des silicates. Cette baisse des teneurs est d'ailleurs endiguée lorsque la température remonte.

Pendant les deux premières années, l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction est accompagnée d'une augmentation des teneurs en nitrates. Cela se reproduit pendant l'année 1995-1996, puisqu'à partir de mi-février, le potentiel Eh augmente sans devenir très oxydant et les teneurs en nitrates deviennent très importantes. L'eau qui circule dans la zone humide s'est chargée en nitrates dans le versant, mais la dénitrification ne semble pas se produire.

Un indicateur de l'état du milieu, le potentiel d'oxydo-réduction, varie en fonction d'une double action sur laquelle on reviendra : l'activité de la microflore qui tend à le faire diminuer et le renouvellement d'eau riche en oxygène dissous qui tend à le faire augmenter.

La zone humide joue un rôle de zone tampon entre le versant intensément cultivé et la rivière. Or si les précipitations sont importantes, nous avons mis en évidence des transferts de composés issus du versant. Ceci est notamment vérifié lorsque les périodes d'épandage sont suivies d'une forte pluie. Il y a alors migration de certains éléments. Nous n'avons étudié, dans ce chapitre, que les chlorures et les nitrates, mais d'autres composés tels que les micropolluants métalliques peuvent également migrer vers la rivière.

Le temps de résidence des éléments semble très court, lorsque le potentiel d'oxydo-réduction est élevé. Ce temps de résidence de l'eau dans la zone de friche hydromorphe peut être évalué d'après le temps de séjour des éléments issus des apports amonts, et notamment le chlorure. Pendant deux années consécutives les impacts des épandages ne s'observent que sur une période de un mois. Les réactions chimiques sont gouvernées par deux facteurs ; un

facteur cinétique et un facteur thermodynamique. Si le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est largement supérieur au temps de résidence, la réaction ne peut atteindre l'équilibre. De ce fait, les calculs d'équilibre entre les minéraux et la solution peuvent être compromis, surtout pour les années très pluvieuses, et les réactions les plus lentes.

III.5. Modélisation de l'évolution temporelle du potentiel d'oxydo-réduction

III.5.1 Démarche

La première partie de ce chapitre a mis en évidence une relation entre la valeur du potentiel d'oxydo-réduction et le cumul de précipitations enregistré durant l'étude (figure III.13) que nous tenterons ici de formaliser. Les années les plus pluvieuses correspondent aux potentiels d'oxydo-réduction les plus élevés. GAMBRELL et PATRICK (1978) montrent que le potentiel d'oxydoréduction devient une mesure sensible du degré de réduction des sols hydromorphes lorsque l'oxygène disparaît. Le Eh s'échelonne alors entre 400 et -400 mV. Lorsque l'oxygène est présent, le Eh peut varier entre 400 et 700 mV.

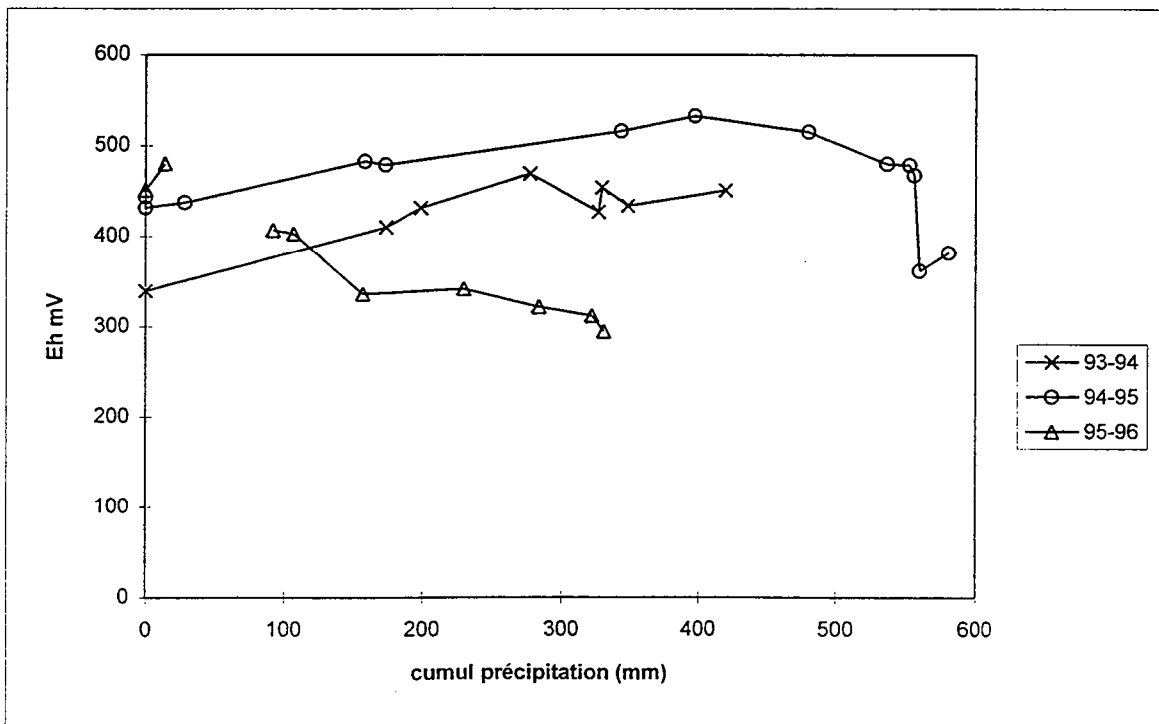


Figure III.13 : potentiel d'oxydoréduction en fonction du cumul de pluie

Il est impératif d'intégrer les deux tendances contradictoires suivantes dans le modèle ; d'une part, une fonction qui tend à faire diminuer le potentiel d'oxydo-réduction, traduisant la consommation de l'oxygène dans le milieu et la libération d'accepteurs finaux d'électrons électroactifs, d'autre part, l'augmentation du potentiel Eh liée à l'arrivée d'eau riche en oxygène dissous, exprimée comme on l'a vu par le cumul de pluie.

III.5.2 Le modèle

Nous disposons des données journalières de précipitations et d'évapotranspiration. Ce dernier paramètre est à prendre en compte car il devient important dès le mois de mars. Le modèle est un modèle à pas de temps journaliers, mais nous le validons grâce à des mesures bimensuelles. Le modèle prend son sens à partir du temps (j_0) qui est le jour où la zone devient complètement saturée.

Nous procédons par itération ; $Eh(j) = Eh(j-1) + F(j, p, etp...)$

F étant une fonction à définir.

j : temps cumulé depuis la saturation (exprimé en jours)

p : précipitation journalière au temps j (mm)

etp : évapotranspiration journalière au temps j (mm)

Il est nécessaire d'introduire un facteur qui fasse augmenter le Eh lorsqu'il y a des précipitations ainsi qu'un facteur dépendant du temps pour rendre compte de la diminution du potentiel en milieu confiné. Ce dernier facteur sera sous forme d'exponentielle, car cette formule mathématique traduit la décroissance du Eh. L'équation (1) traduit le premier modèle testé :

$$(1) \quad Eh(j) = Eh(j-1) + a(p-etp)-b \cdot \exp(-c \cdot j)$$

a, b et c sont des paramètres numériques à ajuster, dont les unités sont respectivement mV/mm, mV et 1/jour.

La figure(III.14) présente les valeurs simulées et les valeurs mesurées pour l'année 1993-1994. Les paramètres ont été ajustés empiriquement sur les 3 premiers points de l'année

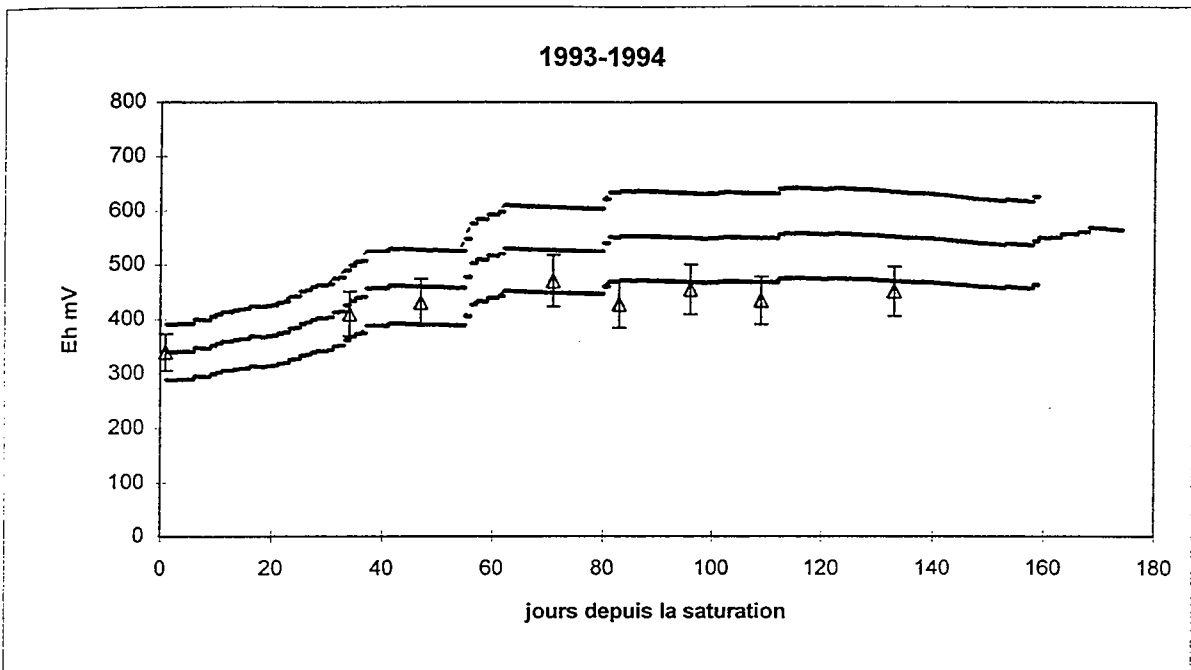


Figure III.14 : variations simulées (-) et mesurées du Eh en 1993-1994

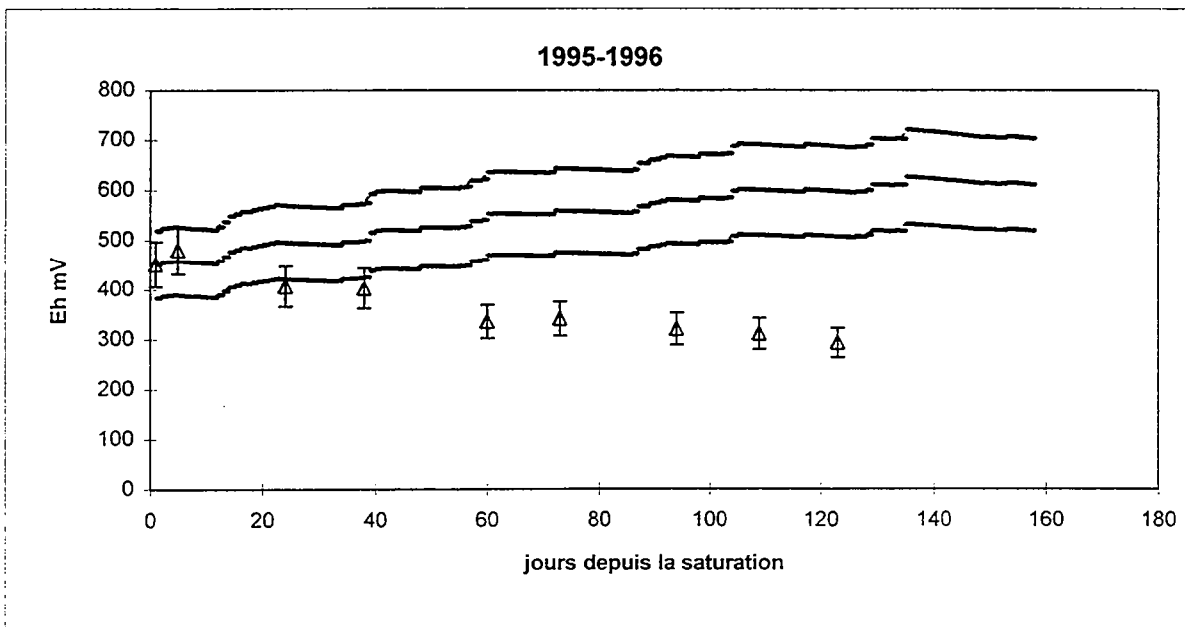


Figure III.15 : variations simulées (-) et mesurées du Eh en 1995-1996

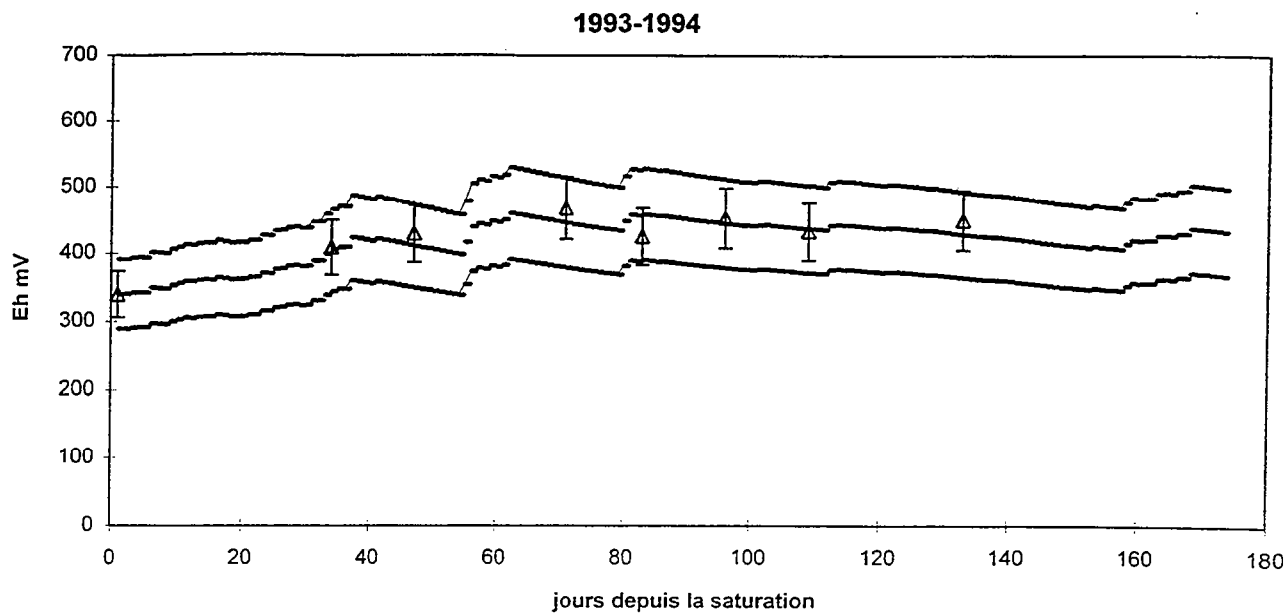


Figure III.16 : variations simulées (-) et mesurées du potentiel d'oxydoréduction en 1993-94

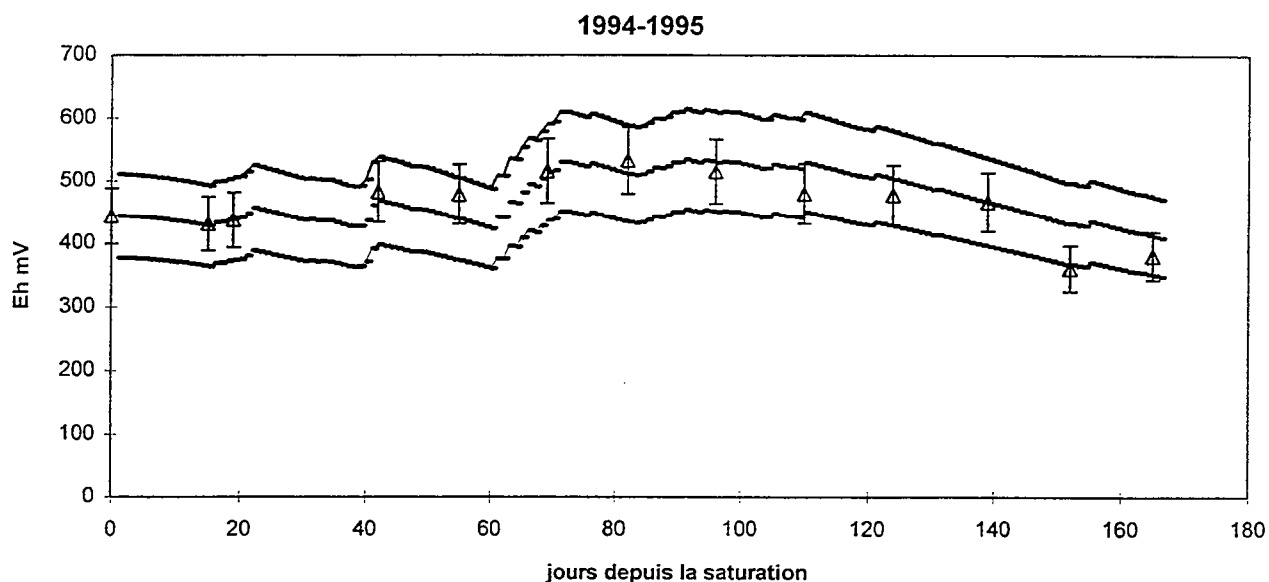


Figure III.17 : variations simulées (-) et mesurées du potentiel d'oxydoréduction en 1994-95

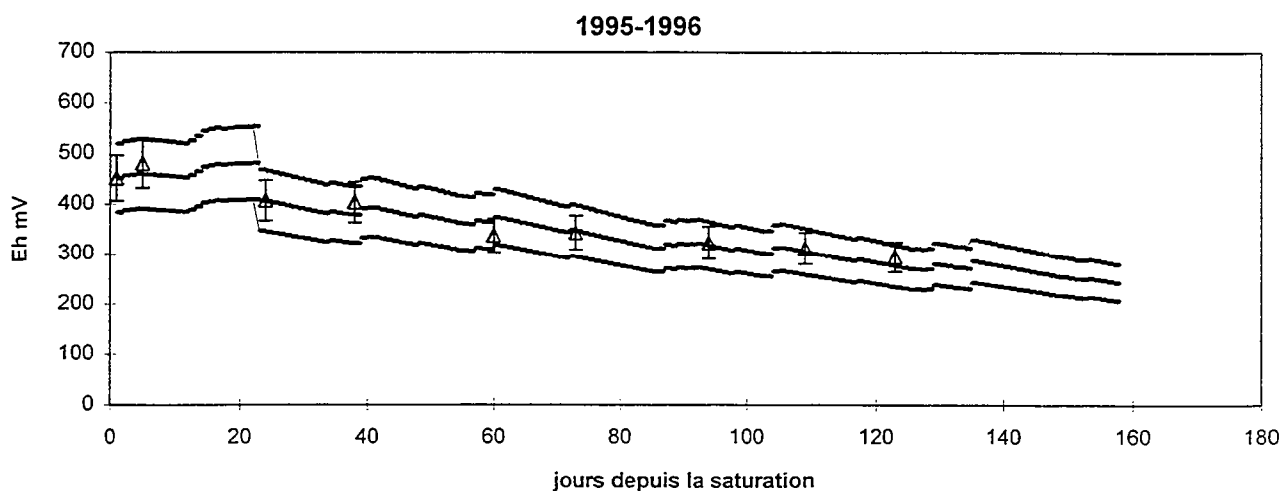


Figure III.18 : variations simulées (-) et mesurées du potentiel d'oxydoréduction en 1995-96

1993-1994 : $a = 0,7$ / $b = 1$ / $c = -0,02$. Les deux courbes entourant la courbe centrale représente l'incertitude du modèle que l'on définit par la suite à 15%.

Il apparaît que la fonction faisant diminuer le potentiel d'oxydoréduction ne possède pas assez de poids dans le modèle ; les valeurs sont plus élevées que celles mesurées sur le terrain, notamment lorsque le Eh diminue. Cette observation se confirme sur les données de l'année 1995-1996, figure (III.15).

Ce modèle n'intègre pas suffisamment la décroissance du Eh avec le temps d'engorgement. Le facteur b doit dépendre de ce paramètre pour être représentatif de la réalité. Le modèle devient alors (équation 2) :

$$(2) \text{ Eh } (j) = \text{ Eh } (j-1) + a \cdot (p-ETP) - j/d \cdot \exp(-c \cdot j)$$

Après réajustement des paramètres sur l'année 1993-1994, la figure (III.16) présente les données simulées et mesurées pour l'année 1993-1994. L'incertitude portée sur le graphe représente une erreur de 15%. Le potentiel d'oxydo-réduction est porté en fonction du temps.

Les paramètres ajustés sont $a=0.7$; $c= 0.02$; et $d = 6$.

Les autres années de mesure permettent de valider le modèle. La figure (III.17) présente l'année 1994-1995 et la figure (III.18), l'année 1995-1996.

III.5.3 Conclusion

Le modèle de l'évolution temporelle du potentiel d'oxydo-réduction est validé sur les trois années. L'erreur est inférieure à 15 %, dans la mesure où l'erreur effectuée sur la mesure du potentiel d'oxydo-réduction est de 10%, cette erreur est acceptable. Ce modèle n'est valable que pour des données de l'horizon organique, situé en surface.

Au delà du formalisme simpliste du modèle, celui ci confirme les deux facteurs majeurs de l'évolution temporelle du potentiel d'oxydo-réduction: le taux de renouvellement de l'eau riche en oxygène dissous, très dépendant des conditions climatiques (P-ETP) et la décroissance intrinsèque du Eh en milieu confiné, à condition que la température soit favorable à l'activité de la microflore.

A 50 cm, ce modèle ne fonctionne pas. A cette profondeur, le pool de carbone assimilable, indispensable pour la mise en place des conditions réductrices dans le milieu, est plus restreint. Cela peut être un facteur limitant pour la réduction du milieu. Il faut également signaler que l'influence des conditions climatiques n'est pas aussi directe qu'à 15 cm. Il faudrait disposer d'un modèle hydrodynamique, qui permette d'accéder aux flux d'eau qui traversent cet horizon.

Il faut bien distinguer la potentialité, liée au fait qu'il existe une microflore adaptée, et la réalisation effective des conditions qui dépend du taux de carbone assimilable, de la teneur en nitrates, de la température, de l'anaérobiose, et éventuellement, comme on le verra plus tard, de l'intervention d'autres couples rédox.

III.6 Synthèse du chapitre

Cette étude de synthèse effectuée sur trois années permet de mettre en évidence plusieurs points.

* La pluviosité et la fréquence des pluies lors de la saturation du système ont une incidence directe sur le fonctionnement de la zone en phase aérobie ou anaérobie.

* Le potentiel d'oxydo-réduction est fonction du temps de saturation et de la pluie cumulée.

* Le Eh *pour ce site* est modélisable en fonction du temps cumulé depuis la saturation, des précipitations journalières et de l'évapotranspiration dans l'horizon de surface mais pas en profondeur.

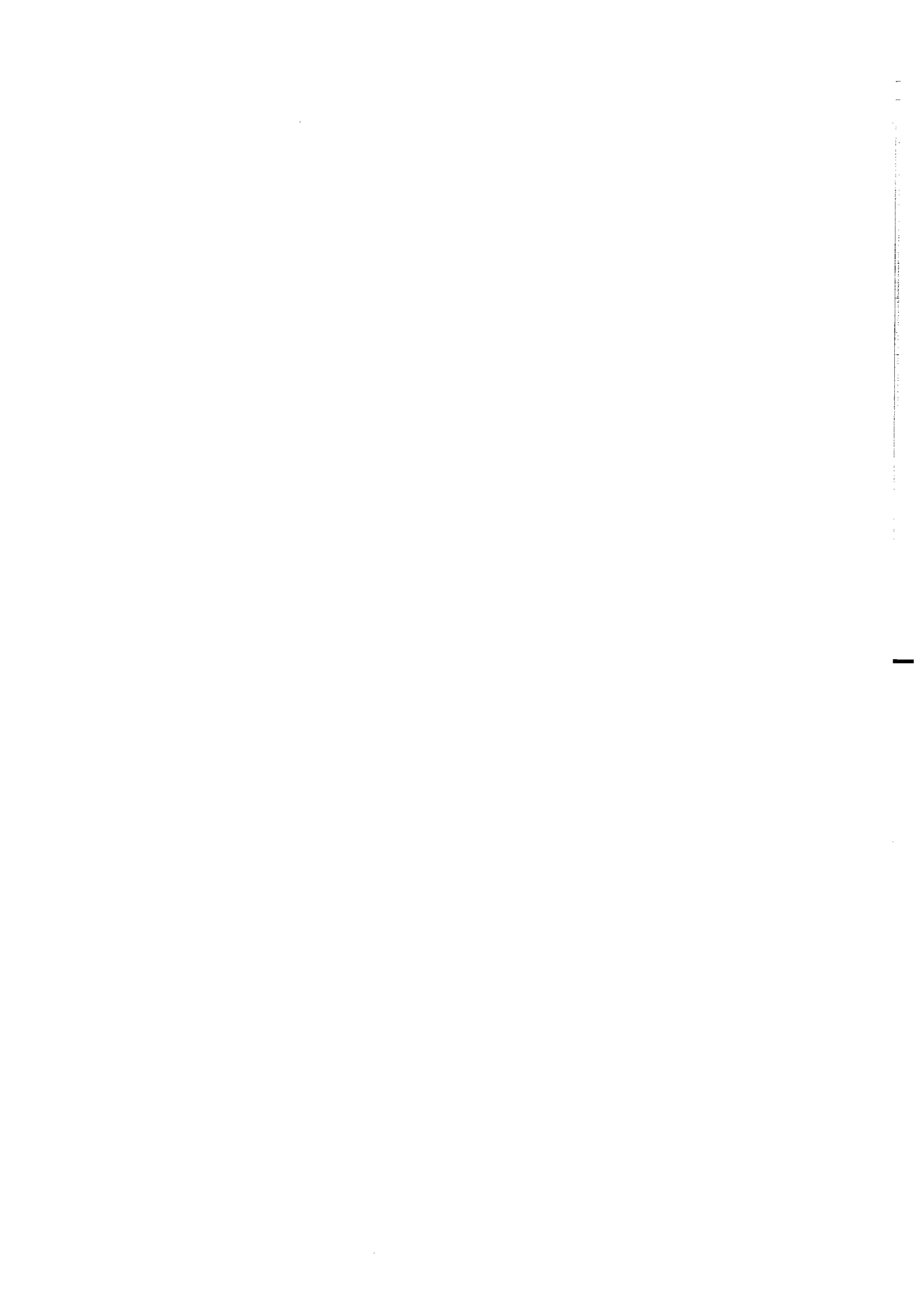
* Des transferts du versant vers la zone hydromorphe peuvent avoir lieu (nitrates)

* Le temps de résidence des composés peut être très court, de l'ordre de la semaine.

* Le milieu n'est peut être pas toujours à l'équilibre.

Nous pouvons dire, suite à cette étude préliminaire et en accord avec de nombreux travaux, que *zone saturée n'est pas forcément synonyme de milieu réducteur*. Le milieu de la zone humide possède un potentiel de réduction donc de dénitrification et de mobilisation de micropolluants, mais certains facteurs tels que l'intensité et la fréquence des précipitations ont une influence sur la réalisation des conditions réductrices dans la zone humide.

Chapitre IV : les micropolluants métalliques dans le sol et le lisier



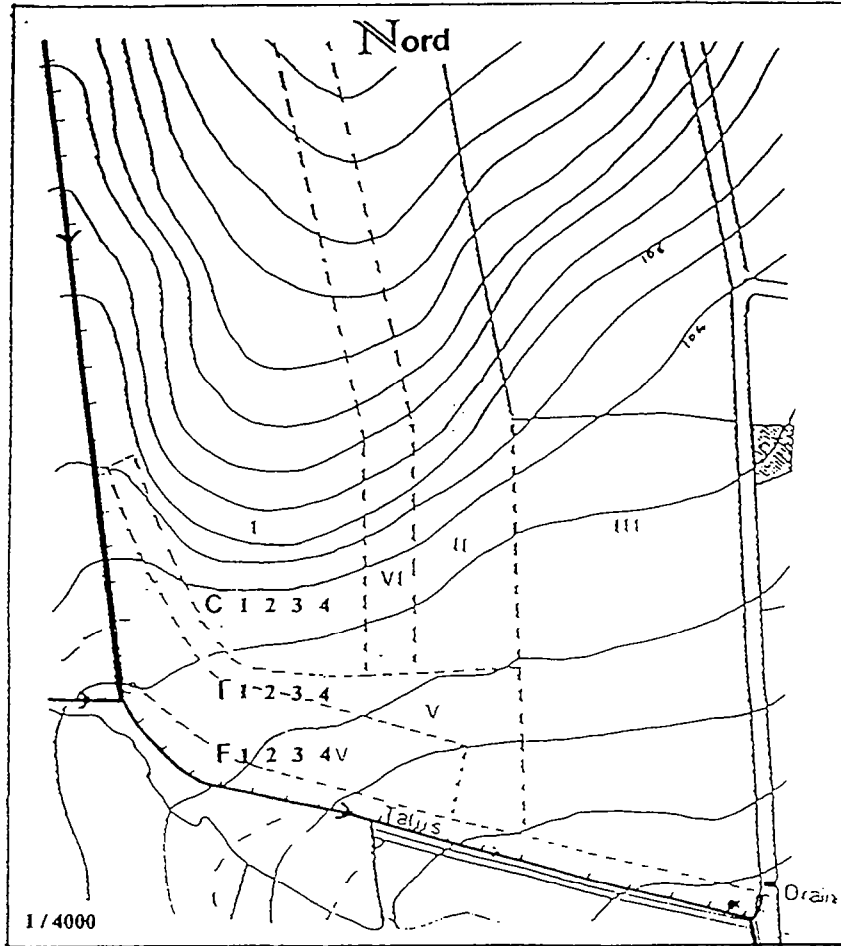


Figure IV.1 : localisation des points de sondage

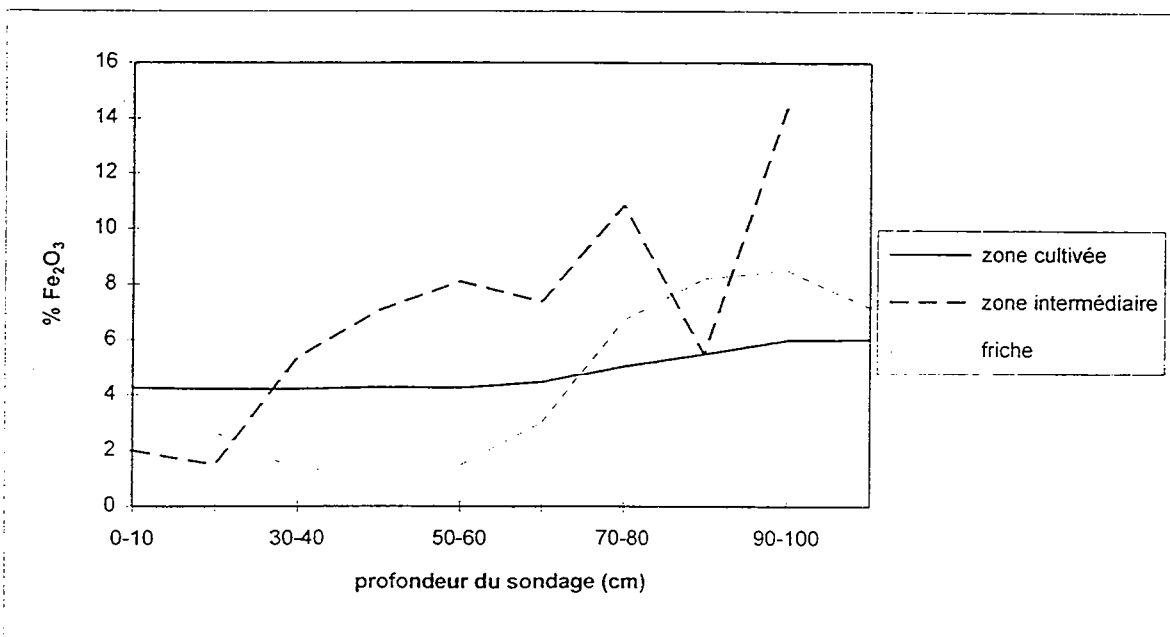


Figure IV.2 : teneurs en fer dans le sol

Chapitre IV : Les micropolluants métalliques dans le sol et dans le lisier

Avant d'aborder l'étude temporelle des éléments dissous pendant l'année 1995-1996, où nous mettrons l'accent sur les éléments micropolluants métalliques, il est nécessaire de faire une étude préliminaire des teneurs en micropolluants dans le sol ainsi que dans le lisier épandu sur la parcelle.

IV.1. Les teneurs totales en Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cu et Zn

La carte (figure IV.1) présente les points de sondage effectués à la tarière sur le transect. Nous avons réalisé quatre sondages par niveau. Les analyses ont été effectuées tous les 10 cm, de la surface jusqu'à 120 cm.

Le transect présente à l'amont la parcelle cultivée hydromorphe et à l'aval la zone humide de bas fond en friche.

IV.1.1 Les teneurs en fer

Dans la parcelle cultivée, la teneur en fer est constante à environ 4% de Fe_2O_3 pour tous les horizons (figure IV.2).

A l'entrée de la friche, l'horizon de surface est le plus appauvri en fer du transect (2% de Fe_2O_3). Par contre, on note un enrichissement important entre 13 et 60 cm, de 2 à 9%.

Dans la zone de friche, l'horizon de surface jusqu'à 20 cm est à 3% de Fe_2O_3 , puis la teneur diminue avec la profondeur (de 3 à 2%). L'augmentation (8%) à 80 cm est due à l'altérite de schiste.

Les spectres de diffractométrie X de ces sols sont présentés en annexe 3. Les formes de la goéthite et du quartz apparaissent principalement. A l'entrée de la zone de friche, dans la tranche de 70 à 80 cm, on note, sur les spectres, l'apparition des raies caractéristiques de la lépidocrocite. Ce minéral est présent dans le milieu, à une teneur au moins égale à 10%, puisque ce pourcentage représente la limite de détection de la goéthite par diffractométrie X.

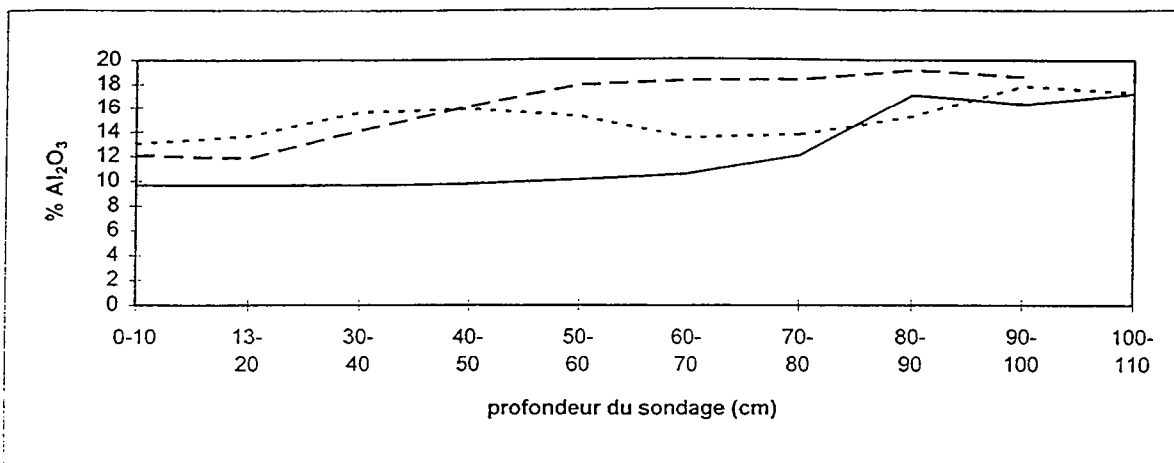


Figure IV.3 : teneurs en aluminium dans le sol

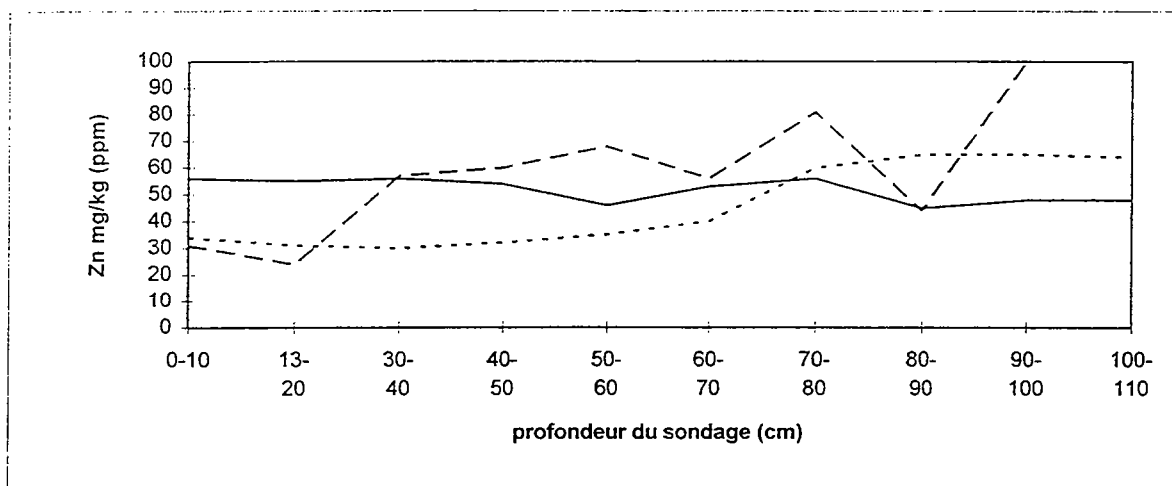


Figure IV.4 : teneurs en zinc dans le sol

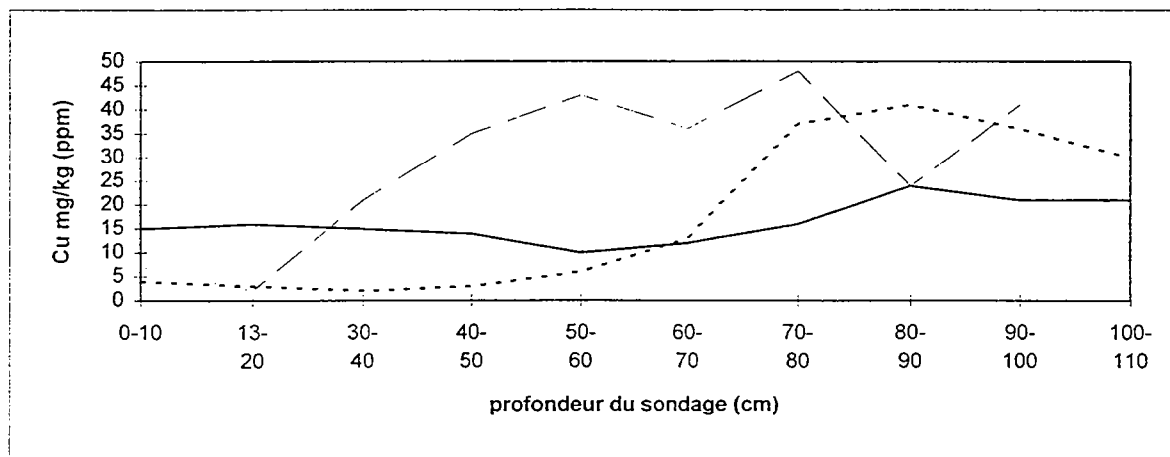


Figure IV.5 : teneurs en cuivre dans le sol

Légende des figures :

—	zone cultivée
- - -	zone intermédiaire
· · ·	friche

IV.1.2. Les teneurs en aluminium

Le sol est plus riche en aluminium qu'en fer. En moyenne sur le transect, les valeurs sont de 10% d' Al_2O_3 contre 3% de Fe_2O_3 (figure IV.3).

Le sol de la parcelle cultivée possède la concentration la plus faible en aluminium. La teneur reste constante jusqu'à 60 cm, puis augmente de 11 à 17%.

Dans la zone intermédiaire, à l'entrée de la friche, la teneur en aluminium augmente de 12 à 18 % entre 20 et 60 cm. Cette augmentation est constante, il semble que ce soit un enrichissement.

L'horizon organominéral de la friche est le plus riche en aluminium des trois horizons de surface. Les teneurs augmentent légèrement de 13 à 15 % entre 20 et 60 cm. A partir de 80 cm, les teneurs sont équivalentes, à 18 % environ, pour les trois emplacements.

IV.1.3. Les teneurs en zinc

Le zinc est un élément mineur du système ; les concentrations ne sont plus portées en pourcentage mais en ppm.

Le sol de la zone cultivée présente les teneurs les plus élevées en zinc, la teneur est constante en profondeur à 55 ppm figure (IV.4). On n'observe pas d'enrichissement dans l'horizon organométallique.

A l'entrée de la friche, l'horizon de surface possède les teneurs les plus faibles en zinc; 30 ppm. Puis il y a un enrichissement important entre 20 et 40 cm ; puisqu'on retrouve les teneurs observées dans la parcelle cultivée soit 55 ppm.

Dans la friche, les teneurs sont plus faibles ; 33 ppm de 0 à 60 cm. Puis elles augmentent ensuite à 62 ppm.

IV.1.4 Les teneurs en cuivre

Les teneurs les plus hautes sont observées dans la parcelle cultivée figure (IV.5). Les teneurs sont constantes à 15 ppm jusqu'à 40 cm, puis diminuent légèrement pour réaugmenter à 60 cm. Les valeurs élevées observées à 90 cm sont dues à l'altérite de schiste.

A l'entrée de la zone humide, la teneur en cuivre est faible en surface ; 6 ppm. Entre 13 et 60 cm, il y a un enrichissement très important puisqu'on atteint 45 ppm. Cet enrichissement est progressif.

Dans la friche, les teneurs sont inférieures à 5 ppm. Elles restent faibles jusqu'à 40 cm puis augmentent. Le maximum, 40 ppm, est atteint à 80 cm.

IV.1.5 Teneurs maximales autorisées dans les sols

Le tableau (VI.1) présente les teneurs maximales admissibles dans les sols, prévues par la norme française et dans la directive C.E.E. pour une valorisation agricole des boues.

Tableau IV.1 : teneurs maximales admissibles dans les sols , prévues dans la norme française et dans la directive C.E.E. pour une valorisation agricole des boues (JUSTE et al., 1995)

Métal	teneurs maximales (mg Kg ⁻¹ MS)	
	Norme NF U 44-041	Directive C.E.E.
Cuivre	100	140
Zinc	300	300

Tableau IV.2 : teneurs en micropolluants cuivre et zinc dans les horizons de surface du site

parcelle	Cuivre (mg Kg ⁻¹ MS)	Zinc (mg Kg ⁻¹ MS)
zone cultivée	15	55
zone intermédiaire	5	28
zone de friche	3.5	32.5

Les différents horizons de surface possèdent des teneurs bien inférieures aux normes française ou européenne. Ce site serait donc susceptible de recevoir des boues de station d'épuration urbaines.

IV.1.6 Conclusion

Les trois niveaux se distinguent nettement par leur teneur et l'évolution des teneurs en éléments métalliques selon la profondeur et les horizons.

* Dans la parcelle cultivée, les teneurs sont constantes pour les quatre métaux étudiés jusqu'à 60 cm. L'augmentation observée plus profondément peut être expliquée par la présence d'altérite de schiste riche en Fe, Al, Zn et Cu.

* A l'entrée de la friche, pour tous les éléments, on observe un enrichissement entre 13 et 60 cm. Ce phénomène, très important pour le cuivre qui voit ses concentrations multipliées par 9 entre 13 et 60 cm, l'est moins pour le zinc pour qui les teneurs ne font que doubler. Un tel enrichissement est certainement dû aux apports répétés de cuivre et de zinc via le lisier de porc et à une migration des micropolluants sous forme dissoute ou particulaire jusqu'à ce qu'ils rencontrent un support différent de la matrice de la parcelle cultivée.

* La friche se distingue par des teneurs élevées en aluminium, et des teneurs très faibles en zinc et cuivre.

Sur les profils réalisés à l'entrée de la friche ou dans la friche, on perçoit nettement trois phénomènes. D'une part le fond géochimique apporté par le schiste et les limons, d'autre part, la pédogénèse est également visible, enfin l'effet de l'anthropisation. Les effets de l'anthropisation sont flagrants à l'entrée de la friche, le cuivre est présent à de fortes concentrations entre 20 et 60 cm. Il semble que ce cuivre soit apporté par les épandages répétés de lisier et migre dans le sol puis s'accumule. Le zinc possède le même comportement. Il n'y a que très peu de manganèse dans les sols du transect. La teneur la plus forte est mesurée dans la parcelle cultivée et est de 0,4 g/Kg. Dans la zone humide, les concentrations sont trop faibles pour être détectées. Bien que cet élément soit soumis à une réduction lors de la saturation anaérobie, nous ne nous y intéressons pas du fait des faibles concentrations.

La répartition des métaux selon les traits pédologiques des différents horizons a été réalisée en collaboration avec RUAULT (1996) sur ce site.

IV.2. Ségrégation des métaux dans les traits pédologiques

Au sein d'un même horizon, des structures de couleurs différentes peuvent se distinguer de la matrice. Ces traits ont la forme de taches, de concrétions, de gaines ou de pellicules autour des conduits racinaires, et correspondent à des phénomènes de ségrégation du fer. L'objectif de cette étude est d'étudier la corrélation possible entre des phénomènes de ségrégation du fer et les concentrations des micropolluants cuivre et zinc dans les différents

traits pédologiques. Ceci afin de savoir si la mobilité du fer lors de la saturation en anaérobiose peut entraîner la mobilisation de ces micropolluants.

Dans cette étude, les traits pédologiques sont définis pour chaque horizon. Des microprélèvements sont alors effectués sur chacun de ces traits (TROLARD et al., 1989; SOULIER, 1995) et sont analysés par fluorescence X. Le tableau (IV.3) définit les traits mis en évidence sur le transect pour chaque horizon.

Tableau IV.3 : trait pédologique dans chaque horizon

horizon	définition du trait
L	I : matrice gris très foncé à brun foncé II : trait brun foncé à brun jaune foncé
Sal	III : matrice brun jaunâtre IV : trait brun sombre
Lg	V : matrice brune VI : trait grisâtre VII : points rouille contenant, a priori, des oxydes de fer VIII : gaines et pellicules rouille
Eg	IX : matrice grise à brun jaunâtre clair X : taches gris clair à olive pâle
BTg	XI : matrice brun vif à jaunâtre foncé XII : taches brun jaunâtre plus ou moins foncé
Sg	XIII : matrice brun vif XIV : taches rouille, a priori riche en oxydes de fer XV : trait grisâtre
Ea	XVI : matrice gris clair XVII : gaines rouge jaunâtre à jaune rouge XVIII : taches jaune brun
CG	XIX : matrice jaune rouge pâle XX : taches rouille XXI : trait blanchâtre

La distribution du fer, du cuivre, du zinc, de l'aluminium et de la silice est mise en évidence dans ces traits pédologiques, figure (IV.6).

La distribution du zinc dans les différents traits est similaire à la distribution du fer, que ce soit dans la parcelle cultivée ou dans la friche. Le cuivre est également très bien corrélé au fer, excepté pour l'horizon de surface de la zone intermédiaire où on ne trouve pas de cuivre dans le trait VI, qui est un trait grisâtre. Le cuivre se retrouve essentiellement dans des ségrégations riches en fer.

Les deux micropolluants cuivre et zinc semblent être associés à des formes riches en fer. Lors de la dissolution réductrice des oxydes de fer, ces métaux peuvent donc être mobilisés en solution.

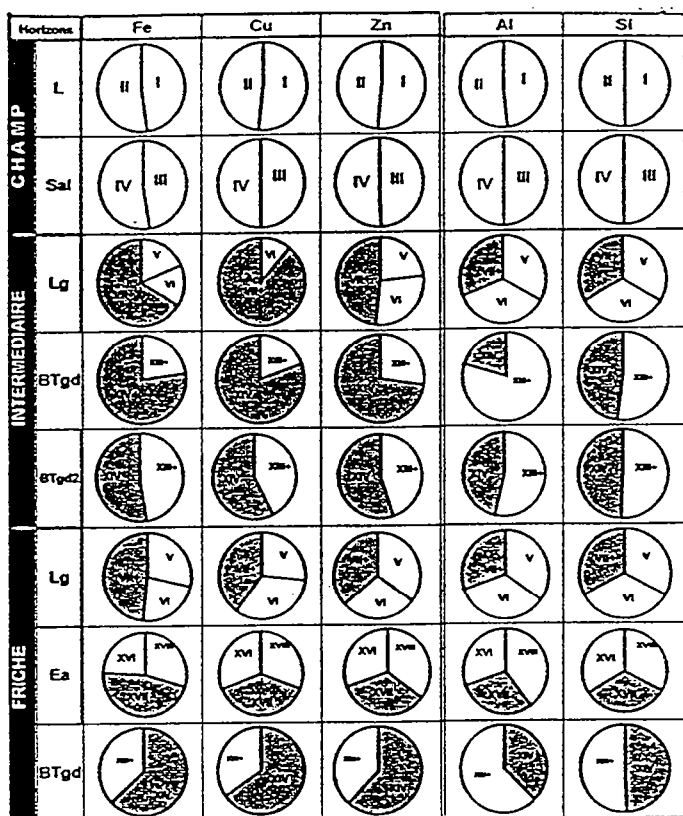


Figure IV.6 : distribution du fer, du cuivre, du zinc, de l'aluminium et de la silice dans les traits pédologiques

IV.3. Teneurs en micropolluants du lisier de porc

IV.3.1 L'épandage de novembre 1995

Le lisier épandu sur la parcelle est stocké dans une fosse non couverte. Les apports réalisés sont de l'ordre de 40 m³ / ha. Nous avons cherché à voir si la composition du lisier était homogène dans l'espace épandu. Nous avons collecté du lisier sur des sacs plastiques, chimiquement inertes, à différents endroits de la parcelle épandue.

Sur le lisier de novembre 1995, nous avons séparé la fraction solide de la fraction liquide par centrifugation, puis filtration à 0.45 µm. Le protocole est décrit en annexe 4.

A partir d'une grande quantité de lisier, nous avons obtenu par mélange deux échantillons. Les concentrations en métaux de la fraction dissoute sont présentées dans le tableau (IV.4) :

Tableau IV.4 : teneurs en métaux dans la fraction soluble du lisier du 1/11/95.

métaux (µg/l)	solution 1	solution 2	moyenne
Fe	4070	1810	2940
Al	1210	360	780
Zn	1410	280	840
Cu	1690	300	990

Le lisier n'est pas homogène sur tout le champ, on observe de grandes différences de concentration, notamment pour les micropolluants métalliques cuivre et zinc. Cette hétérogénéité peut s'expliquer par le gradient dans la cuve à lisier. Si l'agriculteur pompe directement sans effectuer de mélange préalable, on retrouve ce gradient dans la répartition du lisier sur la parcelle. Ce phénomène est également décrit par MARTINEZ (1996).

Les résultats obtenus sur la fraction solide sont répertoriés dans le tableau (IV.5) :

Tableau IV.5 : teneur en métaux sur la fraction solide du lisier du 1/11/95

métaux (µg/kg)	fraction solide du lisier
Fe	2500
Al	4000
Zn	1000
Cu	500

Le lisier contient 10% de matières sèches et 90% d'eau. Les micropolluants métalliques sont donc essentiellement présent dans la partie soluble du lisier. Ils sont à priori, susceptibles de migrer plus rapidement que s'ils étaient fixés sur un support solide.

IV.3.2 L'épandage de mars 1996

Du lisier a également été prélevé à différents endroits de la parcelle. Mais arrivés sur le terrain après l'épandage, nous n'avons pu réitérer la séparation dissous/particulaire effectuée en novembre 1995.

L'analyse totale (liquide et solide) donne les résultats reportés dans le tableau (IV.6). Ces données sont la moyenne de l'analyse de cinq échantillons. La figure (IV.7) présente la dispersion des résultats. La variabilité spatiale est importante.

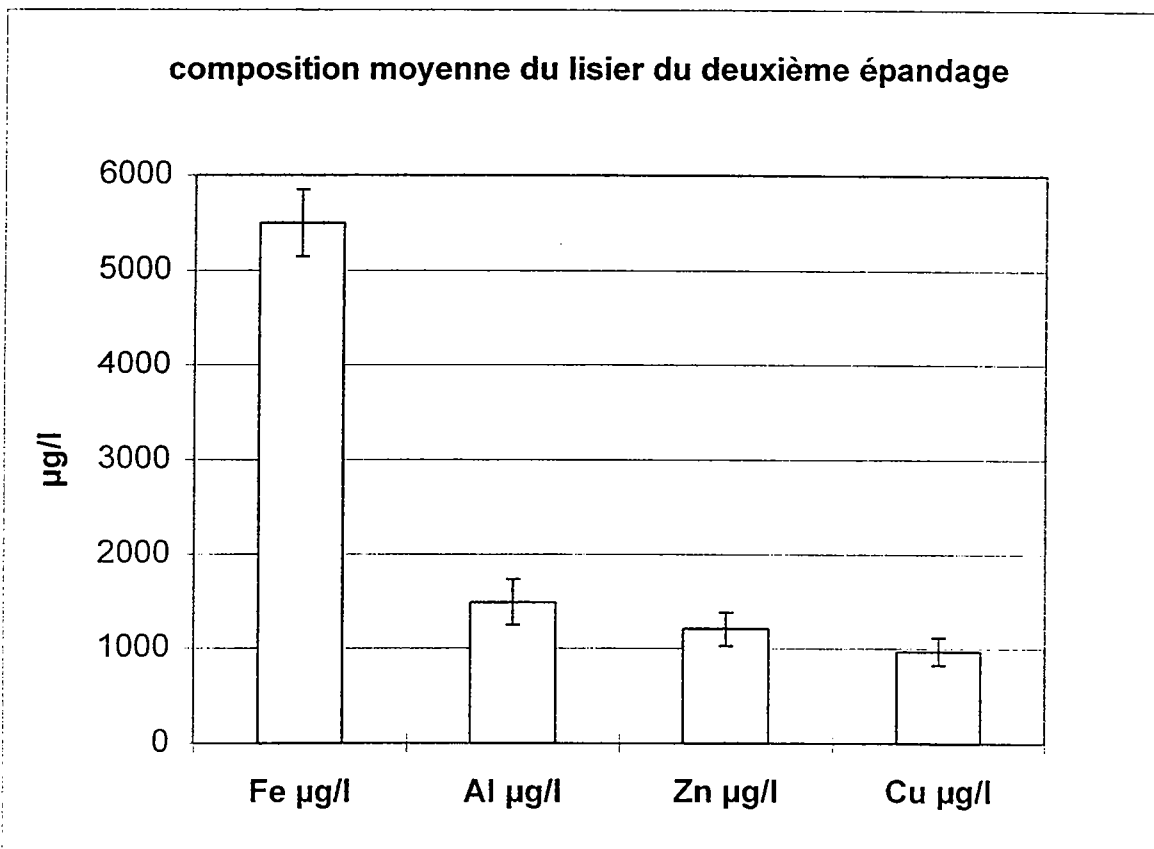


Figure IV.7 : concentration en métaux du lisier et dispersion des résultats

Tableau IV.6 : analyse totale du lisier du 14/3/96 (moyenne sur 5 échantillons).

métaux	µg/l
Fe	5500
Al	1490
Zn	1200
Cu	970

Si on considère que le lisier comprend 90 % d'eau et 10 % de solide (RULKENS, 1994), matière en suspension, un litre de lisier donne 100g de solide. En reprenant les valeurs trouvées en novembre pour le solide, on trouve la répartition suivante (tableau IV.7) :

Tableau IV.7 : répartition des métaux dans le lisier entre la phase solide et liquide

métaux	solide (µg/kg)	liquide(µg/l)
Fe	1700	5000
Al	2000	690
Zn	500	1000
Cu	250	870

Les valeurs trouvées sont proches de celles trouvées en novembre 1995. Les éléments métalliques majeurs du lisier sont le fer et l'aluminium, mais les teneurs en cuivre et zinc ne sont pas à négliger. Par contre nos valeurs de zinc sont largement plus faibles que les valeurs citées par COPPENET (1993) 1mg/l contre 20 mg/l de zinc dans le lisier.

L'apport réalisé est de 40 m³ / ha. En prenant les teneurs totales du tableau (IV.6), on trouve un apport de 48 g/ha en zinc et de 40 g/ha en cuivre.

IV.4.Extraction du sol à l'eau ultrapure

Du sol de la parcelle cultivée est collecté 6 jours après l'épandage. Ce sol frais est extrait à l'eau, 100 g de sol pour 200 ml d'eau ultrapure selon une cinétique d'extraction aux temps 20mn, 60mn, 1h40 et 3 heures, tous les échantillons sont doublés. Le protocole est détaillé en annexe 4. Le sol frais et l'eau sont mis sur une roue à agitation, après un temps t, les échantillons sont centrifugés puis filtrés à 0,45µm.

Dans la fraction dissoute, le carbone organique, les métaux fer, aluminium cuivre et zinc sont analysés. Les résultats sont présentés dans le tableau (IV.8) et sur les figures (IV.8 et 9) :

La concentration en carbone organique dissous atteint très vite son maximum, et reste stable autour de 16 mg/l. Le fer devient soluble après 1h40mn d'agitation, cela se confirme sur l'échantillon à 3h. L'aluminium augmente également en solution après 1h40 d'agitation.

Par contre, on n'observe aucune mobilisation du cuivre ou du zinc. Le maximum extrait par l'eau ultrapure est de 212µg pour le zinc mais cette valeur est exceptionnelle, la valeur moyenne est de 73µg/l pour le zinc et de 6 µg/l pour le cuivre.

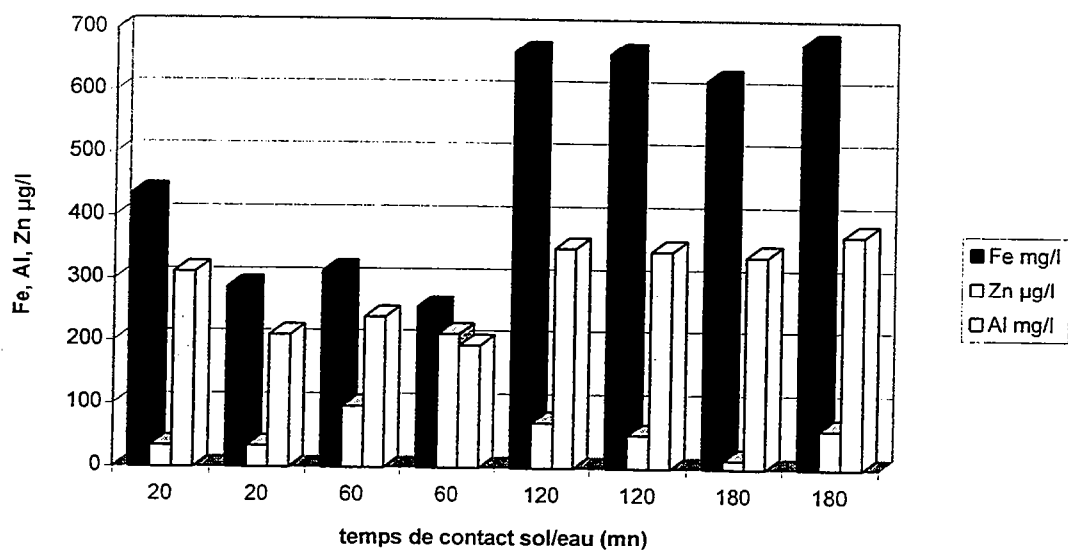


Figure IV.8 : cinétique d'extraction du fer, du zinc, de l'aluminium à l'eau

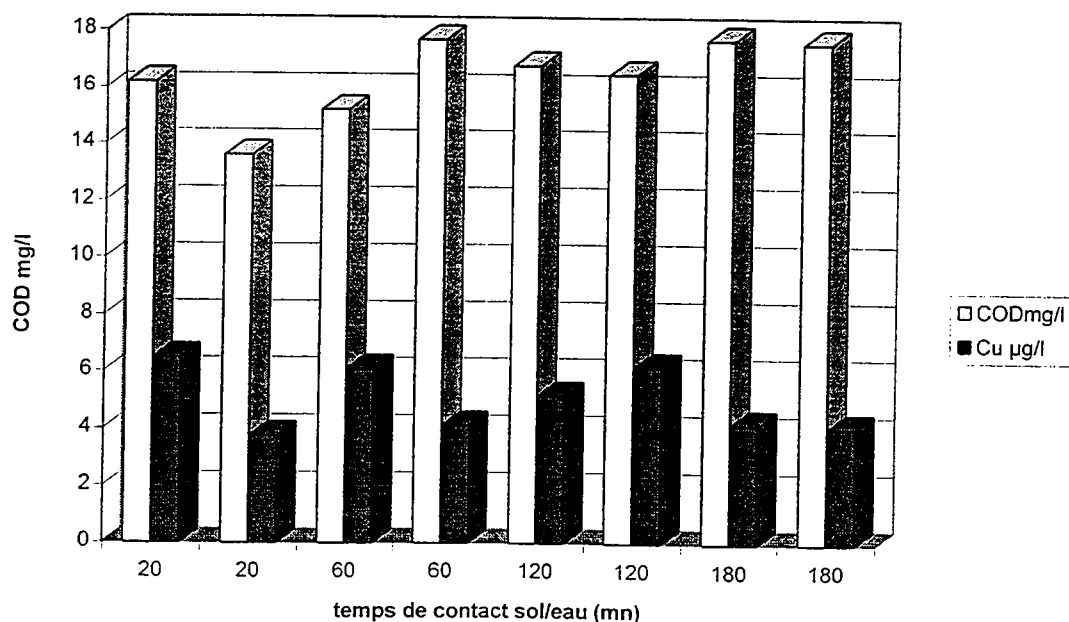


Figure IV.9 : cinétique d'extraction du cuivre et du COD à l'eau ultrapure

Tableau IV.8 : composition des extraits du sol

Temps de contact sol/eau	COD (mg/l)	Fe (µg/l)	Al (µg/l)	Zn (µg/l)	Cu (µg/l)
20 mn	16.2	436	312	34	6
20 mn	13.6	288	210	34	4
60 mn	15.2	314	239	97	6
60 mn	17.7	256	194	212	4
1h40	16.8	665	351	72	5
1h40	16.5	662	347	53	6
3h	17.7	620	339	14	4
3h	17.6	680	372	62	4

Les teneurs totales mesurées sur la fraction solide du sol, ainsi que les teneurs extractibles à l'eau ultrapure sont présentées dans le tableau (IV.9) :

Tableau IV.9 : analyse totale du sol et résultats de l'extraction

Elément	teneurs totales	teneur extractible à l'EUP
Carbone organique	23 g/kg	175 mg/kg
Fe	20.6 g/kg	4,9 mg/kg
Zn	43 mg/kg	720 µg/kg
Zn EDTA	2.1 mg/kg	
Cu	13 mg/kg	50 µg/kg
Cu EDTA	3.2 mg/kg	

On conclut qu'une infime partie des composants du sol analysés est extractible par de l'eau ultrapure. Cependant ce sol avait été soumis à un épandage six jours auparavant. Les métaux apportés par l'épandage soient ont migré, soient sont immobilisés.

IV.5 Synthèse du chapitre

Les teneurs en micropolluants du lisier épandu sont plus faibles que les teneurs mises en évidence par Coppenet dans le Finistère.

Il existe une hétérogénéité spatiale des apports en micropolluants lors des épandages de lisier.

L'analyse totale du sol des différentes zones à plusieurs profondeurs met en évidence des accumulations des micropolluants métalliques cuivre et zinc dans l'horizon de labour de la zone cultivée ainsi que dans l'horizon Ea dans la zone intermédiaire. Cette accumulation dans l'horizon Ea semble être due à un enrichissement par les micropolluants issus du lisier épandu sur la parcelle cultivée en amont. La migration des micropolluants est stoppée, ou ralentie, avant la zone de friche hydromorphe.

Le cuivre et le zinc sont associés aux ségrégations du fer dans tous les horizons. Ainsi, la mobilisation du fer sous forme Fe(II) lors de la saturation anaérobie peut entraîner la mobilisation de ces micropolluants.

Les extractions à l'eau ultrapure du sol qui a reçu un épandage de lisier montrent des valeurs de l'ordre de 6 µg/l de cuivre en solution et de 300 µg/l en zinc, soit des teneurs de 0.1 µM de cuivre et de 4.5 µM de zinc. Nous comparerons ces valeurs aux valeurs déterminées dans la solution du sol dans le chapitre V.

Chapitre V : la dynamique temporelle

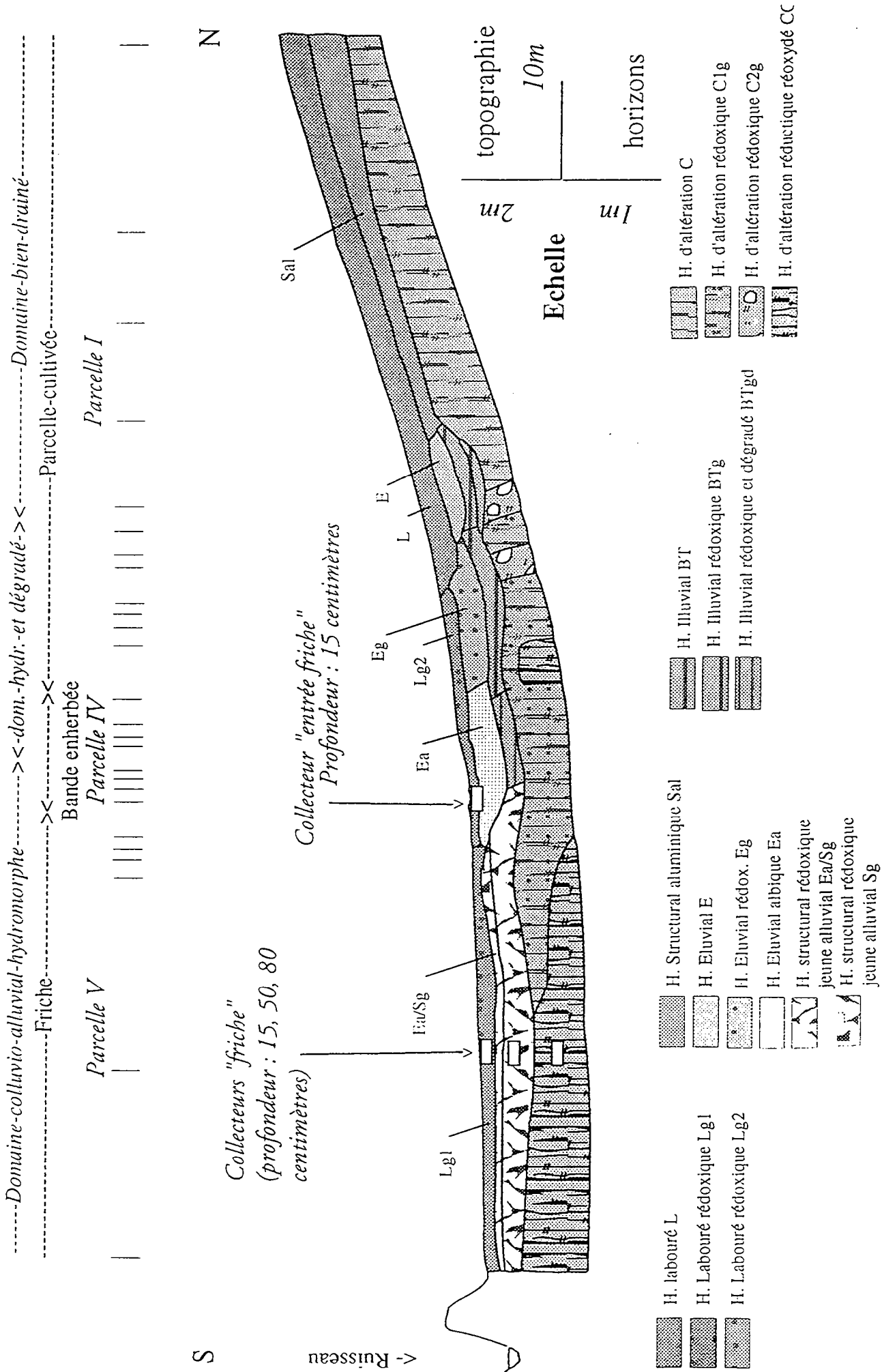


Figure V.1 : localisation des collecteurs sur le transect

Chapitre V : La dynamique temporelle des éléments 1995-1996

Dans cette partie, on présentera la dynamique temporelle des caractéristiques physico-chimiques et des concentrations en éléments chimiques : anions, cations, carbone organique dissous, micropolluants métalliques et silice.

Ce chapitre est scindé en trois sous-chapitres. Dans un premier temps, la dynamique des éléments sera discutée durant la période où la zone devient progressivement saturée, jusqu'au moment où la saturation devient effective et du passage de la phase de saturation aérobie à la phase anaérobie. Les perturbations provoquées par le premier épandage, réalisé le 1/11/95 seront analysées et interprétées.

Puis, la dynamique temporelle sera étudiée alors que la zone est en phase anaérobie.

Enfin les perturbations provoquées par l'épandage réalisé le 14/03/96, alors que la zone est saturée, seront discutées et interprétées dans le dernier sous-chapitre.

Les résultats obtenus sur les quatre emplacements sont analysés, en commençant par l'entrée de la zone de friche hydromorphe, puis en suivant les horizons à partir de la surface. Les données sont présentées en annexe. Les emplacements des collecteurs par rapport aux volumes pédologiques sont rappelés sur la figure (V.1.).

V.1 Dynamique temporelle des éléments suite à un épandage en phase non saturée

Nous ne pouvons préjuger des modifications qu'engendre la mise en saturation du système. Nous analyserons donc tous les paramètres mesurés. Cette zone humide est située en aval d'une parcelle cultivée, qui a reçu un épandage de lisier le 1/11/1995. Notre objectif est ici double : d'une part définir le moment à partir duquel la zone humide devient un milieu réducteur, et parvient en phase de saturation anaérobie, d'autre part cerner les conséquences de l'épandage sur la zone de bas fond pendant cette phase de saturation. Le 1/11/95, la nappe est entre 30 et 40 cm de profondeur. Elle atteint la surface du sol le 13/11/95.

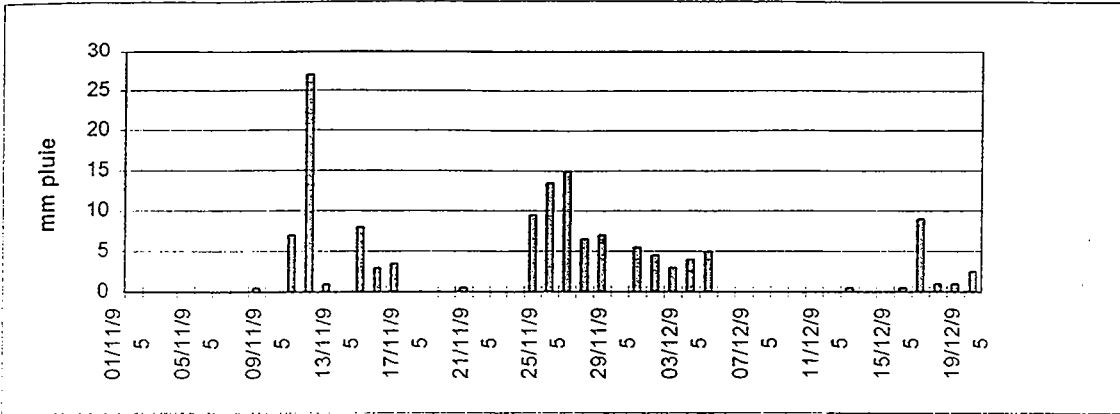


Figure V.2: précipitation pendant la période qui suit l'épandage

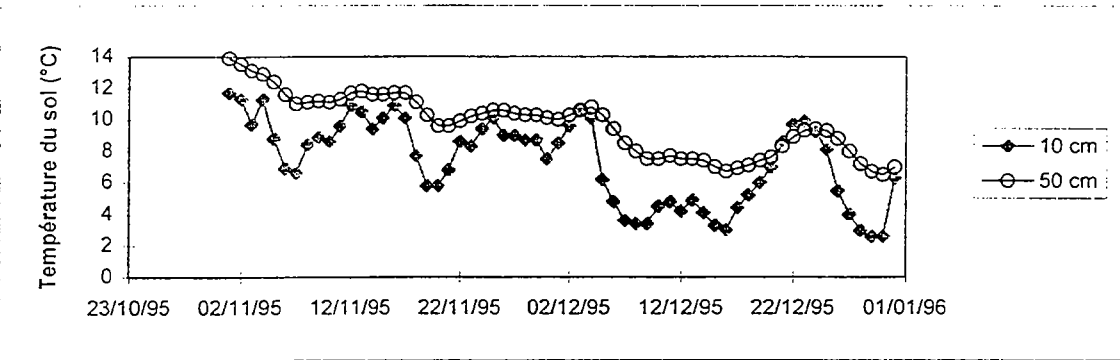


Figure V.3 : température du sol à 10 et 50 cm

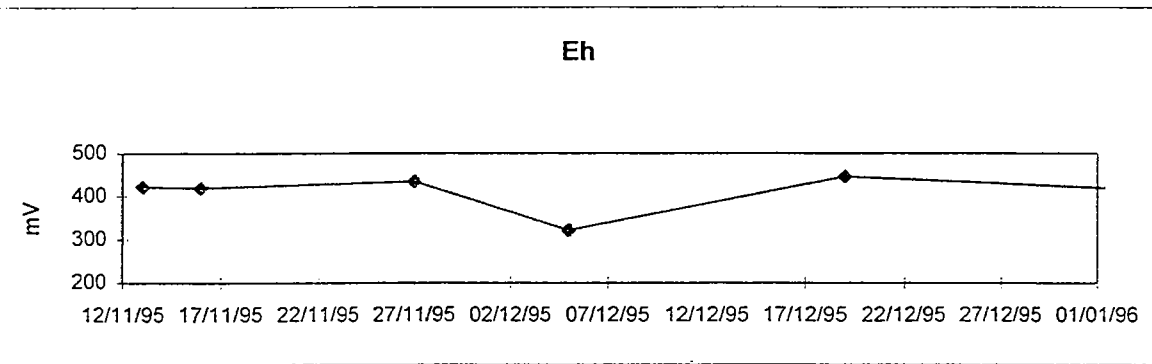


Figure V.4.a : variation du potentiel d'oxydoréduction, entrée friche Lg

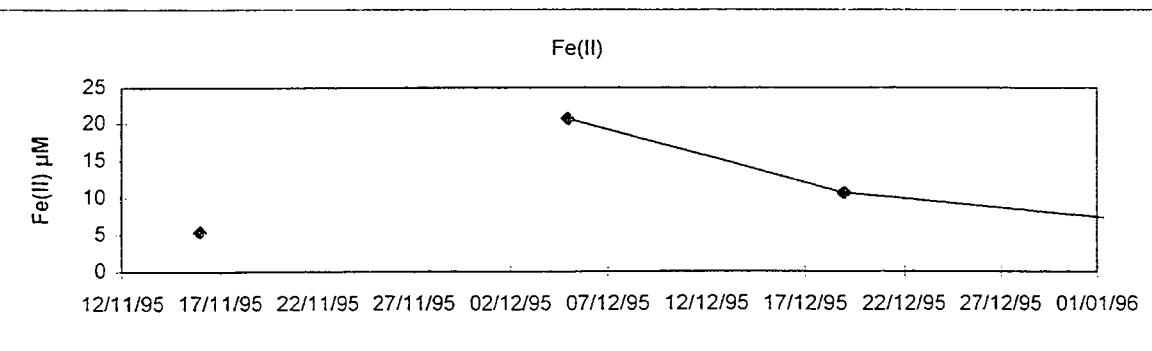


Figure V.4.b : Variation de la concentration en Fe(II), entrée friche, Lg

V.1.1. Caractéristiques météorologiques pendant cette période

La figure V.2 présente les relevés journaliers de précipitations. Entre le 1/11/95 date de l'épandage et le 9/11/95, les précipitations sont nulles. Par contre, le 11/11/95, de fortes pluies ont lieu (plus de 27 mm), qui deviennent moins importantes par la suite puisqu'en trois jours il pleut environ 15 mm. Les précipitations sont nulles entre le 17/11/95 et le 23/11/95 puis une période très pluvieuse reprend, plus de 50 mm en 4 jours. A partir du 5/12/95, il ne pleut plus, on note seulement une pluie de 9 mm le 16/12/95.

Le relevé journalier de la température du sol à 10 et 50 cm (figure V.3) montre que l'horizon de surface est soumis à une plus grande amplitude de température que l'horizon à 50 cm. Néanmoins les variations sont corrélées dans les deux horizons. La température chute à partir du 3/12/95 et passe de 10 à 4 °C en surface et à 7°C à 50 cm. Elle remonte à partir du 22/12/95.

V.1.2. L'entrée de la friche (horizon Lg)

Les collecteurs placés en bordure de la zone humide à 15 cm de profondeur dans l'horizon de surface ont commencé à fonctionner le 13/11/95, en même temps que les pièges situés plus en aval dans l'horizon de surface de la zone humide. Les figures (V.4 a à p) présentent les variations des concentrations et des paramètres physico-chimiques.

Le potentiel d'oxydo-réduction

Pendant la phase de saturation de la zone, le potentiel d'oxydo-réduction oscille autour d'une moyenne de 430 mV. Il diminue fortement le 5/12/95 à une valeur de 320 mV. Le potentiel augmente ensuite et se stabilise aux valeurs observées en novembre (V.4.a).

Concentrations en Fe(II) mesurée sur la fraction brute

La teneur en Fe(II), faible les 13/11/95 et 16/11/95, augmente à 20 µM le 5/12/95, puis diminue à 10µM le 19/12/95 (V.4 b).

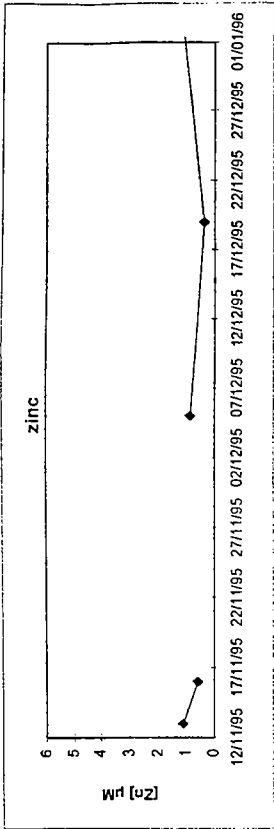


Figure V.4.g : variations des teneurs en zinc, entrée friche, Lg

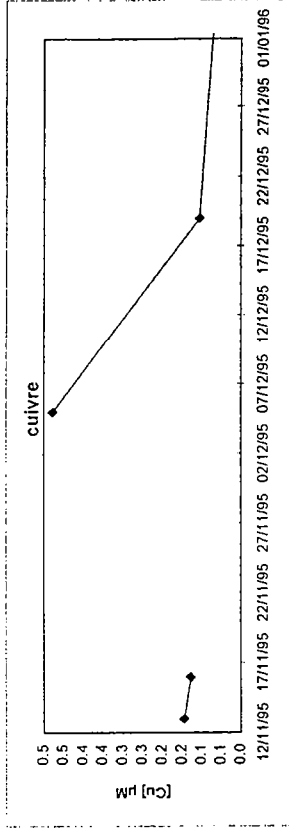


Figure V.4.h : variations des teneurs en cuivre, entrée friche, Lg

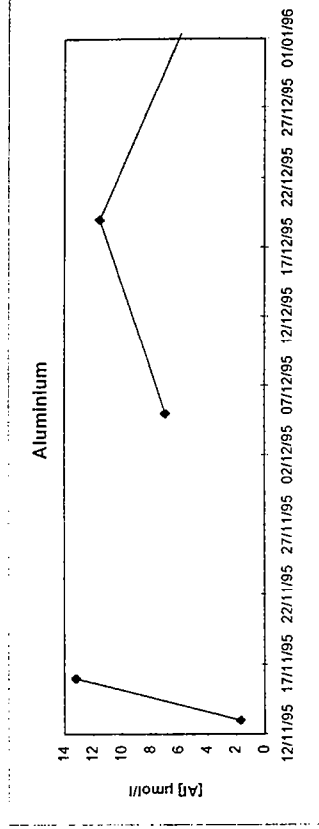


Figure V.4.i : variations des teneurs en aluminium, entrée friche, Lg

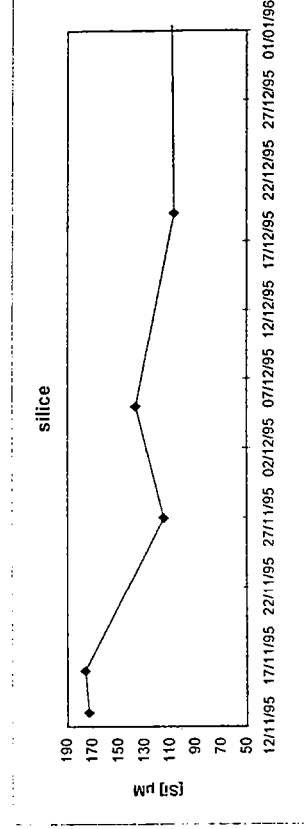


Figure V.4.j : variations des teneurs en silice, entrée friche, Lg

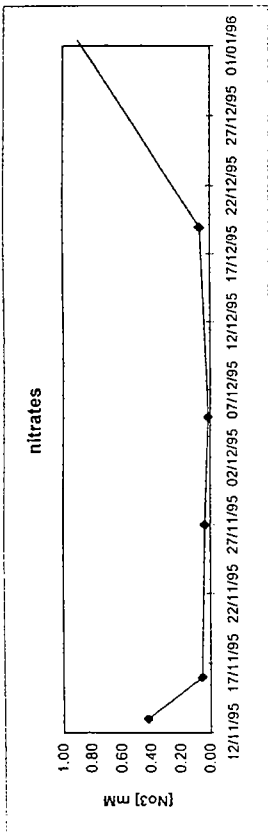


Figure V.4.c : teneurs en nitrates, entrée friche, Lg

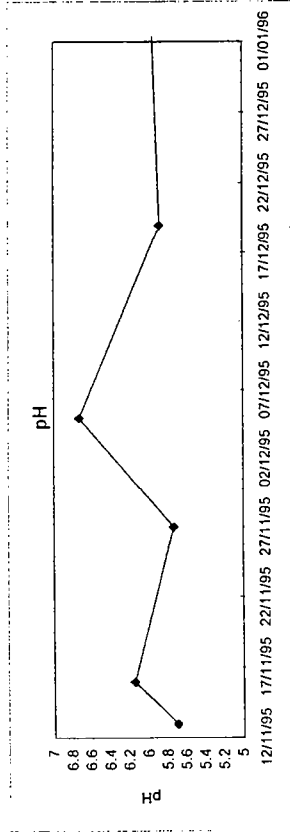


Figure V.4.d : variations du pH, entrée friche, Lg

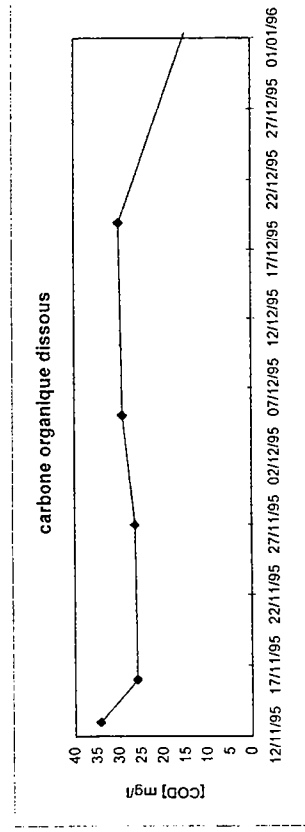


Figure V.4.e : variations du COD, entrée friche, Lg

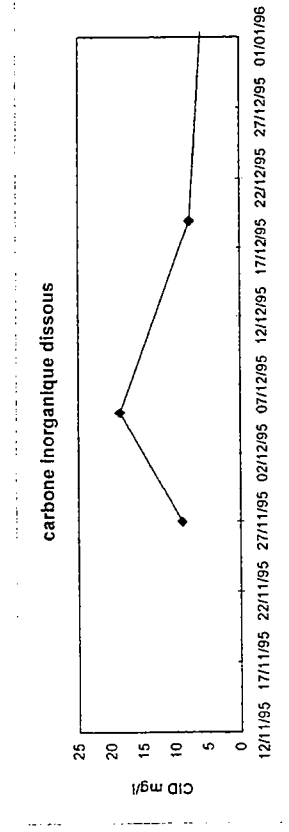


Figure V.4.f : variations du CID, entrée friche, Lg

Les nitrates

Entre le 13/11/95 et le 5/12/95, les teneurs en nitrates diminuent en solution. La concentration recommence à s'élever à partir du 19/12/95 (V.4.c).

