



HAL
open science

Effets à long terme de l'apport répété de déchets organiques sur l'évolution de la matière organique et des éléments trace métalliques dans un sol sableux acide (Couhins, 33)

Corinne Parat

► **To cite this version:**

Corinne Parat. Effets à long terme de l'apport répété de déchets organiques sur l'évolution de la matière organique et des éléments trace métalliques dans un sol sableux acide (Couhins, 33). Interfaces continentales, environnement. Université de Bourgogne, 2002. Français. NNT: . tel-01556412

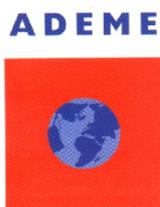
HAL Id: tel-01556412

<https://theses.hal.science/tel-01556412>

Submitted on 5 Jul 2017

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.



THESE
présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE
en Sciences de la Terre et de l'environnement

par
Corinne PARAT

***Effets à long terme de l'apport répété de déchets
organiques sur l'évolution de la matière organique
et des éléments traces métalliques dans un sol
sableux acide (Cuhins, 33)***

Soutenue publiquement le 23 avril 2002 devant le Jury composé de :

F. ANDREUX, Professeur à l'Université de Bourgogne.
D.BAIZE, Directeur de recherche à l'INRA d'Orléans.
P.CHASSIN, Directeur de recherche à l'INRA de Bordeaux.
R.CHAUSSOD, Directeur de recherche à l'INRA de Dijon.
L.DENAIX, Chargée de recherche à l'INRA de Bordeaux.
S.DUMONTET, Professeur à l'Université de la Basilicata à Potenza.
I.FEIX, Ingénieur ADEME, Angers.
J.LEVEQUE, Maître de Conférence à l'Université de Bourgogne.

Directeur de thèse
Rapporteur
Président
Directeur de thèse
Examineur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire Géosol de l'Université de Bourgogne, en collaboration avec l'équipe « Qualité des sols » de l'INRA de Dijon.

Je tiens tout d'abord à remercier l'INRA et l'ADEME, pour leur soutien financier.

Je remercie ensuite S. Dumontet, D. Baize, L. Denaix et P. Chassin, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

C'est un plaisir pour moi d'exprimer ma profonde reconnaissance envers Francis Andreux, professeur à l'Université de Bourgogne et co-directeur de cette thèse, pour la disponibilité dont il a su faire preuve à mon égard, surtout en cette période d'évaluation de l'UMR.

Mes remerciements s'adressent également à Rémi Chaussod, co-directeur de cette thèse.

Je tiens également à remercier Isabelle Feix, l'ingénieur ADEME qui m'a suivie tout au long de cette thèse, mais également Isabelle Lamy et Jean-Claude Fardeau, pour leur participation aux comités de thèse et leurs précieux conseils.

Je tiens également à remercier l'INRA de Bordeaux, qui gère le dispositif sur lequel j'ai travaillé. Je voudrais remercier plus particulièrement Laurence Denaix, qui a su éclairer ma lanterne en me donnant des renseignements précieux ; je regrette seulement de ne pas avoir pu échanger plus d'informations avec l'équipe de Bordeaux.

Je tiens également à exprimer ma profonde sympathie envers Jean Lévêque, « la kro » du déménagement, pour sa disponibilité et ses précieux conseils, tant au laboratoire qu'en « public relation ». J'adresse également mes remerciements à tous les membres de l'équipe Géosol : Philippe Amiotte-Suchet, l'hydrogéologue et informaticien, Sylvie Dousset la madame pesticides, Fabrice Monna, amateur de plomb, Eric Lichtfouse, chimiste et amateur du triple effort.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des différents laboratoires avec qui j'ai travaillé : Marie-Jeanne Milloux et Nathalie Guichard de l'Université de Bourgogne, Marie-Christine Breuil et Virginie Novak de l'INRA de Dijon et également Claudie Josse pour les analyses au microscope électronique à balayage.

Je remercie également l'ensemble des thésards et ex-thésards de l'UFR Sciences Terre, et plus particulièrement ceux du troisième étage : Léo, Christian, Florent, Florence, Nadège, Francis, Simplicite, Nathalie, Olivier et Stéphan. Je n'oublie pas non plus Angeline, thésarde en écologie, et Sophie qui effectue sa thèse de l'autre côté du boulevard. A tous, je leur souhaite bon courage et bonne chance pour la suite.

Je remercie également Alain Godon, l'auteur des planches photos présentées dans cette thèse, Alain Festau qui a su récupérer mon chapitre 3, sans oublier Alain Gueldry, encore un rôleur, Evelyne Debierre et Marie-Françoise Crouset, qui sont toujours là quand on a besoin de parler et bien sûr le dernier arrivé, Magnus Simonsson le suédois.

J'en profite également pour remercier le personnel de l'Ademe, Eliane Jallot, Valérie Pineau, Béatrice Freuchet et Maria Lamarche, que je ne connais que par la voix, mais qui ont su rendre ces trois ans agréables.

Je remercie également le club de triathlon de Dijon qui m'a permis de me défouler après quelques journées particulièrement difficiles.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui m'ont entourée au cours de ces trois années : mes parents et mes beaux-parents, mes amis, ainsi que la nounou de Tinaël, Dominique, et les co-nounous : Michel, Cécile et Benjamin.

Enfin, je réserve une mention particulière à Dom et Tinaël. Je profite de ces quelques lignes pour vous remercier de votre patience et de votre tolérance, pendant ces trois années, et plus particulièrement pendant ce dernier mois. Je remercie également le futur membre de la famille qui m'a donnée des ailes pour terminer cette thèse. Sans vous, je n'en serai probablement pas là aujourd'hui. Mais ça, vous le savez déjà...

A tous, MERCI.

SOMMAIRE

RESUME - ABSTRACT	7
INTRODUCTION	8
CHAPITRE 1 – BIBLIOGRAPHIE	11
Partie 1 : Notion de qualité du sol	11
1 Définition.....	11
2 Les indicateurs de la qualité du sol	11
2.1 Indicateurs physiques et chimiques	11
2.2 Indicateurs pédologiques	12
3 Indicateurs chimiques de la qualité de la matière organique	14
3.1 Les fractionnements chimiques	17
3.2 Les fractionnements physiques.....	18
3.3 Les traceurs isotopiques	20
4 Indicateurs biologiques de la qualité des sols.....	21
4.1 Le rapport C/N.....	22
4.2 La biomasse microbienne	22
4.3 Les activités enzymatiques	23
4.4 Le carbone et l'azote minéralisables	24
Partie 2 : Les boues de station d'épuration en agriculture.....	25
1 Introduction.....	25
2 Les différents types de boues	25
3 Composition des boues de station d'épuration	27
3.1 Les éléments fertilisants	27
3.2 Les contaminants chimiques et biologiques	27
4 Les boues dans les sols	29
4.1 Effets de la matière organique et des éléments fertilisants.....	29
4.2 Effets des contaminants chimiques et biologiques dans les sols.....	31
Partie 3 : Les éléments traces métalliques dans les sols	35
1 Localisation des éléments traces métalliques dans le sol	35
1.1 Fixation par les carbonates	35
1.2 Fixation par la matière organique.....	35
1.3 Fixation par les minéraux argileux	37
1.4 Fixation par les oxydes et les oxy-hydroxydes.....	40
1.5 Fixation par les phosphates	41
1.6 Fixation par les sulfates et les sulfures	41
2 Transfert des éléments traces métalliques dans le sol	42
2.1 Notion de toxicité	42
2.2 Notion de mobilité.....	42
2.3 Notion de biodisponibilité	44
2.4 Evolution à long terme	45

3 Méthodes d'études des éléments traces métalliques	46
3.1 Méthodes chimiques	46
3.2 Méthodes physiques	47

Conclusion	49
-------------------------	-----------

CHAPITRE 2 – METHODOLOGIE

Partie 1 : Matériel et méthodes

1 Site d'étude : essai d'Ambarès	51
2 Démarche méthodologique	55
2.1 Teneurs totales en éléments traces métalliques	55
2.2 Carbone, azote et ¹³ C	56
2.3 Fractionnement granulométrique	56
2.4 Observation au microscope électronique à balayage	57
2.5 La matière organique labile	58
2.6 Fractionnement chimique	59
3 Contrôle de la qualité analytique	61
3.1 Répétabilité de l'attaque acide en vue de la détermination des teneurs totales en ETM	61
3.2 Répétabilité du fractionnement granulométrique	62
3.3 Répétabilité de l'extraction séquentielle	63
4 Erreurs sur les stocks	64
4.1 Erreurs sur les calculs de stocks en ETM dans le sol total	64
4.2 Erreurs sur les calculs de stocks en ETM dans les fractions chimiques	64

Partie 2 : Comparison of three sequential extraction procedures to study the partitioning of trace metals in sludge amended soil

1 Introduction	67
2 Brief review of reagents used in sequential extraction procedures	68
2.1 Exchangeable fraction	68
2.2 Acid-soluble fraction	68
2.3 Fe and Mn oxide fraction	69
2.4 Organic matter fraction	69
2.5 Residual fraction	69
3 Materials and methods	70
4 Results and discussion	71
4.1 Repeatability and metal recovery	71
4.2 Comparison of speciation of each element in the three procedures	72
5 Conclusion	74
6 References	74

CHAPITRE 3 – LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL

Partie 1 : La matière organique totale

1 Variations de la matière organique dans le sol total	84
1.1 La parcelle Témoin	84
1.1.1 Etude morphologique	84

1.1.2	<i>Variations du carbone organique</i>	86
1.1.3	<i>Variations de l'azote organique</i>	86
1.1.4	<i>Variations du rapport C/N</i>	86
1.1.5	<i>Abondance naturelle en carbone-13</i>	87
1.1.6	<i>Discussion</i>	88
1.2	Les parcelles amendées	91
1.2.1	<i>Etude micro-morphologique</i>	91
1.2.2	<i>Composition en carbone et en azote des apports de maïs et des amendements</i>	94
1.2.3	<i>Variations du carbone organique total</i>	94
1.2.4	<i>Variations du rapport C/N</i>	95
1.2.5	<i>Variations du $\delta^{13}C$</i>	96
1.2.6	<i>Discussion</i>	100
2	Variations de la matière organique dans les fractions granulométriques	104
2.1	La parcelle Témoin.....	104
2.1.1	<i>Distribution pondérale des fractions</i>	104
2.1.2	<i>Variations du carbone total dans les fractions</i>	104
2.1.3	<i>Variations du rapport C/N dans les fractions</i>	105
2.1.4	<i>Variations du $\delta^{13}C$ dans les fractions</i>	106
2.1.5	<i>Discussion</i>	108
2.2	Les parcelles amendées	111
2.2.1	<i>Distribution granulométrique des apports</i>	111
2.2.2	<i>Distribution granulométrique des sols amendés</i>	112
2.2.3	<i>Micro-morphologie des fractions granulométriques de la parcelle Boues 100</i>	112
2.2.4	<i>Variations du carbone total dans les fractions granulométriques des sols</i>	114
2.2.5	<i>Variations du rapport C/N dans les fractions granulométriques</i>	115
2.2.6	<i>Variations du $\delta^{13}C$ dans les fractions granulométriques des sols</i>	116
2.2.7	<i>Discussion</i>	120
Partie 2 : La matière organique labile		124
1	Quantité de matière organique labile extraite	124
2	Caractérisation de la matière organique labile.....	124
2.1	Absorption dans l'u.v.-visible	124
2.2	Teneurs en éléments traces métalliques dans les extraits	126
3	Biodégradabilité de la matière organique labile.....	127
4	Discussion	129
Conclusion du chapitre		132
1	Effets de la mise en culture	132
2	Effets de l'épandage de déchets organiques.....	133
3	Vers un modèle de transformation des matières organiques résiduelles.....	134
CHAPITRE 4 – LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES		136
1	Les éléments traces métalliques dans le sol total.....	136
1.1	Teneurs dans les apports organiques	136
1.2	Variations des stocks d'éléments traces métalliques dans l'horizon 0-25 cm.....	138
1.3	Discussion.....	144
2	Les éléments traces métalliques dans les fractions granulométriques	150
2.1	Les éléments traces métalliques dans les apports.....	150
2.2	Les éléments traces métalliques dans les parcelles	151
2.3	Etude des fractions granulométriques de la parcelle Boues 100 au MEB.....	158

2.4 Discussion.....	164
3 Les éléments traces métalliques dans les fractions chimiques	167
3.1 Distribution des éléments traces métalliques dans les apports.....	168
3.2 Distribution des éléments traces métalliques dans les parcelles	169
3.3 Discussion.....	174
Conclusion du chapitre	183
DISCUSSION GENERALE.....	186
1 De 1974 à 1993 : la période d'épandage.....	186
1.1 Le carbone organique	186
1.2 Les éléments traces métalliques	187
2 A partir de 1993 : arrêt des apports de boue et de fumier	188
2.1 Le carbone organique	188
2.2 Les éléments traces métalliques	188
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	190
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	192

Résumé

L'objectif de ce travail était d'étudier les effets à long terme des amendements organiques (boues et fumier) sur l'évolution des ETM et de la matière organique dans un cas extrême (ou « worst case »), d'une part par le type de sol (sableux acide), et d'autre part par les quantités excessives de déchets organiques et donc d'ETM apportés. Cette étude a été effectuée sur le sol sableux acide du dispositif expérimental d'Ambarès (Gironde) mis en place en 1974 par l'INRA de Bordeaux. Pendant 20 ans, ce sol, cultivé en maïs, a reçu différents amendements organiques (fumier $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, boues $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ et boues $100 \text{ t ha}^{-1} \text{ 2ans}^{-1}$), qui ont cessé en 1993. Cette étude a montré qu'il existait deux périodes critiques quant au devenir des ETM apportés par les amendements : la période d'épandage, en raison des conditions physico-chimiques nouvelles auxquelles ces apports sont exposés dans le sol, et l'arrêt de l'épandage qui entraîne de nouveau une déstabilisation du milieu sol. L'épandage de déchets organiques entraîne l'accumulation d'ETM dans l'horizon de surface (0-25 cm). Cependant, les stocks observés apparaissent très inférieurs aux stocks théoriques attendus. L'épandage de fumier montre des pertes principalement en Cu (23 %) et en Fe (32 %). La parcelle Boues 10 enregistre des pertes modérées (15 %) contrairement à la parcelle Boues 100 dont les défauts de bilan varient de 20 % pour le Mn à 40 % pour le Cd et le Zn. Cette période est également marquée par la formation de macro-agrégats, en particulier en présence de boues. Il est apparu que ces macro-agrégats exerçaient non seulement un rôle protecteur de la matière organique d'origine maïsicole contre la biodégradation, mais étaient aussi responsables de l'accumulation des ETM dans la fraction granulométrique SG (200-2000 μm). L'arrêt des apports en 1993 est marqué par une baisse rapide des stocks de carbone organique ainsi qu'une dégradation des macro-agrégats en micro-agrégats, s'accompagnant d'une redistribution de la plupart des ETM de la fraction SG vers la fraction LA (0-50 μm). La parcelle Fumier enregistre une forte diminution des stocks de Pb (42 %) et de Cd (33 %), alors que les parcelles ayant reçu des boues enregistrent une forte diminution (50 %) des stocks de Cu et de Pb, suggérant leur exportation sous forme de complexes organo-métalliques.

Abstract

The distribution of trace metal elements (ETM) in soils depends on physico-chemical characteristics of the soil (pH, redox potential, ...) and does not remain fixed during time. The objective of this work was to study the long-term effects of the organic waste applications (sewage sludge and manure) on the evolution of the ETM and the organic matter in a cultivated soil. This study was made on the acid sandy soil of the experimental site of Ambarès (Gironde) set up in 1974 by the INRA of Bordeaux. During 20 years, this soil, cultivated in maize, received various organic applications (manure $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$, sludges $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ and sludges $100 \text{ t ha}^{-1} \text{ 2years}^{-1}$), which stopped in 1993.

This study showed that it existed two critical periods as for the fate of the ETM brought by the organic wastes: the period of applications, because of the new physico-chemical conditions to which these contributions are exposed in the soil, and the stop of the applications which caused again a destabilization of the soil. However, the observed stocks seem very lower than the expected theoretical stocks. The application of manure shows losses mainly in Cu and in Fe, of the order of 50 %. The Sludge 10 plot records moderate losses (< 25 %) contrary to the Sludge 100 plot which shows losses of 23 % for Cu and 63 % for Cd and Zn. This period is also marked by the forming of macro-aggregates in the sludge-amended plots. It seemed that these macro-aggregates had not only a protector role of the organic matter of origin maïsicole against the biodegradation, but was also responsible for the accumulation of the ETM in the grain-size fraction SG (200-2000 μm). The stop of the applications in 1993 is marked by a fast decline of the stocks of organic carbon as well as a degradation of the macro-aggregates in micro-aggregates, coming along with a redistribution of most of the ETM of the fraction SG towards the fraction LA (0-50 μm). The stocks of ETM remain constant on the manure plot after the stop of the applications, contrary to the sludge-amended plots which show a strong decrease (50 %) of stocks of Cu and Pb, suggesting their export in the form of organo-metal complexes. Losses of the order of 15 % are observed in the case of Cd and Zn.

INTRODUCTION

L'épuration des eaux usées urbaines produit chaque année en France près de 9 millions de tonnes brutes de boues résiduaire dont l'élimination pose des problèmes économiques et écologiques. Il existe actuellement trois voies possibles pour l'élimination de ces déchets organiques : la mise en décharge, l'incinération et l'épandage sur les sols agricoles. Cependant, la loi n°92-646 du 13 juillet 1992 (annexe 1) interdit à partir du 1^{er} juillet 2002 la mise en décharge de déchets valorisables et réserve cette issue aux déchets dits « ultimes ». Cette disposition écarte donc des décharges l'élimination de certains déchets organiques tels que la fraction organique des ordures ménagères, les déchets d'espaces vert et ceux issus des eaux usées (boues résiduaire et graisses). Deux alternatives s'offriront alors aux collectivités : l'incinération suivie d'une valorisation ou d'un stockage de ces sous-produits et l'épandage agricole.

Prévenir la pollution des sols est un enjeu d'importance pour l'homme et l'environnement. Les sols sont une ressource naturelle fondamentale en tant que support de la majorité des activités humaines. Leur gestion rentre dans le cadre du développement durable, c'est-à-dire d'actions allant dans le sens d'un équilibre entre l'utilisation des sols (intérêts socio-économiques à court terme) et la qualité des sols (intérêts socio-économiques à long terme) (Jauzein, 1998). Ainsi en France, toute valorisation agronomique d'un déchet ou d'un produit dérivé doit répondre aux conditions fixées par le décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 (annexe 2). Par ailleurs, l'arrêté du 8 janvier 1998 fixe les prescriptions techniques auxquelles doivent satisfaire les opérations d'épandages de boues issues du traitement des eaux usées, sur les sols agricoles, en application du décret n°97-1133 (annexe 3). Cet arrêté précise notamment :

- Les conditions générales d'épandage des boues : caractéristiques des boues, identification des contraintes liées au milieu naturel ou aux activités humaines, caractéristiques des sols et des systèmes de culture, programme prévisionnel d'épandage des boues, ...

- La qualité des boues et les précautions d'usage : teneurs en traces métalliques dans les boues et dans le sol, flux cumulé en ces traces sur une période de 10 ans, pH du sol.
- Les modalités de surveillance : analyse des boues et des sols.

Bien que la concentration totale en éléments traces métalliques (ETM) donne quelques indications sur le niveau de contamination du sol, plusieurs auteurs s'accordent à dire que cette valeur n'est pas un critère suffisant pour rendre compte de leur toxicité potentielle (Morel, 1997 ; Ramos *et al.*, 1994). En effet dans le sol, les ETM sont répartis entre la phase hydrosoluble et les différents constituants de la phase solide (matières organiques, oxydes, carbonates, ...). Cette distribution dépend des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, potentiel redox, ...) et ne demeure pas figée au cours du temps. Les éléments peuvent en effet passer d'une phase à l'autre sous l'influence de facteurs externes (température, hydratation, aération du sol, ...) qui affectent par conséquent leur mobilité et leur biodisponibilité. On parle alors couramment de changement de *spéciation des éléments* pour désigner ces modifications de leur environnement chimique.

L'examen de la littérature montre que les travaux destinés à évaluer la biodisponibilité des ETM en fonction des quantités de boues épandues et du temps écoulé depuis le dernier apport sont en nombre limité et conduisent parfois à des résultats divergents. En effet, dans les années qui suivent le dernier épandage, une majorité d'auteurs observent une diminution de la biodisponibilité (Chassin et Juste, 1997 ; Hinesly *et al.*, 1979 ; Juste, 1995 ; Larsen, 1983) sous l'influence de processus physico-chimiques et probablement biologiques : ce phénomène est connu sous le terme de *rétrogradation*. Cependant, certains auteurs suggèrent que la minéralisation continue de la fraction organique des boues au cours du temps peut conduire à la libération progressive des ETM (Juste et Mench, 1992 ; Planquart *et al.*, 1999). En effet, sur différents dispositifs expérimentaux de longue durée, la comparaison des quantités d'éléments retrouvées dans la totalité du profil avec celles apportées par les boues fait apparaître des défauts de bilan compris entre 20 et 70 % (Gomez *et al.*, 1992 ; Hinesly *et al.*, 1979 ; Juste, 1995 ; McGrath et Lane, 1989).

Le temps de séjour des boues dans le sol est un facteur qui pèse lourdement sur la biodisponibilité des ETM apportés lors des épandages agricoles. Afin de préserver le sol et l'environnement, il apparaît donc nécessaire de connaître le devenir à long terme de ces ETM. Deux hypothèses sont envisagées (Chang *et al.*, 1997) :

- Soit, au fur et à mesure de son évolution biologique et chimique, la matière organique (MO) formera avec les ETM des complexes organo-métalliques de plus en plus stables et pratiquement non biodégradables, qui immobiliseront de façon durable les métaux : c'est l'hypothèse dite du « *plateau* ».
- Soit la minéralisation de la MO qui complexe les métaux conduira à terme à une solubilisation des ETM : c'est l'hypothèse dite de la « *bombe à retardement* ».

Afin de valider l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous nous sommes fixés différents objectifs :

- Etudier l'évolution des teneurs totales en ETM dans le sol, pendant les apports et également au cours des années qui suivent l'arrêt des apports.
- Etudier l'influence du facteur temps sur la distribution des ETM dans les différents compartiments du sol.
- Etudier l'influence du type et des quantités de matières organiques apportées sur la rétention ou le transfert des ETM, au cours du temps.

Pour atteindre ces objectifs, cette étude est appuyée sur un dispositif de terrain et sur un ensemble méthodologique comprenant notamment le fractionnement physique et le fractionnement chimique des horizons de surface du sol.

Ce mémoire s'articule autour de 5 chapitres. Le chapitre 1 est divisé en trois parties dans lesquelles sont successivement abordés les thèmes suivants : la qualité des sols, l'utilisation des boues en agriculture et les ETM dans les sols. Le chapitre 2 est consacré aux choix des méthodes. Les chapitres 3 et 4 concernent respectivement l'évolution dans le temps de la MO et celle des ETM. Une discussion générale à partir de l'ensemble des résultats obtenus est ensuite effectuée, à la lumière des données bibliographiques. Enfin la conclusion rassemble les résultats marquants de ce travail et les propositions de recherche souhaitées pour conforter et poursuivre ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

Partie 1 : Notion de qualité du sol

1 Définition

La qualité d'un sol dépend de ses qualités intrinsèques qui sont fonction des facteurs ayant concouru à sa formation (climat, activité biologique, relief, matériau parental, ...), des changements subis par le sol sous l'influence des activités humaines (agriculture, foresterie, aménagements, ...). Elle est définie par son aptitude à remplir certaines fonctions vis-à-vis de la production ou de l'environnement et à favoriser la santé des plantes et des animaux dans un écosystème donné (Chaussod, 1996 ; Doran et Zeiss, 2000 ; Herrick, 2000 ; Knoepp *et al.*, 2000 ; Warkentin, 1995). Le terme de santé du sol est parfois préféré par certains auteurs à celui de qualité du sol car il présente le sol comme un système dynamique, dont les fonctions sont remplies par les micro-organismes vivants (Doran et Zeiss, 2000 ; Warkentin, 1995).

2 Les indicateurs de la qualité du sol

2.1 Indicateurs physiques et chimiques

La qualité d'un sol dont l'utilisation ou la fonction est simple et spécifique, peut être établie en maintenant ou en améliorant cette fonction. Ainsi, l'évaluation de la qualité d'un sol cultivé a longtemps reposé sur l'observation de certaines caractéristiques physiques et chimiques qui interviennent dans les processus d'intérêt agronomique. Parmi ces caractéristiques, on peut citer l'état et la mobilité de la réserve minérale, la minéralisation des matières organiques nutritives (principalement celles contenant de l'azote et du phosphore) et la stabilité de la structure du sol (Reeves, 1997).

2.2 Indicateurs pédologiques

A la notion de « *qualité agronomique* » s'est ajoutée la notion de « *qualité environnementale* » dont les critères d'appréciation reposent sur l'observation du niveau de certains indicateurs pédologiques (ETM, composés organiques, matière organique, activité biologique, ...) après une contamination suite à l'introduction d'éléments nuisibles, chimiques ou biologiques (Chaussod *et al.*, 1997). Afin de suivre cette qualité environnementale, le concept d'un jeu de données minimum (« *minimum data set*, MDS ») a été défini à partir d'indicateurs sensibles à la gestion d'un sol et faciles à déterminer (Larson et Pierce, 1991). Ce jeu de données minimum comprenait des indicateurs physiques et chimiques tels que la structure du sol, la capacité de rétention en eau, le carbone organique total, le carbone organique labile, les réserves azotées, le pH ...

2.2.1 Indicateurs biologiques

L'état sanitaire du sol est également apparu comme un critère indirect mais nécessaire à l'évaluation de la qualité environnementale. Un sol peut être plus ou moins affecté par la présence d'organismes vivants néfastes à la production végétale, tels que des adventices, des ravageurs ou des germes pathogènes (Chaussod, 1996). Ainsi un sol sain, autorisant une production satisfaisante d'un point de vue quantitatif et qualitatif, pourra être considéré comme de meilleure qualité biologique qu'un sol infesté.

Bien que les caractéristiques biologiques des sols soient plus difficiles à estimer que les caractéristiques physiques et chimiques, l'état de la composante biologique du sol et de son activité est donc apparu comme l'un des indicateurs spécifiques de la qualité environnementale (Chaussod *et al.*, 1997 ; Jordan *et al.*, 1995 ; Kelly et Tate III, 1998 ; Reeves, 1997 ; Romig *et al.*, 1995 ; Warkentin, 1995). En effet, un bon indicateur doit pouvoir rendre compte d'évolutions présentant potentiellement un impact sur le fonctionnement du sol. Il doit également être suffisamment sensible pour déceler rapidement des déséquilibres, avant que cela n'entraîne des effets irréversibles. Cependant, il doit être assez robuste pour ne pas être affecté par des variations naturelles à court terme (variations saisonnières liées au climat ou à la végétation), ou bien il doit permettre de distinguer les fluctuations à court terme de l'évolution à long terme (Chaussod, 1996 ; Giller *et al.*, 1998). Ainsi depuis 1994, des paramètres biologiques ont été ajoutés aux indicateurs physiques et

chimiques (Doran et Parkin, 1994). Les indicateurs biologiques les plus souvent cités incluent la minéralisation de l'azote, la biomasse microbienne, le rapport biomasse microbienne/carbone total, la respiration du sol, le rapport respiration/biomasse microbienne, la faune du sol et la vitesse de décomposition de la litière (Knoepp *et al.*, 2000 ; Reeves, 1997 ; Warkentin, 1995).

Cependant, bien qu'il existe de nombreux indicateurs qui reflètent la capacité d'un sol à fonctionner, ces indicateurs s'avèrent insuffisants pour prédire la capacité de ce sol à continuer de fonctionner après une perturbation. En effet, cette capacité dépend de deux paramètres : la *résistance* du sol à la dégradation et sa *résilience* c'est-à-dire son potentiel à retrouver l'état initial après la perturbation (Herrick, 2000). Il est souvent difficile de séparer clairement les fonctions du sol en des composantes physiques, chimiques et biologiques, à cause de la dynamique et des interactions des processus (Schoenholtz *et al.*, 2000). Ces interactions sont particulièrement présentes entre les indicateurs biologiques et chimiques (Doran et Parkin, 1994). En effet, de nombreuses propriétés chimiques du sol influencent directement les processus microbiologiques, qui, avec les processus physico-chimiques, déterminent sa capacité à fournir des nutriments.

2.2.2 Matière organique

Les stocks de carbone présents dans le sol à un moment donné sont le résultat d'un équilibre entre les apports et les pertes de matières organiques (MO) par respiration, érosion ou lessivage. Selon Sollin *et al.* (1996), la stabilisation et la déstabilisation des MO dépendent principalement de trois caractéristiques. La *résistance* : elle fait référence aux caractéristiques moléculaires des MO et dépend notamment de la composition élémentaire et de l'agencement moléculaire des MO qui influencent leur vitesse de dégradation ou leur transformation par les microbes et les enzymes. Les *interactions* : elles font référence aux modes de liaison et d'interactions (complexation, piégeage, coprécipitation, ...) des MO avec les substances minérales ou avec d'autres MO qui altèrent leur vitesse de dégradation et dépendent de la présence de groupes fonctionnels. Enfin, l'*accessibilité* des MO par les enzymes et les microbes : elle fait référence à leur localisation au sein de la matrice minérale et dépend de la structure et de la microstructure du sol.

Le carbone organique du sol est l'indicateur le plus souvent utilisé dans les études à long terme (Levi-Minzi *et al.*, 1984 ; Linères *et al.*, 1985 ; Plenet *et al.*, 1993 ; Sommerfeldt *et al.*, 1988 ; Stadelmann et Furrer, 1984) et est préconisé dans l'étude de la qualité des sols à cause de son impact sur les autres indicateurs physiques, chimiques et biologiques (Reeves, 1997). En effet, dès le premier siècle avant J.C., Pline l'Ancien signalait dans son « histoire naturelle », l'absence systématique de végétation sous le couvert des noyers. Il faut attendre 1937 pour que Molish (1937) démontre l'effet négatif de l'éthylène dégagé par les pommes sur la croissance de différents organismes végétaux et propose d'utiliser le terme « allélopathie ». En 1984, Rice élargit cette définition à « tout effet direct ou indirect, négatif ou positif, d'une plante (y compris les micro-organismes) sur une autre à travers la production de composés chimiques libérés dans l'environnement ». Les effets positifs de la MO ont également été démontrés dans la plupart des fonctions des sols en servant notamment de source de carbone et d'énergie aux processus microbiens. La respiration, le stockage de nutriments et le turnover sont des indicateurs biologiques qui dépendent directement du carbone organique du sol. Par ailleurs, les effets positifs de la MO du sol sur la structure et les autres propriétés physiques des sols ont déjà été démontrés (Knoepp *et al.*, 2000 ; Tisdall et Oades, 1982).

De par ses multiples fonctions et compositions, la MO du sol est donc appelée à représenter un facteur essentiel dans l'évaluation de la qualité des sols (Knoepp *et al.*, 2000 ; Larson et Pierce, 1991 ; Warkentin, 1995).

3 Indicateurs chimiques de la qualité de la matière organique

L'évaluation de la qualité de la MO repose essentiellement sur son taux de renouvellement et conduit généralement à isoler deux compartiments : une fraction "*active*" (10-30 %) facilement décomposable et une fraction "*stable*" plus résistante à la décomposition (Gregorich *et al.*, 1995).

La *fraction organique active* est alimentée en permanence par les résidus végétaux et microbiens et possède un taux de renouvellement rapide (Hassink, 1995b ; Jenkinson et Rayner, 1977). Les constituants de cette fraction sont des biomolécules (Figure 1) de caractéristiques physiques et chimiques connues, telles que les sucres, les protéines et peptides, les acides gras, les cires, les alcanes et les acides organiques de faible poids

moléculaire (Schnitzer, 1982 ; Stevenson, 1986). Cette fraction constitue un compartiment sensible aux changements précoces liés aux pratiques de gestion des sols (Ellert et Gregorich, 1995 ; Gregorich *et al.*, 1994 ; Hassink, 1995b), alors que la fraction organique stable réagit beaucoup plus lentement à ces pratiques et à leurs changements. On constate en effet que lorsqu'on incorpore de la MO fraîche dans un sol, 60 à 70 % de sa masse disparaissent au cours des deux premières années, tandis que les composés humifiés restants, beaucoup plus stables, se minéralisent lentement, au rythme de 1,5 à 2 % par an (Duchaufour, 1970). Le suivi de la fraction organique active fait appel à divers indicateurs fondés sur certaines propriétés des fractions actives de la MO : propriétés physiques (fractions légères, fractions grossières), chimiques (sucres, carbone soluble) et biologiques (biomasse microbienne, carbone et azote minéralisables et activité enzymatique).

La *fraction organique stable* représente un compartiment constitué de MO physiquement protégées ou chimiquement résistantes et possède par conséquent un temps de renouvellement beaucoup plus long (Jenkinson et Rayner, 1977). Elle est constituée de composés polycondensés, amorphes, colorés, hydrophiles, acides, plus ou moins aromatiques et de haut poids moléculaire (Duchaufour, 1970 ; Stevenson, 1986). Ce compartiment stable est alimenté par la décomposition, l'humification ou l'évolution des MO de la fraction active (Figure 1). Les MO humifiées alcalino-solubles (acides humiques, acides fulviques) ou carbonisées et insolubles (humines résiduelles) représentent généralement la plus grande partie des matières organiques de la fraction stable (Feller, 1997). Selon Schnitzer (1978), 65 à 75 % de la MO totale sont constitués d'acides humiques, d'acides fulviques et d'humine, de structure en partie hypothétique (Figure 1). Le suivi de l'évolution de la fraction stable fait appel à leur séparation préalable au moyen de méthodes fondées sur leurs différences de propriétés physiques (fractions denses, fractions fines) et chimiques (composés humifiés, lignines).

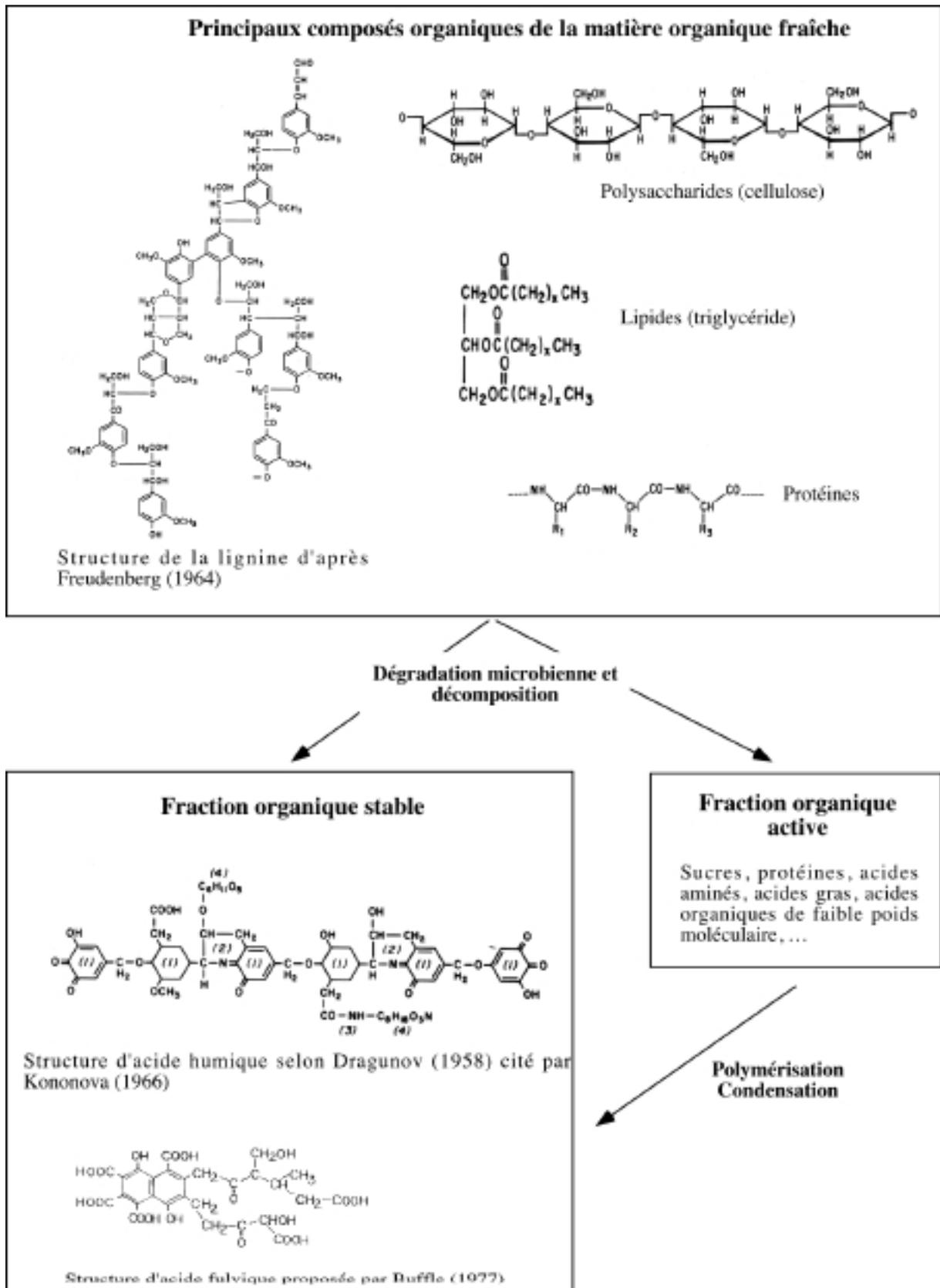


Figure 1 : Schéma de décomposition de la matière organique fraîche

3.1 Les fractionnements chimiques

3.1.1 Le carbone organique hydrosoluble

Le carbone soluble à l'eau provient des débris végétaux de surface ou du sol, des matières organiques endogènes, des exsudats racinaires et des métabolites microbiens. Ces molécules organiques (monosaccharides, acides aminés, dérivés de la lignine, lipides et acides fulviques) sont naturellement solubles ou bien sont solubilisées au cours des processus chimiques et biologiques qui interviennent dans les sols (Mignot-Delprat, 1997). La décomposition et la solubilisation des MO dépendent de leur composition chimique, de la nature des micro-organismes présents et des conditions environnementales qui régulent l'activité biologique. Par conséquent, toute modification des conditions environnementales du sol (changement d'occupation ou de pratiques de gestion) ou de la quantité et de la qualité des apports de MO est susceptible d'avoir un impact sur la production de carbone organique soluble (Jolivet, 2000). Ainsi, Delprat *et al.* (1997) ont montré que la mise en culture de sols forestiers des Landes de Gascogne conduisait dans un premier temps à l'augmentation du carbone organique soluble, d'origine forestière principalement. Ces mêmes auteurs observent qu'après stabilisation de la MO d'origine forestière, se produit une diminution des quantités de carbone soluble, d'origine maïsicole essentiellement. Le carbone organique hydrosoluble apparaît donc, à travers cet exemple, comme un indicateur sensible de l'évolution de la qualité des sols.

3.1.2 Les substances humiques

Les méthodes classiques de fractionnement chimique des MO permettent de séparer trois fractions majeures, selon des critères de solubilité dans une solution acide ou alcaline : les acides humiques (AH), les acides fulviques (AF) et les humines. Ces trois fractions diffèrent par leurs poids moléculaires, leurs teneurs en groupements fonctionnels et leurs taux de renouvellement. Les AH, très aromatiques et très condensés, sont considérés comme des composés très stables dans les sols (Jenkinson et Rayner, 1977). Ils présentent des temps de renouvellement très élevés, estimés à plusieurs millénaires. Les AF se distinguent par leur teneur supérieure en groupements fonctionnels acides $-COOH$ et $-OH$ (Schnitzer et Preston, 1986) et possèdent des temps de renouvellement moindres, de plusieurs centaines d'années (Collins *et al.*, 1997). Les humines, qui constituent la partie non extractible, forment un

ensemble très hétérogène dans lequel deux groupes d'humines peuvent être distingués, les humines d'insolubilisation, de stabilité similaire à celle des acides humiques et des humines microbiennes ou végétales, très peu humifiées et à taux de renouvellement rapide en raison de leur caractère biomoléculaire (Jocteur Monrozier et Duchaufour, 1986).

La distribution des MO entre les différentes fractions, AF, AH et humines, reflète pour un sol donné, leurs propriétés générales et constitue par conséquent un critère de diagnostic du sol (Barriuso, 1985 ; Barriuso *et al.*, 1985). On utilise généralement le rapport AF/AH qui varie inversement au degré de polymérisation. En climat tempéré, les rapports AF/AH des horizons A₁ en milieu non calcaire, varient peu, et oscillent entre 1 et 1,5 (Andreux *et al.*, 1984 ; Duchaufour, 1970).

3.2 Les fractionnements physiques

Bien qu'ayant été et étant toujours largement utilisées pour étudier la structure chimique et la composition de la MO du sol, les méthodes chimiques ne semblent pas très performantes pour identifier de manière spécifique les compartiments organiques ayant une signification fonctionnelle dans le renouvellement du carbone (Andreux et Correa, 1981 ; Feller, 1997), ni la nature des composés organiques ayant un rôle dans la dynamique des métaux dans le sol. Aussi, à partir des années 70, certains auteurs ont développé des approches faisant appel au fractionnement physique de la MO (Andreux *et al.*, 1980 ; Bruckert, 1979 ; Feller, 1979). Ces techniques permettent de mettre en relation les structures et les fonctions des MO du sol (Christensen, 1992 ; Hassink, 1995b). Le fractionnement physique a souvent été employé pour étudier la nature et la répartition de la MO du sol. Il consiste en une séparation selon la taille (fractionnement granulométrique) ou selon la densité (fractionnement densimétrique).

3.2.1 Le fractionnement granulométrique

Le fractionnement vise à séparer en classes granulométriques (identiques à celles de l'analyse texturale), les différents produits ou phases de l'humification. Le tri granulométrique généralement adopté est 2000-200 µm, 200-50 µm, 50-20 µm, 20-2 µm et 0-2 µm. De tels fractionnements granulométriques permettent la séparation de trois types de fractions organiques ou organo-minérales (Andreux *et al.*, 1980 ; Andreux et Correa, 1981 ; Feller *et al.*, 1989) :

- des fractions végétales figurées : débris végétaux à divers degrés de décomposition, de taille $> 50 \mu\text{m}$, associés aux sables, et à rapport C/N généralement supérieur à 15.
- Un complexe organo-limoneux : mélange de débris végétaux et fongiques, de limons et de micro-agrégats organo-minéraux, de taille 2-50 μm , à rapport C/N compris entre 11 et 15.
- Une fraction organo-argileuse (0-2 μm) à matières organiques très peu reconnaissables, intimement associées aux colloïdes minéraux et à rapport C/N compris entre 7 et 10.

3.2.2 Le fractionnement densimétrique

Le fractionnement densimétrique repose sur le fait qu'au cours du processus d'humification, une partie de la MO s'associe avec des particules minérales pour former des composés de densité plus élevée. Par conséquent, la MO du sol peut être divisée à l'aide d'une liqueur de densité comprise entre 1,6 et 2 en deux fractions (Bruckert, 1994 ; Monnier, 1965) : une fraction légère, constituée de débris végétaux partiellement décomposés et une fraction dense, où la MO est adsorbée à la surface des agrégats ou séquestrée à l'intérieur (Strickland et Sollin, 1987 ; Turchenek et Oades, 1979). La fraction légère, séparée par flottation, est, par rapport à la fraction dense, enrichie en carbone et en azote dont les proportions peuvent atteindre respectivement 50 et 40 % (Christensen, 1992).

L'utilisation de ces techniques physiques a permis de montrer que la nature, les propriétés et la vitesse de renouvellement des matières organiques des fractions organo-minérales dépendent en grande partie de la taille ou de la densité des fractions. Les MO des fractions grossières ou légères, peu évoluées, se renouvellent rapidement dans les sols, alors que celles qui sont contenues dans les fractions fines ou denses, plus humifiées, possèdent généralement les taux de renouvellement les plus lents (Collins *et al.*, 1997 ; Hassink, 1995b ; Reeves, 1997).

Contrairement au fractionnement densimétrique qui utilise des liqueurs parfois agressives, le fractionnement granulométrique s'avère chimiquement non destructif et permet par conséquent le dosage des métaux dans les différentes fractions isolées. De telles techniques ont en effet déjà été appliquées sur des sols amendés par des boues de station d'épuration ou

des produits phytosanitaires, afin de déterminer la distribution des métaux et d'en préciser les modes de liaison avec la matrice solide (Ducaroir et Lamy, 1995 ; Essington et Mattigod, 1990 ; Flores-Vélez *et al.*, 1996).