Le pH

Le pH augmente de 5,7 à 6,2 entre le 13/11 et le 16/11 puis redescend à 5,8 le 27/11/95. Le 5/12/95, il augmente à 6,7. Les valeurs se stabilisent ensuite à une moyenne de 6 (V.4.d).

Le carbone organique dissous

La concentration la plus forte est enregistrée le 13/11/95 à 34 mg/l. Les teneurs diminuent ensuite et se stabilisent à 26 mg/l jusqu'à fin décembre. Ces valeurs sont les plus fortes mesurées dans la zone (V.4.e).

Le carbone inorganique dissous

La concentration en CID augmente le 5/12/95 puis diminue et reste stable (V.4.f).

Le zinc

Les concentrations détectées sont faibles ; elles oscillent entre 1 et 1,5 μM (V.4.g).

Le cuivre

Les concentrations sont également faibles ; on ne détecte pas de pics de pollution (V.4.h).

L'aluminium

L'aluminium présente des variations importantes au cours du temps. La concentration en aluminium est faible (2 μM) le 13/11/95. le 16/11/95, par contre, elle est de 13 μM . Un autre pic à 12 μM est enregistré le 19/12/95 (V.4.i).

La silice

Les deux premières dates de prélèvement, le 13 et le 16/11/95 sont les points les plus concentrés en silice. On observe une chute brutale le 27/11/95 puisque l'on passe de 175 μM à

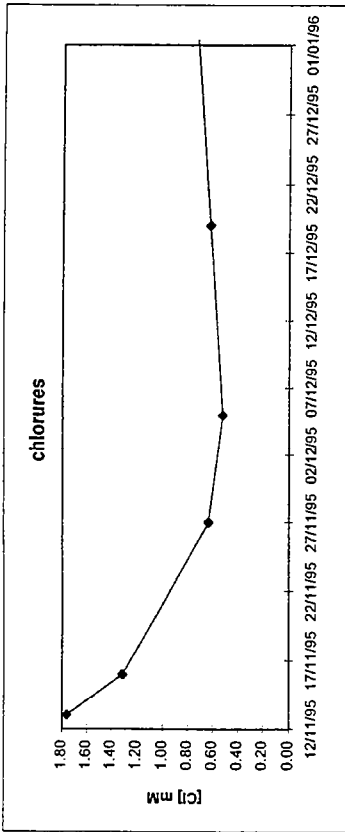


Figure V.4.k : variations des teneurs en chlorures, entrée friche, Lg

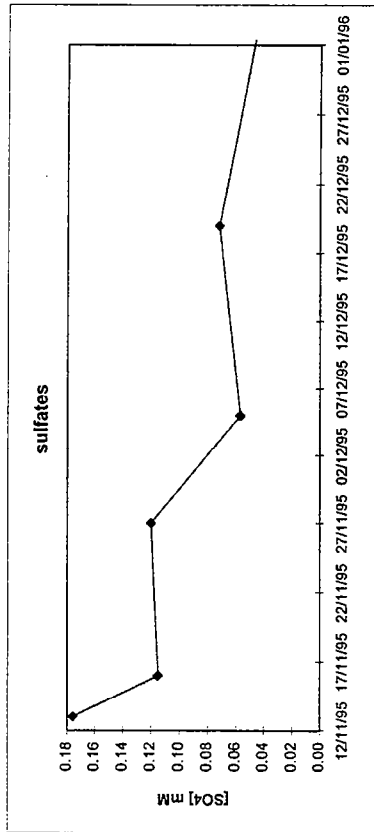


Figure V.4.l : variations des teneurs en sulfates, entrée friche, Lg

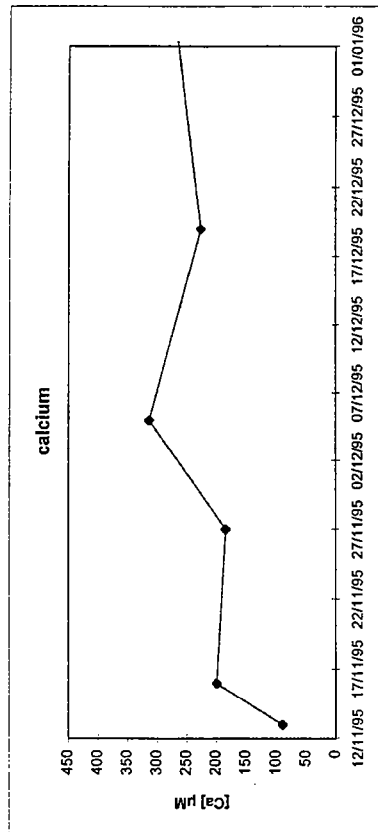


Figure V.4.m : variations des teneurs en calcium, entrée friche, Lg

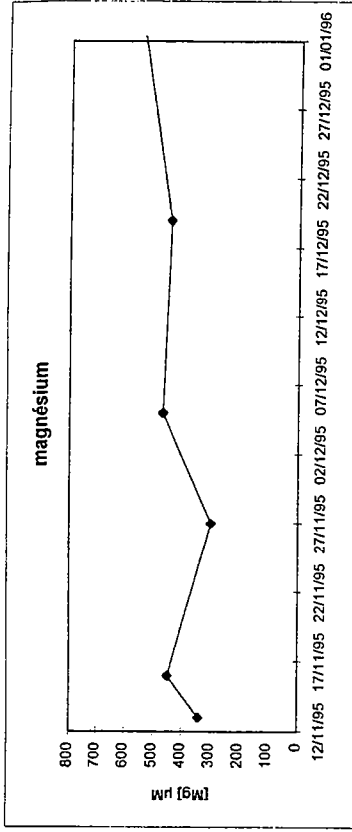


Figure V.4.m : variations des teneurs en calcium, entrée friche, Lg

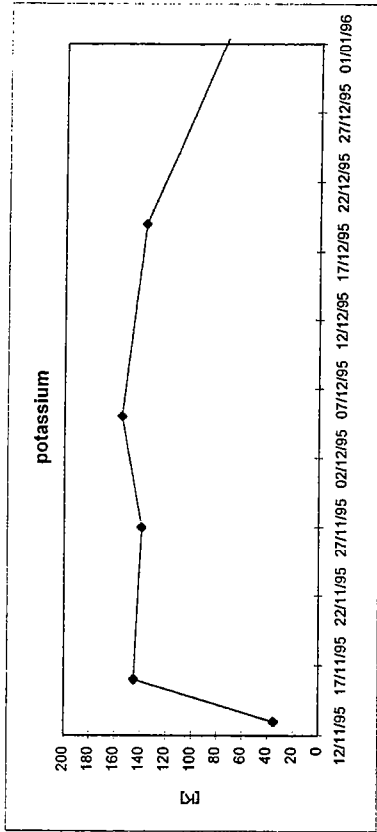


Figure V.4.o : variations des teneurs en potassium, entrée friche, Lg

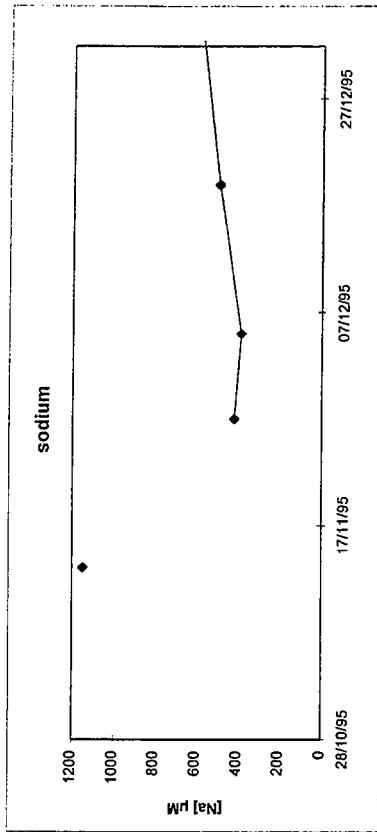


Figure V.4.p : variations des teneurs en sodium, entrée friche, Lg

120 μM en solution. La silice augmente légèrement le 19/12/95 (130 μM) puis reste stable en solution (110 μM) (V.4.j).

Les chlorures

Les concentrations sont élevées après l'épandage. Elles se stabilisent à partir du 5/12/95 (V.4.k).

Les sulfates

Les concentrations diminuent régulièrement. Le 13/11/95, la teneur en sulfates est de 0,18 mM, fin décembre, elle est de 0,07 mM (V.4.l).

Le calcium

Les concentrations augmentent au cours du temps, de 60 μM à 300 μM . Le 5/12/95, le calcium augmente brusquement en solution (V.4.m).

Le magnésium

Les concentrations augmentent régulièrement, une seule diminution est observée le 27/11/95 (V.4.n).

Le potassium

Les concentrations augmentent brusquement le 16/11/95 à 140 μM . Elles se stabilisent à cette valeur pendant le mois de décembre (V.4.o).

Le sodium

La teneur en sodium diminue de 1100 à 420 μM puis se stabilise à cette valeur (V.4.p).

Interprétation

Dans cette première étude de la dynamique des éléments dans les solutions du sol sur la période octobre-fin décembre 1995, nous devons discerner deux processus. Tout d'abord nous mettrons en évidence les conséquences de l'épandage de lisier effectué sur le versant

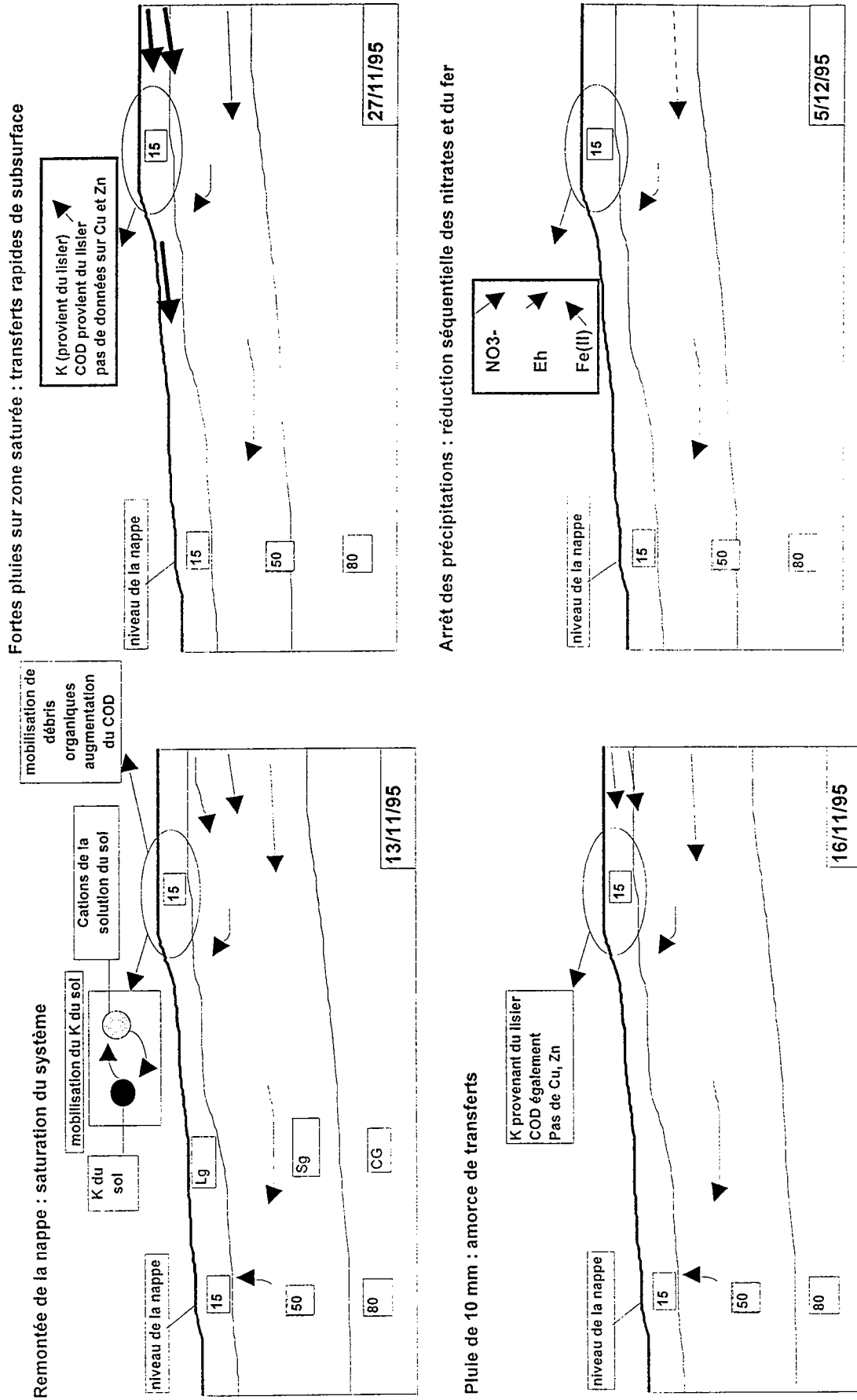


Figure V.5 : schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon Lg, entrée friche

amont le 1/11/95. Puis nous reprendrons les données, et nous ferons apparaître les modifications engendrées par la mise en saturation anaérobie du milieu ; nous définirons notamment la date à partir de laquelle nous considérons que la zone humide fonctionne comme un milieu réducteur.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux collectées dans cet horizon présentent de fortes variations dans le temps, que ce soit le potentiel d'oxydo-réduction, qui diminue fortement le 5/12/95, ou le pH qui augmente fortement le 16/11/95 et le 5/12/95.

Le lisier est très riche en matière organique soluble, en potassium et en micropolluants métalliques cuivre et zinc (COPPENET, 1993). Ainsi, toute augmentation de l'un de ces éléments dans les eaux du sol prélevées suite à l'épandage devrait être corrélée à une augmentation des autres éléments s'il s'agit d'une eau qui a été au contact du lisier.

Le 13/11/95, on note une forte concentration en carbone organique dissous, ainsi qu'en potassium, mais les micropolluants métalliques sont très faibles en solution. Cette absence de micropolluants métalliques en solution laisse penser que le COD et le potassium sont peut être mobilisés en solution lors de la réhumectation du sol. En effet, la nappe atteint pour la première fois de l'automne la surface du sol ; les pluies du 11/11/95 de 28 mm ont mis le système en charge, sans qu'il y ait pour autant transfert d'eau du versant. Par contre, le 16/11/95, la teneur en potassium augmente fortement et reste à ce niveau élevé pendant les mois de novembre et décembre. Une fois que le système est en charge, les pluies qui suivent provoquent alors des transferts d'eau issue du versant. Suite aux fortes pluies des 25 et 26/11/95, on observe une dilution des éléments non présents dans le lisier, ou présents à faibles teneurs, tels que le sodium ou les nitrates. Par contre, la dynamique des éléments tels que le potassium ou le COD ne montrent pas de dilution. L'eau qui circule dans l'horizon de surface à l'entrée de la friche a transité dans le versant et s'est chargée en composés issus du lisier. Cet horizon, et la zone de friche, reçoit donc des apports suite à de fortes précipitations lorsque le système est mis en charge. Les micropolluants métalliques ne sont cependant pas présents en fortes teneurs le 16/11/95 ; on peut envisager une sorte de chromatographie (TARDY, 1969) le long du versant, les micropolluants restant fixés sur des sites.

Il semble qu'une réduction séquentielle s'opère. Les fortes pluies des 25 et 26/11/95 provoquent des écoulements d'eau riche en oxygène dissous, mais pas en nitrates, ce qui provoque une dilution des nitrates. Lorsque les pluies cessent, les écoulements sont alors plus lents. La microflore consomme rapidement l'oxygène dissous, elle évolue alors d'une

population aérobie stricte ou facultative à une population anaérobie facultative ou stricte. Les microorganismes utilisent en premier, dans l'échelle de réduction (SPOSITO, 1981), les nitrates comme accepteurs d'électrons dans le processus de respiration anaérobie, puis les oxydes de fer. La teneur en nitrates est pratiquement nulle le 5/12/95, le potentiel d'oxydo-réduction stable jusqu'alors, chute brutalement et le Fe(II) augmente en solution. Cette réduction est accélérée par le caractère réducteur des composés organiques du lisier (TAUREAU, 1987).

Le 5/12/95, on note également une hausse du pH qui peut être expliquée soit par un apport d'ammoniaque, par le lisier, donc une alcalinité (OH) soit par la présence d'hydrogénocarbonates en solution issus de la dégradation de la matière organique assimilable et d'une hydrolyse des minéraux altérables tels que les argiles.

Les concentrations en silice diminuent fortement à partir du 16/11/95. La silice ne peut provenir que du sol, si sa teneur en solution diminue, il est possible que ce soit dû aux flux d'eau qui sont importants donc à la dilution. La seconde diminution à partir du 5/12/95 peut, cette fois, être due à une cinétique de libération de la silice plus lente du fait de la baisse de température dans le sol, l'hypothèse de dilution étant à rejeter puisqu'aucune précipitation importante n'a lieu.

La figure (V.5) résume la dynamique des éléments dans cet horizon.

V.1.3. Friche 15 cm (horizon Lg)

Les collecteurs situés à 15 cm de profondeur dans l'horizon organominéral de la zone humide n'ont pas fonctionné avant le 13/11/95. Avant cette date, la nappe n'atteignait pas la surface du sol, qui n'était donc pas saturé. Les figures (V.6 a à p) présentent les variations des données.

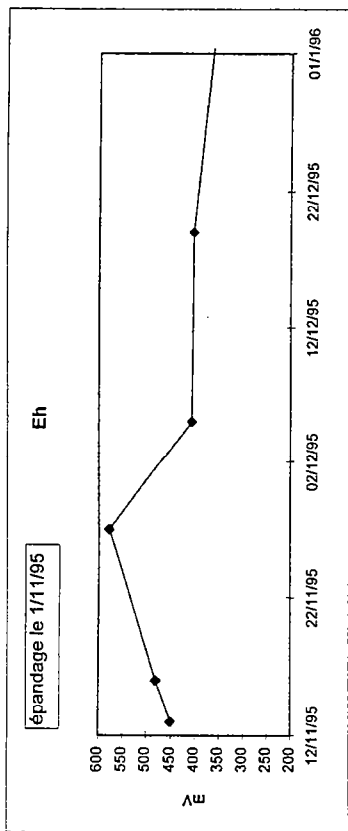


Figure V.6 a : variation du potentiel d'oxydoréduction, friche Lg

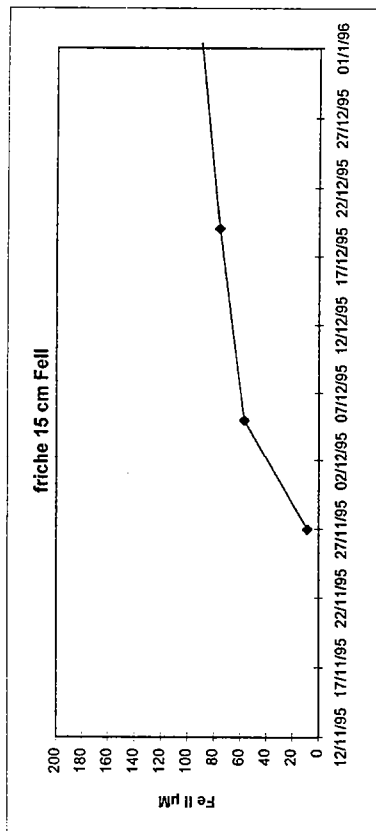


Figure V.6 b : variation des teneurs en Fe(II), friche Lg

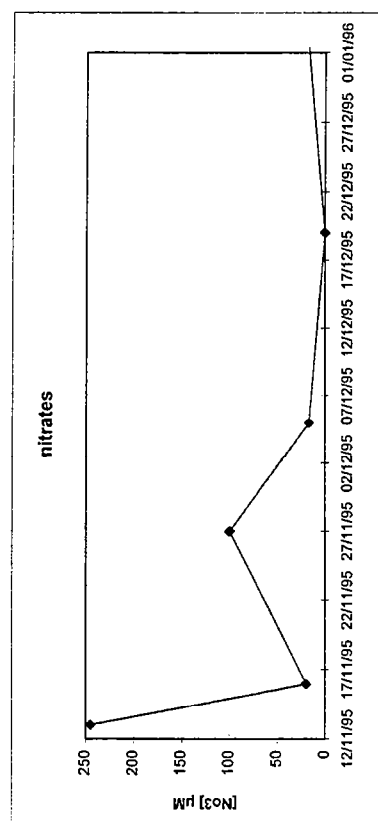


Figure V.6 c : variation des teneurs en nitrates, friche Lg

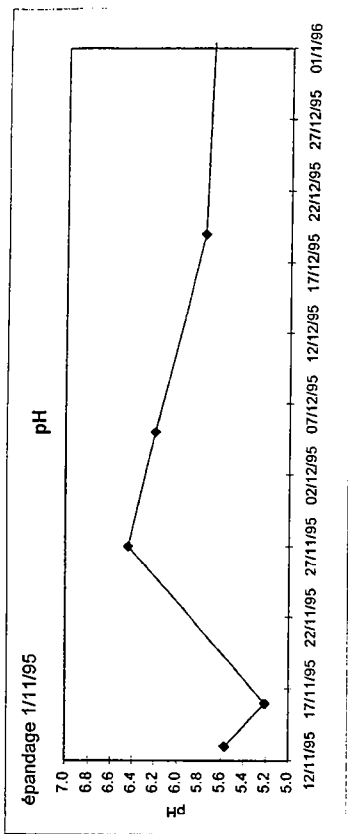


Figure V.6 d : variation du pH, friche Lg

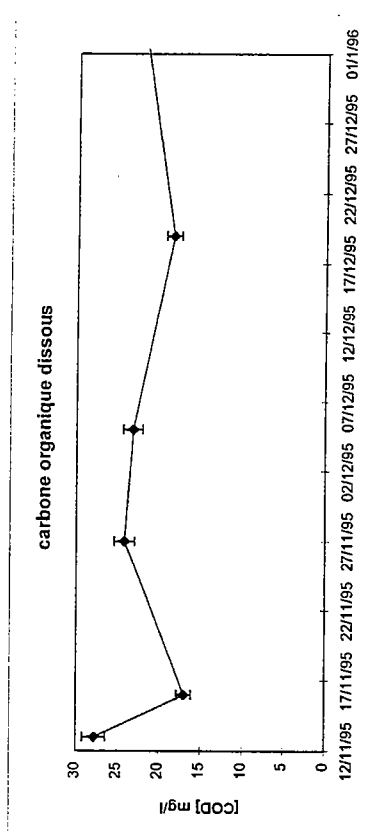


Figure V.6 e : variation des teneurs en COD, friche Lg

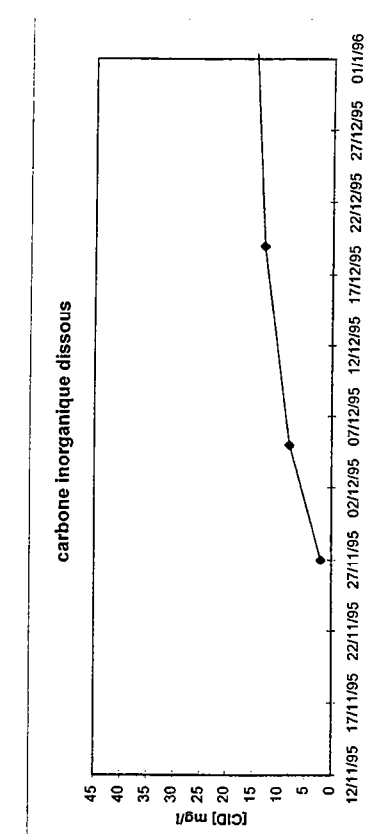


Figure V.6 f : variation des teneurs en CID, friche Lg

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

Les premières mesures montrent que le potentiel d'oxydo-réduction augmente jusqu'au 27/11/95 de 450 mV à 580 mV, chute brutalement à 410 mV le 5/12/95, puis diminue régulièrement (V.6.a).

Fe II mesuré sur la fraction brute

La concentration en Fe(II) (sur la fraction brute) augmente de 10 μ M à 57 μ M entre le 27/11/95 et le 5/12/95, donc sur une période très courte de huit jours, puis augmente régulièrement (V.6.b).

Les nitrates

Le 13/11/95 la teneur en nitrates est très élevée ; 245 μ M. Elle diminue fortement le 16/11/95 (20 μ M) puis remonte le 27/11/95 à 100 μ M. La concentration diminue ensuite à partir du 5/12/95 et devient nulle le 19/12/95 (V.6.c).

Le pH

Le pH subit des variations importantes au cours des trois premiers prélèvements. Il passe successivement de 5,6 à 5,2 puis à 6,5 le 27/11/95. Il se stabilise ensuite à 5,7 (V.6.d).

Le carbone organique dissous

Le 13/11/95, lors du premier prélèvement, la teneur en COD est la plus haute (28mg/l). Le 16/11/95, la concentration diminue à 16 mg/l puis remonte le 27/11/95. Les concentrations diminuent ensuite jusqu'au 19/12/95 (V.6.e).

Le carbone inorganique

Les mesures de CID n'ont été effectuées qu'à partir du 27/11/95. Néanmoins, les concentrations augmentent régulièrement en solution à compter de cette date (V.6.f).

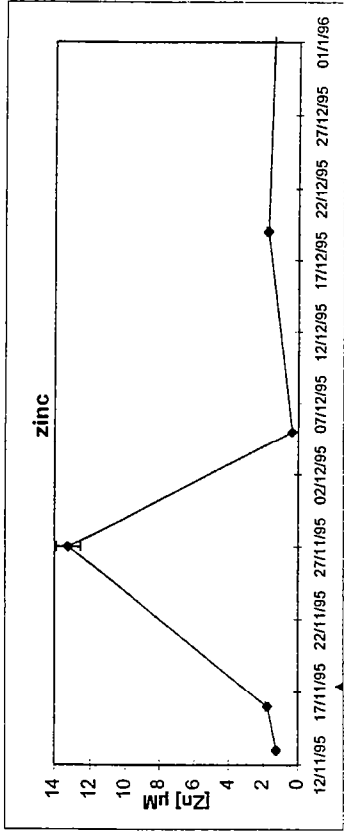


Figure V.6 g: variation des teneurs en zinc, friche Lg

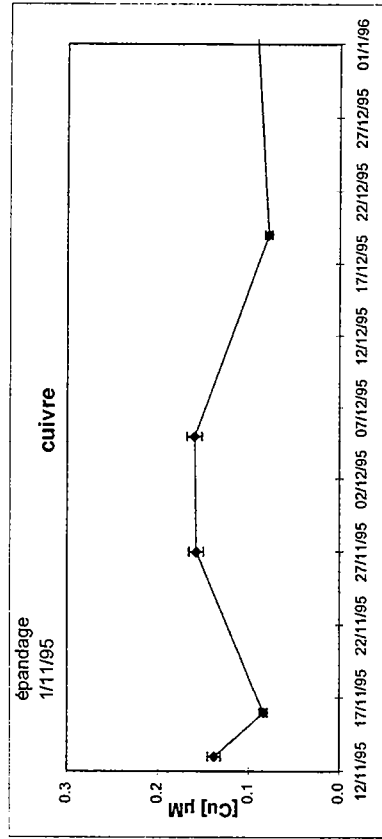


Figure V.6 h: variation des teneurs en cuivre, friche Lg

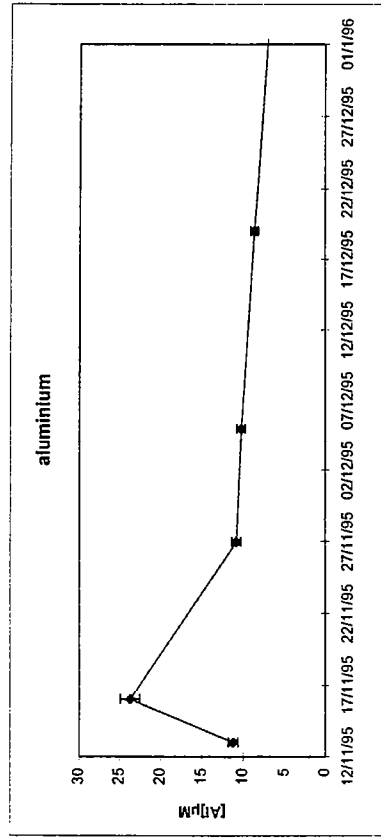


Figure V.6 i: variation des teneurs en aluminium, friche Lg

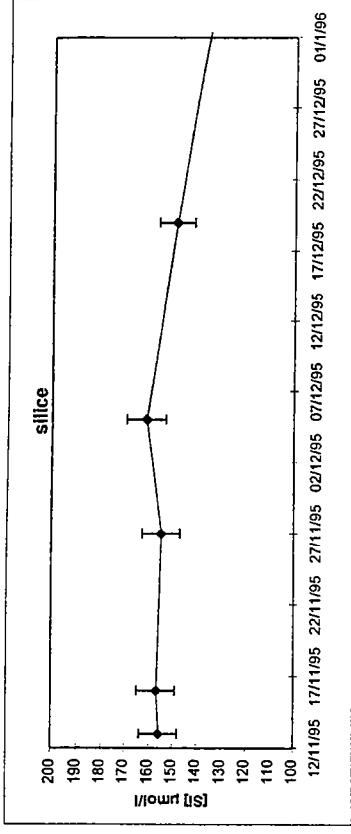


Figure V.6 j: variation des teneurs en silice, friche Lg

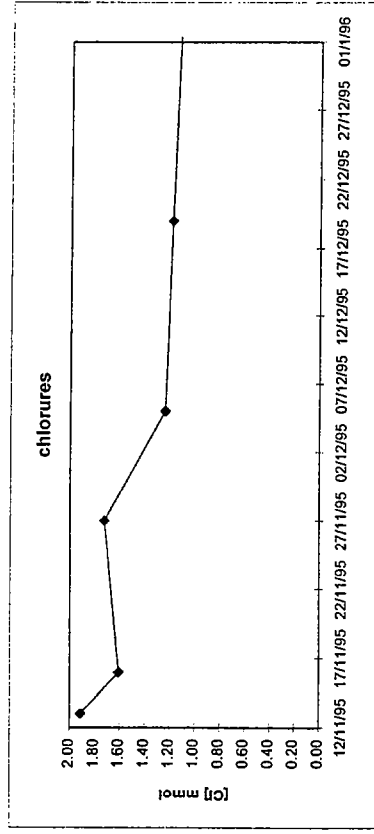


Figure V.6 k: variation des teneurs en chlorures, friche Lg

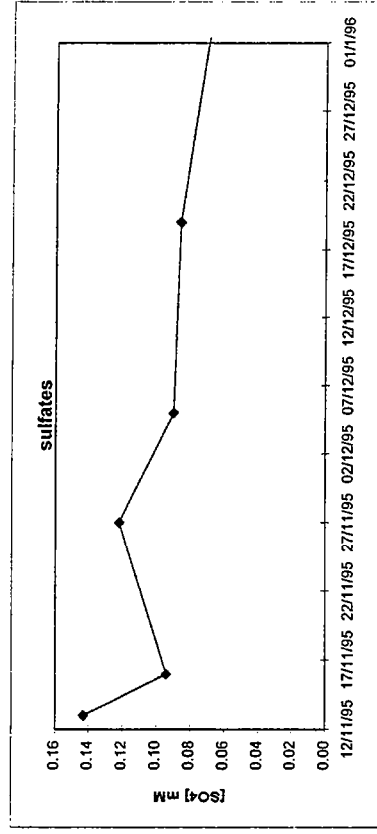


Figure V.6 l: variation des teneurs en sulfates, friche Lg

Le zinc

La teneur en zinc de 0,5 μM peut être définie comme étant la teneur due au bruit de fond géochimique, car il n'y a pas de mobilisation du fer en solution ni d'effet de l'épandage. La forte concentration (13 μM) observée en solution le 27/11/95 semble être un effet direct de l'épandage de lisier. Les concentrations évoluent ensuite aux alentours de 2 μM (V.6.g).

Le cuivre

Pour les mêmes raisons que précédemment, on peut définir le bruit de fond géochimique vers 0,07 μM . Le 27/11/95, l'augmentation de la concentration en cuivre en solution est relativement faible mais significative. En effet, les variations observées sont supérieures à l'incertitude analytique. Cette augmentation est corrélée à l'augmentation du zinc en solution. Il apparaît une forte discrimination dans les teneurs, mais on observe la même différence dans la composition en métaux du lisier ; le zinc y est largement plus abondant que le cuivre (V.6.h).

L'aluminium

On note un pic important d'aluminium en solution le 16/11/95, date à laquelle le pH chute à 5,2. Sur le reste de la période, les concentrations diminuent de 10 μM à 5 μM (V.6.i).

La silice

Les concentrations en silice sont stables (160 μM) pour les premiers prélèvements puis diminuent régulièrement à partir du 5/12/95 (V.6.j).

Les chlorures

Les concentrations les plus élevées sont atteintes les trois premières dates de prélèvements, le 13, 16 et 27/11/95. Les concentrations se stabilisent ensuite à 1,2 mM à partir du 5/12/95 (V.6.k).

Les sulfates

La teneur la plus élevée (0,14 mM) est enregistrée le 13/11/95. Elle diminue le 16/11/95 à 0,09 mM, puis augmente le 27/11/95 à 0,12 mM. Elle diminue ensuite régulièrement à partir du 5/12/95 (V.6.l).

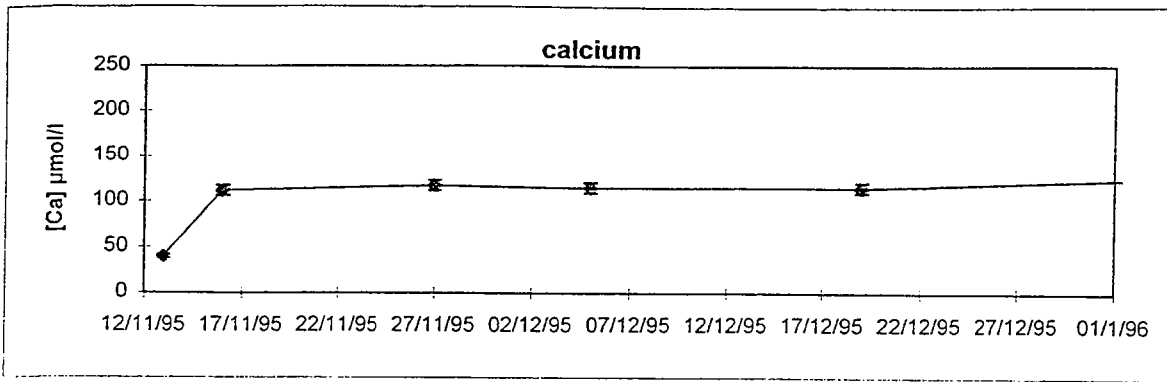


Figure V.6 m: variation des teneurs en calcium, friche Lg

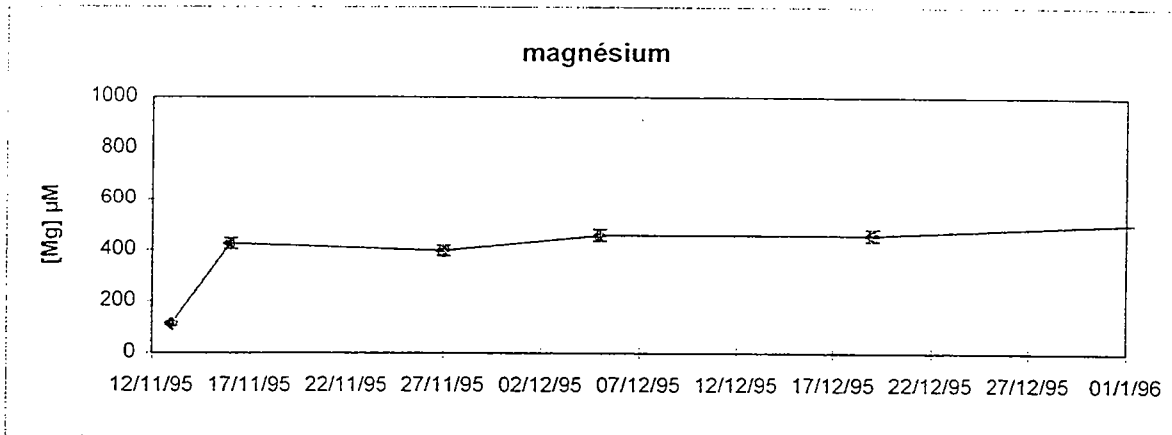


Figure V.6 n: variation des teneurs en magnésium, friche Lg

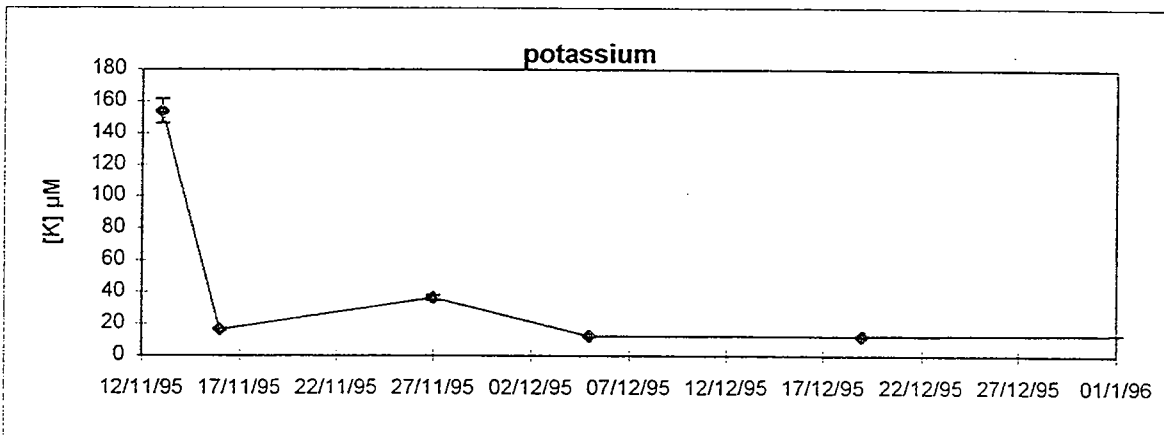


Figure V.6 o: variation des teneurs en potassium, friche Lg

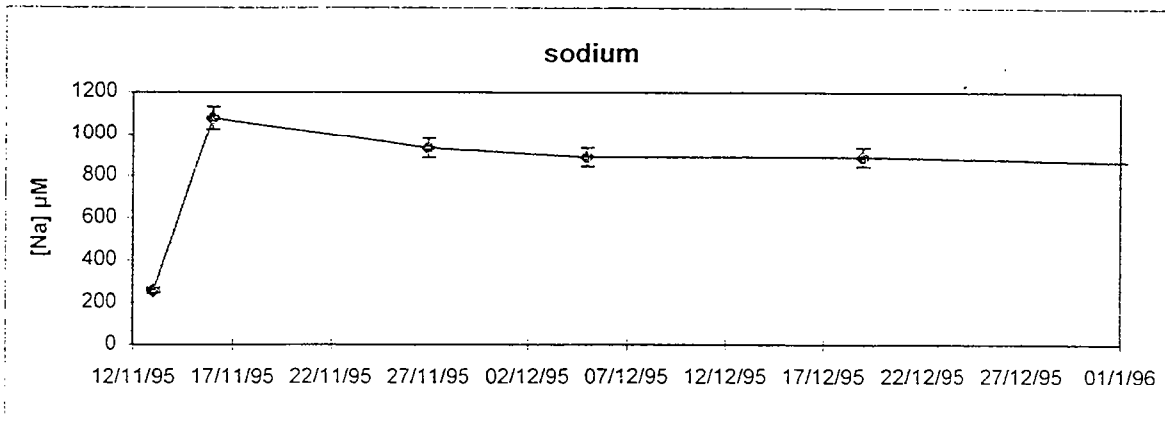


Figure V.6 p: variation des teneurs en sodium, friche Lg

Le calcium

La concentration en calcium augmente de 40 à 112 μM du 13/11/95 au 16/11/95. Les concentrations augmentent légèrement par la suite (V.6.m).

Le magnésium

Le magnésium augmente également en solution entre le 13/11/95 et le 16/11/95 de 100 à 425 μM . Les concentrations augmentent ensuite faiblement mais régulièrement (V.6.n).

Le potassium

La concentration en potassium est très élevée le 13/11/95 ; elle est de 154 μM . Les concentrations diminuent fortement ensuite, la valeur moyenne étant de 10 μM . On note cependant une légère augmentation le 27/11/95 (V.6.o).

Le sodium

La concentration en sodium est faible le 13/11/95 : 258 μM . Elle augmente considérablement le 16/11/95, puisqu'elle atteint la valeur de 1077 μM . Les concentrations sont relativement stables par la suite, de l'ordre de 800 μM (V.6.p).

Interprétation

Le lisier possède un pH plus élevé que le pH initial de l'eau du sol, de l'ordre de 7 ou 8, lié à la présence d'ammonium. Lorsqu'il y a mélange de l'eau issue du lisier avec la solution du sol, cette dernière présente alors un pH proche de 6,5. Or de tels pH ne sont enregistrés qu'à deux dates, le 27/11/95 et le 5/12/95. Auparavant le pH n'évolue que très peu. Nous pouvons penser que l'eau prélevée entre le 13/11/95 et le 16/11/95 ne provenait pas directement du versant.

Le potentiel d'oxydo-réduction augmente fortement le 27/11/95, ce qui confirme l'hypothèse qu'il s'agit d'une eau riche en oxygène dissous donc provenant du versant.

D'autres éléments sont caractéristiques du lisier, les micropolluants métalliques cuivre et zinc ainsi que le potassium. On note une très forte augmentation du zinc en solution le 27/11/95. Le cuivre augmente également en solution le 27/11/95 et le 5/12/95.

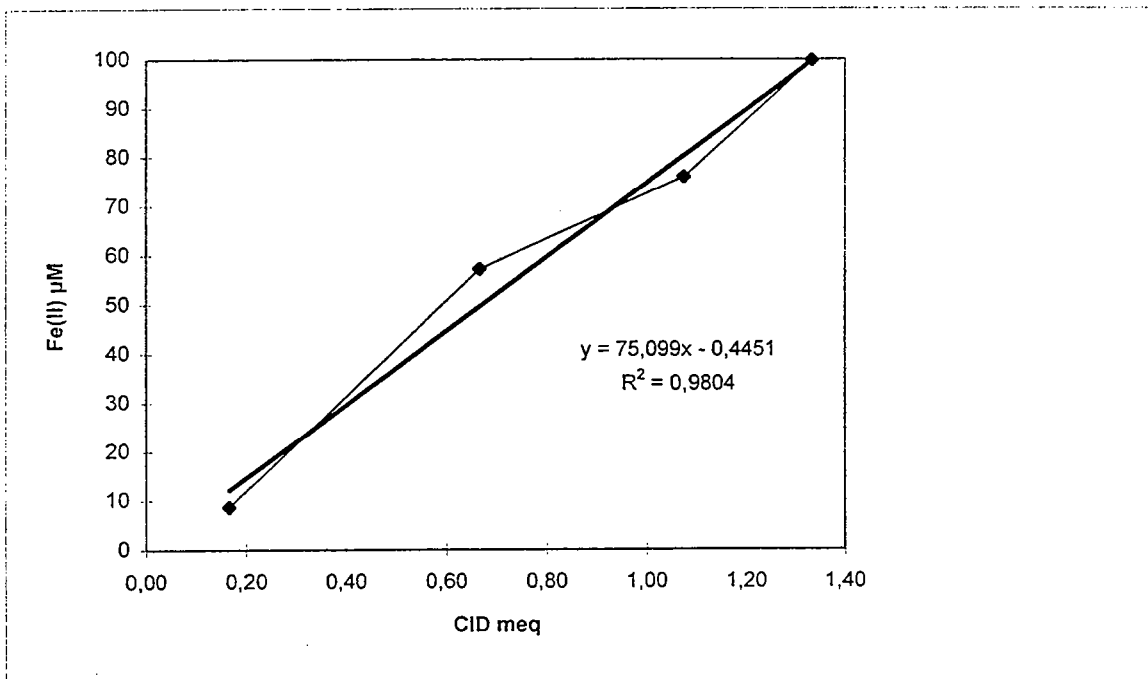


Figure V.7 : relation entre Fe(II) et carbone inorganique dissous, friche 15 cm.

Les anions ont des concentrations élevées aux dates qui suivent l'épandage. Les chlorures sont très présents dans le lisier ; ils proviennent des urines.

A partir de ces éléments, nous pouvons affirmer que les effets directs de l'épandage du 1/11/95 ont été essentiellement perçus dans la friche à partir du 16/11/95. Ceci peut s'expliquer par le cumul de précipitations de 45 mm enregistré entre le 16/11/95 et le 27/11/95.

Cependant, la dynamique du potassium est différente. En effet, la concentration maximale est enregistrée le 13/11/95 bien avant que les teneurs en micropolluants métalliques n'augmentent dans cet horizon. Cette teneur élevée, peut être due à une remobilisation du potassium fixé sur le sol lors de la désaturation de l'été précédent. Lorsque le système est remis en charge suite aux 28 mm du 11/11/95, et que la nappe atteint la surface pour la première fois, il peut alors s'opérer un échange entre les cations de la solution du sol et le potassium du sol. La forte teneur en carbone organique dissous à cette date peut également être due à la mise en solution de corps bactériens morts, ou à une augmentation exponentielle de la population des microorganismes lors de la saturation aérobie.

Pour définir la date à partir de laquelle le système passe en phase de saturation anaérobie, nous nous fondons sur la dynamique des nitrates et du Fe(II) en solution car les nitrates et les oxydes ferriques sont les accepteurs finaux d'électrons dans le processus de respiration anaérobie.

La teneur en nitrates diminue brusquement entre le 13 et le 16/11/95. L'augmentation du 27/11/95 correspond à un apport d'eau riche en nitrates, suite aux pluies importantes des 25 et 26/11/95. Ces nitrates sont ensuite soit dénitrifiés, soit exportés vers le ruisseau puisque le 19/12/95, la concentration est nulle. On privilégie l'hypothèse de la dénitrification car il semble que les transferts sont lents en absence de pluie, la dynamique du sodium ne montre pas de phénomène de dilution. Dans le même temps, la teneur en Fe(II) augmente à partir du 27/11/95, première date de dosage de cette espèce sur le terrain, et passe de 10 à 60 μM entre le 27/11 et le 5/12/95. Il y a coexistence de nitrates et de Fe(II) en solution, la réduction séquentielle s'est peut être opérée avant le 27/11/95, puis des pluies importantes ont conduit à des transferts d'eau plus riche en oxygène dissous et en nitrates, le système repart à zéro dans son processus de réduction à partir du 27/11/95. Il est cependant étonnant qu'il y ait coexistence de Fe(II) et de nitrates, car le Fe(II) devrait être oxydé en Fe(III).

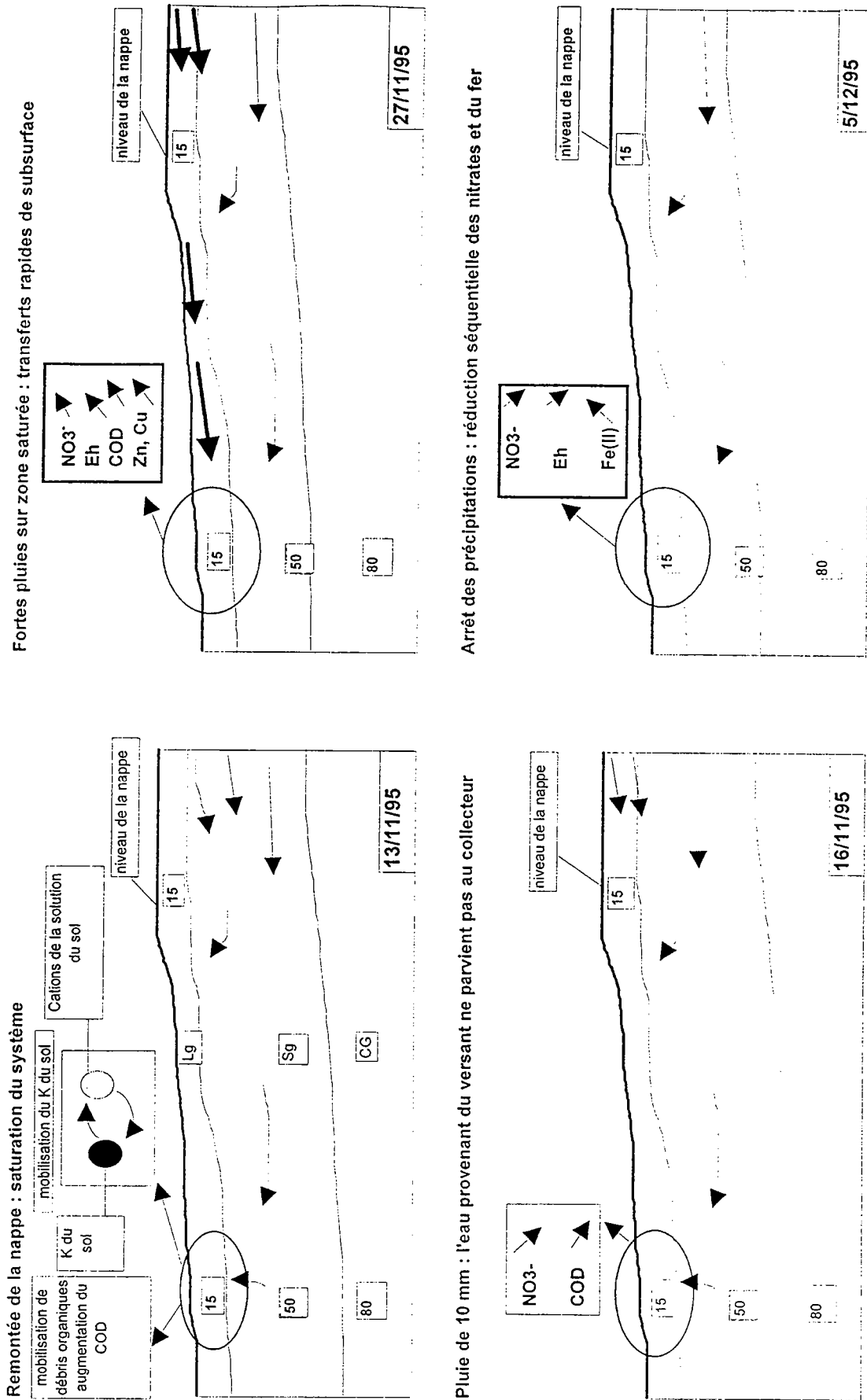


Figure V.8 : schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon Lg, friche 15 cm

Le carbone inorganique dissous, qui peut résulter de la respiration des micro-organismes, augmente régulièrement en solution à partir du 5/12/95. La figure (V.7) montre qu'il existe une corrélation positive entre le carbone inorganique dissous et le Fe(II) mesuré sur la fraction brute sur les quatre premiers points de prélèvements. La réduction du milieu semble être due à une activité forte des microorganismes.

Les concentrations en silice commencent à diminuer à partir du 5/12/95. Plusieurs interprétations sont possibles pour expliquer cette diminution des teneurs ; il peut y avoir recombinaison de l'aluminium avec la silice sous forme d'aluminosilicates (PONNANPERUMA et al., 1972), les concentrations peuvent diminuer car le milieu est plus dilué ce qui est peu probable à la vue des précipitations, enfin, la température peut influencer les réactions de dissolution.

Les concentrations en zinc, hormis les pics de pollution dus à l'épandage, restent supérieures au bruit de fond géochimique après le 5/12/95. Il s'agit peut être d'un processus lié à la saturation anaérobie du milieu ; le zinc présent dans le sol devient mobile en solution.

Enfin le potentiel d'oxydo-réduction ne cesse de chuter à partir du 5/12/95. On peut considérer que le milieu reste confiné à partir du 5/12/95. Les précipitations ne sont pas aussi importantes que celles des 25 et 26/11/95. Le milieu devient de plus en plus réducteur et passe en phase de saturation anaérobie constante après le 5/12/95. Le potentiel d'oxydo-réduction vaut alors 407 mV à pH 6,2.

La figure (V.8) résume les dynamiques des éléments dans cet horizon.

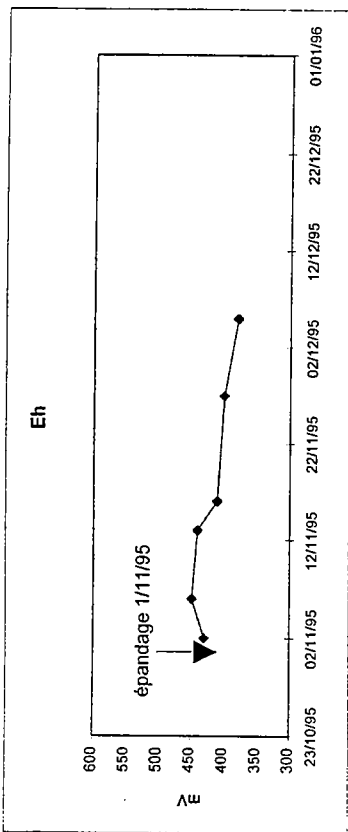


Figure V.9a : variations du potentiel d'oxydoréduction, friche Sg

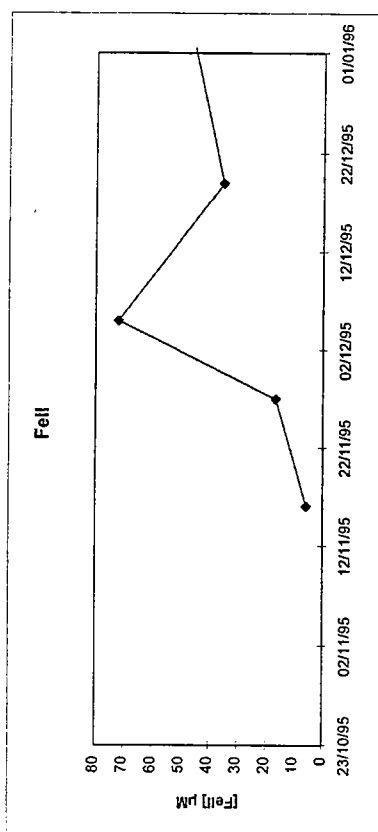


Figure V.9b : variations des teneurs en Fe(II), friche Sg

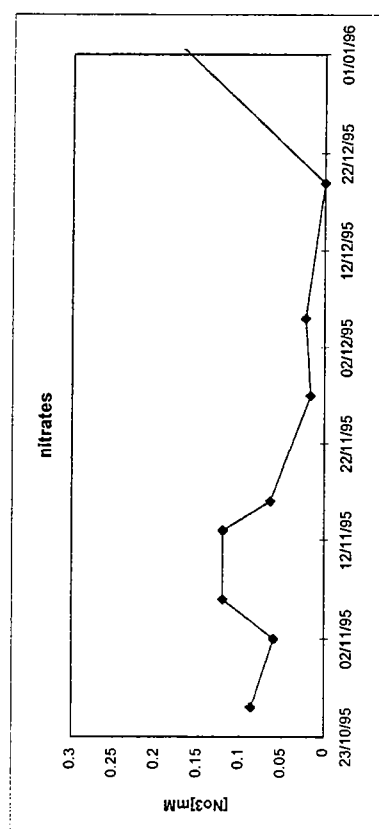


Figure V.9c : variations des teneurs en nitrates, friche Sg

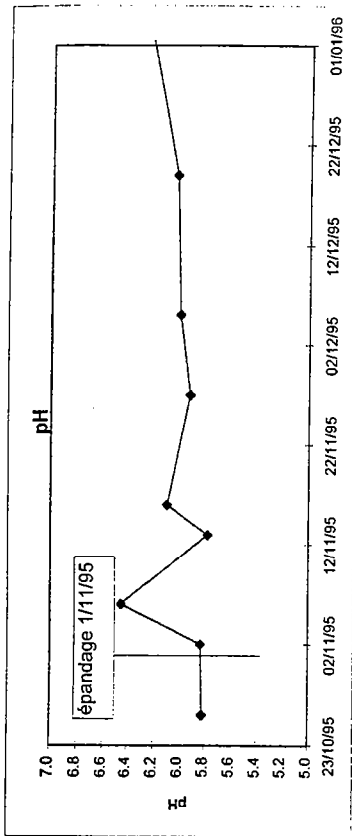


Figure V.9d : variations du pH, friche Sg

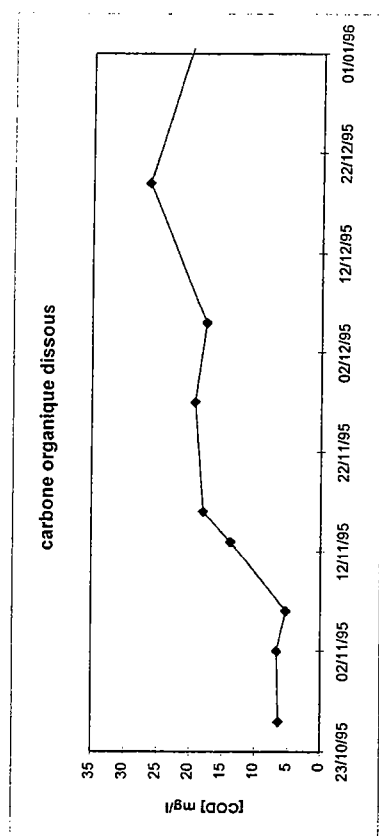


Figure V.9e : variations des teneurs en COD, friche Sg

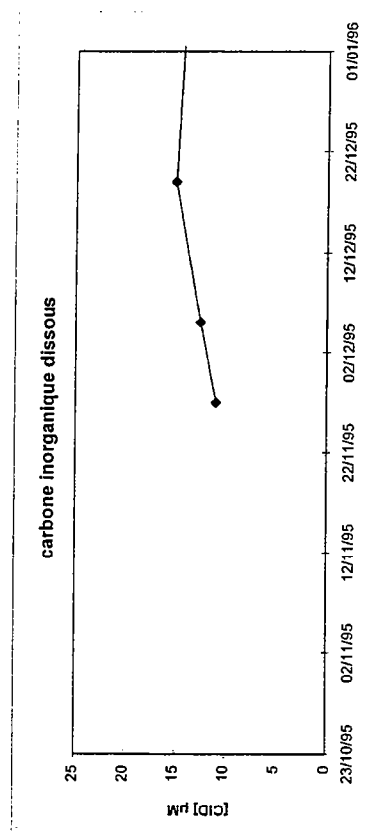


Figure V.9f : variations des teneurs en CID, friche Sg

V.1.4. Friche 50 cm (horizon Sg)

Les collecteurs placés à 50 cm dans l'horizon Sg ont permis de recueillir l'eau du sol à partir du 26/10/95. L'épandage sur le versant a été réalisé le 1/11/95. Les figures (V.9 a à p) présentent les données.

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel Eh augmente légèrement de 20 mV (430 à 450 mV) entre le 2/11/95 et le 6/11/95 reste à cette valeur jusqu'au 13/11/95, puis diminue régulièrement à partir du 16/11/95 pour atteindre des valeurs de 380 mV fin décembre (Fig. V.9 a).

Concentration en Fe(II) mesurée sur la fraction brute

La concentration en Fe(II) sur les eaux brutes passe de 6 μ M à 70 μ M entre le 16/11/95 et le 5/12/95. Le 19/12/95, elle diminue à 32 μ M (Fig. V.9 b).

Les nitrates

Les concentrations en nitrates sont peu élevées. Elles s'échelonnent entre 0,12 mM et 0,02 mM. Les concentrations les plus élevées sont enregistrées le 6/11/95 et le 13/11/95. Elles diminuent ensuite à partir du 16/11/95 et sont nulles le 19/12/95 (Fig. V.9 c).

Le pH

Les valeurs de pH sont plus élevées que dans l'horizon organominéral, elles se situent aux environs de 6. On note une augmentation du pH le 6/11/95, il passe de 5,8 à 6,4. Il est stable autour de 6 pour le reste de la période (Fig. V.9 d).

Le carbone organique dissous

Du 26/10/95 au 6/11/95, les teneurs sont stables à environ 6 mg/l. A partir du 13/11/95, les concentrations augmentent en solution pour atteindre une moyenne de 17 mg/l, et un maximum de 25 mg/l le 19/12/95 (Fig. V.9 e).

Le carbone inorganique dissous

Les concentrations augmentent de 10 à 15 mg/l du 27/11/95 au 19/12/95 (Fig. V.9 f).

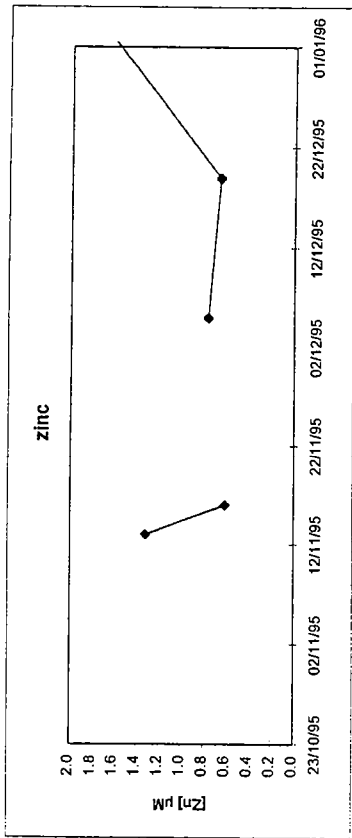


Figure V.9g : variations des teneurs en zinc, friche Sg

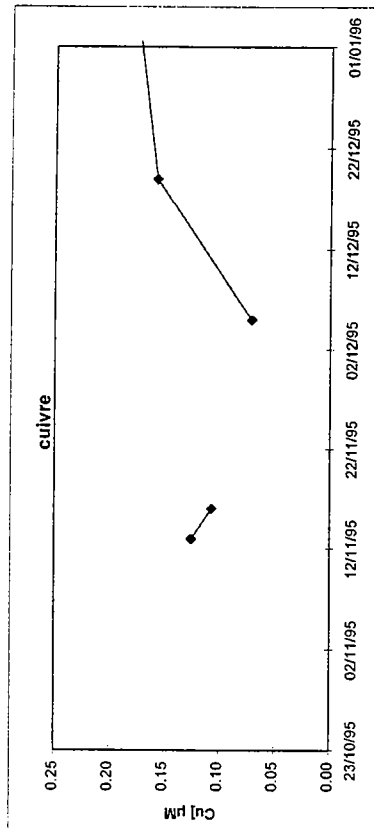


Figure V.9h : variations des teneurs en cuivre, friche Sg

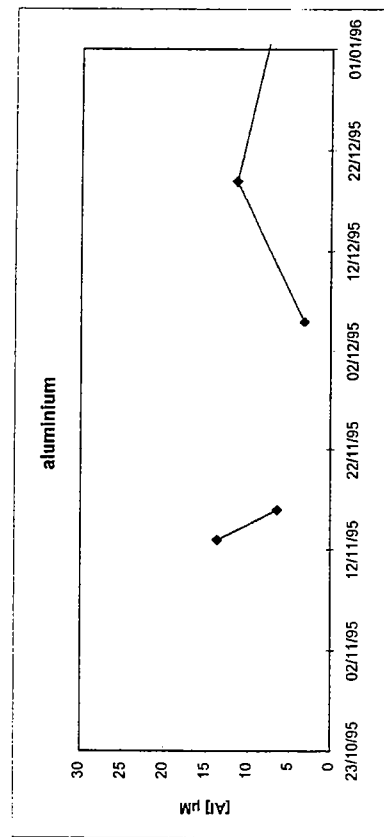


Figure V.9i : variations des teneurs en aluminium, friche Sg

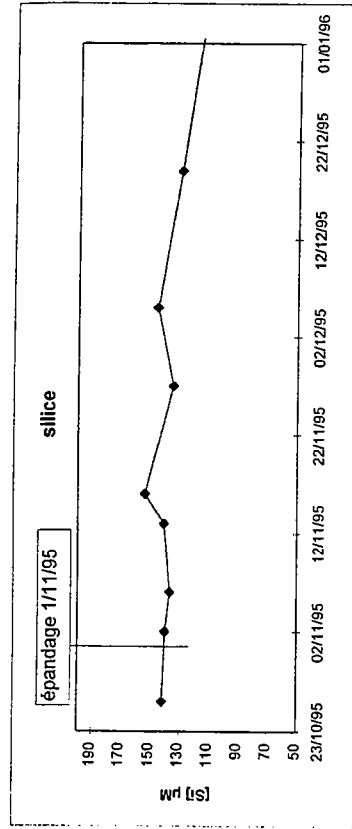


Figure V.9j : variations des teneurs en silice, friche Sg

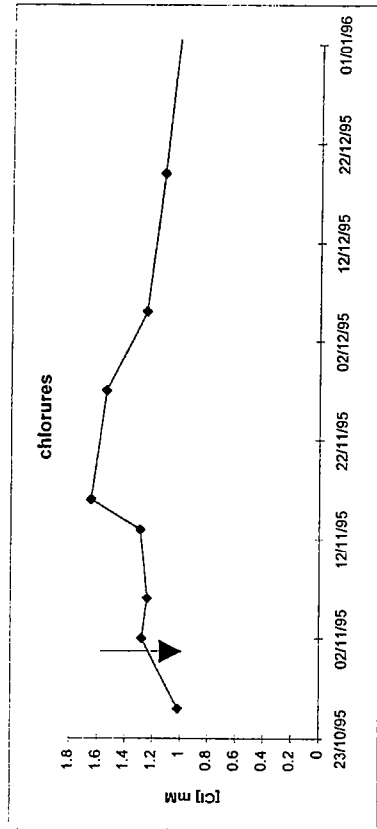


Figure V.9k : variations des teneurs en chlorures, friche Sg

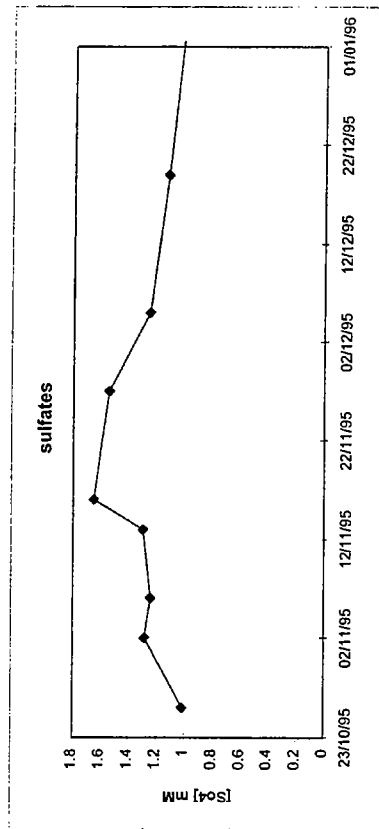


Figure V.9l : variations des teneurs en sulfates, friche Sg

Le zinc

Jusqu'au 19/12/95, les teneurs en zinc sont inférieures à $1\mu\text{M}$, la plus forte teneur est enregistrée le 13/11/95. Aucune augmentation particulière n'apparaît suite à l'épandage (Fig. V.9 g).

Le cuivre

La concentration en cuivre est plus élevée le 13/11/95, puis diminue légèrement. Elle augmente le 19/12/95 de $0,06$ à $0,15\mu\text{M}$ (Fig. V.9 h).

L'aluminium

Les concentrations en aluminium sont comprises entre 5 et $13\mu\text{M}$ sur la période étudiée. Les concentrations diminuent entre le 13/11/95 et le 5/12/95, puis augmentent le 19/12/95. L'aluminium est généralement fortement corrélé au pH, la dissolution des hydroxydes d'aluminium étant possible à des pH proches de 4.5 et 5.5 . Or le pH est ici trop élevé pour permettre la dissolution des hydroxydes. Par contre, on peut envisager une recombinaison de l'aluminium avec la silice sous forme d'aluminosilicates (Fig. V.9 i).

La silice

Du 26/10/95 au 13/11/95, les teneurs en silice sont stables. On note une hausse significative (supérieure à l'incertitude sur les résultats) le 16/11/95. Puis les concentrations baissent régulièrement à partir du 5/12/95 (Fig. V.9 j).

Les chlorures

Les concentrations augmentent régulièrement dès la première date de prélèvement et atteignent un maximum le 16/11/95. Elles diminuent ensuite à partir du 27/11/95. Les concentrations sont du même ordre que dans l'horizon organominéral (Fig. V.9 k).

Les sulfates

Les sulfates augmentent régulièrement de 1 mM à $1,6\text{ mM}$ jusqu'au 16/11/95, puis diminuent régulièrement à partir du 27/11/95 (Fig. V.9 l).

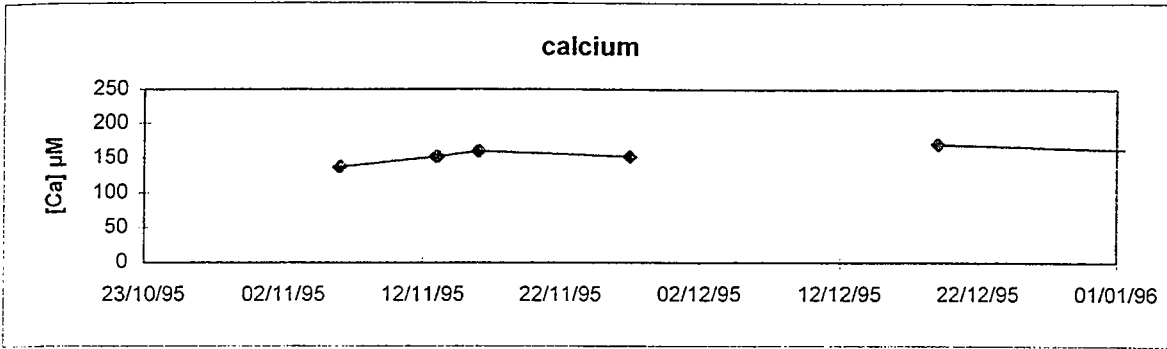


Figure V.9 m : variations des teneurs en calcium, friche Sg

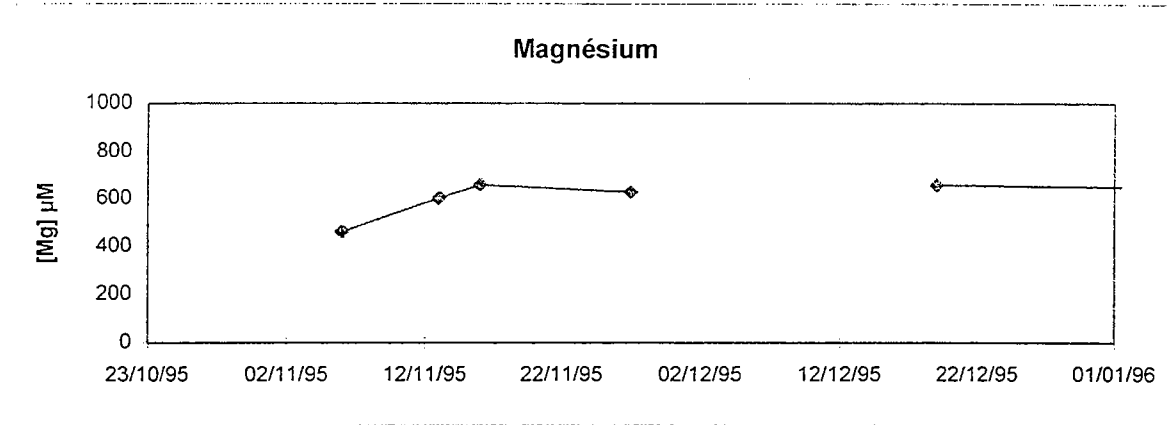


Figure V.9 n : variations des teneurs en magnésium, friche Sg

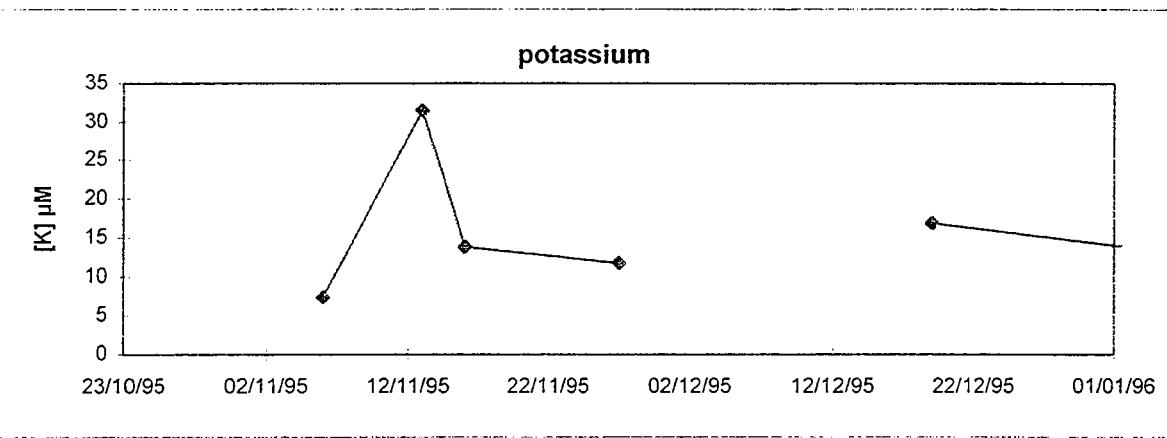


Figure V.9 o : variations des teneurs en potassium, friche Sg

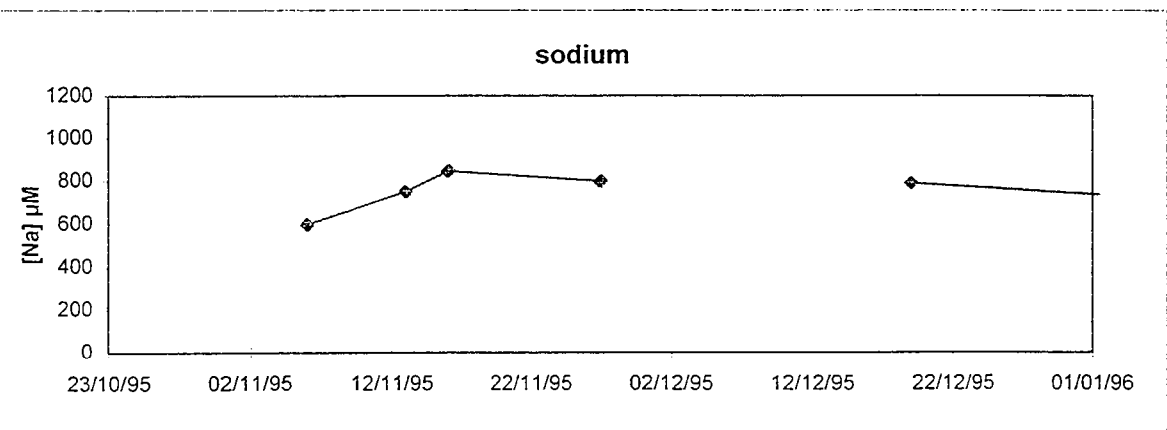


Figure V.9 p : variations des teneurs en sodium, friche Sg

Le calcium

On ne note pas d'évolution dans la dynamique du calcium, les valeurs sont de l'ordre de 150 μM (Fig. V.9 m).

Le magnésium

Entre le 6/11/95 et le 16/11/95, les concentrations augmentent régulièrement de 462 à 657 μM . Puis elles se stabilisent (Fig. V.9 n).

Le potassium

Le 13/11/95, la concentration en potassium dans la solution du sol augmente de 7 μM à 32 μM , puis redescend à 14 μM . Les teneurs diminuent ensuite régulièrement (Fig. V.9 o).

Le sodium

Le sodium augmente en solution de 600 μM à 846 μM entre le 6/11/95 et le 16/11/95 (Fig. V.9 p).

Interprétation

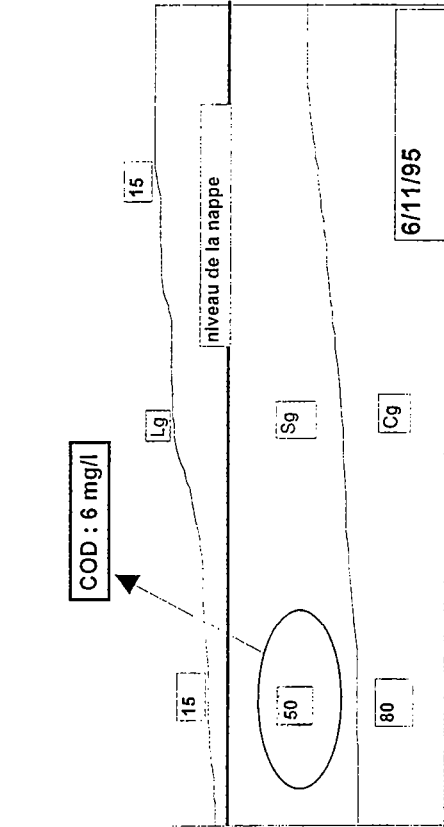
Nous discernons l'impact de l'épandage et les processus dus au passage de la phase saturée aérobie à la phase saturée anaérobie.

L'épandage affecte le pH, les teneurs en zinc et cuivre, la concentration en potassium, et pour des eaux peu chargées à l'origine en carbone, le carbone organique dissous. Le lisier est également riche en chlorures.

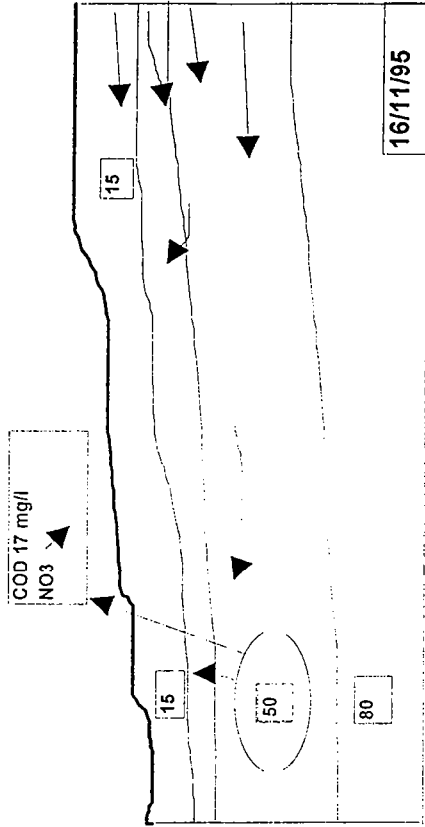
Le carbone organique dissous augmente en solution le 13/11/95. Cette augmentation est corrélée à une augmentation du potassium en solution ainsi qu'à une augmentation des chlorures, ces éléments étant caractéristiques du lisier. A cette date, il n'y a encore aucun apport de zinc ou de cuivre.

Des écoulements latéraux provenant du versant chargé en lisier ont certainement eu lieu. Les modifications engendrées par l'épandage sont échelonnées dans le temps, le carbone organique apparaît alors que les micropolluants ne sont pas présents en solution. Ils sont peut

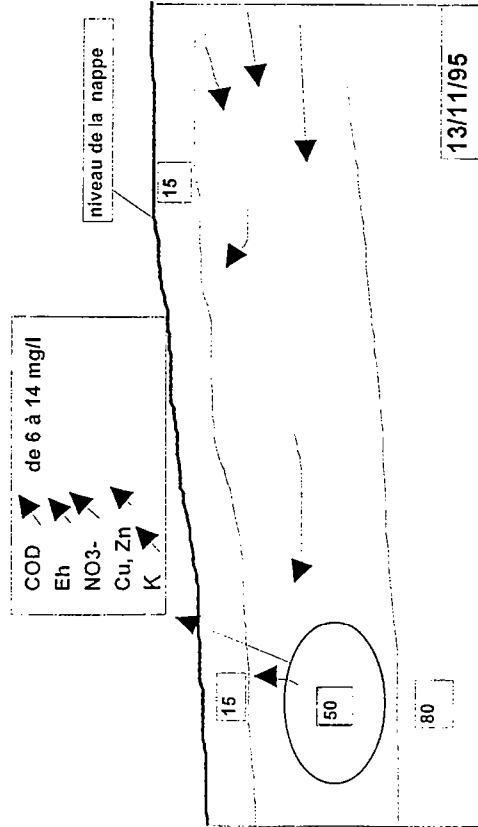
Pas de précipitation depuis l'épandage du 1/11/95



Pluies de 10 mm : pas de renouvellement d'eau important



Remontée de la nappe : saturation du système arrivée d'eau du versant à 50 cm.