3.3 Les traceurs isotopiques

L'utilisation des techniques isotopiques (^{13}C , ^{14}C) permet d'étudier le renouvellement du carbone organique *in situ*, grâce au traçage naturel de l'origine des matières organiques. La datation par le ^{14}C des matières organiques du sol permet de mesurer l'activité ^{14}C résiduelle de multiples sources carbonées hétérochrones, l'âge obtenu correspondant au temps de résidence moyen des matières organiques du sol (Guillet, 1994). En effet, la MO des sols est formée d'un ensemble de fractions plus ou moins humifiées et plus ou moins biodégradables. Ainsi, les fractions qui se minéralisent et se renouvellent rapidement apparaissent jeunes, tandis que d'autres, difficilement dégradables, demeurent et vieillissent sur place.

L'utilisation des isotopes stables ^{13}C et ^{12}C est une approche différente de la précédente dans la mesure où elle permet, dans certaines conditions, de préciser la nature de la végétation dont sont issues les substances humiques. En effet, la photosynthèse de la plupart des plantes s'effectue selon deux grands cycles principaux (en C_3 ou en C_4), avec pour certaines plantes (Crassulacées) un cycle intermédiaire, dit de type CAM (Smith et Epstein, 1971). Par rapport au CO_2 atmosphérique ($^{13}\text{C} = -7 \text{ ‰}$), source de leur carbone, les plantes dont le cycle est en C_3 (cycle de Calvin) sont plus appauvries en isotopes ^{13}C que les plantes dont le cycle est en C_4 (cycle de Hatch et Slack). La minéralisation des MO et les processus d'humification n'introduisent que de faibles variations de l'abondance naturelle en ^{13}C . La MO du sol présente une composition isotopique comparable à celle de la végétation à l'équilibre (Collins *et al.*, 1997; Mariotti, 1991). Dans les sols développés sous végétation naturelle, la signature isotopique de la MO du sol est très proche de celle de la végétation. En revanche, dans les sols cultivés, la signature isotopique de la MO du sol a pour origine celle de la végétation originelle et celle de la culture (Figure 2). Lorsque le ^{13}C de la végétation originelle et celui de la culture introduite sont suffisamment différents (idéalement, une végétation C_3 suivant une végétation C_4 , ou l'inverse), la mesure du ^{13}C du sol constitue un traceur de l'origine des matières organiques incorporées au sol (Balesdent *et al.*, 1987 ; Andreux *et al.*, 1990 ; Balesdent et Mariotti, 1996). Par conséquent, si l'on connaît avec précision les dates des

changements de culture ou de végétation, on dispose d'un moyen d'évaluation du turnover global de la MO du sol ou de chacune de ses fractions chimiques ou granulométriques (Balesdent *et al.*, 1987 ; Bernoux *et al.*, 1998 ; Cerri *et al.*, 1985).

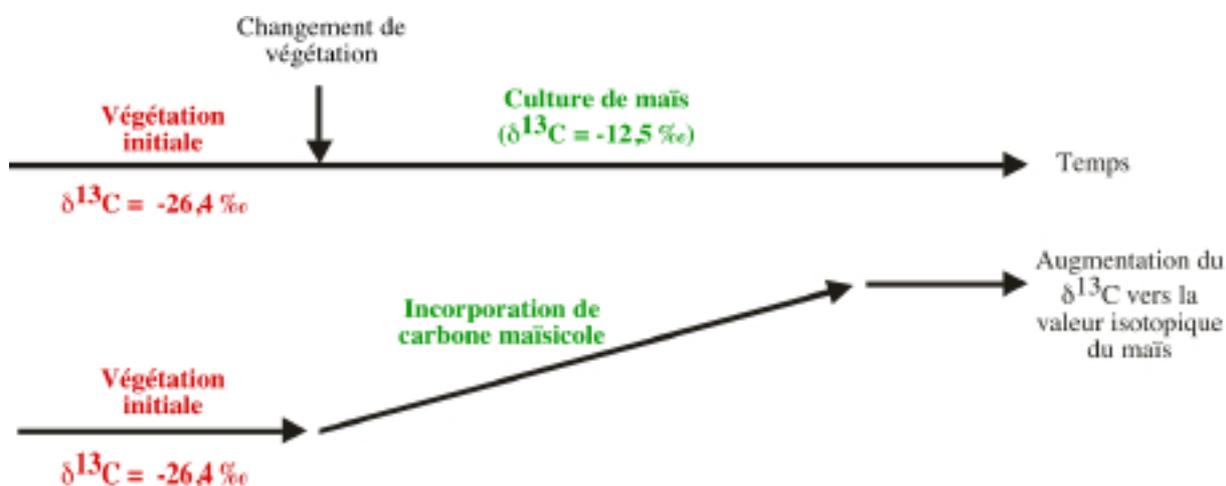


Figure 2 : Exemple de variation de l'abondance naturelle en ^{13}C de la MO du sol lors d'un changement de végétation : ici, culture de maïs (plante C_4) après végétation naturelle tempérée (plante C_3)

4 Indicateurs biologiques de la qualité des sols

Ces indicateurs, plus ou moins directement reliés à la MO, font référence aux différents compartiments biologiques constitués par les organismes macroscopiques (graines, lombriciens, mollusques, arthropodes, ...) et microscopiques (bactéries, champignons, algues, protozoaires). Les micro-organismes du sol représentent un compartiment très actif et très dynamique, particulièrement sensible aux systèmes de gestion des sols et directement impliqué dans les processus de recyclage des éléments nutritifs et d'humification. Les différentes approches consistent à étudier la diversité des micro-organismes (Kennedy and Smith, 1995), mais surtout leur abondance (biomasse microbienne) et leur activité (respiration du sol, activités enzymatiques). Cependant, la détermination simultanée des teneurs en carbone et en azote organiques des sols permet d'obtenir l'un des indicateurs les plus classiques de la qualité biologique des MO : le rapport C/N.

4.1 Le rapport C/N

Ce rapport fournit des informations sur les capacités du sol à stocker et à recycler les éléments nutritifs (Gregorich *et al.*, 1994). Dans les humus forestiers, ce rapport renseigne sur leur activité biologique, c'est-à-dire sur le taux d'azote susceptible d'être minéralisé annuellement. Ainsi, il peut dépasser 25 dans les humus de type Mor où l'activité est faible, ou être inférieur à 15 dans les humus de type Mull, où l'activité biologique est plus intense (Duchaufour, 1970). De nombreux travaux ont étudié les fluctuations de ce rapport en fonction des pratiques culturales (Demolon, 1944 ; Hassink, 1995b ; Liang et Mackenzie, 1992 ; Sommerfeldt *et al.*, 1988). En effet, si on incorpore des débris végétaux à rapport C/N élevé, comme la paille, les micro-organismes libèrent le carbone en excès sous forme de CO₂ et organisent l'azote minéral ; l'humification est active. En revanche, l'introduction de débris végétaux à rapport C/N bas entraîne une minéralisation rapide de l'azote en excès : l'humification est faible (Duchaufour, 1970). Le fractionnement des MO du sol permet de les classer sur la base des valeurs de C/N : les matières humifiées extractibles ont en général des rapports C/N supérieurs à ceux des humines (Andreux et Correa, 1981) ; les fractions granulométriques grossières (> 50 µm) présentent des valeurs de C/N supérieures à celles des fractions fines (< 2 µm) avec le plus souvent un continuum plus ou moins régulier entre ces extrêmes (Andreux *et al.*, 1980 ; Arshad et Lowe, 1966 ; Bruckert *et al.*, 1978 ; Turchenek et Oades, 1979).

4.2 La biomasse microbienne

Les micro-organismes jouent un rôle essentiel dans les transferts entre les compartiments de la biosphère. Dans les sols, ils constituent la majeure partie des organismes vivants connus et sont les principaux agents des processus d'humification et de minéralisation. Ils participent ainsi au stockage et au recyclage d'éléments nutritifs et d'énergie (cycles biogéochimiques). La biomasse microbienne, qui fait référence à la fraction vivante et active de la MO, représente de 1 à 5 % du carbone et de 2 à 6 % de l'azote organique du sol (Anderson et Domsch, 1980 ; Webley et Jones, 1971). Elle constitue un compartiment-clé de la MO, en fonctionnant à la fois comme agent de transformation et de recyclage des MO et comme un puits (immobilisation) ou une source (minéralisation) d'éléments nutritifs.

Le compartiment microbien ayant le taux de renouvellement le plus rapide, les effets de changement d'occupation du sol ou de différents modes de gestion sont susceptibles de s'exercer beaucoup plus vite au niveau de ce compartiment qu'au niveau du carbone total (Gregorich *et al.*, 1994 ; Powlson et Brookes, 1987). Cependant, la mesure absolue de la biomasse microbienne à un moment donné ne permet pas toujours de détecter une amélioration ou une dégradation de la qualité des MO du sol. En revanche, la prise en compte de données supplémentaires comme la teneur en carbone, en azote ou en phosphore, le pH, et l'humidité du sol, peut permettre une interprétation de cette mesure en termes de fonctionnement biologique des sols (Anderson et Domsch, 1989 ; Chander et Brookes, 1993 ; Flie bach *et al.*, 1994 ; Sparling *et al.*, 1990).

4.3 Les activités enzymatiques

Les différentes transformations que subissent les fractions organiques du sol ne sont pas seulement le fait de micro-organismes vivants, mais aussi d'enzymes diverses qui interviennent indépendamment de ces micro-organismes. Les enzymes du sol regroupent d'une part, des enzymes extracellulaires excrétées dans le sol par les organismes qui s'y développent (protéinases ou cellulases) et d'autre part, des enzymes intracellulaires libérées lors de la mort des cellules végétales, animales ou microbiennes, à la suite de la rupture de leurs parois (Dommergues et Mangenot, 1970). Les principales enzymes étudiées dans les sols sont : saccharase, amylase, phosphomonoestérase, uréase, asparaginase et catalase. Elles peuvent être utilisées comme indicateurs de la qualité des MO car elles sont responsables de la libération de nutriments nécessaires à la croissance des plantes et des micro-organismes, des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère et de certaines propriétés des sols (Gregorich *et al.*, 1994). Cependant, les activités enzymatiques dans les sols sont fortement dépendantes des propriétés du sol telles que le pH, l'humidité, la teneur en carbone et en azote ... agissant comme inhibiteurs ou catalyseurs des réactions enzymatiques (Dommergues et Mangenot, 1970). Par conséquent, même si les activités enzymatiques sont sensibles aux effets d'un polluant, elles apparaissent peu adaptées à la comparaison de sols présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes (Chaussod, 1996).

4.4 Le carbone et l'azote minéralisables

Près de 75 % des matières organiques du sol se trouvent sous forme relativement stable et peu décomposable (Gregorich *et al.*, 1995). Les 25 % restant constituent une fraction organique active, facilement décomposable ou minéralisable. Cette fraction possède un rôle essentiel dans les sols puisqu'elle participe au recyclage des éléments nutritifs et se trouve à l'interface entre les organismes hétérotrophes qui transforment ces composés organiques en composés plus simples, puis en produits inorganiques, utilisés par les organismes autotrophes, lesquels synthétisent à leur tour de nouveaux composés organiques (Ellert et Gregorich, 1995).

Des expériences d'incubation en laboratoire et les mesures de respiration ont permis de montrer que le carbone et l'azote minéralisables sont des indicateurs sensibles à la plupart des pratiques de gestion des terres agricoles, telles que les amendements, les rotations culturales ou les méthodes de travail du sol (Chaussod, 1996). Ainsi, Dumontet *et al.* (1984) ont montré que, l'application de différents types de boues (stabilisées, compostées, ...) sur un sol pauvre en MO, entraînait un taux de minéralisation du carbone plus élevé que dans le sol témoin. La proportion de carbone ou d'azote dans la fraction minéralisable ou labile constitue par conséquent, un indicateur sensible à une modification de la qualité des matières organiques (Gregorich *et al.*, 1994).

Partie 2 : Les boues de station d'épuration en agriculture

1 Introduction

La gestion des sols dans le cadre d'une application spécifique ne peut pas exclure une modification future de ce sol et de son utilisation. L'évolution des systèmes de production agricole de ces dernières décennies a entraîné des modifications importantes des propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols. Ainsi la déforestation, l'abandon des rotations culturales de longue durée, la monoculture de plantes annuelles, l'utilisation d'engins de plus en plus lourds et le travail intensif des sols ont contribué à la dégradation des sols. Cette dégradation s'est manifestée diversement selon les endroits, par l'érosion éolienne et hydrique, la salinisation, la perte de matière organique, le compactage, l'acidification, l'altération de la structure du sol et une baisse de la fertilité des sols. Le remède à ces dégradations physiques et chimiques a été l'introduction des pratiques d'amendement et de fertilisation. Ainsi, depuis plus de 30 ans, en raison de leurs teneurs élevées en éléments fertilisants et en matière organique, les déchets organiques tels que les boues de station d'épuration ont été largement utilisés afin de pallier les problèmes de dégradation des terres agricoles, et plus particulièrement la baisse de fertilité.

2 Les différents types de boues

Il existe différents types de boues dont l'appellation résulte de la combinaison de plusieurs critères (ADEME, 2000) :

- La nature de l'effluent : urbain, laiterie, abattoir, papeterie, ...
- La caractéristique du traitement des eaux usées : trois types de boues sont distingués en fonction du traitement que vont subir les eaux usées.
 - Les boues *physico-chimiques* : les matières colloïdales contenues dans les eaux usées sont agglomérées par addition d'un réactif coagulant (sels de fer ou d'aluminium, chaux).
 - Les boues *primaires* : elles sont produites par simple décantation des matières en suspension présentes dans les eaux usées.

- Les boues *biologiques* : la partie surnageante résultante des boues primaires est soumise à l'action de bactéries épuratrices qui se multiplient en consommant les substances organiques solubles de l'effluent. Les colonies bactériennes, associées aux substances colloïdales également présentes dans les eaux usées, constituent les boues biologiques de décantation secondaire.
- Le procédé de stabilisation : afin de réduire leur teneur en matières organiques fermentescibles, les boues subissent ensuite des traitements de stabilisation de type biologique ou chimique. La stabilisation *biologique* se fait par voie *anaérobie* ou *aérobie*. Le *compostage* constitue un procédé particulier de stabilisation biologique aérobie. Il se réalise de préférence sur des boues déjà deshydratées. La stabilisation *chimique* consiste quant à elle à bloquer l'activité biologique et donc l'activité de la boue, par adjonction d'une quantité importante de *chaux* (30% de la matière sèche en moyenne).
- L'état physique des boues : liquide, pâteux, solide, pulvérulent, granulé.
- Le type de matériel de déshydratation : filtre-presse, centrifugeuse, table d'égouttage,...

L'ensemble des combinaisons possibles montre qu'il existe en théorie un grand nombre de types de boues. Toutefois, les principaux types de boues proposés au recyclage en agriculture sont les suivants :

- Boues liquides issues de traitements aérobies
- Boues pâteuses issues de traitements aérobies ou anaérobies
- Boues chaulées, pâteuses ou solides (Photo 1)
- Boues compostées
- Boues physico-chimiques
- Boues de lits de séchage



Photo 1: Une boue pâteuse (à gauche) et une boue solide chaulée (à droite), (ADEME, 2000)

3 Composition des boues de station d'épuration

3.1 Les éléments fertilisants

Compte tenu des multiples procédés d'obtention, les boues d'épuration présentent une grande diversité de composition (Wuart *et al.*, 1996). Si l'on retrouve toujours les mêmes éléments fertilisants, les teneurs relatives peuvent être en revanche très différentes (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition en éléments fertilisants de 5 grands types de boues (ADEME, 2000)

	Boue liquide	Boue pâteuse	Boue sèche	Boue chaulée	Boues compostées
Teneur en matière sèche (MS) (% du produit brut)	2 à 7	16 à 22	90 à 95	25 à 40	40 à 60
Teneur en matière organique (% de la MS)	65 à 70	50 à 70	50 à 70	30 à 50	80 à 90
Teneur en matière minérale (% de la MS)	30 à 35	30 à 50	30 à 50	50 à 70	10 à 20
pH	6.5 à 7	7 à 8	6 à 8	9 à 12	6 à 7
C/N	4 à 5	5 à 6	4 à 6	8 à 11	15 à 25
N (kg N / t brute)	2 à 4	8 à 12	30 à 50	6 à 9	5 à 9
P (kg P ₂ O ₅ / t brute)	2 à 3	6 à 9	50 à 70	6 à 10	6 à 8
K (kg K ₂ O / t brute)	0.9	0.8	5	1	1 à 2
Ca (kg CaO / t brute)	1 à 3	5 à 15	40 à 60	60 à 90	10 à 30
Mg (Kg MgO / t brute)	0.5	1 à 2	5	1 à 2	1 à 2

3.2 Les contaminants chimiques et biologiques

Outre les éléments fertilisants, les boues de station d'épuration contiennent des contaminants chimiques (ETM et composés traces organiques) et biologiques (micro-organismes pathogènes). En moyenne, 70 à 90 % des contaminants chimiques présents dans les eaux usées vont être retenus par les boues.

3.2.1 Les éléments traces métalliques

Les déchets produits lors des diverses activités domestiques, urbaines, commerciales et industrielles et déversés dans le « tout à l'égout » sont à l'origine de la présence d'éléments traces métalliques dans les eaux usées parvenant à la station d'épuration. L'efficacité de la rétention des ETM par les boues dépend de la nature des métaux, mais également de la qualité

des eaux entrantes et des traitements de stabilisation et/ou de déshydratation appliqués aux boues (Tableau 2). La fixation des ETM a lieu majoritairement lors de la production de boues biologiques, les boues primaires ne retenant que 25 à 30 % des ETM présents dans les eaux usées (Juste, 1995).

Tableau 2 : Teneurs en ETM dans les boues (ADEME, 2000)

	Teneur moyenne (en g t ⁻¹ MS)	Valeur limite réglementaire (en g t ⁻¹ MS)	% de la valeur limite
Cadmium	2.5	10	25
Chrome	50	1000	5
Cuivre	330	1000	33
Mercure	2.3	10	23
Nickel	40	200	20
Plomb	90	800	11
Sélénium	10	-	-
Zinc	800	3000	27

Le traitement subi par la boue au cours de sa stabilisation, de son conditionnement ou de sa déshydratation influence également la spéciation de ces ETM (Juste, 1995). Ainsi, la moitié du cadmium des boues se trouve à l'état de carbonate et le reste serait, à parts égales, lié à la matière organique ou insolubilisé sous forme de sulfure. Le cuivre contenu dans les boues biologiques est associé en majorité aux sulfures (35%), aux carbonates (23%) et à la matière organique (10%). Cependant la complexation de cet élément par la matière organique peut avoisiner 50% dans le cas de boues chaulées, par suite de la dissociation plus importante des fonctions acides due à l'augmentation du pH. Le plomb est quant à lui principalement associé aux carbonates et à la matière organique. Le zinc contenu dans les boues est très faiblement mobilisable par les sels neutres (0,7%) alors que 50% du métal est lié à la matière organique, 18% aux carbonates et 9,3% aux sulfures.

3.2.2 Les composés traces organiques

Les composés traces organiques sont de natures variées : hydrocarbures et leurs dérivés, produits de dégradation, solvants, ... Une étude bibliographique de Jauzein *et al.* (1995) indique que sur environ 200 composés organiques pour lesquels des données existent, 30% ne sont pas retrouvés dans les boues, 50% sont retrouvés dans 10% des cas, et 12% dans 90% des cas. Seuls les détergents et leurs dérivés atteignent des teneurs moyennes supérieures à

1000 g/t MS. Pour l'essentiel des substances, les teneurs observées sont inférieures à 10 g t⁻¹ MS et à 1 g t⁻¹ MS dans 30% des cas (ADEME, 2000).

3.2.3 Les micro-organismes pathogènes

Les micro-organismes jouent un rôle essentiel dans les processus d'épuration, aussi bien en station que dans le sol (Mitchell *et al.*, 1978). Ces organismes appartiennent à cinq catégories différentes : virus, bactéries, protozoaires, champignons et helminthes. Extraordinairement variés, ils sont présents en abondance dans l'environnement, mais seule une partie d'entre eux est pathogène (Doran *et al.*, 1977 ; Strauch, 1977). Parmi eux, on distingue les anthropozoopathogènes (qui s'attaquent à l'homme), les zoopathogènes (qui s'attaquent aux animaux) et les phytopathogènes (qui s'attaquent aux végétaux). La quantité des différents micro-organismes pathogènes dans les boues, varient en fonction (ADEME, 2000) :

- de la nature des rejets recueillis par le réseau (domestiques, industriels, ...)
- de la taille de l'agglomération
- de l'état sanitaire de la population raccordée
- des traitements effectués sur les eaux et les boues.

Ainsi, des œufs d'helminthes, des kystes de protozoaires (*Giarda*), des entérovirus et des bactéries (*Salmonella*) ont été recensés en quantités variables, dans des boues d'épuration (ADEME, 1994).

4 Les boues dans les sols

4.1 Effets de la matière organique et des éléments fertilisants

En général, les boues d'épuration sont utilisées en agriculture à la façon des engrais, c'est-à-dire comme produits capables de fournir aux cultures des éléments nutritifs nécessaires à leur croissance et à leur développement. Leur composition en azote et en phosphore et leur richesse en MO entraînent généralement des effets positifs sur les rendements des grandes cultures, comparables à ceux obtenus avec des fertilisations minérales (Morel et Guckert, 1989). De plus, certaines boues peuvent jouer un rôle d'amendement, ce qui signifie qu'elles permettent d'entretenir ou d'améliorer la structure du sol, son activité biologique ou encore de contrôler son acidité. Les amendements agissent sur les caractéristiques physiques, chimiques

et biologiques du sol pour mettre les cultures dans de meilleures conditions de croissance et obtenir un rendement optimal.

4.1.1 Effets sur les caractéristiques physiques des sols

L'addition au sol de boues digérées anaérobies entraîne une augmentation significative de son pourcentage d'agrégats stables (Epstein, 1975), de son humidité et de sa porosité (Epstein *et al.*, 1976 ; Khaleel *et al.*, 1981 ; Lindsay et Logan, 1998 ; Pagliai *et al.*, 1981). Les variations des caractéristiques physiques du sol sont dues essentiellement aux effets de l'ajout de la MO contenue dans les boues. En effet, Khaleel *et al.* (1981) ont mis en évidence une relation directe entre la diminution de la densité du sol, l'augmentation de la capacité de rétention de l'eau et l'augmentation de la teneur en carbone organique. De plus, la texture du sol semble jouer un rôle prépondérant dans ces modifications. Ainsi, Khaleel *et al.* (1981) ont observé un effet sur la densité du sol beaucoup plus prononcé pour les sols à texture grossière. Selon Gupta *et al.* (1977), un apport de boues de 450 t ha⁻¹an⁻¹ pendant 2 ans provoque une augmentation de la conductivité hydraulique de 18% pour un sable grossier par rapport au témoin alors que pour Tiark *et al.* (1974), un sol limono-sableux montre une augmentation de 500% par rapport au témoin.

4.1.2 Effets sur les caractéristiques chimiques des sols

L'épandage de déchets organiques apporte aux sols une source supplémentaire de MO et d'éléments fertilisants (Epstein *et al.*, 1976 ; Hohla *et al.*, 1978 ; Khaleel *et al.*, 1981 ; Lindsay et Logan, 1998 ; Pagliai *et al.*, 1981 ; Rappaport *et al.*, 1987 ; Stamatiadis *et al.*, 1999 ; Werner, 1987). Des augmentations significatives des teneurs en sucres, azote total, phosphore total, cuivre et zinc ont également été observées sur des sols amendés avec des boues aérobies et des boues anaérobies (Mitchell *et al.*, 1978), ainsi qu'un effet positif des boues sur la CEC des sols (Epstein *et al.*, 1976 ; Hinesly *et al.*, 1979 ; Lindsay et Logan, 1998 ; Mitchell *et al.*, 1978 ; Werner, 1987).

4.1.3 Effets sur les caractéristiques biologiques des sols

Les premières années qui suivent l'apport sont souvent marquées par une augmentation de la biomasse microbienne et de son activité (Chaussod et Nouaïm, 1996 ; Dumontet et Chaussod,

1997 ; Gulyas et al., 1987 ; Linères *et al.*, 1989 ; Mitchell *et al.*, 1978 ; Stamatiadis *et al.*, 1999). Cet effet positif sur la biocénose du sol, immédiatement après épandage, s'explique surtout par l'apport de MO. En effet, si les conditions du milieu sont favorables et si les boues sont incorporées en qualité et quantité appropriées, les MO apportées par les boues sont utilisées comme sources de carbone et d'énergie par les micro-organismes hétérotrophes qui les transforment en nouveaux corps microbiens et en produits de métabolisme gazeux, liquides, solides, lesquels sont finalement minéralisés et deviennent disponibles pour la plante (Bonneau et Souchier, 1994). Une partie de la MO est transformée en MO stable ou humus qui s'associe aux fractions minérales fines et permet ainsi au sol de s'organiser en agrégats (Epstein, 1975 ; Lindsay et Logan, 1998 ; Pagliai *et al.*, 1981). Cependant, après quelques mois d'incubation, Mitchell *et al.* (1978) observent que l'augmentation de certaines espèces animales (nématodes, enchytréides) est suivie d'une diminution des espèces microbiennes (bactéries et champignons, respectivement) dont ils se nourrissent.

L'apport, avec la MO, de nutriments et d'énergie augmente la fertilité chimique des sols (Stamatiadis *et al.*, 1999), ayant pour effet un accroissement de la production végétale (Korcak et Fanning, 1985 ; Rappaport *et al.*, 1988) et par conséquent des résidus de récoltes participant à l'amélioration du statut organique du sol. Cependant, une augmentation de la salinité (en particulier des chlorures) du sol jusqu'à des niveaux pouvant affecter les plantes sensibles aux sels a parfois été signalée (Epstein *et al.*, 1976 ; Hinesly *et al.*, 1979 ; Lindsay et Logan, 1998 ; Werner, 1987).

4.2 Effets des contaminants chimiques et biologiques dans les sols

Les contaminants chimiques ou biologiques peuvent entraîner des effets indésirables soit pour la conservation des sols, soit pour la qualité alimentaire des cultures, soit pour la santé de l'homme et de l'environnement.

4.2.1 Les éléments traces métalliques

Les teneurs en ETM dans les boues de station d'épuration apparaissent comme le principal facteur limitant la valorisation agricole des boues, une partie d'entre eux pouvant être absorbée par les plantes puis intégrée dans la chaîne alimentaire. Les recherches effectuées au cours des dernières décennies ont montré que le devenir dans les sols des éléments traces

toxiques (Cd, Hg, Pb, As, ...) diffère de celui des substances organiques toxiques (hydrocarbures, organochlorés, ...) et de leurs résidus. Le sol est un milieu poreux qui joue le rôle de filtre. Il retient les particules organiques contenues dans les boues d'épuration qui peuvent alors être en grande partie dégradées par voies physico-chimique ou biologique. Seule une petite partie de ces substances organiques migrera vers les eaux souterraines ou sera exportée par les récoltes (Greter-Domergue et Vedy, 1989 ; Mench *et al.*, 1989). Cependant, si le sol peut être considéré comme un système épurateur vis-à-vis des substances organiques toxiques qui se dégradent totalement, il ne l'est certainement pas vis-à-vis des éléments traces dont une grande partie s'accumule dans les horizons supérieurs (L'Heroux *et al.*, 1997 ; Nyamangara et Mzezewa, 1999). De nombreux travaux ont rapporté les conséquences néfastes de l'accumulation de ces ETM apportés par les boues, sur les plantes et les micro-organismes.

4.2.1.1 Les éléments traces métalliques dans les plantes

A court terme, un apport massif de boues s'accompagne souvent d'un pic d'absorption déterminé par une augmentation des teneurs en éléments traces métalliques dans les plantes (Heckman *et al.*, 1987). Celui-ci serait dû à la présence, dans la phase liquide de la boue, de complexes organo-métalliques solubles plus facilement assimilables, ou encore au passage de certains d'entre eux sur des sites de fixation du sol où ils sont plus facilement accessibles par la plante (Juste, 1995).

En ce qui concerne les effets des boues sur les concentrations en éléments traces métalliques dans les plantes, les avis divergent. En effet, selon Narwal *et al.* (1983), les concentrations en Zn, Fe, Cd et Ni dans les plantes augmentent avec l'application des boues alors que les concentrations en Mn, Cu et Co dans les plantes diminuent avec l'application. Selon Korcak et Fanning (1985), les teneurs en Cd et Zn dans les tissus végétaux augmentent considérablement dans les sols traités par des boues contrairement aux teneurs en Cu et Ni qui restent inchangées. Selon Hue *et al.* (1988), les concentrations en Cu et Fe dans la plante ne sont pas significativement affectées par les quantités de boues apportées. Les teneurs en Cd et en Zn dans la plante augmentent lorsqu'on augmente l'apport de boues. La teneur en Ni reste constante quelle que soit la dose de boues, pour des sols de type Andept et Vertisol alors qu'elle augmente dans l'Oxisol. Selon Hinesly *et al.* (1979), les teneurs en Zn et en Cd dans les grains de blé, récoltés sur les sols traités par des boues, ne se distinguaient pas des teneurs

dans les grains récoltés sur le sol témoin, la troisième et quatrième années après la fin des applications de boues, contrairement aux années précédentes où la différence était importante. Selon Rappaport *et al.* (1987), l'application de boues augmente les teneurs en Ni et en Zn dans les grains de blé, les niveaux en Cu et en Cd n'étant pas affectés au bout de deux ans.

4.2.1.2 Effets des éléments traces métalliques sur les micro-organismes

A court terme, les boues ont un effet positif sur les micro-organismes en raison de l'apport de matière organique. En revanche, plusieurs années après le dernier épandage, des effets négatifs sur la biocénose des sols ont été observés (Brookes et McGraath, 1984 ; Khan et Scullion, 2000 ; Miller, 1974 ; Mitchell *et al.*, 1978). Une diminution de la fixation de l'azote a été observée par McGrath *et al.* (1995) dans des essais de longue durée ayant reçu des applications répétées de boues fortement contaminées. Cette inversion de tendance est attribuée aux quantités non négligeables d'éléments traces métalliques (Cu, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, ...) présents dans les boues, qui deviendraient biodisponibles suite à des changements de conditions physico-chimiques du sol ou lors de la minéralisation de la matière organique. Ces observations seraient en accord avec l'hypothèse de la bombe à retardement évoquée par Chang *et al.* (1997).

4.2.2 Les composés traces organiques

A haute dose, ils peuvent être toxiques pour les micro-organismes essentiels à la fertilité. Cependant, comparativement aux éléments traces métalliques, leurs effets sont généralement moindres pour plusieurs raisons (ADEME, 2000) :

- Les composés traces organiques sont dégradés plus ou moins fortement par l'activité microbiologique du sol. Par conséquent, leur accumulation dans le sol est significativement plus faible.
- Leurs concentrations dans les boues sont plus faibles, sauf pour les détergents et leurs dérivés mais l'impact de ces derniers est limité par une biodégradation assez rapide.
- Leur transfert du sol à la plante par absorption racinaire est généralement inexistant.

4.2.3 Les micro-organismes pathogènes

Les risques liés aux micro-organismes pathogènes s'expriment essentiellement à court terme, selon leur temps de survie dans le sol (quelques jours à quelques mois). L'épandage des boues de station d'épuration favorise l'élimination des micro-organismes pathogènes en les soumettant aux effets du pédoclimat (température, humidité, ...) et aux conditions physico-chimiques du sol propices à l'oxygénation. Bien que l'enfouissement des boues puisse ralentir la disparition des micro-organismes pathogènes (ADEME, 2000), l'impact des micro-organismes pathogènes sur la qualité des sols est donc limité. Les micro-organismes pathogènes pour l'homme et les animaux sont donc étudiés dans le cadre d'enquêtes sanitaires mais pas en terme de qualité des sols.

Partie 3 : Les éléments traces métalliques dans les sols

Par le passé, les études concernant les ETM du sol avaient surtout pour objet de répondre à des préoccupations d'ordre agronomique. Le problème se posait essentiellement à l'échelle de la pédogenèse où l'on raisonnait en termes de teneur dans le sol. L'accroissement des apports de déchets sur les sols a conduit à une prise de conscience d'effets toxiques possibles pour l'environnement et pour l'homme. Le problème ne se posait alors plus en termes de teneur, mais en termes de passage dans la chaîne trophique, donc de disponibilité, et par conséquent de localisation dans le sol (Godin, 1983).

1 Localisation des éléments traces métalliques dans le sol

Dans le sol, les ETM se répartissent essentiellement dans les fractions organiques et minérales, la fraction hydrosoluble ne représentant qu'un infime pourcentage de la totalité du métal.

1.1 Fixation par les carbonates

En sol calcaire, les carbonates de calcium (éventuellement de magnésium) sont les constituants majeurs qui interviennent dans la fixation des métaux, soit par adsorption ou coprécipitation en surface (Latrille, 1998), soit par insertion de l'élément dans les réseaux de CaCO_3 et MgCO_3 (Juillot, 1998 ; Planquart *et al.*, 1999).

1.2 Fixation par la matière organique

L'affinité des ETM pour les MO des sols est reconnue depuis très longtemps (Elliot *et al.*, 1986 ; Kononova, 1966). Différentes molécules organiques peuvent intervenir dans leur fixation (Stevenson, 1982) :

- *Les phénols et acides organiques de faible poids moléculaire* (acides formique, acétique, oxalique, benzoïque, salicilique, ...).
- *Les sucres* : des complexes métalliques sont formés avec les groupes hydroxyyles des monosaccharides, en particulier le mannose, mais les acides uroniques et les amino-

sucres sont probablement beaucoup plus efficaces en tant que ligands. La capacité des polysaccharides à former des complexes avec les métaux, démontrée dans les travaux de (Baham et Sposito, 1983), dépend de la configuration de la molécule et de la présence de groupes fonctionnels acides ou basiques dans les acides uroniques ou dans les autres structures associées aux polysaccharides.

- *Les protéines* : la capacité des acides aminés à former des complexes organo-métalliques a été mise en évidence par (Baham et Sposito, 1983). L'ordre d'abondance est aspartique > glycine > arginine > glutamique > alanine > lysine. Bien que les acides aminés puissent former des chélates avec les ions métalliques, il est peu probable qu'ils soient disponibles en grande quantité car ils sont facilement métabolisés.
- *La lignine* : c'est l'un des composés les plus persistants dans le sol qui, avec le temps, devient indifférenciable des substances humiques du sol. La capacité de la lignine à complexer le cuivre a été mise en évidence par (Thompson et Chesters, 1970).
- *Les substances humiques* : ce sont les constituants majeurs de la fraction organique de la plupart des sols. De nombreux travaux ont mis en évidence la capacité des substances humiques à fixer les métaux (Boyd *et al.*, 1981 ; Hatira *et al.*, 1990 ; Kiekens et Cottenie, 1983 ; Petruzelli *et al.* 1985 ; Piccolo et Stevenson, 1982 ; Tipping *et al.*, 1995).

Les interactions entre cations métalliques et MO font intervenir les groupements fonctionnels de la MO, en particulier les carboxyles (-COOH), les amines (-NH₂), les carbonyles (>C=O), les imines (>N-H) et les thiols (-S-H) (Alloway, 1995 ; Andreux, 1997). Les mécanismes d'interactions entre composés humiques et cations conduisent à la formation de complexes imparfaits, facilement dissociables de type sel, ou de complexes parfaits de type chélate. Les cations monovalents forment des sels (humates), seuls les cations polyvalents, en particulier métalliques, peuvent conduire à des complexes parfaits (Andreux et Munier-Lamy, 1994). La formation, la nature et la stabilité des complexes varient avec le pH, les propriétés physico-chimiques du cation et du ligand (Figure 3). L'ordre d'affinité pour les ions métalliques est le suivant : -O⁻ > NH₂ > -N= > -N = -COO⁻ > -O- > -C=O (Stevenson, 1986). Cependant, l'efficacité de la MO dans la complexation des ions métalliques dans le sol dépend généralement de la grande quantité de ligands plutôt que de la petite quantité de sites à énergie de liaison très forte. Les substances riches en groupes phénoliques, groupes d'acides

carboxyliques, hydroxyles aliphatiques et cétones insaturées sont de ce fait des ligands plus efficaces que les substances azotées, comme les acides aminés et les porphyrines, pourtant capables de former des complexes métalliques forts.

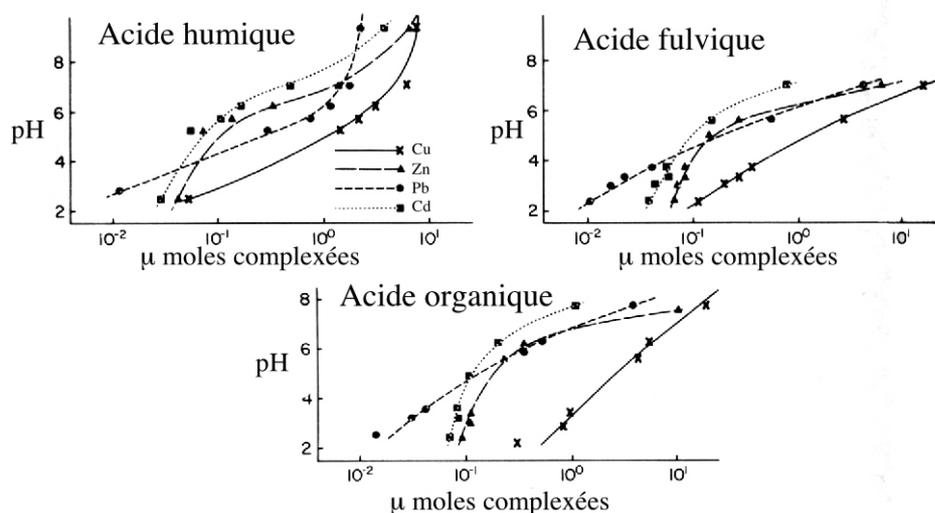


Figure 3 : Effet du pH sur la complexation du cuivre, du zinc, du plomb et du cadmium par différentes molécules organiques, d'après Rashid (1985)

1.3 Fixation par les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates de magnésium et/ou de fer, hydratés ou non, et microcristallisés. Ils possèdent une structure en feuillets formée d'empilements successifs d'octaèdres et de tétraèdres. Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires pouvant contenir des cations compensateurs de charges (Figure 4). Selon le nombre de couches octaédriques et tétraédriques, trois grands groupes de minéraux sont distingués : les minéraux 1/1 (kaolinite), les minéraux 2/1 (talc, pyrophyllite, illites, vermiculites, smectites) et les minéraux 2/1/1 (chlorites) (Caillère *et al.*, 1982).

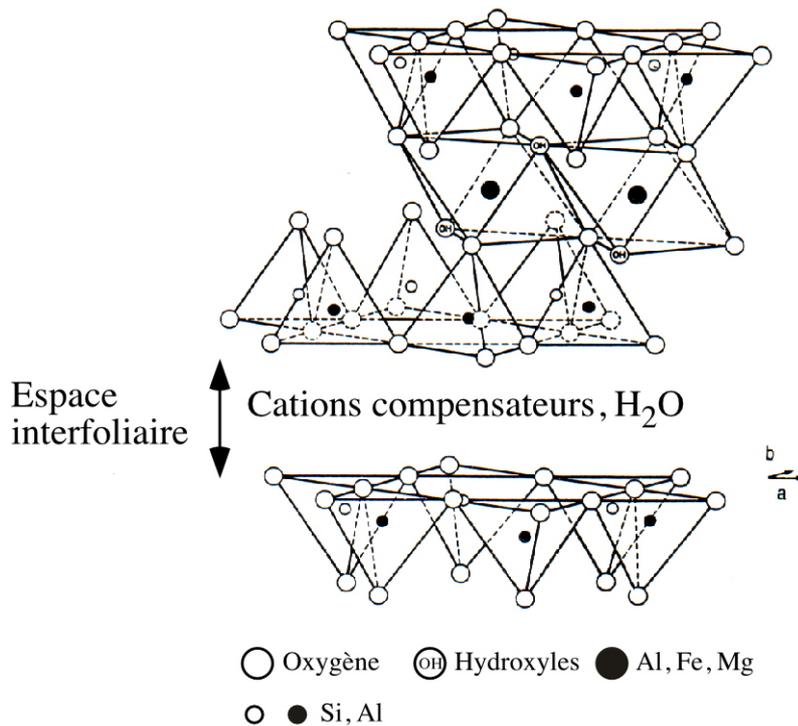


Figure 4 : Représentation de la structure d'une argile de type 2/1, d'après Holtzapffel (1985)

Les feuillets d'argiles présentent deux types de charges (Duchaufour, 1970 ; Millot, 1964) :

- Une charge permanente toujours négative, résultant des vacances ou des substitutions isomorphiques à l'intérieur du réseau. Le déficit de charges, permanent et indépendant du pH, est compensé par des cations interfoliaires, appelés cations échangeables.
- Une charge variable dépendante du pH. Ce type de charge est dû, soit à des groupements OH, soit, pour les argiles, aux ions complexes hydratés d'aluminium, qui ne sont pas échangeables au pH du sol, mais qui libèrent de nouvelles charges négatives lorsque le pH s'élève (Duchaufour, 1968). Cette charge surfacique peut être nulle à un certain pH appelé point de charge nulle (pH_{PCN}). Ainsi, en fonction du pH, les minéraux argileux peuvent devenir soit des échangeurs d'anions ($pH > pH_{PCN}$), soit des échangeurs de cations ($pH < pH_{PCN}$), soit encore des espèces neutres ($pH = pH_{PCN}$).

Les substitutions expliquent les propriétés électro-ioniques des argiles, notamment leur capacité d'échange et leur capacité de fixation d'ions entre les feuillets :

- La *kaolinite* ne présente des charges libres qu'en bordure des feuillets (Millot, 1964). Sa capacité à fixer les ions est donc très faible. Selon (Duchaufour, 1970), ce type d'argile dont la CEC moyenne est de 0,1 m.e par gramme, est constitué de charges permanentes et variables en quantités équivalentes.
- Les *montmorillonites* présentent des charges négatives sur toute la surface des feuillets, aussi bien sur les faces internes qu'externes (Millot, 1964). La prédominance des charges permanentes leur confère une CEC moyenne de l'ordre de 1 m.e. par gramme (Duchaufour, 1970).
- Les *illites* ont des propriétés intermédiaires entre celles de la kaolinite et celles des montmorillonites. A charges permanentes dominantes, cette famille d'argile possède une CEC moyenne comprise entre 0,3 et 0,6 m.e. par gramme (Duchaufour, 1970).
- Les *vermiculites* présentent le même type de substitutions et de charges que les illites, mais la faible quantité d'ions fixés en position interfoliaire favorise leur pouvoir de gonflement.

Selon (Espiau, 1994), les argiles existent rarement à l'état pur dans les sols et sont généralement liées à des colloïdes humiques et des hydroxydes de fer ou d'aluminium pour former le complexe argilo-humique (Figure 5). La fraction organique, constituée par les acides humiques ou l'humine, est alors fortement liée aux argiles, la cohésion du complexe étant assurée par des cations bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) ou trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}) (Duchaufour, 1970 ; Stevenson, 1985).

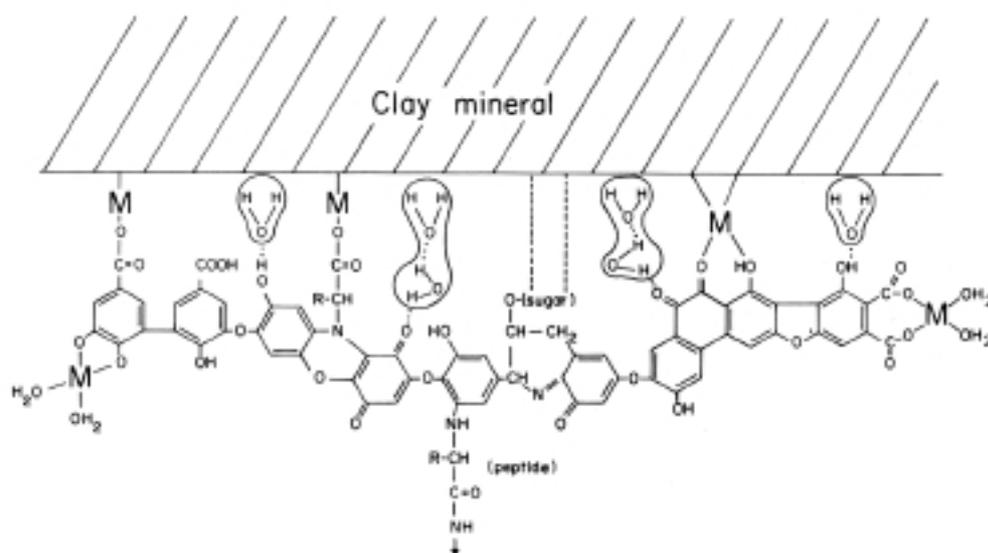


Figure 5 : Schéma d'un complexe argilo humique, d'après Stevenson et Ardakani (1972)

1.4 Fixation par les oxydes et les oxy-hydroxydes

1.4.1 Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont des colloïdes à charges variables c'est-à-dire que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution avec laquelle ils s'équilibrent (pH, nature et concentration des électrolytes). Une caractéristique que les oxydes de fer partagent avec les oxydes d'aluminium, est de posséder un point isoélectrique très élevé, compris entre 8 et 9 (Herbillon, 1994). Les oxydes de fer sont aussi et surtout impliqués dans les phénomènes d'adsorption spécifique (Figure 6). Au contraire de l'échange d'ions qui est de nature purement électrostatique, l'adsorption spécifique implique une réaction chimique par échange de ligands. Elle consiste dans des réactions de surface impliquant des anions comme les phosphates, les sulfates, des anions d'acides organiques et des cations de métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le cadmium ou le cobalt par exemple. Outre les substitutions isomorphiques et les adsorptions spécifiques, il est possible de trouver dans la nature des cas de co-précipitation avec les métaux (Sposito, 1989).