Forte pluie sur zone saturée : écoulements de subsurface à 50 cm début de la réduction séquentielle

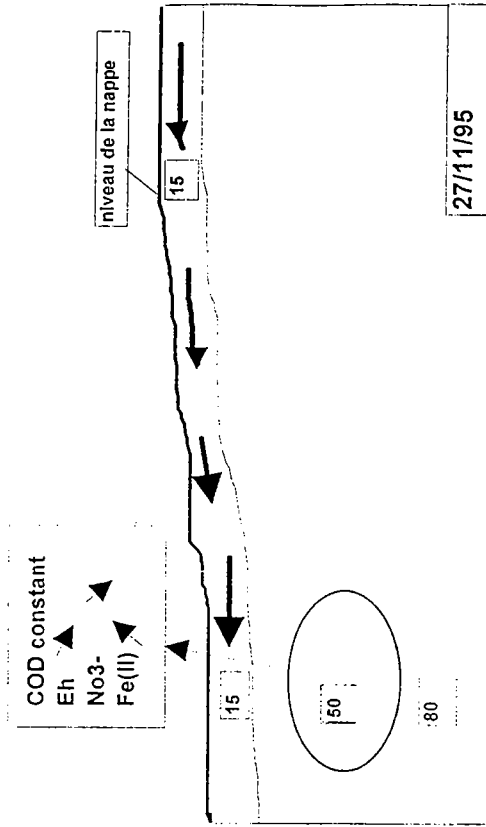


Figure V.10 : schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon Sg, friche 50 cm

être fixés sur la matrice solide du sol. Il semble qu'une chromatographie s'opère le long du versant.

Enfin sur les processus liés à la saturation du système, nous pouvons faire quelques remarques.

Les teneurs en nitrates sont faibles, mais il semble y avoir un apport continu jusqu'au 13/11/95. Par contre, à partir de cette date, les nitrates diminuent en solution, cette diminution entre le 16/11/95 et le 27/11/95 doit être due à la dilution, car on retrouve le même phénomène sur les chlorures. Par contre entre le 5/12/95 et le 19/12/95, il s'agit plutôt d'un processus de dénitrification que de dilution. Lorsque les teneurs deviennent très faibles en solution, le Fe(II) est libéré. Le 5/12/95, le potentiel d'oxydo-réduction diminue et la teneur en Fe(II) augmente brusquement. Il semble donc qu'il y ait une réduction séquentielle des nitrates puis des oxydes de fer. A partir du 27/11/95, la zone semble ainsi passer en phase anaérobie.

Les teneurs en silice diminuent une première fois à partir du 16/11/95 (effet de la dilution) puis à partir du 5/12/95. On peut envisager a priori un effet de la température, ou une recombinaison de l'aluminium dissous avec la silice sous forme d'aluminosilicates.

La dynamique des éléments est résumée sur la figure (V.10).

V.1.5 La friche à 80 cm (horizon CG)

Le collecteur situé à 80 cm de profondeur permet de recueillir l'eau de la nappe profonde. Il est placé dans l'horizon CG. Les prélèvements de solution du sol ont débuté le 26/09/95, soit un mois avant que les collecteurs à 50 cm ne commencent à fonctionner. Les données sont présentées sur les figure (V.11 a à o).

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

Dans cet horizon plus profond les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction sont les plus hautes mesurées dans la zone humide. Les horizons supérieurs sont plus réduits.

Le potentiel d'oxydo-réduction est stable à 420 mV jusqu'au 6/11/95. Le 13/11/95, on note une augmentation du Eh à 460 mV qui se poursuit le 16/11/95, correspondant à la hausse

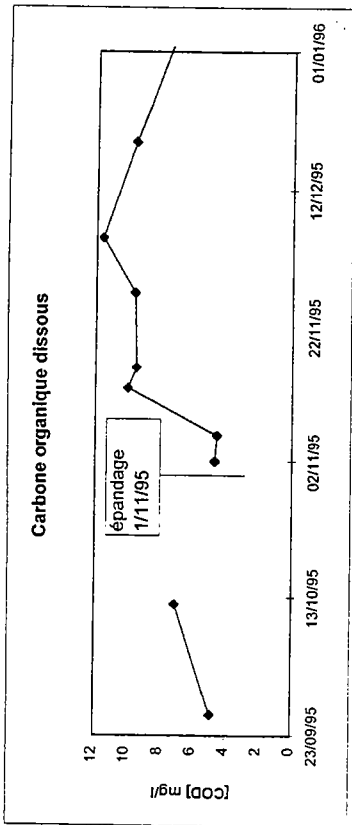


Figure V.11d : variations des teneurs en COD, friche CG

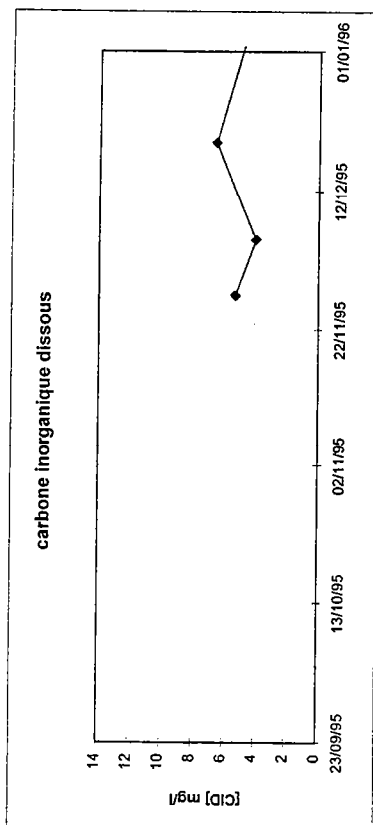


Figure V.11e : variations des teneurs en CID, friche CG

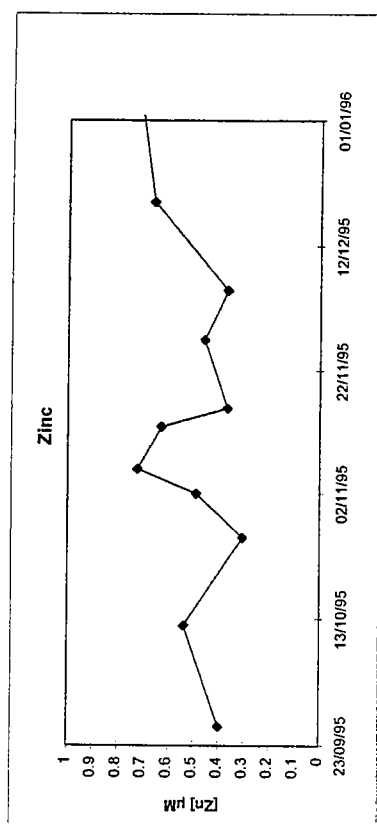


Figure V.11f : variations des teneurs en zinc, friche CG

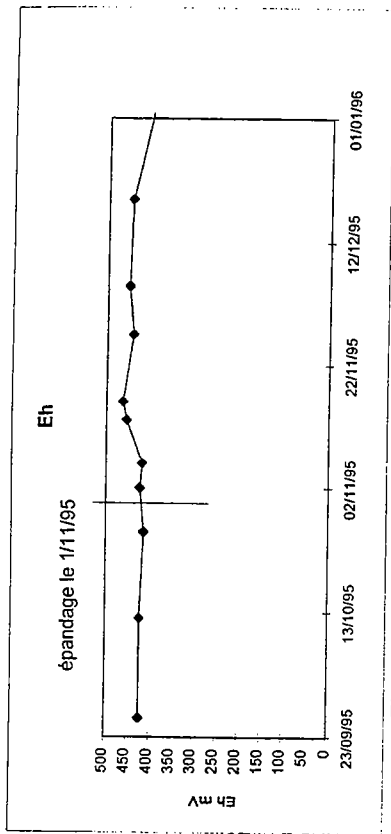


Figure V.11a : variations du potentiel d'oxydoréduction, friche CG

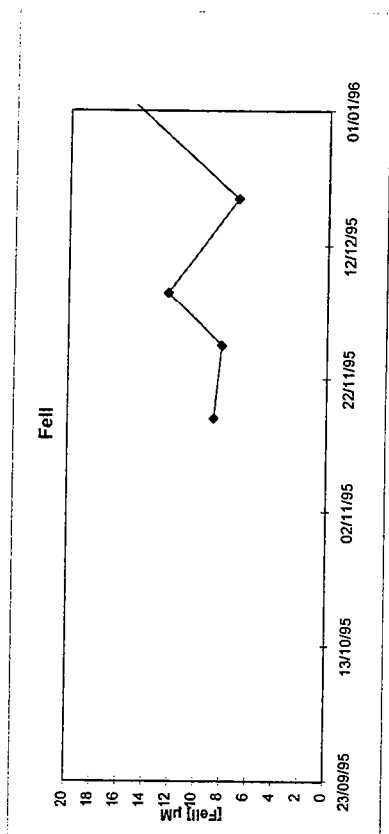


Figure V.11b : variations des teneurs en Fe(II), friche CG

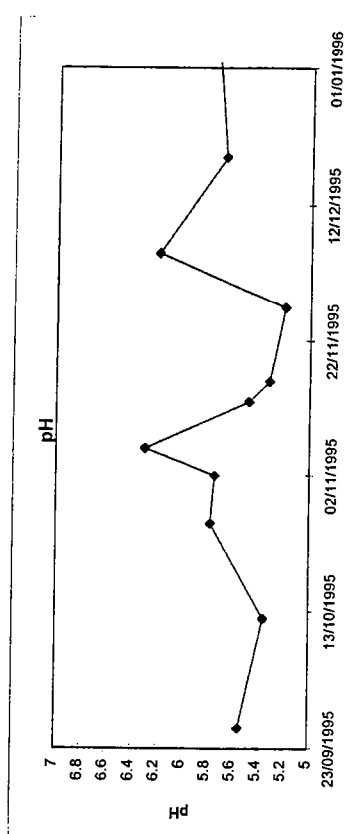


Figure V.11c : variations du pH, friche CG

dans les collecteurs de l'horizon supérieur. Le potentiel redescend ensuite à la valeur de 440 mV (Fig. V.11 a).

Concentration en Fe(II) mesuré sur la fraction brute

La concentration en Fe(II) a été mesurée sur le terrain à partir du 16/11/95. En novembre les valeurs sont de l'ordre de 8 μM . Le 5/12/95, la concentration augmente à 12 μM , puis diminue à 7 μM le 19/12/95 (Fig. V.11 b).

Les nitrates

Il n'y a pas de nitrates à cette profondeur.

Le pH

Le pH à 80 cm est stable du 26/09/95 au 2/11/95 à environ 5,6. Puis le 6/11/95, le pH monte subitement à 6,3. Le pH diminue ensuite régulièrement sur une période de un mois à des valeurs inférieures à 5,5. Puis il remonte à 6,2 le 5/12/95. La diminution est alors moins forte, puisque le pH se stabilise à une valeur de 5,6 au prélèvement suivant (Fig. V.11 c).

Le carbone organique dissous

Les concentrations en COD augmentent de 4 mg/l à 9 mg/l le 13/11/95. Les valeurs restent stables jusqu'au 27/11/95, augmentent légèrement à 12 mg/l le 5/12/95, puis diminuent fortement pendant le mois de décembre, pour revenir à des teneurs voisines de la teneur initiale de 4 mg/l (Fig. V.11 d).

Le carbone inorganique dissous

Ce paramètre a été mesuré à partir du 27/11/95. Il reste stable à environ 5 mg/l jusque fin décembre (Fig. V.11 e).

Le zinc

Le bruit de fond géochimique se situe à des valeurs de 0,4 μM . Les modifications de concentrations sont vraiment très faibles, mais elles sont supérieures aux incertitudes analytiques. On observe une légère augmentation le 6/11/95, qui se confirme le 13/11/95 et le

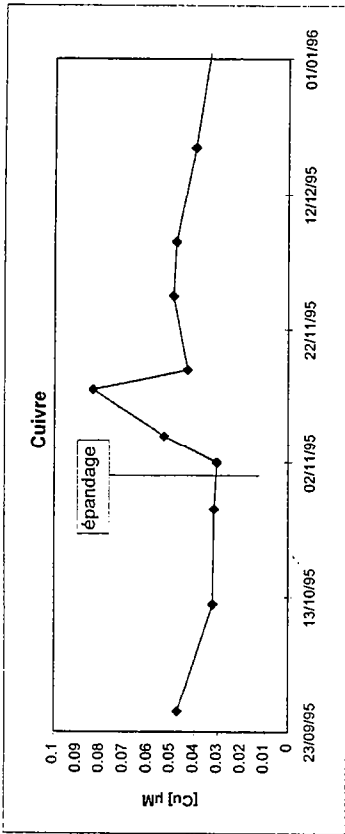


Figure V.11g : variations des teneurs en cuivre, friche CG

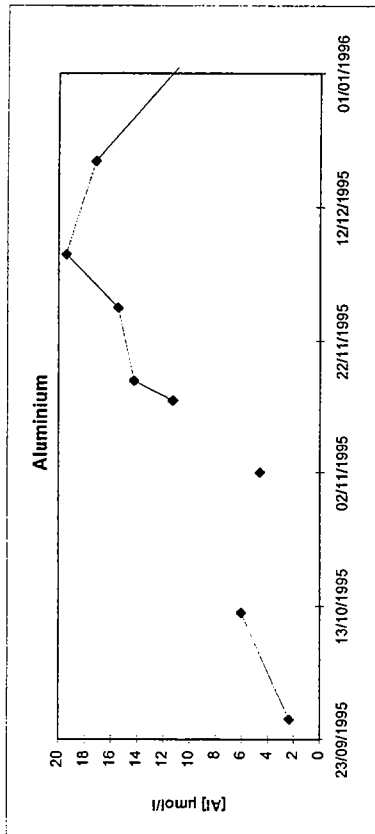


Figure V.11h : variations des teneurs en aluminium, friche CG

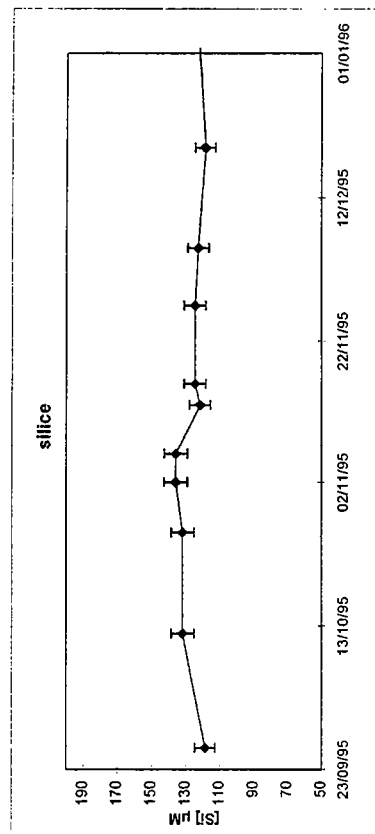


Figure V.11i : variations des teneurs en silice, friche CG

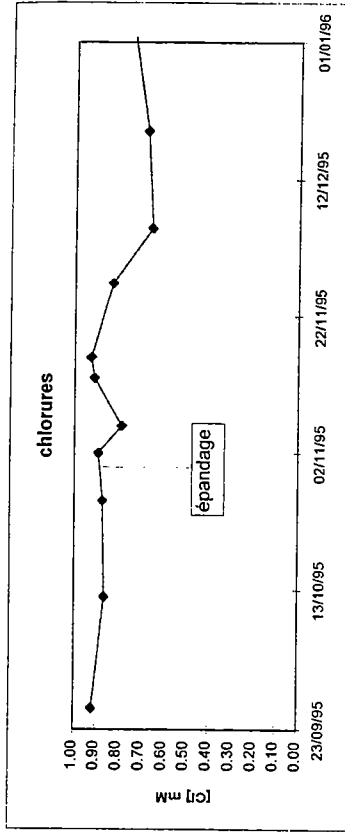


Figure V.11j : variations des teneurs en chlorures, friche CG

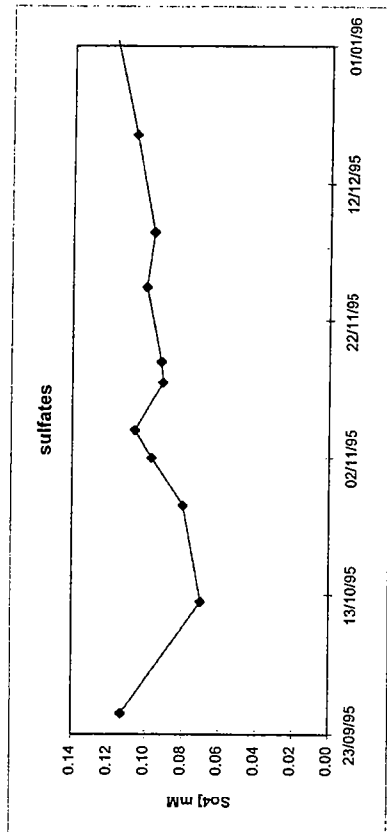


Figure V.11k : variations des teneurs en sulfates, friche CG

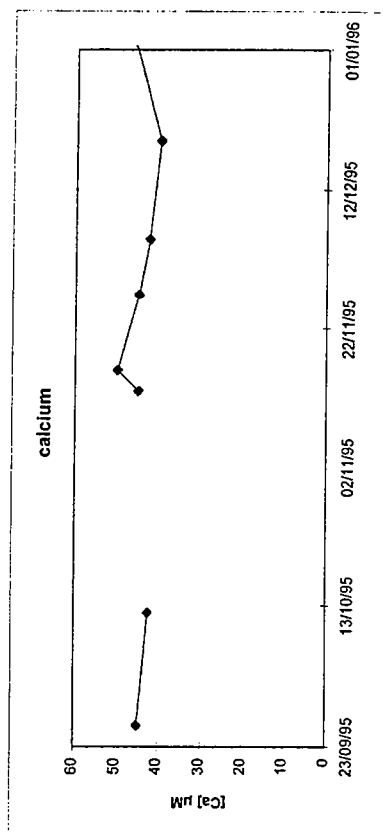


Figure V.11l : variations des teneurs en calcium, friche CG

16/11/95. A partir du 5/12/95, les concentrations augmentent également en solution, mais de façon très faible (Fig. V.11 f).

Le cuivre

Nous pouvons faire les mêmes remarques que pour le zinc. La teneur en cuivre augmente le 6/11/95 et atteint un maximum le 13/11/95 de $0,08\mu\text{M}$ (Fig. V.11 g).

L'aluminium

L'aluminium augmente régulièrement de 4 à $19\mu\text{M}$ en solution lorsque le pH diminue. Le maximum en solution est cependant atteint alors que le pH est le plus haut, le 5/12/95. La concentration reste relativement élevée en solution (Fig. V.11 h).

La silice

Les concentrations en silice augmentent légèrement de $119\mu\text{M}$ à $136\mu\text{M}$ pendant les premiers prélèvements. Le 13/11/95, les concentrations diminuent à $125\mu\text{M}$ et restent stables pendant le mois de décembre (Fig. V.11 i).

Les chlorures

Les concentrations en chlorures sont stables à $0,9\text{ mM}$ jusqu'au 16/11/95 puis diminuent à $0,65\text{ mM}$ le 5/12/95 (Fig. V.11 j).

Les sulfates

La concentration diminue de $0,11\text{mM}$ le 26/9/95 à $0,065\text{mM}$ le 12/10/95. Elle augmente pour atteindre un maximum le 6/11/95. Elle diminue ensuite pour réaugmenter régulièrement (Fig. V.11 k).

Le calcium

Il n'y a pas de variation de concentration en calcium dans la friche à 80 cm (Fig. V.11 l).

Le magnésium

Nous pouvons faire la même remarque que pour le calcium (Fig. V.11 m).

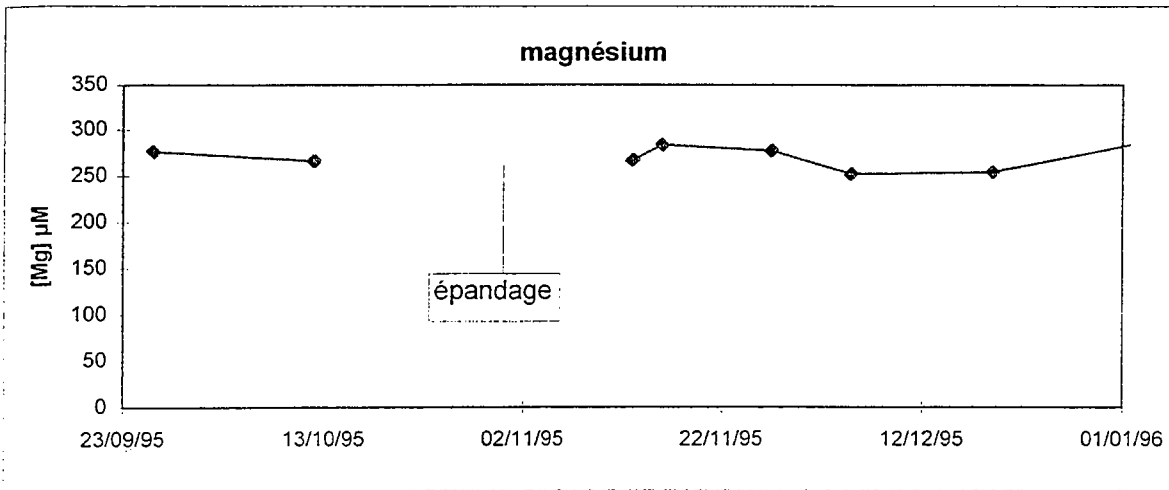


Figure V.11m : variations des teneurs en magnésium, friche CG

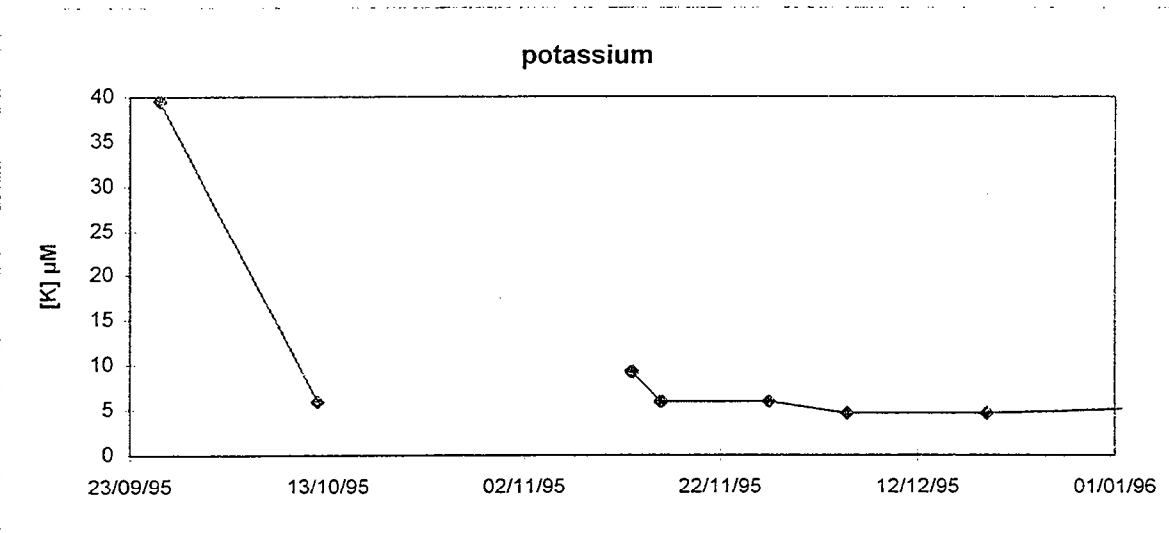


Figure V.11n : variations des teneurs en potassium, friche CG

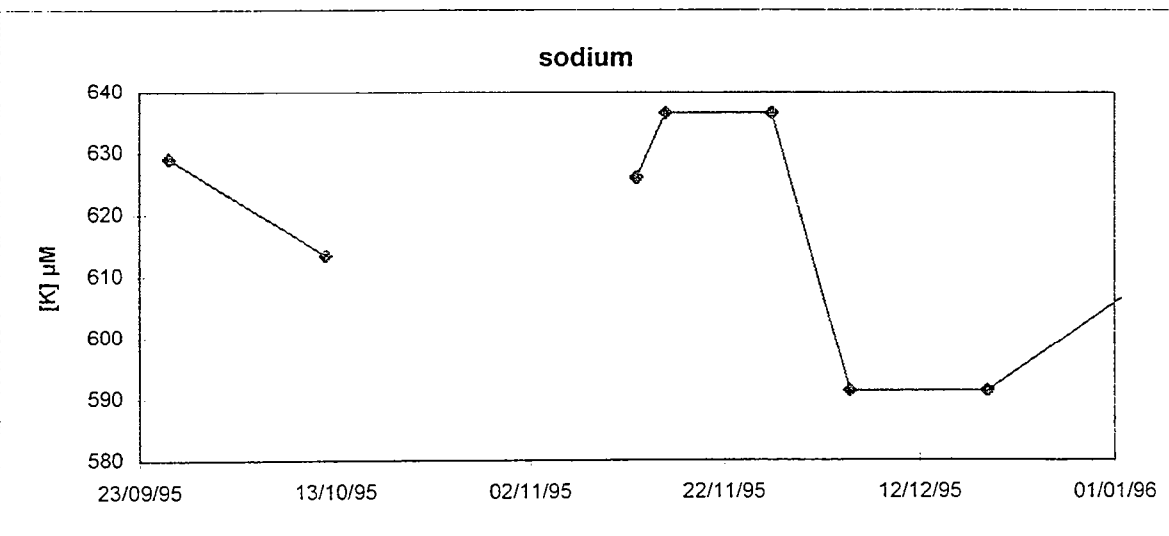


Figure V.11o : variations des teneurs en sodium, friche CG

Le potassium

Le premier prélèvement est riche en potassium ; plus de 39 μM . Les concentrations diminuent fortement ensuite à des valeurs de l'ordre de 5 μM (Fig. V.11n).

Le sodium

On note une augmentation de sodium en solution le 13/11/95 mais elle est très faible. Elle se poursuit pendant le mois de novembre, puis diminue en décembre (Fig. V.11 o).

Interprétation

Cet horizon est le moins réduit ; le potentiel Eh est le plus haut de la zone de bas fond, et la teneur en Fe(II) est la plus faible.

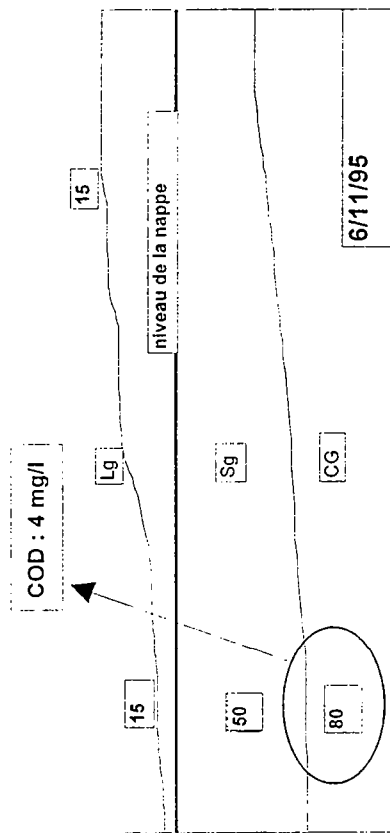
La concentration en potassium du premier prélèvement est étonnamment élevée dans ce collecteur. L'épandage n'ayant pas eu lieu, nous ne pouvons associer cette augmentation de potassium à un effet direct de l'épandage. Il s'agit certainement, comme pour les autres horizons, d'une remobilisation par échange d'ion du potassium fixé sur la matrice du sol lors de sa réhumectation.

Les effets de l'épandage sont visibles mais de façon plus atténuée que dans l'horizon supérieur. Les concentrations en micropolluants métalliques n'augmentent que très faiblement.

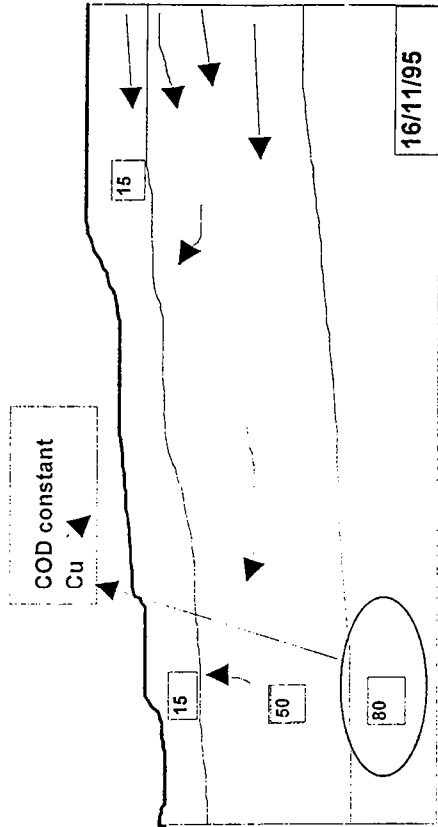
Il semble qu'il y ait des apports via des écoulements provenant du versant. En effet, le pH augmente de 5,8 à 6,3 le 6/11/95, à cette date le zinc augmente en solution ainsi que le cuivre. Mais cette hypothèse est peu envisageable, car il n'a pas plu entre le 1 et le 6/11/95. La modification du pH peut plutôt être due à la réduction des oxydes de fer, ce qui engendre une mobilisation du cuivre et du zinc associés.

Par contre la concentration en carbone organique dissous double en solution le 13/11/95. Cette modification est une conséquence de l'épandage, car la teneur en carbone endogène à 80 cm est très faible et ne permettrait pas une telle augmentation. Il faut cependant noter que l'augmentation du carbone en solution n'est pas corrélée à une augmentation des micropolluants. Ces derniers sont peut être restés fixés sur des sites le long du versant.

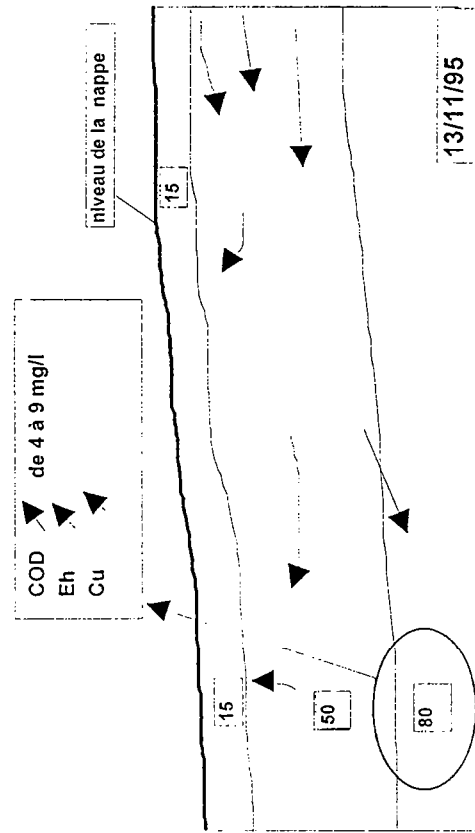
Pas de précipitation depuis l'épandage du 1/1/95



Pluies de 10 mm : pas de renouvellement d'eau important



Remontée de la nappe : saturation du système
arrivée d'eau du versant à 80 cm



Forte pluie sur zone saturée : écoulements de subsurface
à 80 cm début de la réduction séquentielle

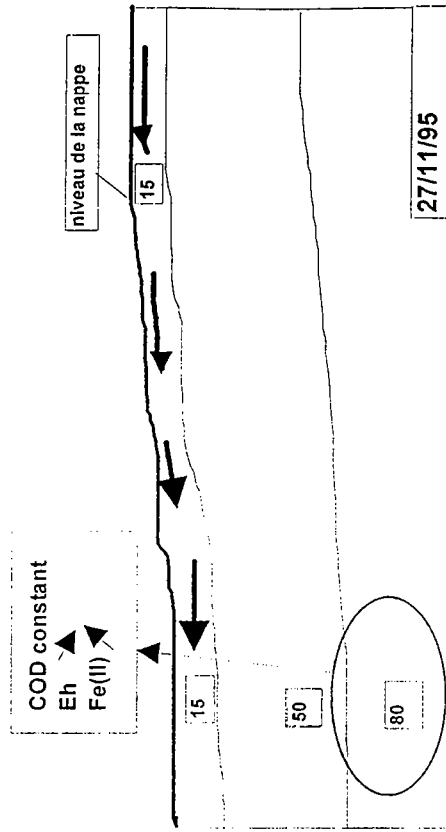


Figure V.12 : schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon CG, friche 80 cm

La forte variation du pH le 6/11/95 a perturbé le système. Il faut un mois au système pour retrouver cet équilibre, pour revenir aux valeurs de concentrations initiales pour plusieurs éléments. L'aluminium et le carbone organique dissous sont les deux composés qui semblent évoluer le plus.

On ne perçoit pas de modification réelles indiquant que l'on passe d'une phase de saturation aérobie à une phase de saturation anaérobie. Les concentrations en Fe(II) varient un peu, mais le potentiel d'oxydo-réduction reste relativement stable. Cependant la seule présence du Fe(II) permet d'affirmer que nous sommes en milieu anaérobie. Cet horizon se caractérise par l'absence de nitrates, les eaux collectées sont soit i) complètement stagnantes, ce qui ne semble pas être le cas, étant donné la dynamique du COD, ii) soit en transit en phase anaérobie suffisante pour permettre la dénitrification, iii) soit n'ont jamais eu de nitrates. Le potentiel d'oxydo-réduction reste relativement élevé, puisque supérieur à 400 mV.

La figure (V.12) résume la dynamique des éléments.

V.1.6 Discussion

Deux événements ont pu influencer le comportement de la zone de bas fond pendant la période septembre 1995 - décembre 1995. D'une part le milieu s'est saturé peu à peu, passant d'une phase de saturation aérobie à une phase de saturation anaérobie, d'autre part l'épandage réalisé sur le versant en amont a engendré des apports exogènes.

Dans un premier temps, nous avons pu vérifier que la zone humide s'engorge par paliers. Le collecteur situé à 80 cm de profondeur fonctionne dès la fin septembre, puis le collecteur situé à 50 cm de profondeur a fonctionné un mois plus tard sans discontinuer. Il a fallu attendre mi-novembre pour que les pièges situés à 15 cm dans l'horizon organominéral fonctionnent, que ce soit dans la zone humide ou juste en bordure de cette zone.

Les différents horizons semblent affectés par l'épandage de lisier réalisé sur le versant. La figure (V.13) récapitule les dynamiques temporelles des paramètres qui varient le plus.

Pour les horizons les plus profonds, à 50 et 80 cm, les variations du pH sont corrélées entre le 2/11/95 et le 13/11/95. Les teneurs en carbone organique soluble sont faibles au début

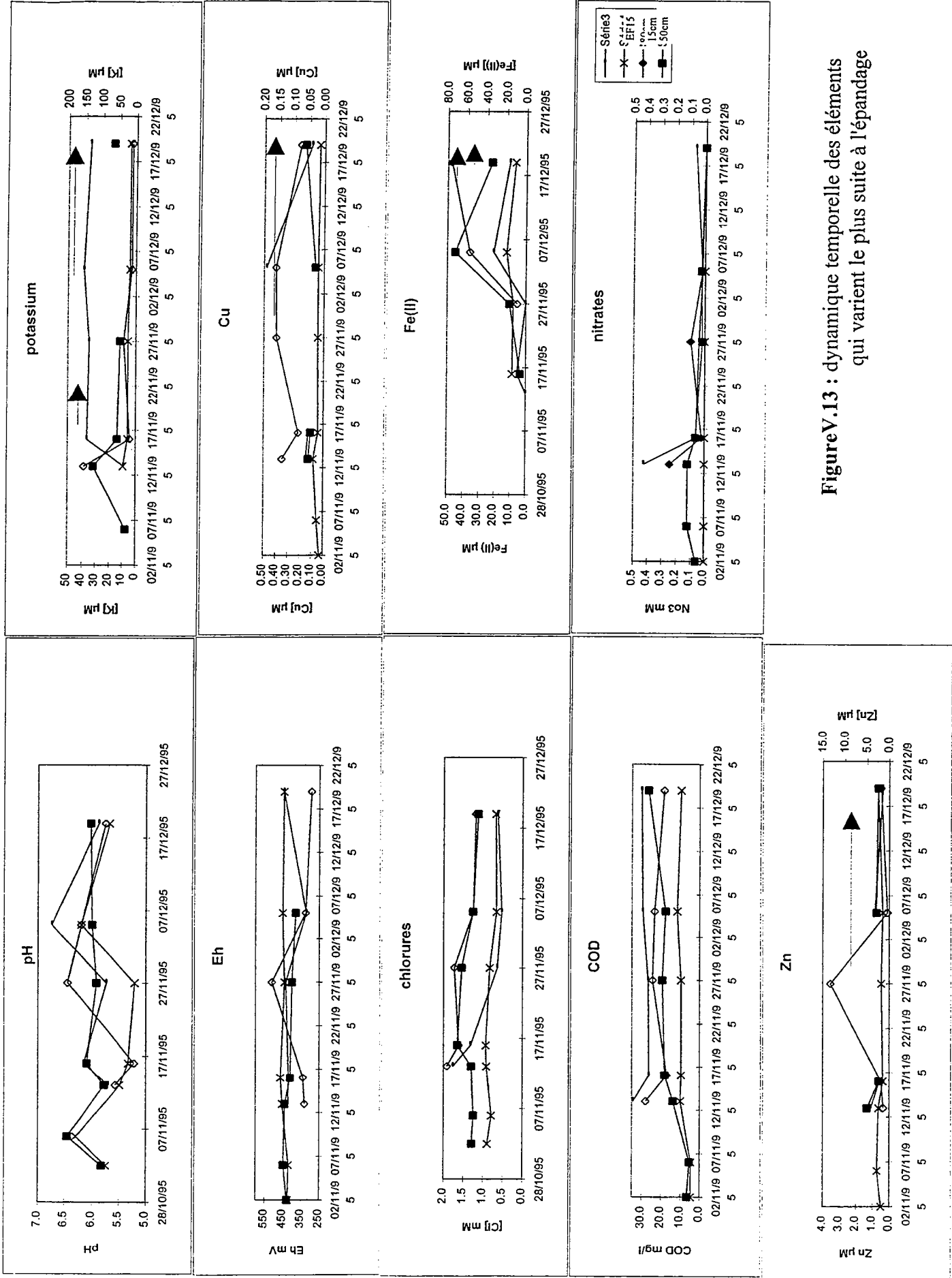


Figure V.13 : dynamique temporelle des éléments qui varient le plus suite à l'épandage

du mois de novembre, mais dès la première pluie importante faisant suite à l'épandage, le 11/11/95, le COD double en solution à compter du 13/11/95 dans les deux horizons ; il semble que ces deux horizons contiennent une eau homogène. Ce carbone provient de l'épandage de lisier, car les deux horizons ne possèdent pas de carbone endogène. Des transferts latéraux ou verticaux sont possibles. Par contre, cette augmentation du COD n'est pas accompagnée d'une augmentation en micropolluants métalliques, tout se passe comme si ces micropolluants étaient retenus le long du transect, selon un procédé de chromatographie. Le versant reçoit un "pulse", la phase liquide du lisier contenant de la matière organique et des micropolluants associés, et dans la zone de friche en aval, suite à de fortes pluies, on ne perçoit que la matière organique. Les micropolluants sont peut être restés fixés sur des sites récepteurs le long du versant.

Le 13/11/95, lorsque la nappe est remontée à la surface, la réhumectation du sol libère en solution du potassium piégé dans la matrice du sol lors de la désaturation de l'été précédent par un processus d'échange ionique avec les cations de la solution du sol. Les fortes teneurs en carbone organique dissous des deux horizons de surface peuvent être attribuées à la mise en solution de substances organiques.

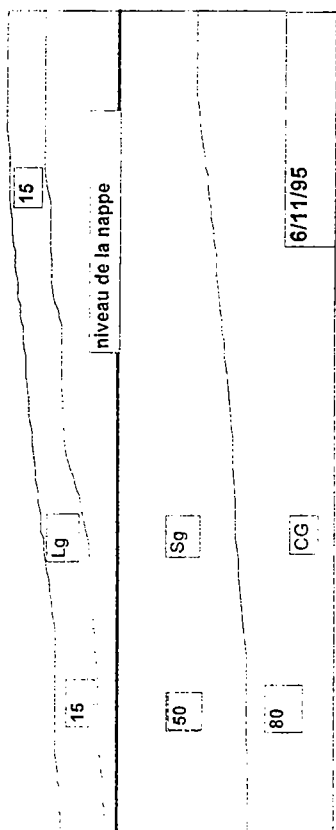
Le 16/11/95, la teneur en carbone, la concentration en chlorures et la teneur en potassium sont similaires à 15 et 50 cm. Il semble que l'eau soit homogène à ces profondeurs.

Dans les horizons de surface, on observe de fortes concentrations en potassium, cuivre, zinc et des pH élevés, le 27/11/95 pour la friche et le 5/12/95 pour l'entrée de la friche. L'eau prélevée à ces dates, est directement issue du versant, car elle présente toutes les caractéristiques d'une eau influencée par la composition chimique du lisier. Ces transferts latéraux peuvent s'expliquer par le cumul de précipitation (60 mm) entre le 13/11/95 et le 27/11/95.

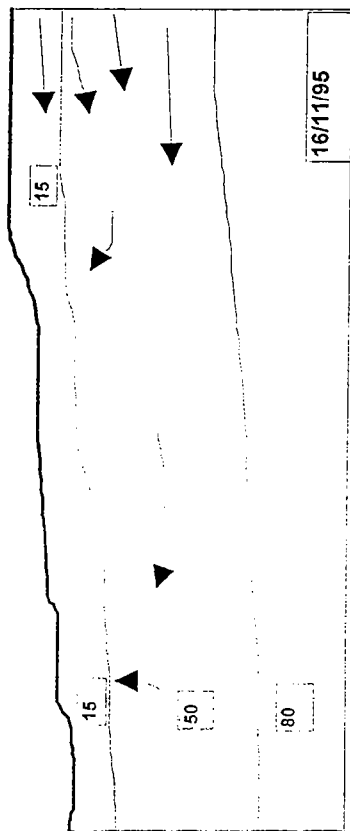
A partir de ces observations, on peut proposer un schéma de transfert de l'eau et des solutés dans la zone hydromorphe. La figure (V.14) présente ces transferts.

Les composés épandus en amont migrent dans la zone hydromorphe. Les effets sont plus marqués lorsque la zone est saturée, et que des écoulements de subsurface, suite à une forte pluie, font circuler ces éléments dans la zone et ceci certainement jusqu'au ruisseau. La rapidité des transferts ainsi que la faible épaisseur de l'horizon organique qui limite le nombre de sites de fixation empêchent le processus de chromatographie de s'opérer. Pendant le mois

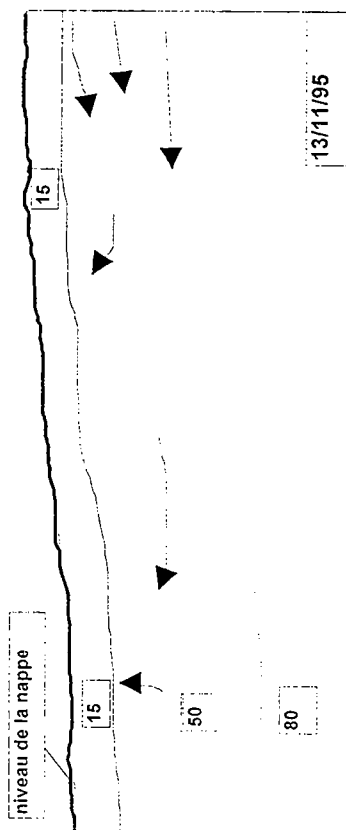
Pas de précipitation depuis l'épandage du 1/11/95



10 mm de pluie : pas d'écoulement important



Remontée de la nappe : saturation du système



Forte pluie sur zone saturée : écoulements de subsurface

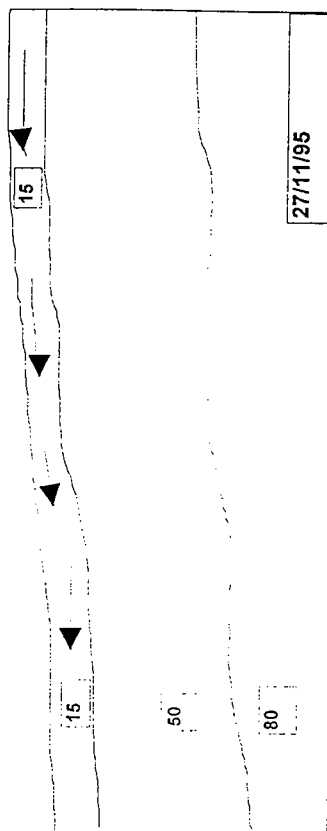


Figure V.14 : schéma de transferts d'eau et de solutés

de décembre, des pluies aussi importantes que celles des 26 et 27/11/95 ne se reproduisent pas.

Dans les trois horizons de surface, la teneur en nitrates diminue globalement entre le 13/11/95 et le 5/12/95. La teneur en Fe(II) augmente lorsque la consommation des nitrates est quasiment totale. La réduction s'opère donc de façon séquentielle dans le système.

A partir du 5/12/95, les teneurs en Fe(II) augmentent dans tous les horizons. Cette observation est une preuve plus tangible de la mise en anaérobiose du système que la disparition des nitrates qui peut être due à des facteurs tels que l'absorption ou la dilution.

Dans l'horizon organominéral de la zone humide, le potentiel d'oxydo-réduction commence à baisser à partir du 5/12/95 et l'horizon reste saturé en permanence. On peut dire que des processus biogéochimiques différents ont été activés, notamment l'évolution ou le remplacement de la population des micro-organismes aérobies stricts ou facultatifs par une population d'anaérobies facultatifs ou stricts. Ces micro-organismes utilisent le carbone organique assimilable comme source d'énergie et, à défaut d'oxygène, les nitrates puis les métaux tels que le fer ou le manganèse comme accepteurs d'électrons dans le processus de respiration. Dans l'horizon de surface, à partir du 5/12/95 la concentration en Fe(II) est importante, de l'ordre de 60 μM , prouvant une activité des micro-organismes anaérobies.

Les quatre horizons présentent des caractéristiques de réduction très différentes. L'horizon organominéral est le plus réduit, que ce soit en termes de mesure de potentiel d'oxydo-réduction ou en termes de concentration en Fe(II) mesurée, puis c'est le piège à 50 cm qui est relativement réduit. Enfin la nappe à 80 cm et l'eau collectée en bordure de zone humide sont les collecteurs qui présentent les valeurs les plus élevées de potentiel d'oxydo-réduction et les plus faibles valeurs de Fe(II) en solution. Dans la nappe à 80 cm, nous n'avons pas observé de variations de Fe(II) très importantes.

Les modifications observées dans les collecteurs à 50 cm et à 15 cm aux deux niveaux de la friche sur les éléments fer ferreux et potentiel d'oxydo-réduction nous permettent de conclure que le 5/12/95, la zone humide passe d'une phase de saturation plus ou moins aérobie selon les apports en oxygène dissous en fonction des fortes pluies à une phase de saturation anaérobie. Ce phénomène a lieu à la même date pour les trois collecteurs situés les plus en surface. Pour le piège situé à 80 cm de profondeur, nous n'observons pas de modifications réelles dans la dynamique des éléments : l'horizon CG semble être en

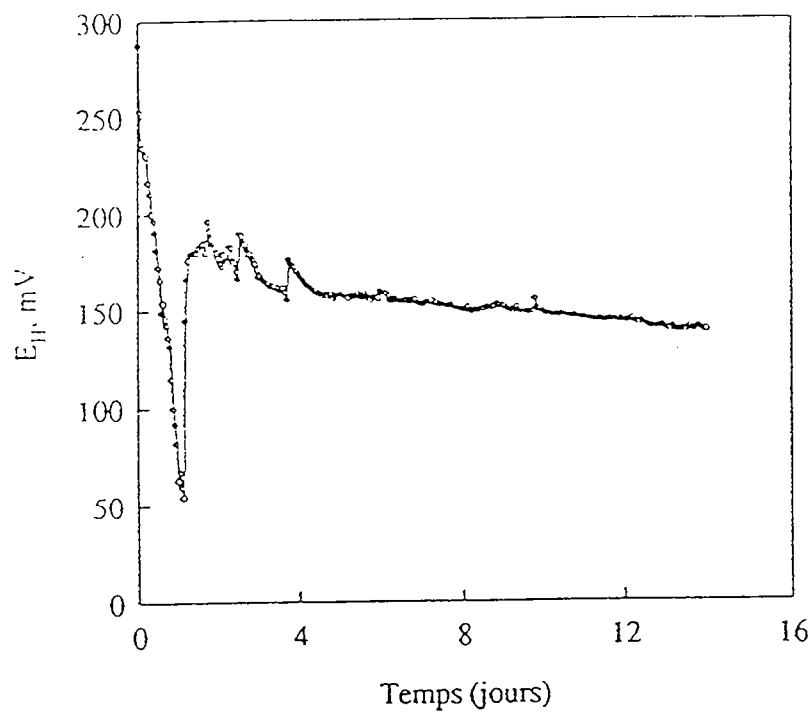


Figure V.15 : évolution du potentiel d'oxydoréduction en milieu anaérobie (CHARLATCHKA, 1996)

permanence en anaérobiose. Cependant cette anaérobiose constante ne se traduit pas par un potentiel d'oxydo-réduction plus faible.

Ce passage d'une phase à l'autre s'opère alors que les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction sont différentes d'un horizon à l'autre. Le tableau (V.1) présente les valeurs du Eh et les concentrations en Fe(II) mesurées le 5/12/95.

Tableau (V.1) : Eh et concentration en Fe(II) le 5/12/95

site	Eh (mV)	pH	[Fe(II)] (µM)
Friche 80 cm	450	6,2	12
Friche 15 cm	407	6,2	57
Friche 50 cm	380	6	72
Entrée Friche 15 cm	320	6,73	20

Dans la friche, plus le potentiel d'oxydo-réduction est faible, plus la concentration en Fe(II) est élevée. Par contre, à l'entrée de la friche, le potentiel d'oxydo-réduction est le plus faible, mais la teneur en Fe(II) est peu élevée. La figure (V.15), ci-contre, décrit l'évolution du Eh et de la teneur en Fe(II) dans des horizons organiques observée en batch en laboratoire (CHARLATKA, 1996). Le potentiel d'oxydo-réduction diminue rapidement et fortement puis réaugmente. La fréquence de mesure doit être élevée si on veut suivre toutes les étapes du processus. Or notre fréquence de relevé est très faible ; espacée de quinze jours, il est tout à fait envisageable que nous ayons manqué la baisse importante du Eh lors de la réduction séquentielle des nitrates puis des oxydes de fer. Les mesures sont peut être échelonnées selon les horizons à différents endroits d'une courbe semblable à celles présentées.

V.2 Dynamique des éléments en phase saturée anaérobiose

Nous avons déterminé, dans la première partie de ce chapitre, la durée de la phase de saturation aérobie et la date à partir de laquelle on peut considérer que la zone est en saturation anaérobiose. Nous allons maintenant étudier la dynamique de tous les éléments pendant cette période, à partir du 5/12/95. Les graphes portent toutes les dates étudiées afin de permettre une vue d'ensemble, mais la date du 5/12/95 est indiquée par un trait.

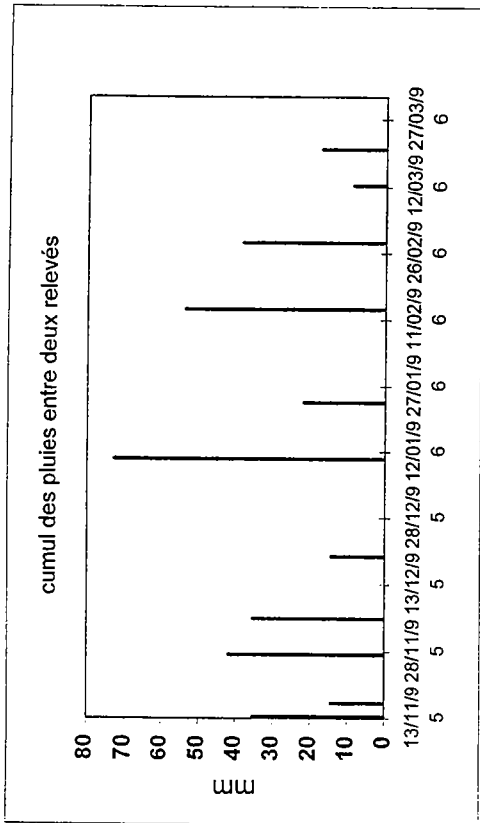


Figure V.16 : cumul de précipitation entre deux relevés

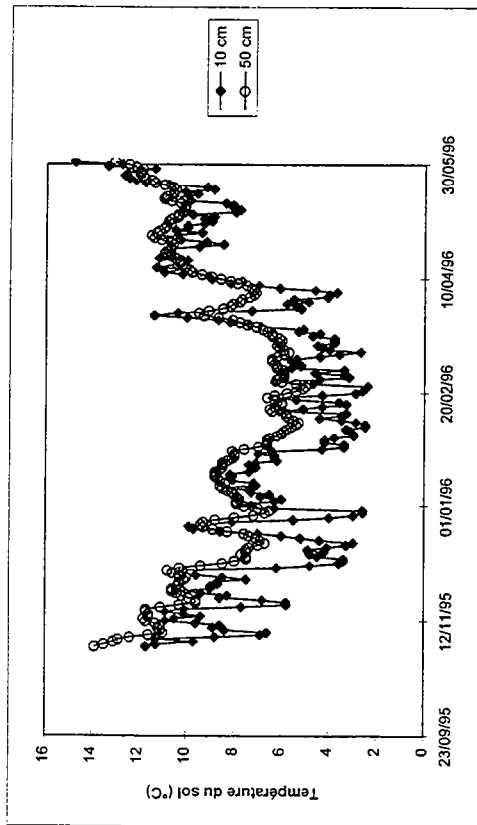


Figure V.17 : température du sol à 10 et 50 cm

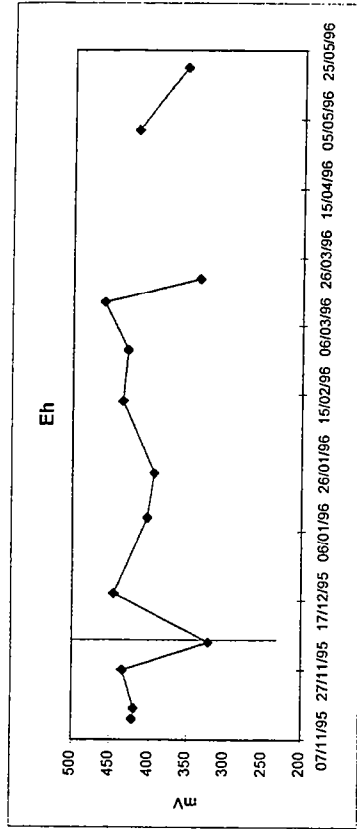


Figure V.18a : variations du potentiel d'oxydoréduction, entrée friche Lg

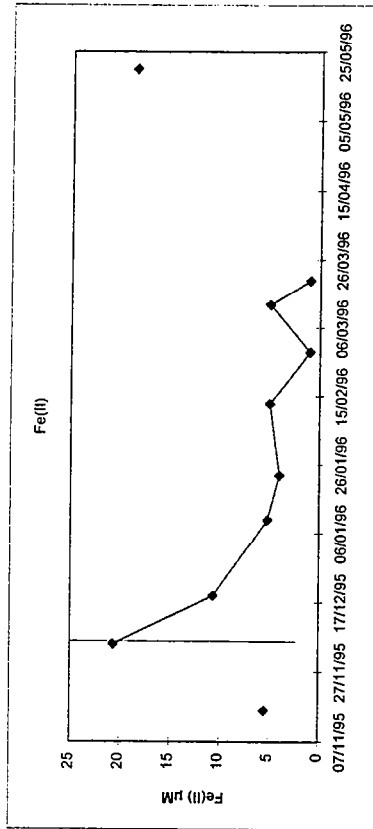


Figure V.18b : variations des teneurs en Fe(II), entrée friche Lg

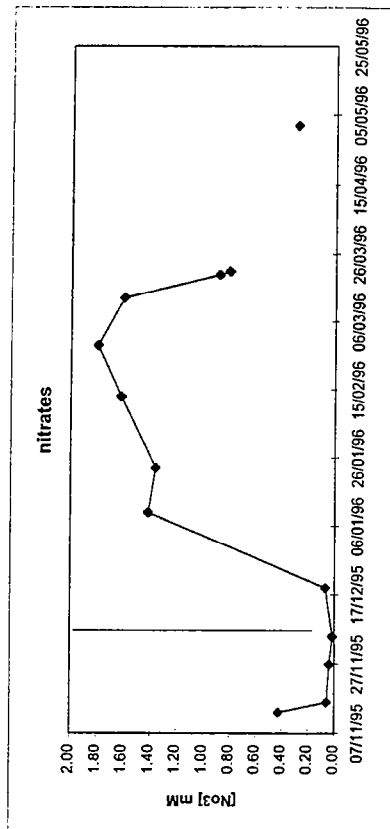


Figure V.18c : variations des teneurs en nitrates, entrée friche Lg

V.2.1. Caractéristiques météorologiques

Plutôt que de présenter le relevé journalier des précipitations, nous présentons le cumul de précipitation entre deux échantillonnages sur le terrain (Figure V.16). Le mois de janvier est le mois le plus pluvieux.

Le relevé journalier de la température du sol à 10 et 50 cm est présenté sur la figure (V.17). Février et mars sont les mois les plus froids, la température moyenne est de 4°C à 10 cm et de 6°C à 50 cm.

V.2.2. L'entrée de la friche (horizon Lg)

Les données sont présentées sur les figures (V.18 a à p).

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

Les valeurs du Eh sont du même ordre de grandeur que dans la friche à 80 cm : 400 mV. Le potentiel diminue de 100 mV après l'épandage du 15/03/96 (Fig. V.18 a).

La concentration en Fe(II) sur la fraction brute

La concentration reste élevée jusqu'au 19/12/95 : 10 μ M, mais chute pendant le reste de la période. Une seule augmentation est relevée ; elle correspond à la chute du potentiel d'oxydo-réduction le 21/3/96 (Fig. V.18 b).

Les nitrates

Pratiquement nulles jusque fin décembre, les concentrations en nitrates augmentent subitement au mois de janvier de 0,1 mM à 1,4 mM. Cette augmentation se poursuit jusque fin février puis stoppe (Fig. V.18 c).

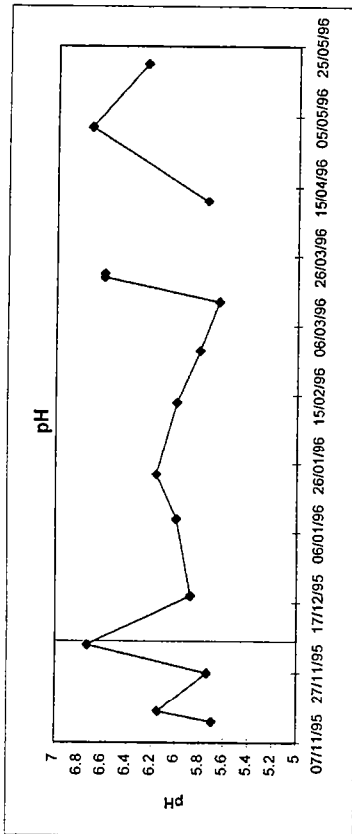


Figure V.18d : variations du pH, entrée friche Lg

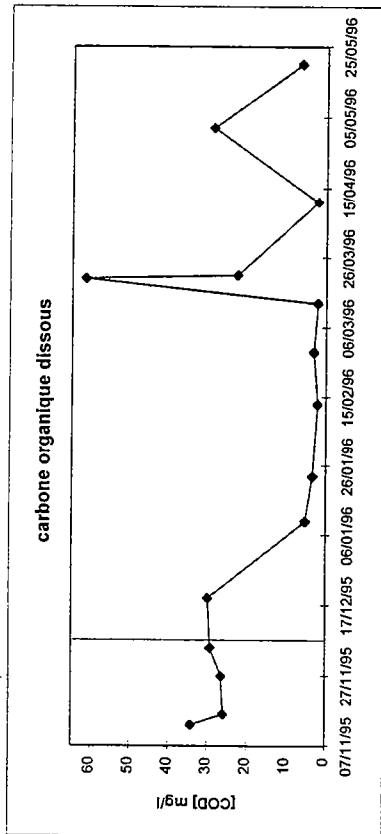


Figure V.18e : variations des teneurs en COD, entrée friche Lg

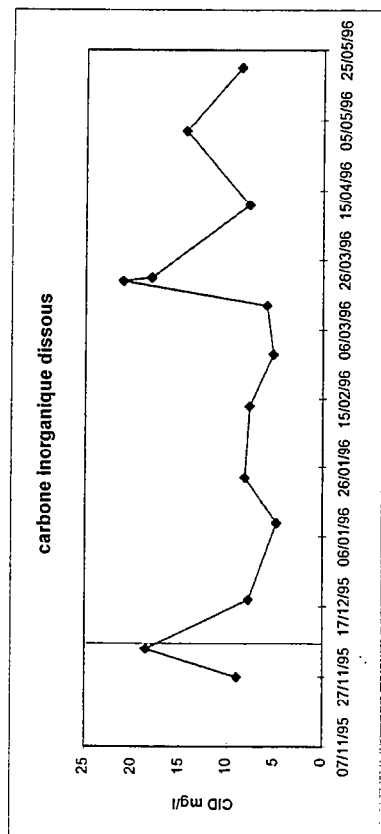


Figure V.18f : variations des teneurs en CID, entrée friche Lg

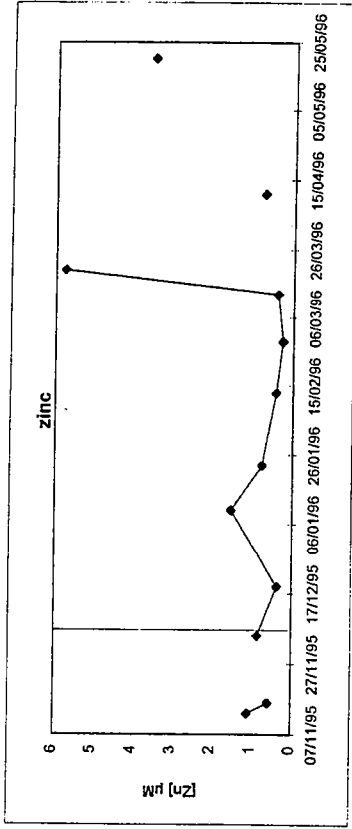


Figure V.18g: variations des teneurs en zinc, entrée friche Lg

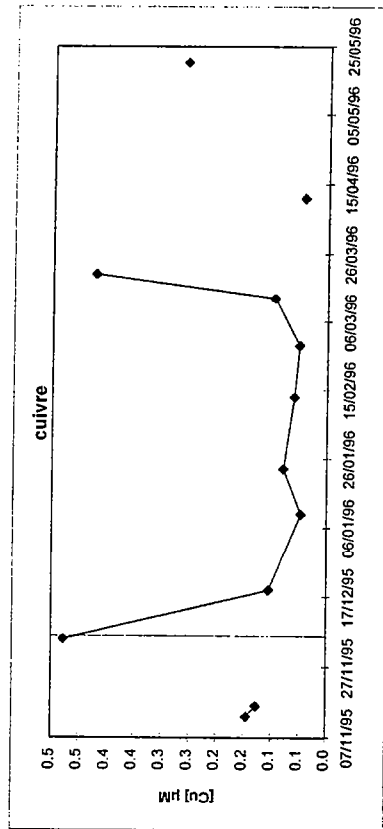


Figure V.18h: variations des teneurs en cuivre, entrée friche Lg

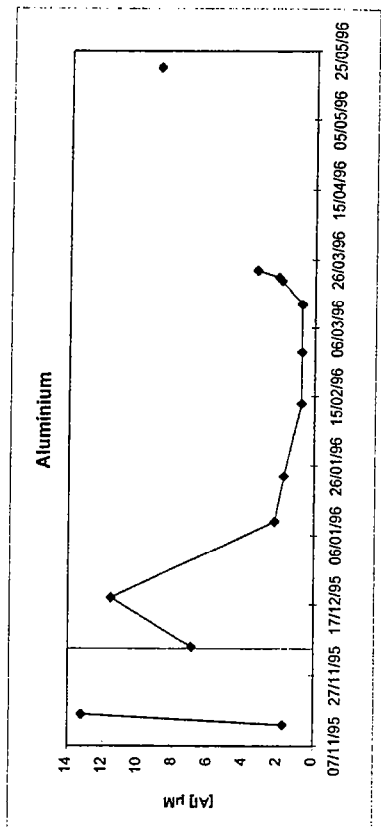


Figure V.18i: variations des teneurs en aluminium, entrée friche Lg

Le pH

Le pH augmente de 5,8 à 6,2 entre décembre et janvier, puis diminue à nouveau régulièrement à 5,6 le 12/3/96. Le 20/3/96, il augmente à 6,6 et se maintient à cette valeur (Fig. V.18 d).

Le carbone organique dissous

Alors que la teneur en COD est forte pendant le mois de décembre, 30mg/l, au mois de janvier 1996, on bascule brusquement à des teneurs très faibles de 4mg/l au maximum. Cette concentration reste faible pendant les mois de janvier à mars. On observe un pic le 20/3/96 (Fig. V.18 e).

Le carbone inorganique dissous

La teneur en CID est stable à 7 mg/l pendant les mois les plus froids. L'augmentation du 20/3/96 est corrélée à celle du COD (Fig. V.18 f).

Le zinc

Les concentrations en zinc sont les plus faibles de tous les horizons ; en dehors des périodes d'épandage, elles sont inférieures à 2 μM . Le 23/3/96, la concentration augmente fortement à 6 μM (Fig. V.18 g).

Le cuivre

Les variations du cuivre sont corrélées à celles du zinc. En dehors des périodes d'épandage, les teneurs en cuivre sont de l'ordre de 0,07 μM . Le 23/03/96, la concentration augmente à 0,45 μM puis diminue le 11/04/96 à 0,05 μM (Fig. V.18 h).

L'aluminium

Pendant la phase de saturation anaérobie, les concentrations diminuent régulièrement de 2 à 0,5 μM . Elles augmentent après le 15/3/96 (Fig. V.18 i).

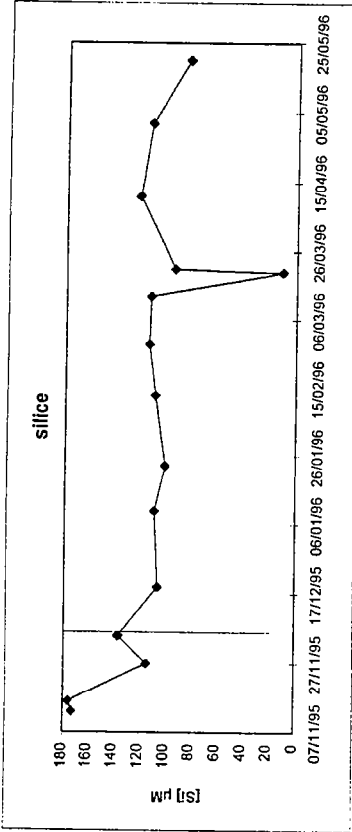


Figure V.18j: variations des teneurs en silice, entrée friche Lg

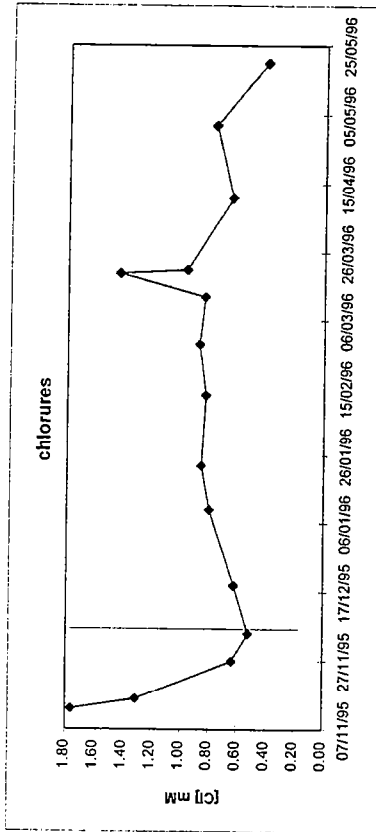


Figure V.18k: variations des teneurs en chlorures, entrée friche Lg

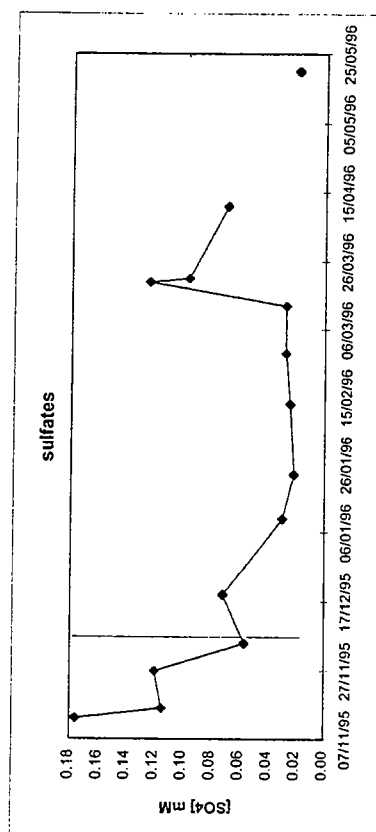


Figure V.18l: variations des teneurs en sulfates, entrée friche Lg

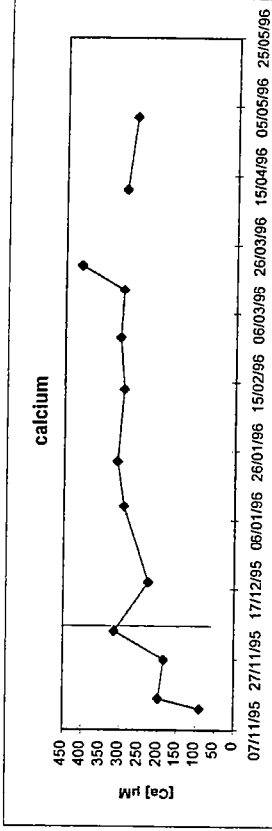


Figure V.18m: variations des teneurs en calcium, entrée friche Lg

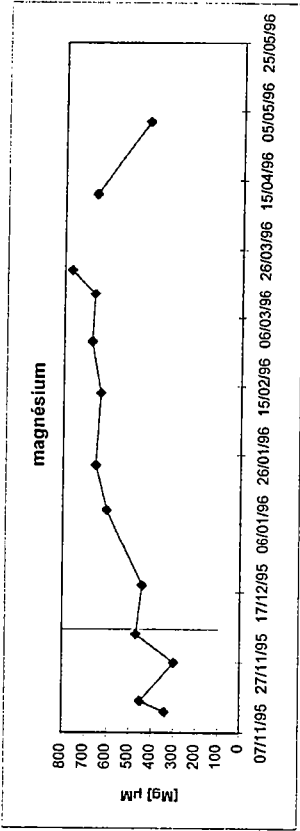


Figure V.18n: variations des teneurs en magnésium, entrée friche Lg

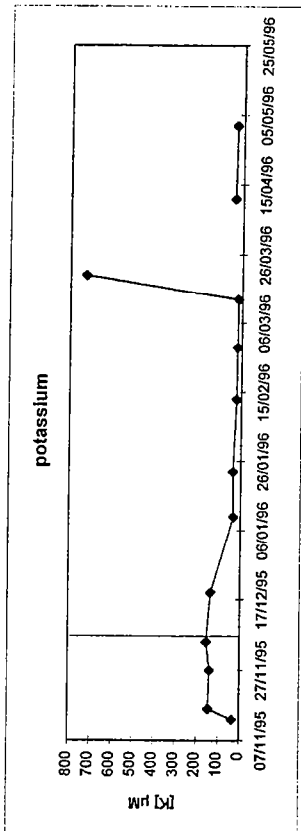


Figure V.18o: variations des teneurs en potassium, entrée friche Lg

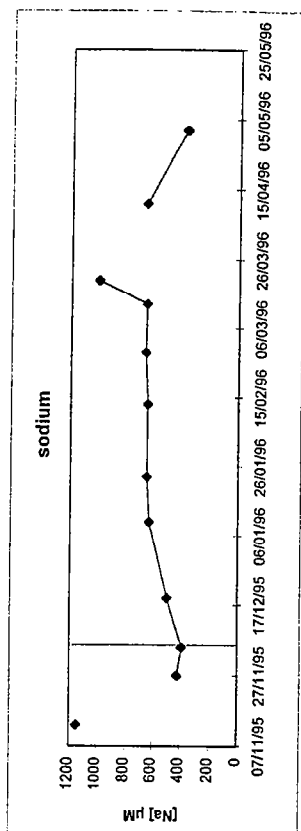


Figure V.18p: variations des teneurs en sodium, entrée friche Lg

La silice

La teneur en silice diminue régulièrement à partir du 5/12/95 et se stabilise à 0,11 mM à partir du 19/12/95. L'événement du 23/3/96 n'est pas une erreur de dosage. Il s'agit d'eau de ruissellement, peu chargée en silice, qui a pu pénétrer dans le sol par un transfert vertical dans une fissure du sol (Fig. V.18 j).

Les chlorures

La concentration augmente au mois de décembre à 0,8mM et se stabilise ensuite. L'épandage apporte des chlorures au milieu : la teneur augmente de 0,8mM à 1,5mM le 23/3/96, puis diminue (Fig. V.18 k).

Les sulfates

Les teneurs en sulfates sont les plus faibles de la zone humide, de l'ordre de 0,02mM. Elles diminuent régulièrement pendant la période de prélèvement, puis augmente suite à l'épandage à 0,12 mM (Fig. V.18 l).

Le calcium

Les teneurs en calcium sont les plus hautes de la zone humide, de l'ordre de 300µM. La tendance générale est à la hausse régulière des concentrations pendant la phase de saturation anaérobie. Le pic du 23/3/96 à 420 µM est dû à l'épandage (Fig. V.18 m).

Le magnésium

Les variations du calcium et du magnésium sont corrélées. La teneur augmente de 450 µM à 680 µM (Fig. V.18 n).

Le potassium

Les teneurs en potassium sont élevées au mois de décembre puis chutent au mois de janvier de 100 µM. Le pic important à 750 µM du 20/3/96 est dû à l'épandage (Fig. V.18 o).

Le sodium

Alors que les autres collecteurs présentent des diminution de concentration, cet horizon montre une augmentation régulière du sodium en solution de 400 à 600 µM pendant

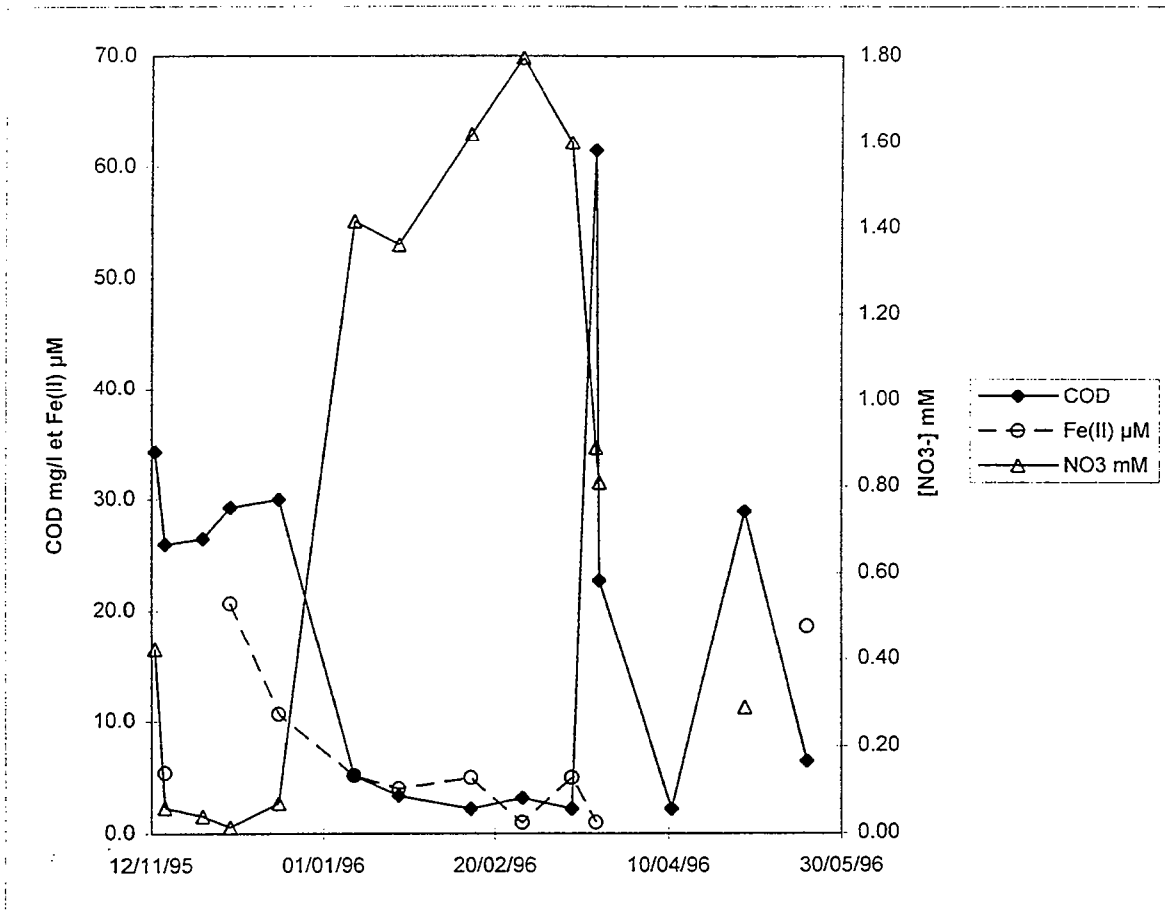


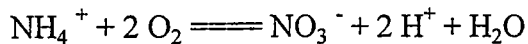
Figure V.19 : dynamique du COD, du Fe(II) et des nitrates, entrée friche Lg

toute la durée de la phase anaérobie. Le pic important à 1000 µM est une nouvelle fois associé à l'épandage (Fig. V.18 p).

Interprétation

A l'entrée de la zone humide, le potentiel d'oxydo-réduction est élevé, et les teneurs en Fe(II) sont relativement faibles. Cet horizon se distingue de l'horizon Lg de la friche par son épaisseur ; il ne fait que 5 cm à l'entrée de la friche, alors qu'il mesure plus de 20 cm dans la friche.

La brusque augmentation de la concentration en nitrates au mois de janvier peut s'expliquer par deux phénomènes. Soit il y a nitrification au sein même de l'horizon, soit l'eau était dénitrifiée avant et le processus de dénitrification s'est bloqué, ou ralenti. La première hypothèse se traduit par la réaction chimique suivante :



Cette réaction suppose une quantité d'oxygène dissous importante et des températures élevées ce qui n'est pas le cas. Les conditions ne sont pas favorables à la nitrification.

Il est donc vraisemblable que la dénitrification est bloquée, ou ralenti et qu'il existe un apport de nitrates. Ceux-ci proviennent du versant et résultent du lessivage de l'azote contenu dans le sol suite à l'épandage (CHEVERRY, 1982).

On peut avancer deux hypothèses : d'une part il est possible qu'un élément manque, par exemple le carbone organique assimilable. La figure (V.19) présente la corrélation entre les trois pôles nécessaires au processus de dénitrification. Tant que la concentration en COD est importante, supérieure à 10 mg/l la teneur en nitrates est faible et il y a présence de Fe(II). La dynamique bascule dès lors que la teneur en COD chute à 2mg/l. La proportion de nitrates devient alors très importante en solution. Cependant, le Fe(II) est toujours présent, donc le milieu est toujours réducteur. D'autre part, il est possible qu'un composé qui n'existait pas lors de la première période, la phase de saturation, et qui soit situé plus haut que les nitrates sur l'échelle de réduction soit apparu dans le système. Les formes hydroxylées des rouilles vertes pourraient jouer ce rôle (TROLARD et al., 1995). Ceci sera repris au chapitre VI.

Bien que la matrice du sol dans cet horizon soit la plus riche en micropolluants métalliques, les teneurs en solution sont parmi les plus faibles de tous les collecteurs. D'une part, la réduction des hydroxydes de fer est peu importante, donc la mobilisation du cuivre et du zinc par ce processus est pratiquement insignifiante, d'autre part il existe peu de ligands

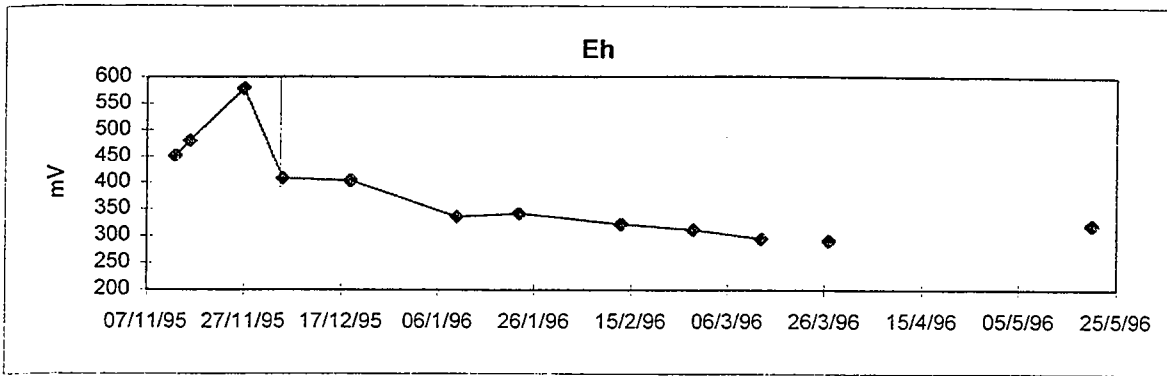


Figure V.20a : variations du potentiel d'oxydo-réduction, friche Lg

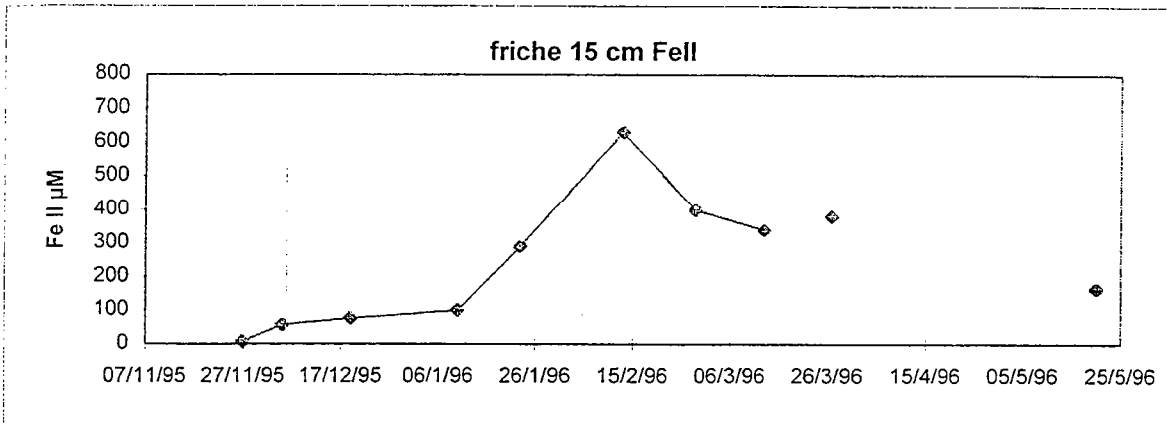


Figure V.20b : variations des teneurs en Fe(II), friche Lg

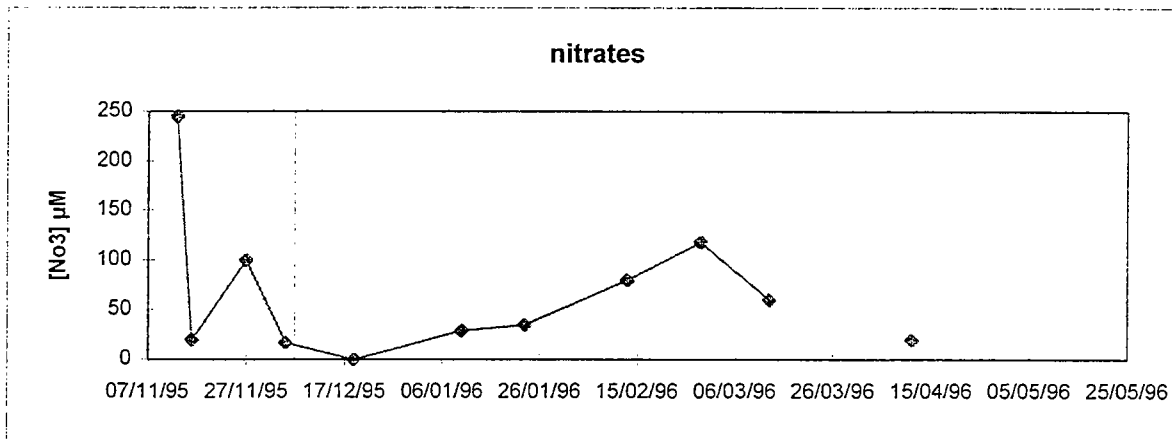


Figure V.20c : variations des teneurs en nitrates, friche Lg

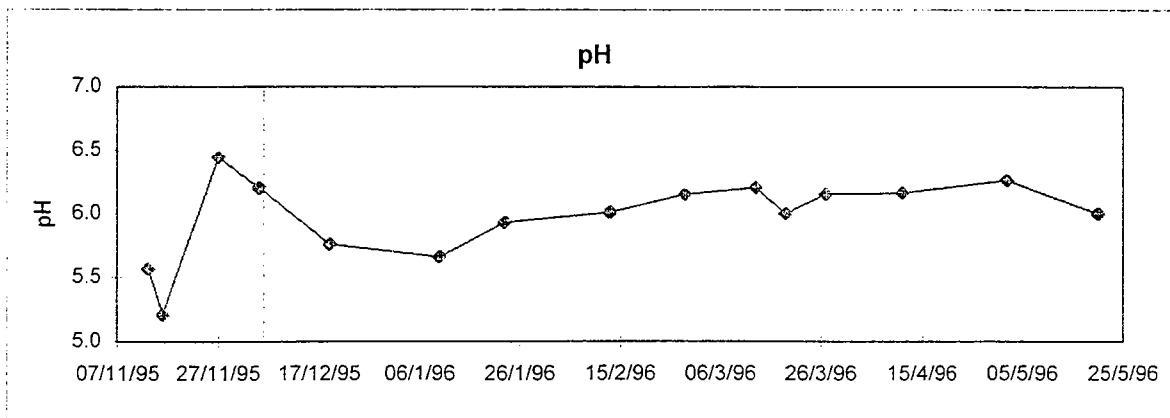


Figure V.20d : variations du pH, friche Lg

organiques qui peuvent entraîner une mobilisation par complexation. Ces phénomènes sont peut être à l'origine de l'accumulation des micropolluants métalliques à cet endroit de la friche.

Nous reviendrons plus en détail sur les conséquences du deuxième épandage dans le sous chapitre V.3.

V.2.3. La friche à 15 cm (horizon Lg)

Les données sont présentées sur les figures (V.20 a à p).

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

A partir du 5/12/95, le potentiel ne cesse de diminuer. Fin mars, on atteint des valeurs de 300 mV (Fig. V.20 a).

Fe(II) mesuré sur la fraction brute

Les concentrations augmentent régulièrement à partir du 5/12/95. Pendant les mois de janvier et février 1996, les concentrations augmentent fortement de 100 μ M à 650 μ M. Fin février, la concentration diminue à 400 μ M, se stabilise, puis diminue (Fig. V.20 b).

Les nitrates

La concentration en nitrates augmente régulièrement du 19/12/95 (0 mM) au 28/2/96, (0,1 mM). La teneur diminue ensuite (Fig. V.20 c).

Le pH

Le pH diminue de 6,2 le 5/12/95 à 5,7 le 10/01/96. Il augmente ensuite régulièrement de 5,6 à 6,2 le 20/3/96. Excepté la valeur du 23/3/96, il se maintient à 6,2 (Fig. V.20 d).

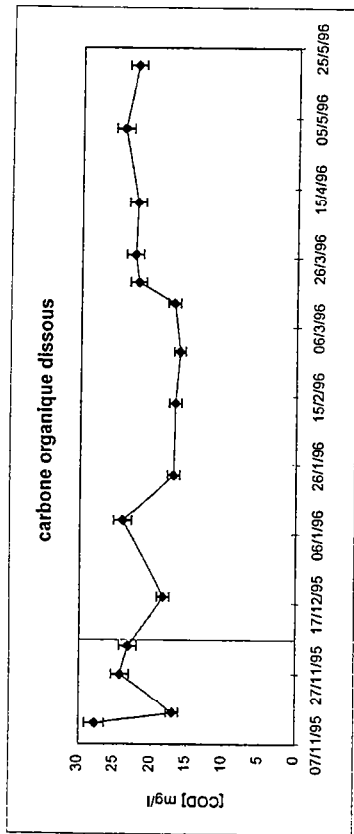


Figure V.20e : variations des teneurs en COD, friche Lg

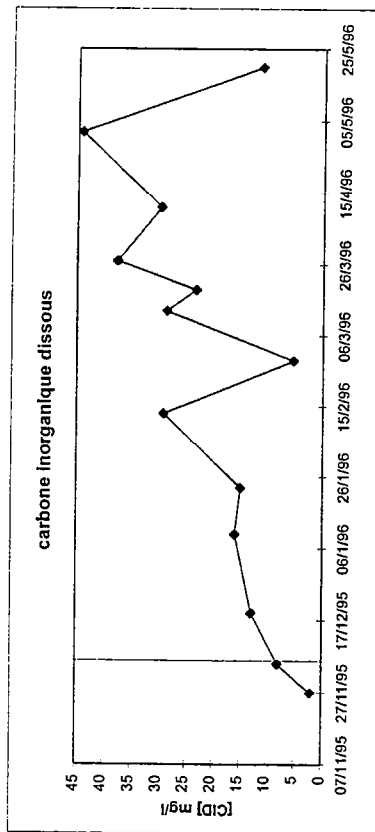


Figure V.20f : variations des teneurs en CID, friche Lg

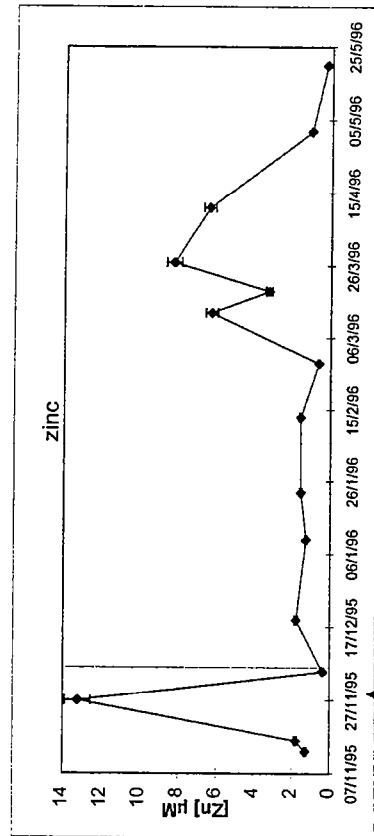


Figure V.20g : variations des teneurs en zinc, friche Lg

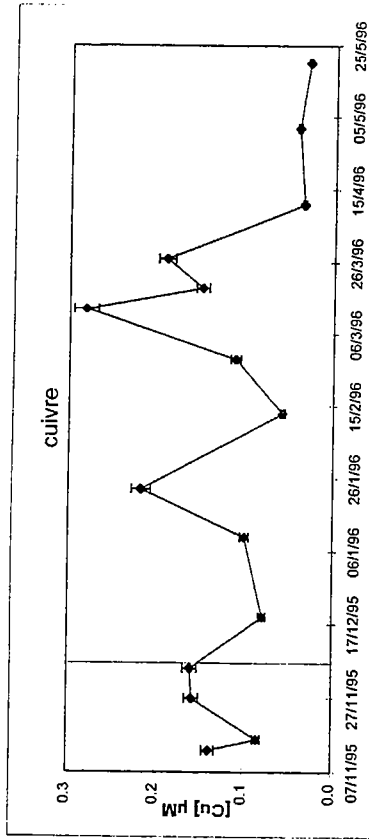


Figure V.20h : variations des teneurs en cuivre, friche Lg

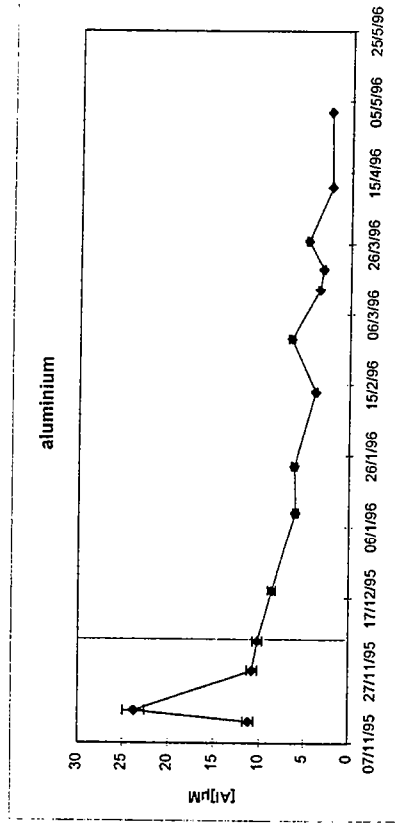


Figure V.20i : variations des teneurs en aluminium, friche Lg

Le carbone organique dissous

Les concentrations oscillent entre 16 et 25 mg/l. Le 10/01/96, la teneur en COD augmente à 24 mg/l puis diminue pour se stabiliser à 16 mg/l jusque mi-mars. La concentration augmente ensuite en solution à partir du 20/3/96 et reste stable à 23 mg/l jusqu'à la fin des prélèvements (Fig. V.20 e).

Le carbone inorganique dissous

Cette variable n'a été mesurée qu'à partir du 27/11/95. Le 5/12/95, la concentration commence à augmenter, cette tendance se poursuit régulièrement jusque fin janvier. Le 14/2/96, la teneur en CID augmente fortement à 29 mg/l puis diminue à 5 mg/l pour augmenter à nouveau au mois de mars régulièrement pour atteindre un maximum le 2/5/96. Par contre le 20/5/96, la concentration diminue fortement. Globalement, on note une forte augmentation de la teneur en CID au cours de l'hiver et du début du printemps (Fig. V.20 f).

Le zinc

La concentration en zinc augmente de 0,3 μ M à 1,5 μ M le 19/12/95. La concentration reste stable à cette valeur jusque fin février. Le 12/3/96, elle augmente à 6 μ M, puis le 27/3/96 à 8 μ M. La concentration diminue ensuite à 0,3 μ M. On peut considérer que le bruit de fond géochimique est de 0,3 μ M (Fig. V.20 g).

Le cuivre

Les concentrations en cuivre sont plus faibles que les teneurs en zinc. Les teneurs les plus fortes sont enregistrées pendant les mois de janvier et mars. On note deux pics importants, de 0,22 μ M le 23/01/96 et de 0,27 μ M le 13/3/96. Au mois d'avril, les concentrations sont faibles, de l'ordre de 0,03 μ M (Fig. V.20 h).

L'aluminium

A partir du 5/12/95, la concentration en aluminium diminue régulièrement en solution de 10 μ M à 4 μ M le 14/2/96. Le 28/2/96, on note une légère augmentation puis la teneur diminue à 3 μ M (Fig. V.20 i).

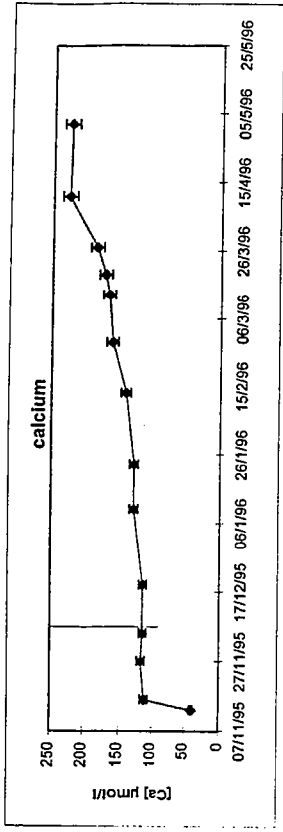


Figure V.20m : variations des teneurs en calcium, friche Lg

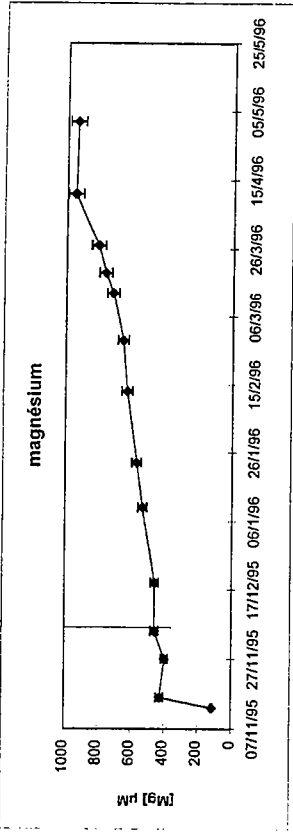


Figure V.20n : variations des teneurs en magnésium, friche Lg

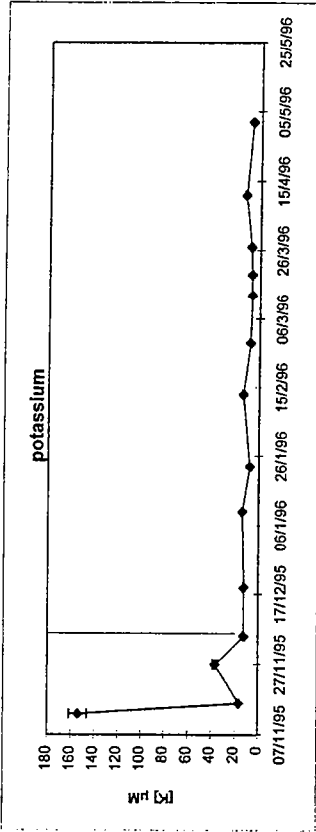


Figure V.20o : variations des teneurs en potassium, friche Lg

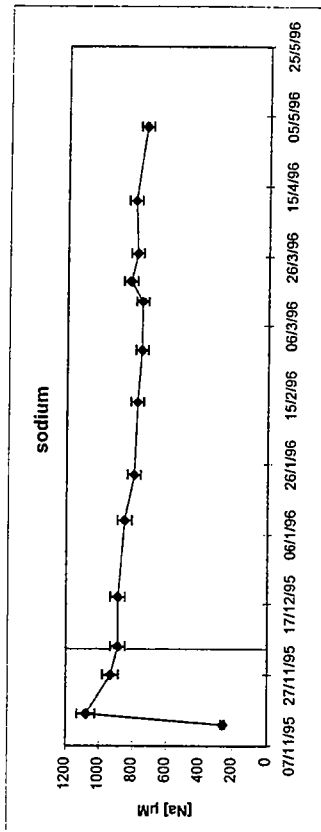


Figure V.20p : variations des teneurs en sodium, friche Lg

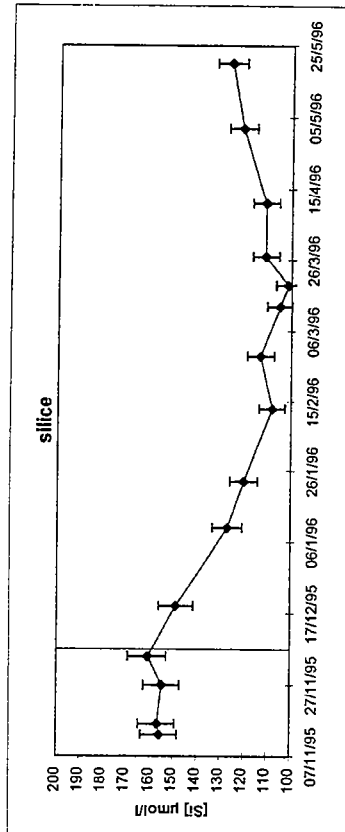


Figure V.20j : variations des teneurs en silice, friche Lg

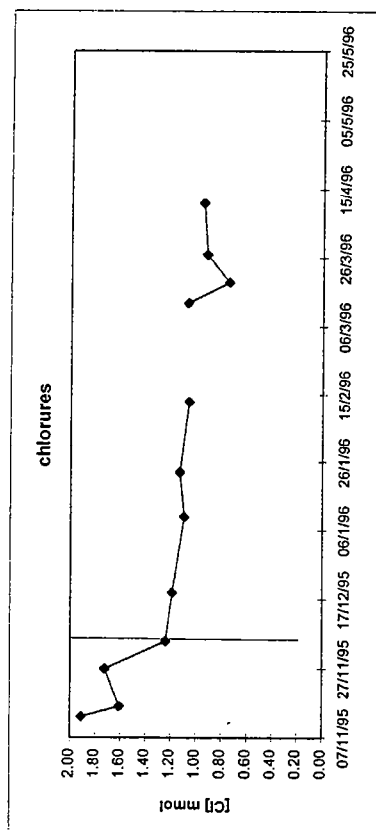


Figure V.20k : variations des teneurs en chlorures, friche Lg

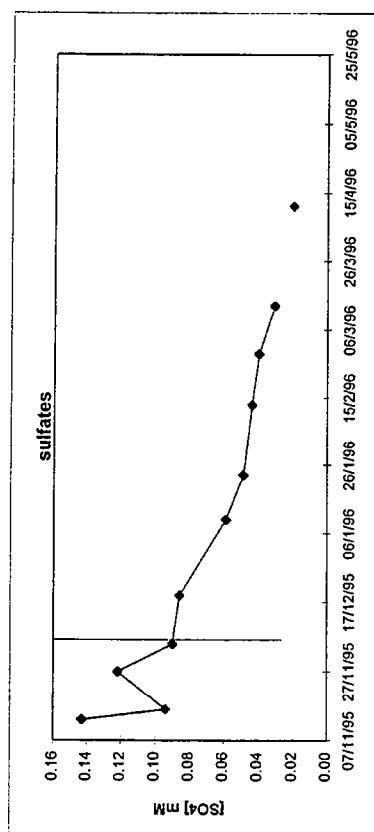


Figure V.20l : variations des teneurs en sulfates, friche Lg

La silice

A partir du 5/12/95, la concentration en silice diminue régulièrement de 160 μM à 110 μM fin février. La diminution constatée est supérieure à l'erreur analytique, elle est représentative d'un processus (Fig. V.20 j).

Les chlorures

A partir du 5/12/95, la concentration en chlorures reste relativement stable aux alentours de 1,1 mM. On note une légère dilution des concentrations. Le 23/3/96, la concentration diminue à 0,8 mM puis augmente à 1 mM le 27/3/96 (Fig. V.20 k).

Les sulfates

A partir du 5/12/95, la teneur en sulfates diminue régulièrement jusque fin février (Fig.V.20 l).

Le calcium

La concentration en calcium augmente à partir du mois de janvier 1996. Cette augmentation est régulière ; le 2/5/96, la teneur est de 225 μM (Fig. V.20 m).

Le magnésium

La tendance est la même que pour le calcium. La concentration augmente de 400 μM le 5/12/95 à 950 μM au mois de mai 1996 (Fig. V.20 n).

Le potassium

Les concentrations sont faibles, de l'ordre de 12 μM . Elles restent régulières (Fig. V.20 o).

Le sodium

La teneur en sodium reste constante à 800 μM pendant toute la période étudiée (Fig. V.20 p).

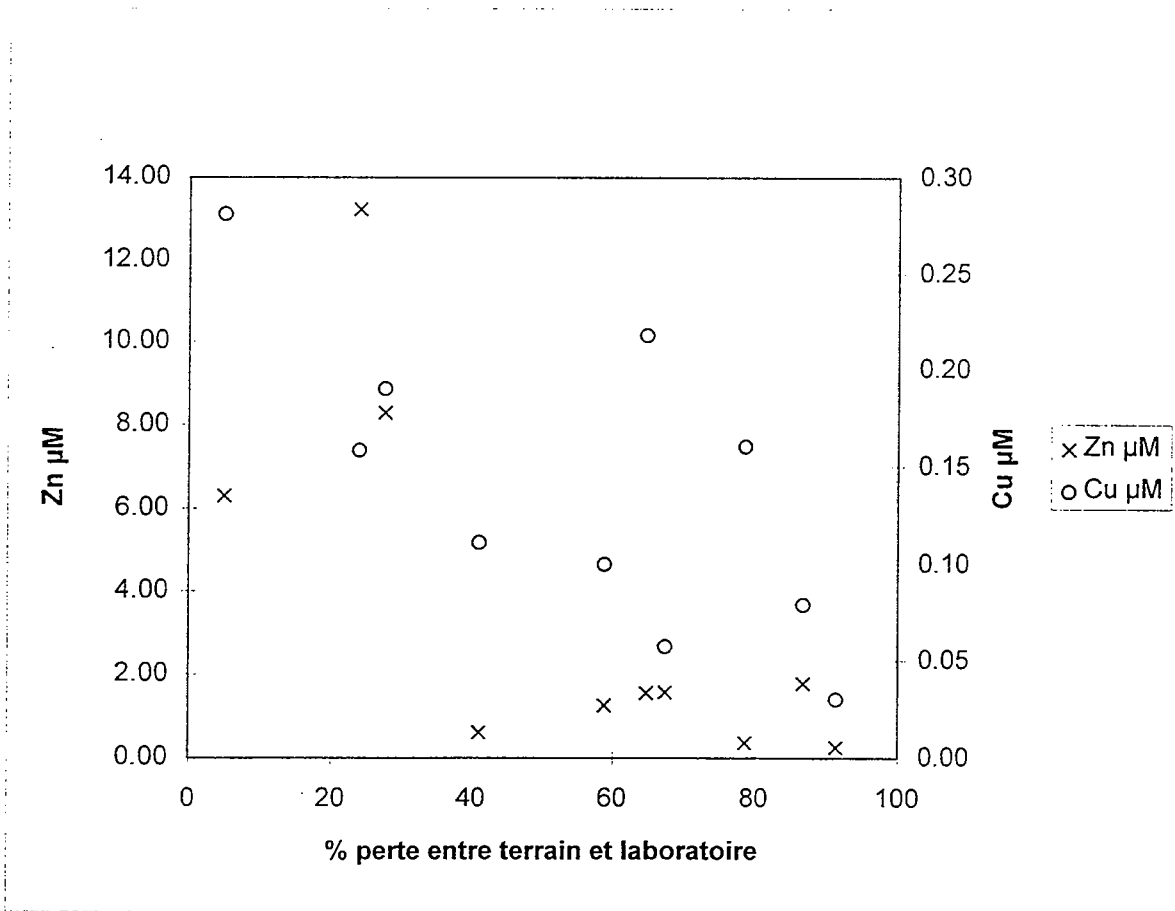


Figure V.21 : teneur en micropolluants métalliques en fonction de la perte en fer, Lg

Discussion

Pendant toute la période étudiée, cet horizon se caractérise par sa forte teneur en Fe(II) et la baisse du potentiel d'oxydo-réduction. Il existe une source abondante de carbone organique assimilable par les microorganismes.

Il est a priori étonnant de trouver simultanément des nitrates et du Fe(II) en solution. Ceux-ci doivent provenir du versant, comme à l'entrée de la friche. En effet, d'après l'échelle de réduction (SPOSITO, 1981), les nitrates sont réduits avant le fer. Mais TROLARD et al.(1996) montre qu'en introduisant un nouveau minéral la « fougérite » dans l'échelle de réduction, une des formes hydroxylées de la rouille verte, il est possible d'avoir coexistence des deux éléments, car la réduction de la "fougérite" précède de peu la réduction des nitrates. Cette discussion sera reprise au chapitre VI à partir des résultats de calculs d'équilibre sur le contrôle du fer.

La présence simultanée de Fe(II) et de nitrates peut également s'expliquer par la mise en commun, lors de l'aspiration de la solution du sol, de composés situés dans des microsites éloignés et sans connexion. Ainsi, il peut y avoir des nitrates situé le long de conduits racinaires plus ou moins aérés, où le Fe(II) n'est pas présent alors que le nitrate n'est pas ou plus présent sur les autres microsites plus réduits. Cette coexistence du Fe(II) et des nitrates en solution peut donc être un processus provoqué par le système de prélèvement. Néanmoins, des tests colorimétriques du Fe(II) et de nitrates effectués sur des échantillons de sol sont simultanément positifs (MAS et FORGET, 1996), ce qui semble indiquer que la coexistence de Fe(II) et de nitrates n'est pas un artéfact, même si les tests colorimétriques restent à calibrer.

La dissolution des formes solides du fer peut aussi entraîner une mobilisation des micropolluants métalliques adsorbés. Les teneurs en Zn et Cu augmentent effectivement en solution pendant la période considérée. Cependant, le Fe(II) n'est pas toujours correctement conservé entre le moment du prélèvement sur le terrain et la fin du protocole de filtration au laboratoire. La figure (V.21) présente le pourcentage de perte en fer entre le terrain et le laboratoire en fonction des teneurs en micropolluants métalliques. On observe que plus le pourcentage de perte est élevé plus les concentrations en métaux lourds sont faibles en solution filtrée. Cela est plus visible sur le zinc que sur le cuivre, peut être parce que le zinc est libre en solution et peut coprécipiter avec les hydroxydes de fer alors que le cuivre est plutôt complexé par des ligands organiques en solution et moins soumis à la reprécipitation.

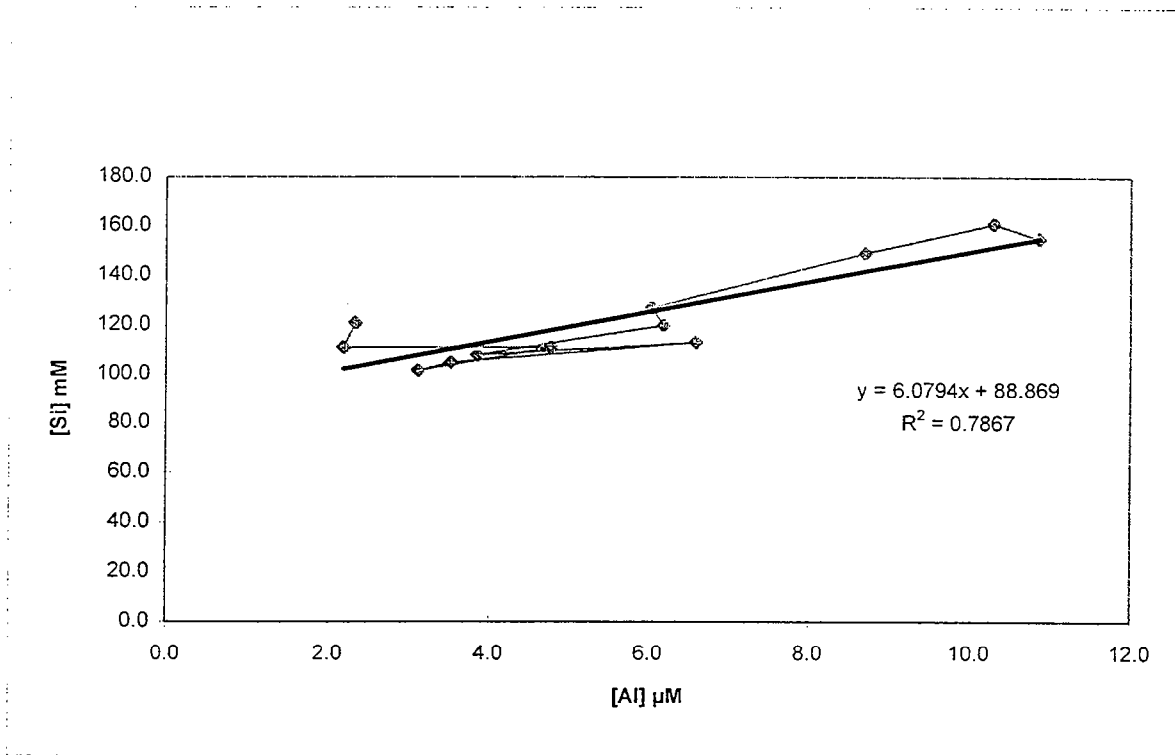


Figure V.22 : relation entre Al et Si, friche Lg

Cette remarque en appelle une autre ; la concentration en micropolluants métalliques semble donc sous estimée. Il apparaît que le cuivre et le zinc sont certainement présents à de plus fortes concentrations en solution dans le paysage. Il est donc difficile d'interpréter la dynamique temporelle de ces micropolluants en solution lorsque le milieu est en phase anaérobie, puisqu'il faut discerner les variations induites par les modifications du système sol-solution, des variations induites par les changements d'état en solution. L'opération de filtration sur le terrain étant encore plus délicate à réaliser sur le terrain qu'au laboratoire en conditions préservées, il paraissait difficile d'obtenir les teneurs en micropolluants exactes dans la phase dissoute de la solution du sol.

Ces pertes en fer peuvent s'expliquer :

i) par des erreurs de manipulation de l'échantillon, notamment des mises en contact accidentelles avec l'oxygène de l'air qui entraînent l'oxydation du Fe(II) en Fe(III).

ii) par l'oxydation du Fe(II) par les nitrates. Au laboratoire, cette réaction est possible à haute température (PETERSEN, 1979) ou grâce à la présence d'un catalyseur (BURESH and MOROGHAM, 1976). Cette réaction, a priori lente dans le milieu naturel, est envisageable ici du fait de la présence simultanée de nitrates, de fer et de cuivre, un catalyseur possible, dans la fiole de prélèvement.

Malgré les pertes en fer, les teneurs en Zn et Cu augmentent effectivement en solution pendant la période considérée, on peut donc conclure à une mobilisation des micropolluants lors de la réduction du milieu.

Les variations du pH sont intéressantes, même si elles sont difficiles à interpréter car le pH dépend de beaucoup de paramètres. Le pH augmente régulièrement pendant les mois les plus froids.

L'augmentation des cations Mg^{++} et Ca^{++} en solution tout au long de l'hiver s'explique difficilement.

Le chapitre III a mis en évidence, dans l'interprétation de la diminution en silice, une composante due à la dilution du système et une autre composante. Cette dernière peut être une cinétique de dissolution de la silice plus lente liée à la baisse de température. Cependant, on peut envisager une autre hypothèse. La figure (V.22) montre une corrélation entre la silice et l'aluminium. Ces deux éléments diminuent en solution, on peut envisager donc un ralentissement de l'hydrolyse dû à la baisse de température ainsi que l'anaérobiose qui conduit

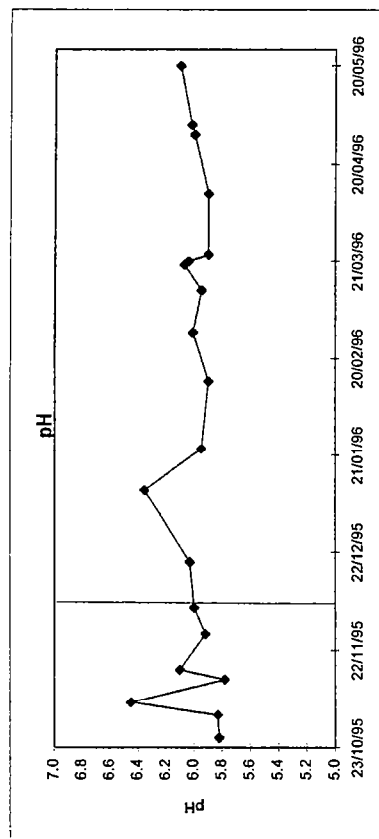


Figure V.23 d : variations du pH, friche Sg.

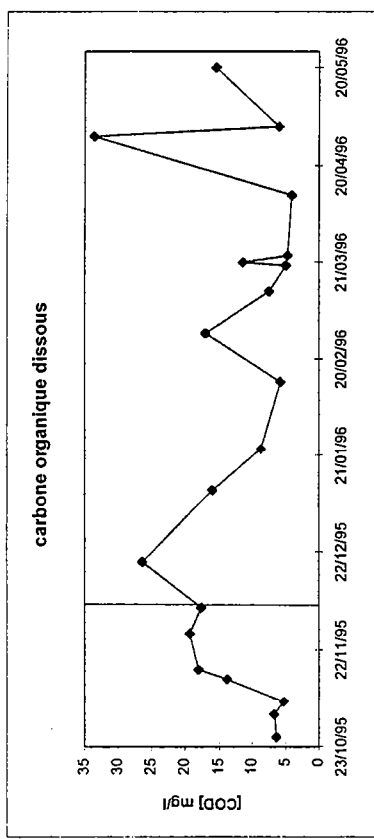


Figure V.23 e : variations des teneurs en COD, friche Sg.

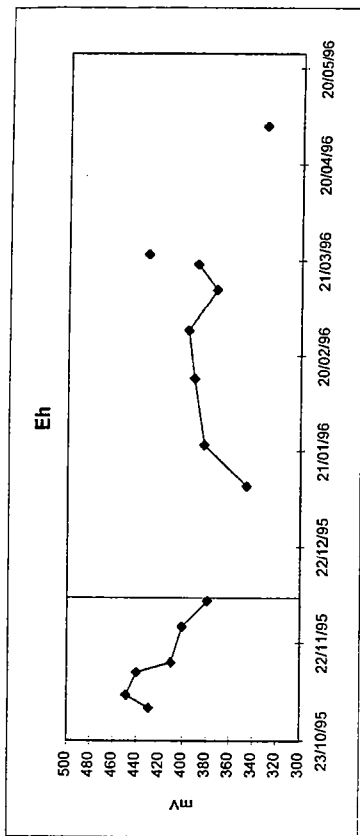


Figure V.23 a : variations du potentiel d'oxydo-réduction, friche Sg.

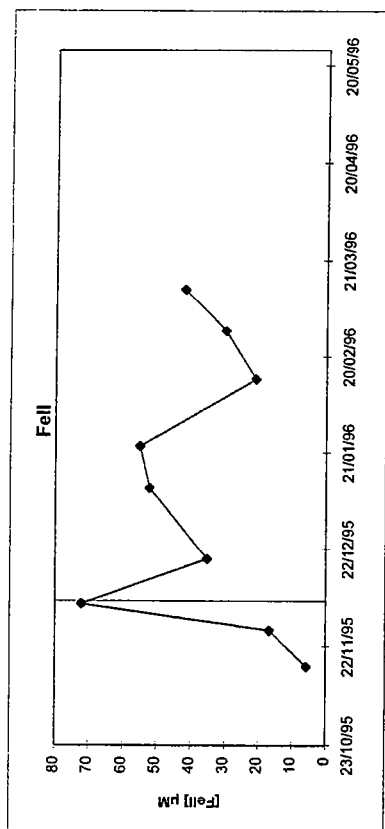


Figure V.23 b : variations des teneurs en Fe(II), friche Sg.

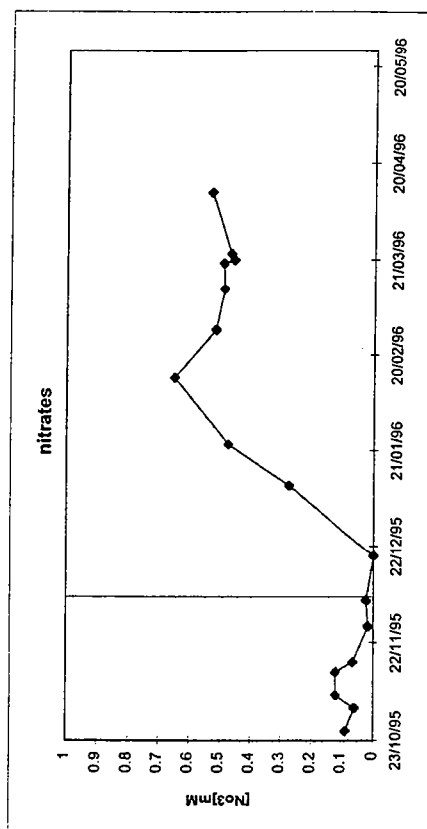


Figure V.23 c : variations des teneurs en nitrates, friche Sg.

à une diminution du nombre de CO₂ produit et du nombre de protons disponibles pour faire des hydrolyses (BOURRIE, 1978).

V.2.4. La friche à 50 cm (horizon Sg)

Les données sont présentées sur les figures (V.23 a à p).

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction diminue jusqu'au 10/01/96 à 350 mV puis réaugmente à 400 mV jusqu'au 28/02/96 (Fig. V.23 a).

Concentration en Fe(II) mesurée sur la fraction brute

Les concentrations les plus fortes sont enregistrées en décembre et janvier 1996. Elles diminuent ensuite de 50 µM le 23/01/96 à 20 µM le 14/02/96, puis réaugmentent régulièrement à 40 µM jusque mi-mars (Fig. V.23 b).

Les nitrates

A partir du 10/01/96, la concentration en nitrates augmente régulièrement de 0 à 650 µM le 14/02/96. La teneur diminue ensuite à 500 µM, mais reste stable pendant le mois de mars (Fig. V.23 c).

Le pH

le pH reste stable à 6,0 pendant toute la période de saturation anaérobie, exceptée à une seule date, le 10/01/96, où il augmente à 6,4 (Fig. V.23 d).

Le carbone organique dissous

Le 19/12/95, la teneur en COD est forte ; 26 mg/l. Les concentrations diminuent ensuite fortement jusqu'au 14/02/96, à 5 mg/l. On note des pics de carbone organique dissous à différentes dates de prélèvements (Fig. V.23 e).

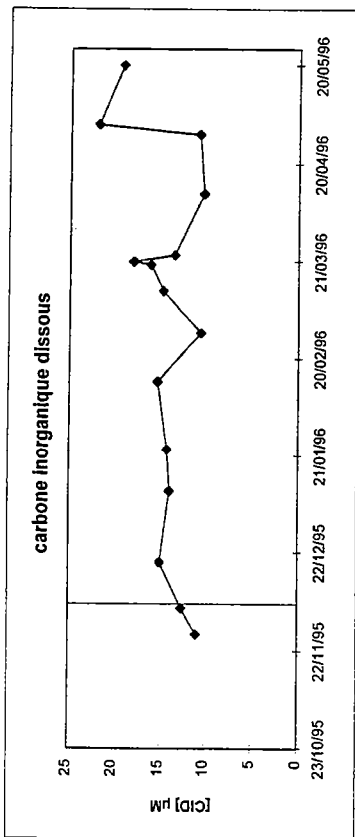


Figure V.23 f : variations des teneurs en CID, friche Sg.

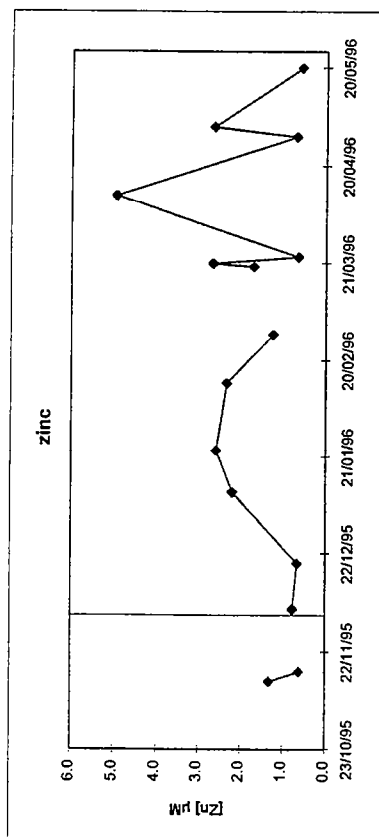


Figure V.23 g : variations des teneurs en zinc, friche Sg.

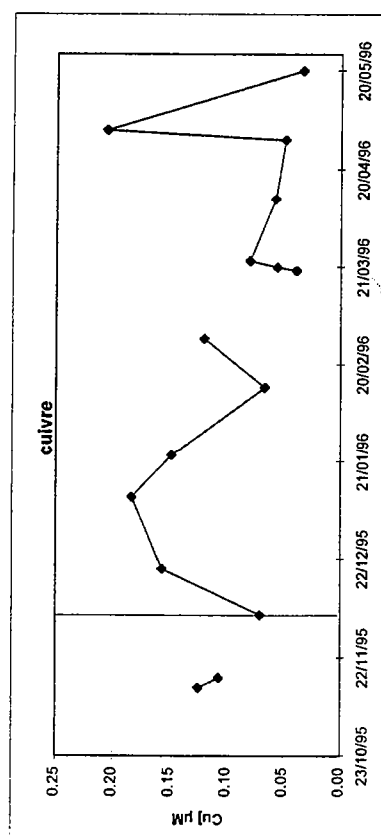


Figure V.23 h : variations des teneurs en cuivre, friche Sg.

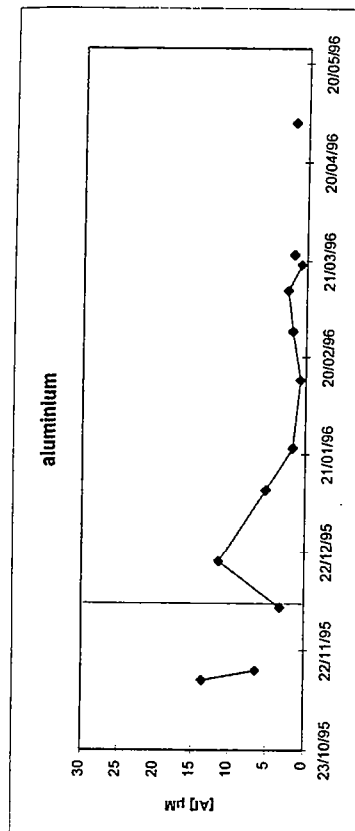


Figure V.23 i : variations des teneurs en aluminium, friche Sg.

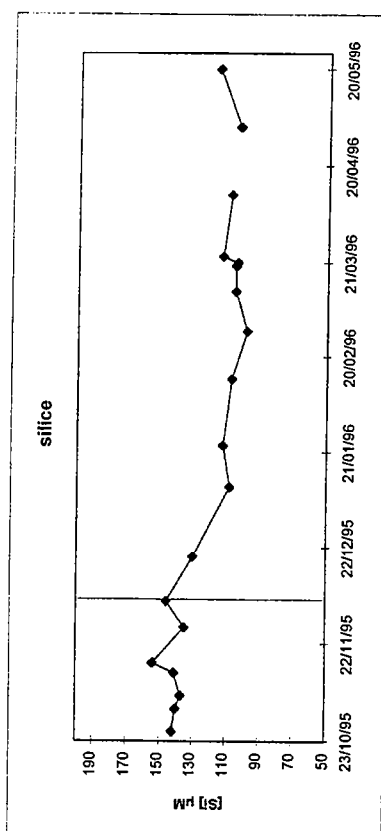


Figure V.23 j : variations des teneurs en silice, friche Sg.

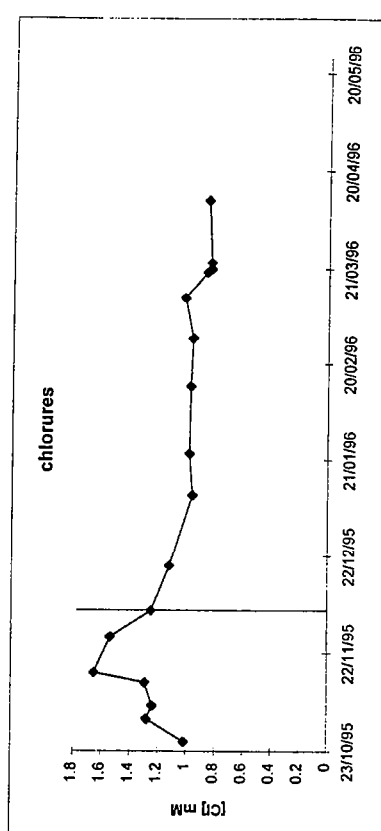


Figure V.23 k : variations des teneurs en chlorures, friche Sg.

Le carbone inorganique dissous

Les valeurs sont stables ; elles oscillent entre 12 et 17 mg/l. Au mois de mars, la concentration augmente régulièrement, puis diminue ensuite. Les valeurs que l'on trouve en moyenne à 50 cm sont équivalentes à celles trouvées à 15 cm à la fin du mois de décembre 95 (Fig. V.23 f).

Le zinc

A partir du 19/12/95, la concentration passe de 0,6 μM à 2 μM , et se stabilise à cette valeur jusqu'au 14/2/96. On note ensuite des augmentations ponctuelles plus importantes, notamment le 11/04/96 (Fig. V.23 g).

Le cuivre

L'augmentation de la teneur en cuivre dans la solution du sol, débute le 5/12/95. On retrouve le même phénomène que pour le zinc, à savoir une augmentation de 0,06 μM à 0,16 μM puis une stabilisation jusqu'au 23/01/96. L'augmentation du zinc le 11/04/96 n'est pas corrélée à une augmentation du cuivre, alors que celle du 2/05/96 l'est (Fig. V.23 h).

L'aluminium

Les concentrations en aluminium diminuent régulièrement à partir du 19/12/95. Les concentrations relevées pendant l'hiver sont de l'ordre de 2 à 0,7 μM . Cette dernière valeur étant la limite de détection de l'aluminium par l'ICP- AES, nous ne pouvons dire que 0,7 μM est le bruit de fond géochimique (Fig. V.23 i).

La silice

A partir du 5/12/95, les concentrations en silice diminuent régulièrement en solution de 140 μM à 100 μM fin mars (Fig. V.23 j).

Les chlorures

La concentration en chlorures diminue du 5/12/95 au 10/01/96, puis se stabilise à la valeur de 1 mM (Fig. V.23 k).

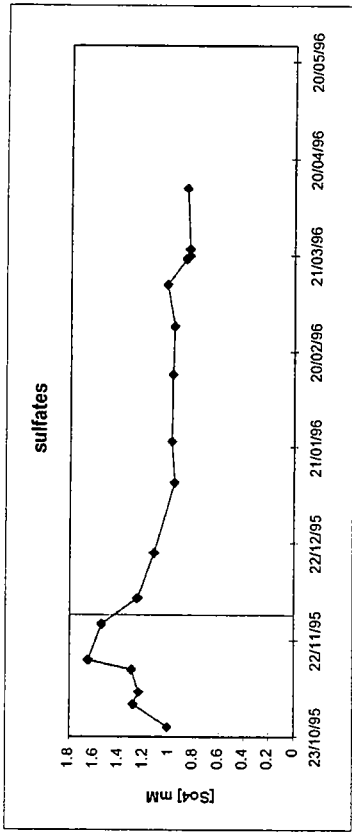


Figure V.23 l : variations des teneurs en sulfates, friche Sg.

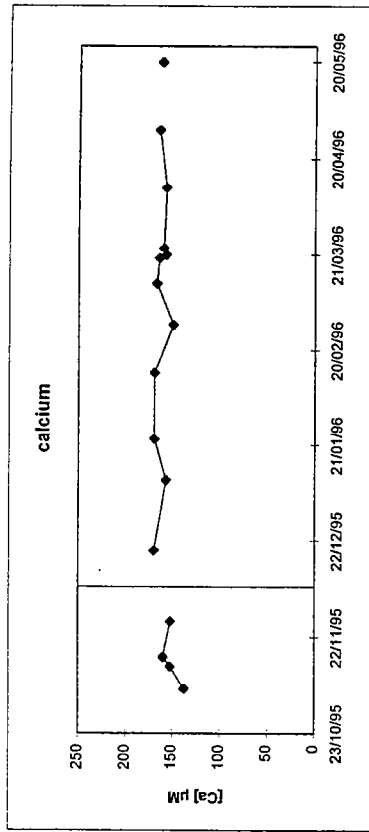


Figure V.23 m : variations des teneurs en calcium, friche Sg.

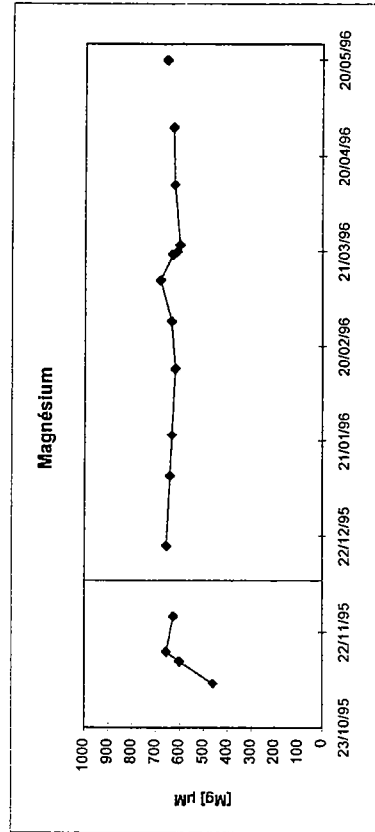


Figure V.23 n : variations des teneurs en magnésium, friche Sg.

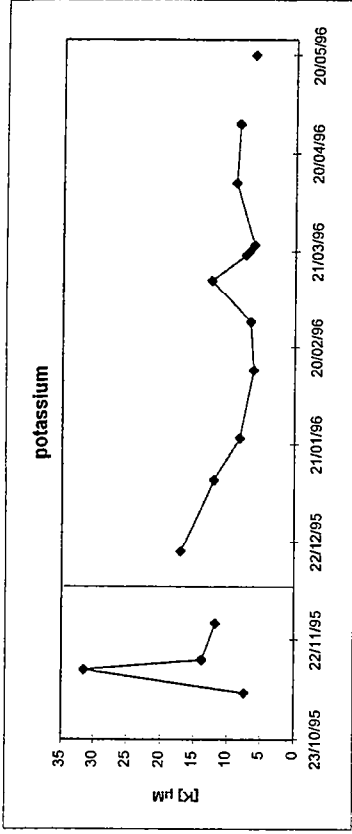


Figure V.23 o : variations des teneurs en potassium, friche Sg.

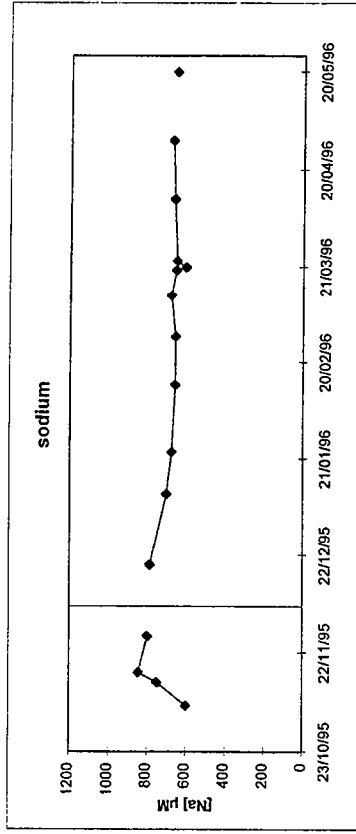


Figure V.23 p : variations des teneurs en sodium, friche Sg.

Les sulfates

Les variations des teneurs en sulfates suivent celles des chlorures ; une diminution entre le 5/12/95 et le 10/01/96 de 1,2 à 0,9 mM, puis une stabilisation (Fig. V.23 l).

Le calcium

Le calcium est stable en solution à 160 μ M pendant toute la période étudiée. (Fig. V.23 m).

le magnésium

Le magnésium est également stable en solution à 660 μ M (Fig. V.23 n).

Le potassium

On note une diminution régulière du potassium entre le 19/12/95 et le 28/02/96. La concentration augmente ensuite de 6 μ M à 12 μ M (Fig. V.23 o).

Le sodium

Le sodium diminue régulièrement, de 800 μ M le 19/12/95 à 680 μ M en mars (Fig.V.23 p).

Interprétation

La matrice de l'horizon Sg ne présente que peu de carbone organique. La plupart du temps, ce carbone est d'ailleurs présent le long des conduits racinaires. La mise en solution de ce carbone endogène n'amènerait pas à des concentrations de l'ordre de 15 mg/l. Lorsque l'on atteint de telles concentrations dans cet horizon, il s'agit soit d'un apport par transfert vertical, soit d'un écoulement latéral riche en carbone organique provenant du lisier épandu sur le versant. Le fait que les teneurs en COD reviennent par la suite à des valeurs voisines des teneurs mesurées avant l'épandage confirme cette hypothèse.

Le Fe(II) est présent en permanence pendant toute cette période, le Eh reste stable. La diminution de la concentration en Fe(II) le 13/2/96 peut s'expliquer par un écoulement latéral d'eau. Le système est alors perturbé ; si l'eau est plus riche en oxygène, les micro-organismes

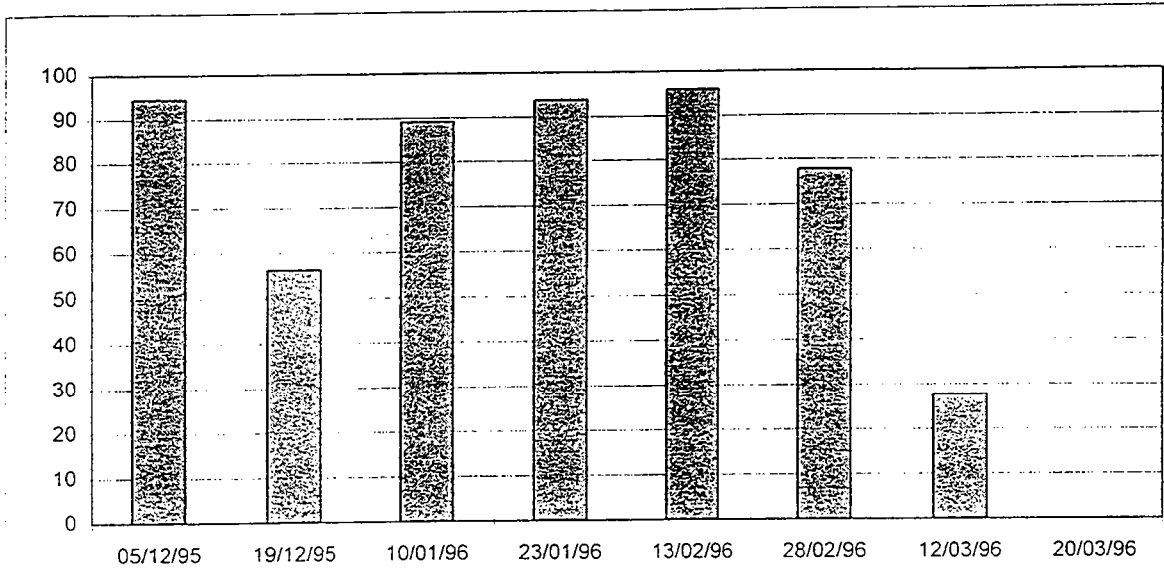


Figure V.24 : % de perte en fer entre le terrain et le laboratoire

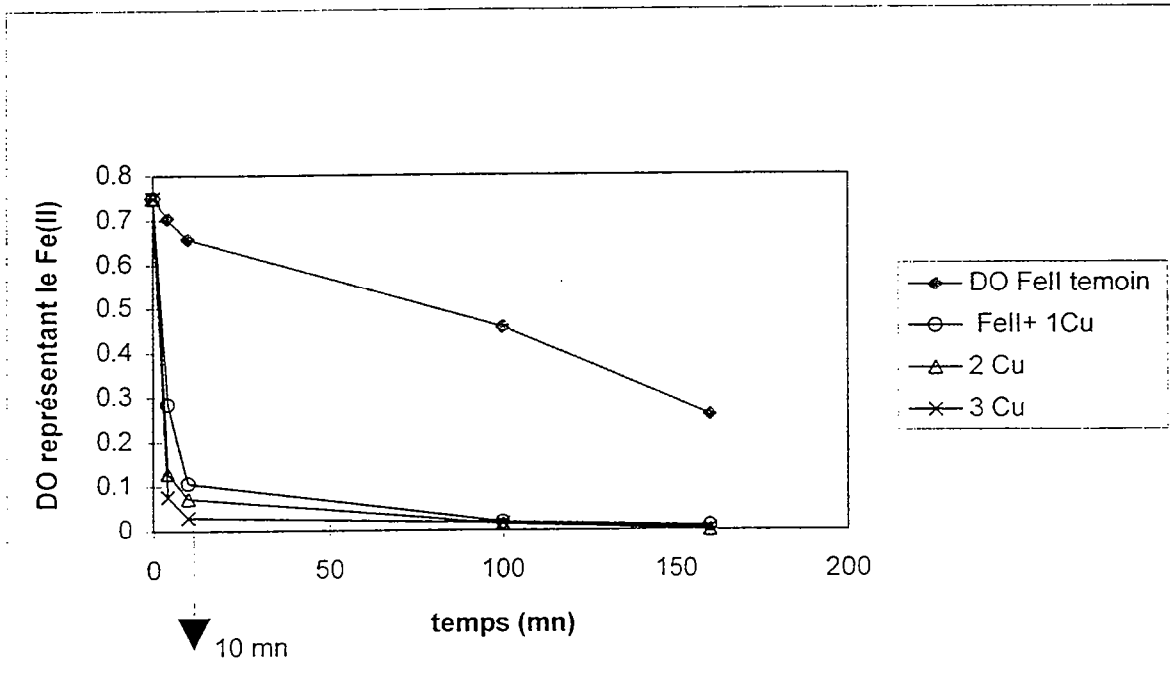


Figure V.25.: disparition du Fe(II) en solution en présence de nitrates et de cuivre

étant des bactéries anaérobies facultatives, elles préfèrent utiliser l'oxygène comme accepteur d'électron. Elles n'ont provisoirement plus besoin du fer. Le Fe(II) est oxydé et précipite.

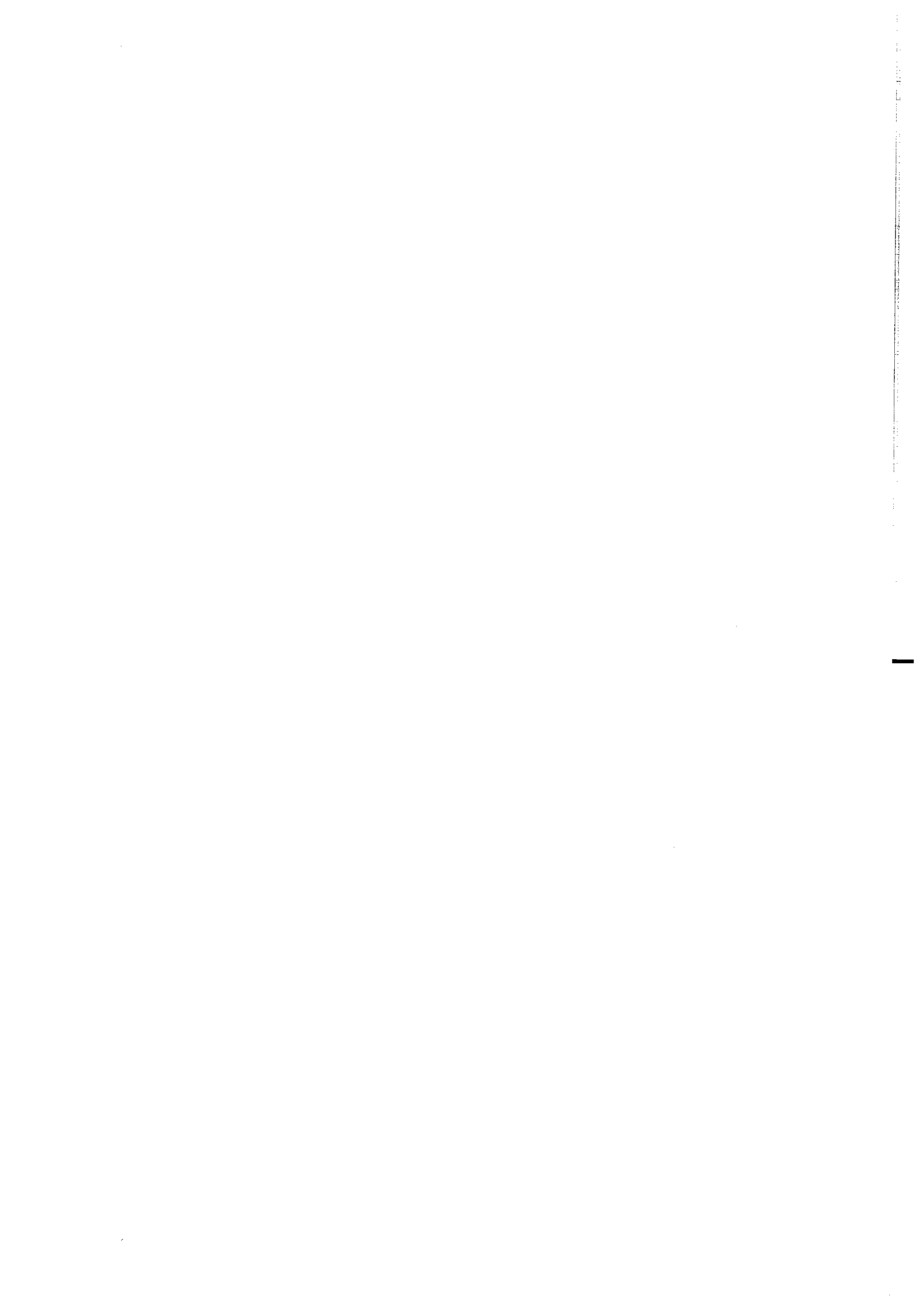
A partir du mois de janvier 1996, les concentrations en nitrates augmentent et atteignent des valeurs importantes en solution. L'apport observé à l'entrée de la friche est également visible dans cet horizon. Il y a donc coexistence de nitrates et de Fe(II). Le modèle de la réduction séquentielle n'est alors plus vérifié. Le Fe(II) et les nitrates sont présents dans les deux collecteurs qui permettent de recueillir l'eau de l'horizon Sg.

Les eaux de ce collecteur se caractérisent également par des pertes en Fe(II) importantes entre la prise d'échantillon sur le terrain et la filtration au laboratoire (Figure V.24). L'oxydation du fer par les nitrates catalysée par le cuivre (BURESH et MOROGHAM, 1976) pourrait être une des raisons des pertes en Fe(II) entre le terrain et le laboratoire. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons ajouté à des solutions naturelles préservées en conditions anoxiques du nitrate de cuivre. La figure (V.25) présente la cinétique de la disparition du Fe(II) suivie par la mesure du complexe DPKBH-Fe(II) à 660 nm. La réaction est très rapide : quelques minutes. D'après les teneurs respectives en nitrates et Fe(II) mesurées sur les échantillons de l'horizon Sg, il ne devrait plus y avoir de Fe(II) en solution au laboratoire, le cuivre doit être masqué car présent sous forme de complexes organométalliques.

Les pertes en Fe(II) sont très importantes lors de la filtration de l'échantillon. Tant que l'eau du sol est dans la fiole, les teneurs sont stables, mais dès que l'on enlève la phase solide, les teneurs chutent. Le Fe(II) en solution semble être en équilibre avec une phase minérale. On peut faire l'hypothèse que le Fe(II) est en équilibre avec une forme hydroxylée des rouilles vertes. Ainsi, le Eh est tamponné par ce couple, puisqu'il est situé plus haut sur l'échelle de réduction que les couples de l'azote, si bien que les processus de dénitrification ne se réalisent plus, et que les teneurs en nitrates sont importantes. Nous vérifierons cette hypothèse dans le chapitre VI, lorsque nous étudierons les équilibres minéraux solutions.

L'allure des courbes des teneurs en cuivre et zinc est semblable pour les mois de décembre à février. L'augmentation du cuivre en solution commence trois semaines plus tôt, mais elle est associée à une augmentation du COD importante, de 18 à 26 mg/l.

Les remarques effectuées pour l'horizon de surface sur la perte en fer et la sous-estimation des teneurs en micropolluants peuvent être réitérées pour cet horizon. La figure (V.26) présente la dynamique du Fe(II) et des micropolluants métalliques. Il paraît



envisageable d'affirmer que le cuivre et le zinc proviennent de la dissolution biotique des hydroxydes de fer, en effet les courbes des teneurs en micropolluants suivent celles du Fe(II) et du carbone organique soluble qui sont respectivement les sources d'énergie et d'accepteurs d'électrons dans la respiration anaérobie. Du fait des pertes en fer, ces micropolluants sont détectés à des valeurs moindres que celles présentes initialement dans la solution du sol.

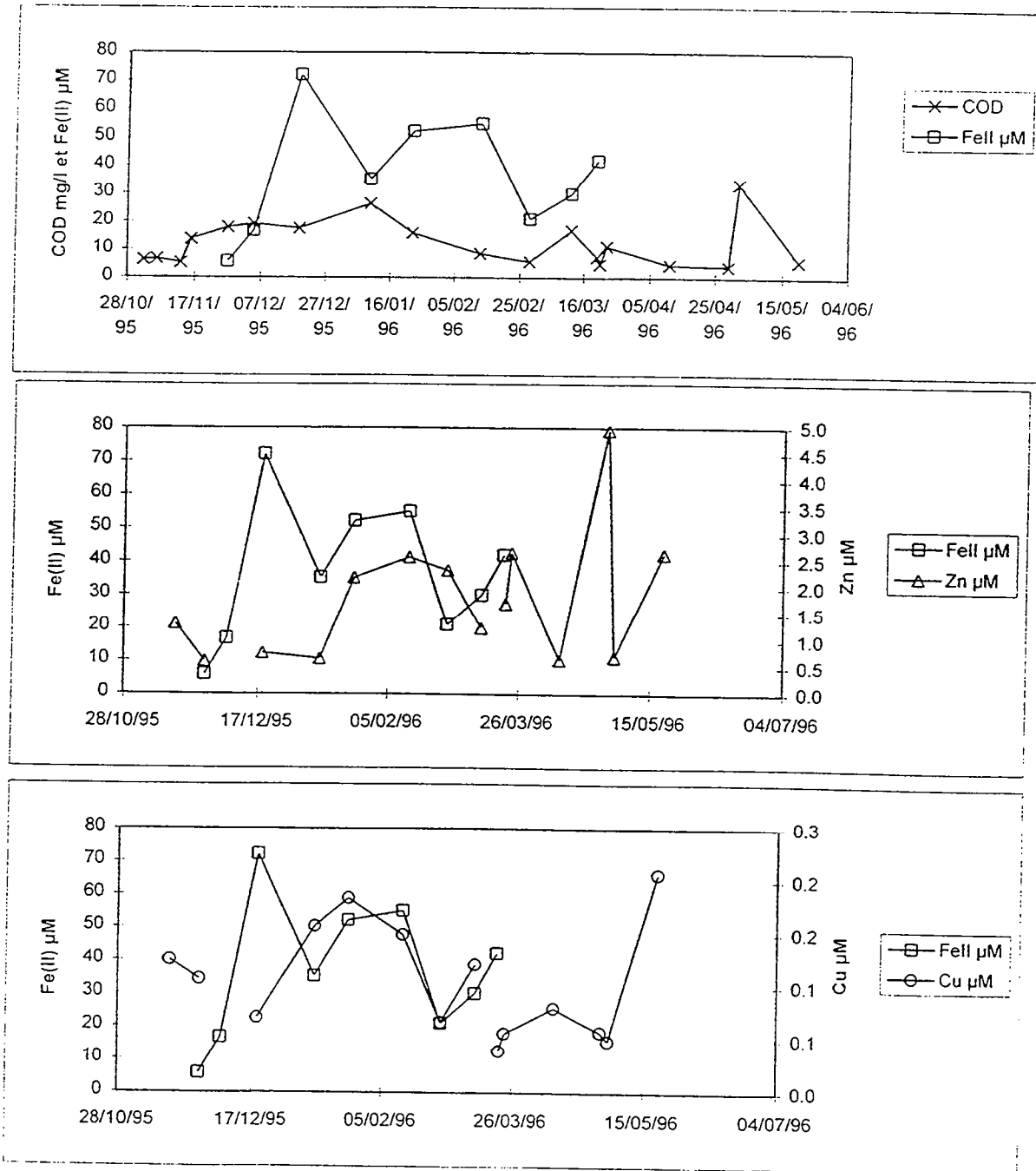


Figure V.26 : variations du Fe(II) associées aux variations du COD, Zn et Cu dans Sg

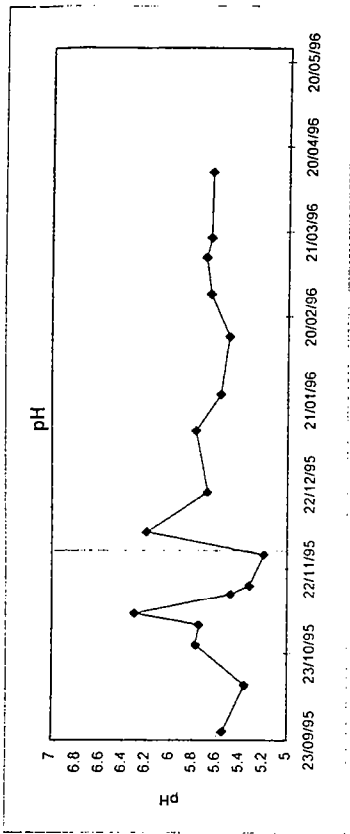


Figure V.27 e : variations du pH, friche CG.

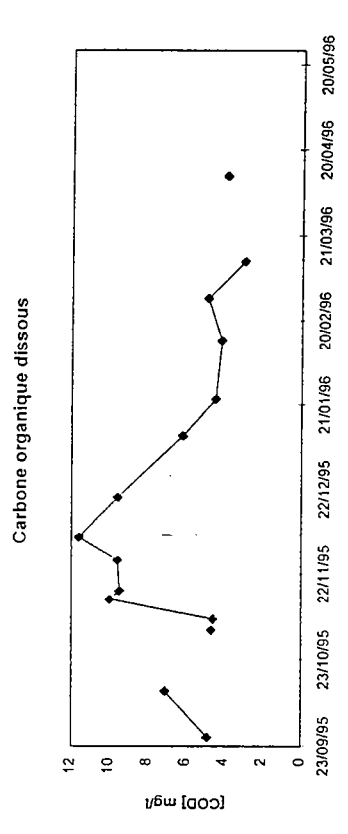


Figure V.27 d : variations des teneurs en COD, friche CG.

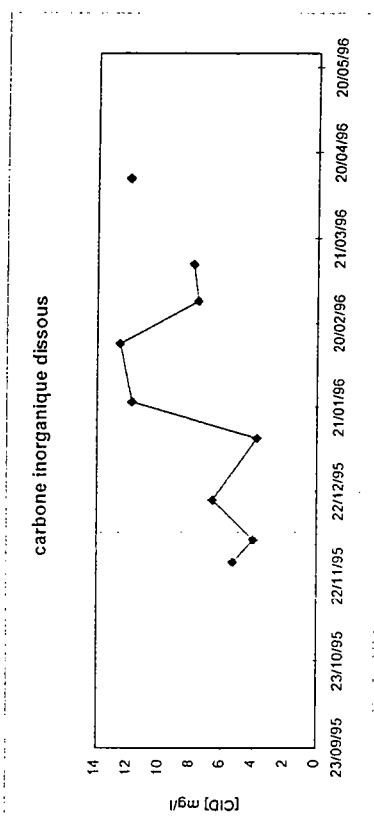


Figure V.27 e : variations des teneurs en CID, friche CG.

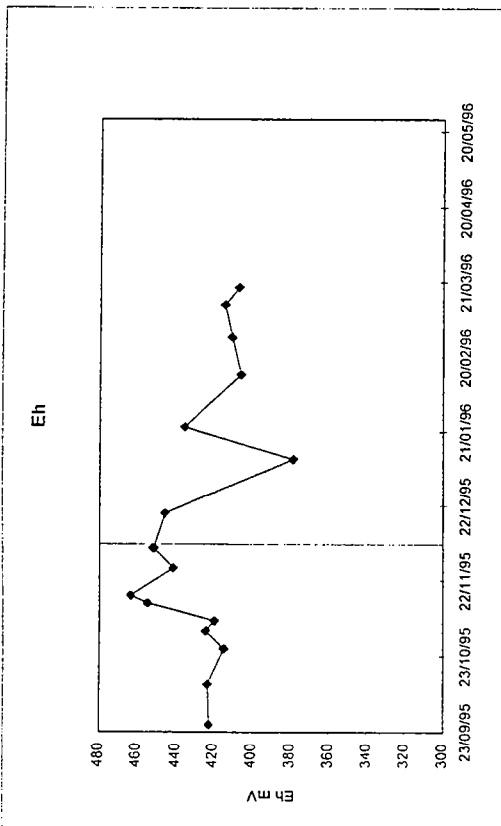


Figure V.27 a : variations du potentiel d'oxydo-réduction, friche CG.

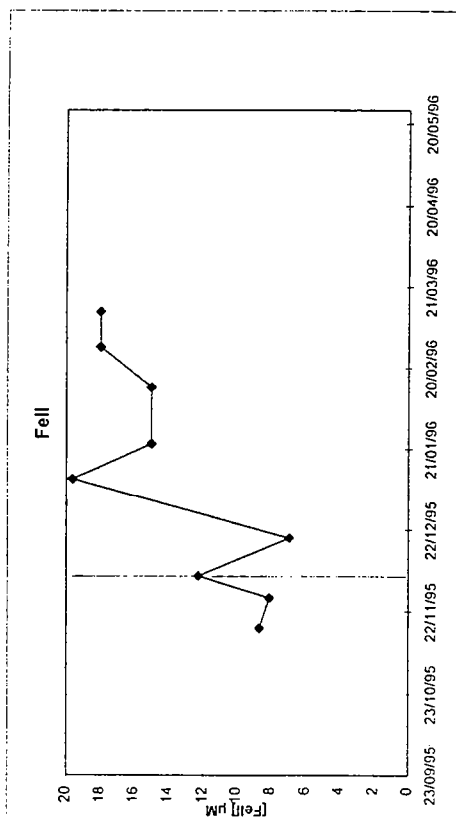


Figure V.27 b : variations des teneurs en Fe(II), friche CG.

V.2.5 La friche à 80 cm (horizon CG)

Les données sont présentées sur les figures (V.27 a à o).

Analyse

Le potentiel d'oxydo-réduction

Les variations du Eh sont très faibles. Le potentiel est relativement stable à 400 mV. Le potentiel est plus élevé que le potentiel relevé à 50 cm pendant la phase de saturation anaérobie (Fig. V.27 a).

La concentration en Fe(II) sur la fraction brute

Les teneurs en Fe(II) sont plus faibles à 80 cm qu'à 50 cm. La concentration augmente de 7 μM à 20 μM entre le 19/12/95 et le 10/01/96. Elles restent à des valeurs de 16, 18 μM par la suite (Fig. V.27 b).

Les nitrates

Il n'y a pas de nitrates dans cet horizon.

Le pH

Le pH diminue de 6,2 à 5,7 entre le 5/12/95 et le 19/12/95. Puis il reste stable à des valeurs de 5,6 jusqu'en avril 96 (Fig. V.27 c).

Le carbone organique dissous

A partir du 5/12/95, la teneur en COD diminue régulièrement de 12 mg/l à 5 mg/l. On retrouve les valeurs que l'on observait avant l'épandage du mois de novembre 1995 (Fig.V.27d).

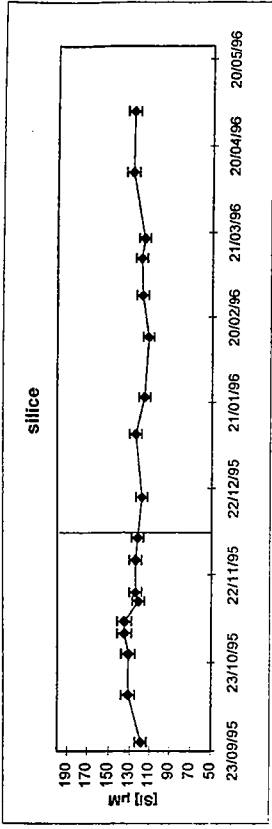


Figure V.27 i : variations des teneurs en silice, friche CG.

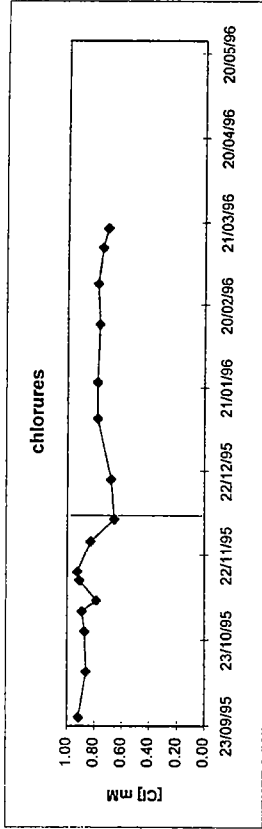


Figure V.27 j : variations des teneurs en chlorures, friche CG.

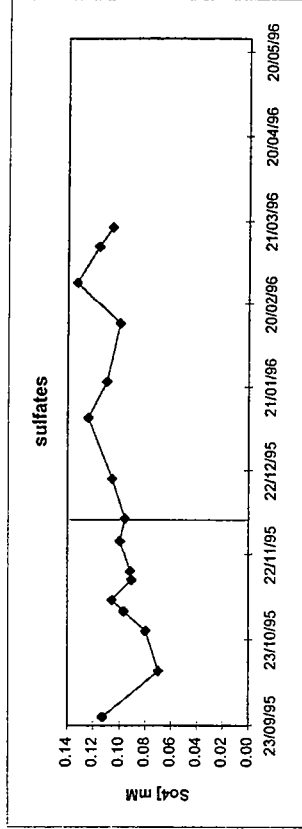


Figure V.27 k: variations des teneurs en sulfates, friche CG.

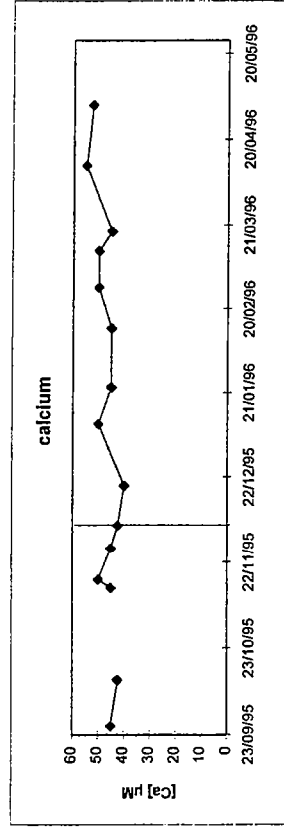


Figure V.27 l: variations des teneurs en calcium, friche CG.

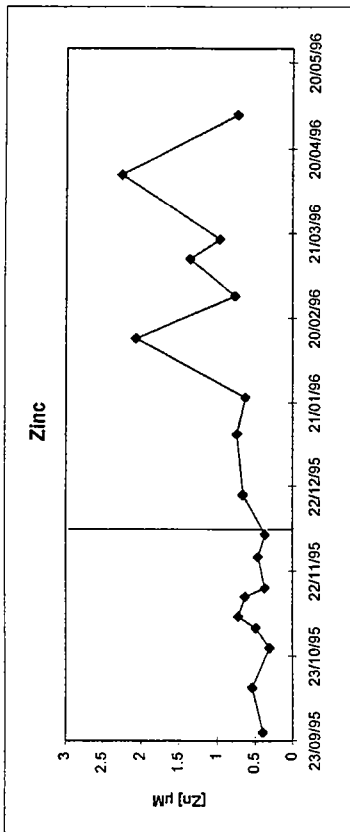


Figure V.27 f : variations des teneurs en zinc, friche CG.

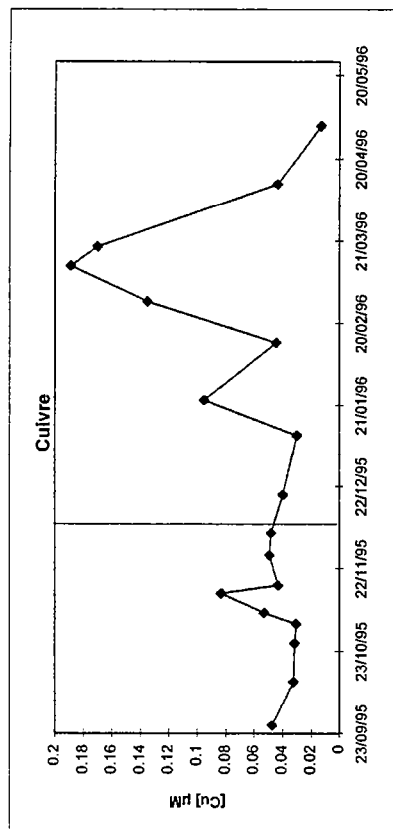


Figure V.27 g : variations des teneurs en cuivre, friche CG.