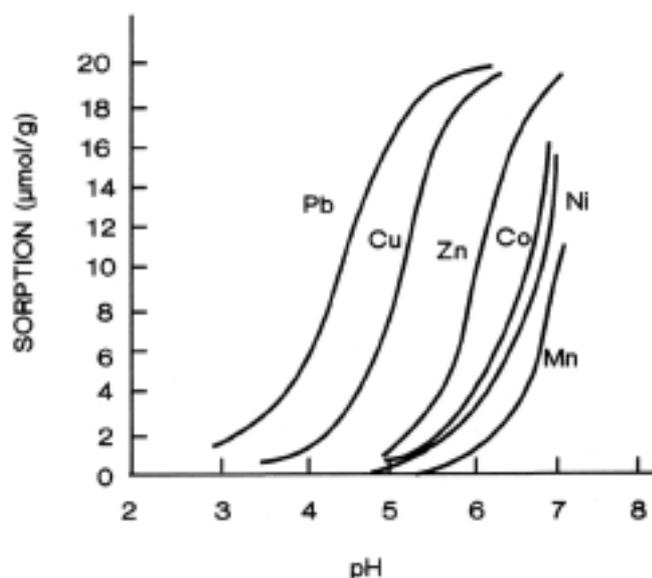


Figure 6 : Adsorption de quelques éléments traces métalliques par l'hématite, en fonction du pH, d'après McKenzie (1980)

1.4.2 Les oxydes de manganèse

La plupart des oxydes de manganèse diffèrent sensiblement des oxydes de fer car ils possèdent des points de charge nulle beaucoup moins élevés (2 à 4 environ, selon les variétés

cristallographiques). Cette propriété a pour conséquence que, dans la plupart des environnements pédologiques, ce sont des échangeurs de cations. Avec les cations de bases faibles et typiquement avec des métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le nickel, le plomb ..., l'adsorption est spécifique et les quantités adsorbées peuvent dépasser largement celles qui seraient prévisibles sur la base de considérations purement électrostatiques (Herbillon, 1994). Par ailleurs la structure en feuillets ou en tunnel des oxydes de manganèse leur permet de contenir des cations étrangers (Pb^{2+} par exemple), susceptibles de participer à des échanges avec des cations de la solution du sol (Figure 7). Ces phénomènes d'échange et d'adsorption spécifique conduisent à des accumulations d'éléments en traces dans les oxydes de manganèse du sol (Alloway, 1995 ; Herbillon, 1994).

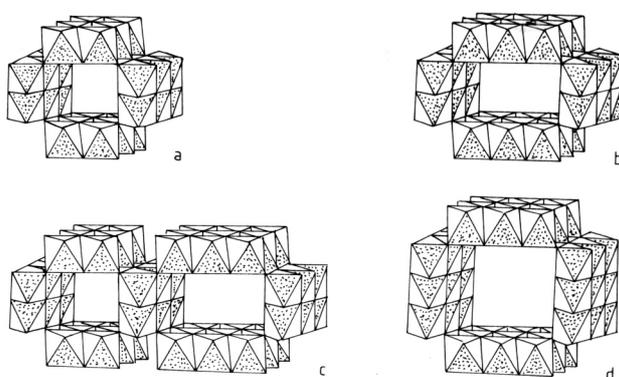


Figure 7 : Associations de chaînes d'octaèdre $Mn^{IV}O_6$, caractéristiques des structures en tunnel apparaissant dans certains oxydes de manganèse, d'après Dixon *et al.* (1991)

1.5 Fixation par les phosphates

Les métaux peuvent être adsorbés (Xu *et al.*, 1994) mais la plupart du temps, ils sont présents dans les sites interstitiels ou substitués au calcium du réseau cristallin. C'est par exemple le cas du cadmium qui peut former des composés de type $Cd_{10}(PO_4)_6(OH,F)_2$. De nombreuses espèces contenant du plomb, dont la plus fréquente est la pyromorphite (Eusden *et al.*, 2002 ; Sobanska, 1999) ou du zinc ont également été signalées (Juillot, 1998).

1.6 Fixation par les sulfates et les sulfures

Dans le sol, les sulfates se trouvent soit dissous dans la solution du sol, soit adsorbés partiellement par les colloïdes, soit associés à la MO, soit enfin précipités sous forme amorphe ou cristalline (Simon-Sylvestre et Dambrine, 1994). Les sulfures issus des roches

sont rapidement oxydés en soufre puis en sulfate et normalement ne s'accumulent pas. Il est toutefois possible de les trouver en conditions d'anaérobiose. Ils proviennent alors de la réduction des sulfates et de composés minéraux soufrés partiellement oxydés (Tabatabai, 1982). Des formes soufrées du plomb (Mattigod *et al.*, 1986) et du zinc (Juillot, 1998 ; Sobanska, 1999) ont déjà été identifiées dans des sols pollués.

2 Transfert des éléments traces métalliques dans le sol

2.1 Notion de toxicité

Un élément est dit toxique lorsqu'il est susceptible d'engendrer, temporairement ou non, des effets négatifs sur certaines fonctions des organismes vivants (croissance, reproduction). Les ETM présentent un risque de toxicité qui dépend de leur taux de transfert d'un compartiment du sol vers la solution du sol, les plantes, les eaux de surface et plus généralement la chaîne alimentaire. Trois types de toxicité sont distinguées (Thybaud, 1998) : la toxicité aiguë qui entraîne la mort ou des désordres physiologiques importants immédiatement ou peu de temps après l'exposition, la toxicité subaiguë dont les effets à court terme sont parfois réversibles et la toxicité chronique qui entraîne des effets irréversibles à long terme, et est due à une absorption continue de l'élément toxique (effet cumulatif).

2.2 Notion de mobilité

La mobilité d'un élément est l'aptitude de celui-ci à migrer d'un compartiment quelconque du sol vers la solution du sol, à partir de laquelle il sera soit absorbé par les plantes ou les micro-organismes, soit véhiculé vers les horizons sous-jacents (Juste et Soldâ, 1988).

Les ETM peuvent se trouver sous différentes formes (Loué, 1993). Trois cas peuvent être distingués selon le ligand et le type de liaison (Figure 8) :

- Solubles ou adsorbés sur les argiles, les oxydes de fer et de manganèse, la MO et les carbonates de calcium, formes sous lesquelles ils présentent une grande mobilité.
- Complexés à la MO ou incorporés dans les êtres vivants (pédoflore, pédofaune, et micro-organismes du sol) où ils présentent une mobilité moyenne.

- Précipités avec les phosphates, sulfures, hydroxydes, sels organiques, carbonates, ou inclus dans les minéraux primaires ou secondaires (silicates, ...) où ils présentent une faible mobilité.

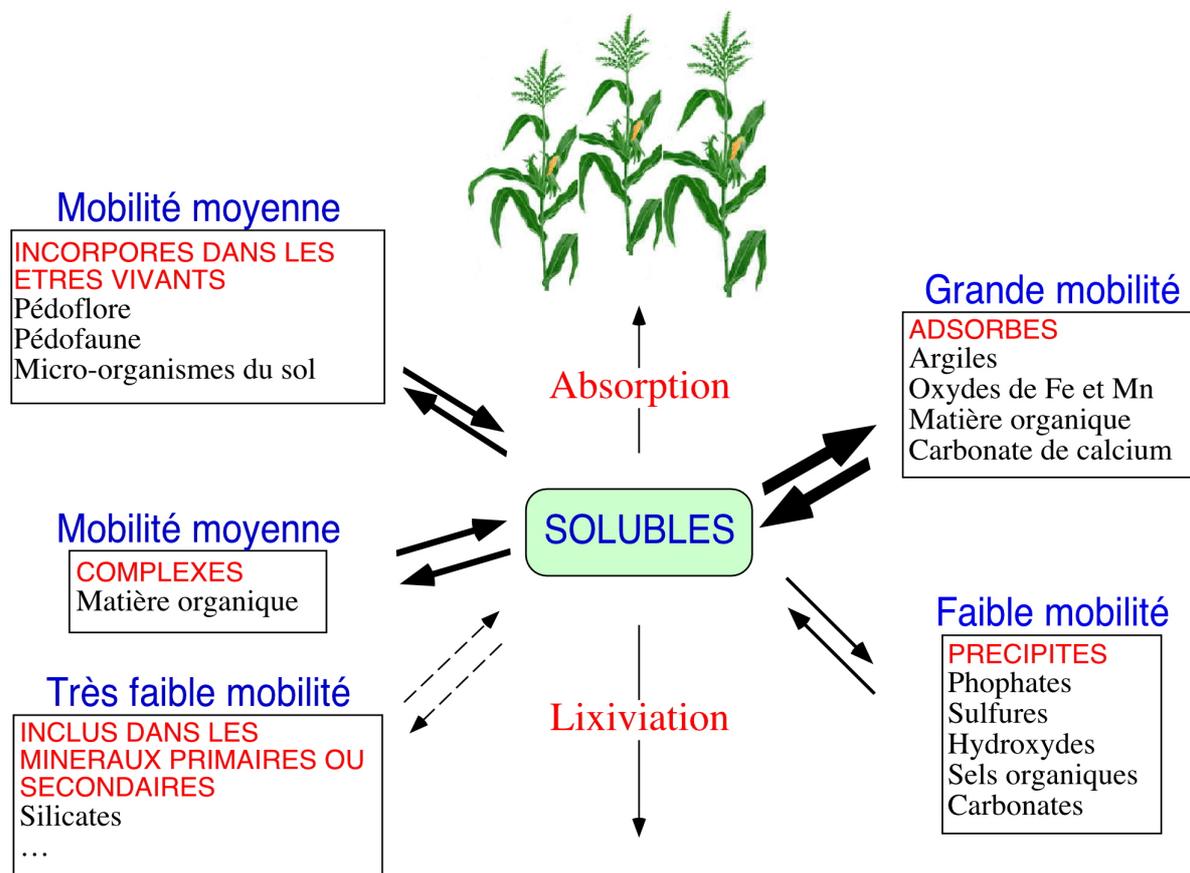


Figure 8 : Localisation des micro-éléments dans le sol, d'après Juste (1995)

Parmi les paramètres physico-chimiques régissant la mobilité des métaux dans le sol, le pH, exerce une influence majeure (Christensen et Tjell, 1983 ; Elliot *et al.*, 1986 ; Kiekens, 1983 ; Miller *et al.*, 1983). Selon (Godfrin et Van Bladel, 1990), la diminution de l'adsorption avec le pH s'explique par la diminution du nombre de sites d'adsorption dépendant du pH (groupements carboxyles de la MO, groupements hydroxydes des oxydes et des minéraux argileux), ainsi que la compétition croissante des ions H^+ . Le potentiel redox est également un paramètre influençant fortement la mobilité des métaux. Ainsi, plusieurs travaux ont montré qu'une plus grande quantité de métaux était mobilisée en conditions oxydantes qu'en conditions réductrices (Calmano *et al.*, 1993 ; Kiekens, 1983). En effet, le potentiel redox détermine l'état d'oxydation des métaux et leur mobilité. Si en conditions oxydantes les composés du fer et du manganèse sont très peu solubles, des conditions réductrices entraînent

la solubilisation de ces composés et par conséquent la libération des ETM qui leur étaient liés. Enfin, l'activité biologique peut intervenir dans la solubilisation des ETM via une acidification ou la production d'agents complexants les métaux, ou par biodégradation des ligands organiques complexant les métaux. Par exemple, des mécanismes biologiques tels que la réduction bactérienne du fer ferrique et l'oxydation bactérienne des espèces de soufre sont impliqués dans la dissolution des oxyhydroxydes ferriques et des sulfures contenant des ETM (Berthelin *et al.*, 1995). De nombreux travaux ont également mis en évidence le rôle de la MO dissoute dans la mobilité des métaux (Antoniadis et Alloway, 2002 ; Han et Thompson, 1999 ; Temminghoff *et al.*, 1998)

Compte tenu de ces comportements, diverses interventions sont préconisées, afin de limiter dans la pratique, les risques de transferts des métaux en trace vers la solution du sol : ce sont en particulier le chaulage, efficace pour la majorité des ETM (Brallier *et al.*, 1996 ; Dousset *et al.*, 1999 ; Krebs *et al.*, 1998) ou l'application d'hydroxyde de manganèse et de grenaille d'acier dont l'efficacité a été montrée dans le cas du cadmium (Didier *et al.*, 1993 ; Mench *et al.*, 1994 ; Sappin-Didier et Gomez, 1994).

2.3 Notion de biodisponibilité

La biodisponibilité est définie comme l'aptitude d'un élément à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme vivant (plante, micro-organisme, lombric, ...) (Juste et Soldâ, 1988).

L'état des connaissances dans ce domaine montre que les plantes ont des comportements très variables vis-à-vis de l'absorption. Cette variabilité pourrait être due en partie à la nature des exsudats racinaires qui interviennent dans la mise en solution et le transport des ETM (phytosidérophores, ...) (Mench *et al.*, 1989). Cependant, l'influence des paramètres physico-chimiques sur la disponibilité des métaux est également très importante (Chaussod, 1998 ; Heckman *et al.*, 1987 ; Juste et Soldâ, 1989). En effet, la biodisponibilité des métaux, estimée par leur concentration dans le végétal, est augmentée par l'acidification (résultant de l'oxydation de la MO et de l'azote) et est diminuée par l'effet alcalinisant du carbonate de calcium (Dousset *et al.*, 1999 ; Ibekwe *et al.*, 1995 ; Juste et Soldâ, 1977). Les facteurs qui peuvent agir sur le pH du sol ont donc un rôle déterminant dans la biodisponibilité des ETM. De même, la complexation des ETM par la MO ou la précipitation de minéraux contenant des

ETM contribuent également à diminuer leur teneur dans les plantes (Narwal *et al.*, 1983). A ceci s'ajoutent les phénomènes antagonistes de certains éléments tels que le cadmium, le cuivre et le fer qui ont un rôle dépressif sur la biodisponibilité du zinc (Korcak et Fanning, 1985)

2.4 Evolution à long terme

La distribution des ETM dans les différents compartiments du sol ne demeure pas figée au cours du temps. Même si les énergies de liaison de ces ETM avec les constituants du sol sont généralement élevées, elles ne préviennent que partiellement leur mobilité et leur toxicité. De nombreux facteurs physico-chimiques mais également biologiques sont susceptibles de permettre un transfert des ETM. La distribution des ETM dans le sol est susceptible de varier au cours du temps suite à la minéralisation de la MO ou à des variations des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH ou potentiel redox) (Silviera et Sommers, 1977).

L'examen de la littérature montre que les travaux relatant le devenir des ETM avec le temps et leurs effets sont peu nombreux et conduisent à des résultats quelquefois divergents. Ceci s'explique d'une part par la rareté des dispositifs de très longue durée et d'autre part, par la difficulté à apprécier l'influence à long terme des boues sur les caractéristiques du sol qui déterminent la biodisponibilité des ETM apportés ou préexistants dans le sol (Juste, 1995). L'étude de (Larsen, 1983) a montré que 6 ans après l'arrêt des apports de boues de station d'épuration, il n'y avait pas augmentation des transferts de cadmium par lixiviation. Cet auteur a également montré que l'absorption de cadmium par la plante est restée constante pendant les 6 années qui ont suivi ces apports. Celle de Hinesly *et al.* (1979) a révélé que les teneurs en zinc et en cadmium dans les grains de blé récoltés sur les sols traités par des boues n'étaient pas significativement différentes de celles trouvées dans les grains de blé récoltés sur le sol témoin, la troisième et quatrième années après la fin des applications de boues, alors qu'elles l'étaient les années précédentes. La biodisponibilité du zinc, du cuivre, du plomb et du nickel dans un sol amendé par des boues de station d'épuration a montré que 6 ans après le dernier apport, les teneurs en ETM dans les grains de blé étaient similaires aux teneurs mesurées dans le cas de sols non pollués (Baffi *et al.*, 1995).

Une majorité d'auteurs observent une tendance à la diminution de la biodisponibilité (*retrogradation*) des ETM dans les années qui suivent le dernier épandage (Chassin et Juste,

1997). En revanche, la minéralisation continue de la fraction organique des boues ou encore l'acidification provoquée par les boues anaérobies riches en azote ammoniacal, peuvent conduire à la libération progressive des métaux fortement liés à l'amendement. Ceci peut être en particulier le cas du cuivre (Juste et Mench, 1992).

L'apport de boues et de lisiers provoque une redistribution du cuivre dans le sol (augmentation du cuivre lié à la MO, diminution du cuivre lié aux oxydes de fer et manganèse). Des molécules organiques complexantes à faible poids moléculaire, produites dans le sol lors des processus de biodégradation des boues, participent à l'approvisionnement en métaux de la solution du sol et peuvent dans certains cas augmenter sa biodisponibilité.

Des apports répétés d'amendements organiques entraînent une diminution du pH (Narwal *et al.*, 1983), dont l'effet est parfois plus marqué que celui des boues résiduaires. Ibekwe *et al.* (1995) constatent en effet, que si le pH est maintenu à 6 ou plus, les ETM n'ont pas d'effet sur les croissance des plantes, la nodulation et la fixation d'azote.

3 Méthodes d'études des éléments traces métalliques

3.1 Méthodes chimiques

De nombreuses méthodes chimiques, inspirées de celles utilisées pour la caractérisation des constituants minéraux des sols, sont proposées dans la littérature afin de localiser les ETM dans les différentes fractions du sol à l'aide d'extractants spécifiques. Il en existe deux types, *l'extraction individuelle* et *l'extraction séquentielle* (Chang *et al.*, 1984 ; Gomez and Desenfants, 1989 ; Shuman, 1985 ; Sposito *et al.*, 1982 ; Stevenson, 1986 ; Tessier *et al.*, 1979). Il a été montré que les protocoles qui mettent en œuvre l'utilisation en séquence de réactifs chimiques spécifiques ne peuvent fournir que des indications approchées sur l'état et la localisation des éléments (Bermond et Bourgeois, 1989 ; Prost, 1989). En effet, selon les techniques mises en œuvre, les réactifs utilisés, le nombre d'étapes ainsi que l'ordre des étapes peuvent varier, ce qui rend difficilement comparables les résultats obtenus. Toutefois cette approche garde un intérêt certain dans la mesure où elle permet de relier les différents ETM à des compartiments comme la MO, les carbonates, les oxydes, ... (Gomez et Desenfants, 1989 ; Leleyter, 1998).

3.2 Méthodes physiques

En raison des limites d'interprétation liées à l'utilisation de réactifs chimiques, de nombreuses méthodes physiques ont été développées pour localiser les ETM dans les sols. Ces méthodes présentent l'avantage d'être non destructives. C'est pourquoi elles sont parfois préférées aux méthodes chimiques.

3.2.1 Le fractionnement physique

Deux paramètres physiques peuvent être pris en considération, la taille (fractionnement granulométrique) ou la densité des particules (fractionnement densimétrique). Ces méthodes permettent d'isoler différentes fractions de constitution différente (cf. partie 1, page 11) et enrichies différemment en ETM. D'autres analyses (chimiques ou physiques) peuvent également être effectuées afin de compléter les premiers résultats (Ducaroir *et al.*, 1989).

3.2.2 Les méthodes structurales

3.2.2.1 Diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une technique classiquement utilisée pour l'identification minéralogique des phases cristallisées. Par comparaison avec des analyses chimiques totales et des analyses locales en microscopie électronique à balayage couplé à une sonde à dispersion d'énergie (MEB/EDS), il est possible d'identifier les phases porteuses des ETM. Cependant, la diffraction des rayons X n'est pas toujours assez sensible pour détecter les phases porteuses présentes en quantités mineures (Essington et Mattigod, 1991) ou mal cristallisées (Latrille, 1998).

3.2.2.2 Microscopie électronique analytique

Les microscopies électroniques à balayage (MEB) ou à transmission (TEM), couplées à une sonde à dispersion d'énergie (MEB/EDS ou TEM/EDS) sont fréquemment utilisées pour des examens morphologiques et la mesure de la taille des objets observés, grâce à leur résolution d'image. Le couplage de ces techniques avec des systèmes de microanalyse X permet de détecter localement des éléments présents en traces. Ces techniques ont été largement utilisées pour des études de sols contaminés (Essington et Mattigod, 1991 ; Flores-Vélez, 1996 ;

Flores-Vélez *et al.*, 1996). Ces méthodes analytiques permettent également d'apprécier l'état de cristallinité des particules et leur composition chimique. Ces techniques peuvent être employées dans des structures organiques ou minérales, apportant alors des informations quant à la localisation physique des ETM.

3.2.3 Les méthodes spectroscopiques

La spectroscopie infra-rouge (IR) a été utilisée pour mettre en évidence la formation de complexes organo-métalliques (Boyd *et al.*, 1981). Les interactions entre les constituants du sol et les ETM font également appel à des techniques physiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) (Kerven, 1995) ou la résonance paramagnétique électronique (RPE) (Sobanska, 1999) qui permettent d'étudier la fraction organique des sols, et notamment les complexes organo-métalliques qu'elle forme avec les ETM. Enfin, la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une méthode structurale et spectroscopique également utilisée pour sa sensibilité à la position, à la nature et au nombre d'atomes situés à proximité de l'élément étudié.

Conclusion

Dans les études concernant la qualité des sols, les tests microbiologiques sont indispensables pour effectuer un premier bilan. *Ils permettent une détermination rapide de la toxicité des métaux dans le sol.* Cependant, si les activités microbiennes et enzymatiques sont sensibles à l'ajout de métaux (Berthelin *et al.*, 1995), elles sont également sensibles à la nature et à l'abondance des substrats carbonés. La capacité des micro-organismes à dégrader le carbone organique soluble en présence d'un contaminant métallique peut donc être choisie comme premier indicateur biologique de la qualité des sols.

L'*extraction chimique* des composés organiques est également un outil intéressant pour suivre les modifications de la qualité des MO dans le sol. Ainsi, des méthodes titrimétriques ont été développées pour tester la capacité des composés organiques à complexer les métaux (Elliot *et al.*, 1986 ; Kiekens et Cottenie, 1983 ; Kunz et Jardim, 2000 ; Lamy *et al.*, 1993 ; Lo *et al.*, 1992 ; Logan *et al.*, 1997). Cependant, ces méthodes ne permettent pas de savoir si les composés organiques susceptibles de fixer les métaux existent ou ont existé dans le sol sous forme de complexes organo-métalliques. En revanche, le *fractionnement granulométrique* est apparu comme étant la seule méthode permettant de suivre quantitativement et sans dénaturation, les changements de la MO dans le temps. Cette approche peut aisément être associée à d'autres, telles que le suivi de l'abondance naturelle en ^{13}C qui permet de quantifier l'incorporation des différentes sources de carbone (maïs, boues et fumier) au sein des différentes fractions de la MO. Enfin, ces fractions physiques peuvent faire l'objet d'autres analyses telles que la caractérisation de la MO à l'aide de méthodes spectroscopiques (infrarouge, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , ...), physiques (microscope électronique à balayage) ou chimiques (spéciation des métaux, caractérisation biochimiques de la MO, ...). C'est donc le *fractionnement physique* qui a été retenu dans la présente étude portant sur un sol amendé par des déchets organiques contaminés en métaux.

Pour l'étude des ETM dans les sols, amendés ou non, les types d'interactions entre constituants du système dépendent de plusieurs paramètres dont les principaux sont les concentrations de l'ion métallique et des autres ions dans la solution du sol, le type et la quantité de sites d'adsorption associés à la phase solide du sol, le pH et le potentiel redox du

sol. La modification d'un ou plusieurs de ces paramètres entraîne un changement de l'équilibre global et par conséquent le transfert des éléments d'une forme vers une autre jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint. La modification de cet équilibre peut être le résultat de divers phénomènes comme l'exportation par les récoltes, le lessivage vers les horizons profonds, l'entraînement par érosion, l'accumulation dans l'horizon de surface du sol. Seule la réalisation de bilans précis en fonction du temps et des conditions du milieu permettra de prévoir le devenir des ETM dans les sols. Pour cela, il faudra déterminer les quantités d'ETM :

apportées

- retenues dans le sol
- exportées par les récoltes
- transférées dans les nappes souterraines.

Les travaux effectués montrent que la mobilité et la disponibilité des ETM dépendent avant tout de leur localisation in situ. Il faut par conséquent en préciser la nature et l'évolution. L'étude des effets à long terme des ETM sur la qualité des sols devra donc intégrer plusieurs aspects :

- Evaluer les teneurs et la spéciation des ETM dans les apports (boues et fumier).
- Evaluer l'évolution des ETM depuis leur introduction dans le sol.
- Etudier dans le temps l'évolution des composés des boues et des sols fixant les ETM selon les conditions physico-chimiques de l'environnement.
- Déterminer l'impact à long terme des ETM sur la qualité des sols.

Méthodologie

Partie 1 : Matériel et méthodes

Ce chapitre s'articule en deux parties. La première partie est une présentation du site d'étude et des méthodes analytiques utilisées dans le cadre de cette étude. La deuxième partie est focalisée sur la comparaison de trois méthodes d'extraction séquentielle afin de déterminer la plus adéquate à l'étude de l'évolution des éléments traces métalliques (ETM) dans un sol sableux acide.

1 Site d'étude : essai d'Ambarès

Le dispositif d'étude est situé sur un domaine expérimental du centre de recherche de l'INRA de Bordeaux, à Couhins (Gironde). Ce domaine situé sur un sol de Graves, possède une vocation essentiellement viticole et est d'ailleurs partiellement occupé par un vignoble classé en appellation contrôlée Graves de Pessac et Léognan. La parcelle qui porte le dispositif a été cultivée en vigne au cours de la première moitié du siècle, occupée ensuite par un bois d'acacias, défrichée à nouveau et semée en maïs lors de l'acquisition du domaine par l'INRA en 1970.

Ce dispositif est développé sur des graves alluviales à texture sableuse et grossière, à pH acide (5,4), ayant un faible contenu en matière organique et en éléments nutritifs (Sappin-Didier *et al.*, 1999). Le sol est un fluviosol (RP, 1995). *Cet essai apparaît donc représentatif d'un milieu fragile, c'est-à-dire peu fixateur des ETM.* La parcelle présente une pente faible (2 % environ). Ses caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques initiales de l'horizon 0-20 cm (Juste et Soldà, 1977)

% de terre fine	
< 2 μm	4,2
2-20 μm	7,1
20-50 μm	5,4
50-200 μm	9,1
200-2000 μm	74,2
C	1,57
N	0,16
Matière organique	2,8
pH eau	5,3
pH _{KCl}	4,6
% de terre fine	
P ₂ O ₅ assimilable	0,249
Ca échangeable	0,579
K échangeable	0,053
Mg échangeable	0,020

Le dispositif est cultivé de manière continue en maïs. La variété semée (INRA 260) a toujours été la même depuis le début de l'expérience (Gomez *et al.*, 1992). Cette variété demi-précoce était largement employée dans la région au moment de la mise en place de l'essai. Elle n'est pratiquement plus utilisée actuellement car supplantée par de nouvelles obtentions plus performantes. Cette variété a continué d'être utilisée afin d'éviter tout biais dans l'expérience. Le maïs est semé en rangs espacés de 80 cm, à une densité de 75000 pieds ha⁻¹. Après la récolte, les parties aériennes sont broyées puis abandonnées durant tout l'hiver sous forme de mulch à la surface des parcelles. Elles sont enfouies lors du labour qui intervient en mars, sur une profondeur maximale de 25 cm.

A partir de 1974, cet essai a reçu 4 traitements répétés chacun 5 fois sur des parcelles élémentaires de 18 m² (Figure 9). Les quatre traitements sont répartis en blocs disposés aléatoirement dans la parcelle et espacés de 1 mètre :

- Parcelle **Témoin** (T) : Fertilisation minérale : 200 U d'ammononitrate 33%, 50 U de sulfate de magnésium et une quantité de Super Phosphate et de sulfate de potassium
- Parcelle **Fumier** (F) : Fumier de bovin, à 10 t MS ha⁻¹ an⁻¹, complété par une fertilisation minérale.
- Parcelle **Boues 10** (B10) : Boues de la station d'Ambarès, à 10 t MS ha⁻¹ an⁻¹, complété par une fertilisation minérale.
- Parcelle **Boues 100** (B100) : Boues de la station d'Ambarès à 100 t MS ha⁻¹ tous les 2 ans.

La fertilisation minérale a été ajustée pour chaque parcelle de façon à ce que toutes reçoivent les mêmes quantités d'éléments fertilisants.

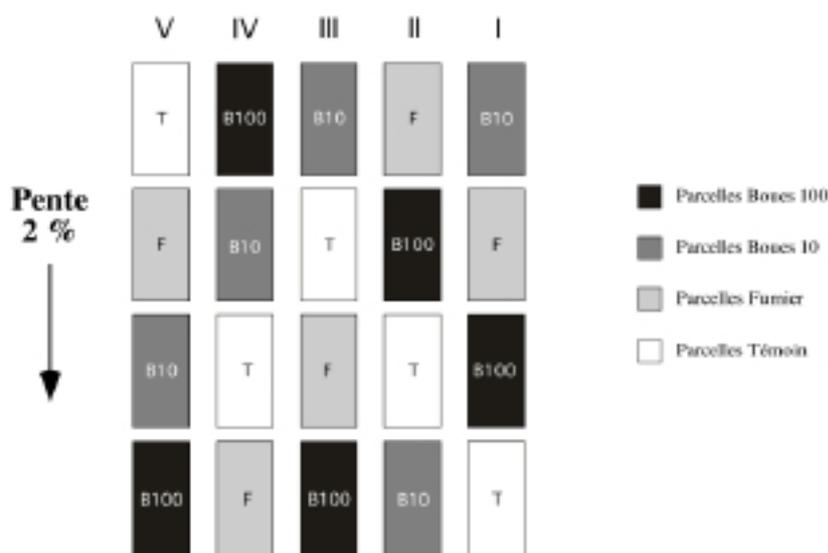


Figure 9 : Schéma du dispositif d'étude d'Ambarès

Le choix des quantités des différents amendements s'explique par le contexte dans lequel on se trouvait en 1974. Les terres agricoles étaient amendées avec du fumier à des taux de l'ordre de 40 à 50 t de matière fraîche $\text{ha}^{-1} \text{an}^{-1}$, soit environ 10t MS $\text{ha}^{-1} \text{an}^{-1}$. Pour rester dans les mêmes conditions d'utilisation, le choix d'un apport à 10t MS $\text{ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ dans le cas des parcelles Fumier et Boues 10 s'est naturellement fait. En ce qui concerne la parcelle Boues 100, la volonté de voir les effets d'un amendement réalisé à l'excès a justifié leur application. Les boues ont été stabilisées par digestion anaérobie et partiellement déshydratées par ajouts de polyélectrolytes. Ces boues ont des teneurs élevées en eau (75 %) d'où leur consistance pâteuse. Les apports de fumier et de boues à 10t MS $\text{ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ ont été arrêtés en 1992 et en 1993 pour la parcelle Boues 100.

Les flux cumulés en ETM, présentés dans le Tableau 4, sont sans commune mesure avec ceux que l'on peut escompter des pratiques agricoles actuelles.

Tableau 4 : Flux cumulés (en g m⁻²) en ETM sur les parcelles

		Flux cumulé en 10 ans*	Flux cumulé en 20 ans*	Flux maximum autorisé en 10 ans**
Cadmium	Fumier	0,007	0,015	0,015
	Boues 10	0,39	0,58	
	Boues 100	2,1	3,2	
Cuivre	Fumier	0,47	0,71	1,2
	Boues 10	2,5	4,4	
	Boues 100	13,7	21,5	
Plomb	Fumier	0,23	0,51	0,9
	Boues 10	9,9	15,0	
	Boues 100	59,0	75,2	
Zinc	Fumier	1,43	2,57	3,0
	Boues 10	58,2	86,3	
	Boues 100	392,7	505,2	
Manganèse	Fumier	2,92	5,67	
	Boues 10	71,3	113,8	
	Boues 100	514,1	670,0	

* (Sappin-Didier et al., 1999)

**Valeurs données pour un sol dont le pH est inférieur à 6 (Arrêté du 8 janvier 1998)

En 1974 et 1976, un apport de chaux de 2t CaCO₃ ha⁻¹ a été réalisé pour remédier au pH relativement bas (environ 5) et pour favoriser les conditions de développement de la culture. Cette pratique ne s'est pas pérennisée afin de ne pas masquer l'effet des boues sur le pH.

Les cultures successives mises en place sur le dispositif sont les suivantes : maïs de 1975 à 1977, laitue en 1978, maïs de 1979 à 1996, pomme de terre en 1997 et finalement maïs depuis 1998. Ces rotations culturales ont permis d'étudier l'absorption des ETM par différentes plantes ainsi que leur comportement vis-à-vis des boues (apparition de toxicité, ...) et de rompre avec la monoculture qui entraîne fréquemment la sélection d'adventices et d'insectes.

Le rythme de prélèvement et d'analyse des sols des parcelles a été d'un tous les 4 ans jusqu'en 1993. Pour la présente étude, seuls les échantillons de 1974, 1981, 1993 et 1998 prélevés par l'INRA de Bordeaux sur le bloc V ont été utilisés. Ils ont été séchés à l'air libre puis tamisés à 2 mm avant d'être analysés.

2 Démarche méthodologique

Afin de suivre les effets de l'épandage de déchets organiques sur un sol sableux légèrement acide, différentes approches ont été utilisées. La démarche méthodologique est présentée sur la Figure 10.

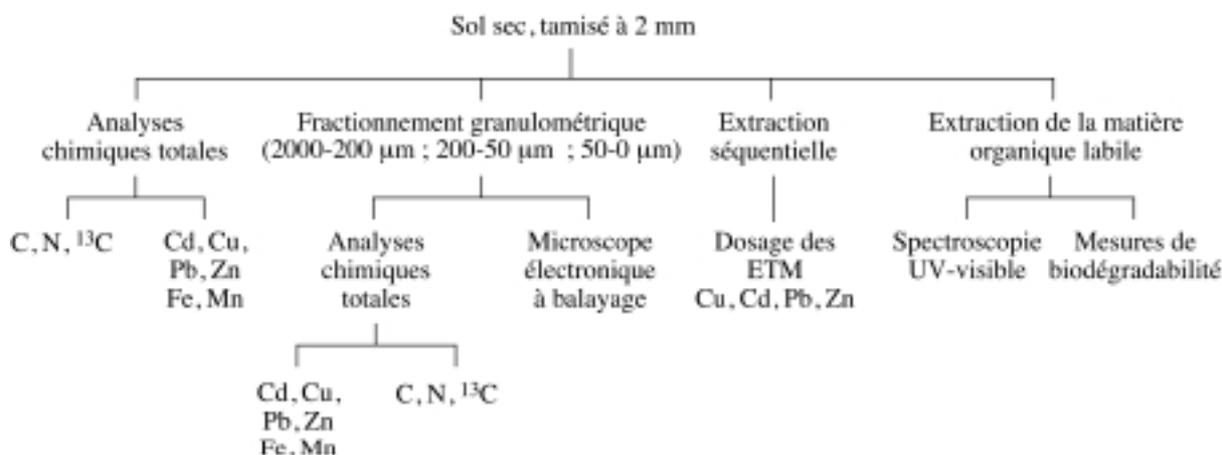


Figure 10 : Démarche méthodologique suivie

2.1 Teneurs totales en éléments traces métalliques

L'analyse quantitative des ETM a été réalisée après une digestion des échantillons selon le protocole suivant. Une quantité de 100 mg de sol broyé est placée dans une bombe étanche en teflon avec 3 ml d'acide nitrique concentré, 2 ml d'acide perchlorique concentré et 3 ml d'acide fluorhydrique concentré et mis à digérer sur plaque chauffante pendant 16 heures. Les acides sont ensuite éliminés par évaporation à sec. Cinq ml d'eau ultrapure sont ajoutés au résidu puis évaporés à sec. Le résidu est ensuite repris avec 2 ml d'acide nitrique. La solution obtenue est transférée dans une fiole jaugée de 100 ml. Un blanc de chimie est également effectué pour chaque série d'attaques.

Les éléments ont été dosés au laboratoire Géosol (Dijon), par spectrométrie d'absorption atomique au four graphite (GFAAS, HGA 600) pour les teneurs en cadmium, cuivre, plomb et zinc et par spectrométrie d'absorption atomique en flamme (FAAS Perkin Elmer 3300) pour les teneurs en fer et manganèse.

2.2 Carbone, azote et $\delta^{13}\text{C}$

Les teneurs en carbone et en azote ont été déterminées après combustion sèche dans un analyseur élémentaire (Carlo Erba CNS-1500). La détermination du ^{13}C a été déterminée par spectrométrie de masse.

2.3 Fractionnement granulométrique

Le fractionnement granulométrique a été utilisé afin de déterminer la localisation des ETM dans le sol. Le protocole se devait donc de remplir certaines exigences. Afin de ne pas modifier la distribution des ETM, l'utilisation de dispersants chimiques était à proscrire. Par ailleurs, les fractions obtenues devaient être suffisamment représentées afin de permettre le dosage des ETM ainsi que du carbone, de l'azote et du ^{13}C .

Le protocole utilisé a été adapté à partir de celui établi par (Bartoli *et al.*, 1991). Une quantité de 20 g d'échantillon de sol sec est mis en agitation pendant 16 heures avec 300 ml d'eau ultrapure, avant d'être séparé, par tamisage à l'eau, suivant trois classes de particules : 2000-200 μm , 200-50 μm et 50-0 μm . La fraction 50-0 μm subit une centrifugation à 12300 g pendant trente minutes afin d'éliminer le plus d'eau possible. Une aliquote du surnageant est conservée au congélateur afin d'évaluer ultérieurement les pertes en carbone organique soluble. Chaque fraction de tamis est séchée à l'étuve à 40°C. Ce protocole a été appliqué aux échantillons Témoin, Fumier, Boues 10 et Boues 100 prélevés en 1999.

La distribution granulométrique a montré des résultats similaires dans les 4 échantillons (Tableau 5). La fraction de la taille des sables grossiers (200-2000 μm) était largement prépondérante, puisqu'elle représentait en masse près de 80 % du total. En revanche, la fraction de la taille des argiles (0-2 μm) est apparue très faiblement représentée puisqu'elle représentait en masse moins de 1 %.

Tableau 5 : Composition granulométrique (%) du sol (0-25 cm) des quatre parcelles

	Témoin	Fumier	Boues 10	Boues 100
200-2000 μm	78,0	78,8	78,3	75,5
50-200 μm	9,0	8,3	9,0	9,8
2-50 μm	12,8	12,7	12,0	13,9
0-2 μm	0,2	0,2	0,7	0,8

Afin de pouvoir étudier les fractions fines dans de bonnes conditions, et en raison des faibles quantités de sol disponibles, nous avons choisi de regrouper les fractions 50-2 μm et 2-0 μm .

Trois fractions ont donc été retenues :

- la fraction 200-2000 μm , de la taille des sables grossiers que nous avons appelée **SG**
- la fraction 50-200 μm , de la taille des sables fins que nous avons appelée **SF**
- et la fraction 0-50 μm de la taille des limons-argiles que nous avons appelée **LA**.

Analyses chimiques totales

Chaque fraction est séparée en deux fractions équivalentes à l'aide d'un répartiteur. Une fraction est conservée à l'état brut pour les observations au microscope électronique à balayage, alors que l'autre est broyée afin de subir des analyses chimiques totales, c'est-à-dire dosage du carbone et de l'azote et mise en solution pour le dosage des ETM.

2.4 Observation au microscope électronique à balayage

Le microscope électronique analytique à balayage couplé à une microsonde EDS est fréquemment utilisé pour des examens morphologiques, ainsi que pour la mesure des tailles des objets observés. Le couplage de cet appareil avec des systèmes de microanalyse X permet de détecter localement des éléments à l'état de traces, et présents dans le milieu sous des formes plus ou moins cristallisées. La localisation des ETM peut être ainsi possible dans des structures organiques ou minérales, apportant alors des informations quant à la spéciation "physique" de ces éléments. Ces méthodes analytiques permettent donc de distinguer dans un échantillon, des particules de nature différente et de mettre en évidence la ségrégation éventuelle des ETM dans certaines phases minérales ou structures organiques.

Les observations ont été faites à l'aide d'un appareil JEOL JSM-6400F. L'échantillon collé sur un support carboné, est bombardé par un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons avec la matière renvoie des rayons X qui sont collectés par un détecteur. Les rayons X sont comptabilisés en nombre de coups par seconde (cps), le temps d'acquisition étant ici de 50 secondes. Les spectres obtenus représentent l'intensité détectée (I en coups) en fonction de l'énergie (E en eV).

2.5 La matière organique labile

2.5.1 Extraction de la matière organique labile

La matière organique labile (MOL) est définie comme la matière organique soluble à l'eau chaude sous pression équilibrante. 20 g de sol sec sont mélangés avec 100 ml de K_2SO_4 0,05N, mis en agitation pendant 30 minutes puis autoclavés pendant 16 heures à 120°C sous pression équilibrante. Les solutions obtenues sont ensuite agitées pendant 5 minutes avant d'être centrifugées à 6000 g pendant 5 minutes. Le surnageant est filtré à 0,2 μm . Les teneurs en carbone et en ETM ont été mesurées sur chacun des quatre extraits, issus des parcelles Témoin, Fumier, Boues 10 et Boues 100.

2.5.2 Biodégradabilité de la matière organique labile

2.5.2.1 Mise en œuvre de la méthode

Des incubations à partir des extraits de MOL ont été réalisées. Dans un premier temps, trois supports inertes ont été comparés : du sable de Fontainebleau (50 g), du terragreen (argile calcinée, 20 g) et de la perlite (4 g). Chaque support a été placé dans des flacons-sérum munis d'un piège à CO_2 (10 ml de soude 0,25N) et a été mélangé avec 1 g d'inoculum de sol et 5 ml de MOL. 15 ml d'eau pour le terragreen et 5 ml pour la perlite ont été rajoutés afin d'obtenir des conditions biologiques optimum. La fiole a ensuite été fermée hermétiquement puis mise à incuber à 28°C pendant 28 jours. Le piège à soude a été changé à 7, 14 et 28 jours pour le dosage du C CO_2 à l'aide d'un analyseur de carbone (Dohrmann DC 80). Pour chaque échantillon, 3 répétitions ont été effectuées.

2.5.2.2 Incubations de la matière organique labile

A l'issue de cet essai préliminaire, le sable, qui a permis d'obtenir les taux de minéralisation du carbone les plus élevés, a été retenu pour les incubations suivantes. Les 4 extraits de MOL ont été incubés pendant 28 jours à 18°C (Figure 11), chaque incubation faisant l'objet de 3 répétitions.

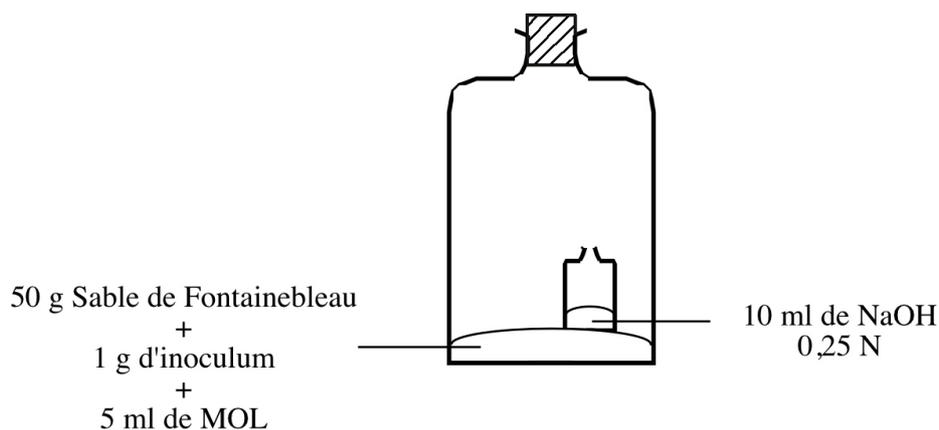


Figure 11 : Incubation de la matière organique labile (MOL)

2.5.2.3 Capacité des micro-organismes à dégrader la matière organique labile

Afin de comparer la capacité des micro-organismes de chaque sol à dégrader la MOL, une deuxième incubation a été mise en place. Au cours de cette incubation, la MOL issue de la parcelle Boues 100 (la plus contaminée en ETM) a été incubée avec les différents inoculums Témoin, Fumier, Boues 10 et Boues 100. Le suivi du C-CO₂ a été réalisé sur 56 jours avec changement des pièges à soude à 7, 14, 28 et 56 jours. Chaque incubation a été répétée 6 fois.