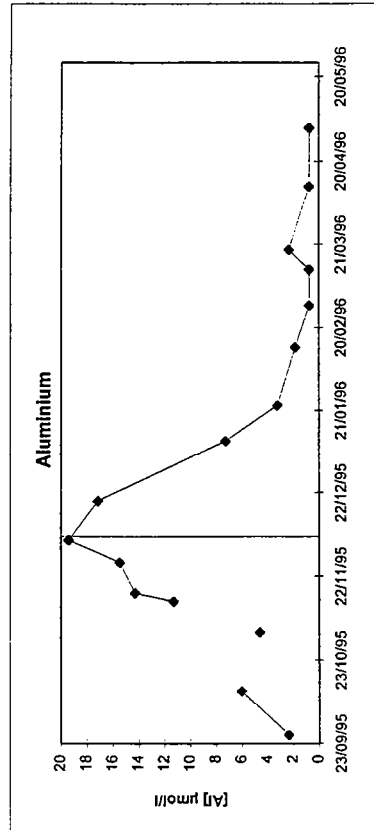


Figure V.27 h: variations des teneurs en aluminium, friche CG.

Le carbone inorganique dissous

On note une forte augmentation le 23/01/96 de 4 mg/l à 12 mg/l. Cette tendance se poursuit jusqu'au 14/02/96. Les plus fortes valeurs de CID sont observées pendant les mois les plus froids (Fig. V.27 e).

Le zinc

A partir du 5/12/95, la concentration en zinc augmente. Pendant le mois de décembre, l'augmentation est relativement faible ; 0,3 μM . Par contre, le 14/02/96, on observe plus de 2 μM ainsi que le 11/04/96 (Fig. V.27 f).

Le cuivre

La concentration en cuivre augmente le 23/01/96 de 0,03 μM à 0,08 μM . Cette augmentation s'opère avant celle du zinc. Au mois de mars, on note une forte augmentation de 0,05 à environ 0,2 μM , qui paraît régulière et donc non accidentelle (Fig. V.27 g).

L'aluminium

Les variations de l'aluminium sont importantes dans la friche à 80 cm. La concentration atteint un maximum le 5/12/95, puis elle chute régulièrement de 19 μM à 1 μM de décembre à mars (Fig. V.27 h).

La silice

Les teneurs en silice sont stables à 120 μM pendant toute la période étudiée (Fig.V.27i).

Les chlorures

A partir du 5/12/95, la concentration des chlorures est stable à 0,8 mM. Ce sont les valeurs les plus faibles (Fig. V.27 j).

Les sulfates

Les teneurs en sulfates sont, cette fois les plus fortes de tous les collecteurs. La tendance est à la hausse pendant la période étudiée, de 0,09 mM à 0,13 mM (Fig. V.27 k).

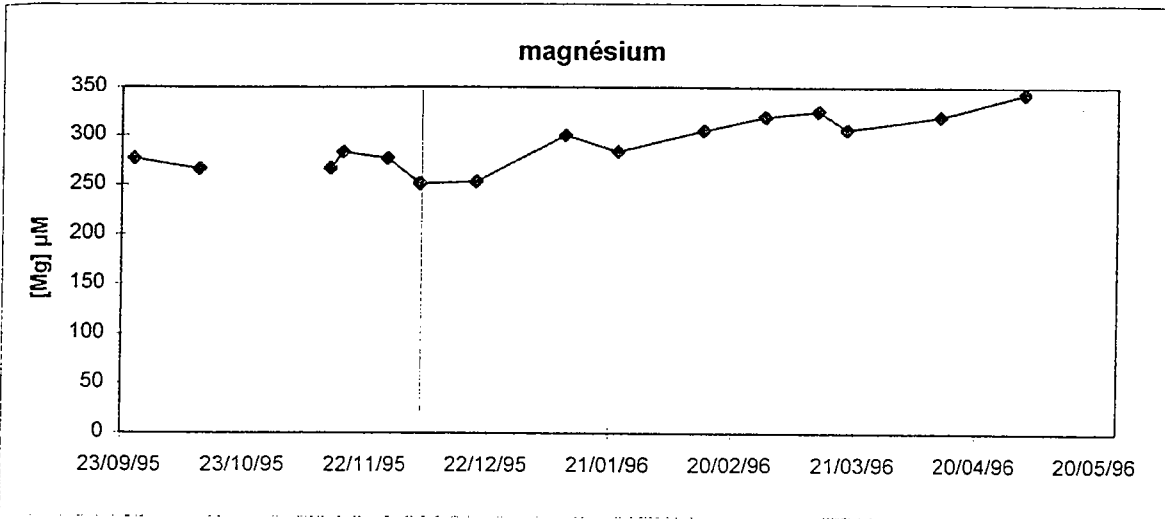


Figure V.27 m : variations des teneurs en magnésium, friche CG.

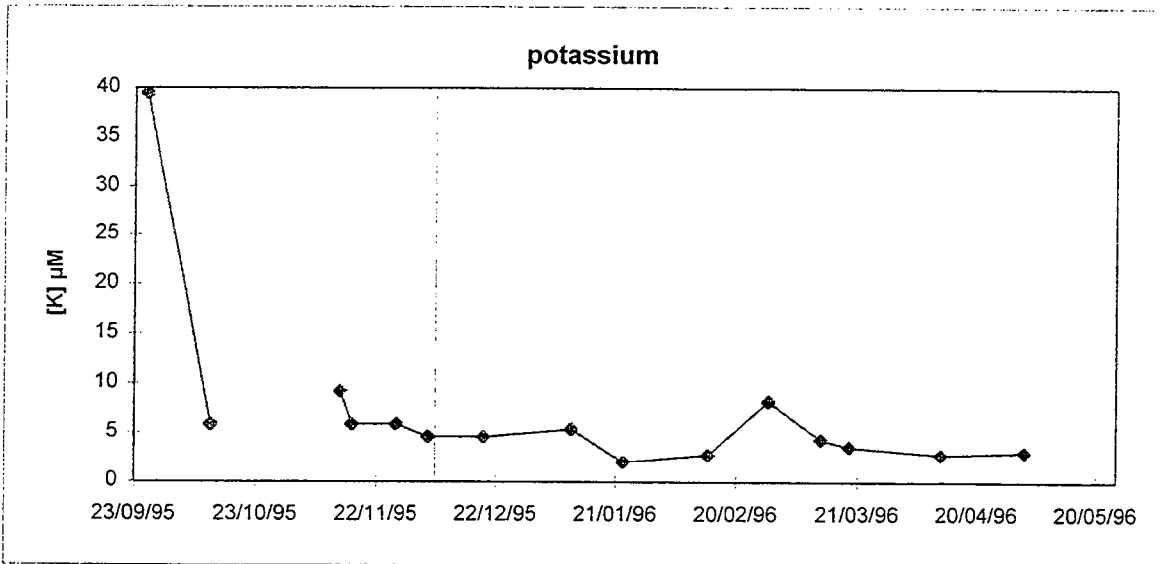


Figure V.27 n : variations des teneurs en potassium, friche CG.

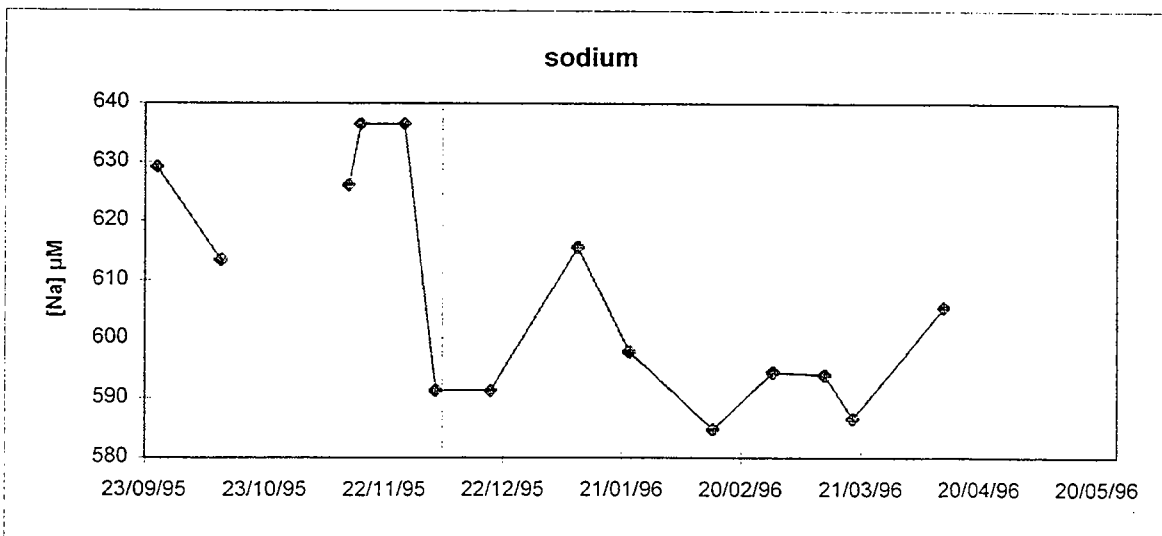


Figure V.27 o : variations des teneurs en sodium, friche CG.

Le calcium

Les teneurs en calcium sont les plus faibles de tous les horizons. On n'observe pas de variation particulière ; les valeurs sont très stables, autour de 50 μM (Fig. V.27 l).

Le magnésium

Le magnésium présente le même comportement que le calcium ; les teneurs sont les plus faibles de tous les horizons et il n'y a aucune variation (Fig. V.27 m).

Le potassium

On note une légère augmentation le 28/02/96, de 2 μM à 8 μM . La teneur est en moyenne de 2 μM pendant toute l'année de prélèvement (Fig. V.27 n).

Le sodium

Les teneurs en sodium sont les plus faibles enregistrées, de l'ordre de 600 μM , et sont très stables (Fig. V.27 o).

Discussion

Cet horizon est le plus profond étudié. La valeur moyenne du potentiel d'oxydo-réduction est la plus élevée et les teneurs en Fe(II) les plus faibles. Cet horizon est peu réduit. Les concentrations en nitrates sont nulles, alors que 30 cm plus en surface, elles atteignent parfois plus de 50 mg/l.

Les teneurs en COD, relativement élevées en solution, résultent soit d'un apport continu par des écoulements latéraux, soit de l'augmentation observée après l'épandage, car le carbone endogène de la matrice ne permettrait pas d'atteindre de telles concentrations.

Les variations de l'aluminium sont corrélées aux variations du carbone. Les teneurs en silice sont stables dans cet horizon, contrairement aux horizons de surface ; la stabilité de la température peut être une des raisons de la stabilité de la teneur en silice.

Cet horizon est le seul horizon dans lequel les teneurs en sulfates augmentent et où il n'y a pas de nitrates. HANSEN et al. (1996) ont proposé une réduction abiotique des nitrates par les rouilles vertes sulfatées (cf chapitre I). En effet, ce composé est situé plus bas que les

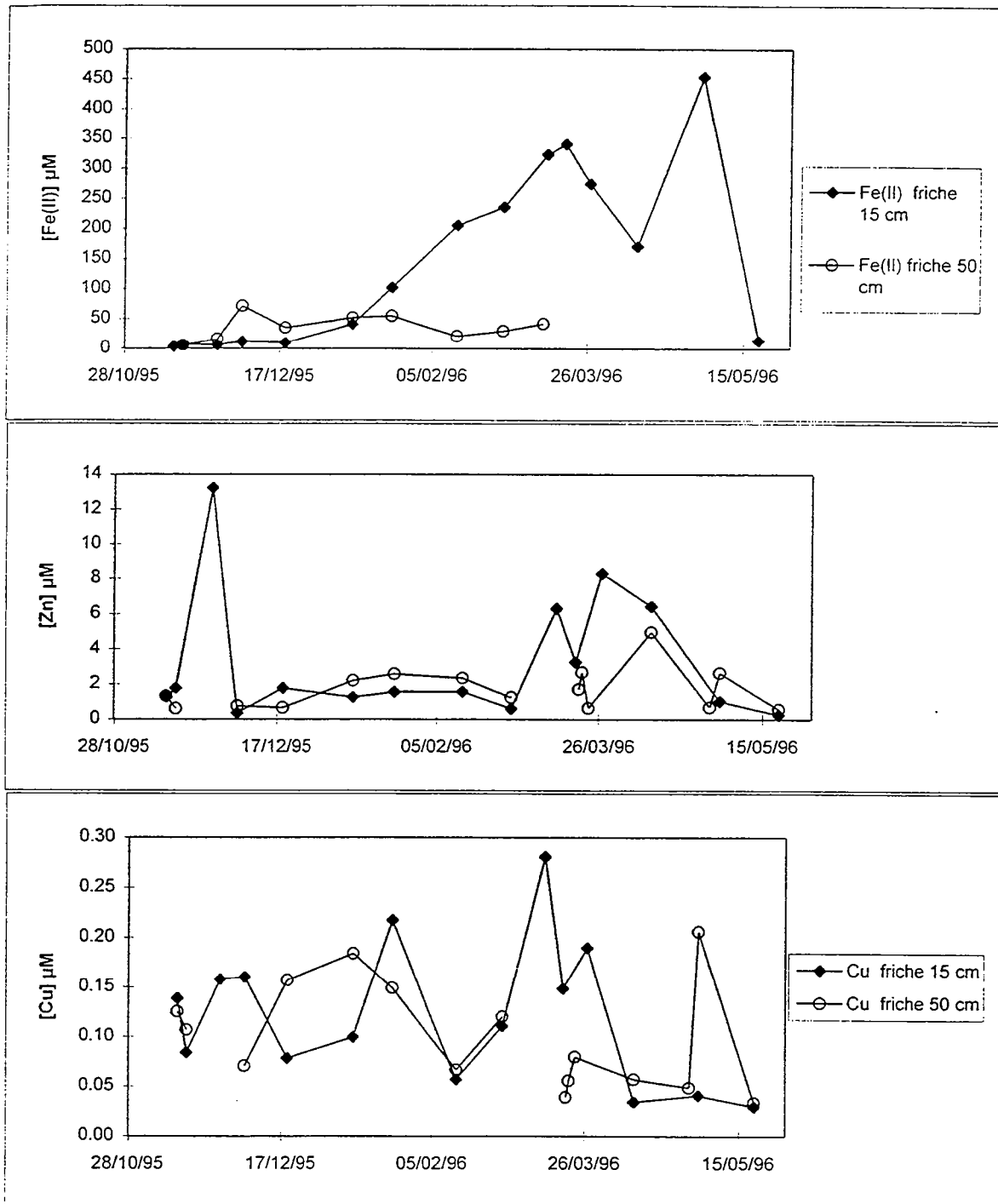


Figure V.28 : dynamique du Fe(II), cuivre et zinc dans la friche à 15 et 50 cm.

nitrate sur l'échelle de réduction et la réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement favorable, au contraire des rouilles vertes hydroxylés. Cette réaction conduit à une augmentation des teneurs en sulfates en solution. Il sera intéressant de voir dans le chapitre VI si la solution est sous ou sursaturée par rapport à ce minéral. Cependant dans notre système la présence de rouilles vertes sulfatées est très peu probable, il devrait plutôt s'agir de rouilles vertes hydroxylées, la « Fougérite ». Il est également possible que les processus de dénitrification s'opèrent et que les nitrates qui arrivent dans cet horizon soient réduits.

V.2.6 Discussion

On peut affirmer que les conséquences de l'épandage du 1/11/95 s'observent jusqu'à la fin du mois de décembre. Le carbone organique dissous est un traceur indiscutable lorsque les collecteurs sont placés dans des horizons présentant des valeurs de carbone organique dissous endogène très faibles. C'est le cas pour le piège situé à l'entrée de la friche. Les fortes valeurs de COD présentes jusque fin décembre, indiquent que l'eau collectée à cette profondeur est issue du versant. Soit il s'agit d'une eau sans cesse renouvelée, soit il s'agit de la nappe stagnante riche en COD qui n'a pas été encore utilisée par les micro-organismes.

Les figures ci-contre (figure V.28) résument la dynamique du Fe(II), du cuivre et du zinc dans les deux horizons qui possèdent les teneurs les plus élevées en Fe(II). Il existe une nette différence dans les concentrations en Fe(II), les rapports sont de l'ordre de 10. Par contre, ce rapport ne se retrouve pas dans les concentrations du cuivre et du zinc. Entre le 5/12/95 et le 28/2/96, les concentrations en zinc sont toujours plus élevées à 50 cm qu'à 15 cm. A part à une date, il en est de même pour le cuivre. Il n'apparaît donc pas de relation directe entre la quantité de Fe(II) qui devient mobile dans le paysage et les teneurs en micropolluants métalliques dans la solution de l'horizon de surface. Ces micropolluants ne semblent pas être adsorbés sur les hydroxydes de fer dans l'horizon de surface, il est possible qu'ils soient plutôt complexés par des ligands organiques. Au contraire, à 50 cm, la dynamique des micropolluants semble suivre la dynamique du Fe(II) en solution, ce qui implique que le cuivre et le zinc sont principalement associés aux formes du fer solide dans la matrice du sol.

La dynamique des nitrates est intéressante. En effet, on a pu conclure que les processus de dénitrification étaient soit ralentis, soit stoppés à l'entrée de la friche, nous avons vu que la

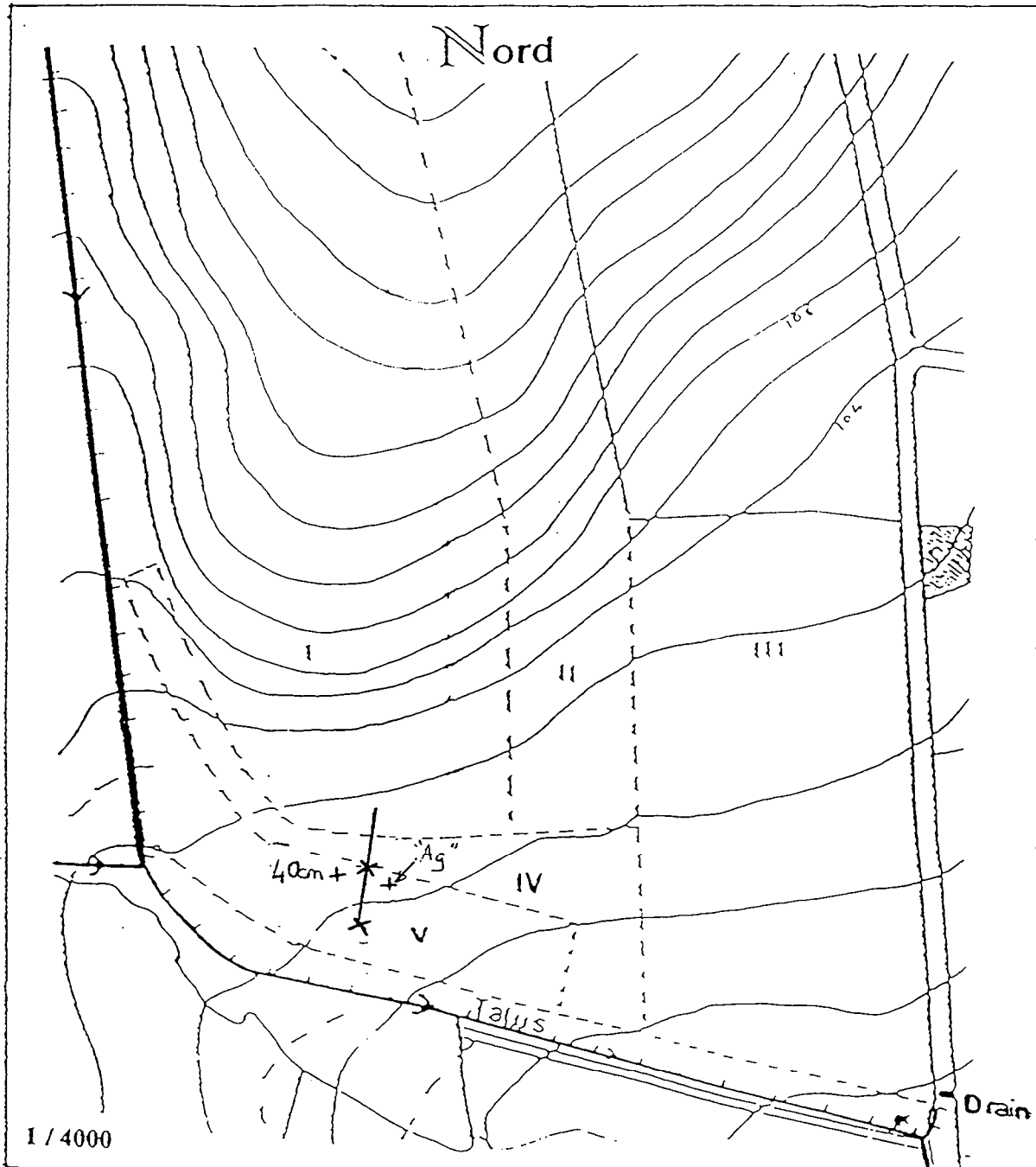


Figure V.29 : emplacement des dispositifs de prélèvement sur le site

faible teneur en carbone organique soluble peut être une des origines de ce phénomène. Les concentrations en nitrates deviennent alors très importantes. On retrouve ces teneurs, un peu plus faibles, à 50 cm dans la friche. Or dans cet horizon, la teneur en carbone organique dissous est supérieure à 10 mg/l, la dénitrification devrait s'opérer. Les transferts d'eau ne doivent pas être très rapides, car dans ce cas l'eau serait riche en oxygène dissous et le Fe(II) disparaîtrait. Or le Fe(II) est toujours présent. Cette coexistence du Fe(II) et du nitrate peut s'interpréter en faisant intervenir un minéral composé de fer situé plus haut que les nitrates sur l'échelle des potentiels critiques d'oxydo-réduction. Ce composé pourrait être la « Fougérite », rouille verte hydroxylée. Le potentiel d'oxydo-réduction est alors maintenu assez haut en solution.

Cette hypothèse pose cependant problème quant à la mobilisation des micropolluants cuivre et zinc en solution. Il paraît manifeste que la dynamique de ces micropolluants est reliée à celle du Fe(II) en solution. Or si ce ne sont pas les formes bien oxydées formées pendant l'été (i.e. goethite et lépidocrocite) qui se redissolvent mais la "fougérite" (composés mixtes de Fe(II) et Fe(III)) formée dans le sol pendant la saturation anoxique, ceci impliquerait que les micropolluants soient associés à ces formes nouvelles et non aux formes plus anciennes dans le sol. Il est possible que du cuivre et du zinc se soit substitué au Fe(II) lors de la formation de ce minéral.

L'hypothèse de la présence de la "fougérite" dans notre système sera discutée dans le chapitre VI.

Les échantillons de l'horizon plus profond se distinguent des autres collecteurs par la faible concentration en Fe(II), on observe cependant une dynamique. La teneur en nitrate est nulle alors que 30 cm plus haut l'eau contient près de 50 mg/l de nitrates. Il est possible que les processus de dénitrification s'opèrent et que les nitrates soient réduits. On peut également envisager une interaction des rouilles vertes sur la dynamique des nitrates. Ceci sera discuté dans le chapitre VI.

V.3 Le deuxième épandage

Nous revenons plus en détail sur l'analyse du deuxième épandage réalisé le 14/3/96 sur la parcelle (IV). Nous avons augmenté le nombre des collecteurs, deux autres pièges sont placés de part et d'autre de celui installé à l'entrée de la friche à 10 m en aval. Le pas de temps

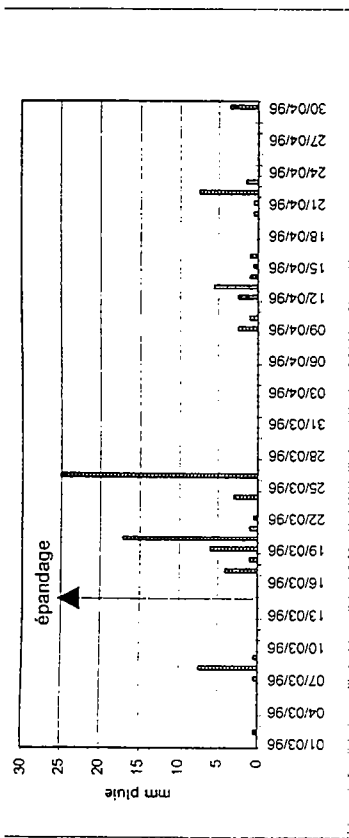


Figure V.30 : précipitations durant les mois de mars et avril 1996.

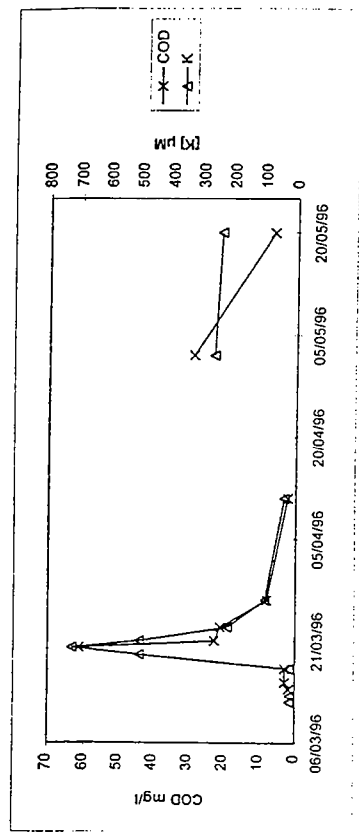


Figure V.33 : variation du COD et du potassium, entrée friche Lg

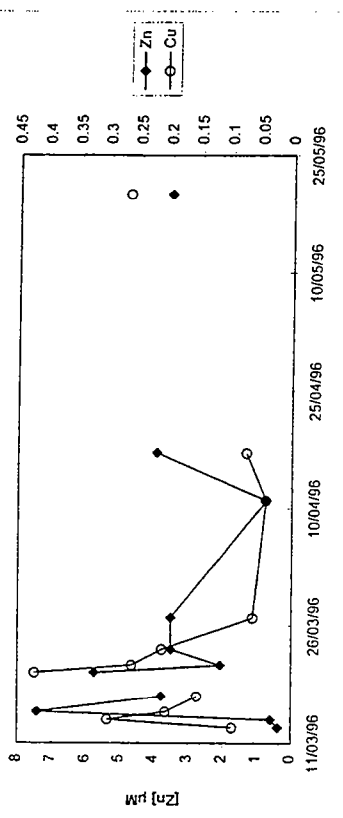


Figure V.34 : variation du zinc et du cuivre, entrée friche Lg

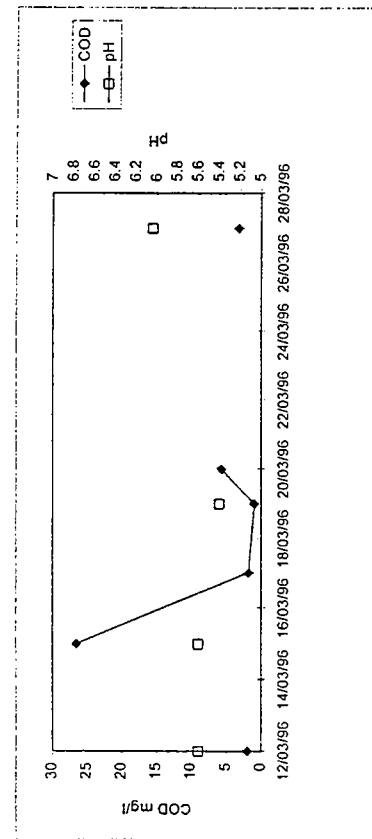


Figure V.31 : COD et pH dans les eaux du drain

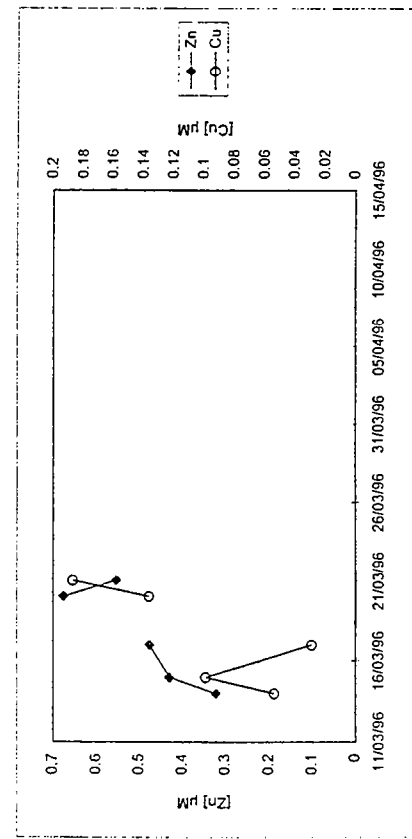


Figure V.32 : Zn et Cu dans les eaux du drain

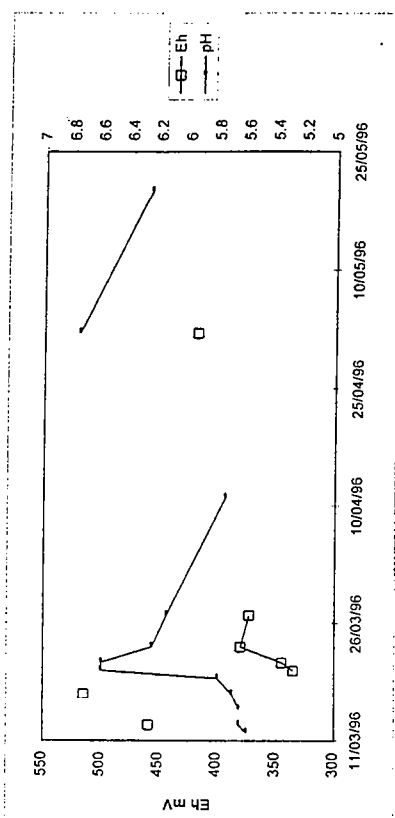


Figure V.35 : variation du pH et du Eh, entrée friche Lg

de prélèvement est resserré. La figure (V.29) présente l'emplacement des collecteurs par rapport à la parcelle épanchée. Pour analyser cet épanchage, nous avons prélevé l'eau à la sortie du drain de la parcelle IV, à 40 cm dans la friche ainsi qu'à 15 cm dans un horizon plus tourbeux.

V.3.1 Le contexte météorologique

La figure (V.30) présente les précipitations suite à cet épanchage. De petites précipitations de 3 et 6 mm ont lieu les 17 et 19/3/96. Le 20/3/96, les pluies sont importantes (17mm). Le 26/3/96, il pleut 25 mm. Le mois d'avril se caractérise par des pluies faibles. Aucune ne dépasse 10 mm.

V.3.2 Les Résultats

Le drain

La teneur en carbone organique augmente fortement le 15/3/96, soit un jour après l'épanchage (figure V.31). Elle passe de 2 mg/l à 27 mg/l, puis la concentration en COD diminue aussitôt, il s'agit en fait d'un pic ponctuel de carbone organique. Ce pic est accompagné d'une augmentation du cuivre en solution, de 0,04 à 0,06 μM . Cependant des teneurs en cuivre plus élevées sont enregistrées le 27/3/96 (0,1 μM) alors que le carbone n'évolue pas (figure V.32).

Les teneurs en zinc n'évoluent pas dans les eaux collectées à la sortie du drain. Les concentrations en fer et en aluminium restent en deçà des limites de détection. Le pH reste stable à des valeurs inférieures à 6.

L'entrée de la friche

Le carbone organique dissous n'augmente en solution que le 20/3/96 ; il passe de 3 mg/l à 61,5 mg/l (figure V.33). Le maximum de zinc en solution est atteint pour des pH élevés et de fortes concentrations en carbone organique(figure V.34). Le cuivre augmente en solution le 23/3/96 puis diminue. Le potassium augmente légèrement mais régulièrement en solution jusqu'au mois d'avril(figure V.33). Cette concentration élevée est due à une eau de ruissellement recueillie dans le piège proche de la surface. La teneur en silice est

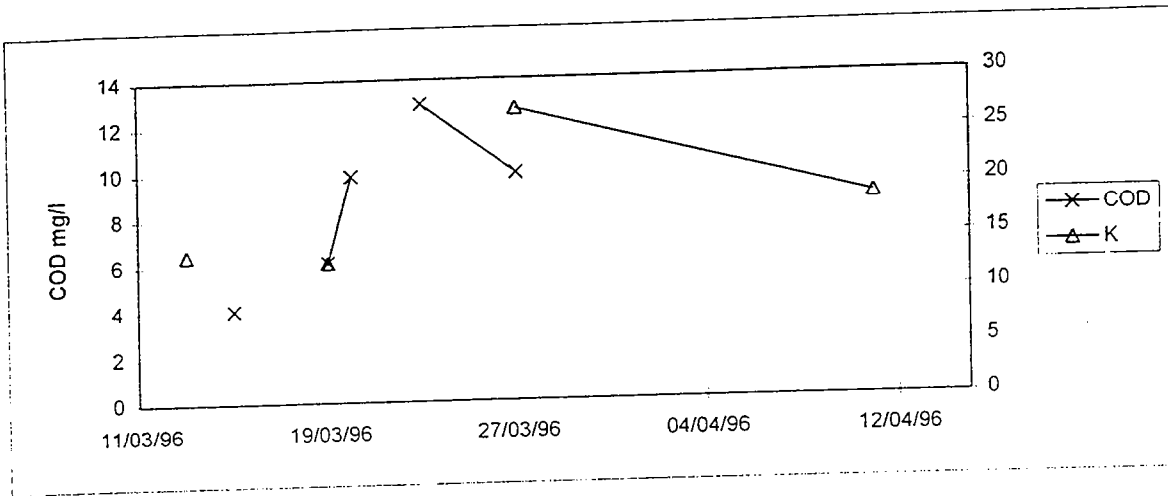


Figure V.36 : variation du COD et du potassium, friche 40 cm.

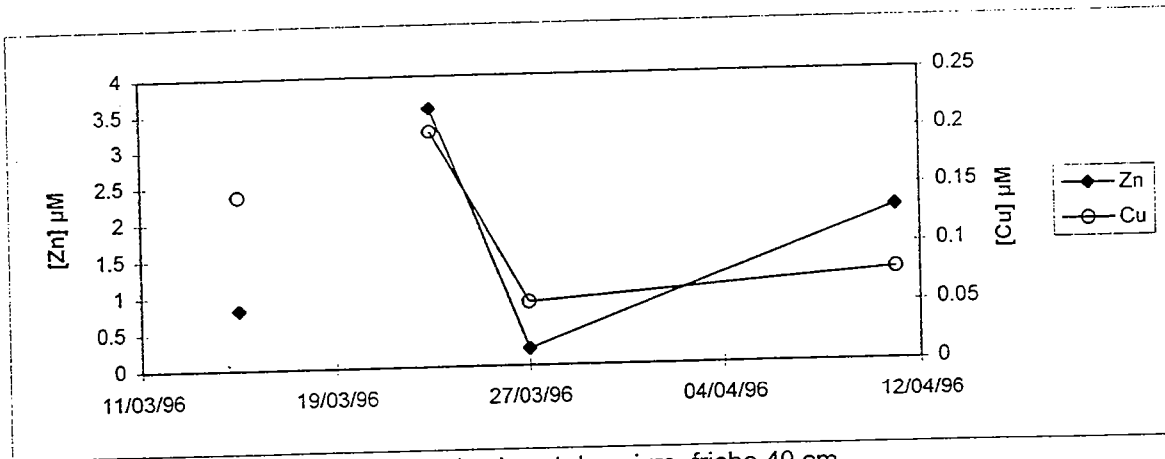


Figure V.37 : variation du zinc et du cuivre, friche 40 cm.

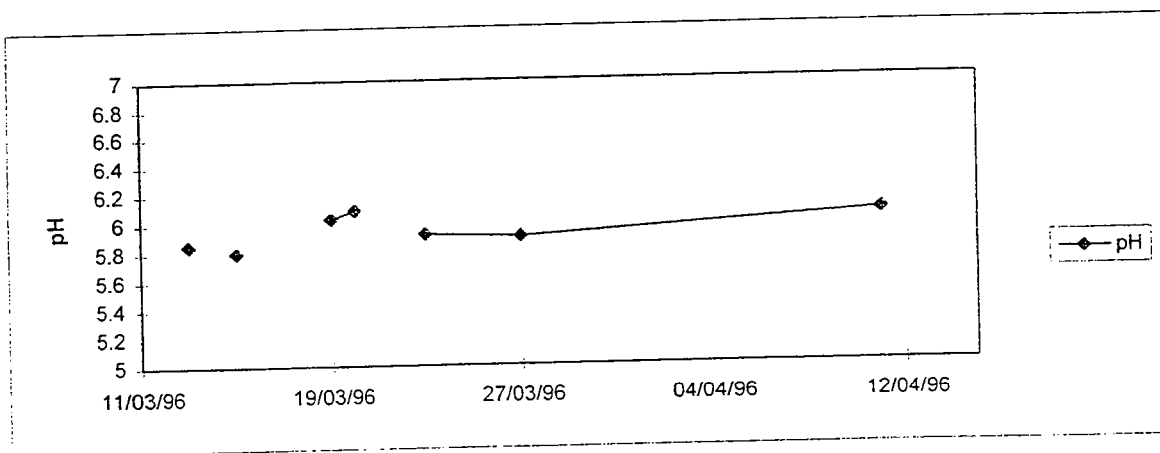


Figure V.38 : variation du pH, friche 40 cm.

caractéristique d'une eau de pluie. Le pH augmente alors à cette date de 5,8 à 6,6 (Figure V.35). Ce pH est du même ordre que celui enregistré après l'épandage du mois de novembre 1995. Le pH diminue jusqu'au 11/4/96. La concentration en carbone organique diminue dans le même temps régulièrement pour revenir à des valeurs initiales de 2 mg/l le 11/4/96. L'effet de l'épandage s'observe donc pendant environ un mois en ce qui concerne les paramètres pH et carbone organique. Le potentiel d'oxydoréduction diminue à 335 mV le 20/3/96 ; *cela confirme l'aspect réducteur du lisier mis en évidence lors du premier épandage.*

La dynamique des métaux est différente. En effet, la concentration en cuivre augmente quelques heures après l'épandage de 0,1 à 0,3 μM , alors que le zinc n'évolue pas. Par contre le zinc augmente fortement le 15/3/96 de 0,6 à 7,4 μM . Cette augmentation de la teneur en micropolluants métalliques n'est pas corrélée à une augmentation de la teneur en ligands organiques. Cependant, lors du pic important de carbone en solution, les concentrations en cuivre et en zinc augmentent fortement en solution. Les courbes présentent deux pics de pollution, le 14-15/03/96 que l'on peut associer à des micropolluants libres en solution, le deuxième pic, le 20 mars, semble être représentatif de la présence de complexes organométalliques.

Il faut noter que le transfert de micropolluants dans le sol se fait plus rapidement lorsque les métaux ne sont pas associés à des ligands organiques. L'augmentation du pH en solution est corrélée à l'augmentation du COD.

La friche 40 cm

La teneur en carbone organique dissous double de 6 à 12 mg/l entre le 15/3/96 et le 20/3/96 (figure V.36).

La concentration en zinc augmente de 0,8 à 3,5 μM entre le 15 et le 23/3/96 (figure V.37). Le cuivre augmente également en solution de 0,1 à 0,2 μM . Le potassium double en solution (de 13 à 27 μM), et provient certainement du lisier. Nous considérons le potassium comme un traceur ; même si cet élément s'adsorbe fortement sur la matrice du sol et ne peut être considéré comme un traceur conservatif, l'observation de concentrations plus élevées en potassium indique que l'eau a été en contact avec le lisier, car le lisier est très riche en potassium et l'eau du sol possède des concentrations faibles en cet élément. Le pH passe de 5,8 à 6,1 entre le 15/3/96 et le 20/3/96, (figure V.38).

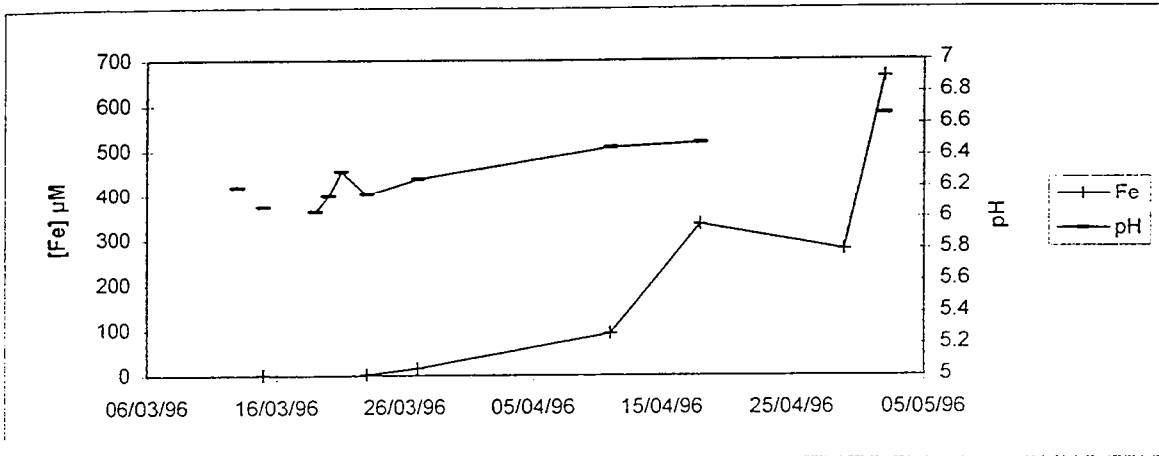


Figure V.39: variation du pH et du fer, Ag"tourbeux", 15 cm.

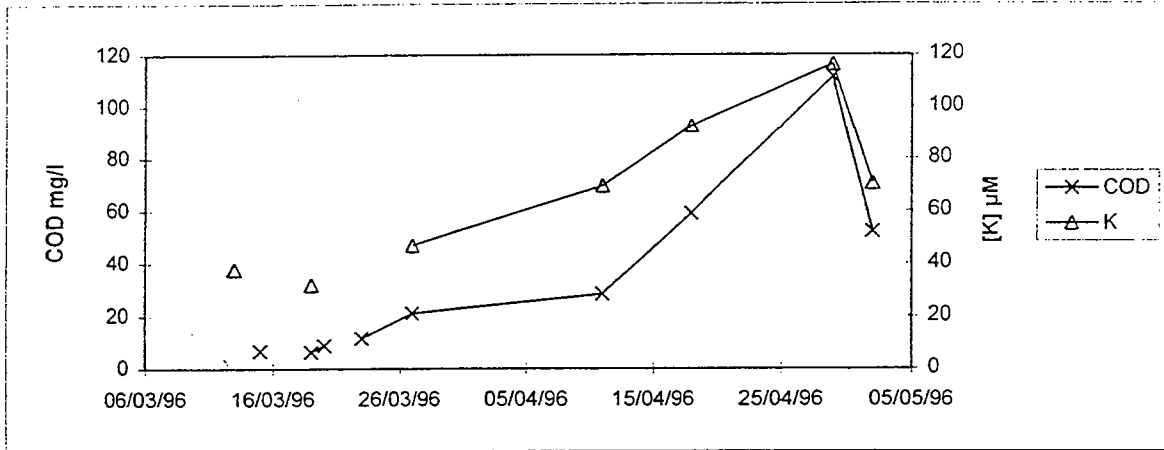


Figure V.40 : variation du COD et du potassium, Ag"tourbeux", 15 cm.

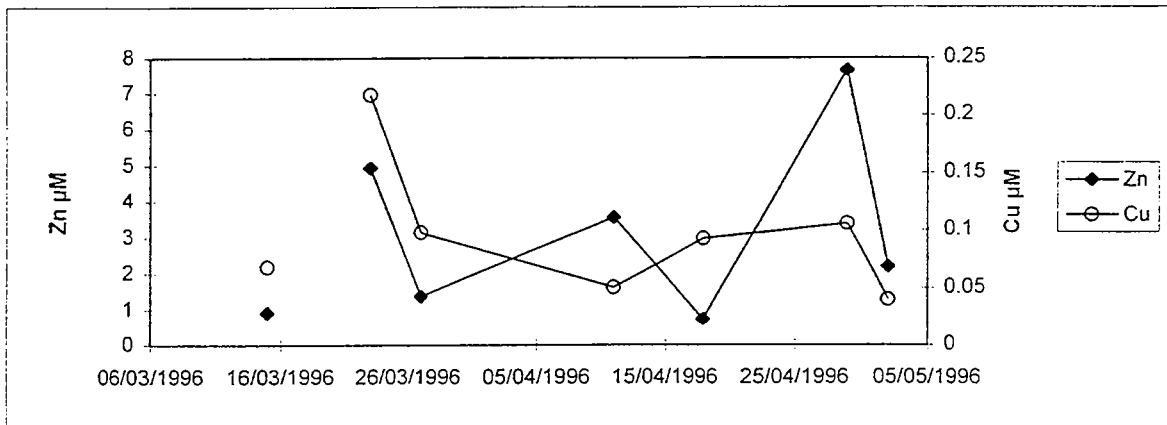


Figure V.41 : variation du zinc et du cuivre, Ag"tourbeux", 15 cm.

A ce niveau de la friche, et à la profondeur de 40 cm, on observe les effets de l'épandage du lisier réalisé sur la parcelle IV. Les micropolluants sont présents en solution, il y a transfert dans le sol. Ce transfert est relativement rapide ; moins de dix jours après l'épandage, les effets sont visibles.

Horizon Ag « tourbeux » 15 cm

Le collecteur a été installé très peu de temps avant l'épandage du 14/3/96. Or l'horizon « tourbeux » Ag est un milieu très réduit ; lorsque nous avons mis en place le collecteur, nous avons perturbé le système qui a été réoxygéné. Les courbes des différents éléments chimiques nous montrent des dynamiques semblables à celles observées lors de la phase de saturation du système.

La teneur en Fe(II) commence à augmenter le 23/3/96, soit 8 jours après la perturbation, puis passe de 3 à 16 μM entre le 23/3/96 et le 27/3/96 (figure V.39). Les teneurs augmentent très rapidement ensuite à plus de 100 μM , et ne cessent d'augmenter (660 μM le 2/5/96). Le pH augmente également de 6,2 à des valeurs supérieures à 6,6. La concentration en COD augmente fortement en solution de 20 à 110 mg/l, entre le 27/2/96 et le 29/4/96 (figure V.40). Cette brusque et importante variation peut être due à un transfert de ligands organiques provenant du lisier.

Le maximum de zinc en solution (7 μM le 29/4/96) est atteint pour des pH élevés et de fortes concentrations en carbone organique (figure V.41). Le cuivre augmente en solution le 23/3/96 puis diminue. Le potassium augmente régulièrement en solution jusqu'au mois d'avril. Le maximum de concentration correspond au maximum de COD (110 μM le 29/4/96).

Cet horizon est atteint par de l'eau issue du lisier. La teneur en COD et K augmente très fortement. Le lisier semble avoir un effet réducteur, car de grandes quantités de fer sont mobilisées.

V.3.3 Discussion

Plusieurs caractéristiques chimiques et physicochimiques évoluent dans la solution du sol suite à un épandage. Les plus importants sont le pH, la teneur en carbone organique dissous, les concentrations en micropolluants métalliques cuivre et zinc et la teneur en

potassium. Ce deuxième épandage nous a permis de confirmer les observations réalisées en novembre, à savoir un transfert de micropolluants métalliques dans le sol via la solution du sol et une modification de l'état physico-chimique de la solution, notamment une augmentation du pH et une diminution du potentiel d'oxydoréduction, qui peut induire d'autres réactions comme la mobilisation ou la fixation d'éléments dans le sol.

V.4 Synthèse générale du chapitre V

V.4.1 Sur les conséquences des épandages

Les épandages sont l'occasion d'effectuer une sorte de traçage sur le transect et de mettre en évidence des transferts ainsi que d'estimer des temps de séjour des composés dans la zone hydromorphe.

Le premier épandage est réalisé le 1/11/95 alors que la zone n'est pas saturée. Le transfert observé le 27/11/95 se fait rapidement ; les calculs de transfert réalisés à partir des paramètres de perméabilité mettent en évidence un temps de parcours de la zone humide très long, plus de six mois, alors que la réalité est autre ; les transferts s'effectuent à l'échelle de la quinzaine de jours ou du mois. Cette différence entre les temps calculés et les temps réels s'explique par l'existence de chemins préférentiels qui peuvent être dus à la présence de fissures ou à des conduits racinaires. Ces chemins préférentiels sont présents dans toutes les zones humides, et la vitesse des éléments donc leur temps de séjour sont souvent plus courts que ceux envisagés par les modèles de transferts. Ceci a une incidence sur des processus tels que la dénitrification, ou la mobilisation des métaux, où le temps de séjour doit être supérieur à un seuil critique pour que la zone possède une quelconque activité, c'est à dire que les réactions aient le temps de se produire.

Cependant le sol retient les composés ; *il s'opère une chromatographie le long du transect*. Les micropolluants métalliques n'apparaissent pas en solution alors que le carbone organique est présent. Les composés organiques contenus dans le lisier sont de tous poids moléculaires, depuis des composés aliphatiques ou de petits acides organiques jusqu'à des molécules de poids plus élevés comme les protéines ou les polysaccharides. Nous chercherons, dans le chapitre suivant, à savoir si la chromatographie qui s'opère s'exerce sur

des critères d'encombrement moléculaire ; s'il existe une rétention plus longue des composés organiques de plus hauts poids moléculaires.

On peut donc distinguer le long de ce transect de l'hyperdiffusion due aux chemins préférentiels et de l'hypodiffusion, qui consiste en un piégeage des molécules sur des sites récepteurs (GUYON, communication personnelle).

Les micropolluants métalliques augmentent en solution après le 27/11/95, alors que la teneur en carbone organique est déjà importante en solution. Ces micropolluants n'ont pas migré à la même vitesse. Les teneurs en zinc sont plus élevées que les teneurs en cuivre ; or le lisier, vecteur de micropolluants, est également plus riche en zinc qu'en cuivre. Le fond géochimique du transect est également plus riche en zinc qu'en cuivre, donc cette différence de concentration n'est pas un argument suffisant pour affirmer que les micropolluants sont issus du lisier. Il peut s'agir d'une mobilisation lors de la saturation du système.

Les arguments en faveur d'une pollution diffuse par le lisier résident dans l'augmentation de la teneur en carbone organique dissous des horizons plus profonds et des teneurs en potassium. Dans les horizons plus profonds (Sg ou CG) ou dans les horizons de surface où l'épaisseur de l'horizon organique est très faible, de 5 à 10 cm (à l'entrée de la friche), la teneur en carbone organique endogène est faible ; entre 2 et 4 mg/l, ainsi toute augmentation au dessus de 6 mg/l prouve un apport exogène de matière organique. Les teneurs en potassium sont faibles dans tous les horizons, une augmentation de ces teneurs témoigne dans notre cas d'étude de l'apport d'un amendement organique ou minéral.

V.4.2 Géochimie des eaux du sol en conditions anaérobies

La réduction varie selon les horizons. Celle-ci s'estime à partir des valeurs de potentiel d'oxydoréduction et des teneurs en Fe(II). Alors que l'horizon organique Lg de la friche est très réduit (teneurs en Fe(II) de l'ordre de 400 μ M), l'horizon Sg présente des teneurs de 50 μ M, l'entrée de la friche et l'horizon CG, à 80 cm, des teneurs de 10 μ M.

Il existe une forte relation entre la mobilisation du fer et des micropolluants métalliques en solution dans l'horizon Sg. Cette relation est moins nette dans l'horizon de surface, les micropolluants sont peut être complexés par des ligands organiques, plutôt

qu'adsorbés sur des oxydes de fer. Les micropolluants métalliques peuvent migrer dans le paysage et éventuellement jusqu'au ruisseau.

Lorsque la zone humide passe en conditions anaérobies, la réduction séquentielle classique des nitrates puis du fer est d'abord observée. Par contre, il y a coexistence de nitrates et de Fe(II) dans deux horizons à partir du mois de janvier. Dans le premier horizon, ce processus peut s'expliquer par une limitation de la dénitrification par manque de carbone assimilable, mais dans le deuxième, cela paraît plus ambigu. La présence de Fe(II) prouve que le milieu est réducteur. Il est donc étonnant que l'on ne retrouve pas le schéma classique de réduction. Cela nous amène à envisager la présence d'une forme minérale du fer située plus haut sur l'échelle de réduction qui inhiberait l'ordre de réduction séquentielle souvent invoquée ; le potentiel d'oxydo-réduction serait alors tamponné par l'équilibre entre la solution et ce minéral. L'abatement de 50% de la teneur en nitrates (de 100 à 50 mg/l) entre l'entrée de la friche et l'horizon Sg de la friche peut s'expliquer par une dilution. Mais on peut également considérer que des processus de dénitrification s'opèrent dans des endroits de la friche, alors qu'ils ne s'opèrent pas à d'autres endroits du fait de l'existence de la "fougérite". Le sol est hétérogène, et il peut y avoir une variabilité spatiale dans la réalisation de la dénitrification.

L'horizon CG présente des teneurs en nitrates nulles et des teneurs en Fe(II) peu élevées. Il est possible que l'eau soit en transit suffisamment lent pour que la dénitrification s'opère, ou que cet horizon ne reçoivent pas de nitrates, ce qui semble peu probable vu la dynamique du carbone organique dissous, ou enfin qu'il y ait une réduction abiotique des nitrates par des composés du type rouilles vertes autres que la "fougérite" (HANSEN et al., 1996).

Ce chapitre très descriptif, met ainsi en évidence des dynamiques différentes selon les horizons. Afin de mieux cerner les processus qui ont lieu dans ces horizons, nous abordons l'étude d'un point de vue « réactivité et spéciation en solution » dans le chapitre suivant.

Chapitre VI : spéciation en solution



Chapitre VI : Spéciation en solution

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons les problèmes de réactivité et de spéciation en phase aqueuse. Les processus mis en évidence dans le chapitre V sont repris et argumentés par des résultats obtenus par :

- i) ultrafiltration tangentielle menée en conditions préservées (sous atmosphère d'azote)
- ii) chromatographie liquide développée pour caractériser la présence de composés phénoliques en solution;
- iii) l'utilisation d'un modèle de spéciation en phase aqueuse EQUIL(T).

L'ultrafiltration tangentielle permet de séparer les composés présents en solution selon des critères de poids moléculaires. Ainsi, en plus d'une dynamique temporelle des éléments en concentrations totales, nous voulons aborder une dynamique temporelle de la compartimentation des éléments selon leurs poids moléculaires. L'objectif de cette première étude est de cerner la taille des composés organiques présents en solution et de caractériser la distribution des micropolluants métalliques dans ces différentes classes.

Les composés phénoliques sont susceptibles de réduire les oxydes de fer et ceci de façon abiotique. Nous recherchons donc à caractériser cette famille de composés dans les eaux du sol.

Enfin, nous introduirons les concentrations totales mesurées sur les diverses solutions dans un modèle de spéciation en phase aqueuse, EQUIL(T), afin de déterminer les activités des éléments en solution. Dans une première étape, aucun ligand organique ne sera introduit. Nous discuterons du contrôle de l'activité du fer en solution par une forme minérale. Lors de la dissolution des minéraux, plusieurs minéraux peuvent être dissous en même temps. Par contre, lors de la phase de précipitation, un seul minéral précipite : les activités des éléments qui composent ce minéral sont alors en équilibre avec ce minéral. Il est donc nécessaire de distinguer dans le temps les périodes de dissolution des périodes où l'équilibre peut intervenir. Dans un deuxième temps, les ligands mis en évidence par HPLC seront pris en compte dans le modèle de spéciation, pour les quelques échantillons où ces ligands ont pu être mis en mesurés.

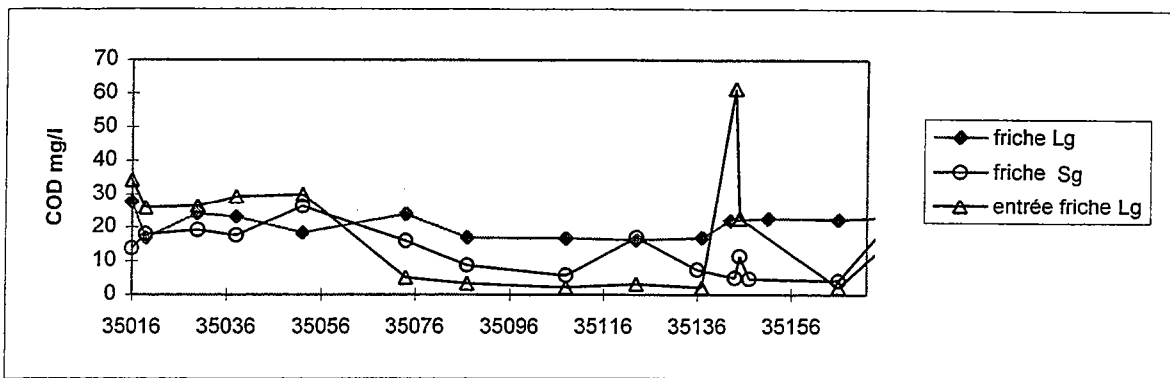


Figure VI.1 : variations des teneurs en COD dans les trois horizons

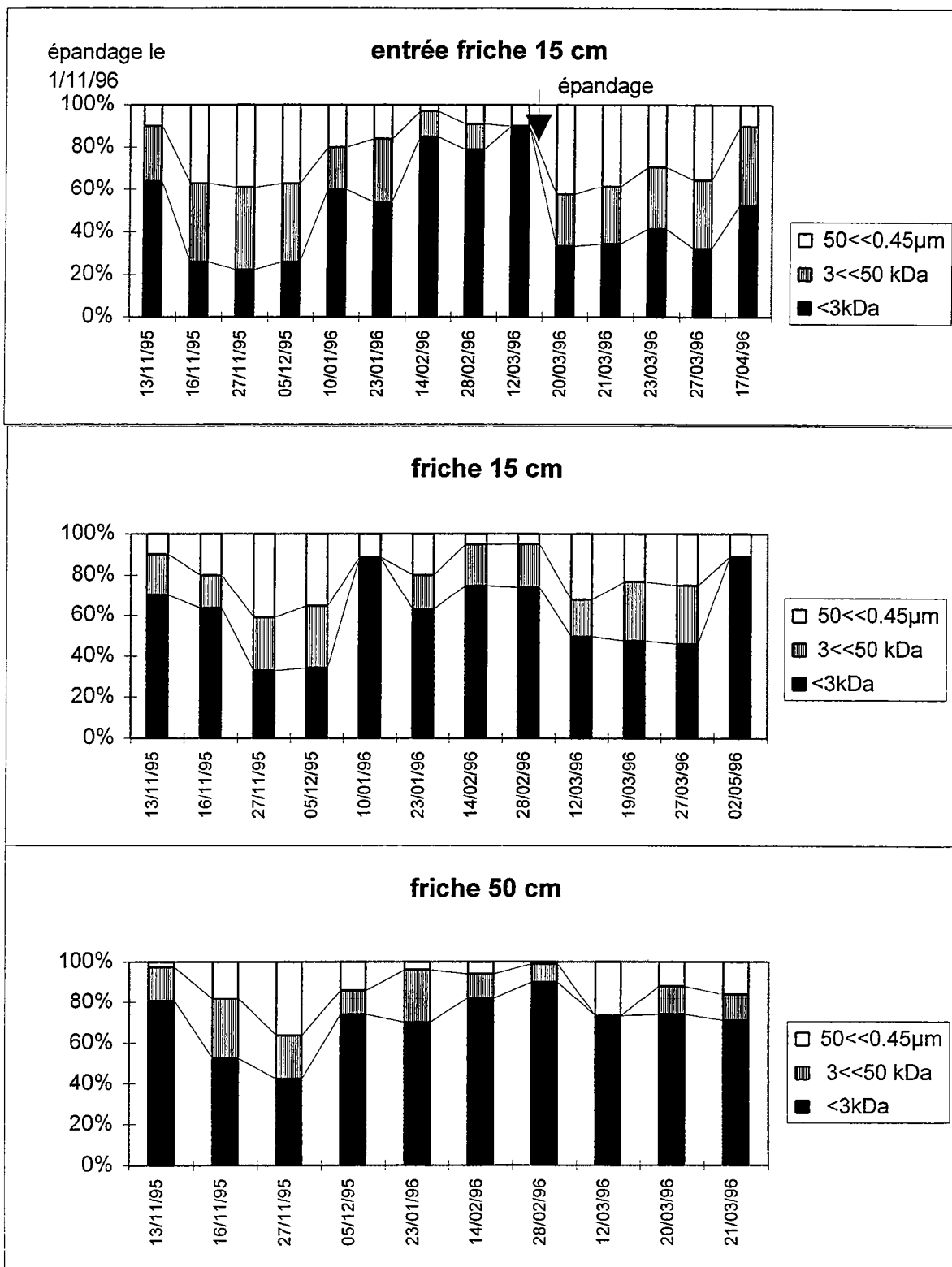


Figure VI.2 : distribution du carbone organique dans les trois collecteurs

VI 1 Compartimentation des composants de la solution selon les poids moléculaires par ultrafiltration tangentielle

Chaque solution du sol a été soumise au protocole d'ultrafiltration sous atmosphère d'azote. La distribution moléculaire du carbone organique dissous, des métaux fer, aluminium, cuivre et zinc est présentée et discutée. Les données sont en annexe 6.

VI.1.1 La distribution du carbone organique dissous

La figure (VI.1) rappelle la dynamique du COD pendant la période d'étude. La figure (VI.2 a, b, c) présente la distribution calculée pour les échantillons de la zone de friche hydromorphe à 15(b) et 50 cm (c) ainsi que pour les échantillons prélevés à l'entrée de la zone (a). Deux épandages ont été réalisés pendant l'année de prélèvement : le 1/11/95 et le 15/3/96.

Résultats

L'entrée de la friche

Les premières eaux collectées à l'entrée de la friche sont très riches en carbone organique dissous (figure VI.1). Le 13/11/95, 10 % du carbone est présent sous forme de molécules de PM supérieur à 50kDa. Trois jours plus tard, la distribution moléculaire est homogène, le carbone est présent sous forme de molécules de haut poids moléculaires comme de très faibles poids moléculaires. Cette distribution se maintient jusqu'au 5/12/95. Le 19/12/95, les membranes d'ultrafiltration étaient polluées, nous ne disposons pas de résultats corrects.

Par contre en janvier, la teneur en carbone organique dissous diminue de 30 mg/l à 5mg/l, et cette diminution de concentration s'accompagne d'une modification de la distribution ; la fraction moléculaire de PM<3kDa représente près de 60 % contre 25% auparavant. Cette évolution se confirme en février et début mars ; 80% du carbone est sous la forme de petites molécules.

Après l'épandage du 15/3/96, on observe un pic de carbone (figure VI.1) et la distribution moléculaire change radicalement. On retrouve une répartition homogène du



carbone dans les trois fractions. Cela se vérifie au moins jusque fin mars. Le 17/04/96, il y a moins de molécules organiques de haut poids moléculaire.

La friche à 15 cm

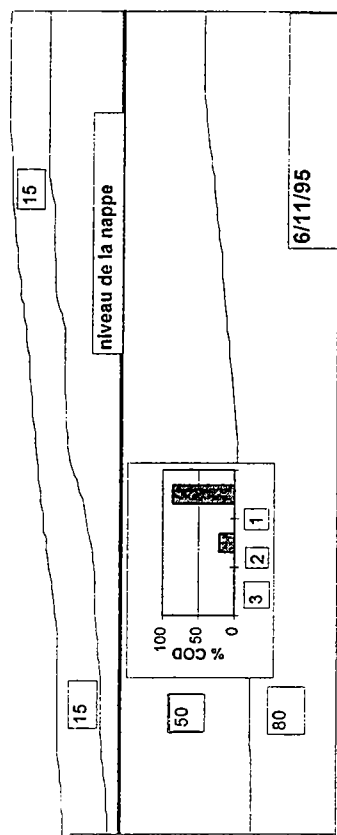
Cet horizon, de même qu'à l'entrée de la friche, n'est saturé que le 13/11/95. Les teneurs en COD sont pratiquement constantes à 20 mg/l pendant toute la période d'étude. La première eau collectée le 13/11/95 est riche en molécules organiques de faibles poids moléculaires : 70% du carbone est dans la plus petite fraction et 10% dans la plus grande fraction. Trois jours après, le 16/11/95, la distribution est pratiquement semblable. Par contre, le 27/11/95, la distribution est homogène dans les trois fractions. Ce phénomène se répète le 5/12/95.

Le 10/01/96, il n'y a pratiquement plus que des petites molécules organiques (90%). Les 10% restants sont exclusivement dans la plus haute fraction. De fin janvier à fin février, 60% à 70% du carbone est dans la plus petite fraction. En février, il n'y a que très peu de grosses molécules organiques. Par contre, en mars, le carbone organique est mieux distribué entre les trois fractions. Le 2/5/96, dernière date de prélèvement, 90% du carbone est dans la plus petite fraction.

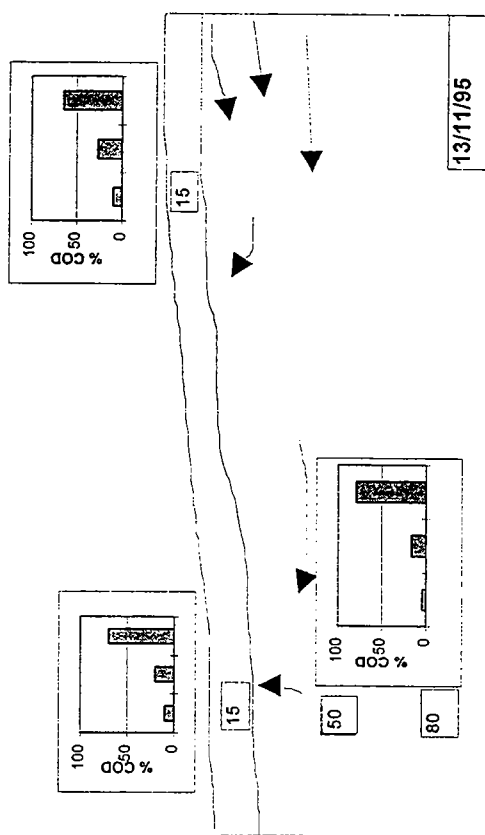
La friche à 50 cm

Le 13/11/95, 80% du carbone est dans la fraction de plus petit poids moléculaire, il n'y a pratiquement pas de carbone organique dans la plus haute fraction. Par contre, le 16/11/95, trois jours plus tard, la distribution est plus homogène ; 50% de petites molécules organiques, 30% de poids intermédiaire et 20% de haut poids moléculaire. Le 27/11/95, la proportion de grosses molécules organiques augmente et passe à 35%. Le 5/12/95, on retrouve la distribution du 13/11/95, c'est à dire une majorité de petites molécules organiques : plus de 70%. Cette distribution reste similaire jusque fin février. La seule modification pendant cette période est la diminution constante des molécules de plus haut poids, puisque le 28/2/96, il n'y a plus de carbone organique dans cette fraction. Le 12/3/96, par contre, on retrouve des grosses molécules, près de 25%. La majeure partie du carbone organique reste cependant dans la plus petite fraction.

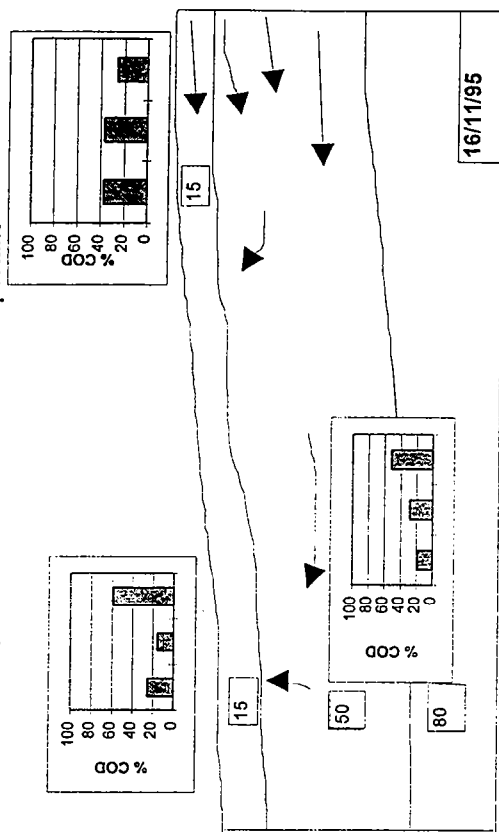
Pas de précipitation depuis l'épandage du 1/11/95



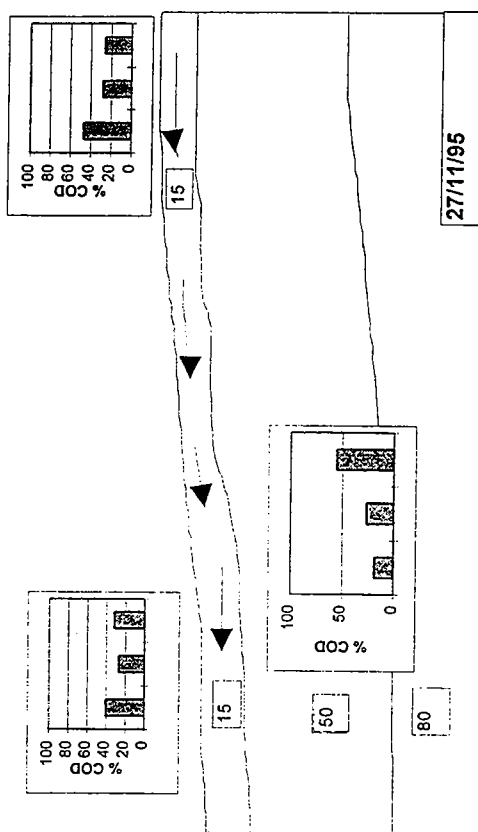
Remontée de la nappe : saturation du système



pluie de 10 mm : pas de renouvellement d'eau important



Fortes pluies sur zone saturée : écoulements de subsurface



Légende : fraction d'ultrafiltration indiquées toujours dans le même sens

1 : molécules de PM inférieur à 3 kDa

2 : molécules de PM compris entre 3kDa et 50kDa

3 : molécules de PM compris entre 50 kDa et 0,45μm

Figure VI.3 : schéma de transfert de l'eau et des solutés suite au premier épandage

Discussion

La dynamique temporelle de la distribution du COD selon les poids moléculaires permet de distinguer deux phases distinctes ; une première phase suite aux épandages de lisier pendant laquelle les composés organiques se partagent entre les trois classes de poids moléculaires, et une deuxième phase où les composés sont essentiellement présents dans la plus petite fraction.

L'étude de la dynamique temporelle des éléments en teneurs totales a conduit à un schéma des processus de transferts présenté dans le chapitre V, le lisier servant de traceur.

Ce schéma met en évidence :

- la mise en charge du système suite aux fortes pluies du 11/11/95. L'eau circule en profondeur et est deux fois plus chargée en COD que le 6/11/95, il y a donc une influence de l'épandage. La nappe remonte en surface et il y a alors mobilisation du potassium fixé sur le sol.

- une amorce de transferts suite aux pluies plus faibles enregistrées entre le 13/11/95 et le 16/11/95, l'eau provenant du versant et chargée en composés issus du lisier arrivant dans la zone hydromorphe en surface.

- des transferts plus rapides, de subsurface suite aux fortes pluies des 25 et 26/11/95, entraînant les composés du lisier au moins jusque dans la friche en surface.

La figure (VI.3) reprend ce schéma complété par la distribution du COD dans chacun des collecteurs. Le processus de transfert imaginé dans le chapitre V est alors confirmé. En effet, nous pouvons reprendre chacune des dates, et conforter les hypothèses d'après la distribution des poids moléculaires. L'hypothèse de base est que les composés organiques issus du lisier sont de tous poids moléculaires.

- Lors de la mise en charge du système, le 13/11/95, l'eau qui circule contient des composés de faibles poids moléculaires. A cette date, on trouve une majorité de molécules organiques de faibles poids moléculaires. On peut alors envisager une chromatographie le long du versant ; les petites molécules migrent plus vite que les composés de hauts poids moléculaires, plus encombrants qui restent fixés sur des sites.

Les graphes des différents collecteurs montrent une tendance à l'homogénéisation dans le temps de la répartition des composés dans les trois classes. Cette tendance est très rapide à l'entrée de la friche, puisque le 16/11/95, la répartition est homogène. Le lisier contient des

molécules organiques de tous poids moléculaires, de petits acides organiques comme des polysaccharides ou des protéines de forts poids moléculaires. L'homogénéité de la distribution prouve donc que la matière organique provient du lisier épandu en amont. Néanmoins, il faut rappeler que le seuil de poids moléculaire est une notion imprécise et que la forme ainsi que le degré d'ionisation des molécules est un facteur important dans la rétention des molécules. Ceci est mis en évidence dans de nombreuses publications sur les protéines. Ogura (1974) montre que le cytochrome c de masse 12600 Da est retenu à 95% sur une membrane de seuil de coupure de 100000 Da et que la cobalanime (PM=1357 Da) est retenue à 76% sur une membrane de seuil 0,5 kDa. Macko et al. (1979) montrent également que le degré d'ionisation des acides organiques de faibles poids moléculaires importe dans le degré de rétention. La répartition homogène dans toutes les classes semble s'amorcer plus en aval dans la friche le 16/11/95.

La tendance se confirme le 27/11/95 ; à cette date, la distribution est homogène dans tous les collecteurs. Le temps de transfert est de quinze jours après la première pluie. La répartition reste homogène le 5/12/95, dans les collecteurs situés à 15 cm mais évolue à 50 cm, puisqu'à nouveau 70% des molécules organiques sont dans la plus petite fraction. Les processus ne sont pas les mêmes dans tous les horizons.

A partir du mois de janvier, les distributions changent radicalement, on entre dans la deuxième phase. Pendant les mois de janvier et février, les molécules organiques solubles sont essentiellement des composés de faibles poids moléculaires. Cette tendance est observée simultanément dans les trois collecteurs. A l'entrée de la friche, les teneurs en COD sont passées d'une moyenne de 30 mg/l en novembre et décembre à une moyenne de 5 mg/l en janvier-février.

Deux hypothèses peuvent être formulées ; soit l'eau présente à l'entrée de la zone de friche hydromorphe est issue directement du versant par un écoulement de subsurface, soit l'eau collectée est de l'eau stagnante.

Le chapitre précédent a mis en évidence une augmentation très importante des nitrates en solution (jusqu'à plus de 100 mg/l) à partir du mois de janvier. Or cette augmentation ne peut s'expliquer si on considère que l'eau prélevée est une eau ayant résidé depuis un certain temps dans la zone humide, sans apport nouveau. Une dénitrification pourrait être observée dans ce cas mais pas une augmentation des nitrates. La nitrification est quasi-exclue dans ces

conditions de température et de manque d'oxygène. Il semble donc plus probable que l'eau collectée à partir de janvier à l'entrée de la friche provienne du versant, mais seules les molécules organiques de faibles poids moléculaires transitent dans le sol.

A 50 cm dans la friche, la teneur en COD diminue aussi de façon régulière en janvier et février, et tend vers des valeurs relevées à l'entrée de la friche. Il doit donc s'agir du même type d'eau. L'augmentation similaire des teneurs en nitrates dans ces deux collecteurs confirme cette hypothèse.

Par contre, en surface dans la friche, la teneur en carbone organique dissous reste constante. Mais cet horizon organique se différencie de celui de l'entrée de la friche par son épaisseur ; alors que celle-ci oscille entre 5 et 10 cm à l'entrée de la friche, elle est de plus de 20 cm dans la friche.

Le pourcentage maximum de petites molécules organiques est atteint au mois de février dans les trois collecteurs. TAKAI et al (1959) observent deux étapes dans la production d'acides organiques lors de la saturation d'un sol : une étape initiale avec une légère production d'acides puis une deuxième étape pendant laquelle le Eh diminue, l'action des micro-organismes anaérobies est accentuée, et les acides organiques s'accumulent. Ces auteurs observent également que la production d'acides organiques est d'autant plus importante que la température du sol est plus basse.

Suite au deuxième épandage, la distribution à l'entrée de la friche évolue et devient homogène après le 20/3/96. Cette observation conforte l'interprétation de la dynamique du premier épandage. Dans l'autre collecteur de surface, la distribution montre une proportion non négligeable de molécules de hauts poids moléculaires qui peut être due à des processus biogéochimiques que nous ne tenterons pas d'interpréter ici. A 50 cm, la distribution reste semblable à celle de l'hiver. La quantité de lisier épandu est beaucoup moins importante au mois de mars qu'au mois de novembre, les répercussions sont bien moindres.

Conclusion

L'analyse de l'évolution temporelle de la distribution du carbone organique soluble permet de confirmer le schéma de transfert de l'eau pendant les premières semaines de saturation de la zone. La zone en friche subit bien les conséquences de l'épandage réalisé sur le versant. Il semble qu'une chromatographie s'opère le long du versant, les petites molécules

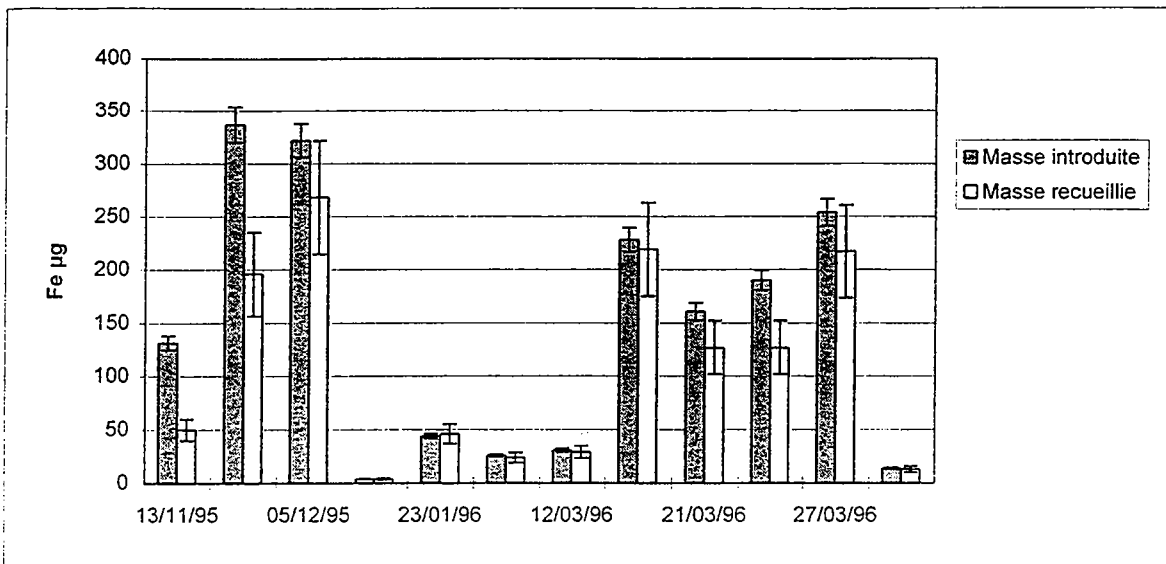


Figure VI.4 : masse de fer introduite et recueillie lors du protocole d'UF, entrée friche.

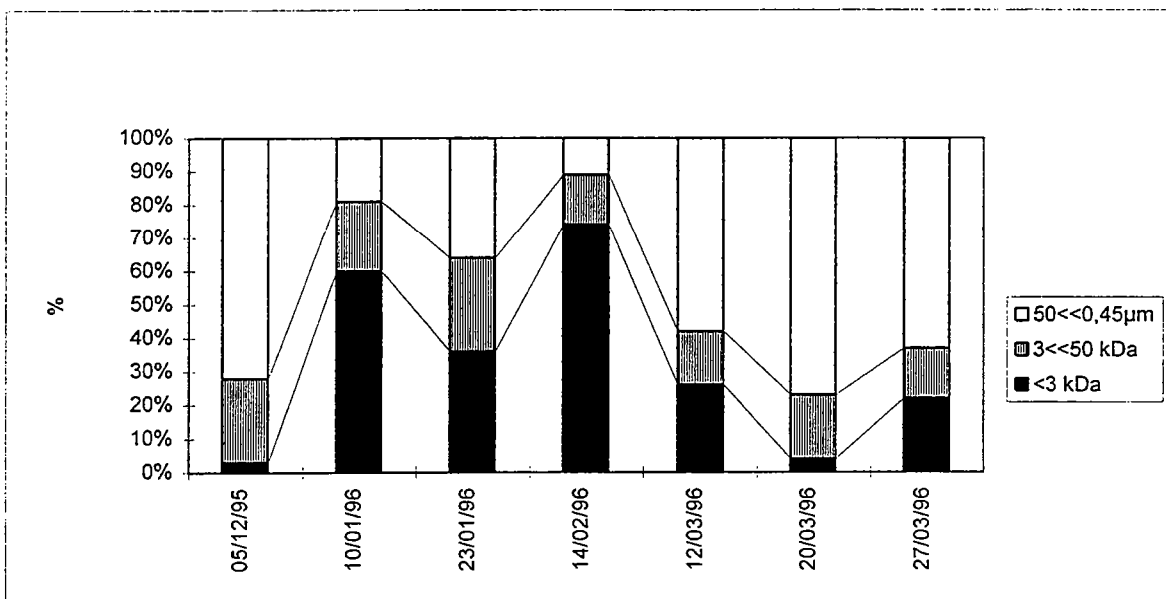


Figure VI.5 : distribution du fer total à l'entrée de la friche , horizon Lg

organiques n'étant pas retenues alors que les molécules de plus hauts poids moléculaires semblent retenues et arrivent plus tard dans la zone de friche hydromorphe.

En janvier et février, il n'y a pratiquement que des petites molécules organiques en solution. Selon les collecteurs, deux explications sont envisageables. Pour l'entrée de la friche et la friche à 50 cm, il semble que l'eau provient du versant (remarque justifiée par les teneurs en nitrates), et que seules les petites molécules organiques transitent dans le sol.

Par contre, dans l'horizon de surface de la friche, riche en matière organique, il semble que l'activité de la microflore conduit à la dégradation des composés organiques, et à la production endogène de petites molécules.

VI.1.2 La distribution du fer

Les figures qui suivent présentent la distribution du fer dans les différentes fractions de poids moléculaires. L'horizon organominéral de la friche à 15 cm est le plus réduit, les concentrations en Fe(II) sont les plus élevées des trois collecteurs. Nous présentons pour ce collecteur la distribution du Fe(II) et du fer total car le Fe(II) est très bien conservé pendant le transport du terrain jusqu'au laboratoire. Par contre, dans les autres collecteurs à 50 cm et à l'entrée de la friche, le Fe(II) est en quantité beaucoup plus faible, et la préservation n'est pas parfaite : les concentrations en Fe(II) en fin de chaîne de filtration sont généralement devenues inférieures aux seuils de détection. Sur les échantillons de l'entrée de la friche et de l'horizon Sg, nous ne disposons donc que du fer total.