Après 56 jours d'incubation, une fumigation au chloroforme a été effectuée sur 3 des 6 répétitions, selon le protocole décrit par (Chaussod et Nicolardot, 1982), afin de déterminer la quantité de carbone incorporé pendant l'incubation. Les échantillons de sol ont été placés dans une étuve à vide de 50 l en présence de 150 ml de chloroforme dont l'éthanol, utilisé comme stabilisant, a été retiré par 4 rinçages à l'eau distillée. Après 18h de fumigation à 20°C, les vapeurs de chloroforme ont été retirées par 4 vides successifs entrecoupés de rinçages à l'air. Les échantillons ont alors été remis à incuber à 28°C pendant 28 jours, le piégeage du C CO₂ dégagé étant assuré par 10 ml de soude 0,25N.

2.6 Fractionnement chimique

Cette méthode a été utilisée afin de suivre la spéciation des métaux dans le sol depuis leur introduction par le biais des épandages jusqu'à aujourd'hui. Suite à une étude bibliographique et après avoir comparé trois méthodes, dont les résultats sont présentés en partie 2 de ce chapitre (page 59), le protocole de (Shuman, 1985) a été retenu. Son principe est d'extraire successivement dans le même récipient d'attaque, les éléments chimiques liés aux compartiments précédemment évoqués. L'extractant chimique, spécifique à chacun de ces

compartiments est donc successivement apporté à l'échantillon. Ce protocole comporte 6 étapes successives ayant pour objectif de doser les ETM dits échangeables (Ech), liés à la matière organique (MO), liés aux oxydes de manganèse (MnO), liés aux oxydes de fer amorphes (aFeO), liés aux oxydes de fer cristallins (cFeO) et liés au résidu (Res).

2.6.1 Extraction des cations échangeables

1.0 g d'échantillon, séché à l'air et tamisé à 2 mm, est mélangé avec 10 ml d'une solution de $Mg(NO_3)_2$ 1M (pH 5) pendant 2 heures sous agitation magnétique. La solution est ensuite centrifugée pendant 5 minutes à 5000g. Le surnageant est transféré dans une fiole jaugée de 100 ml, alors que le résidu est séché à l'étuve à 40°C.

2.6.2 Extraction des cations liés la matière organique

Le résidu sec provenant de l'étape précédente est mélangée avec 10 ml de NaOCl 0,7M (pH 8,5) et mis sous agitation magnétique pendant 30 minutes. La solution est ensuite centrifugée pendant 5 minutes à 5000g. Le surnageant est transféré dans une fiole jaugée de 100 ml, alors que le résidu est séché à l'étuve à 40°C.

2.6.3 Extraction des cations liés aux oxydes de manganèse

Cette étape consiste en la réduction des oxydes de manganèse avec l'ajout de 10 ml de chlorure d'hydroxylammonium 0,1M au résidu sec provenant de l'étape d'extraction précédente. Le temps de contact avec la solution est de 30 minutes sous agitation magnétique. Le surnageant et le résidu sont obtenus comme précédemment.

2.6.4 Extraction des cations liés aux oxydes de fer amorphes

Cette étape correspond à la dissolution des oxy-hydroxydes de fer amorphes, à l'aide d'un acide, l'acide oxalique, combiné avec le pouvoir de solubilisation d'un ligand chélateur, l'oxalate d'ammonium (Tamm, 1922). 10 ml de réactif de Tamm (0,2 M $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,2 M $H_2C_2O_4$) sont mélangés au résidu sec, issu de l'étape précédente, pendant 4 heures, sous agitation magnétique et en l'absence de lumière (catalyseur de l'oxydation). Le surnageant et le résidu sont obtenus comme précédemment.

2.6.5 Extraction des cations liés aux oxydes de fer cristallins

Afin de faciliter la dissolution des oxydes de fer cristallin, un réducteur puissant, l'acide ascorbique, est ajouté à l'extractant utilisé précédemment (acide oxalique et oxalate d'ammonium). Cette opération nécessite d'autre part un chauffage, réalisé dans un récipient fermé de façon étanche afin de prévenir des pertes par évaporation. Le résidu sec est mélangé avec 10 ml de solution oxalate d'ammonium-acide oxalique-acide ascorbique 0,2M. Un temps de contact de 30 minutes sous agitation magnétique et chauffage (85°C) est nécessaire. Une fois la solution d'attaque refroidie, le surnageant et le résidu sec sont obtenus conformément aux étapes précédentes.

2.6.6 Destruction de la partie résiduelle

Après la série d'extractions séquentielles décrites précédemment, cette dernière étape permet d'établir un bilan global des concentrations pour les différents métaux analysés (Cd, Cu, Pb et Zn) par rapport aux concentrations mesurées dans l'échantillon de départ. Cette étape est réalisée par une attaque acide totale (HF-HNO₃-HClO₄). Le dosage des ETM dans les solutions ainsi obtenues a été effectué par le laboratoire d'analyses de l'INRA d'Arras.

3 Contrôle de la qualité analytique

Afin de déterminer l'erreur analytique, nous avons effectué un test de répétabilité. Celui-ci permet de définir la fidélité des mesures lorsque les résultats sont obtenus à partir d'une même méthode, sur des échantillons identiques, dans un même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps (Feinberg, 2000). En raison des faibles quantités de sol disponibles, ces tests ont été effectués sur des échantillons récents.

3.1 Répétabilité de l'attaque acide en vue de la détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques

La texture grossière du sol étudié (80 % de sables) nous a conduits à effectuer un test de répétabilité sur deux types d'échantillons : dans le premier cas, il nous est apparu nécessaire

de tester l'hétérogénéité de l'échantillon tamisé à 2 mm utilisé lors de l'extraction séquentielle. Ainsi, trois échantillons ont été isolés à l'aide d'un répartiteur mécanique, puis broyés avant le dosage du carbone, de l'azote et des ETM (Tableau 6). Dans le second cas, nous avons voulu tester la variabilité analytique de l'attaque acide utilisée pour déterminer la teneur en ETM. L'attaque acide a donc été répétée trois fois sur un échantillon préalablement broyé pendant 10 minutes (Tableau 7).

Tableau 6 : Variabilité de l'échantillon

	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	C (g kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)
Répétition 1	22,8	17,6	62	2906	100	14,9	1,1
Répétition 2	17,3	15,1	41	2388	102	14,8	1,1
Répétition 3	16,3	13,9	41	2434	107	14,8	1,0
Moyenne	19	16	48	2576	103	14,8	1,1
Ecart type	4	2	12	287	4	0,1	0,1
CV* (%)	21	13	25	11	4	0,7	9,1

* CV coefficient de variation = écart type / moyenne*100

Tableau 7 : Variabilité analytique

	Cd (µg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)
Répétition 1	0,49	16,73	24,74	61,73	2192	103
Répétition 2	0,53	14,35	25,64	59,31	2333	104
Répétition 3	0,44	16,32	25,29	60,21	2312	111
Moyenne	0,49	16	25,2	60	2279	106
Ecart type	0,05	1	0,5	1	76	4
CV* (%)	9	6	2	2	3	4

* CV coefficient de variation = écart type / moyenne*100

Ces tests montrent que l'erreur analytique est toujours inférieure à l'erreur induite par l'hétérogénéité du sol. D'une manière générale, on pourra considérer que l'erreur sur la mesure des teneurs totales en ETM est inférieure à 5 %, excepté pour le cadmium et le cuivre où des erreurs de 9 et 6 % respectivement, sont observées.

3.2 Répétabilité du fractionnement granulométrique

Le fractionnement granulométrique a également fait l'objet d'un test de répétabilité. Trois répétitions ont été effectuées selon le même principe que celui énoncé ci-dessus (paragraphe

3.1). Le test a été effectué sur des prises d'essais de 5 g de sol sec tamisé à 2 mm. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Répétabilité du fractionnement granulométrique

	Fraction SG (%)	Fraction SF (%)	Fraction LA (%)	Recouvrement (%)
Répétition 1	75,24	11,07	11,57	97,88
Répétition 2	76,55	9,73	11,88	98,16
Répétition 3	77,59	9,40	11,57	98,56
Moyenne	77	10,1	11,7	98,2
Ecart type	1	0,9	0,2	0,3
CV* (%)	1	9	2	0,3

* CV coefficient de variation

Le fractionnement granulométrique montre également une bonne répétabilité, avec des écarts types compris entre 0,2 et 1. Ainsi, l'erreur sur la distribution pondérale des fractions sera considérée de 1 % pour la fraction SG, de 2 % pour la fraction SF et de 9 % pour la fraction LA.

3.3 Répétabilité de l'extraction séquentielle

Afin de déterminer l'erreur analytique sur la méthode d'extraction séquentielle, trois répétitions ont été effectuées sur un échantillon de sol tamisé à 2 mm. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Répétabilité de l'extraction séquentielle (en mg kg⁻¹)

	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
Ech	0.49 ± 0.02	< 0.02	3.6 ± 0.5	< 1	3.83 ± 0.04
AS	1.8 ± 0.4	5.1 ± 0.8	4.4 ± 0.4	42 ± 3	7.4 ± 0.3
MnO	0.17 ± 0.04	0.02 ± 0.02	0.4 ± 0.2	12 ± 2	3.2 ± 0.6
aFeO	11 ± 1	4.97 ± 0.05	3.5 ± 0.3	342 ± 6	4.5 ± 0.5
cFeO	1.5 ± 0.2	3.5 ± 0.1	2.2 ± 0.6	122 ± 12	< 1
OM	0.24 ± 0.07	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.3	61 ± 12	< 1
Res	2.2 ± 0.2	4.6 ± 0.2	5.7 ± 0.5	963 ± 83	23 ± 4
	17 ± 2	18.4 ± 0.7	18 ± 2	1543 ± 81	42 ± 3
M _T	16 ± 3	23 ± 3	28 ± 7	2510 ± 276	65 ± 3
Bilan (%)	106	80	64	61	65

4 Erreurs sur les stocks

4.1 Erreurs sur les calculs de stocks en ETM dans le sol total

Tous les résultats présentés dans cette étude ont été exprimés en stocks, calculés à l'aide de la formule suivante :

$$S = C * Da * Ep$$

Avec S : Stock (en kg m⁻² pour le carbone et en g m⁻² pour les ETM)
 C : Concentration en élément (en g kg⁻¹ pour le carbone et en mg kg⁻¹ pour les ETM)
 Da : Densité apparente (en g m⁻³)
 Ep : Epaisseur de l'horizon (0,25 m)

L'erreur S sur le stock a été calculée de la façon suivante :

$$\ln S = \ln C + \ln Da + \ln Ep$$

$$\frac{dS}{S} = \frac{dC}{C} + \frac{dDa}{Da} + \frac{dEp}{Ep}$$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta Da}{Da}$$

$$\Delta S = S \left(\frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta Da}{Da} \right)$$

Les erreurs sur les stocks en ETM calculés pour une densité de 1,2 ± 0,1, sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Erreurs sur les stocks en ETM

	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
Teneurs (mg kg ⁻¹)	0,49 ± 0,05	16 ± 1	25,2 ± 0,5	60 ± 1	2279 ± 76	106 ± 4
Stocks (g m ⁻²)	0,15 ± 0,02	4,8 ± 0,5	7,6 ± 0,5	18 ± 1	684 ± 51	32 ± 3

4.2 Erreurs sur les calculs de stocks en ETM dans les fractions chimiques

La même formule a été appliquée pour calculer les erreurs de stocks en ETM dans les différentes fractions chimiques. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11

Tableau 11 : Erreurs sur les stocks en ETM dans les fractions chimiques

	Cu ^b	Pb ^b	Zn ^b	Fe ^b	Mn ^b
Ech	0,15 ± 0,01	nd	1,1 ± 0,2	nd	1,15 ± 0,06
AS	0,5 ± 0,1	1,5 ± 0,3	1,3 ± 0,2	10 ± 1	2,2 ± 0,2
MnO	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,10 ± 0,06	3,6 ± 0,8	1,0 ± 0,2
aFeO	3,3 ± 0,4	1,49 ± 0,08	1,1 ± 0,1	103 ± 6	1,4 ± 0,2
cFeO	0,45 ± 0,08	1,05 ± 0,07	0,7 ± 0,2	37 ± 5	nd
OM	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,21 ± 0,09	18 ± 4	nd
Res	0,66 ± 0,07	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,2	289 ± 37	7 ± 1

nd : non déterminé

Partie 2 : Comparaison de trois protocoles d'extraction séquentielles des éléments traces métalliques

Comparison of three sequential extraction procedures to study the partitioning of trace metals in sludge amended soil

C. Parat¹, J. Lévêque¹, S. Dousset¹, R. Chaussod², and F. Andreux^{1*}

¹UMR A111, Centre des Sciences de la Terre 6, Boulevard, Gabriel 21000 Dijon France

²UMR A111 Centre de Microbiologie des Sols et de l'Environnement 17, rue de Sully 21034 Dijon cedex France

* Corresponding author

ABSTRACT

Three sequential extraction procedures L, WAS and S were compared in the way they partitioned trace metals (Cu, Pb, Zn, Fe and Mn) in contaminated agricultural sandy soil samples. In the L procedure the metals bound to reducible oxides were extracted before oxidative dissolution of organic matter. The WAS procedure was the same as the L procedure but without the carbonate stage so that the specificity of sodium acetate reagent in acid soil without carbonate, could be examined. In the S procedure the oxidizable fraction was extracted before the reduction stage and the acid-soluble stage was omitted.

Although sodium acetate reagent dissolves soil carbonates, it may also remove considerable amounts of trace metals (especially Pb and Zn) in other forms. The WAS and S procedures can be utilized indifferently for Fe, Mn and Zn but not for Cu and Pb. Copper distribution was affected by the position of the organic matter stage in the sequence. In the WAS procedure, where the organic matter stage ends the sequence, Cu was located mainly in amorphous iron oxide fraction. However, in the S procedure, where the OM stage precedes oxide dissolution, Cu was found in both organic matter and amorphous iron oxide fractions. Lead distribution varied with the oxidative reagent utilized. In contrast to the WAS procedure, the S procedure using sodium hypochlorite, did not remove Pb.

1 Introduction

Organic amendments from urban wastes are utilized to increase soil fertility and improve its chemical and physical properties (Mitchell *et al.*, 1978). However, these products often contain trace metals such as Cd, Cu, Pb and Zn, which are potentially toxic to living organisms. The persistence of these elements in the soil is cause for concern about their excessive uptake by crops (Juste and Solda, 1985; Kim *et al.*, 1988; Krebs *et al.*, 1998; McGrath *et al.*, 1995; McGrath *et al.*, 2000; Planquart *et al.*, 1999; Rappaport *et al.*, 1988). The total concentration of trace metals in soil is an inadequate indicator of their biological effects because their chemical forms determine their behavior in the environment. Direct surface analysis, such as EXAFS (Enhanced X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy), SEM/EDX (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray spectroscopy) and XRD (X-ray Diffraction) give interesting informations on the location/association of metals on the solid (Fendorf *et al.*, 1994; Hargé, 1997), but these methods are relatively expensive and very specialized. Among other tools available to estimate the geochemical partitioning of trace metals in soils, a number of sequential extraction procedures have been widely utilized. Tessier *et al.* (1979) proposed a five-stage method using a sequence of selective extractants to determine the following forms: exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matter, and residual. Other procedures, notably multi-stage extractions with various reagents, have been described (McLaren and Crawford, 1973; Gupta and Chen, 1975; Emmerich *et al.*, 1982; Hickey and Kittrick, 1984; Miller *et al.*, 1986; Singh *et al.*, 1988; Riise *et al.*, 1994; Leleyter and Probst, 1998). Recently, a new standard protocol for which standard reference materials should be available, was proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR) to improve standardization and inter-laboratory compatibility of results from selective extractions (Quevauviller *et al.*, 1994; Davidson *et al.*, 1998).

The selectivity of extraction reagents toward specific geochemical phases is an important performance criterion for a sequential extraction procedure designed to estimate the speciation of trace metals. In most of sequential extraction procedures, trace metals bound to reducible oxides are extracted before organic matter/sulfide dissolution (Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1993; Leleyter and Probst, 1998). Results obtained by different sequential extraction procedures may vary considerably with the physicochemical characteristics of the soil and/or the type of elements and their concentrations (Chao and Zhou, 1983; Sanders and Adams, 1987; Shuman, 1983). In this study, three sequential extraction procedures—**L** (Leleyter and

Probst, 1998), **WAS** (modified Leleyter procedure), and **S** (Shuman, 1985)— were selected from a range of techniques. Speciation results of cadmium, copper, lead and zinc added for 20 years along with organic amendments to an agricultural acidic sandy soil were compared.

2 Brief review of reagents used in sequential extraction procedures

The sheer number of reagents and sequential schemes proposed in the literature is indicative of the difficulty in selecting the best method for studying the different metal phases. Each procedure utilizes a series of progressively harsher chemical reagents to dissolve the various mineral and organic phases of the sample. Ideally, the reagents are chosen to selectively attack a specific soil compartment with minimal dissolution of the non-targeted phases.

2.1 Exchangeable fraction

The soluble/exchangeable fraction, composed of water soluble and exchangeable ions, is commonly regarded as the most mobile and bioavailable form. A wide range of neutral salt solutions has been used to assess exchangeable metal content in soils and sediments. Of these, ammonium acetate (NH_4OAc) at pH 7 is the most extensively used, although many workers report that it may also attack carbonates (Tessier *et al.*, 1979). Nitrate ions are preferred to avoid selectivity problems with acetate (CH_3COO^-) and chloride (Cl^-), which allow the transfer in solution of metals that are not necessarily bound to these active sites (Leleyter, 1998).

2.2 Acid-soluble fraction

Sodium acetate (NaOAc) at 1.0 M concentration and pH 4.5 is commonly used for dissolving soil carbonates. Grossman and Millet (1961) reported that organic carbon and free ion concentrations in non calcareous soil samples were unchanged after contact with this buffer solution. Other workers (McLaren and Crawford, 1973; Gupta and Chen, 1975; Hickey and Kittrick, 1984) have demonstrated that low pH values lead to a partial attack of Fe and Mn oxides.

2.3 Fe and Mn oxide fraction

The most successful methods for selectively dissolving Fe and Mn oxides involve the combined action of reagents that reduce Fe^{III} and Mn^{VI}/Mn^{IV} to their ferrous and manganous forms, and a chelate to maintain in solution the relatively large amounts of solubilized metals (Tessier *et al.*, 1979). The efficiency of hydroxylamine hydrochloride in dissolving reducible oxides is debatable. This reagent may release trace metals bound to organic matter resulting in overestimation of trace metals in the reducible fraction at the expense of the oxidizable fraction (Kim and Ferguson, 1991). However, under some experimental conditions (no heat, low concentrations), this reagent is suitable for reducing Mn^{IV} to Mn^{II} (Chao and Zhou, 1983) without reducing iron oxides (Leleyter, 1998). Amorphous Fe oxides are first attacked with 0.2 M oxalic acid and 0.2 M ammonium oxalate in the dark and then, crystalline Fe oxides are attacked at 80°C with 0.2 M oxalic acid, 0.2 M ammonium oxalate, and 0.1 M ascorbic acid (Shuman, 1985).

2.4 Organic matter fraction

Many methods have been developed for extracting trace metals from organic matter, generally utilizing either hydrogen peroxide (H₂O₂) or sodium hypochlorite (NaOCl). Hydrogen peroxide in an acidic medium, the most common method for oxidizing organic matter and sulfides, attacks Mn oxides (Papp *et al.*, 1991; Shuman, 1983) and should therefore be used at the end of the sequence (Leleyter and Probst, 1998). Sodium hypochlorite oxidizes organic matter with minimum removal of Si, Mn, Fe and Al (Shuman, 1983) and so can be utilized before oxide dissolution.

2.5 Residual fraction

Procedures for dissolving primary and secondary minerals usually involve either dissolution with mixtures of strong acids (HF, HClO₄ and HNO₃) or alkaline fusion. The complete decomposition of silicate minerals requires a large surplus of fusing salt and the resulting high salt concentration causes instability and high background readings in atomic absorption spectrophotometry (Tessier *et al.*, 1979). Total matrix dissolution using strong mineral acids is generally preferred (Davidson *et al.*, 1994).

3 Materials and methods

Plots of 18m² were laid out in 1974 at the INRA experimental site of Couhins, near Bordeaux (France). The soil is slightly acidic sandy soil developed on colluvial material. It was amended from 1974 to 1993 with an anaerobically digested sewage-sludge incorporated into the soil at 10t/ha/yr.

Soil samples were collected from the Ap horizon (0-20 cm soil layer) before cultivation, air-dried and sieved through a 2 mm screen. Selected characteristics of these soil samples are given in Table 1. Soil pH was determined in a 1:2.5 soil-water suspension. Carbon and nitrogen contents were measured by the dry combustion method using a Carlo Erba Instrument (CNS 1500 analyzer).

Total metal contents (Cu, Pb, Zn, Fe and Mn) were determined after acid digestion by the following procedure: soil samples were first dried at 40°C and crushed. Aliquots of 0.1 g were digested in a Teflon bomb with a solution of concentrated HNO₃ (3 ml), HClO₄ (2 ml) and HF (3 ml) for 16 hours at 160°C. The mixture was then evaporated to dryness. Next 5 ml of deionized water was added, and evaporated to dryness. Finally, the residue was dissolved in 1 ml of concentrated HNO₃ and filtered. The solution was then transferred into a 100 ml flask. Fe and Mn contents were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS, Perkin Elmer 3300). Cu, Zn and Pb contents were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS, HGA 600). All vessels in contact with soil samples were soaked overnight in 10% HNO₃ and rinsed in deionized water before use. To assess the efficiency of soil sampling, soil was sieved through a 2 mm screen and mechanically divided into eight sub-samples. Three of these were then crushed, digested and analyzed as described previously.

To investigate the speciation of metals in soil, three sequential extraction procedures were performed as described by their respective authors (Table 2):

- In the L procedure (Leleyter and Probst, 1998), trace metals bound to reducible oxides are extracted before organic matter/sulfide dissolution as summarized in Table 2. The technique involved mixing and shaking 1.0 g of air-dried soil screened at 2 mm with 10 ml of reagent, followed by filtration. The residue was dried at 40°C before the next stage. The extracts obtained were transferred into a 100 ml flask. Cu, Pb and Zn were measured by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry), Cd by GFAAS (graphite furnace atomic absorption spectrometry), and Fe and Mn by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry).