L'entrée de la friche

Résultats

Les teneurs en Fe(II) sur les eaux brutes sont faibles. En fin de chaîne de transport au laboratoire et de filtration, les concentrations sont devenues inférieures aux limites de détection. Il y a donc eu perte et changement d'état du fer en solution, on ne trouve plus que du fer ferrique. Les bilans sont présentés en annexe 7. Hormis à quatre dates, les pertes sont faibles, et les bilans sont exploitables. (Figure VI.4).

La figure (VI.5) présente la distribution du fer à plusieurs dates. Le 5/12/95, pratiquement tout le fer est dans la fraction de plus haut poids moléculaire. Le 23/01/96, la

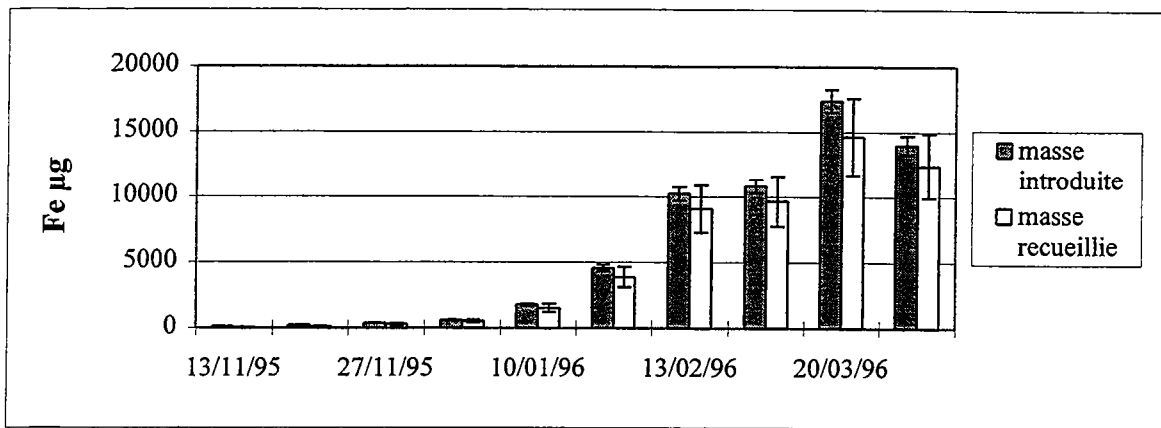


Figure VI.6 : masse de fer introduite et recueillie lors du protocole d'UF, friche 15 cm.

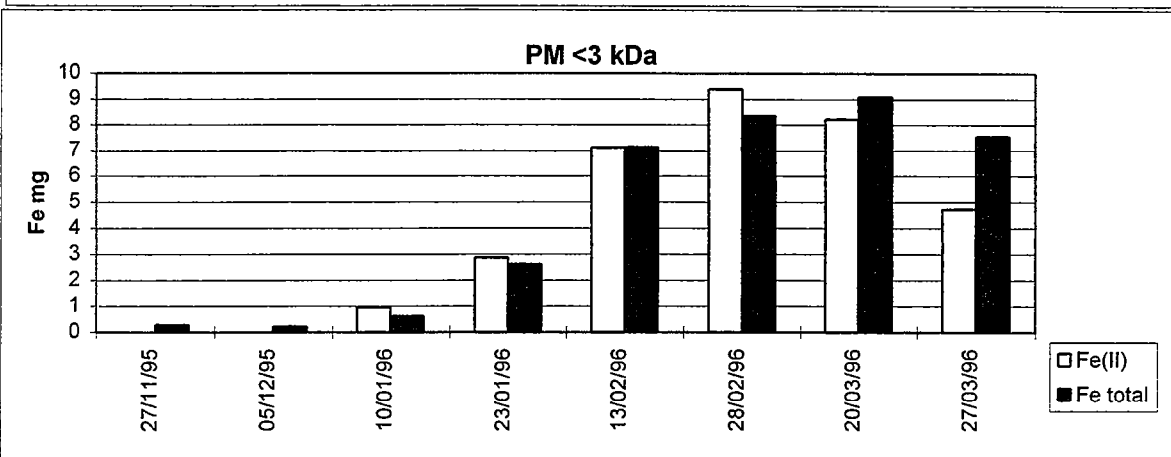
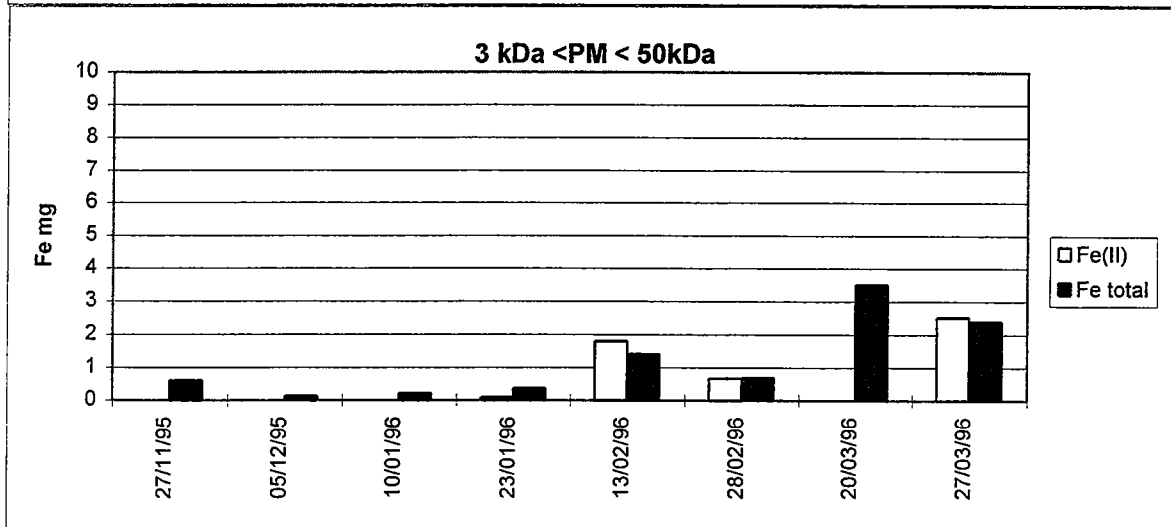
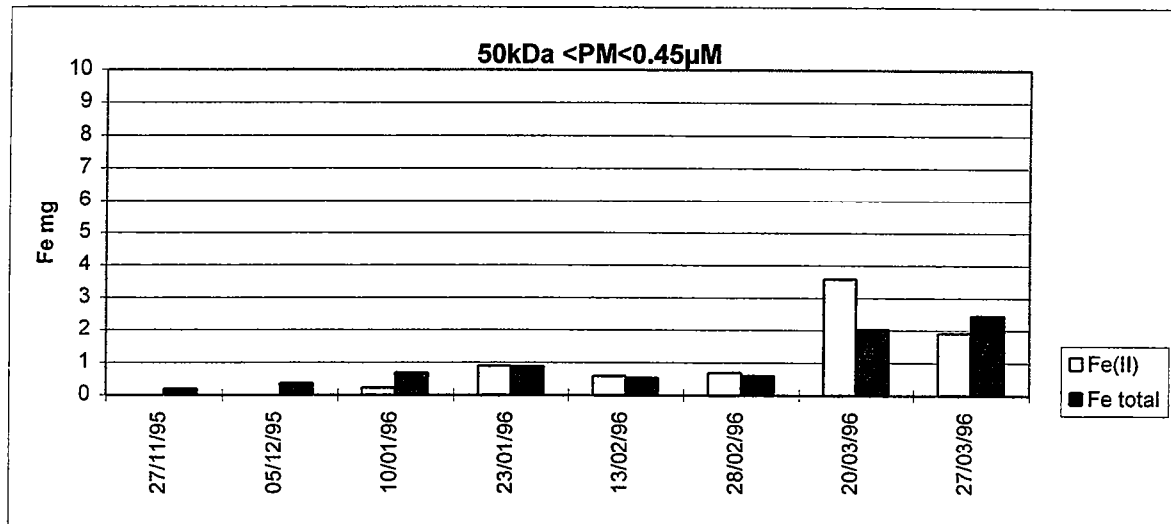


Figure VI. 8 : distribution du fer Fe(II) et fer total friche 15 cm

distribution est homogène. Le 14/02/96, 74% du fer est dans la plus petite fraction. La distribution change ensuite, au mois de mars, on trouve principalement des colloïdes de fer de haut poids moléculaire. Enfin, en avril, la distribution redevient homogène.

Discussion

On peut discerner deux teneurs globales en fer ; une première, très élevée, pour le 5/12/95 et les 20 et 27/03/96 et une autre nettement plus faible pendant le reste de l'année. Les valeurs les plus hautes coïncident avec les dates qui suivent des épandages. Le lisier est riche en fer, apparemment lorsque ce fer migre dans le sol c'est soit sous forme de composés de hauts poids moléculaires, soit des complexes organoferriques, soit des colloïdes minéraux.

Friche 15 cm

Résultats

La figure (VI.6) présente le % de perte calculé après bilan (annexe 7). Aux deux premières dates, le Fe(II) n'a pas été préservé correctement et il y a de fortes rétentions du fer par la membrane. Pour les autres dates, les pertes sont moindres. On considère que le Fe(II) est correctement préservé lorsque les pertes sont minimales ; inférieures à 20 %.

La corrélation entre le Fe(II) et le Fe total mesurée sur la solution initiale (figure VI.7) est suffisante pour que l'on puisse considérer que, hormis pour les deux premières dates, tout le fer est sous forme Fe(II) dans les échantillons.

La figure (VI.8) présente la répartition du fer dans les eaux du sol de la friche à 15 cm selon les différentes fractions de poids moléculaires. Sur chaque fraction, nous avons dosé le fer total et le fer sous forme Fe(II). Les trois graphes possèdent la même ordonnée, la quantité de fer en mg. A partir de janvier, les teneurs en fer augmentent régulièrement. La majeure partie du Fe(II) est comprise dans la plus petite fraction de poids moléculaire. Seules les deux dernières dates montrent une différence entre les deux formes du fer, le 20/3/96 dans la fraction de poids intermédiaire, on observe du fer sous forme ferrique, et le 27/3/96, dans la plus petite fraction, tout le fer n'est pas sous forme ferreuse, environ 1/3 est sous forme ferrique.

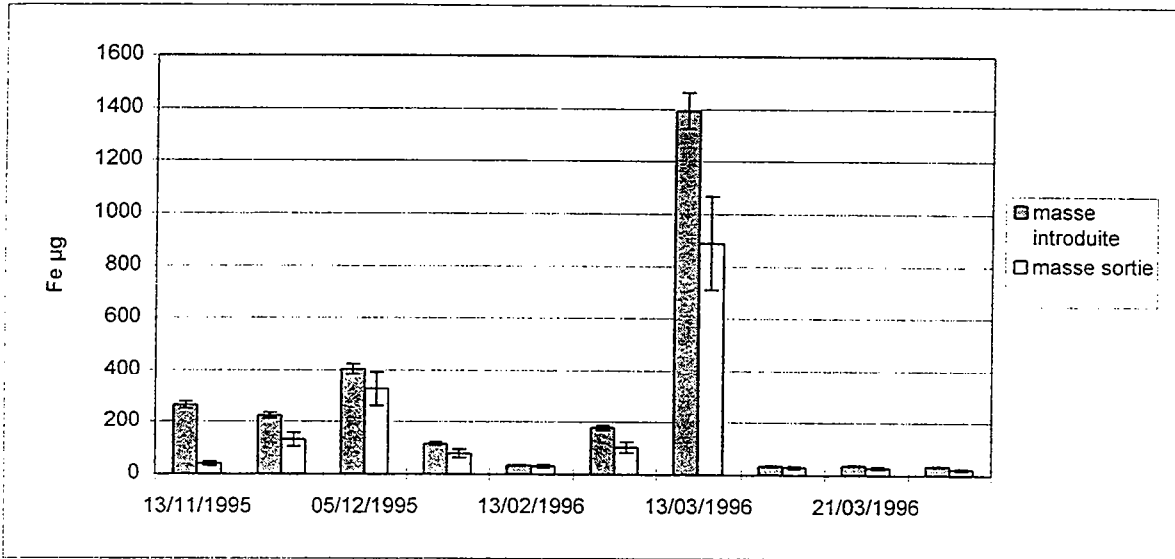


Figure VI.9 : masse de fer introduite et recueillie lors du protocole d'ultrafiltration, Sg.

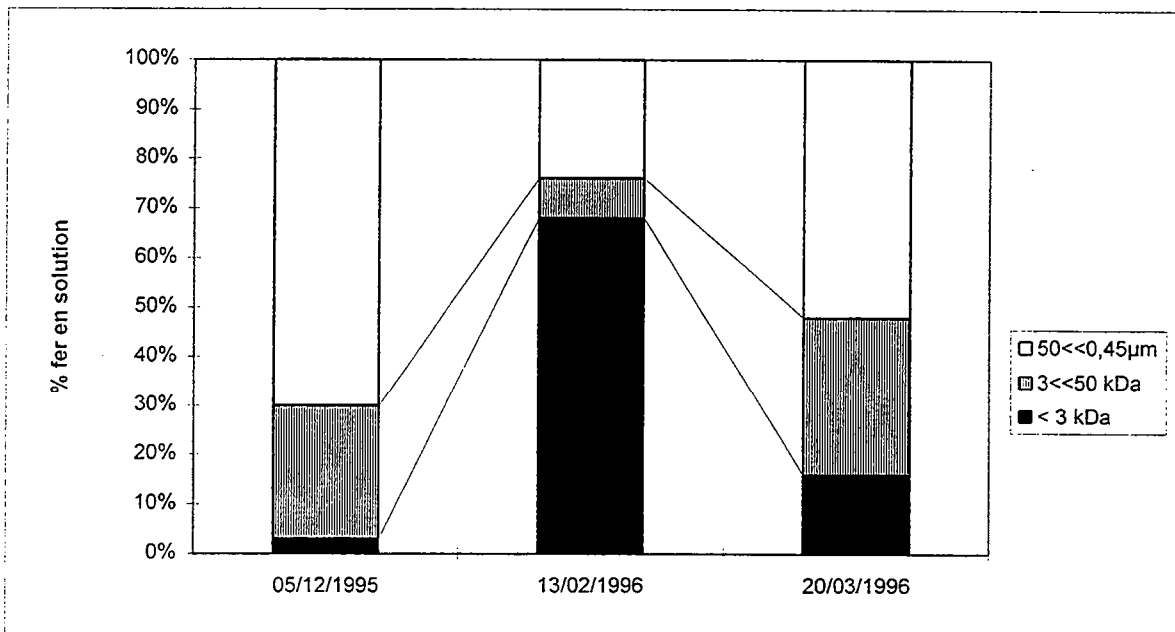


Figure VI.10 : distribution du fer total dans les eaux de Sg (50 cm).

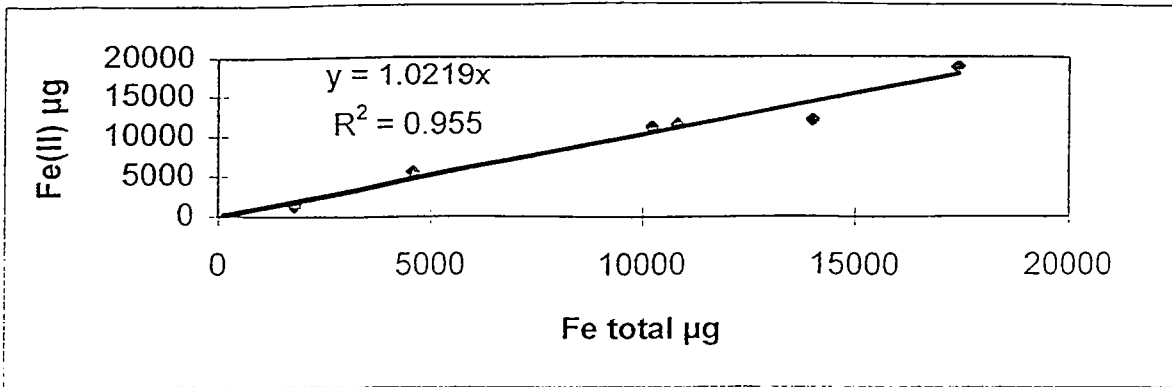


Figure VI. 7 : corrélation entre Fe(II) et Fe total introduits dans le module d'UF

Discussion

Dans cet horizon, à partir du 27/11/95, tout le fer est sous forme Fe(II), et les teneurs ne cessent d'augmenter au cours de l'hiver. Le fer est essentiellement présent dans la fraction de plus faible poids moléculaire ; il peut être libre en solution ou associé à des ligands organiques. Il faut d'ailleurs mettre en relation l'augmentation de la proportion de petites molécules organiques et l'augmentation de la teneur en Fe(II). Ce point sera détaillé plus loin.

Friche 50 cm

Résultats

Les résultats des bilans sont reportés en annexe 7 et sont traduits sur la figure (VI.9). Très peu de bilans sont corrects et interprétables. En effet, alors que les conditions d'expérience étaient les mêmes pour l'eau à 15 cm et à 50 cm, les pertes dues à l'adsorption du fer sur la membrane d'ultrafiltration sont toutes très importantes à 50 cm. La figure (VI.10) présente les graphes de distribution en fer ; les seuls échantillons exploitables sont ceux pour lesquels la perte en masse est inférieure à 20%.

Les concentrations en FeII dans chacune des fractions sont inférieures à la limite de détection. Nous ne disposons donc que du fer total. La distribution change selon les dates. Le 14/2/96, est la seule date où le fer est majoritairement dans la fraction de plus petit poids moléculaire. Pour les autres dates, il semble y avoir eu formation de colloïdes car le fer est à 50 ou 70% dans la fraction de plus haut poids moléculaire.

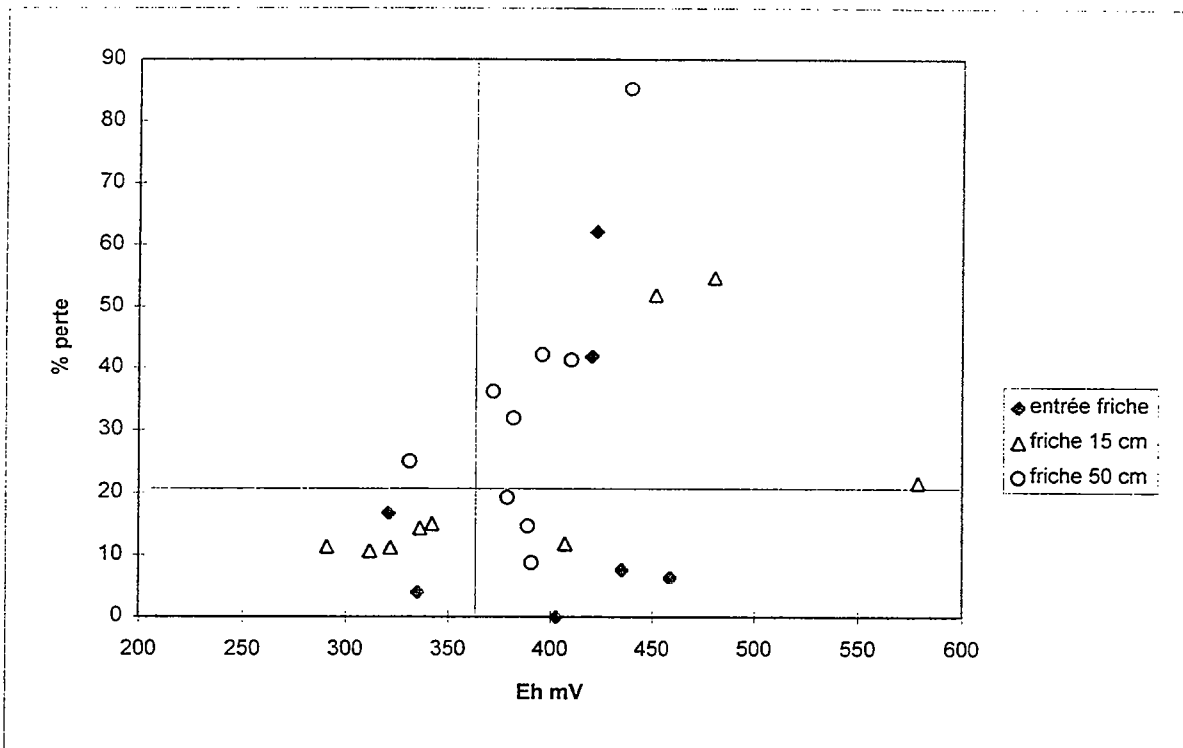


Figure VI.11 : pourcentage de perte en fonction du potentiel d'oxydoréduction

Discussion

Sur le terrain, tout le fer est sous forme Fe(II), donc dans la fraction de plus petit poids moléculaire. Lors de l'ultrafiltration, le Fe(II) se redistribue dans des fractions de poids moléculaire plus élevé. Nous pouvons en conclure que le fer présent dans la friche à 50 cm est très labile, et forme facilement des colloïdes.

Conclusion

Le comportement du fer dans les solutions du sol est très différent d'un horizon à l'autre. Les mesures effectuées sur le terrain montrent que tout le fer est sous forme Fe(II) à 15 et 50 cm dans la friche. Alors que les échantillons sont soumis au même protocole, la conservation du fer sous forme Fe(II) en solution est beaucoup plus difficile sur les échantillons à 50 cm qu'à 15 cm.

Il semble qu'à 50 cm le fer soit en équilibre instable, et qu'une faible perturbation suffit au passage du fer ferreux au fer ferrique. Au contraire, à 15 cm, le Fe(II) est relativement stable en solution. Cette différence n'est pas due au fait qu'un échantillon est traité plus tard qu'un autre, car nous retournions chaque jour sur le terrain pour traiter les échantillons un par un.

La figure (VI.11) présente le pourcentage de perte en fonction du potentiel d'oxydoréduction pour les trois collecteurs à 15 cm, à 50 cm et à l'entrée de la friche à 15 cm. On distingue deux grands ensembles de mesures, d'une part un groupe qui comprend les valeurs relevées dans la friche à 50 cm et à l'entrée de la friche et d'autre part un deuxième ensemble composé principalement des valeurs mesurées à 15 cm dans la friche. Lorsque le potentiel d'oxydoréduction devient inférieur à 360 mV, la conservation des échantillons est bien meilleure.

Bien que les échantillons aient été soumis au même protocole, pour des valeurs de Eh très semblables, entre 350 et 400 mV, les pertes sont très variées. Il s'agit vraisemblablement d'une différence dans la spéciation du fer. Ceci sera l'objet de l'étude suivante.

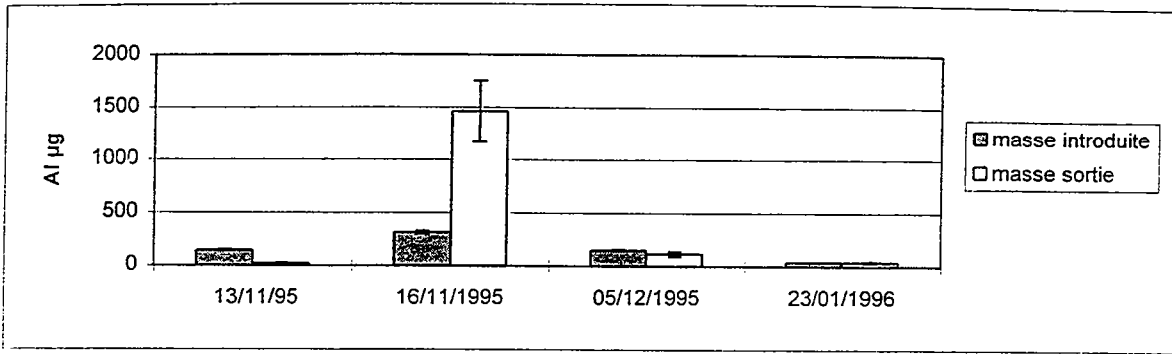


Figure VI.12 : masse introduite et recueillie lors du protocole d'UF, entrée friche

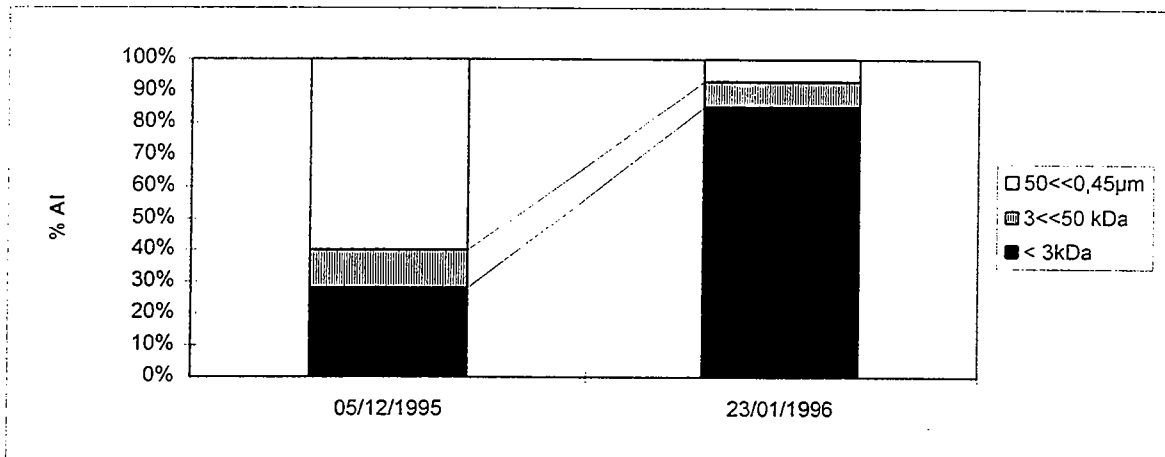


Figure VI.13 : distribution de l'aluminium dans les eaux de l'entrée de la friche

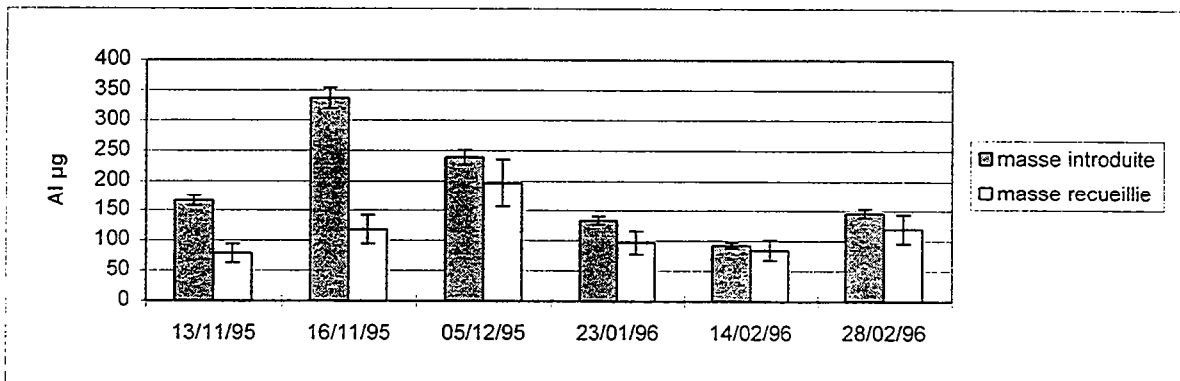


Figure VI.14 : masses introduites et recueillies lors du protocole d'UF (friche 15 cm)

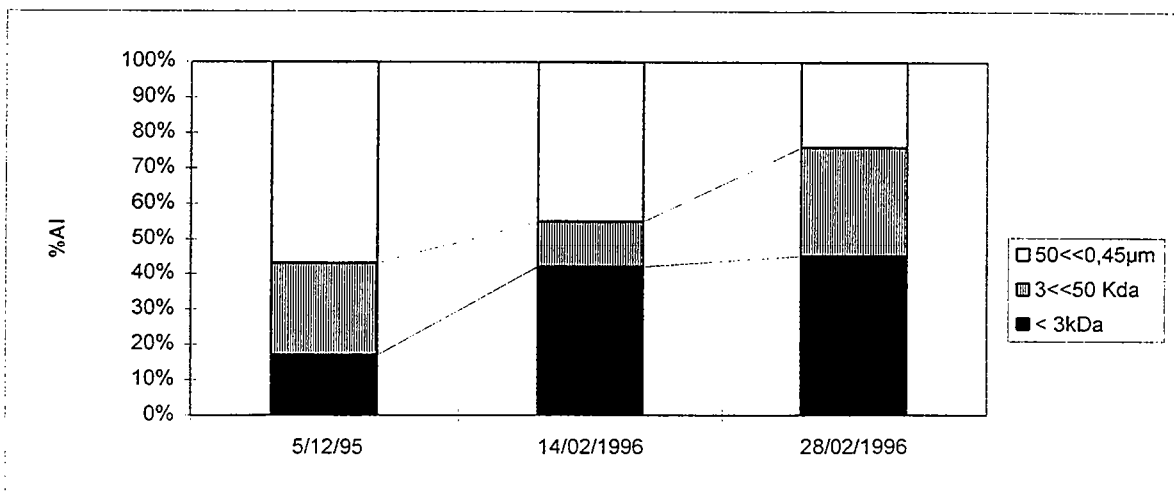


Figure VI.15 : distribution de l'aluminium dans les eaux de Lg (friche)

VI.1.3 La distribution de l'aluminium

Les bilans en aluminium sont, dans l'ensemble, rarement corrects. Soit parce que il y a adsorption sur la membrane, soit parce que l'aluminium présent dans les différentes fractions devient inférieur à la limite de détection qui est de 40 ppb. Les bilans ne sont alors plus calculables. Tous les tableaux de résultats sont présentés en annexe et les graphes qui correspondent à des bilans exploitables sont présentés sur les figures suivantes.

Résultats

L'entrée de la friche

Les bilans masse introduite, masse recueillies du module d'ultrafiltration sont présentés sur la figure (VI.12). Il apparaît que très peu de bilans sont exploitables. Les données sont présentées en annexe 7

La figure (VI.13) présente les deux graphes exploitables. Dans la mesure, où nous ne pouvons extraire que ces données sur plusieurs expériences, il faut se demander si la distribution est représentative d'une réalité du terrain, ou due à un équilibre entre perte par la membrane et pollution par relargage. Néanmoins, nous considérons que ces bilans sont représentatifs de la réalité. On note que la distribution de l'aluminium selon les poids moléculaires évolue beaucoup entre les deux dates ; 60% dans la fraction de plus haut poids le 5/12/95 contre 7% le 23/01/96. Au mois de janvier, la majorité de l'aluminium est dans la fraction de plus petit poids moléculaire.

La friche à 15cm

La figure (VI.14) traduit les bilans calculés (données en annexe 7). De même que pour l'entrée de la friche, très peu de bilans sont corrects. La figure (VI.15) présente les graphes exploitables. L'incertitude sur les résultats est de 20%, nous pouvons donc considérer que la distribution est homogène dans les trois fractions. L'aluminium est présent en solution soit complexé à des molécules de poids moléculaire élevé, soit sous forme de colloïdes.

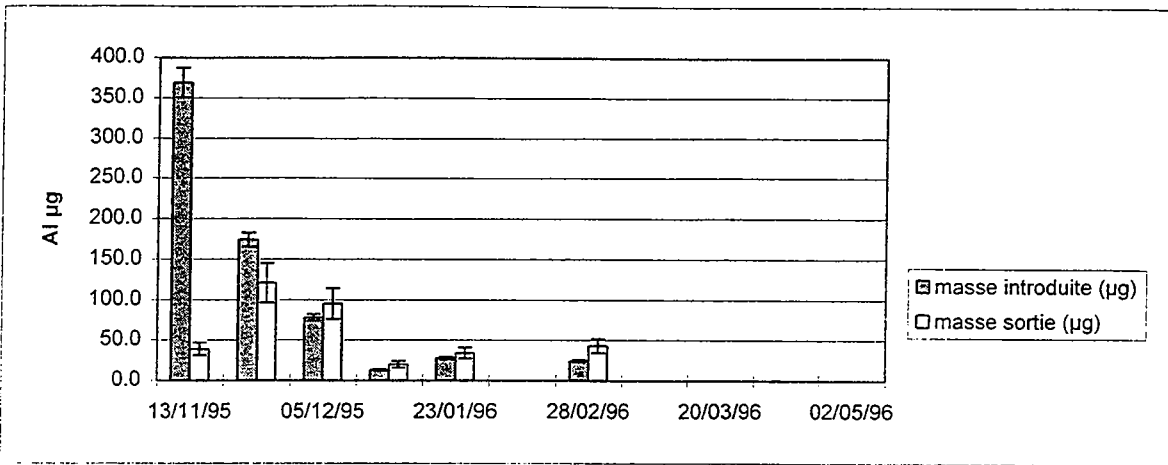


Figure VI.16 : masse d'Al introduite et recueillie lors du protocole d'UF, friche Sg.

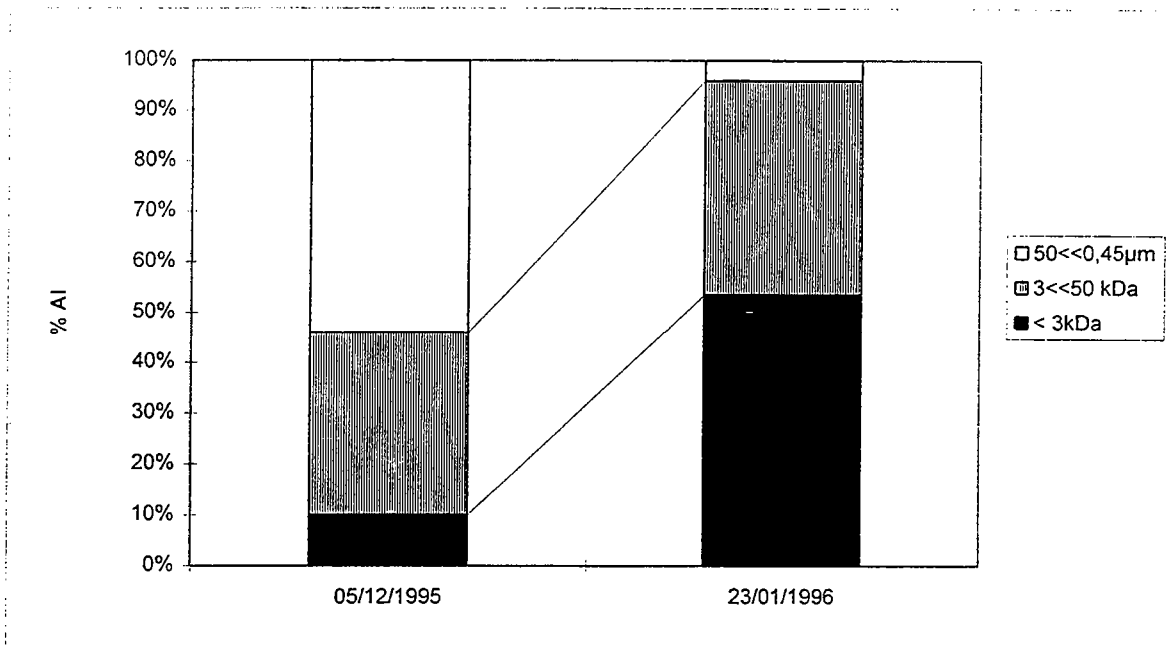


Figure VI.17 : distribution de l'Al dans les eaux de la friche Sg.

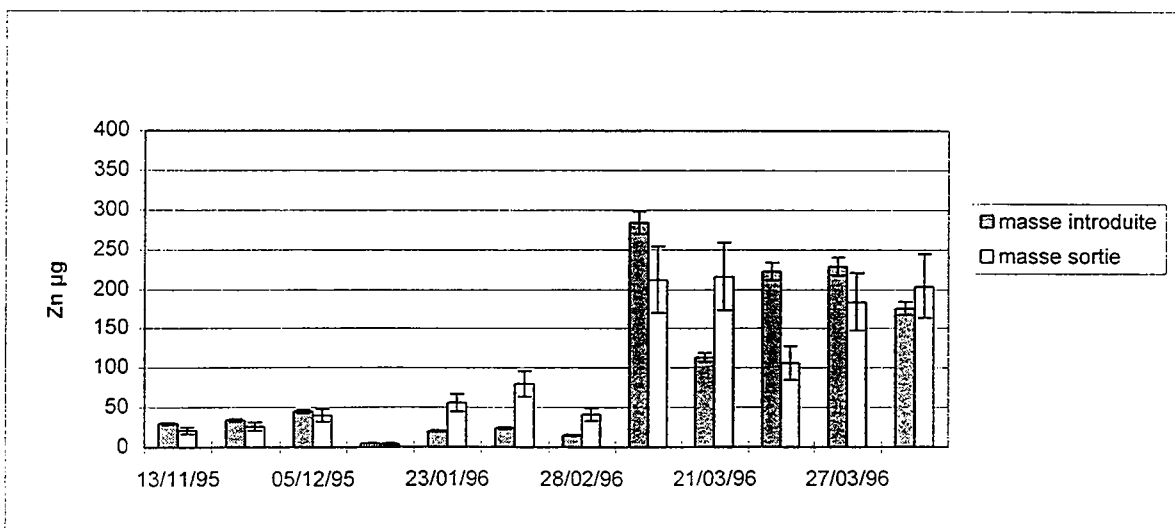


Figure VI.18 : masse de Zn introduite et recueillie lors du protocole d'UF (entrée friche)

La friche à 50 cm

Les bilans sont présentés sur la figure (VI.16) et les données en annexe 7. Deux bilans sont exploitables (figure VI.17) ; le 5/12/95 la majorité de l'aluminium en solution est dans la fraction de plus haut poids moléculaire, alors que le 23/01/96, c'est l'inverse qui se produit.

Discussion

Les bilans en aluminium ne sont pas exploitables pour la plupart des échantillons. L'aluminium est présent en trop faible quantité dans le milieu. A partir du peu de données dont on dispose, il est difficile de conclure. Nous pouvons seulement dire que le 5/12/95, date pour laquelle nous disposons des distributions dans les trois collecteurs, la majorité de l'aluminium est dans la fraction de plus haut poids moléculaire. L'aluminium a tendance à former des polymères de haut poids moléculaire, lorsqu'il est libre en solution. Si on trouve une majorité d'aluminium dans la fraction de plus petit poids moléculaire, il est possible qu'il soit complexé par des molécules organiques.

VI.1.4 La distribution du zinc

Résultats

L'entrée de la friche

Les bilans en masse pour l'élément zinc sont présentés en annexe 7 et sur la figure (VI.18).

Les bilans sont rarement corrects. Soit il y a eu adsorption sur la membrane et donc perte, soit il y a eu relargage du système. Lorsqu'il y a rétention du zinc sur la membrane, nous ne pouvons pas exploiter les résultats. Par contre, lorsqu'il y a contamination par relargage, nous pouvons essayer de voir où se situe cette contamination ; par exemple si elle a lieu pour la membrane à 50 kDa ou pour celle à 3 kDa. Le tableau (VI.1) présente les masses recueillies dans chaque fraction pour les échantillons où nous avons constaté une contamination par relargage.

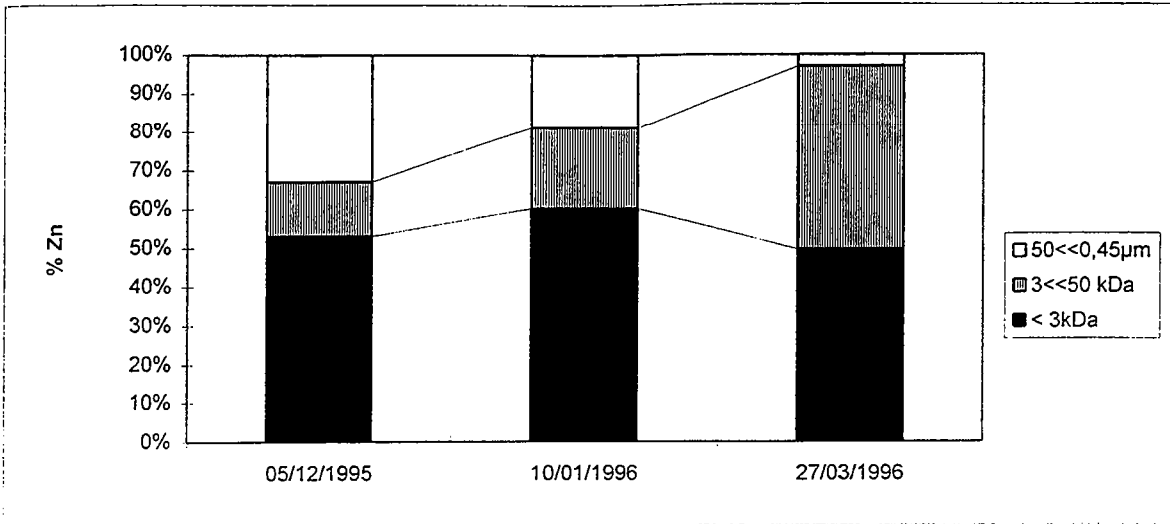


Figure VI.19 : distribution du Zn dans les eaux de l'entrée de la friche

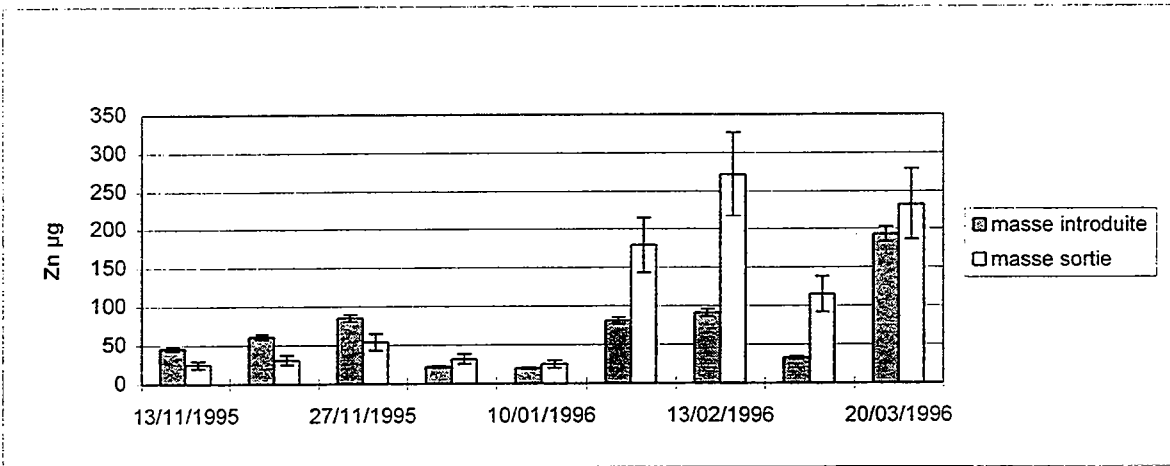


Figure VI.20 : masse introduite et recueillie de zinc lors du protocole d'UF (Lg)

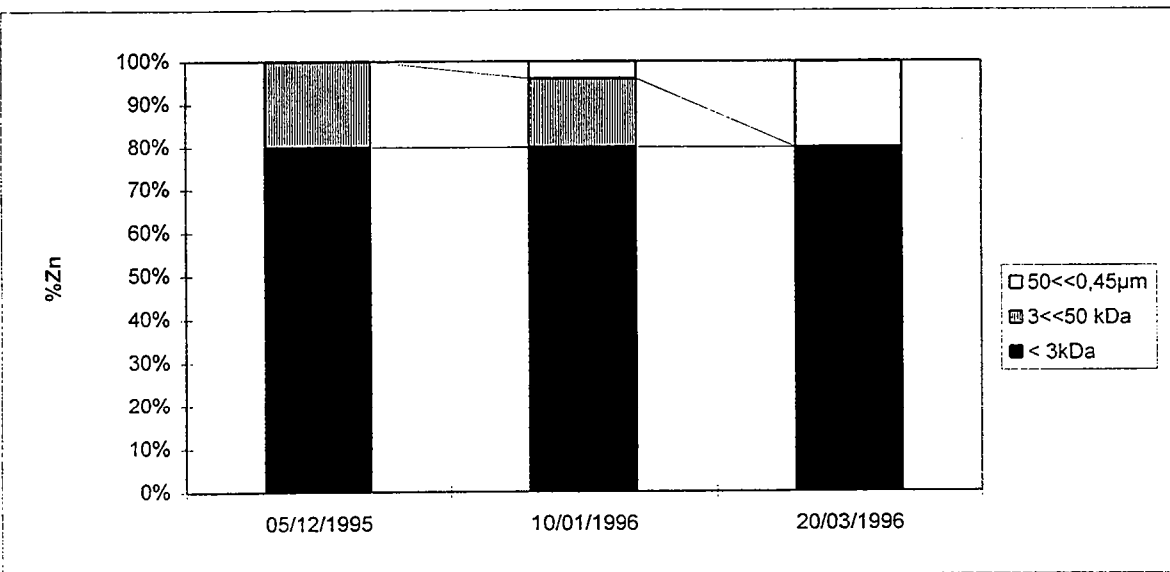


Figure VI.21 : distribution du zinc dans les eaux de la friche, 15 cm.

Tableau VI.1 : masse de zinc recueillies dans les différentes fractions. Entrée friche 15 cm

date	solution mère (μg)	masse sortie (μg)	50<<0,45 μm (μg)	3<<50 kDa (μg)	<3 kDa (μg)
23/01/1996	20	56	13	13	30
14/02/1996	24	80	23	20	36
28/02/1996	15	41	26	7	8
21/03/1996	113	216	154	25	36

La contamination semble s'effectuer aléatoirement sur une membrane comme sur l'autre, on ne peut tirer de lois statistiques qui nous permettent de conclure sur les bilans.

Il n'y a que trois bilans corrects. La figure (VI.19) présente la distribution du zinc à ces trois dates. Le 5/12/95, soit un mois après l'épandage, le zinc est réparti dans les trois fractions, mais la majeure partie se situe dans la plus petite fraction (53%). La distribution est sensiblement la même le 10/01/96. Par contre, le 27/3/96, on note une forte proportion du zinc dans la fraction de poids moléculaire intermédiaire.

La friche à 15 cm

La figure (VI.20) présentent les bilans en masse des différents échantillons de la friche à 15 cm (données en annexe 7). Très peu de bilans sont corrects. On note soit une adsorption par la membrane, sur les trois premiers échantillons, soit une pollution par relargage.

La figure (VI.21) présente les graphes de la distribution du zinc. Pour les deux dates, le zinc est essentiellement dans la fraction de plus petit poids moléculaire.

Friche 50 cm

D'après les données indiquées en annexe 7 et sur la figure (VI.22), il y a autant de perte par rétention sur la membrane que de pollution par relargage. Il est impossible d'extraire des graphes de ces résultats. L'erreur est aléatoire.

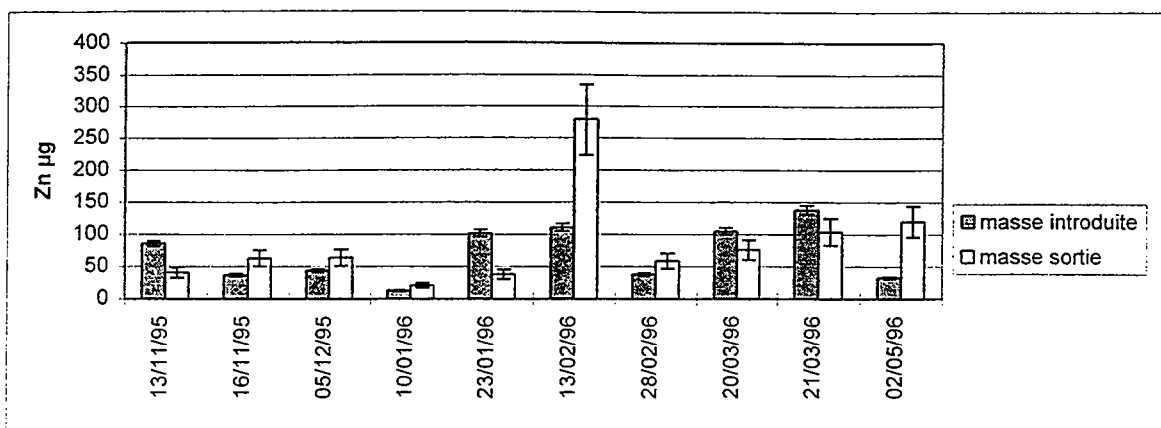


Figure VI.22 : masse de Zn introduite et recueillie lors du protocole d'UF, Sg

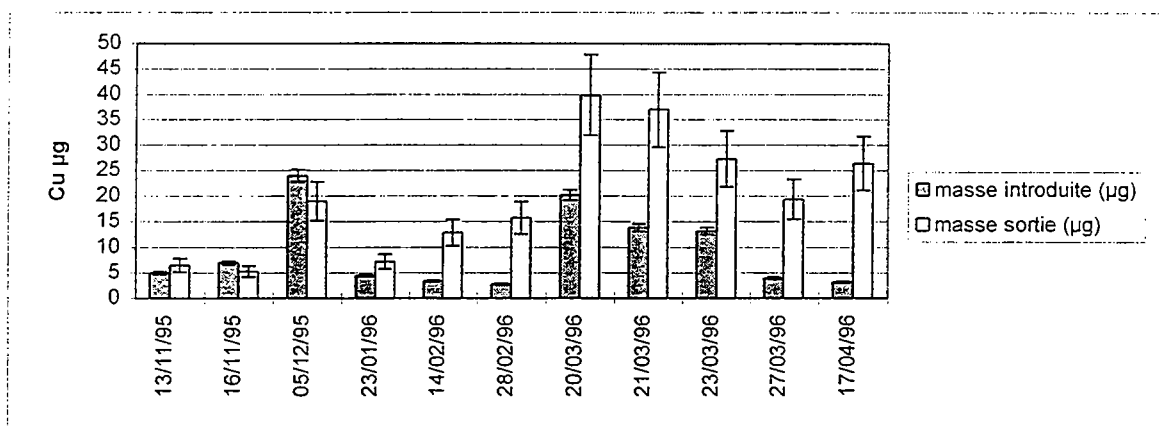


Figure VI.23 : masse de Cu introduite et recueillie lors du protocole d'UF (entrée friche)

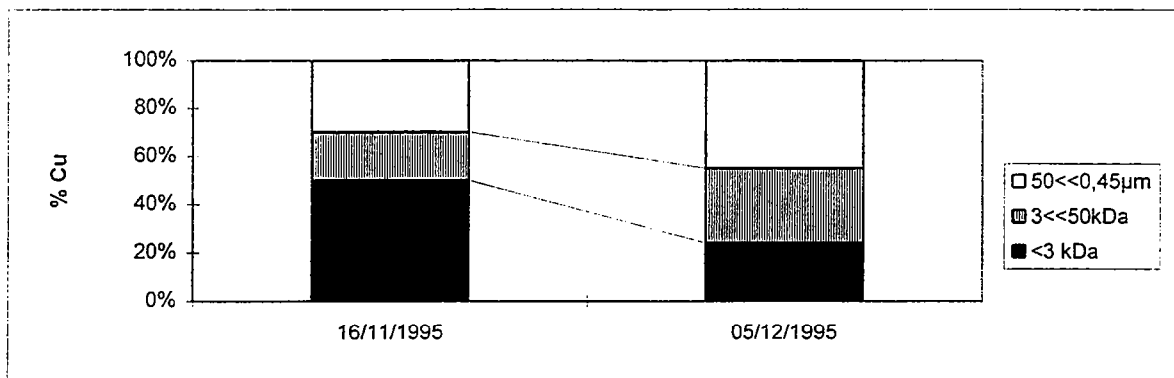


Figure VI.24 : distribution du cuivre dans les eaux de l'entrée de la friche

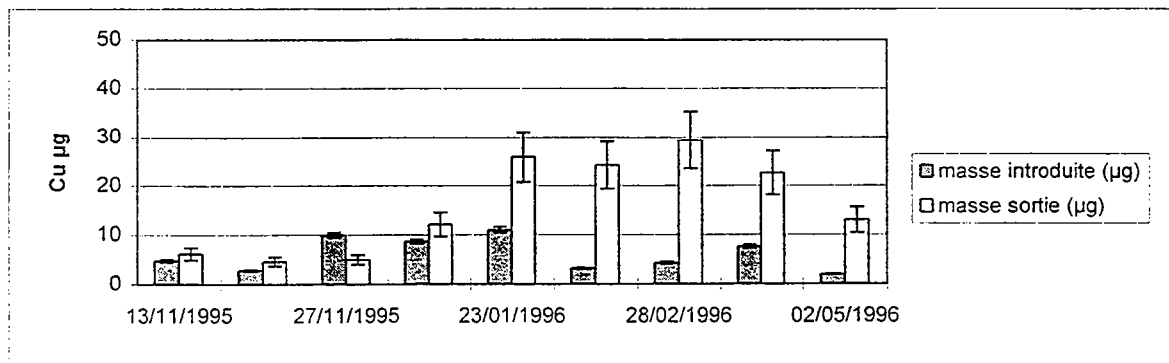


Figure VI.25 : masse de Cu introduite et recueillie lors du protocole d'UF (Lg)

Conclusion

La compartimentation du zinc est pratiquement impossible car les perturbations soit par rétention de la membrane, soit par contamination par le zinc incorporé dans le matériel sont beaucoup trop importantes. Cet élément est principalement présent dans la fraction de plus petit poids moléculaire. Ce micropolluants métallique est donc mobile en solution puisqu'il est soit sous forme libre en solution soit complexé par des ligands organiques de faibles poids moléculaires susceptibles de migrer dans le sol via la solution du sol.

VI.1.5 La distribution du cuivre

Résultats

L'entrée de la friche

Les bilans en masse sont présentés en annexe 7 et sur la figure (VI.23). Le graphe (figure VI.24) montre que la majeure partie du cuivre est située le 16/11/95 dans la plus petite fraction, alors que le 5/12/95, le cuivre est principalement dans la fraction de plus haut poids moléculaire. Le cuivre semble être fortement associé aux molécules organiques issue du lisier.

Friche 15 cm

Les bilans sont présentés en annexe 7, et traduit sur la figure (VI.25).

Il semble qu'il y ait une contamination systématique par libération de cuivre dans les échantillons. Aucun bilan n'est exploitable.

Friche 50 cm

De même que pour la friche à 15cm, aucun bilan n'est exploitable. Les résultats sont reportés en annexe 7.

Conclusion

L'étude de la distribution du cuivre n'est pas concluante. Nous avons été confronté à des problèmes de contamination importants. Celle-ci étant aléatoire d'une fraction sur l'autre, nous ne pouvons rien exploiter. Le 5/12/95, soit un mois après l'épandage, le cuivre est présent dans toutes les fractions de poids moléculaires. Il peut donc être libre en solution,

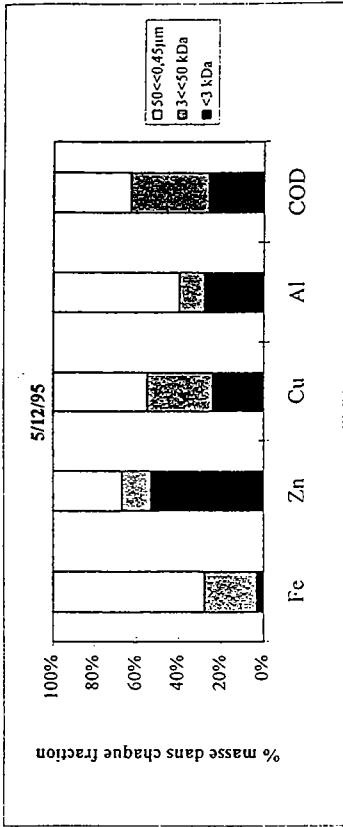


Figure VI.26 : Distribution des éléments le 5/12/95 pour l'entrée de la friche

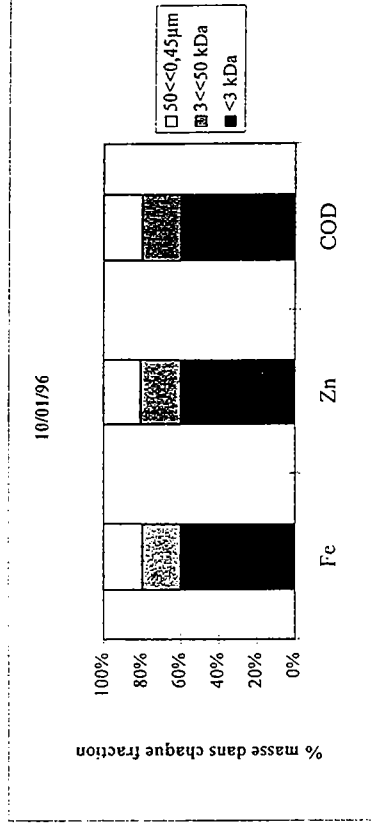


Figure VI.27 : distribution des éléments le 10/01/96 pour l'entrée de la friche

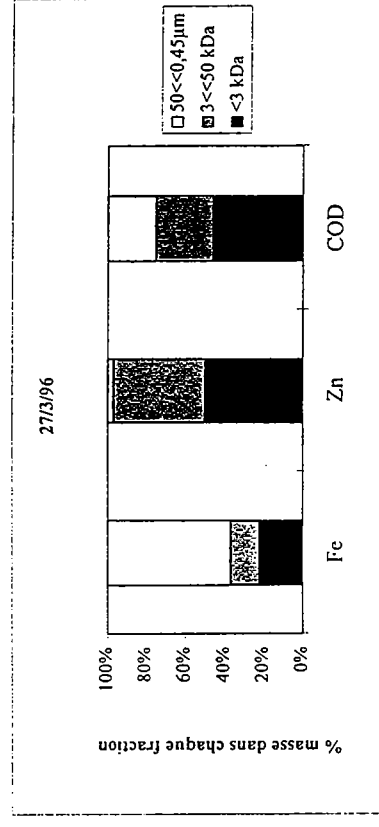


Figure VI.28 : distribution des éléments le 27/3/96 pour l'entrée de la friche

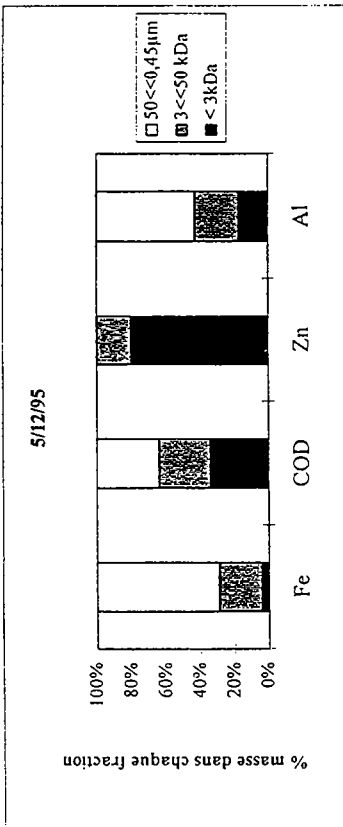


Figure VI.29 : distribution des éléments le 5/12/95 friche, Lg

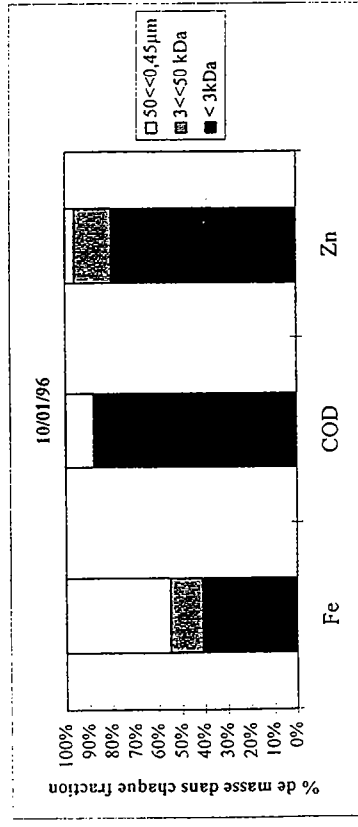


Figure VI.30 : distribution des éléments le 10/01/96 friche, Lg

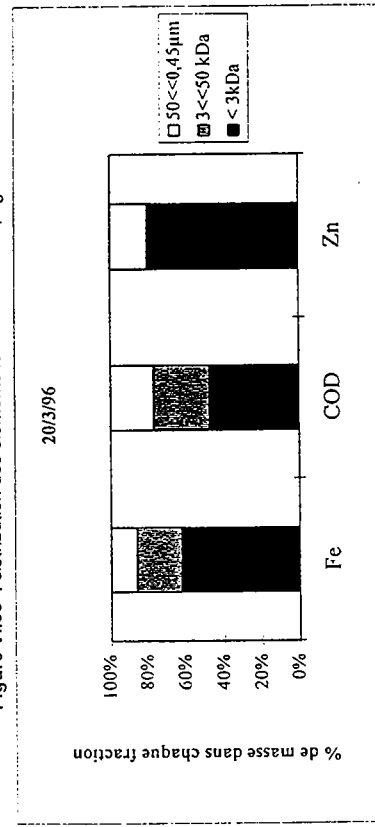


Figure VI.31 : distribution des éléments le 20/03/96 friche, Lg

mais semble essentiellement lié aux molécules organiques de tous poids moléculaires. Ceci est en accord avec de nombreuses publications qui font état de la forte affinité du cuivre pour les ligands organiques et de la formation de complexes stables.

VI.1.6 Discussion générale

La dynamique temporelle de la distribution du carbone organique dissous et du fer est menée avec succès sur les échantillons de la friche à 15 cm, mais de façon moins réussie sur les autres échantillons. Concernant les micropolluants métalliques, nous devons nous contenter de la dynamique sur les concentrations totales.

Nous avons pu mettre en évidence le turnover rapide de la matière organique en solution, puisqu'en deux mois, la majeure partie du carbone organique soluble revient à l'état antérieur constitué de molécules de petits poids moléculaires. Le labour de la friche, effectué en août 1995, et donc l'incorporation de matière organique fraîche en profondeur, peut stimuler l'activité de la microflore et être à l'origine de la dégradation rapide des molécules de hauts poids moléculaires.

Le fer, présent sur le terrain sous forme de Fe(II), s'est dans certains cas réoxydé avant l'ultrafiltration, ce qui engendre des modifications importantes dans la distribution, puisque le fer ferrique est essentiellement dans la plus haute fraction, contrairement au fer ferreux.

Pour certaines dates, la distribution de plusieurs éléments peut être comparée. La figure (VI.26) présente les données du 5/12/95 à l'entrée de la friche. L'épandage de lisier a eu lieu un mois auparavant, on voit que la distribution du cuivre est similaire à celle du carbone organique dissous. Il semble que le cuivre soit fortement lié aux molécules organiques présentes dans le lisier. BACCINI et SUTTER (1979) montrent que le cuivre est préférentiellement lié à des molécules organiques contenant des chaînes peptidiques, la terminaison de l'azote terminal pouvant former un ligand tridenté à des pH proches de celui des eaux naturelles. Le zinc, par contre, est plutôt sous forme libre en solution ou associé à des molécules de faibles poids moléculaires.

Le 10/01/96, (figure VI.27) les éléments sont présents dans les mêmes proportions dans les trois fractions. Le zinc est encore majoritairement dans la plus petite fraction.

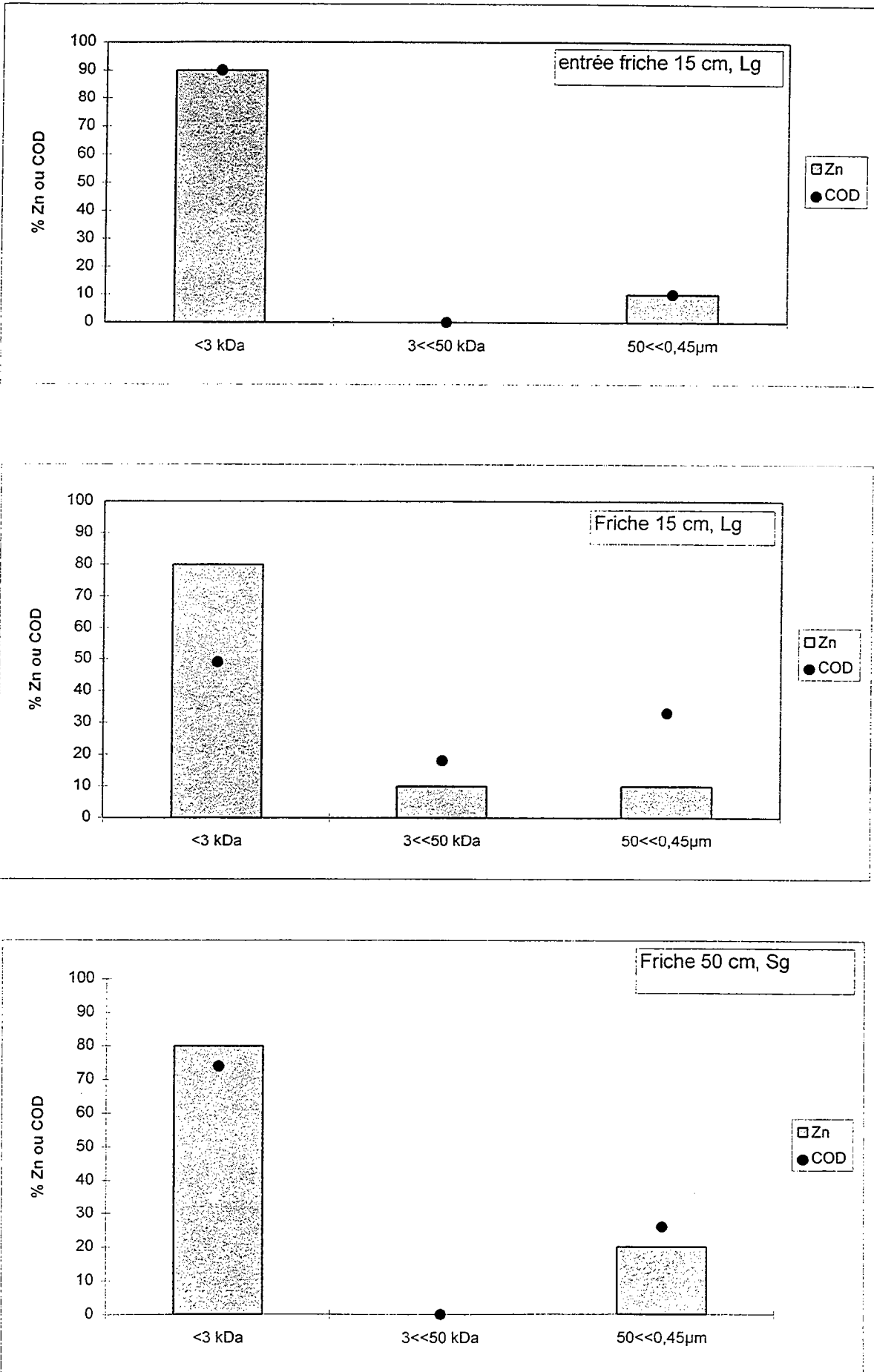


Figure VI.32 : distribution du Zn et du COD dans les trois eaux du sol

Enfin, le 27/3/96, (figure VI.28) soit douze jours après l'épandage, la distribution du carbone est redevenue homogène, et le zinc se partage entre la plus faible fraction et la fraction de poids intermédiaire. Le zinc doit être associé à des molécules organiques.

Les figures (VI. 29, 30 et 31) présentent la distribution dans la friche à 15 cm les 5/12/95, 10/01/96 et 20/3/96. Les distributions sont totalement différentes d'une date à l'autre, ce qui prouve que le milieu est en perpétuelle transformation.

La distribution du fer montre que la part de Fe(III) change régulièrement, alors que le zinc ne change pas, et est toujours dans la plus faible fraction. Chaque élément semble évoluer indépendamment des autres.

VI.1.7 Compartimentation de solution naturelle avec ajouts de Zn synthétique

Afin d'appréhender la distribution du zinc dans les différentes eaux du sol, une solution de zinc est ajoutée aux trois solutions de sol des différents collecteurs afin de voir comment se répartissent ces métaux dans les différentes fractions de poids moléculaire. La figure (VI.32) présente la distribution du zinc dans l'eau du sol de l'entrée de la friche, de la friche à 15 cm et dans la friche à 50 cm . La distribution du carbone est également rappelée.

Pour les trois collecteurs, le zinc est majoritairement dans la fraction de plus faible poids moléculaire ; 80%. On retrouve très peu de zinc dans les autres fractions, lorsqu'il n'y a pas de COD dans les fractions, il n'y a pas de zinc. Cela rejoint les résultats obtenus sur les solutions naturelles.

VI.1.8 Conclusion

La dynamique de la compartimentation du carbone organique dissous permet de mieux appréhender les chemins de l'eau lors de la saturation du système et de mettre en évidence des transferts de subsurfaces qui permettent la migration rapide de micropolluants métalliques. Le cuivre paraît être fortement associé aux molécules organiques de tous poids moléculaires, alors que le zinc paraît être essentiellement associé aux petites molécules organiques ou libre en solution.

Cette étude confirme également qu'il s'opère une séparation par chromatographie le long du versant : les molécules de faibles PM migrent plus vite que celles de PM plus élevées.

Cette étude de la compartimentation des eaux du sol selon les poids moléculaires met également en évidence des comportements différents selon les horizons hors période d'épandage. On distingue deux grands cas de figures ; l'horizon de surface dans la friche possède un comportement spécifique, alors que les horizons de surface à l'entrée de la friche, et l'horizon Sg dans la friche semble avoir les mêmes caractéristiques.

En effet, l'horizon organique de la friche se caractérise par une activité de la microflore soutenue, qui conduit à la dégradation de molécules organiques en des molécules de PM faibles, et à une réduction du milieu qui se traduit par des teneurs élevées en Fe(II) libre en solution, car présent dans la plus petite fraction. Il est étonnant d'observer une telle activité car de nombreuses références font état d'une activité réduite en phase anaérobie. La microflore est peut être stimulée par la matière organique du lisier riche en composés biodégradables.

Dans les deux autres horizons, la forte proportion de petites molécules organiques en solution indique un apport en provenance du versant, car ceci s'accompagne d'une augmentation des nitrates. Seules de petites molécules organiques paraissent migrer du versant vers la zone humide.

En période d'épandage, les éléments sont répartis dans toutes les fractions de poids moléculaires. Le fer est essentiellement dans les fractions les plus hautes, quoi qu'il soit difficile de discerner s'il est sous forme colloïdale ou complexé à la matière organique. La fraction colloïdale peut être importante pour le transfert des micropolluants métalliques, en effet, les colloïdes présentent de grandes surfaces d'adsorption. (HIEMENZ, 1986; EVERETT, 1989).

Ce sous-chapitre met en évidence une forte proportion de petites molécules organiques en solution dans l'horizon de surface de la zone humide, que l'on peut rapprocher de la forte teneur en Fe(II) en solution. Le deuxième sous-chapitre s'attache à caractériser une famille de molécules organiques.

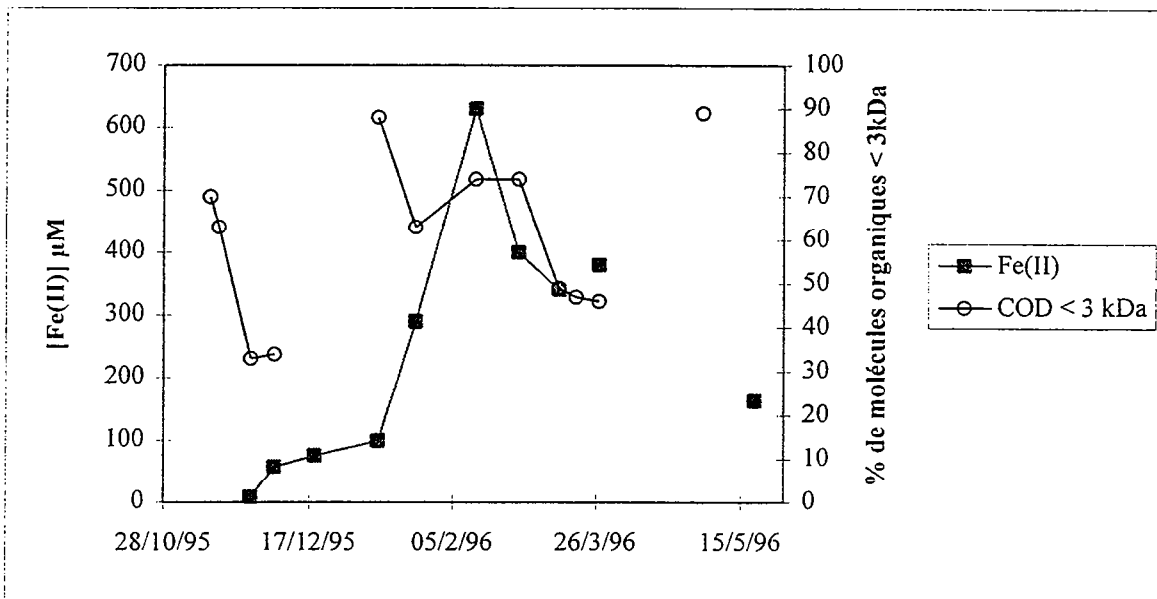


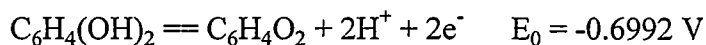
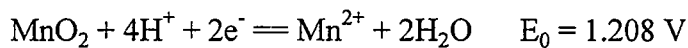
Figure VI.33 : relation entre teneur en Fe(II) et en petites molécules organiques

VI.2. Rôle de la matière organique soluble dans la mobilisation du Fe(II) en solution

Dans l'horizon de surface (Lg) de la zone hydromorphe de friche, la teneur en Fe(II) est très élevée par rapport aux autres horizons. Cet horizon se caractérise par une teneur en COD constante à 20 mg/l. La première partie de ce chapitre a mis en évidence une forte proportion de petites molécules organiques. La figure (VI.33) présente la dynamique du Fe(II) en solution ainsi que la dynamique du compartiment de faible poids moléculaire du carbone organique.

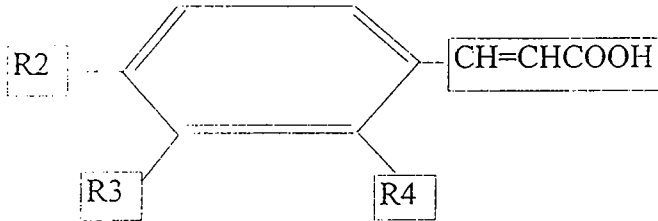
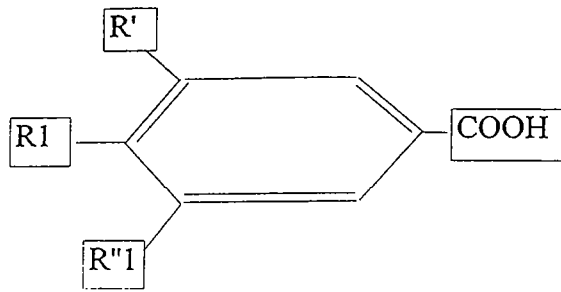
La teneur en Fe(II) augmente alors que le pourcentage de petites molécules organiques en solution a atteint son maximum. Il semble que plusieurs processus se combinent : la haute teneur en Fe(II) résulterait alors d'une *synergie* entre la réduction biotique des hydroxydes de fer, et un autre phénomène qui semble être relié à la teneur en petites molécules de la solution.

LEHMAN (1987) constate une oxydation des acides phénoliques par les oxydes de fer et de manganèse du sol. Cette réaction est abiotique, car l'activité des microorganismes a été inhibée par addition de méthanol dans les solutions. SHINDO (1984) met en évidence les effets catalytiques des oxydes de fer et de manganèse sur la formation de polymères phénoliques. L'oxydation des diphénoles par les oxydes de manganèse est thermodynamiquement favorable :



L'oxydation est également favorable pour les oxydes de fer, car le couple Fe(II)/Fe(III) possède un potentiel standard de 0,77 V donc supérieur à celui du couple organique. A partir de phénols simples ou de composés phénoliques, il y a formation de radicaux libres de semiquinones, ce qui implique une réaction de transfert d'un seul électron. Les semiquinones, qui sont instables, ont alors tendance à se coupler et à former des polymères stables.

Ces différentes interprétations de la réduction du fer ont conduit à mettre en oeuvre dans ces solutions du sol la caractérisation de composés phénoliques.



R1	R'1	R''1	R2	R3	R4	nom du composé
NH2						acide p-aminobenzoïque
OH						acide p-hydroxybenzoïque
OH	OCH	OCH3				acide syringique
			OH	OH		acide cafféique
			OH	OCH3		acide férulique
			OCH	OH	OCH	acide sinapique
						acide transcinnamique

Figure VI.34 : nomenclature des molécules utilisées comme standards

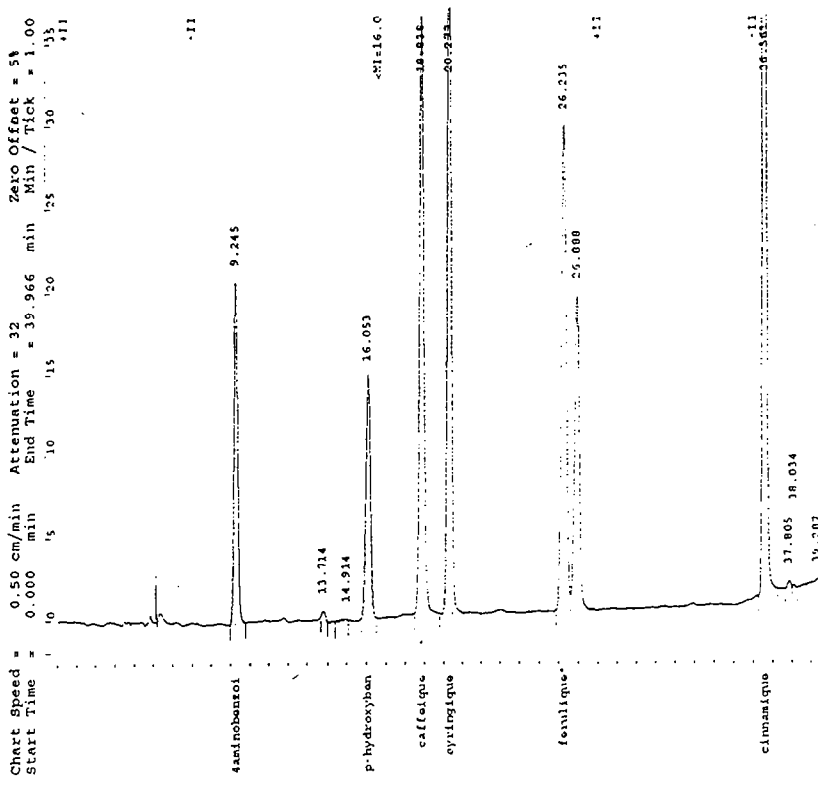


Figure VI.35 : chromatogramme des composés standards

VI.2.1. Caractérisation des composés phénoliques standards

L'étude est réalisée par chromatographie liquide haute performance couplée à un spectrophotomètre UV à barrette de diodes. Les solutions d'eau du sol peuvent contenir de nombreux composés organiques. Il a fallu faire un choix parmi les composés à mettre en évidence. Notre choix a porté sur des composés phénoliques courants et diversement substitués. La figure (VI.34) présente les molécules utilisées comme standards.

Les conditions chromatographiques sont résumées dans le tableau (VI.2)

Tableau VI.2 : conditions chromatographiques utilisés pour la première séparation

colonne	C18 HYPERSYL Nucléosyl	5 μ m 250*4.6 mm
éluant	débit 0.25 ml/mn	CH3CN / tampon phosphate
Gradient d'élution	t=0	CH3CN /tampon : 5/95
	t= 30mn	30/70
	t= 40 mn	90/10
Détection	UV barette de diode	

Les standards sont séparés et détectés par UV à 280nm. Le chromatogramme est présenté figure (VI.35). Les composés sont bien séparés et tous détectés à 280 nm.

VI.2.2. Résultats sur les solutions naturelles

Il est nécessaire de concentrer les échantillons sur des résines échangeuses d'ions, car les composés sont en teneurs trop faibles dans les solutions. Une étude de préconcentration a donc été menée sur des cartouches échangeuses d'anions, (tableau VI.3).

Tableau VI.3 : rendement de l'étape de préconcentration

Nature des acides	extraction SAX (%)	CV (%)
p-amino-benzoïque	149.2	7.77
p-hydroxy-benzoïque	120.1	8.52
cafféique	89.1	8.64
syringique	99.5	7.49
férulique	89.6	8.71
sinapique	70.2	9.69
trans cinnamique	98.5	8.94

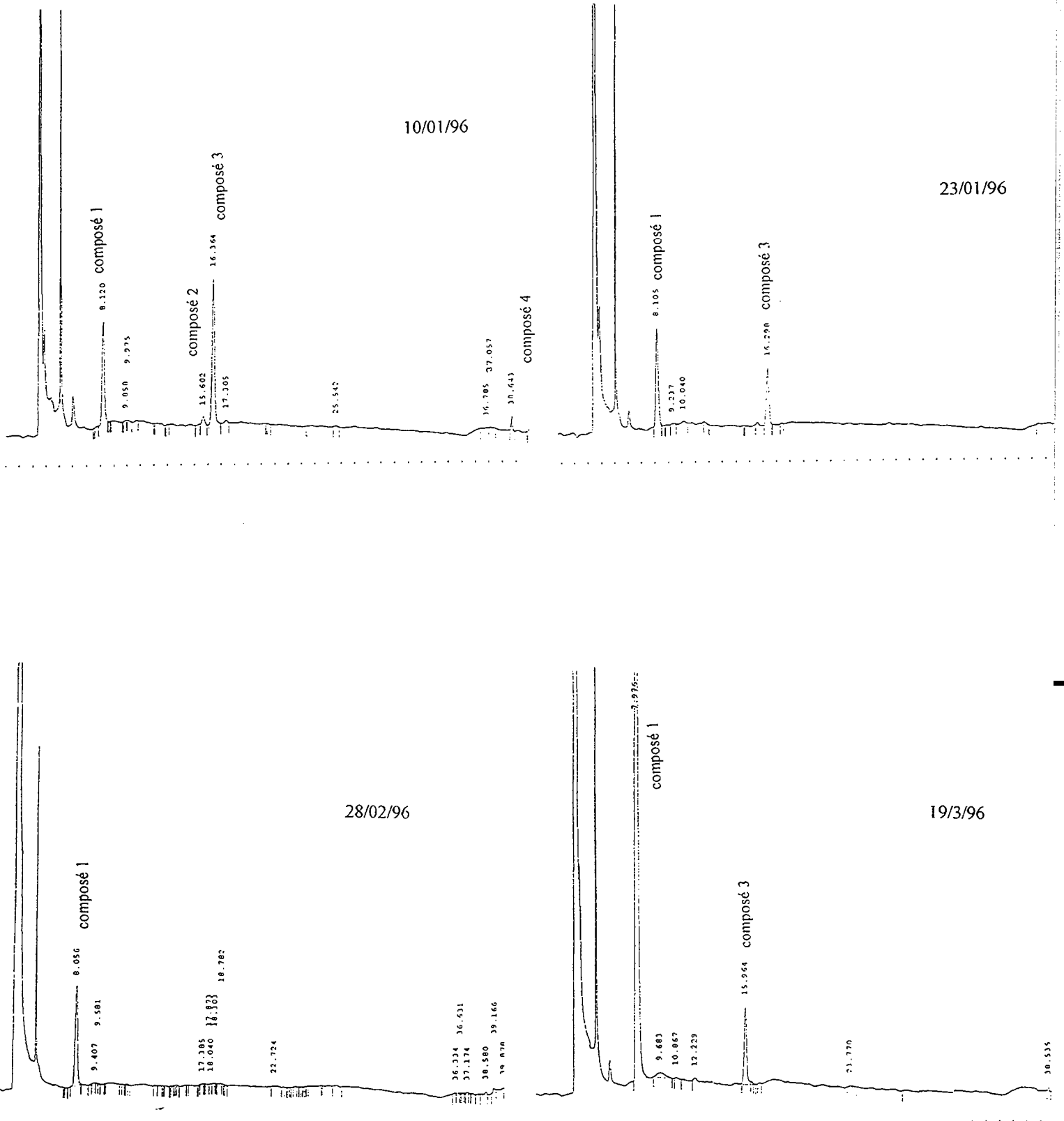


Figure VI.36 : chromatogrammes des solutions du sol

Les fractions de poids moléculaires inférieurs à 3 kDa des eaux échantillonnées dans la friche dans l'horizon Lg sont concentrées et injectées sur la colonne. Une partie des chromatogrammes est présentée sur la figure (VI.36). Des composés existent en solution, mais il n'est pas possible de les identifier car leurs temps de rétention ne correspondent pas aux temps des standards. Le tableau (VI.4) récapitule les temps de rétention des différents composés mis en évidence.

Tableau VI.4 : temps de rétention des standards et des composés naturels

nature des composés	temps de rétention (min)
composé 1	8.100
p-amino-benzoïque	9.123
composé 2	15.602
p-hydroxy-benzoïque	16.080
composé 3	16.300
cafféique	18.82
syringique	20.294
férulique	26.208
sinapique	26.852
composé 4	27.446
trans cinnamique	36.575
composé 5	38.620

Chacun de ces composés est caractérisé par un spectre UV (en annexe). Leur maximum d'absorbance se situe dans une gamme de longueur d'onde de 200 à 300 nm, ce sont vraisemblablement des composés cycliques. Afin de les identifier une étude HPLC-UV-ESMS est mise en oeuvre. L'étude sur les composés phénoliques a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA d'Arras sur leur appareil d'HPLC, mais le couplage de l'HPLC et de la spectrométrie de masse électrospray est effectué à Rennes au Laboratoire de Technologie Laitière de l'INRA.

VI.2.3. Couplage de l'HPLC et de la spectrométrie de masse électrospray

Le principe de la spectrométrie de masse électrospray est décrit en détail dans le chapitre II, cependant il est nécessaire de rappeler certaines règles à observer lors de l'analyse d'échantillon en ESMS. Lors du passage du spray aux microgouttelettes, il est possible qu'il y ait formation d'adduits : des molécules de solvants restent « accrochées » aux molécules à

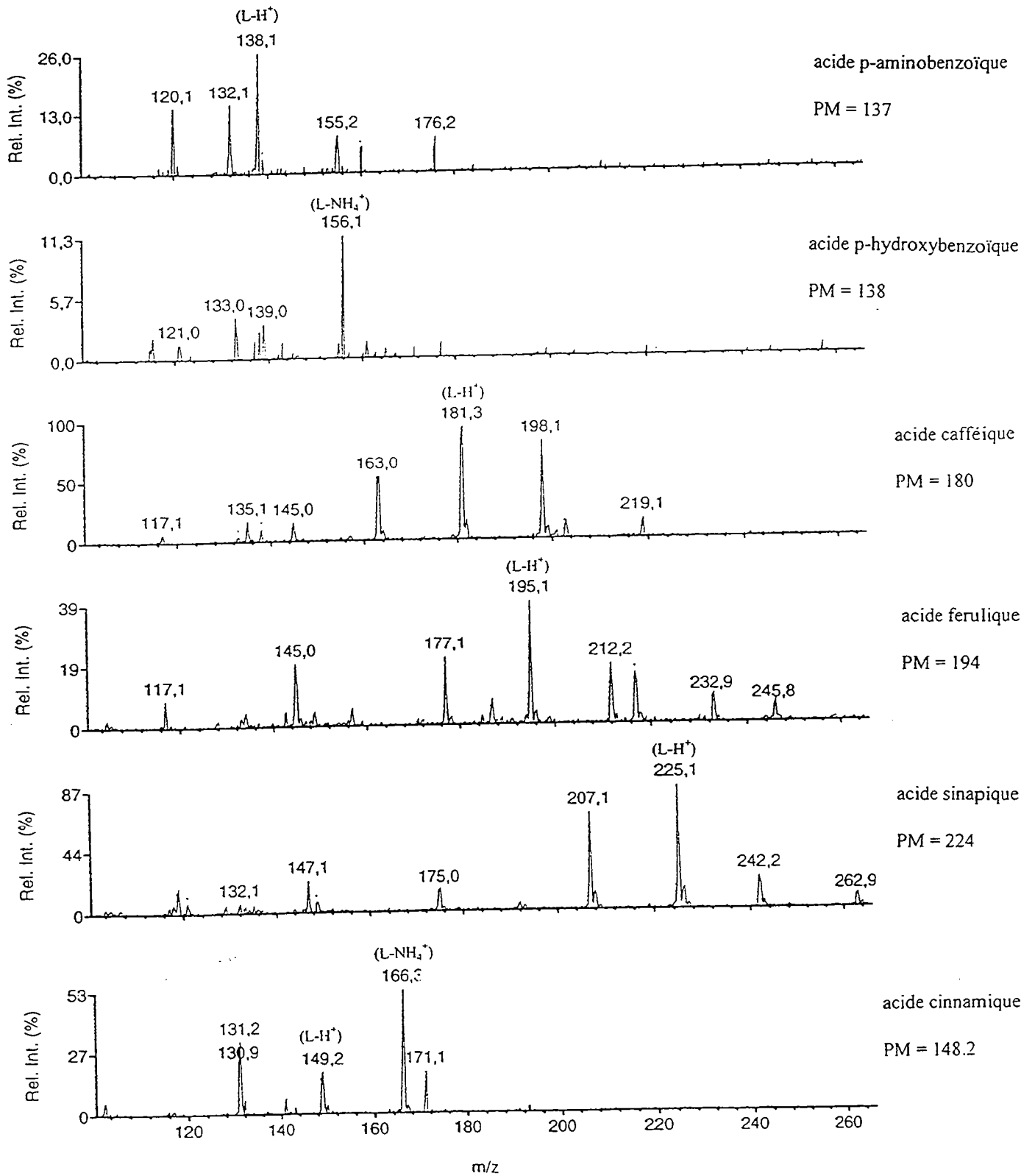


Figure VI.37 : spectre de masse de chaque composé standard

déterminer. Il faut donc faire très attention aux solvants utilisés, et notamment dans le cas d'un couplage avec l'HPLC. Dans notre cas, le tampon phosphate utilisé lors de la séparation ne convient pas à l'ESMS, les conditions chromatographiques doivent être changées, la séparation s'effectue alors avec les solvants eau et méthanol. Le nouveau gradient est décrit dans le tableau (VI.5).

Tableau VI.5 : conditions chromatographiques utilisées lors du couplage HPLC-ESMS

colonne	C18 HYPERSYL H225-MB2	5 µm 250*2 mm
éluant	débit 0.25 ml/mn	H2O/MeOH/CH3COOH 2%
Gradient d'élution	t=0	H2O/MeOH : 90/10
	t= 20mn	70/30
	t= 25 mn	50/50
Détection	UV barrette de diodes ESMS API-III-SCIEX	

Le couplage HPLC-ESMS permet d'accéder au spectre de masse de chaque composé séparé. Ainsi, pour chaque composé standard, nous disposons du spectre de masse. Ceux-ci sont présentés sur la figure (VI.37). La détection est effectuée en mode positif, c'est à dire que l'on ne détecte que les molécules chargées positivement. Le ligand apparaît sur le spectre avec un adduit proton ou un adduit ammonium.

Il paraît ainsi envisageable d'identifier les molécules organiques mises en évidence sur les chromatogrammes réalisés à ARRAS. Mais le temps de mettre les méthodes au point, les composés ont évolué en solution et les chromatogrammes ne sont pas reproductibles à RENNES. La seule façon d'identifier les molécules est de les caractériser par leurs spectres UV.

La figure (VI.38) présente le spectre d'absorbance du composé 3. En parallèle, la figure (VI.39) présente celui du catéchol. Selon le solvant utilisé, le maximum d'absorption est plus ou moins décalé. Il semble que l'on puisse identifier le composé 3 comme étant du catéchol. BARTOLOME (1993) publie une liste de spectres UV de différents composés, nous pouvons identifier ce composé comme étant du catéchol. Ce composé porte deux fonctions alcools. Ceci est en accord avec LEHMAN (1987), les fonctions hydroxylées activent fortement le

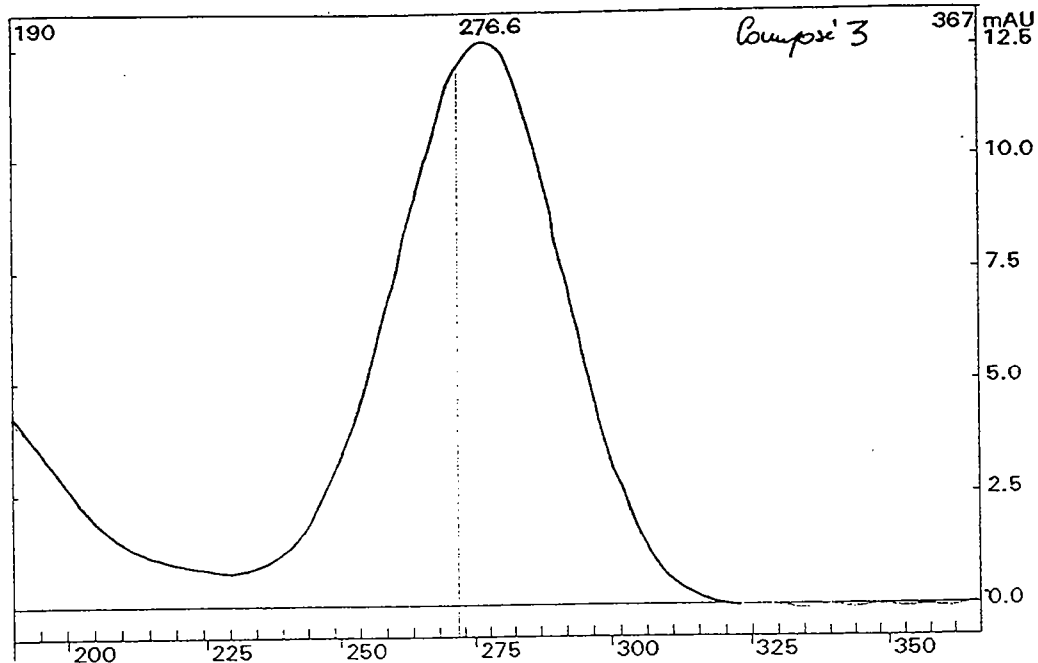


Figure VI.38 : spectre d'absorbance du composé 3

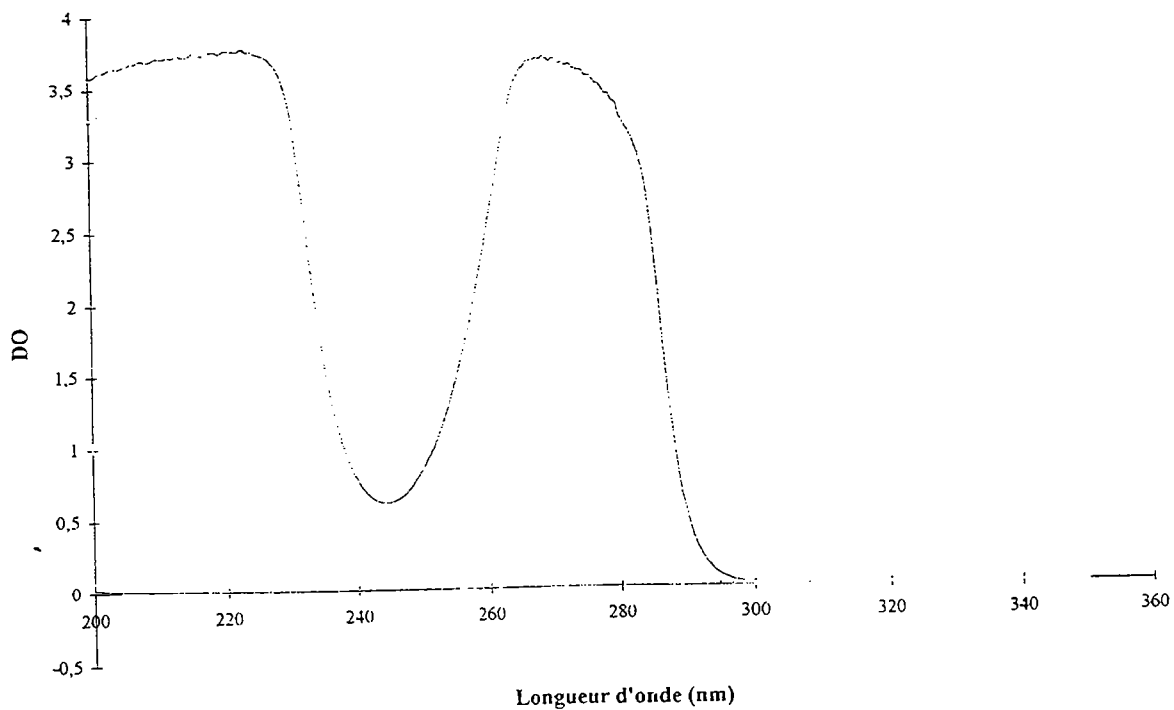


Figure VI.39 : spectre d'absorbance du catéchol

cycle alors que les fonctions carboxyliques ont plutôt tendance à le désactiver (MORRISON et BOYD, 1973).

VI.2.4 Conclusion

Le composé 3, identifié comme le catéchol, paraît important en solution à deux dates, le 10/01/96 et le 23/01/96, qui correspondent au maximum de Fe(II) en solution (cf figure VI.34). Les teneurs en Fe(II) en solution seraient dues à une réduction des oxydes de fer par la microflore et à une réduction abiotique par les composés phénoliques. Les autres composés sont certainement des cycles phénoliques, mais nous ne cherchons pas à les caractériser.

Afin de mener à bien cette expérience, il aurait fallu effectuer une extraction dans un solvant et concentrer les solutions par évaporation et lyophilisation pour que les composés se conservent. Cette expérience pourra être reprise lorsque les conditions sur le terrain seront un peu similaires à cette année 1995-1996. Le protocole mis en place, le couplage HPLC-MS peut être appliqué à toutes sortes de solutions correctement concentrées et conservées, et peut permettre de caractériser des ligands ou des complexes covalents ou non.

VI.3 Spéciation en solution : calcul des espèces en solution aqueuse

Les espèces en solution sont supposées en équilibre. Le modèle de spéciation EQUIL(T) (FRITZ, 1981) permet de calculer la spéciation, ou distribution des éléments entre les formes libres et les formes complexées, des différentes espèces en solution à partir des constantes d'équilibres. La démarche dans cette partie sera la suivante ; nous évaluerons tout d'abord la spéciation en solution sans faire appel à des ligands organiques, les activités des différentes espèces sont ensuite utilisées dans le calcul des équilibres minéraux solutions, afin de définir la nature des minéraux avec lesquels les éléments sont en équilibre. Puis le ligand catéchol sera introduit dans le modèle, et nous mettrons en évidence la part de complexes organométalliques en solution dans les quelques échantillons où la concentration en ligand a pu être mesurée.

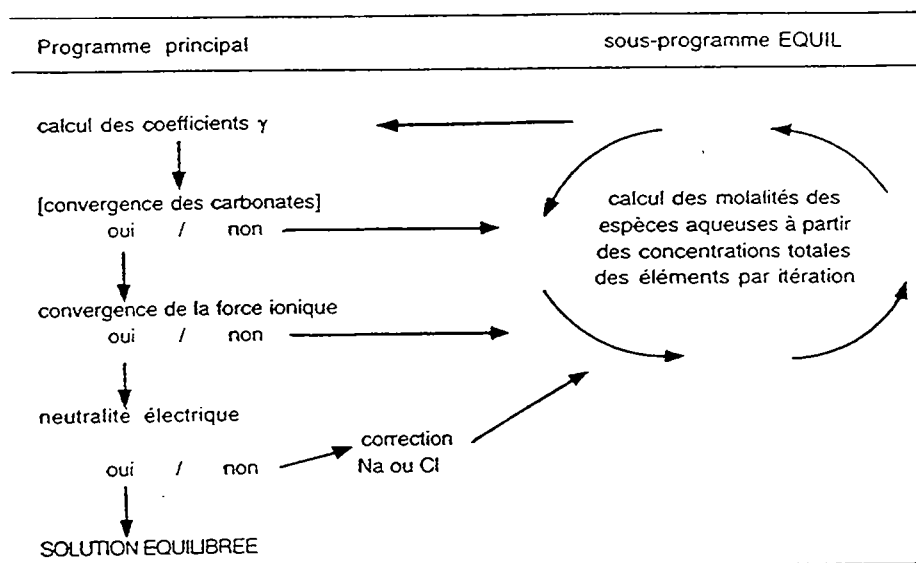


Figure VI.40 : schéma des itérations mises en jeu dans le programme EQUIL(T)

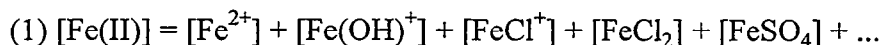
VI.3.1 le modèle de spéciation EQUIL(T)

Ce programme calcule les activités en solution des différentes espèces. Il repose sur un algorithme de calcul proposé par HELGESON (1968) et s'appuie sur une banque de données thermodynamiques, i.e les constantes d'équilibre. Il est nécessaire de lui introduire les données les plus récentes et les mieux adaptées parmi les nombreuses données disponibles dans la littérature. La figure (VI.40) présente le schéma des itérations mises en jeu dans le programme.

Le programme EQUIL(T) appliqué à nos solutions naturelles sans faire intervenir de ligands organiques complexants en solution permet d'accéder aux activités des éléments métalliques en solution. Le fer est l'élément métallique majeur en solution, et nous tenterons donc tout d'abord d'établir avec quelle forme minérale il peut être en équilibre.

VI.3.2 La démarche utilisée

Le Fe(II) est présent sous forme libre en solution mais également sous forme de complexes inorganique. L'équation (1) traduit le bilan de matière :



Cette équation peut s'écrire en mettant $[\text{Fe(II)}]$ en facteur, on introduit alors les différentes constantes de complexation, K_1, K_2, \dots

$$[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe}^{2+}] * (1 + [\text{Fe(OH)}^+]/K_1 * (\text{OH}^-) + [\text{FeCl}^+]/[\text{Cl}^-] * K_2 + [\text{FeSO}_4] / K_4 * [\text{SO}_4^{2-}] + \dots$$

$$[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe}^{2+}] * F (\text{pH}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- \dots)$$

F est une fonction du pH, de la concentration en ligands inorganiques, des constantes de formation des complexes.

Le programme introduit également les coefficients d'activité. En définitive, on obtient les activités des formes libres en solution et des complexes.

Connaissant les activités des ions en solution, on peut alors tester les équilibres minéraux/solutions. La concentration en Fe^{3+} libre est calculée à partir du Eh et de la teneur en Fe^{2+} , car on considère que ce couple contrôle le Eh en solution.

VI.3.3 Recherche d'un minéral qui contrôle l'activité du fer en solution

Le fer est l'élément métallique majeur dans notre système. Les principales formes du fer dans la nature et leurs produits de solubilité K sont reportées dans le tableau (VI.6). A ces formes classiques, il faut intégrer la rouille verte hydroxylée appelée la « Fougérite » (tableau VI.7), dont deux variétés sont ici considérées : $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$.

Tableau VI.6 : équilibres minéraux/solution dans le système Fe_2O_3 - FeO - H_2O à 25°C, 1 atm. (LINDSAY, 1979).

réaction de base	log K à 25°C
$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{FeOOH}:-0,02, \gamma\text{FeOOH}$: 1,39
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	12,90
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13,04

Tableau VI.7 : équilibres minéraux des rouilles vertes hydroxylées (TROLARD, 1996)

réaction de base	Log K	Référence
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$	46,5 à 25°C	(1)
$\text{Fe}_2(\text{OH})_5 + 5 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O}$	24 à 10°C	(2)

(1) PONNEMPERUMA, 1967.

(2) TROLARD (1996)

Les dosages effectués à la sortie des collecteurs ont montré que tout le fer est présent sous forme Fe(II). Nous considérons donc qu'il n'existe pas de Fe(III) en solution, ou s'il existe, qu'il est présent à de très faibles concentrations. Les équations sont écrites en fonction du Fe(II) en solution, (tableau VI.8).

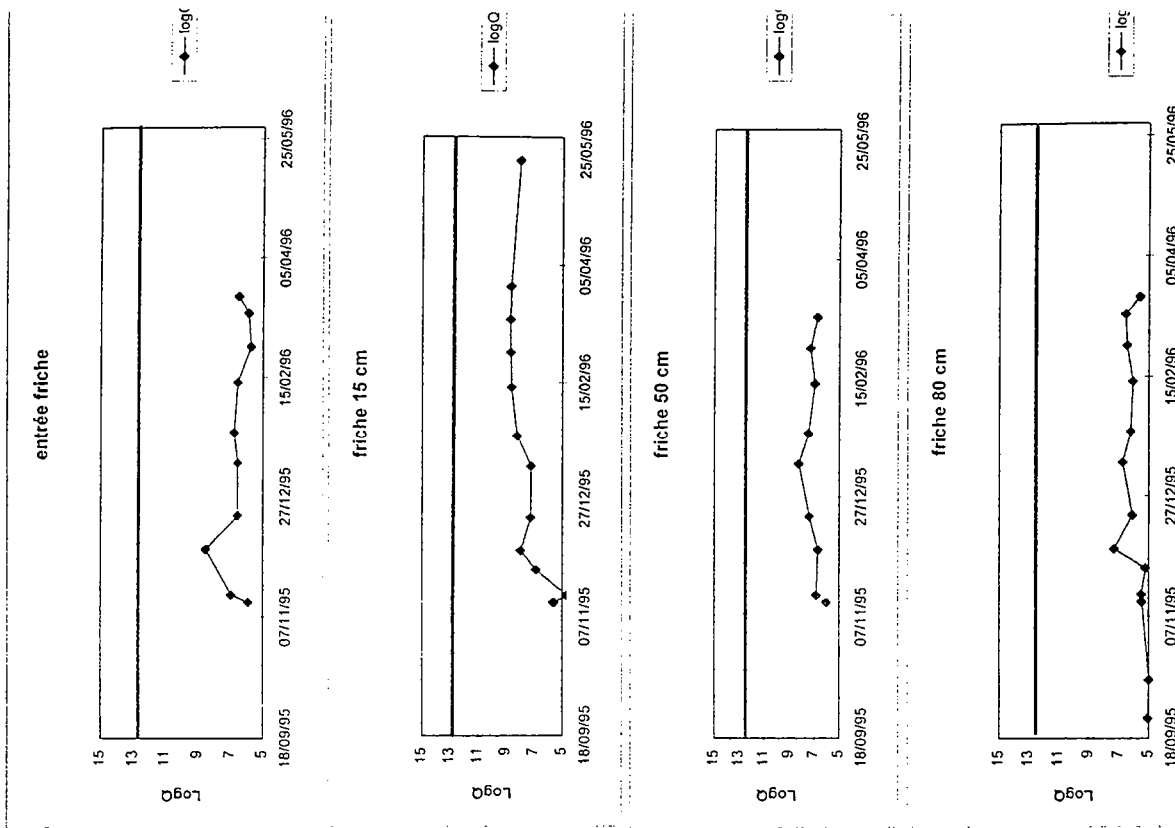


Figure VI.42 : variations du $\text{Log } Q$ pour l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2$

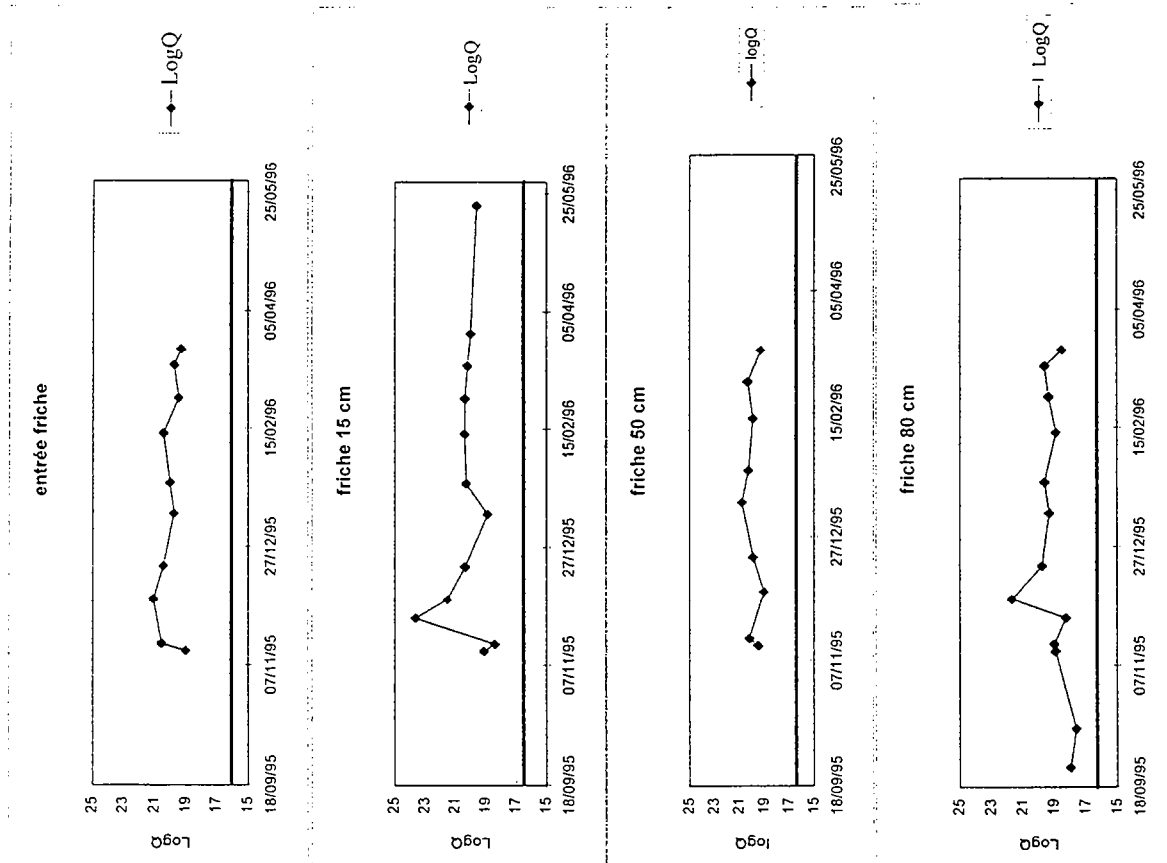


Figure VI.41 : variations du $\text{Log } Q$ pour l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Tableau VI.8 : équilibres minéraux/solution dans le système Fe₂O₃-FeO-H₂O à 25°C, 1 atm avec Fe²⁺ comme espèce aqueuse.

réaction de base	log K à 25°C
$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{FeOOH}:13,02, \gamma\text{FeOOH} : 14,43$
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	12,90
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	15,74
$1/3\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8/3\text{H}^+ + 2/3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 8/3 \text{H}_2\text{O}$	15,5 à 25°C
$1/2\text{Fe}_2(\text{OH})_5 + 5/2 \text{H}^+ + 1/2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 5/2 \text{H}_2\text{O}$	12 à 10°C

Afin de tester la saturation du milieu par rapport aux espèces minérales, le quotient réactionnel (log Q) est porté graphiquement en fonction des facteurs d'équilibre pe, pH, concentration en Fe(II) (figure en annexe). Q est le produit ionique de la solution.

Les minéraux classiques

Tableau VI.9 : expression des log(Q) pour les minéraux classiques

minéral	log Q
$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) + \text{pe} + 3\text{pH}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) + 2\text{pH}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) + \text{pe} + 3\text{pH}$

Les figures (VI.41 et 42) présentent les variations de logQ calculé pour les deux espèces Fe(OH)₃ et Fe(OH)₂ et pour les différentes solutions en fonction du temps. Ce logQ est comparé avec le logK qui est la constante d'équilibre. Il apparaît que les solutions sont sous-saturées par rapport à l'hydroxyde ferreux et sursaturées par rapport à Fe(OH)₃, et FeOOH. Ces deux derniers minéraux sont donc susceptibles de se former dans le milieu, mais ne contrôlent pas la concentration en Fe(II). Ceci est en accord avec les conclusions de MAITRE (1991) et BOURRIE et MAITRE (1994).

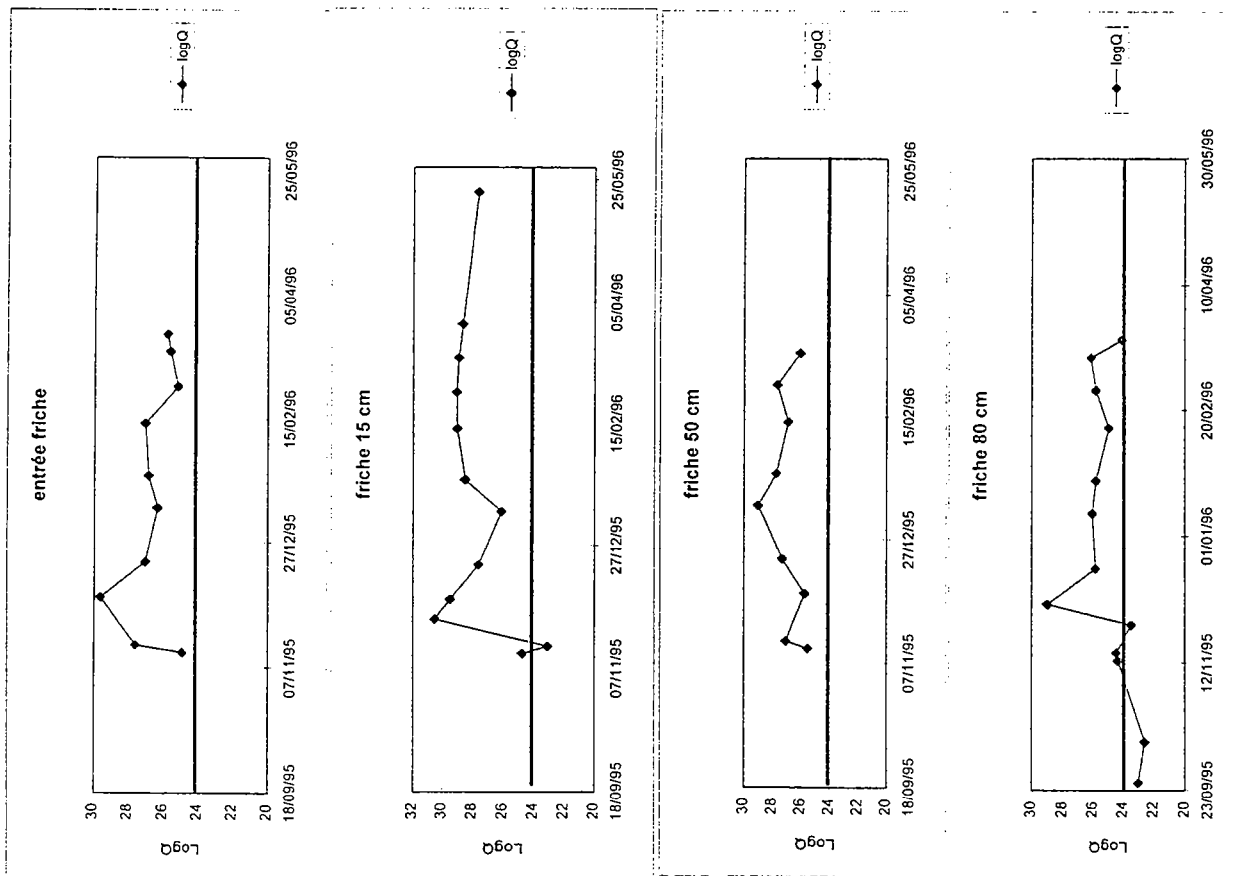


Figure VI.43 : variations du Log Q pour l'espèce $Fe_2(OH)_5$

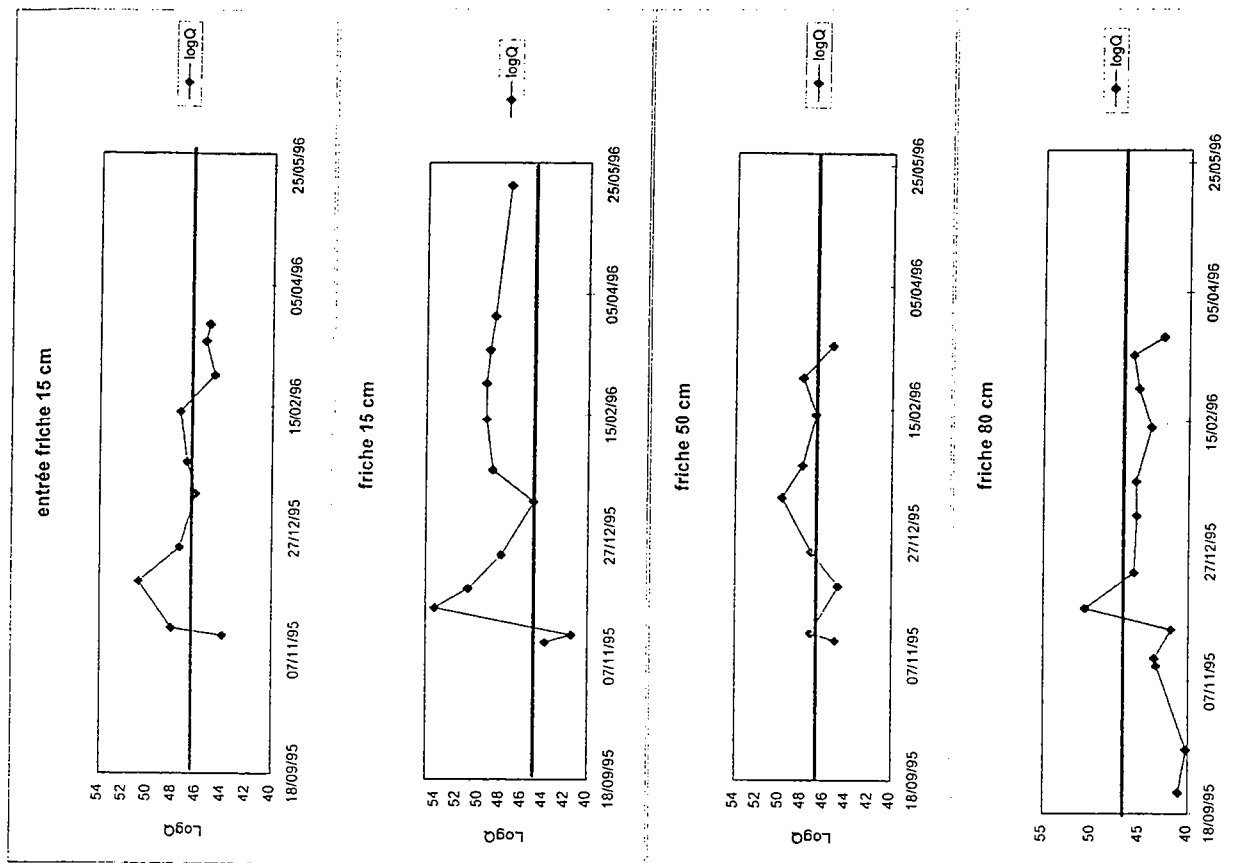


Figure VI.44 : variations du Log Q pour l'espèce $Fe_3(OH)_8$

Les rouilles vertes

Tableau VI.10 : expression des log(Q) pour la « Fougérite »

minéral	log Q
GR ; $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{+x}(\text{xOH})^{-x} + (2+x)\text{H}^+ + \text{x e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + (2+x)\text{H}_2\text{O}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) + \text{xpe} + (2+x)\text{pH}$
$1/3\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8/3\text{H}^+ + 2/3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 8/3 \text{H}_2\text{O}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) + 2/3\text{pe} + 8/3\text{pH}$
$1/2\text{Fe}_2(\text{OH})_5 + 5/2 \text{H}^+ + 1/2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 5/2 \text{H}_2\text{O}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) + 1/2\text{pe} + 5/2\text{pH}$

Les figures (VI.43, 44) présentent le logQ en fonction du temps et pour les différents horizons. Les valeurs des constantes sont calculées à partir d'espèces découvertes dans le milieu naturel, car ces rouilles vertes hydroxylées n'ont jamais été synthétisées au contraire des rouilles vertes sulfatées, chlorurées ou carbonatées. Deux valeurs de constantes sont disponibles, pour le minéral $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ $\log K=46,5$ (PONNAMPERUMA, 1967) et pour la forme $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$, $\log K= 24$ (TROLARD et al. 1997).

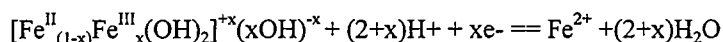
A l'entrée de la friche, la solution est toujours sursaturée par rapport à l'espèce $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$, par contre il semble que la solution soit en équilibre pendant les mois de décembre et janvier.

Dans la friche à 15 cm, dans l'horizon Lg, la teneur en Fe(II) lors des deux premiers prélèvements sont en équilibre avec l'espèce $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$ mais sous-saturée par rapport à $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$. Par la suite les solutions sont largement sursaturées par rapport à $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$ mais il semble qu'il y ait formation de l'espèce $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ pendant un moment.

Dans la friche à 50 cm, dans l'horizon Sg, les solutions sont sursaturées par rapport à l'espèce $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$, mais sont parfois en équilibre avec $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$.

Enfin, à 80 cm dans la friche, horizon Cg, les solutions, lors des premiers prélèvements, sont sous-saturées par rapport aux deux espèces, puis il semble que l'on soit à l'équilibre avec la forme $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$ pendant un moment au mois de novembre 1995.

La formule générale de ces composés peut s'écrire :



Les formes limites de ces rouilles vertes sont $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mais il est possible d'envisager d'autres formes en faisant varier x pas à pas. Les logQ sont normalisés par rapport à 1 Fe^{2+} afin de faciliter la comparaison des graphes (tableau VI.22). Le pas choisi est de 1/6,

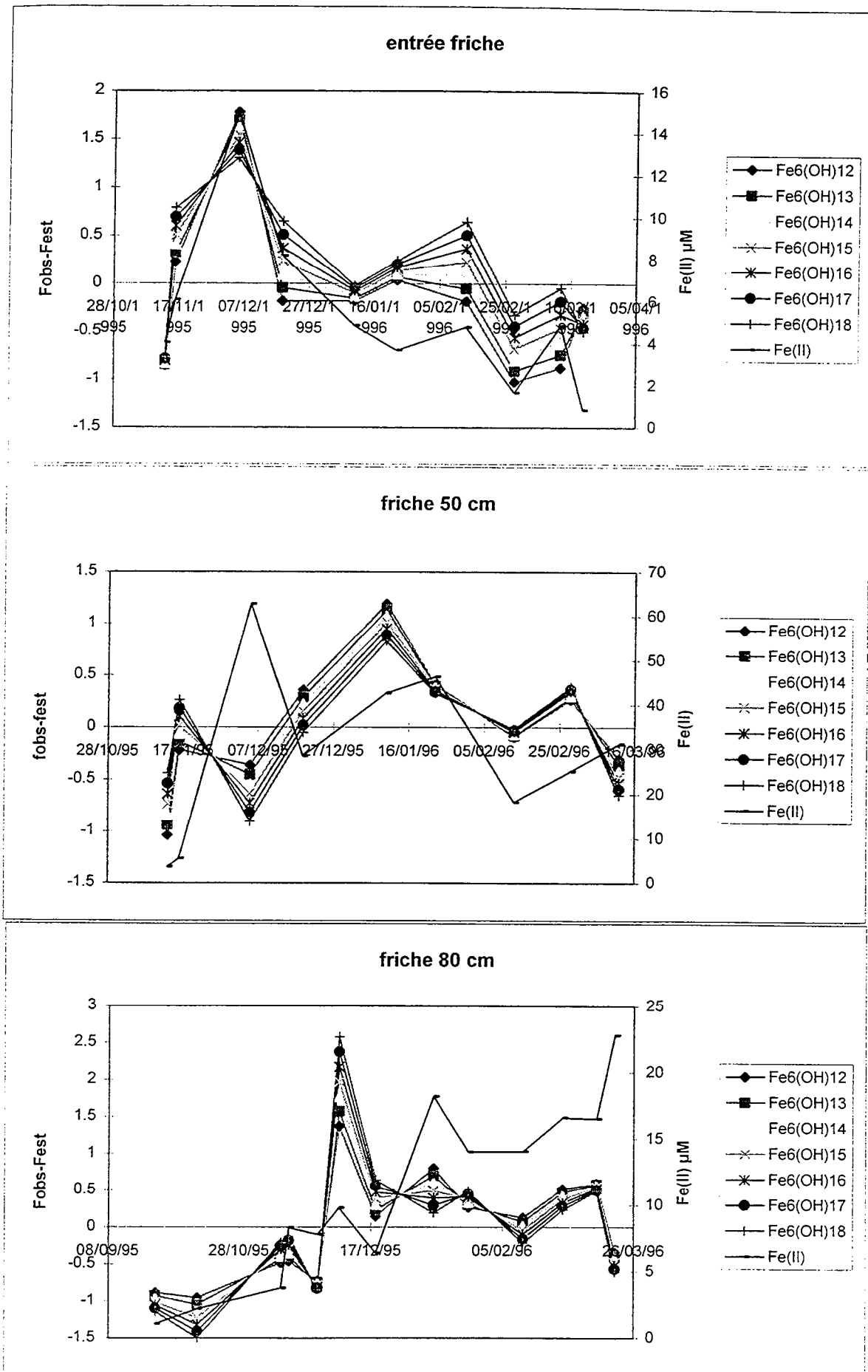


Figure VI.45 : variations de $F(x)$ pour les trois horizons

et on teste ainsi les équilibres depuis le pôle ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ jusqu'au pôle ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (tableau VI.11).

Tableau VI.11: $\log Q$ pour les différentes formes des GR hydroxylées

Minéral	valeur de x	$\log Q$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{12} = \text{Fe}(\text{OH})_2$	0	$\log(\text{Fe}^{2+}) + 2\text{pH}$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{13}$	1/6	$\log(\text{Fe}^{2+}) + (2+1/6)\text{pH} + 1/6\text{pe}$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{14} = \text{Fe}_3(\text{OH})_7$	2/6	$\log(\text{Fe}^{2+}) + (2+2/6)\text{pH} + 2/6\text{pe}$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{15} = \text{Fe}_2(\text{OH})_5$	3/6	$\log(\text{Fe}^{2+}) + (2+3/6)\text{pH} + 3/6\text{pe}$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{16} = \text{Fe}_3(\text{OH})_8$	4/6	$\log(\text{Fe}^{2+}) + (2+4/6)\text{pH} + 4/6\text{pe}$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{17}$	5/6	$\log(\text{Fe}^{2+}) + (2+5/6)\text{pH} + 5/6\text{pe}$
$\text{Fe}_6(\text{OH})_{18} = \text{Fe}(\text{OH})_3$	1	$\log(\text{Fe}^{2+}) + (2+1)\text{pH} + 1\text{pe}$

Le problème majeur pour tester l'équilibre des solutions avec les composés intermédiaires, réside dans le fait que nous ne disposons pas des valeurs des enthalpies libres, donc des valeurs des constantes aux températures des eaux du sol. Nous admettons que la population est homogène et a une température approximative de 10°C , nous prendrons alors une valeur de $\log Q$ définie comme étant la moyenne des $\log Q$ des différentes solutions.

Nous définissons la fonction f telle que $F = \log(a_{\text{Fe}^{2+}})$

cette fonction vaut donc à l'équilibre :

$$F(x) = \log Q - x\text{pe} - (2+x)\text{pH}$$

Les graphes présentent la différence $F_{\text{obs}} - F_{\text{est}}$. La fonction $F_{\text{estimée}}$ résulte d'une valeur moyenne de $\log Q$ calculée en effectuant la moyenne des $\log Q$ des différentes solutions, et la fonction $F_{\text{observée}}$ est le résultat de l'activité du Fe^{2+} en solution à partir des données de l'analyse et du calcul de EQUIL(T). Cette différence sera d'autant plus faible que les valeurs estimées et observées seront semblables, c'est à dire que la solution sera plus proche de l'équilibre avec ce minéral.

La figure (VI.45) présente les fonctions $F(x)$ pour les trois horizons, Lg à l'entrée de la friche à 15 cm, Sg à 50 cm dans la friche et Cg à 80 cm dans la friche. Sur ces figures, la dynamique du $\text{Fe}(\text{II})$ est également représentée.

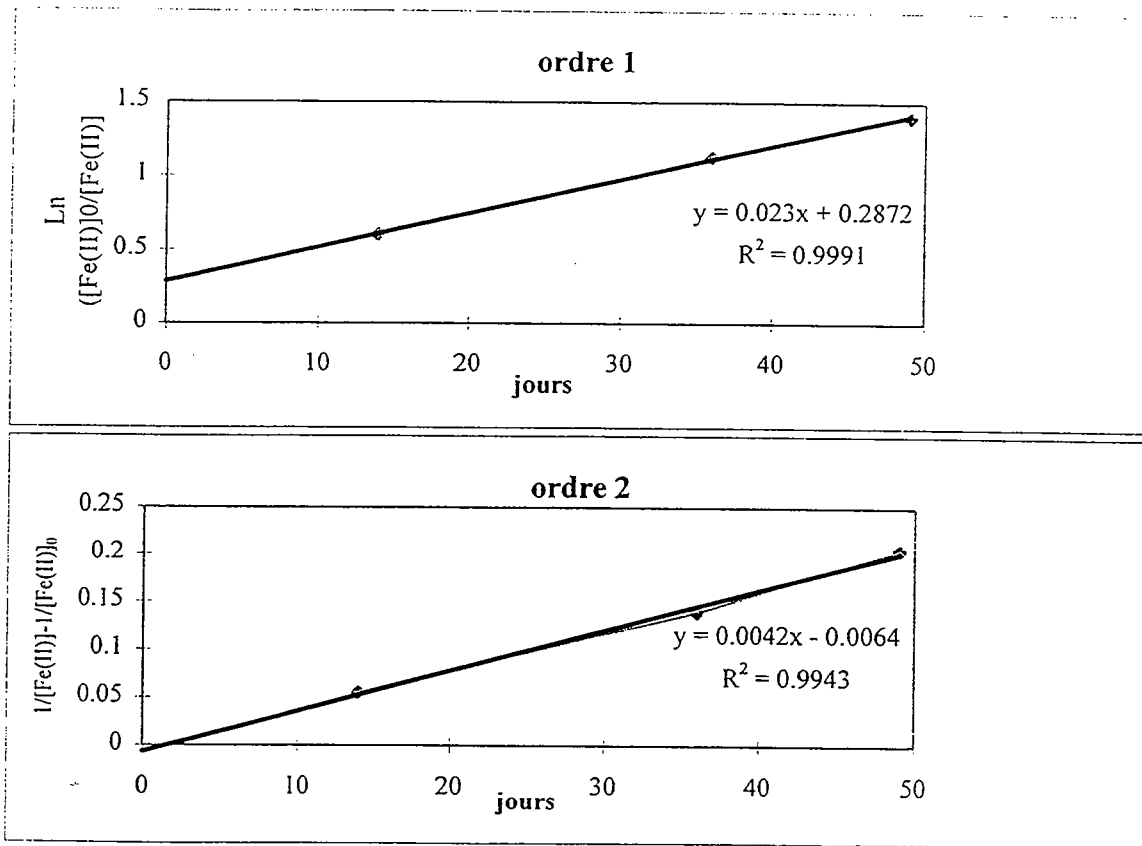


Figure VI.46 : cinétique de précipitation de la "fougérite"

A l'entrée de la friche, la teneur en Fe(II) augmente pendant les trois premières dates du fait de la réduction du fer par les microorganismes en présence de matière organique du lisier. Puis le milieu devient plus oxydant et la teneur en Fe(II) décroît progressivement. Lorsque la teneur en Fe(II) est élevée, la solution est largement sursaturée par rapport aux rouilles vertes. Par contre, lors de la précipitation du minéral, il semble que l'équilibre soit atteint. Le minéral le plus apte à définir l'équilibre, est celui dont l'écart type par rapport à la valeur nulle est le plus faible. Dans ce cas, il s'agit de la valeur $x=2/6$. Cela correspond à la forme de la rouille verte hydroxylée $Fe_3(OH)_7$.

Dans l'horizon Sg, la teneur en Fe(II) augmente pendant les premiers prélèvements, puis chute. La solution semble en équilibre pour la deuxième et la troisième date de prélèvement avec la forme $Fe_2(OH)_5$. Lorsque la teneur en Fe(II) diminue au mois de février on se rapproche de l'équilibre. Il est difficile de définir précisément quelle forme de minéral contrôle la solution, néanmoins une des formes hydroxylées des rouilles vertes semble être la solution la plus vraisemblable.

Dans l'horizon plus profond Cg, la teneur en Fe(II) est de plus en plus élevée en solution. Le pH augmente brusquement en solution, à partir du 5/12/95, les solutions sont sursaturées par rapport aux formes hydroxylées qui sont alors susceptibles de se former, et on observe le retour à l'équilibre en une dizaine de jours. Dans le chapitre V, nous avons émis l'hypothèse de la présence de rouilles vertes sulfatées ($Fe_6(OH)_{12}.SO_4$) dans l'horizon CG. Le produit ionique peut s'écrire $6\log[Fe^{2+}] + 12\text{pH} + 2\text{pe} + \log[SO_4^{2-}]$. Les calculs donnent une valeur moyenne des produits ioniques de 47. Or la valeur de la constante est de 74 : la solution est sous-saturée par rapport à cette espèce qui ne peut donc se former.

VI.3.4.Approche de la cinétique de précipitation

La cinétique à partir de la sous saturation ne donne pas beaucoup d'informations parce qu'il existe un grand nombre de sources de Fe(II) dans le système. Par contre, l'inverse est utilisable, car un seul minéral précipite, ici "la fougérite".

Les données recueillies à l'entrée de la friche permettent de discuter la cinétique de précipitation de la "Fougérite". Nous avons testé une réaction d'ordre 1, en considérant que le pH est stable, celui-ci est donc intégré dans la "constante". La figure (VI.46) présente les résultats. Cependant si on teste une réaction d'ordre 2, l'ajustement est pratiquement aussi

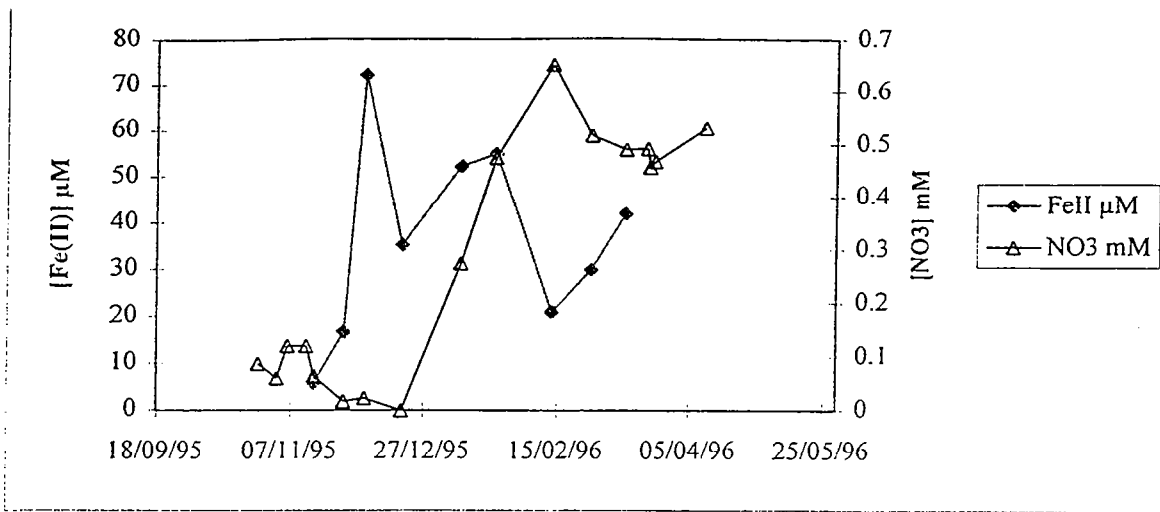


Figure VI.47 : dynamique des nitrates et du Fe(II) en solution, friche 50 cm, Sg

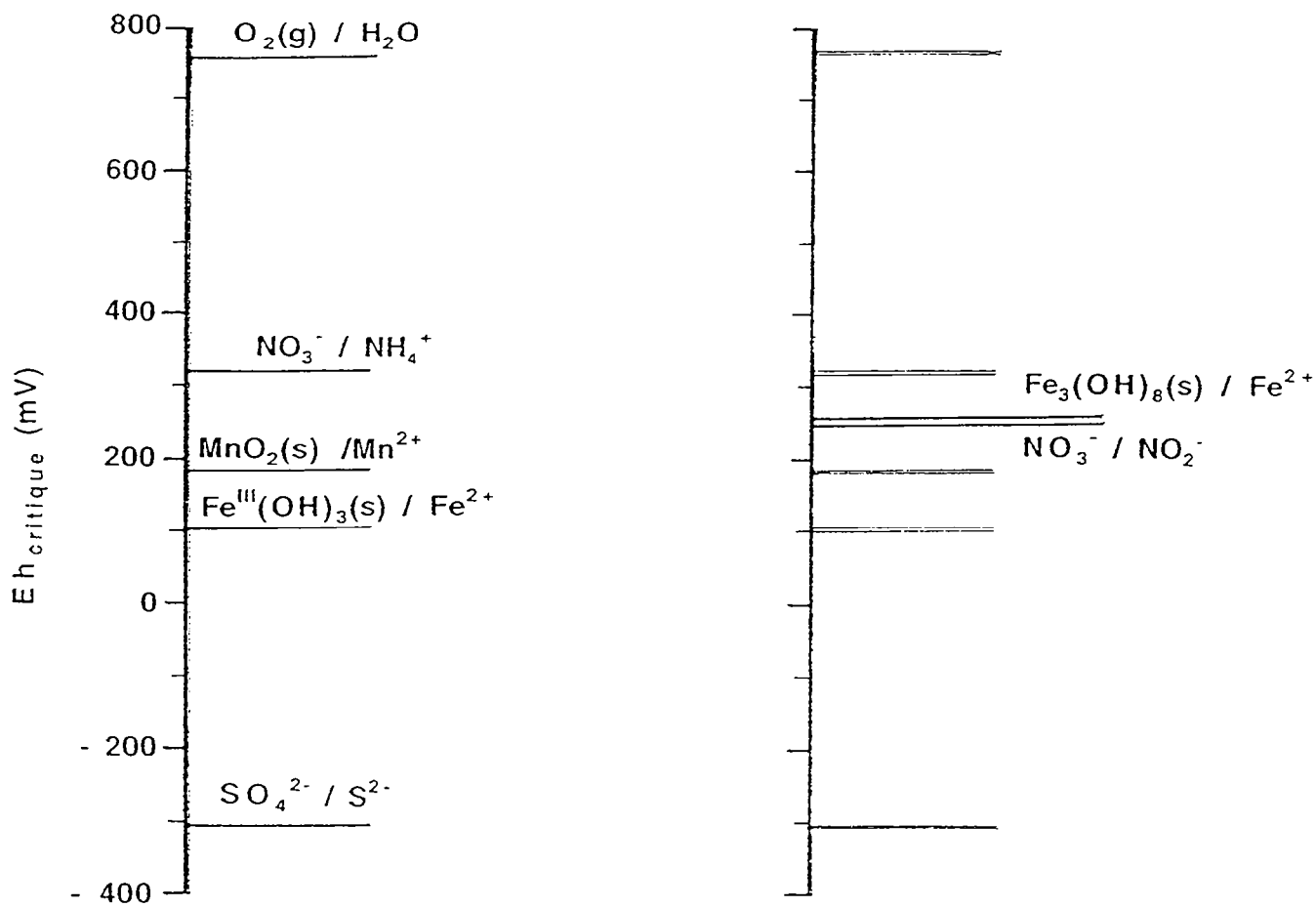


Figure VI.48 : échelle de réduction (SPOSITO, 1981)

Figure VI.49 : échelle de réduction en tenant compte des rouilles vertes (TROLARD, 1996)

correct, quoique un peu moins bon. On considérera que la réaction est de pseudo ordre 1. La constante est de $2.10^{-8} \text{ j}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, ceci est en accord avec les résultats de STUMM et MORGAN (1970) d'un ordre apparent 1 pour la vitesse de diminution de Fe(II).

VI.3.5 Impact de la formation d'espèces hydroxylées des rouilles vertes sur les processus de dénitrification

Dans le chapitre V, l'analyse de la dynamique temporelle a mis en évidence la réduction séquentielle des nitrates puis du fer pendant le mois qui suit la saturation de la zone hydromorphe, puis une augmentation importante des teneurs en nitrates au mois de janvier à l'entrée de la friche et dans la friche à 50 cm. Les nitrates ne semblent pas soumis à la dénitrification.

Ainsi dans la friche à 50 cm, sur la figure (VI.47) on distingue trois périodes. Une première période pendant laquelle les nitrates sont réduits et où le fer apparaît en solution sous la forme Fe(II). Puis une deuxième période pendant laquelle le fer reprécipite, diminution des teneurs en solution entre le 5/12/95 et le 19/12/95. Enfin, une troisième période, pendant laquelle on observe une réaugmentation des teneurs en Fe(II) en solution, donc la dissolution d'une forme solide du fer. Lorsque cette deuxième dissolution intervient, la teneur en nitrates augmente de façon importante et constante. Il y a alors coexistence de nitrates et de Fe(II) en solution.

Lors de la première période, les oxydes de fer présents dans le sol sont des formes entièrement oxydées car pendant tout l'été la nappe s'est abaissée et le milieu était aéré. Ainsi les oxydes de fer présents sont des formes telles que la goéthite ou la lépidocrocite. Pendant cette période on observe la réduction séquentielle des nitrates puis du fer selon l'échelle de réduction classique (SPOSITO, 1981), figure (VI.48). Les p_e critiques sont calculés à $\text{pH} = 7$ avec pour convention, la phase pure d'un solide prise égale à 1 et la teneur en solution de la forme réduite égale à 10^{-7} , et pour les couples en solution, le rapport $\text{ox/red} = 10^6$.

Lors de la deuxième période, les calculs d'équilibre mettent en évidence l'équilibre de la solution avec une forme d'oxyde mixte Fe(II)-Fe(III), à savoir ici une forme hydroxylée des rouilles vertes : la "Fougérite". Ce minéral a pu se former dans le sol à l'occasion d'une période de réoxydation légère. Ce composé possède un p_e critique plus élevé sur l'échelle de réduction, il se situe un peu au dessus du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$. Le tableau (VI.12) présente les

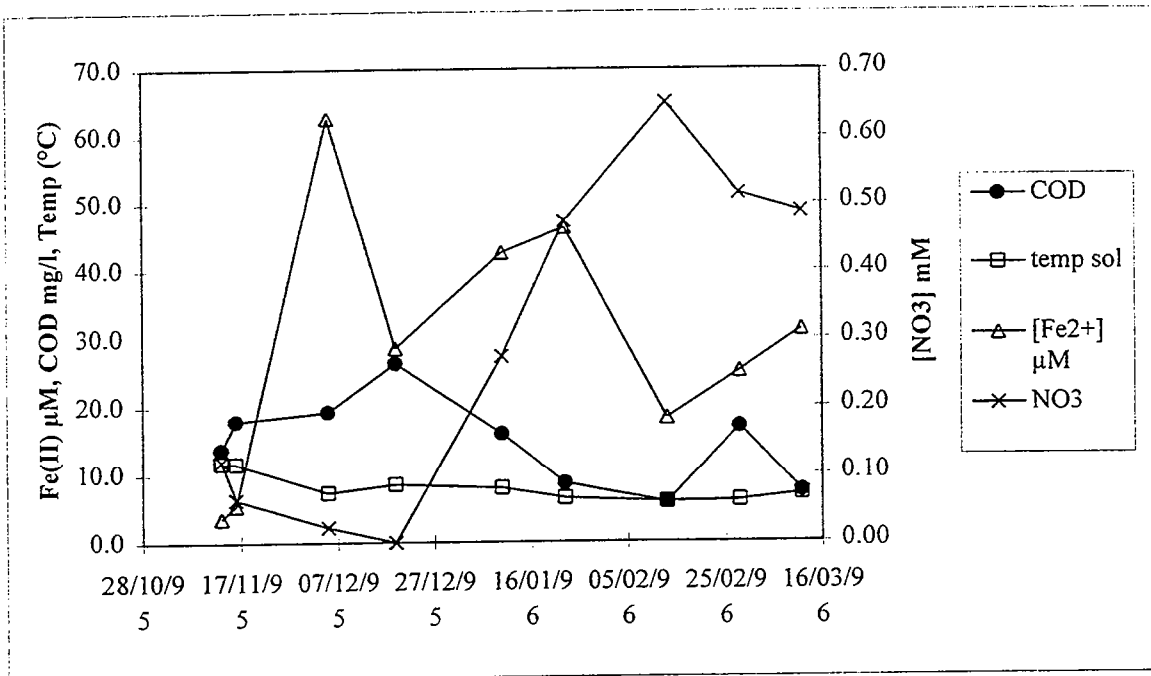


Figure VI.50 : dynamique des nitrates, Fe(II) COD et température du sol

pe critiques des espèces azotées et de deux espèces hydroxylées des rouilles vertes dont les constantes sont estimées mais non précises. L'échelle de réduction est présentée sur la figure (VI.49).

Tableau VI.12: pe critique en intégrant les rouilles vertes hydroxylées (TROLARD, 1996)

Réaction	Log K à 298 K et 1 atm	pe critique
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$	46.5 / 43.75	339 mV / 259 mV
$\text{Fe}_2(\text{OH})_5 + 5 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O}$	24	177 mV
$1/2 \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	14.15	245 mV
$1/8 \text{NO}_3^- + 5/4 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	14.9	318 mV

Au cours de la troisième période, la coexistence du Fe(II) et du nitrate en solution peut s'expliquer par le fait que les microorganismes utilisent de préférence la "Fougérite" comme accepteur d'électrons dans le processus de respiration anaérobie. Le processus de réduction séquentielle s'opère toujours, mais cette fois les nitrates ne sont plus les premières espèces à être réduites. Le milieu est alors tamponné par cette forme du fer spécifique au milieu hydromorphe, et les nitrates sont protégés.

A cette hypothèse, on peut émettre plusieurs objections, en effet la dénitrification peut être ralentie ou stoppée pour différentes raisons. Les processus de dénitrification sont favorisés par des conditions anaérobies, un pH acide, la présence de nitrate, l'existence de matière organique oxydable et une température supérieure à 5°C (GREENWOOD, 1978; HAYCOCK et al. 1992) si l'un de ces facteurs est absent, le processus ne se déroule plus ou se déroule mal.

Le milieu est constamment anaérobie, et le pH est plutôt acide, de l'ordre de 6, les nitrates sont présents en quantité importantes, et la teneur en carbone organique soluble est toujours supérieure à 10 mg/l. Seule la température pourrait être le facteur limitant. Le graphe (figure VI.50) présente la température du sol à 50 cm pendant la période d'étude. La température est de l'ordre de 8°C au mois de janvier et s'abaisse mi février à 6 °C. Les teneurs en nitrates augmentent alors que la température est la même que pendant les périodes précédentes. A priori, toutes les conditions sont donc favorables à la dénitrification.

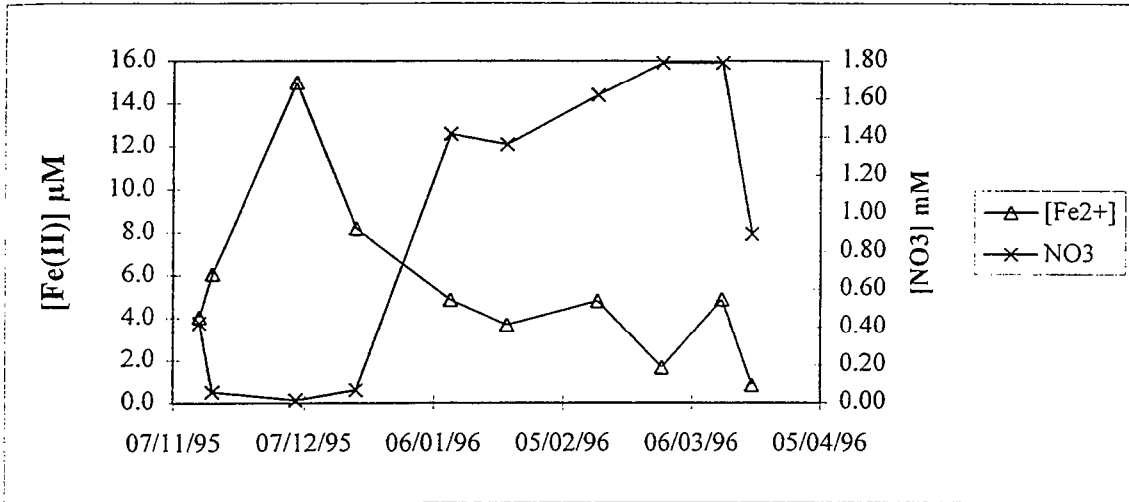


Figure VI.51 : dynamique des nitrates et du Fe(II), entrée friche 15 cm

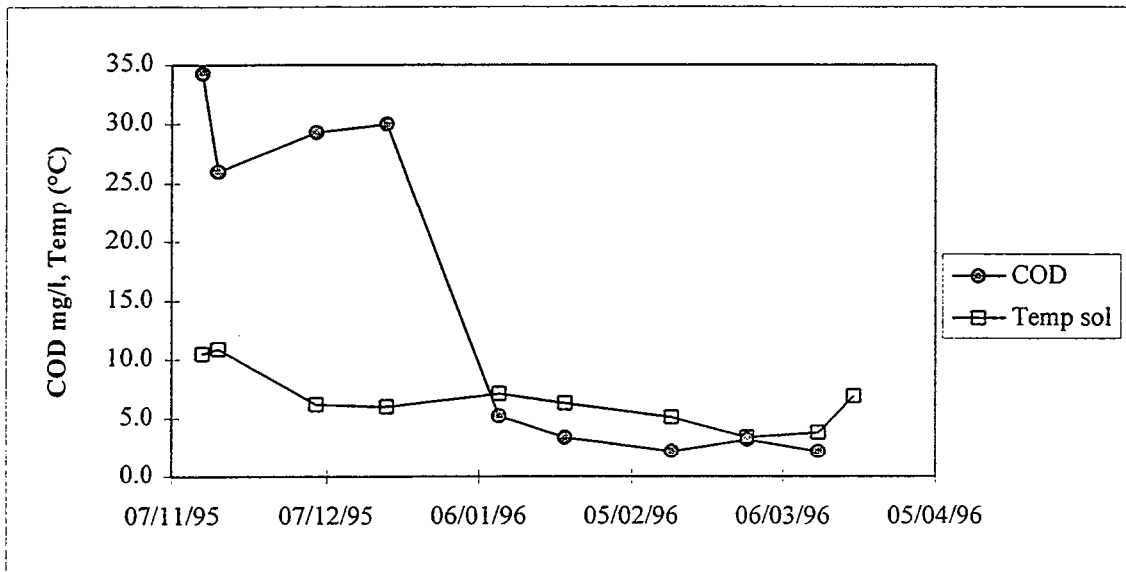


Figure VI.52 : dynamique du COD et température du sol, Sg

Un autre argument pourrait être que le temps de résidence de l'eau dans la zone soit plus rapide que la cinétique de réaction de dénitrification. Mais, nous avons vu que l'année 1995-1996 se caractérise par des précipitations relativement faibles, et que les transferts ne sont donc pas très rapides.

Le même phénomène est observé à l'entrée de la friche. La figure (VI.51) présente la dynamique des nitrates, du Fe(II), la figure (VI.52) la dynamique du COD et la température du sol à 10 cm. On distingue également trois périodes : la réduction des nitrates et la libération de Fe(II), puis la précipitation de Fe(II) en solution et l'équilibre avec une forme hydroxylée des rouilles vertes, enfin, l'augmentation des teneurs en nitrates alors qu'il existe du Fe(II) en solution.

Par contre dans cet horizon, un des facteurs nécessaires à la dénitrification, le carbone organique n'est présent qu'en faible quantité, et peut donc être à l'origine de la haute teneur en nitrates. Cependant la coexistence des nitrates et du Fe(II) en solution, ainsi que l'équilibre de la solution avec une des formes de la "Fougérite" font que l'hypothèse selon laquelle ce minéral tamponne la réduction du milieu peut être considérée à nouveau.

Nous pouvons donc affirmer que les processus de dénitrification ne s'opèrent pas complètement, pas jusqu'au stade de la production de NO et N₂O, et que la formation au cours de la phase anaérobie de rouilles vertes hydroxylées telles que la "Fougérite" qui tamponnent les réactions de réduction pourrait être à l'origine du dysfonctionnement de la dénitrification. Dans l'horizon plus profond, à 80 cm, on a imaginé dans le chapitre V, une réduction des nitrates par les rouilles vertes sulfatées. Or dans notre milieu, il ne peut se former de telles rouilles vertes sulfatées. Il paraît plus probable que l'eau circule assez lentement pour que la réduction s'opère le long du transect.

VI.3.6 Spéciation des métaux en solution avec et sans ligand organique

Le fer

Le tableau (VI.13) présente les activités du fer en solution sous forme libre, complexée avec les ligands inorganiques calculé sans tenir compte du ligand catéchol, puis en tenant compte du ligand. Les résultats obtenus sur une eau du sol sont présentés, mais il en est de même pour les autres solutions.

Tableau VI. 13: activités des espèces du fer en solution

espèce en solution	sans le catéchol (M)	avec le catéchol ,ligand L (M)
Fe^{2+}	$7,84.E^{-4}$	$7,84.E^{-4}$
FeCl^+	$1,99. E^{-7}$	$1,99. E^{-7}$
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)^+$	$1,01. E^{-7}$	$1,01. E^{-7}$
FeSO_4	$5,13. E^{-7}$	$5,13. E^{-7}$
$\text{Fe}(\text{OH})^+$	$0,32 E^{-8}$	$0,32 E^{-8}$
Fe^{3+}	$2,80 E^{-11}$	$2,80 E^{-11}$
FeL		$1,81. E^{-13}$

La proportion de fer complexé par ce ligand est négligeable. Le fer est essentiellement présent en solution sous forme Fe^{2+} .

Le cuivre

De même, le tableau (VI.14) présente les activités des espèces du cuivre en solution sans le catéchol et avec le catéchol.

Tableau VI. 14: activités des espèces du cuivre en solution

espèce en solution	sans le catéchol (M)	avec le catéchol ,ligand L, (M)
Cu^{2+}	$7,85 E^{-7}$	$7,83.E^{-7}$
CuCl^+	$7,34. E^{-11}$	$7,31. E^{-11}$
CuSO_4	$6,95. E^{-9}$	$6,93. E^{-9}$
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	$1,10 E^{-10}$	$1,10 E^{-10}$
Cu^+	$7,63 E^{-14}$	$7,61 E^{-14}$
CuL		$2,75. E^{-10}$

Le cuivre est en concentration très faible dans cette eau, la forme libre prédomine. La part de cuivre complexée par le ligand est de l'ordre de 1/1000.

Pour le zinc, les résultats sont similaires. Le zinc est essentiellement sous forme libre en solution.

L'aluminium

Le tableau (VI.15) présente les activités des espèces du zinc en solution.

Tableau VI. 15: activités des formes de l'aluminium en solution

espèce en solution	sans le catéchol (M)	avec le catéchol (ligand L)
Al^{3+}	$1,07 E^{-6}$	$8,99.E^{-7}$
$Al(OH)^{2+}$	$1,76. E^{-6}$	$1,47. E^{-6}$
$Al(OH)_2^+$	$1,74 E^{-6}$	$1,46 E^{-6}$
$Al(SO_4)^+$	$3,81. E^{-8}$	$3,20 E^{-8}$
AIL		$9,13 E^{-7}$

L'aluminium est complexé par le catéchol, il y a autant d'aluminium libre que d'aluminium complexé par le catéchol.

Conclusion

Les effets de la complexation du catéchol sur le fer, le cuivre et le zinc sont négligeables. Par contre, le catéchol complexe l'aluminium. Ceci confirme l'observation faite à partir de l'ultrafiltration, où nous trouvons de l'aluminium dans la fraction de plus faible poids moléculaire. Nous n'exploiterons pas ces résultats sur la mobilisation de l'aluminium dans le profil, car l'aluminium n'est pas notre sujet de préoccupation majeur. Cette étude a en effet été réalisée dans le but de quantifier la complexation du cuivre et du zinc par le catéchol. Il aurait fallu mieux définir la matière organique en solution afin de caractériser différents ligands complexants. Il aurait été possible, également, de définir un ligand modèle, du type acide fulvique portant un certain nombre de fonctions carboxyliques et hydroxyles, ainsi la proportion de métaux complexés aurait certainement été plus importante.

Cependant, nous avons préféré n'introduire dans le modèle que des ligands identifiés.

VI.4 Synthèse du chapitre

Les diverses méthodes développées dans cette étude sont appliquées sur les eaux du sol collectées durant une saison de saturation. L'ultrafiltration tangentielle permet de confirmer le transfert de composés organiques issus du lisier vers la zone humide. Les effets de l'épandage sont visibles pendant un mois. En fonction des conditions climatiques, un processus de chromatographie s'opère le long du transect. Les molécules organiques de faibles poids moléculaire semblent migrer plus vite que les molécules de poids moléculaire plus élevés. Le cuivre semble être associé aux molécules organiques, alors que le zinc semble être dans la fraction de plus petit poids moléculaires. Néanmoins, quelle que soit leur forme en solution, les micropolluants métalliques sont également retenus le long du transect. Lorsque le milieu est en condition saturée anaérobie, le fer est principalement sous forme Fe(II) et libre en solution.

Les fortes teneurs en Fe(II) de l'horizon organique de la zone humide sont dues à une synergie entre une réduction par la microflore et une réduction abiotique par des composés phénoliques, dont le catéchol.

Le modèle de spéciation en solution permet de mettre en évidence la présence de « fougérite » dans notre système. Cette espèce minérale, située plus haut que le couple nitrate/nitrite sur l'échelle de réduction, tamponne le potentiel d'oxydoréduction et empêche les processus de réduction de s'opérer. Néanmoins, les teneurs en nitrates sont toujours inférieures de moitié entre l'entrée de la friche et le milieu de la friche. Cet abattement peut être du à une dilution ou à une dénitrification partielle. Dans la mesure où nous n'avons pas quantifié les flux, nous ne pouvons pas discerner entre les deux hypothèses. Il est possible, et même probable, que le sol ne soit pas un réacteur homogène, et que différents processus s'opèrent à l'échelle du microsite. *Il en reste toujours qu'il existe un facteur limitant la dénitrification d'ordre biogéochimique à côté des facteurs hydrologiques.* En effet, le milieu est assez réducteur pour qu'il y ait présence de Fe(II) dans tous les collecteurs.



Conclusions générales



Conclusions générales

Les zones humides de bas de versant dès qu'elles sont saturées sont le siège de processus très particuliers. En effet, la microflore consomme l'oxygène dissous puis, selon une réduction séquentielle, dont l'ordre peut varier, réduit les nitrates et les oxydes de fer. Ces zones sont souvent l'interface entre le versant intensément cultivé et le cours d'eau, c'est le cas notamment en Bretagne. Ainsi, les apports réalisés sur le versant, notamment lors d'épandage d'effluents d'élevage, influencent la qualité des eaux de ces zones, dans la mesure où ces milieux sont des systèmes ouverts. Les épandages ont des conséquences sur les teneurs en micropolluants métalliques cuivre et zinc, qui peuvent devenir toxiques pour l'écosystème, ainsi que sur la teneur en nitrates des eaux puisque les nitrates sont lessivés pendant l'hiver.

Ces apports d'éléments dans la zone humide de bas fond modifient les équilibres géochimiques en place, et des réactions supplémentaires à celles d'un processus normal de réduction en anaérobiose se mettent en place, pour que le système se régule.

Ces milieux, parce qu'ils sont dépourvus en oxygène, sont le siège de réactions particulières. Il est impératif, pour les étudier, de conserver autant que possible les caractéristiques physico-chimiques de la solution du sol, donc les conditions réduites, pour éviter la réprécipitation du fer et les perturbations qu'elle peut entraîner sur les métaux et les ligands organiques. Il faut donc maîtriser l'échantillonnage, le conditionnement de la solution et les analyses en conditions préservées sous atmosphère dépourvue d'oxygène.

Appréhender les apports et les transferts éventuels est également indispensable pour différencier la dynamique des éléments propres aux processus qui se déroulent dans la zone humide de la dynamique due aux intrants.

Enfin, l'approche de la réactivité et de la spéciation en solution est la dernière étape pour comprendre plus finement les processus.

I. LA METHODOLOGIE

Un effort important de méthodologie a été mis en oeuvre afin d'étudier la qualité des eaux dans ces milieux réduits.

Les méthodes d'analyse

* Une méthode de dosage colorimétrique du Fe(II) par le ligand DPKBH a été mise au point et appliquée aux eaux du sol. La stabilité du complexe, pendant au moins deux heures, assure la validité des dosages effectués au laboratoire après conditionnement des échantillons sur le terrain.

* Les solutions d'eau du sol sont conservées à l'abri de l'oxygène de l'air pendant le prélèvement, le transport au laboratoire, la filtration ainsi que pendant l'ultrafiltration tangentielle. Les caractéristiques physico-chimiques et les teneurs en Fe(II) sont préservées. Les risques d'oxydation du fer et de coprécipitation des micropolluants métalliques sont ainsi limités.

L'échantillonnage de la solution du sol

* Les dispositifs de prélèvement permettent d'appréhender une variabilité spatiale intra ou inter- horizons tout en préservant la structure du sol.

* Ils permettent seulement de collecter les eaux libres du sol

→ La connexion hydraulique entre les horizons peut ainsi être mise en évidence, et les transferts d'éléments peuvent être caractérisés, en fonction de l'organisation des sols en horizons dans le paysage.

II. LES TRANSFERTS

* On peut situer le niveau du bruit de fond géochimique du cuivre ($0,03 \mu\text{M}$) et du zinc ($0,4 \mu\text{M}$) dans la zone humide, dans le contexte de notre étude (sols hydromorphes sur schistes briovériens).

* Les transferts d'eau, et donc de polluants, nitrates ou micropolluants métalliques, se font principalement dans les horizons de surface lorsque les précipitations sont importantes. Les transferts sont rapides, et les polluants peuvent migrer jusqu'au réseau hydrographique. Les conséquences sont importantes sur l'écosystème car il existe un nombre important de zones humides de bas de versant, dont certaines ont des pentes bien plus élevées que sur notre site; ce qui accélère encore les transferts vers le cours d'eau.

* Les micropolluants métalliques sont essentiellement immobilisés dans l'horizon de surface du versant, mais si les épandages sont suivis de fortes pluies, une partie non

négligeable migre par voie dissoute ou particulaire, et s'accumule alors dans les horizons de la zone humide. Suite aux épandages, la concentration en zinc peut atteindre 13 μM et la concentration en cuivre, 0,2 μM dans la zone humide.

* Les temps de résidence des composés peuvent être très courts, puisqu'en une semaine ils peuvent avoir traversé une zone humide de 50 mètres.

* Il semble qu'un processus de chromatographie s'opère le long du versant lorsque les précipitations ne sont pas importantes ; les micropolluants métalliques sont retenus alors que les composés organiques de faibles poids moléculaires migrent.

III. LA REALISATION DES CONDITIONS REDUCTRICES

→ La réduction du milieu est fonction de facteurs antagonistes que sont la recharge en oxygène dissous par les pluies et la consommation de cet oxygène par les micro-organismes.

Saturation en eau n'est pas forcément synonyme de milieu réducteur.

Lorsque les précipitations sont rapprochées et fortes, la recharge en oxygène dissous est plus rapide que la consommation de l'oxygène par la microflore, et le milieu reste oxydant. Lorsque les précipitations sont plus espacées, le milieu se confine et devient réducteur.

Il existe une dynamique temporelle constituée de plusieurs cycles de réduction, réoxydation.

→ La variation du potentiel d'oxydo-réduction a pu être modélisée dans l'horizon de surface de la zone humide, en fonction des précipitations journalières, de l'évapotranspiration et du temps écoulé depuis la saturation de la zone. Ce modèle, empirique, fonctionne, et permet de formaliser l'hypothèse précédente. Néanmoins le modèle proposé ne s'applique pas aux horizons profonds.

* Les horizons présentent des conditions réductrices différentes ; l'horizon le plus réduit (plus bas potentiel d'oxydoréduction et plus forte teneur en Fe(II) : 400 μM) est l'horizon organique de la zone humide, puis l'horizon à 50 cm (50 μM de Fe(II)) ; enfin ceux situés plus en profondeur, à 80 cm, et à l'entrée de la zone humide sont les moins réduits (10 μM de Fe(II)).

* Les teneurs en nitrates sont nulles à 80 cm, alors qu'elles sont très élevées (plus de 100 mg/l) à l'entrée de la zone humide et de l'ordre de 50 mg/l à 50 cm dans la zone humide.

* Nous n'avons pas observé d'effet limitant de la température sur la réduction du milieu, même à des températures de 4°C.

* Le sol n'est pas un réacteur homogène, il peut exister des zones plus réduites où la dénitrification s'effectue et d'autres où elle ne s'effectue pas. Il y a une hétérogénéité spatiale.

IV. LA SPECIATION EN SOLUTION ET LA REACTIVITE SOL/SOLUTION

* Le carbone organique dissous se distribue dans toutes les fractions de poids moléculaires (définies par ultrafiltration tangentielle) suite aux épandages. Mais au bout d'un mois, le carbone organique dissous n'est plus présent que dans la plus petite fraction ; le système est revenu à son état initial. La matière organique du lisier, riche en composés facilement dégradables, semble stimuler l'activité biologique (micro-organismes aérobies et anaérobies) et ainsi accroître la dégradation des composés organiques du sol hydromorphe, normalement lente.

* Dans la fraction soluble du lisier, le cuivre semble être associé à la matière organique, alors que le zinc semble plutôt être libre en solution.

* La mobilisation du cuivre et du zinc est corrélée à la mobilisation du Fe(II) en solution.

* La teneur en Fe(II), importante dans l'horizon de surface, est due à une synergie entre une réduction par les micro-organismes et une réduction abiotique par des composés phénoliques, dont le catéchol.

* Le catéchol complexe l'aluminium, mais pas les autres métaux. Ces ligands organiques peuvent entraîner une mobilisation de l'aluminium en solution.

* Les calculs d'équilibre minéraux/solution montrent que le Fe(II) est contrôlé par un hydroxyde mixte de Fe(II)-Fe(III) appelé la « fougérite ». Selon l'horizon et le moment au cours de la phase de saturation, cet hydroxyde est plus ou moins réduit ou oxydé.

* La cinétique de précipitation de cet hydroxyde mixte Fe(II)-Fe(III) peut être approchée dans le milieu naturel.

La réactivité sol/solution en fonction des alternances d'oxydoréduction :

* Les processus de réduction séquentiels s'effectuent tout d'abord classiquement, les nitrates puis les oxydes de fer, lorsque la zone humide passe pour la première fois en conditions anoxiques à la fin de la période sèche.

* Dans la suite de la phase de saturation, contrairement au modèle classique de réduction séquentielle, on observe que les nitrates et le Fe(II) coexistent en solution. On peut émettre l'hypothèse que l'ordre de la réduction change, lorsqu'une espèce minérale, la « fougérite », un composé mixte de Fe(II) et Fe(III) se forme dans le milieu à l'occasion de courtes périodes de réoxydation hivernales. Cette espèce étant située plus haut sur l'échelle de réduction que le couple nitrate/nitrite, tamponne le potentiel d'oxydoréduction et empêche les processus de dénitrification de s'opérer. Cependant cette hypothèse repose sur des calculs d'équilibre en solution, et il reste à mettre en évidence cette forme minérale dans les sols du transect.

→ Il peut exister un facteur limitant la dénitrification, d'ordre biogéochimique, à côté du facteur limitant hydrologique.

V. IMPLICATIONS SUR L'ENVIRONNEMENT

La réglementation en vigueur sur les périodes d'épandage a été mise en place dans le but de réduire les fuites de polluants, et notamment les nitrates, vers le réseau hydrographique. Cette étude confirme le fait que les épandages ne doivent pas être entrepris lors de périodes pluvieuses, afin de limiter les risques de transferts de nitrates et aussi de micropolluants cuivre et zinc vers les zones humides. En effet, on risque d'assister, à long terme, à des stockages de cuivre et de zinc importants, qui peuvent être mobilisés lors de conditions réductrices prolongées. Ceci aura alors un impact sur l'écosystème.

La microflore des zones humides de bas de versant cultivés semble être activée par la matière organique du lisier. La capacité de dénitrification est alors accrue par rapport à d'autres régions de France qui ne connaissent pas des épandages si intensifs. Cependant, l'existence d'un facteur limitant de la dénitrification, d'ordre biogéochimique, combinée aux facteurs limitant hydrologiques pourrait restreindre la réalisation des conditions favorables à la dénitrification dans les zones humides à de courtes périodes de temps, difficilement prévisibles.

VI. LES PERSPECTIVES

Perspectives méthodologiques

Concernant la fréquence d'échantillonnage, il serait très intéressant d'acquérir des données à un pas de temps beaucoup plus fin, de l'ordre de la journée, afin de caractériser plus précisément les processus de réduction séquentiels, et les valeurs de potentiel d'oxydoréduction atteintes lors de périodes « critiques » de fonctionnement du sol. Il est également indispensable de développer des techniques de prélèvements et de dosage *in-situ* afin de préserver au maximum les caractéristiques physico-chimiques de la solution. En limitant les risques de contamination de la solution par l'oxygène de l'air, on préserve l'intégrité des données. En ce sens, les progrès réalisés sur les capteurs chimiques (capteurs de nitrates entre autres) paraissent prometteurs. Le monitoring environnemental permettant l'acquisition de données non biaisées, et de leur évolution temporelle, doit être actuellement développé.

Atteindre la spéciation en solution relève encore beaucoup du défi...Il est très difficile de ne pas perturber les équilibres en solution. Les méthodes de polarographie sont peut être les méthodes les plus prometteuses. On peut également aborder la spéciation en solution en caractérisant les ligands en solution, et en les intégrant dans des modèles de spéciation. Cependant la caractérisation des complexes non covalents est encore très difficile. La spectrométrie de masse électrospray doit permettre de préciser ces complexes en solution. Il est actuellement très difficile de caractériser un composé particulier, présent en très faible concentration parmi un ensemble d'autres composés à des teneurs beaucoup plus fortes, mais les récents progrès en MS/MS permettront peut être de résoudre ce problème.

Perspectives scientifiques

La notion de facteur limitant la dénitrification, d'ordre biogéochimique, qui reste à vérifier par d'autres études, n'a pu être mise en avant que par une approche combinant les transferts d'eau et de soluté et la réactivité en solution et entre sol et solution. Acquérir des données sur le terrain et compléter les observations par des expériences de laboratoire me

paraît indispensable pour appréhender le système naturel. Cette étude a montré qu'en tenant compte simultanément des dynamiques du Fe(II), des nitrates, du carbone organique soluble il est possible d'appréhender les processus qui se passent dans ce réacteur biogéochimique complexe qu'est le sol.

Dans la mesure où cette étude n'a été réalisée que sur un seul site, il faut donc l'élargir à d'autres zones humides de bas de versant. De plus, caractériser la « fougérite » dans ces sols est indispensable pour statuer sur cette capacité de tamponner le milieu.

Un aspect, qui n'a pas été abordé ici, et qui doit cependant être d'une grande importance, est la mobilisation des micropolluants par les micro-organismes. Le domaine de compétence doit donc être vaste et ne pourra se réaliser que par des collaborations actives entre disciplines.

Seuls les micropolluants métalliques ont été abordés dans cette étude, mais le versant intensément cultivé reçoit également des micropolluants organiques, les pesticides. Les problèmes environnementaux d'une migration des pesticides vers le réseau hydrographique se poseront peut être plus tôt que les problèmes dus aux micropolluants métalliques. La dégradation de ces composés dans les sols hydromorphes doit donc être considérée.

Bibliographie



BIBLIOGRAPHIE

- ABDELMOULA M., TROLARD F., BOURRIE G. and GENIN J.M., 1997.** Evidence for the Fe(II)-Fe(III) green rust "Fougerite" mineral occurrence in a hydromorphic soil and its transformation with depth. *Hyperfine Interactions*. sous presse.
- ALTMAN R.S., BUFFLE J., 1988.** The use of differential equilibrium functions for interpretation of metal binding in complex ligand systems :its relation to site occupation and site affinity distributions. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, vol 52, 1505-1519.
- AMY G.L., THOMPSON J.M., TAN LO, DAVIS M.K., KRASBER S.W., 1990.** Evaluation of THM precursor contribution from agricultural drains. *J Awwa* 82, 1, 57-64.
- ASTRUC M., 1991.** L'analyse et l'eau. *Analisis*. v.19, n°2, i14-i17.
- AUMAITRE A., 1981.** Copper in Animal Wastes and Sewage Sludge. Proc. of the EEC Workshop. ed L'Hermite and Dehantschutter.
- BACCINI P., et SUTTER U., 1979.** *Schweiz. Z. Hydrol.* 41, 291.
- BARTOLOME B., BENGOCHEA M.L., GALVEZ M.C., PEREZ-ILZARBE F.J., HERNANDEZ T., ESTRELLA I. and GOMEZ-CORDOVES., 1993.** Photodiode array detection for elucidation of the stucture of phenolic compounds. *Journal of Chromatography A*, 655, 119-125.
- BECKETT P.H., 1989.** The use of extractant in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sewage sludges treated soil. *Adv. Soil Sci.*, 9, 144-176.
- BERTHELIN J., 1982.** processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes en regions tempérées. Incidence sur la pedogenese. *Pedologie*, XXXII, 3,p.313-328, 3 fig., 6 tab. Gand.
- BERTRAND M., 1994.** De la production à l'élevage : la gestion des lisiers de porcs. *Bulletin technique d'Information (BTI)*, 14, 53-71.
- BOURG CM. A., 1991.** Inorganic micropollutants in water : problems and their analytical aspects. *Analisis*, v. 19, n°2, i17-18.
- BOURRIE G., 1978.** Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Memoire Sci. Géol.*, 52, 174p.
- BOURRIE G., MAITRE V., CURMI P., 1994** Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1994, t.138,serie II, 87-92.
- BOURRIE G. et MAITRE V., 1994.** Iron control in solution from hydromorphic soils under temperate climate by equilibrium with mixed Fe(II) and Fe(III) mineral ferroso-ferric. *Proc. 15th world Congres Soil Sci.* Acapulco. 3b.II.143-144.
- BRATSCH S.G., 1989.** Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J.of Phys. & Chem. Reference Data*, 18,1, 1-22.
- BRAUDE R., 1975.** Copper as a performance promoter in pigs. *Trans. Symp. Copper in Farming*, London, 79-94.
- BUFFLE J., DELADOEY P., HAERDY W., 1978.** *Anal. Chim.Acta*, 101, 339.
- BUFFLE J., 1992.** Chemical speciation in the environment.

- CAMPANA J.E., 1980. Elementary theory of the quadripole mass filter. *INT. J. of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 33, 101-117.
- CAO YI, CONKLIN M., BETTERTON E., 1995. Competitive Complexation of trace metals with dissolved humic acid. *Env. Health Perspect.* vol.103, sup.1, 29-32.
- CHARLOT G. 1961. Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Principe et méthodes. 2^o éd., Masson, Paris, pp 158-160 ; pp. 318-323.
- CHARLATCHKA R., 1996. Mobilité des métaux dans un sol contaminé : influence des conditions réductrices. Thèse de l'Université de Paris XII Val de Marne, UFR Sciences et technologie.
- CHEVERRY C., 1982. Une conséquence des épandages de lisier de porcs sur les sols bretons : l'enrichissement en nitrates et en calcium des solutions du sol. Question II, rapport n°11, XVIIèmes Journées de l'Hydraulique Nantes.
- COLLINS M.R, AMY G.L., STEELINK C., 1986. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter : implication for removal during water treatment. *Env Sci Technol.* 20, 10, 1028-1032.
- COPPENET M., 1974. L'épandage du lisier de porcherie. Ses conséquences agronomiques. *Ann. Agron*, 25, 403-423.
- COPPENET M., 1981. Production de base et valorisation des sous produits. Coll. Régional : «Production agricole et gestion de l'eau». Rennes, 20 janvier 1981.
- COPPENET M., GOLVEN J., SIMON JC., LE CORRE L., LE ROY M., 1993. Evolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du Finistère. *Agronomie*. 13, 77-83.
- COTTENIE A. 1981. dans Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Amsterdam. CEP Consultants Ltd., Edinburgh.
- CRATHORNE B., FIELDING M., STEEL C.P., WATTS C.D., 1984. Organic compounds in water : analysis with coupled column HPLC and soft ionisation mass spectrometry. *Env. Sci. Technol.* 18, 10, 797-802.
- CRIAUD A. et FOUILLAC C., 1986. Etude des eaux therminérales carbogazeuses du Massif Central français. I. Potentiel d'oxydoréduction et comportement du fer. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 50, 525-533.
- CURMI P., 1993. Analyse structurale et dynamique actuelle des systèmes pédologiques. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches. Université de Rennes I, 83p + annexes.
- CURMI P., DURAND P., GASCUEL-ODOUX C., HALLAIRE V., MEROT Ph, ROBIN P., TROLARD F., WALTER C., BOURRIE G., 1995. Le programme CORMORAN -INRA : de l'importance du milieu physique dans la régulation biogéochimique de la teneur en nitrates des eaux superficielles. *Journal Européen d'Hydrologie*, tome 26, fasc. 1, 37-56.
- DOMMERGUES Y., MANGENOT F., 1970. Ecologie microbienne du sol. Masson, Paris, 796p.
- DOLE , 1968. Molecular beams of macroions. *J.phys.Chem.*, 49, 2240-2249.
- DONALDSON W.T., 1977. Trace organics in water. *Env. Sci. Technol.* 11, 348-351.
- DRISSI H., REFAIT Ph. et GENIN J-M.R., 1994. The oxidation of Fe(OH)₂ in the presence of carbonate ions : structure of carbonate green rust one. *Hyperfine Interactions*, 90, 395-400.
- DUCHAUFOUR P., 1983. Pédologie.vol 1 Masson,Paris 490 pp.
- DURAND P., JUAN TORRES J.L., 1996. Solute transfer in agricultural catchments : the interest and limits of mixing models. *Journal of hydrology*, 181, 1-22.

- EVERETT D. H.**, 1989. Basic Principles of colloïds science, Burlington House, London, 243p.
- EYROLLES F.**, 1994. La fraction colloïdale organique dans les processus de transport des métaux dans les eaux de surface : application aux systèmes d'altération en milieu tropical (Brésil). Thèse doctorat. Université d'Aix-Marseille.
- FAULKNER S.P., RICHARDSON C.J.**, 1989. Physical and chemical characteristics of freshwater wetland soil parameters. in *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*, D.A.Hammer, ed., Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, pp 41-72.
- FENN J.B., MANN M., MENG C.K., WONG S.F.**, 1990. Electrospray ionization- principles and practice. *Mass Spectrometry Reviews*, 9, 37-70.
- FENN J.B.**, 1993. ion formation from charged droplets : roles of geometry, energy and time. *Rapid Comm. in Mass Spectrometry*, 1992, 6, 463-468.
- FIELDING M., PACKMAN RF.**, 1977. Organic compounds in drinking water and public health. *L. INST Water Eng. Sci.* 31, 353-375.
- FÖRSTNER U.**, 1985. Chemical forms and reactivities of metal in sediments. in *Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils*.
- FRITZ B.**, 1981. Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Memoire Sci. Géol.*, Strasbourg, 65, 197p.
- GAMBRELL R.P., PATRICK W.H.**, 1978. Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments, in *Plant Life in Anaerobic Environments*. D.D.Hook and Crawford, eds., *Ann Arbor Sci. Pub. Inc., Ann Arbor*, pp 375-423.
- GOURRU M.**, 1992. Description spatiale des sols du bassin versant de référence de Naizin (Morbihan). *Mémoire d'ingénieur, option «sol et aménagement», ENSA, Rennes*, 44p.
- GREENWOOD D.J.**, 1961. The effect of oxygen concentration on the decomposition of organic materials in soil. *Plant and Soil* 14, 360-376.
- GREENWOOD D.J.**, 1978. Critique of « spatial variability of nitrogen in soils » in : *Nitrogen in the environment*, volume 1, Nielsen and Mac Donald J. ed, New York, 526p.
- HANSEN C.B.H., BOORGGARD O.K et SORENSEN J.**, 1994. Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58, 2599-2608.
- HANSEN C.B.H., KOCH C.B., NANCKE-KROGH H.,BOORGGARD O.K et SORENSEN J.**, 1996. Abiotic nitrate reduction to ammonium : key role of green rust. *Env. Sci.Technol.* 30, 2053-2056.
- HAYCOCK N.E., PINAY G., WALKER C.**, 1992. Nitrogen retention in river corridor : European Perspective. *Ambio* pp. 1-14.
- HAYES M.H.B., MacCARTHY P., MALCOLM R.L. et SWIFT R.S.**, 1989. *Humic Substances II*, in search of stucture. ed John Wiley & Sons.
- HEDUIT M., ROUSTAN J.L, AUMAITRE A., et SEGUIN M.**, 1977. *Jour. Rech.Porcs.* 9, 305-310.
- HELGESON H.C.**, 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.

- HERON S, TCHAPLA A**, 1993. Propriétés et caractérisations des phases stationnaires et phases mobiles de chromatographie liquide à polarité de phases inversées. *Analisis*, 21, 327-347.
- HIEMENZ P. C.**, 1986. Principles of colloïd and surface chemistry, 2nd edition, *dekker M.* (Ed.), New York, 815p.
- HIRAIDE M., OZAKI N., KAWAGUCHI H.**, 1994. Dissociation of Copper(II)-Humic Acid Complexes in Salt Water. *Analytical Sciences*, vol. 10, 659-661.
- HIRAKOA K.**, 1992. How are ions formed from electrosprayed charged liquid droplets ? *J. Am. Soc. Mass Spectrometry*, 4, 524-535
- IKONOMOU M., BLADES A., KEBARLE P.**, 1991. Electrospray-ion spray: a comparison of mechanisms and performance. *Anal. Chemistry*, 63.
- IRBANE J., THOMSON S.**, 1979. Liquid ion evaporation/mass spectrometry for the detection of polar and labile molecules. *Anal.Chem.Phys.*, 71, 4451-4463.
- JUSTE C.**, 1990. Eléments pour l'établissement d'un bilan des oligo-éléments. *C.R.Acad.Agric.Fr.*, 76pp. 135-146.
- JUSTE C., CHASSIN P, GOMEZ A, LINERES M., MOCQUOT B.**, 1995. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines, *Cahier Technique ADEME-INRA*, 209p.
- KEBARLE P., TANG L.**, 1993. From ions in solution to ions in the gas phase. *Anal Chemistry*, 65, 22, 972A-986A.
- KELLER C., BOURRIE G., et VEDY J.C.**, 1987. Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires, influence des métaux lourds contenus dans les composts. *Science du sol*, 25, p17-29.
- LAMY I., CROMER M., SCHARFF J.P.**, 1987. Binding strength evaluation of Cu(II) complexation with organic ligands of environmental interest. *The Science of the Total Environment*, 62, 271-274.
- LEE, G.F., and W. STUMM**, 1960. Determination of Ferrous Iron in the Presence of Ferric Iron With Bathophenanthroline. *Journ. AWWA*, 52, 1567-1574.
- LEHMAN R.G., CHENG H.H., and HARSH J.B.**, 1987. Oxidation of phenolic acids by soils iron and manganese oxides. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, vol.51, 352-356
- LEIZE E., JAFFREZIC A., VAN DORSSELAER A.**, 1996. *J.of Mass spectrometry*. sous presse.
- LESCHBER R., DAVIS R.D, and L'HERMITE P** (eds), CEC, Elsevier Applied Science publishers, ISBN 0-85334-359-4, pp 1-30.
- LINDSAY W.L.**, 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley et Sons ed., 449p.
- MACKO C.A, MAIER W.J., HOFFMAN M.R., EISENREICH S.J.**, 1979. *AICh Symp.* Ser. 75, 162-9.
- MACNAIR , M.R.**, 1977, *Nature* 268, 428-430.
- MAITRE V., BOURRIE G., CURMI P.**, 1991a. Protocole d'extraction, de conservation et de filtration des eaux libres du sol. *Sciences du Sol*, 29-1, 71-76.
- MAITRE V.**, 1991b. Géochimie des eaux libres extraites de sols hydromorphes sur granite dans le massif Armoricaïn. Mobilité du fer et dynamique saisonnière. Thèse de Doctorat, Univ. de Paris VI, 183p.
- MARTINEZ J.**, 1996. Mise au point d'un procédé biologique de traitement du lisier de porc par le sol, suivi du pilote SOLEPUR. Rapport préliminaire. Cemagref, Rennes.
- Mc DONALD, D.G. et WOOD, C.M.**, 1993. Branchial mechanisms of acclimatation to metals in freshwaters fish, in *Fish Ecophysiology*, ed Chapman & Hall, pp 297-321.

- McDONALD D., WOOD C., 1993.** Branchial mechanisms of acclimation to metals in freshwater fish. Fish ecophysiology. Chap. 12. published by Chapman.
- MORRISON R.T., BOYD R.N., 1973.** Organic chemistry, 3rd edition. Allyn & Bacon Co, Boston.
- MORTATTI, J., F.J. KRUG, L.C.R. PESSEDA, and ZAGATTO E.A.G., 1982.** Determination of Iron in Natural Waters and Plant Materials with 1,10-Phenanthroline by Flow Injection Analysis. *Analyst*, Vol. 107, 659-663.
- MUNCH J.C., OTTOW J.C.G., 1983.** Reduction bactérienne des oxydes ferriques amorphes et cristallisés. *Bull. Assoc. Fr. Etude Sol*, 3-4, 205-215.
- OGURA N., 1974.** *Mar. Biol.* (Berlin). 24; 305.
- PEHKONEN S., EREL Y., HOFFMANN M., 1992.** Simultaneous spectrophotometric measurement of Fe(II) and Fe (III) in atmospheric water. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26, 9, 1731-1736.
- PONNAMPERUMA, F.N., ESTRELLA TIANCO M., et TERESITA LOY, 1967.** Redox equilibria in flooded soils : I. The iron hydroxyde systems. *Soil Sci.*, 103, 374-382.
- PONNAMPERUMA, F.N., 1972.** The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, 24, 29-96.
- REDDY K.R., FEIJTEL T.C., PATRICK W.H., 1986.** Effect of soil redox condition on microbial oxidation of organic matter, in : The role of organic matter in modern agriculture, Y. Chen and Y. Avnimelech, eds., Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, pp. 117-156.
- REDDY K.R., and GRAETZ D.A., 1988.** Carbon and nitrogen dynamics in wetland soils, in : The Ecology and Management of Wetlands, vol. I, D.D. Hook et al.eds, Timber Press, Portland, Ore., pp307-318.
- ROUAULT B., 1996.** Contrôle des métaux lourds dans les zones humides. Mémoire de DEA. Université de Rennes, Géosciences.
- ROELLEN F., BRAMAR-WEGER E., BUETFERING L., 1987.** Field ion emission from liquid solutions : ion evaporating against electrohydrodynamic disintegration. *J.Phys.Col*, C6, 48, 243-246.
- RULKENS W.H., TEN HAVE P.J.W., 1994.** Central processing of pig manure in the Netherlands. *Wat. Sci. Tech.* 30, 7, 157-164.
- SAUVE S., Mc BRIDE M.B., HENDERSHOT W.H., 1995.** Ion selective Electrode measurements of Copper (II) in contaminated soils. *Arçg. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, 373-379.
- SCHNITZER M., 1991.** Soil organic matter. The next 75 years. *Soil Sci.*, 1991, 151, 1, 41-58.
- SCHNITZER M., SCHUPPLI P., 1989.** Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. *Soil Sci. Soc AMJ*, 53, 1418-1424.
- SCHULTEN H.R., SCHNITZER M., 1993.** Temperature-resolved in source pyrolysis-soft ionization mass spectrometry of soil humic acids. *Org. Geochem.* 20, 1, 17-25.
- SCHULTEN H.R., SCHNITZER M., 1993.** Temperature -resolved in source pyrolysis-soft ionization mass spectrometry of soil humic acids. *Org. Geochem.*, 20, 1, 17-25.
- SCHULZE D.G., 1988.** Separation and concentration of iron-containing phases. In : Iron in soils and clay minerals (eds Stucki, Goodmann et Schwertmann) NATO ASI Series, C217, 63-82.

- SCHWERTMANN U. et FECHTER H., 1994. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Minerals*, 29, 87-92.
- SCHWERTMANN U., 1973. Electron micrographs of soil lepidocrocites. *Clay Miner.*, 10, 59-60.
- SHAW P.J., JONES R.I., HENK DE HAAN, 1994. Separation of molecular size classes of aquatic humic substances using ultrafiltration and dialysis. *Environmental Technology*, vol. 15, 765-774.
- SHINDO H. and HUANG P.M., 1984. Catalytic effects of manganese(IV), Iron(III), aluminium, and silicon oxides on the formation of phenolic polymers. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, vol, 48, 927-934.
- SHINOZUKA N., HAYANO S., 1987. Polarographic characterization of humic acid. *Soil Sci.*, 143, 3, 157-161.
- SHUM S.C.K., PANG H., HOUK R.S., 1992. Speciation of mercury and lead compounds by microbore column liquid chromatography inductively coupled plasma chromatography mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 64, 2444-2450.
- SILLY L. 1982. Apports des techniques spectroscopiques et analytiques à l'étude des substances humiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI.
- SIU K., GUEVREMONT R., LE BLANC J.C., O'BRIEN R.T., BERMAN S., 1993. Is droplet evaporation crucial in the mechanism of electrospray mass spectrometry ? *Org. Mass. Spectrometry*, 28, 579-584.
- SMITH G.F., Mc CURDY W.H., DIEHL H., 1952. The Colorimetric Determination of Iron in Raw and Treated Municipal Water Supplies by Use of 4:7-Diphenyl-1:10-Phenanthroline. *Analyst*, 77, 418-422.
- SOULIER A., 1995. Les formes solides du fer en milieu hydromorphe. Approches géochimiques, morphologiques et minéralogiques. Thèse de Doctorat, ENSA Rennes.
- SPOSITO G., 1981. The thermodynamics of soil solutions. Oxford University Press, 233p.
- SPOSITO G., 1989. Chapter 3 in " The chemistry of soil" p.42 OXFORD UNIVERSITY PRESS, OXFORD.
- STEVENSON F.J., 1982. Humus chemistry, genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons, New York.
- STEVENSON F.J., ALANAH FITCH, BRAR M.S., 1993. Stability constants of Cu(II)-humate complexes : comparison of select models. *Soil Science*, vol 155, n°2, 77-91.
- STRAUB R.F., VOYKSNER R., Negative ion formation in electrospray mass spectrometry., 1993, 4, 578-587. *J. Am. Soc. Mass. Spectrometry*
- STUCKI J.W., and W.L. ANDERSON, 1981. The Quantitative Assay of Minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ Using 1,10-Phenanthroline: I. Sources of Variability. *Soil. Sci. Am. J.*, Vol. 45, 633-637.
- STUMM W. MORGAN J.J., 1970. Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley Interscience, 583 pp.
- SULZBERGER B, STUMM W., 1992. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica & Cosmo Chimica Acta*, 56, 3233-3257.
- SUAREZ M., PEKHONEN S., HOFFMANN M, 1994. Stability, stoichiometry and structure of Fe (II) and Fe (III) complexes with Di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone : environmental applications. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28, 12, 2080-2086.
- SUBRA P., HENNION M.-C., ROSSET R., 1989. Analyse de la matière organique contenue dans les eaux de distribution par les méthodes chromatographiques. *Analisis*, v.17, n°4, 163-184.
- TARDY Y., 1969. Géochimie des altérations. Etudes des arenés et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse d'univ. Louis Pasteur et Mem. serv. carte géol. ald-lorr. 31, 192p.

- TAURON J.C., CHEVERRY C., DE POUS M., COUTARD,** 1986. Essai de Mauron : influence du lisier de porcs sur l'environnement et le sol. *Perspectives Agricoles*, n°109, 70-80.
- TAYLOR R.M., Mc KENZIE R.M., FORDHAM A.W., GILLMAN G.P.,** 1983. Oxides minerals. In *Soils : an Australian viewpoint*. Division of soils, CSIRO, Melbourne/Academic Press, 309-334.
- THURMAN E.M.,** 1985. *Developments in biogeochemistry : organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff M, junk Dr W, Pub, Dordrecht.
- TORRES J.,** 1994. Transfert de nitrates et chemins d'eau dans un bassin versant agricole breton. Mémoire de fin d'étude diplôme d'ingénieur. ENSA Rennes.
- TROLARD F., BIDOIS J., BOURRIE G., CURMI P., DURAND P., GERMON J.C., HENAULT C., RISMONDO L. et SOULIER A.** 1995 . Mise au point d'une typologie des milieux réducteurs naturels en relation avec le potentiel dénitrifiant des sols. Rapport final. Contrat de Recherches INRA-Ministère de l'Environnement. Subv. 93-303, 80p.
- TROLARD F.,** 1996. Les "oxydes" de fer des latérites et des sols hydromorphes. Géochimie, minéralogie et modélisation thermodynamiques. mémoire présenté pour l'obtention du grade d'Agrégé de l'Enseignement Supérieur, Université Catholique de Louvain, INRA, 273p.
- TROLARD F., ABDELMOULA M., BOURRIE G., HUMBERT B., et GENIN J.M.,** 1996. Mise en évidence d'un constituant de type rouilles vertes dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la "fougérite". *C.R.Acad. Sci.Paris*, t.323, série II a, 1015-1022.
- TROLARD F., GENIN J.M., ABDELMOULA M., BOURRIE G., HUMBERT B., et HERBILLON A.,** 1997. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmo Chimica acta*. sous presse.
- URE A.M. et DAVIDSON C.M.,** 1995. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic & Professional, ed Chapman & Hall.
- VANCE G.F., DAVID M.B.,** 1991. Chemical characteristics and acidity of soluble organic substances from a northern hardwood forest floor, Central Maine, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3611-3625.
- VEGA M., PARDO R., HERGUEDAS M., BARRADO E., CASTRILLEJO Y.,** 1995. Pseudopolarographic determination of stability constants of labile zinc complexes in fresh water. *Analytica Chimica acta*, 310, 131-138.
- VIZIER J.F.,** 1992. Elements pour l'établissement d'un référentiel pour les solums hydromorphes in « Référentiel Pédologique, Principaux sols d'Europe » Baise D. et Girard M.C. ed., ed AFES, INRA, 193-207.
- WALTER C., GOURRU M. et NICOLAS J.M.,** 1993. Carte pédologique du bassin versant de Naizin. ENSA Rennes.
- WATTS C.D., CRATHORNE M., FIELDING M., KILLOPS S.D.,** 1982. Nonvolatile organic compounds in treated waters. *Env Health Perspect* 46, 87-89.
- WIDIATMAKA,** 1994. Analyse structurale et fonctionnement hydrique d'un système pédologique limoneux acide sur granite et sur schiste du Massif Armoricain, France. Thèse de Doctorat de l'ENSA, Rennes, 9484, D, 16, 334p.
- WHITEHOUSE C., DREYER R., YAMASHITA M.Y, FENN J.B.,** 1985. Electrospray interface for liquid chromatography and mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 57, 675-679.
- WONG S.F., MENG C.K., FENN J.B.,** 1988. Multiple charging in electrospray ionization of polyethylene glycols. *J.Phys.Chem.*, 92, 546.

YAMASHITA M., FENN J.B., 1984. Negative ion production with the electrospray ion source. *J.Phys.Chem.*, **88**, 4671-4675.

ZHULIDOV A.V. et al. 1994. Biological evaluation of the pollution of riverine wetlands by heavy metals. Hydrological, Chemical and Biological Process of Transformation and transport of contaminants in aquatic Environments. Proceedings of the Rostov-on Don Symposium, May 1993. *IAHS Publ.* no. 219.

Liste des tableaux et figures



LISTE DES FIGURES

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure I.1 : échelle des Eh critiques	11
Figure I.2 : échelle de potentiel critiques en intégrant les rouilles vertes	15
Figure I.3 : décomposition du carbone organique d'un sédiment avec l'oxygène, les nitrates et les sulfates comme accepteurs finaux d'électrons. Adapté de (REDDY et GRAEZE, 1988).	18
Figure I.4 : localisation des micropolluants métalliques dans le sol (JUSTE et al., 1995)	21
Figure I.5 : schéma simplifié du devenir de l'azote (TAURON, 1986)	24

Chapitre II : matériel et méthodes

Figure II.1 : Carte des sols et localisation des sites d'étude dans le bassin versant de Naizin (d'après Walter et al., 1993).	31
Figure II.2 : Parcelle du site du Mercy.	33
Figure II.3 : Toposéquence du Mercy (Bassin versant du Coët dan).	35
Figure II.4 : Dispositif de prélèvement de la solution.	39
Figure II.5 : Emplacement des dispositifs sur la toposéquence.	39
Figure II.6 : Schéma de la fiole de prélèvement	41
Figure II.7 : Schéma du matériel de filtration.	41
Figure II.8 : Schéma du protocole de traitement de l'échantillon.	43
Figure II.9 : Structure du ligand DPKBH.	46
Figure II.10 : Spectre d'absorption des complexes DPKBH-Fe et du ligand seul.	45
Figure II.11 : Courbes de calibration du Fe(II) et du Fe(III)	48
Figure II.12 : Schéma du principe de l'ultrafiltration tangentielle.	58
Figure II.13 : Schéma du dispositif d'ultrafiltration tangentielle.	58
Figure II.14 : Schéma du protocole d'ultrafiltration.	62
Figure II.15 : Description du mécanisme d'ionisation-désorption ES (d'après Leize, 1994).	67
Figure II.16 : Schéma de la source électrospray API.-I SCIEX PE.-	69
Figure II.17 : Schéma d'un analyseur quadripolaire.	69
Figure II.18 : Spectre ESMS des complexes DPKBH-Fe(II) (a) et DPKBH-Fe(III) (b).	71

Chapitre III : étude hydrogéochimique de la zone entre 1993-1996

Figure III.1 : Evolution du potentiel d'oxydo-réduction en milieu anaérobie (CHARLATCHKA, 1996)	75
Figure III.2 : Pluviométrie mensuelle de mai à mai	77
Figure III.3 : Cumul des précipitations de septembre à mai pour les trois années	77
Figure III.4 : Température des eaux du sol à 15 cm	79
Figure III.5 : Evolution du potentiel d'oxydoréduction dans les horizons Lg et Sg	81
Figure III.6 : Evolution du pH dans les horizons Lg et Sg	85
Figure III.7 : Evolution des teneurs en silice dans les horizons Lg et Sg	87
Figure III.8 : Evolution des teneurs en chlorures dans les horizons Lg et Sg	89
Figure III.9 a : Corrélation entre silice et chlorures dans l'horizon Lg	91
Figure III.9 b : Corrélation entre silice et chlorures dans l'horizon Sg	91
Figure III.10 : Evolution des teneurs en nitrates dans les deux horizons	93
Figure III.11 : Dynamique de chaque élément et relevé mensuel des précipitations	96
Figure III.12 : Comparaison dynamique du potentiel d'oxydo-réduction et des éléments	97
Figure III.13 : Potentiel d'oxydoréduction en fonction du cumul de pluie	99

Figure III.14 :	Variations simulées (-) et mesurées du Eh en 1993-1994	101
Figure III.15 :	Variations simulées (-) et mesurées du Eh en 1995-1996	101
Figure III.16 :	Variations simulées (-) et mesurées du potentiel d'oxydoréduction en 1993-94	102
Figure III.17 :	Variations simulées (-) et mesurées du potentiel d'oxydoréduction en 1994-95	102
Figure III.18 :	Variations simulées (-) et mesurées du potentiel d'oxydoréduction en 1995-96	102

Chapitre IV : Les micropolluants métalliques dans le sol et dans le lisier

Figure IV.1 :	Localisation des points de sondage sur le site	107
Figure IV.2 :	Teneurs en fer dans le sol	107
Figure IV.3 :	Teneurs en aluminium dans le sol	109
Figure IV.4 :	Teneurs en zinc dans le sol	109
Figure IV.5 :	Teneurs en cuivre dans le sol	109
Figure IV.6 :	Distribution du fer, du cuivre, du zinc, de l'aluminium et de la silice dans les traits pédologiques	114
Figure IV.7 :	Concentration en métaux du lisier et dispersion des résultats	116
Figure IV.8 :	Cinétique d'extraction du fer, du zinc, de l'aluminium à l'eau	118
Figure IV.9 :	Cinétique d'extraction du cuivre et du COD à l'eau ultrapure	118

Chapitre V : La dynamique temporelle des éléments 1995-1996

Figure V.1 :	Localisation des collecteurs sur le transect	123
Figure V.2 :	Précipitation pendant la période qui suit l'épandage	125
Figure V.3 :	Température du sol à 10 et 50 cm	125
Figure V.4.a :	Variations du potentiel d'oxydoréduction, entrée friche, Lg	125
Figure V.4.b :	Variations de la concentration en Fe(II), entrée friche, Lg	125
Figure V.4.c :	Teneurs en nitrates, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.d :	Variations du pH, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.e :	Variations du COD, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.f :	Variations du CID, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.g :	Variations des teneurs en zinc, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.h :	Variations des teneurs en cuivre, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.i :	Variations des teneurs en aluminium, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.j :	Variations des teneurs en silice, entrée friche, Lg	127
Figure V.4.k :	Variations des teneurs en chlorures, entrée friche, Lg	129
Figure V.4.l :	Variations des teneurs en sulfates, entrée friche, Lg	129
Figure V.4.m :	Variations des teneurs en calcium, entrée friche, Lg	129
Figure V.4.n :	Variations des teneurs en magnésium, entrée friche, Lg	129
Figure V.4.o :	Variations des teneurs en potassium, entrée friche, Lg	129
Figure V.4.p :	Variations des teneurs en sodium, entrée friche, Lg	129
Figure V.5 :	Schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon Lg, entrée friche	131
Figure V.6 a :	Variations du potentiel d'oxydoréduction, friche Lg	135
Figure V.6 b :	Variations des teneurs en Fe(II), friche Lg	135
Figure V.6 c :	Variations des teneurs en nitrates, friche Lg	135
Figure V.6 d :	Variations du pH, friche Lg	135
Figure V.6 e :	Variations des teneurs en COD, friche Lg	135
Figure V.6 f :	Variations des teneurs en CID, friche Lg	135
Figure V.6 g :	Variations des teneurs en zinc, friche Lg	137
Figure V.6 h :	Variations des teneurs en cuivre, friche Lg	137
Figure V.6 i :	Variations des teneurs en aluminium, friche Lg	137
Figure V.6 j :	Variations des teneurs en silice, friche Lg	137
Figure V.6 k :	Variations des teneurs en chlorures, friche Lg	137
Figure V.6 l :	Variations des teneurs en sulfates, friche Lg	137
Figure V.6 m :	Variations des teneurs en calcium, friche Lg	139
Figure V.6 n :	Variations des teneurs en magnésium, friche Lg	139
Figure V.6 o :	Variations des teneurs en potassium, friche Lg	139
Figure V.6 p :	Variations des teneurs en sodium, friche Lg	139

Figure V.7 :	Relation entre Fe(II) et carbone inorganique dissous, friche 15 cm	141
Figure V.8 :	Schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon Lg, friche 15 cm	143
Figure V.9 a :	Variations du potentiel d'oxydoréduction, friche Sg	145
Figure V.9 b :	Variations des teneurs en Fe(II), friche Sg	145
Figure V.9 c :	Variations des teneurs en nitrates, friche Sg	145
Figure V.9 d :	Variations du pH, friche Sg	145
Figure V.9 e :	Variations des teneurs en COD, friche Sg	145
Figure V.9 f :	Variations des teneurs en CID, friche Sg	145
Figure V.9 g :	Variations des teneurs en zinc, friche Sg	147
Figure V.9 h :	Variations des teneurs en cuivre, friche Sg	147
Figure V.9 i :	Variations des teneurs en aluminium, friche Sg	147
Figure V.9 j :	Variations des teneurs en silice, friche Sg	147
Figure V.9 k :	Variations des teneurs en chlorures, friche Sg	147
Figure V.9 l :	Variations des teneurs en sulfates, friche Sg	147
Figure V.9 m :	Variations des teneurs en calcium, friche Sg	149
Figure V.9 n :	Variations des teneurs en magnésium, friche Sg	149
Figure V.9 o :	Variations des teneurs en potassium, friche Sg	149
Figure V.9 p :	Variations des teneurs en sodium, friche Sg	149
Figure V.10 :	Schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon Sg, friche 50 cm	151
Figure V.11 a :	Variations du potentiel d'oxydoréduction, friche CG	153
Figure V.11 b :	Variations des teneurs en Fe(II), friche CG	153
Figure V.11 c :	Variations du pH, friche CG	153
Figure V.11 d :	Variations des teneurs en COD, friche CG	153
Figure V.11 e :	Variations des teneurs en CID, friche CG	153
Figure V.11 f :	Variations des teneurs en zinc, friche CG	153
Figure V.11 g :	Variations des teneurs en cuivre, friche CG	155
Figure V.11 h :	Variations des teneurs en aluminium, friche CG	155
Figure V.11 i :	Variations des teneurs en silice, friche CG	155
Figure V.11 j :	Variations des teneurs en chlorures, friche CG	155
Figure V.11 k :	Variations des teneurs en sulfates, friche CG	155
Figure V.11 l :	Variations des teneurs en calcium, friche CG	155
Figure V.11 m :	Variations des teneurs en magnésium, friche CG	157
Figure V.11 n :	Variations des teneurs en potassium, friche CG	157
Figure V.11 o :	Variations des teneurs en sodium, friche CG	157
Figure V.12 :	Schéma de la dynamique des éléments dans l'horizon CG, friche 80 cm	159
Figure V.13 :	Dynamique temporelle des éléments qui varient le plus suite à l'épandage	161
Figure V.14 :	Schéma des transferts d'eau et de solutés	163
Figure V.15 :	Evolution du potentiel d'oxydoréduction en milieu anaérobie (CHARLATCHKA, 1996)	165
Figure V.16 :	Cumul de précipitation entre deux relevés	167
Figure V.17 :	Température du sol à 10 et 50 cm	167
Figure V.18 a :	Variations du potentiel d'oxydoréduction, entrée friche Lg	167
Figure V.18 b :	Variations des teneurs en Fe(II), entrée friche Lg	167
Figure V.18 c :	Variations des teneurs en nitrates, entrée friche Lg	167
Figure V.18 d :	Variations du pH, entrée friche Lg	169
Figure V.18 e :	Variations des teneurs en COD, entrée friche Lg	169
Figure V.18 f :	Variations des teneurs en CID, entrée friche Lg	169
Figure V.18 g :	Variations des teneurs en zinc, entrée friche Lg	169
Figure V.18 h :	Variations des teneurs en cuivre, entrée friche Lg	169
Figure V.18 i :	Variations des teneurs en aluminium, entrée friche Lg	169
Figure V.18 j :	Variations des teneurs en silice, entrée friche Lg	171
Figure V.18 k :	Variations des teneurs en chlorures, entrée friche Lg	171
Figure V.18 l :	Variations des teneurs en sulfates, entrée friche Lg	171
Figure V.18 m :	Variations des teneurs en calcium, entrée friche Lg	171
Figure V.18 n :	Variations des teneurs en magnésium, entrée friche Lg	171
Figure V.18 o :	Variations des teneurs en potassium, entrée friche Lg	171
Figure V.18 p :	Variations des teneurs en sodium, entrée friche Lg	171
Figure V.19 :	Dynamique du COD, du Fe(II) et des nitrates, entrée friche Lg	173
Figure V.20 a :	Variations du potentiel d'oxydo-réduction, friche Lg	175

Figure V.20 b :	Variations des teneurs en Fe(II), friche Lg	175
Figure V.20 c :	Variations des teneurs en nitrates, friche Lg	175
Figure V.20 d :	Variations du pH, friche Lg	175
Figure V.20 e :	Variations des teneurs en COD, friche Lg	177
Figure V.20 f :	Variations des teneurs en CID, friche Lg	177
Figure V.20 g :	Variations des teneurs en zinc, friche Lg	177
Figure V.20 h :	Variations des teneurs en cuivre, friche Lg	177
Figure V.20 i :	Variations des teneurs en aluminium, friche Lg	177
Figure V.20 j :	Variations des teneurs en silice, friche Lg	179
Figure V.20 k :	Variations des teneurs en chlorures, friche Lg	179
Figure V.20 l :	Variations des teneurs en sulfates, friche Lg	179
Figure V.20 m :	Variations des teneurs en calcium, friche Lg	179
Figure V.20 n :	Variations des teneurs en magnésium, friche Lg	179
Figure V.20 o :	Variations des teneurs en potassium, friche Lg	179
Figure V.20 p :	Variations des teneurs en sodium, friche Lg	179
Figure V.21 :	Teneur en micropolluants métalliques en fonction de la perte en fer, Lg	181
Figure V.22 :	Relation entre Al et Si, friche Lg	183
Figure V.23 a :	Variations du potentiel d'oxydo-réduction, friche Sg	185
Figure V.23 b :	Variations des teneurs en Fe(II), friche Sg	185
Figure V.23 c :	Variations des teneurs en nitrates, friche Sg	185
Figure V.23 d :	Variations du pH, friche Sg	185
Figure V.23 e :	Variations des teneurs en COD, friche Sg	185
Figure V.23 f :	Variations des teneurs en CID, friche Sg	187
Figure V.23 g :	Variations des teneurs en zinc, friche Sg	187
Figure V.23 h :	Variations des teneurs en cuivre, friche Sg	187
Figure V.23 i :	Variations des teneurs en aluminium, friche Sg	187
Figure V.23 j :	Variations des teneurs en silice, friche Sg	187
Figure V.23 k :	Variations des teneurs en chlorures, friche Sg	187
Figure V.23 l :	Variations des teneurs en sulfates, friche Sg	189
Figure V.23 m :	Variations des teneurs en calcium, friche Sg	189
Figure V.23 n :	Variations des teneurs en magnésium, friche Sg	189
Figure V.23 o :	Variations des teneurs en potassium, friche Sg	189
Figure V.23 p :	Variations des teneurs en sodium, friche Sg	189
Figure V.24 :	% de perte en fer entre le terrain et le laboratoire	191
Figure V.25 :	Disparition du Fe(II) en solution en présence de nitrates et de cuivre	191
Figure V.26 :	Variations du Fe(II) associées aux variations du COD, Zn et Cu dans Sg	194
Figure V.27 a :	Variations du potentiel d'oxydo-réduction, friche CG	195
Figure V.27 b :	Variations des teneurs en Fe(II), friche CG	195
Figure V.27 c :	Variations du pH, friche CG	195
Figure V.27 d :	Variations des teneurs en COD, friche CG	195
Figure V.27 e :	Variations des teneurs en CID, friche CG	195
Figure V.27 f :	Variations des teneurs en zinc, friche CG	197
Figure V.27 g :	Variations des teneurs en cuivre, friche CG	197
Figure V.27 h :	Variations des teneurs en aluminium, friche CG	197
Figure V.27 i :	Variations des teneurs en silice, friche CG	197
Figure V.27 j :	Variations des teneurs en chlorures, friche CG	197
Figure V.27 k :	Variations des teneurs en sulfates, friche CG	197
Figure V.27 l :	Variations des teneurs en calcium, friche CG	197
Figure V.27 m :	Variations des teneurs en magnésium, friche CG	199
Figure V.27 n :	Variations des teneurs en potassium, friche CG	199
Figure V.27 o :	Variations des teneurs en sodium, friche CG	199
Figure V.28 :	Dynamique du Fe(II), cuivre et zinc dans la friche à 15 et 50 cm	201
Figure V.29 :	Emplacement des dispositifs de prélèvement sur le site	203
Figure V.30 :	Précipitations durant les mois de mars et avril 1996	205
Figure V.31 :	COD et pH dans les eaux du drain	205
Figure V.32 :	Zn et Cu dans les eaux du drain	205
Figure V.33 :	Variations du COD et du potassium, entrée friche Lg	205
Figure V.34 :	Variations du zinc et du cuivre, entrée friche Lg	205

Figure V.35 :	Variations du pH et du Eh	205
Figure V.36 :	Variations du COD et du potassium, friche 40 cm	207
Figure V.37 :	Variations du zinc et du cuivre, friche 40 cm	207
Figure V.38 :	Variations du pH, friche 40 cm	207
Figure V.39 :	Variations du pH et du fer, Ag"tourbeux", 15 cm	209
Figure V.40 :	Variations du COD et du potassium, ag"tourbeux", 15 cm	209
Figure V.41 :	Variations du zinc et du cuivre, Ag"tourbeux", 15 cm	209

Chapitre VI : spéciation en solution

Figure VI.1 :	Variations des teneurs en COD dans les trois horizons	217
Figure VI.2 :	Distribution du carbone organique dans les trois collecteurs	217
Figure VI.3 :	Schéma du transfert de l'eau et des solutés suite au premier épandage	221
Figure VI.4 :	Masse de fer introduite et recueillie lors du protocole d'UF, entrée friche	225
Figure VI.5 :	Distribution du fer total à l'entrée de la friche, horizon Lg	225
Figure VI.6 :	Masse de fer introduite et recueillie lors du protocole d'UF, entrée friche 15 cm	227
Figure VI.7 :	Corrélation entre Fe(II) et Fe total introduits dans le module d'UF	230
Figure VI.8 :	Distribution du fer Fe(II) et fer total friche 15 cm	229
Figure VI.9 :	Masse de fer introduite et recueillie lors du protocole d'ultrafiltration, Sg	229
Figure VI.10 :	Distribution du fer total dans les eaux de Sg (50 cm)	229
Figure VI.11 :	Pourcentage de perte en fonction du potentiel d'oxydoréduction	231
Figure VI.12 :	Masse introduite et recueillie lors du protocole d'UF, entrée friche	233
Figure VI.13 :	Distribution de l'aluminium dans les eaux de l'entrée de la friche	233
Figure VI.14 :	Masses introduites et recueillies lors du protocole d'UF (friche 15 cm)	233
Figure VI.15 :	Distribution de l'aluminium dans les eaux de Lg (friche)	233
Figure VI.16 :	Masse d'Al introduite et recueillie lors du protocole d'UF, friche Sg	235
Figure VI.17 :	Distribution de l'Al dans les eaux de la friche Sg	235
Figure VI.18 :	Masse de Zn introduite et recueillie lors du protocole d'UF (entrée friche)	235
Figure VI.19 :	Distribution du Zn dans les eaux de l'entrée de la friche	237
Figure VI.20 :	Masse introduite et recueillie de zinc lors du protocole d'UF (Lg)	237
Figure VI.21 :	Distribution du zinc dans les eaux de la friche, 15 cm	237
Figure VI.22 :	Masse de Zn introduite et recueillie lors du protocole d'UF, Sg	239
Figure VI.23 :	Masse de Cu introduite et recueillie lors du protocole d'UF (entrée friche)	239
Figure VI.24 :	Distribution du cuivre dans les eaux de l'entrée de la friche	239
Figure VI.25 :	Masse de Cu introduite et recueillie lors du protocole d'UF (Lg)	239
Figure VI.26 :	Distribution des éléments le 5/12/95 pour l'entrée de la friche	241
Figure VI.27 :	Distribution des éléments le 10/1/96 pour l'entrée de la friche	241
Figure VI.28 :	Distribution des éléments le 27/3/96 pour l'entrée de la friche	241
Figure VI.29 :	Distribution des éléments le 5/12/95 pour l'entrée de la friche, Lg	241
Figure VI.30 :	Distribution des éléments le 10/1/96 pour l'entrée de la friche, Lg	241
Figure VI.31 :	Distribution des éléments le 20/3/96 pour l'entrée de la friche, Lg	241
Figure VI.32 :	Distribution du Zn et du COD dans les trois eaux du sol	243
Figure VI.33 :	Relation entre teneur en Fe(II) et en petites molécules organiques	247
Figure VI.34 :	Nomenclature des molécules utilisées comme standards	249
Figure VI.35 :	Chromatogramme des composés standards	249
Figure VI.36 :	Chromatogrammes des solutions du sol	251
Figure VI.37 :	Spectre de masse de chaque composé standard	253
Figure VI.38 :	Spectre d'absorbance du composé 3	255
Figure VI.39 :	Spectre d'absorbance du catéchol	255
Figure VI.40 :	Schéma des itérations mises en jeu dans le programme EQUIL(T)	257
Figure VI.41 :	Variations du Log Q pour l'espèce Fe(OH) ₃	260
Figure VI.42 :	Variations du Log Q pour l'espèce Fe(OH) ₂	260
Figure VI.43 :	Variations du Log Q pour l'espèce Fe ₂ (OH) ₅	262
Figure VI.44 :	Variations du Log Q pour l'espèce Fe ₃ (OH) ₈	262
Figure VI.45 :	Variations de F(x) pour les trois horizons	264
Figure VI.46 :	Cinétique de précipitation de la "fougérite"	266
Figure VI.47 :	Dynamique des nitrates et du Fe(II) en solution, friche 50 cm, Sg	268
Figure VI.48 :	Echelle de réduction (SPOSITO, 1981)	268

Figure VI.49 :	Echelle de réduction en tenant compte des rouilles vertes (TROLARD, 1996)	268
Figure VI.50 :	Dynamique des nitrates, Fe(II) COD et température du sol	270
Figure VI.51 :	Dynamique des nitrates, et du Fe(II), entrée friche 15 cm	272
Figure VI.50 :	Dynamique du COD et température du sol entrée friche 15 cm	272

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I.1 :	Relation entre processus et propriétés physico-chimiques et pédologiques	9
Tableau I.2 :	Couples d'oxydoréduction des accepteurs stables d'électrons (SPOSITO, 1981)	12
Tableau I.3 :	Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en micropolluants métalliques	19
Tableau I.4 :	Analyse de 26 lisiers de porcs en fin de croissance (HEDUIT et al, 1977)	20
Tableau I.5 :	Effets du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur la mobilité des micropolluants métalliques	22

Chapitre II : matériel et méthodes

Tableau II.1 :	Précipitation annuelle relevée sur le site	32
Tableau II.2 :	Amendements organiques et minéraux sur les parcelles du Mercy	34
Tableau II.3 :	Valeurs de Ksat des différents horizons	37
Tableau II.4 :	Détermination de l'absorbance à 410 nm pour des solutions de concentrations en Fe total similaires mais de rapports Fe(II)/Fe(III) différentes	47
Tableau II.5 :	Coefficients d'extinction molaire des complexes fe-DPKBH cités dans la littérature	49
Tableau II.6 :	Coefficients d'extinction molaire des complexes DPKBH-Fe calculés	49
Tableau II.7 :	Concentrations en Fe(II) et Fe(III) déterminées selon le nouveau protocole	50
Tableau II.8 :	Comparaison des teneurs en fe(II) par les méthodes BTP et DPKBH	51
Tableau II.9 :	Comparaison des concentrations en Fe(II) et Fe(III) dans les échantillons naturels par les deux méthodes.	52
Tableau II.10 :	Evolution de l'absorbance du complexe fe(II)-DPKBH en fonction du temps	53
Tableau II.11 :	Méthodes d'analyse et limite de détection des éléments étudiés	56
Tableau II.12 :	Reproductibilité de l'ultrafiltration sur échantillon naturel	65

Chapitre III : étude hydrogéochimique

Tableau III.1 :	Amendements organiques et minéraux sur les parcelles du Mercy	79
-----------------	---	----

Chapitre IV : les micropolluants métalliques dans le sol et dans le lisier

Tableau IV.1 :	Teneurs maximales admissibles dans les sols, prévues dans la norme française et dans la directive CEE pour une valorisation agricole des boues	111
Tableau IV.2 :	Teneurs en micropolluants cuivre et zinc dans les horizons de surface du site	111
Tableau IV.3 :	Trait pédologique dans chaque horizon	113
Tableau IV.4 :	Teneurs en métaux dans la fraction soluble du lisier du 1/11/95	115
Tableau IV.5 :	Teneur en métaux dans la fraction solide du lisier du 1/11/95	115
Tableau IV.6 :	Analyse totale du lisier du 14/3/95	117
Tableau IV.7 :	Répartition des métaux dans le lisier entre la phase solide et liquide	117
Tableau IV.8 :	Composition des extraits du sol	119
Tableau IV.9 :	Analyse totale du sol et résultats de l'extraction	119

*

Chapitre V : la dynamique temporelle des éléments

Tableau V.1 : Eh et concentration en Fe(II) le 5/12/95	166
--	-----

Chapitre VI : spéciation en solution

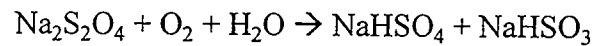
Tableau VI.1 : masse de zinc recueillies dans les différentes fractions. Entrée friche 15 cm	238
Tableau VI.2 : Conditions chromatographiques utilisées pour la première séparation	250
Tableau VI.3 : Rendement de l'étape de concentration	250
Tableau VI.4 : Temps de rétention des standards et des composés naturels	252
Tableau VI.5 : Conditions chromatographiques utilisées lors du couplage HPLC-ESMS	254
Tableau VI.6 : Equilibres minéraux/solution dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-H}_2\text{O}$ à 25°C, 1 atm. (LINDSAY, 1979)	259
Tableau VI.7 : Equilibres minéraux/solution des rouilles vertes hydroxylées (TROLARD, 1996)	259
Tableau VI.8 : Equilibres minéraux/solution dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-H}_2\text{O}$ à 25°C, 1 atm avec Fe^{2+} comme espèce aqueuse	261
Tableau VI.9 : Expression des $\log(Q)$ pour les minéraux classiques	261
Tableau VI.10 : Expression des $\log(Q)$ pour la « Fougérite »	263
Tableau VI.11 : Log Q pour les différentes formes des GR hydroxylées (TROLARD, 1996)	265
Tableau VI.12 : pe critique en intégrant les rouilles vertes hydroxylées (TROLARD, 1996)	271
Tableau VI.13 : Activités des espèces du fer en solution	274
Tableau VI.14 : Activités des espèces du cuivre en solution	274
Tableau VI.15 : Activités des formes de l'aluminium en solution	275

Annexes

ANNEXE 1

Protocole pour effectuer de l'air désoxygéné et test à oxygène

La désoxygénation chimique de l'air (MAITRE, 1991) est obtenue par mélange de 800 ml de dithionite de sodium (200 g/l) à 128 ml de soude (750 g/l). 1 ml de cette solution absorbe 10,5 ml d'oxygène selon la réaction :



Le test à oxygène (CHARLOT, 1966) que l'on introduit dans la boîte à gant est obtenu par mélange de dithionite de sodium (50g dans 250 ml d'eau) à de la potasse (40ml de KOH 10N). Du carmin d'indigo est ensuite introduit en proportion de 1,5g pour 25 ml de solution. Ainsi, ce test vire du jaune vif au bleu en présence d'oxygène.

ANNEXE 2

2.1 Synthèse du ligand DPKBH et caractérisation

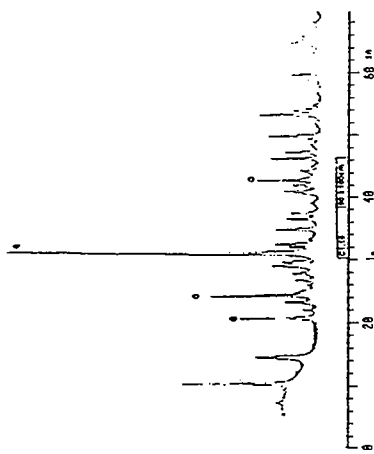
Le DPKBH n'est pas disponible dans le commerce, il faut donc le synthétiser selon la procédure suivante. Des quantités équimolaires de di-2-pyridylcétone et de benzoylhydrazide sont mélangées dans de l'éthanol. On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est mis sous reflux pendant une heure. Le mélange est laissé à température ambiante, puis on ajoute de l'eau distillée dans un rapport 1/3 (volume d'eau/volume de phase organique). Par ajout de soude le pH augmente à 5. Le précipité forme est collecté sur Büchner et recristallisé deux fois dans une solution d'eau et d'éthanol. Le composé se caractérise par son point de fusion (130-132°C) et son spectre d'absorption UV en présence de Fe(II). Celui-ci présente deux maxima d'absorption à 660 nm et 370 nm.

2.2 Protocole d'analyse

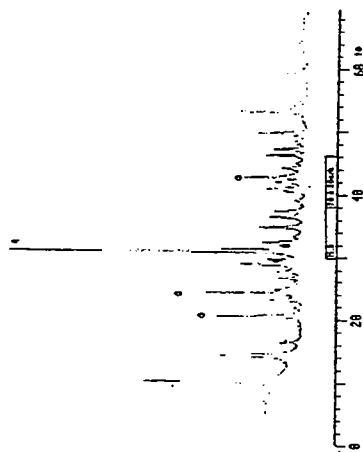
Les absorbances sont plus fortes lorsque l'on introduit d'abord l'échantillon. Mais nous ne pouvons procéder de cette façon. Au laboratoire, nous préparons les tubes contenant 6 ml d'éthanol et 0,75 ml de DPKBH (22mM). Sur le terrain, nous ajoutons 5 ml de solution d'eau du sol. La couleur se développe instantanément. Les tubes sont protégés de la lumière par une enveloppe en aluminium. La lecture est effectuée au laboratoire à 660 nm et 410 nm.

Les gammes de Fe(II) sont préparées à partir de sel de Mohr, et celles de Fe(III) sont préparées à partir de FeCl₃.

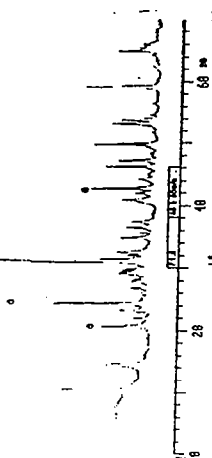
ANNEXE 3



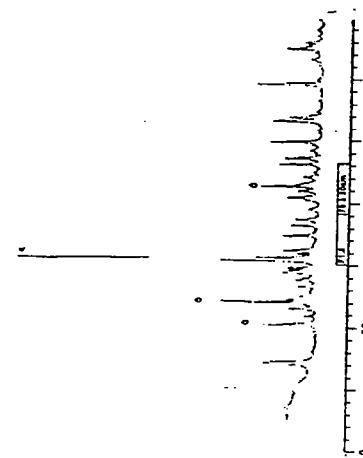
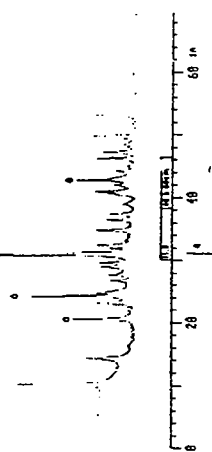
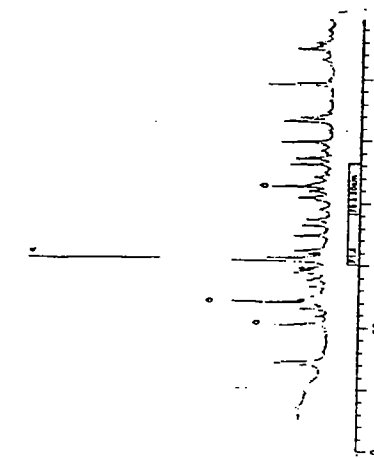
Diffraction X sur le sol de la parcelle cultivée



Diffraction X pour le sol de la zone intermédiaire



Diffraction X pour le sol de la friche



G : goethite, q : quartz

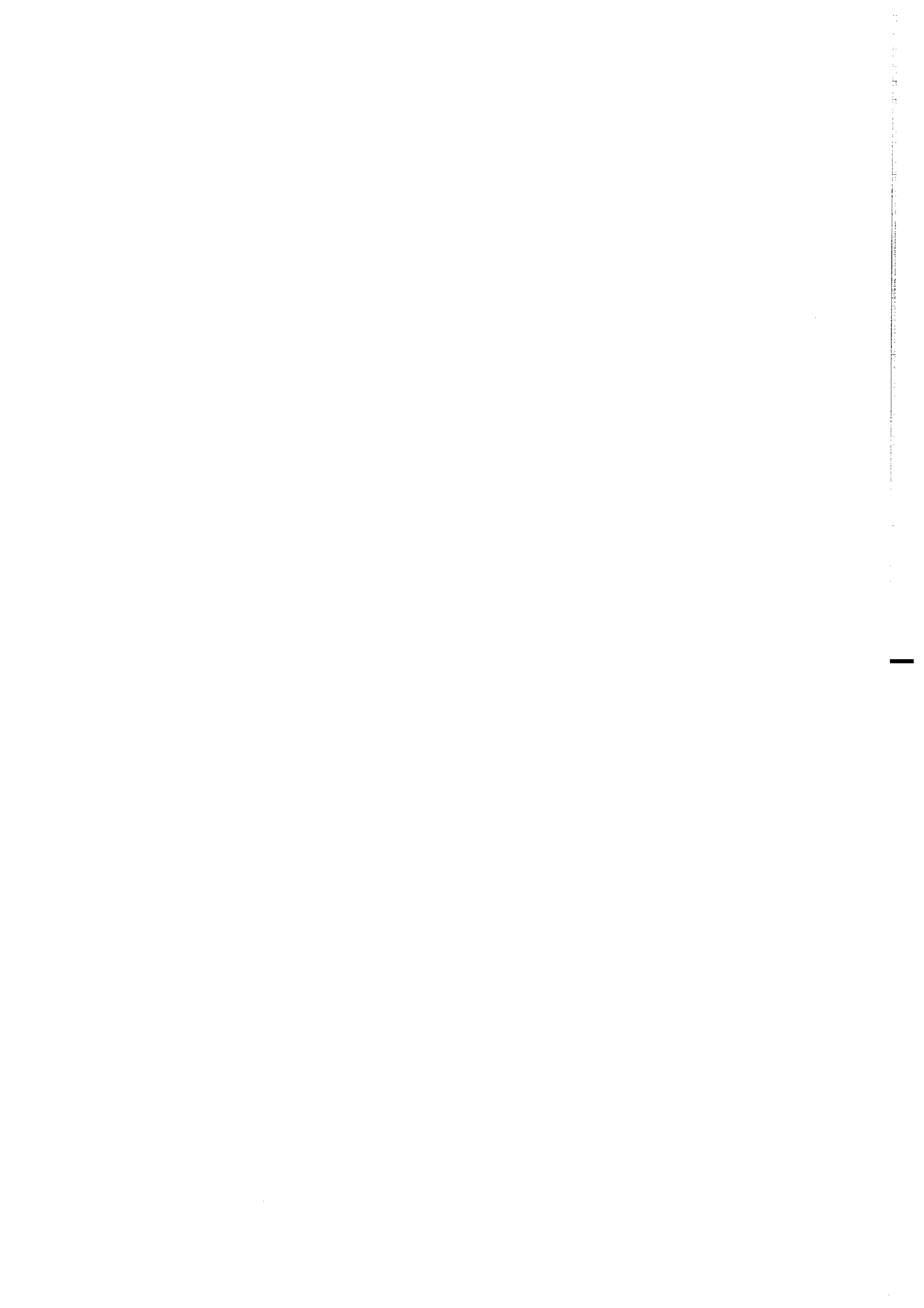
ANNEXE 4

Protocole d'extraction du sol à l'eau ultrapure :

100 g de sol frais sont mélangés à 200 ml d'eau ultrapure. Les flacons sont mis sur une roue, et sont agités pendant un temps t . Au bout de ce temps, le mélange obtenu est séparé par centrifugation (BECKMAN J21). Le rotor admet les flacons de 500 ml. Les flacons sont centrifugés pendant 7 mn, à 20 °C, sous $12 \cdot 10^3$ g. la vitesse d'accélération est de $9 \cdot 10^3$ g et la vitesse de décélération de $6 \cdot 10^3$ g. Le surnageant est ensuite filtré à 0,45 μ M.

L'échantillon est séparé en deux aliquotes : une pour le dosage du COD, l'autre, acidifiée par HNO_3 , pour le dosage des métaux.

Parallèlement, le sol frais est mis à l'étuve, afin d'obtenir le pourcentage d'humidité.







MEMOIRES DE GEOSCIENCES-RENNES
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cedex . Tel /fax : 02- 99.28.60.80

Dans la même collection :

N°1 - H. MARTIN - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). **Epuisé**

N°2 - G. QUERRE - Palingénèse de la croûte continentale à l'Archéen : Les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl. (1985). **Epuisé**

N°3 - J. DURAND - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985). **Epuisé**

N°4 - D. PRIOUR - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl. (1985). **55F.**

N°5 - V. NGAKO - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli", segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986). **Epuisé**

N°6 - J. DE POULPIQUET - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). **55F.**

N°7 - P. BARBEY - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). **Epuisé**

N°8 - Ph. DAVY - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). **Epuisé**

N°9 - Y. GEORGET - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemple des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl. (1986). **Epuisé**

N°10 - D. MARQUER - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes Centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). **Epuisé.**

- N°11 - J.S. SALIS - Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000-70.000 BP dans la Chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987). 90F.
- N°12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). 75F.
- N°13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987). 95F.
- N°14 - J.L. PAQUETTE - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne Hercynienne et Chaîne Alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987). 95F.
- N°15 - B. VENDEVILLE - Champs de failles et tectonique en extension; modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987). 265 F
- N°16 - E. TAILLEBOIS - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). 110F
- N°17 - J.P. COGNE - Contribution à l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl. (1987). 90F.
- N°18 - E. DENIS - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). 140F.
- N°19 - M. BALLEVRE - Collision continentale et chemins P-T : l'Unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). Epuisé
- N°20 - J.P. GRATIER - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). 85F.
- N°21 - R.P. MENOT - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). Epuisé

- N°22 - S. BLAIS - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). 160F
- N°23 - A. CHAUVIN - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du Quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100F.
- N°24 - J.P. VUICHARD - La marge austroalpine durant la collision alpine; évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170F.
- N°25 - C. GUERROT - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989) 90F.
- N°26 - J.L. LAGARDE - Granites tardi-carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méseta marocaine. 353 p., 244 fig., 15pl. (1989) 210F.
- N°27 - Ph. BARDY - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricain et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175F.
- N°28 - D. GAPAIS - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab. (1989). Epuisé.
- N°29 - E. LE GOFF - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150F.
- N°30 - D. KHATTACH - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100F.
- N°31 - A. HAIDER - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F.
- N°32 - T. DANIEL - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab. (1989). 210 F.
- N°33 - C. LECUYER - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab. (1989). 200 F.

- N°34 - P. RICHARD - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig. (1989). 400 F.
- N°35 - J. de BREMOND d'ARS - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl. (1989). 180 F.
- N°36 - A. LE CLEAC'H - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl. (1989). 100 F.
- N°37 - O. MERLE - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl. (1990). 160F.
- N°38 - P. ALLEMAND - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl. (1990). 160F.
- N°39 - Ch. BASILE - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl. (1990) . 130F .
- N°40 - M. AUDIBERT - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). 150F.
- N°41 - G. RUFFET - Paléomagnétisme et ⁴⁰Ar/³⁹Ar : étude combinée sur des intrusions précambriennes et paléozoïques du Trégor (Massif Armoricain) . 261 p., 80 fig., 19 tabl. (1991). 120F.
- N°42 - P. SUZANNE - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl. (1991). 210F.
- N°43 - G. FIQUET - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl. (1991). 130F.
- N°44 - J. MARTINOD - Instabilités périodiques de la lithosphère (Flambage, Boudinage en compression et en extension). 283 p., 117 fig., 3 tabl., 2 pl. couleur. (1991). 170F.
- N°45 - M.O. BESLIER - Formation des marges passives et remontée du manteau: Modélisation expérimentale et exemple de la marge de la Galice. 257 p., 86 fig., 5 tab., 2 pl. noir/blanc, 2 Pl. couleur. (1991). 180F.

N°46 - J.B.L. FRANCOLIN - Analyse structurale du Bassin du Rio Do Peixe. (Brésil) : 250 p., 83 fig., 3 tab., 9 pl. couleur. (1992). 300F.

N° 47 - S. TOURPIN - Perte des mémoires isotopiques (Nd, Sr, O) et géochimiques (REE) primaires des komatiites au cours du métamorphisme : exemple de la Finlande Orientale. 185 p., 53 fig., 23 tabl. (1992). 100F.

N° 48 - J.A. BARRAT - Genèse des magmas associés à l'ouverture d'un domaine océanique : Géochimie des laves du Nord-Est de l'Afrique (Mer Rouge - Afar) et d'Arabie. 175 p., 47 fig., 23 tab. (1992). 100F.

N° 49 - E. HALLOT - Injection dans les réservoirs magmatiques. Contraintes pétrologiques (Massifs de Fort La Latte et de Saint Briec, Bretagne Nord) et modélisation analogique. 331 p., 101 fig., 30 tabl. (1993). 180F.

N°50 - T. SOURIOT - Cinématique de l'extension post-pliocène en Afar. Imagerie SPOT et modélisation analogique. 225 p., 2 pl. coul., 1 tabl., 91 fig., 16 pl. photo., 1 carte H.Texte. (1993). 190F.

N° 51 - T. EUZEN - Pétrogenèse des granites de collision post- épaisissement. Le cas des granites crustaux et mantelliques du Complexe de Pontivy-Rostrenen (Massif Armoricaïn, France). 350 p., 2 pl. coul., 34 tabl. en annexe, (1993). 190F.

N° 52 - J. LE GALL - Reconstitution des dynamismes éruptifs d'une province paléovolcanique : l'exemple du graben cambrien du Maine (Est du Massif Armoricaïn). Pétrogenèse des magmas andésitiques et ignimbritiques et leur signification dans l'évolution géodynamique cadomienne. 370 p., 30pl. photo., 1 pl. coul. (1993). 350 F.

N° 53 - J. C. THOMAS - Cinématique tertiaire et rotations de blocs dans l'ouest de l'Asie Centrale (Tien Shan Kirghiz et dépression Tadjik). Etude structurale et paléomagnétique. 330 p., 107 fig., 2 pl. coul., 18 tabl., 1 carte, annexes. (1993). 220 F.

N°54 - F. LAFONT - Influences relatives de la subsidence et de l'eustatisme sur la localisation et la géométrie des réservoirs d'un système deltaïque. Exemple de l'Eocène du bassin de Jaca, Pyrénées Orientales., 270 p., 115 fig., dont 17 pl. couleur. (1994). 150 F.

N° 55 - C. BIELLMANN - Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du Carbone dans le manteau terrestre., 230 p., 74 fig., 11 tabl., 1 pl. couleur (1993). 175 F.

- N°56 - A. POTREL - Evolution tectono-métamorphique d'un segment de croûte continentale archéenne. Exemple de l'Amsaga (R.I. Mauritanie), dorsale Réguibat (Craton Ouest Africain). 400 p., (dont annexes) 125 fig., 21 tabl., 1 pl. couleur, 43 pl. photo (1994). 270 F.
- N° 57 - M. KUNTZ - Approche expérimentale de la déformation dans les systèmes préfracturés : Contribution à l'étude de l'inversion tectonique des bassins sédimentaires. 220 p., 19 pl., 87 fig., 3 tabl. (1994). 155 F.
- N° 58 - D. ROUBY - Restauration en carte des domaines faillés en extension. Méthode et applications. 266 p., 98 fig. dont annexes (1994). 180 F.
- N° 59 - J.J. TONDJI-BIYO - Chevauchements et bassins compressifs. Influence de l'érosion et de la sédimentation. Modélisation analogique et exemples naturels. 426 p., 141 fig., 4 pl. couleur, 21 tableaux, dont annexes (1995). 270 F.
- N° 60 - H. BOUHALLIER - Evolution structurale et métamorphique de la croûte continentale archéenne (Craton de Dharwar, Inde du Sud). 277 p., 100 fig., dont 5 pl. coul., 7 tab., dont annexes (1995). 150 F.
- N° 61 - P. GAUTIER - Géométrie crustale et cinématique de l'extension tardi-orogénique dans la domaine centre-égéen (îles des Cyclades et d'Eubée, Grèce). 430 p., 89 fig., dont 4 pl. coul., 1 tabl., dont annexes (1995). 220F.
- N° 62 - M.T. ROMAN BERDIEL - Mécanismes d'intrusion des granites supracrustaux. Modèles analogiques et exemples naturels. 270 p., 75 fig., 5 pl. laser, 9 tabl. (1995). 160F.
- N° 63 - M. JULLIEN - Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. 226 p., 61 fig., 8 tabl. (1995). 150 F.
- N° 64 - Y. LAHAYE - L'altération des komatiites. 224 p., 70 fig., 29 tabl., + annexes (1995). 150 F.
- N° 65 - A. CRAVE - Quantification de l'Organisation des réseaux hydrographiques. 210 p., 68 fig., dont annexe (1995). 120 F.
- N° 66 - A. ESSAIFI - Relations entre magmatisme-déformation et altération hydrothermale : L'exemple des Jebilet centrales (Hercynien, Maroc). 331 p., 248 fig., 4 tabl., dont annexes (1995). 170 F.
- N° 67 - M. LE RAVALEC - Vitesses et perméabilité des roches : modélisation du rôle des fluides et des fissures. 276 p., 119 fig. 3 pl. couleur, 5 tabl., dont annexe (1995). 140 F.

- n° 68 - A. SEMIANI - Métallogénie de la zone de cisaillement aurifère est-ouzzalienne : structure, pétrologie et géochimie des gisements d'or de Tirek-Amesmessas (Hoggar occidental, Algérie). 262 p., 72 fig., 36 tabl., 4 pl. couleur + annexes, (1995). 130 F.**
- N° 69 - F. MOREAU - Méthodes de traitement de données géophysiques par transformée en ondelettes. 177 p., 57 fig., + annexes. (1995). 100 F.**
- N° 70 - B. TOURNERIE - Imagerie de réflecteurs électromagnétiques en régime diffusif : Méthode et applications en Géophysique. 165 p., 45 fig., 8 tabl., + annexes, (1995). 100 F.**
- N° 71 - T. NALPAS - Inversion des grabens du Sud de la Mer du Nord. Données de sub-surface et modélisation analogique. 245 p., 110 fig., dont 10 pl. coul., (1994). 120 F.**
- N° 72 - M. URREIZTIETA - Tectonique néogène et bassins transpressifs en bordure méridionale de l'Altiplano-Puna (27°S), Nord-Ouest argentin. 311 p., 111 fig., 5 tabl., 6 pl. couleur, dont annexe. (1995). 200 F.**
- N° 73 - A.N. KOUAMELAN - Géochronologie et Géochimie des Formations Archéennes et Protérozoïques de la Dorsale de Man en Côte d'Ivoire. Implications pour la Transition Archéen-Protérozoïque. 290 p., 99 fig., 23 tabl., 2 pl. couleur, dont annexe (1996). 120 F.**
- N° 74 - Y. GARCIA - Variation de l'intensité du champ magnétique en France durant les deux derniers millénaires. 331 p., 122 fig., 35 tab., dont annexe. (1996). 150 F.**
- N° 75 - M. A. SANTOS PINTO - Le recyclage de la croûte continentale archéenne : Exemple du bloc du Gavião- Bahia, Brésil. 193 p., 102 fig., 51 tab. (1996). 100 F.**
- N° 76 - D. CHARDON - Les déformations continentales archéennes : Exemples naturels et modélisation thermomécanique. 300 p., 127 fig., 6 tabl., 4 pl. photo; dont annexes. (1997). 130 F.**
- N° 77 - C. ROBIN - Mesure stratigraphique de la déformation : Application à l'évolution jurassique du Bassin de Paris. 293 p., 129 fig., 9 pl. couleur, dont annexes. (1997). 180 F.**
- N° 78 - D. GRANJEON - Modélisation stratigraphique déterministe : Conception et applications d'un modèle diffusif 3D multilithologique. 197 p., 56 fig., 22 tabl., 8 pl. couleur. (1997). 100 F.**

**Hors Série - P. DAVY, F. GUILLOCHEAU, B. HAMELIN (Coordinateurs) -
Géomorphologie : Processus et modélisation. Ecole thématique du CNRS, 146 p.,
69 fig., 2 tab., Lumigny, Juillet (1996) 50 F**

**N° 79 - A. JAFFREZIC - Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du
carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture
intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne. 296 p., 143 fig.,
46 tabl., 1 pl. coul., dont annexes. (1997) 130 F.**

MEMOIRES DE GEOSCIENCES

à retourner à :

Arlette FALAISE
Géosciences - Rennes I
Université de Rennes
35042 - RENNES Cédex (France)
Tél 02.99.28.60.80 Fax : 02.99.28.60.80

accompagné :

soit de votre BON DE COMMANDE
ou bien de votre règlement (chèque libellé à l'ordre de) :
Madame l'Agent Comptable du CNRS

BON DE COMMANDE

NOM :

ORGANISME

ADRESSE

Veillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

N°	Auteur	Nb	P.U.	TOTAL

Frais d'envoi : 20,00 F pour le 1er volume par volume supplémentaire : 5,00 F	TOTAL
TOTAL DE LA COMMANDE	

Imprimé à l'Université de Rennes I

Dépot Légal

3ème trimestre 1997

Résumé

Le sol est un réacteur biogéochimique où les cycles du carbone, de l'azote et la dynamique des métaux sont étroitement liés. Les sols hydromorphes sont le siège de processus très particuliers. En effet, lorsqu'ils sont saturés en eau, la microflore consomme l'oxygène dissous, puis réduit les nitrates et les oxydes de fer. Les micropolluants cuivre et zinc, associés à ces oxydes sont alors susceptibles d'être mobilisés.

Cette étude a été réalisée en Bretagne, dans une région d'agriculture intensive, dans une zone humide, à l'interface d'un versant intensément cultivé et d'un cours d'eau. Le suivi simultané de la dynamique du Fe(II), du carbone organique dissous, des nitrates, et des micropolluants métalliques Cu et Zn permet de mettre en évidence : le bruit de fond géochimique, l'impact des épandages, la dynamique saisonnière du sol en fonction des conditions de saturation et d'oxydation, particulièrement suivant que le milieu est en conditions aérobies ou anaérobies.

Des méthodes d'échantillonnage et d'analyse ont été développées afin de préserver au maximum les caractéristiques de la solution du sol.

Les résultats montrent qu'il existe une dynamique temporelle constituée de plusieurs cycles de réduction/réoxydation et que saturation en eau n'est pas synonyme de milieu réducteur. La réalisation de conditions réductrices dépend de la recharge en oxygène dissous par les pluies. On n'observe pas d'effet limitant de la température sur la réduction du milieu.

Les épandages apportent du carbone organique soluble de tous poids moléculaires et des métaux Cu, Zn. Un processus de chromatographie sépare le long du versant les différents composés.

En conditions anaérobies, la microflore reste active et semble même stimulée par l'apport de matière organique facilement biodégradable du lisier. La dénitrification s'observe lorsque la zone humide passe pour la première fois en conditions anoxiques à la fin de la période sèche. Mais lors des cycles d'oxydation/réduction ultérieurs, on observe la coexistence de Fe(II) et de nitrates en solution. Le Fe(II) est alors contrôlé par l'équilibre avec un hydroxyde mixte de Fe(II) et de Fe(III), qui est situé plus haut dans l'échelle de réduction que le couple nitrate/nitrite. Il peut donc exister un facteur d'ordre biogéochimique limitant la dénitrification. Les micropolluants métalliques cuivre et zinc sont mobilisés dans le paysage lors de la réduction des oxydes de fer et peuvent migrer vers le réseau hydrographique.

Mots clés

sols hydromorphes, oxydoréduction, fer, qualité des eaux, fer, pollution, lisier, micropolluants métalliques.