- The WAS procedure was the same as the L procedure but without the acid-soluble stage (Table 2) because of the absence of carbonate in this soil.
- In the S procedure (Shuman, 1985), the oxidizable fraction is extracted before the reducible fraction and the acid-soluble stage is omitted as summarized in Table 2. The technique involved mixing and shaking 1.0 g of air-dried soil screened at 2 mm with 10 ml of reagent, followed by centrifugation. The residue was dried at 40°C before the next stage. The extracts obtained were transferred into a 100 ml flask. Trace metals were measured as described previously.

These sequential extraction procedures using the same reagents, the repeatability for each stage, and for the sequential extraction procedure as a whole, were checked by subjecting triplicates to the L procedure.

4 Results and discussion

4.1 Repeatability and metal recovery

Reagent blanks were negligible and no detectable contamination was found when aliquots of the sequential reaction reagents were analyzed with the samples, except for Zn. The efficiency of sampling, checked by subjecting three mechanically-sampled replicates to acid digestion is shown in Table 3. Repeatability is generally low for trace metals (Cu, Pb and Zn) with variation coefficients of at least 10%, and higher for both Fe and Mn. These results are attributed to the high heterogeneity of the soil, which contained 80% coarse sand. The high contents of Fe and Mn (2500 and 65 mg.kg⁻¹, respectively) make them less sensitive to heterogeneity.

Repeatability of the L procedure is shown in Table 4. Precision is generally low because concentration is close to the determination limit but improves at higher concentrations. Variation coefficients of 10% or lower were typically observed when metal concentrations are at least five times above the determination limit. The low repeatability observed for Zn was probably because of contamination of the reagents.

An internal check was made of the results of sequential extraction by comparing the total amount of metals removed under the procedure with the results of total digestion M_T . Recovery under sequential extraction procedure was calculated as follows:

Recovery (%) = Sum of metal concentrations in the individual fractions / M_T * 100

In the present work, recoveries were exceedingly variable (Table 4), showing close agreement for Cu (107%) and Pb (82%), but less satisfactory results for Zn (63%), Fe (73%) and Mn (64%). Davidson *et al.* (1998) report recoveries of 80-120% (vs. the certified values for total metal content) for 15 elements isolated from standard reference materials by a five-stage sequential extraction process. Since no suitable certified reference materials were available for validating either extraction or acid digestion, the source of variability could not be clearly identified. However, among possible reasons, soil texture (80% coarse sand) seems to be the main limiting factor of repeatability. Analysis might be improved by crushing or increasing soil weight with a proportionate increase in the quantity of reagents.

As Cd distribution illustrated, the lower content in bulk soil appeared to be a limiting factor of sequential extraction procedure, which should consequently be reserved to contaminated soils.

4.2 Comparison of speciation of each element in the three procedures

As similar recovery values were obtained by the different procedures, the results are expressed as a percentage of the aggregate element content measured in each fraction.

4.2.1 Iron (Fig. 1)

All three procedures yielded similar results, suggesting that Fe distribution among the different fractions is influenced neither by the sequence of stages nor by the reagents utilized (Grossman and Millet, 1961).

4.2.2 Manganese (Fig. 2)

Results from the L procedure differed from those obtained by the other procedures. WAS and S procedures yielded similar results with the highest proportion of Mn in the manganese oxide and amorphous iron oxide fractions, while in the L procedure, the acid-soluble fraction appeared enriched in Mn at the expense of the manganese oxide and amorphous iron oxide fractions. Although sodium acetate reagent is an established reagent for dissolving soil carbonates (McLaren and Crawford, 1973; Tessier *et al.*, 1979), it may also remove considerable amounts of trace from other compartments (Ahnstrom and Parker, 1999).

4.2.3 Copper (Fig. 3)

The distribution of Cu was greatly influenced by the procedure employed. While in the L procedure Cu was localized mainly in the amorphous iron oxide fraction (67%), in the S procedure it was distributed between the organic matter fraction (51%) and the amorphous iron oxide fraction (34%). The WAS procedure gave higher proportions of Cu in the amorphous iron oxide fraction (85%) than with the L procedure, the organic matter fraction remaining unchanged. Comparison of the L and WAS procedures confirmed the low selectivity of sodium acetate reagent (McLaren and Crawford, 1973; Flores-Vélez, 1996), which can remove Cu from other compartments. Differences between WAS and S procedures suggest that the position of the oxidation stage was the main factor behind Cu distribution. When the oxidation stage preceded oxide dissolution, Cu was found in both organic matter and amorphous iron oxide fractions, whereas when the oxidation stage came at the end of the sequence, Cu was located mainly in the amorphous iron oxide fraction. It seems therefore that some Cu (40%) was weakly adsorbed on organic matter. These results suggest that the reagent utilized to solubilize amorphous iron oxides before organic matter oxidation released Cu bound to organic matter and so overstated the proportion of Cu in the oxide fraction.

4.2.4 Lead (Fig. 4)

Both L and WAS procedures yielded similar results with Pb equally distributed among acid-soluble, amorphous iron oxide, crystalline iron oxide and residual fractions, with proportions of about 20%. By contrast, the S procedure showed that Pb was localized mainly in the residual fraction (72%). The speciation of Pb appeared more dependent on the reagent utilized to oxidize organic matter than on the rank of the oxidation stage. When hydrogen peroxide (H_2O_2) was used in the L and WAS procedures, 13% of total Pb was located in the organic matter fraction, whereas sodium hypochlorite (NaOCl) used in the S procedure did not release Pb. H_2O_2 and NaOCl affected other soil compartments than organic matter in different ways.

4.2.5 Zinc (Fig. 5)

The distribution of Zn led to different results by the different procedures. With the L procedure, Zn was localized mainly in the acid-soluble (34%) and amorphous iron oxide (25%) fractions, whereas with both S and WAS procedures, the highest proportions were found in the amorphous iron oxide fraction (46%). As stated previously for Cd and Mn,

sodium acetate reagent was able to solubilize a large fraction of specifically adsorbed Zn from various solid substrates. By contrast, the WAS and S procedure yielded similar results.

5 Conclusion

To specify the effect of the main reagents in the case of a slightly acidic contaminated soil, three procedures were compared. In the L procedure, trace metals bound to reducible oxides were extracted before organic matter/sulfide dissolution, In the WAS procedure, the acid-soluble stage was omitted because of the absence of carbonate in this soil. In the S procedure oxidation was carried out before reduction and without the acid-soluble stage.

This work showed that trace metal speciation is determined by the element studied, the reagent used in the oxidation stage, and the position of the oxidation stage in the sequence. The use of sodium acetate appears to strongly influence the distribution of trace elements, especially Mn and Zn. Consequently, the use of carbonate step for acidic soils that have no carbonates is questionable. The WAS and S procedures gave similar distributions for Fe, Mn and Zn but not for Cu and Pb. Cu being easily desorbed in this soil, the position of the oxidation stage in the extraction sequence appears to affect Cu distribution considerably. By contrast, the amount of Pb in the organic matter fraction, seems to be controlled largely by the reagent used in the oxidation stage.

Considering these results, it appears that sequential extraction offers a simple approach to the assessment of trace metal speciation in sludge-amended soils, but more or less close to the truth. However, sequential extraction, used along with other tools such as physical fractionation or spectroscopy techniques, and geochemical knowledge, can help assess the environmental impact, bioavailability, or mobility of trace metals in soils.

6 References

- Ahnstrom, Z.S., and D.R. Parker. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal* 63:1650-1658.
- Chao, T.T., and L. Zhou. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal* 47:225-232.
- Davidson, C.M., A.L. Duncan, D. Littlejohn, A.M. Ure, and L.M. Garden. 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential

- mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 363:45-55.
- Davidson, C.M., R.P. Thomas, S.E. McVey, R. Perala, D. Littlejohn, and A.M. Ure. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* 29:277-286.
- Emmerich, W.E., L.J. Lund, A.L. Page, and A.C. Chang. 1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality* 11:178-181.
- Fendorf, S.E., D.L. Sparks, G.M. Lamble, and M.J. Kelley. 1994. Applications of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soils. *Soil Science Society of America Journal* 58:1583-1595.
- Flores-Vélez, L. 1996. Essai de spéciation des métaux dans les sols : cas du Cu dans les vignobles. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Paris XII.
- Grossman, R.B., and J.C. Millet. 1961. Carbonate removal from soils by a modification of acetate buffer method. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25:325-326.
- Gupta, S.K., and K.Y. Chen. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters* 10:129-158.
- Hargé, J.C. 1997. Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Hickey, M.G., and J.A. Kittrick. 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality* 13:372-376.
- Juste, C., and P. Solda. 1985. Effect on a long term sludge disposal on cadmium and nickel toxicity to a continuous maize crop, p. 336-347, *In* P. L'Hermite, ed. Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes. D. Reidel publishing company.
- Kim, S.J., A.C. Chang, A.L. Page, and J.E. Warneke. 1988. Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality* 17:568-573.
- Kim, N.D., and J.E. Ferguson. 1991. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *Sci. Total Environ.* 105:191-209.
- Krebs, R., S.K. Gupta, G. Furrer, and R. Schulin. 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 27:18-23.

- Leleyter, L. 1998. Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau : application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'Ill (France). Thèse de 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur Strasbourg I.
- Leleyter, L., and J.L. Probst. 1998. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *J. Environ. Anal. Chem.* 00:1-20.
- McGrath, S.P., A.M. Chaudri, and K.E. Giller. 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology* 14:94-104.
- McGrath, S.P., F.J. Zhao, S.J. Dunham, A.R. Crosland, and K. Coleman. 2000. Long-term changes in the extractability and bioavailability of zinc and cadmium after sludge application. *Journal of Environmental Quality* 29:875-883.
- McLaren, R.G., and K.V. Crawford. 1973. Studies on soil copper: I. The fractionation for copper in soil. *Journal of Soil Science* 24:173-181.
- Miller, W.P., D.C. Martens, and L.W. Zelazny. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal* 50:598-601.
- Mitchell, M.J., R. Hartenstein, B.L. Swift, E.F. Neuhauser, B.I. Abrams, R.M. Mulligan, B.A. Brown, D. Craig, and D. Kaplan. 1978. Effects of different sewage sludges on some chemical and biological characteristics of soil. *Journal of Environmental Quality* 7:551-559.
- Papp, C.S.E., L.H. Filipek, and K.S. Smith. 1991. Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. *Applied Geochemistry* 6:349-353.
- Planquart, P., G. Bonin, A. Prone, and C. Massiani. 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *The Science of the Total Environment*.
- Quevauviller, P., G. Rauret, H. Muntau, A.M. Ure, R. Rubio, J.F. Lopez-Sanchez, H.D. Fieldler, and B. Griepink. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349:808-814.
- Rappaport, B.D., D.C. Martens, R.B. Reneau, and T.W. Simpson. 1988. Metal availability in sludge-amended soils with elevated metal levels. *Journal of Environmental Quality* 17:42-47.

- Riise, G., B. Salbu, B.R. Singh, and E. Steinnes. 1994. Distribution of ¹⁰⁹Cd among different soil fractions studied by a sequential extraction technique. *Water, Air and Soil Pollution* 73:285-295.
- Sanders, J.R., and T.M. Adams. 1987. The effects of pH and soil type on concentrations of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. *Environmental Pollution* 43:219-228.
- Shuman, L.M. 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 47:656-660.
- Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* 140:11-22.
- Singh, B.R., S.P.S. Karwasra, and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science* 146:359-366.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- Ure, A.M., P. Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51:135-151.

Table 1. Main characteristics of soil

200-2000 μm %	78
50-200 μm %	9
2-50 μm %	12
0-2 μm %	1
C g.kg^{-1}	13.9
N g.kg^{-1}	1.1
C/N	12.6
CEC cMol.kg^{-1}	4.5
pH water	6.5

Table 2. Sequential extraction procedures

Reagents	Targeted fraction	Position		
		L	WAS	S
1M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, pH 5	Exchangeable (EXC)	1	1	1
1M NaOAc/HOAc, pH 4.5	Carbonates (Carb)	2		
0.7M NaOCl, pH 8.5	Organic matter (OM)			2
0.1M $\text{NH}_2\text{OH HCl}$, pH 3.5	Mn oxides (MnO)	3	2	3
0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3	Amorphous Fe oxides (aFeO)	4	3	4
0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, pH :	Crystalline Fe oxides (cFeO)	5	4	5
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ pH 2, then 3.2M NH_4OAc	Organic matter (OM)	6	5	
HNO_3 + HF + HClO_4	Residue (Res)	7	6	6

Table 3. Repeatability of acid digestion on three sub-samples

	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
	mg kg ⁻¹ of soil dry weight				
Sub-sample #1	22.82	17.61	62	2906	100
Sub-sample #2	17.31	15.11	41	2388	102
Sub-sample #3	16.27	13.92	41	2434	107
Mean	19	16	48	2576	103
Standard deviation	4	2	12	287	4

Table 4. Repeatability of the L procedure^a

	Cu ^b	Pb ^b	Zn ^b	Fe ^b	Mn ^b
Exc	0.49 ± 0.02	< 0.02	3.6 ± 0.5	< 1	3.83 ± 0.04
AS	1.8 ± 0.4	5.1 ± 0.8	4.4 ± 0.4	42 ± 3	7.4 ± 0.3
MnO	0.17 ± 0.04	0.02 ± 0.02	0.4 ± 0.2	12 ± 2	3.2 ± 0.6
aFeO	11 ± 1	4.97 ± 0.05	3.5 ± 0.3	342 ± 6	4.5 ± 0.5
cFeO	1.5 ± 0.2	3.5 ± 0.1	2.2 ± 0.6	122 ± 12	< 1
OM	0.24 ± 0.07	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.3	61 ± 12	< 1
Res	2.2 ± 0.2	4.6 ± 0.2	5.7 ± 0.5	963 ± 83	23 ± 4
	17 ± 2	18.4 ± 0.7	18 ± 2	1543 ± 81	42 ± 3
M _T	16 ± 3	23 ± 3	28 ± 7	2510 ± 276	65 ± 3
Recovery (%)	106	80	64	61	65

^a Mean values and standard deviations are all expressed in mg.kg⁻¹ of soil, dry weight. ^b Limit determinations are 0.1 mg.kg⁻¹ for Cu, 0.02 mg.kg⁻¹ for Pb, 0.2 mg.kg⁻¹ for Zn and 1 mg.kg⁻¹ for Fe and Mn. represents the sum of the 7 fractions and M_T represents the total metal concentration.

Table 5 Trace elements distribution determined by L, WAS and S procedures

	Fe (%)			Mn (%)			Cu (%)			Pb (%)			Zn (%)		
	L	WAS	S	L	WAS	S	L	WAS	S	L	WAS	S	L	WAS	S
Exc	0.0	0.1	0.1	3.1	2.9	2.1	2.6	1.7	2.2	0.0	0.0	0.1	12.8	11.4	12.6
AS	3.3	-	-	11.8	-	-	14.6	-	-	24.3	-	-	33.6	-	-
MnO	0.8	0.6	0.8	26.5	33.1	34.8	0.5	1.5	6.1	0.2	0.0	0.3	4.6	12.2	22.2
aFeO	27	33	28	27	39	34	67	85	34	25	25	14	25	60	46
cFeO	5.7	4.6	5.7	8.3	4.6	7.0	6.5	3.6	3.8	16.6	24.8	11.6	8.5	5.1	9.0
OM	1.8	1.6	2.7	1.7	1.5	0.7	0.1	0.2	51.3	13.1	12.8	2.1	4.8	1.6	2.8
Res	61.0	60.5	62.5	21.7	19.2	21.2	8.9	8.2	3.0	20.8	37.9	71.9	10.9	9.6	7.8

Fig. 1. Fe distribution in soil: comparison of three sequential extraction procedures (L, WAS and S). EXC: exchangeable ; Carb: carbonates, MnO: Mn oxides, aFeO: amorphous Fe oxides, cFeO: cristalline Fe oxides, OM: organic matter, Res: residual.

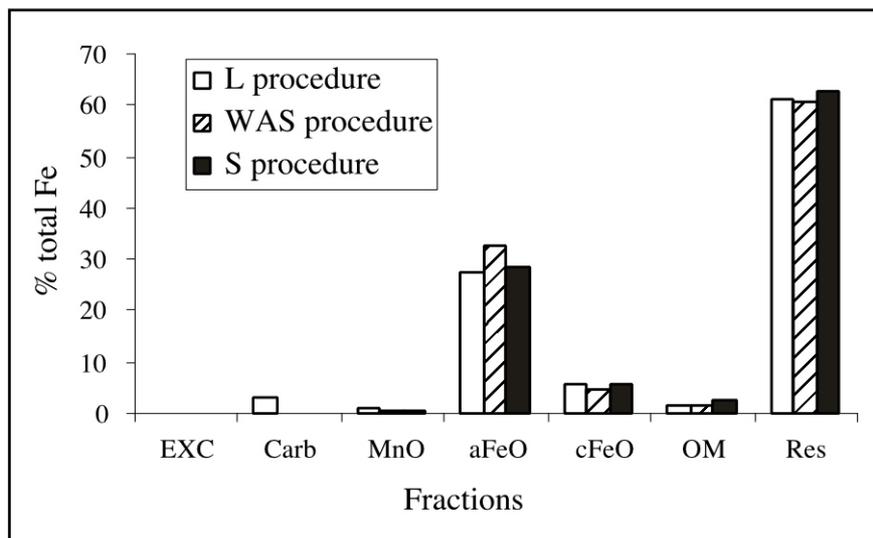


Fig. 2. Mn distribution in soil: comparison of three sequential extraction procedures (L, WAS and S). EXC: exchangeable ; Carb: carbonates, MnO: Mn oxides, aFeO: amorphous Fe oxides, cFeO: cristalline Fe oxides, OM: organic matter, Res: residual.

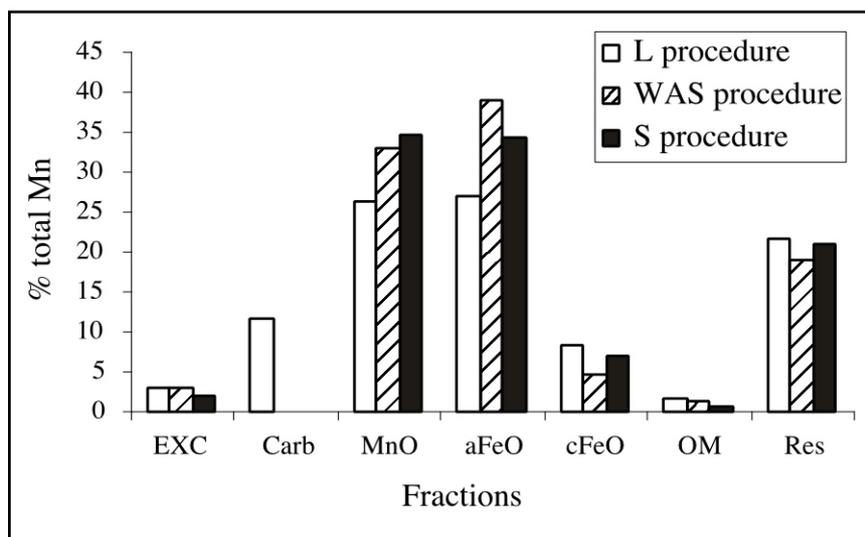


Fig. 3. Cu distribution in soil: comparison of three sequential extraction procedures (L, WAS and S). EXC: exchangeable ; Carb: carbonates, MnO: Mn oxides, aFeO: amorphous Fe oxides, cFeO: cristalline Fe oxides, OM: organic matter, Res: residual.

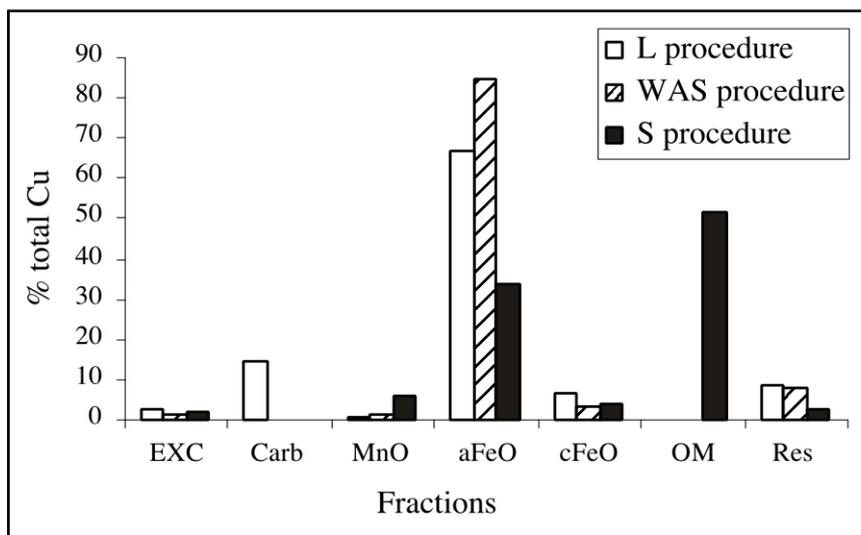


Fig. 4. Pb distribution in soil: comparison of three sequential extraction procedures (L, WAS and S). EXC: exchangeable ; Carb: carbonates, MnO: Mn oxides, aFeO: amorphous Fe oxides, cFeO: cristalline Fe oxides, OM: organic matter, Res: residual.

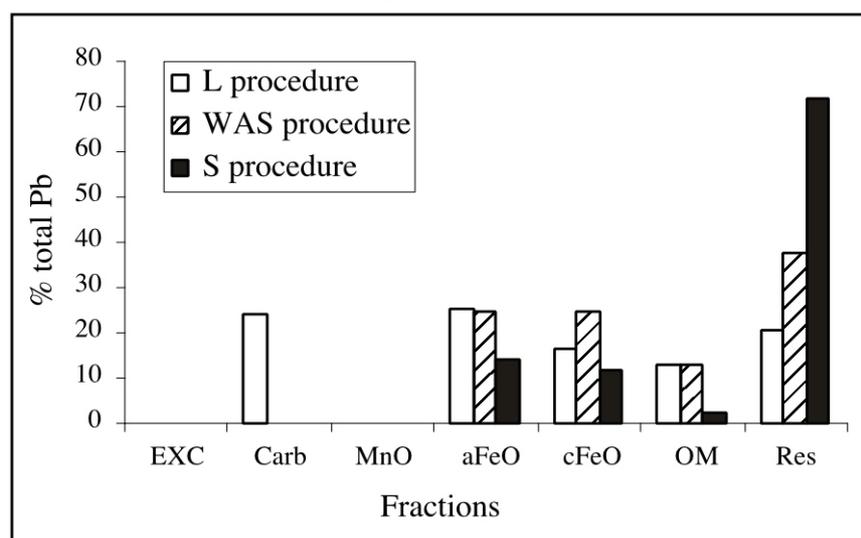
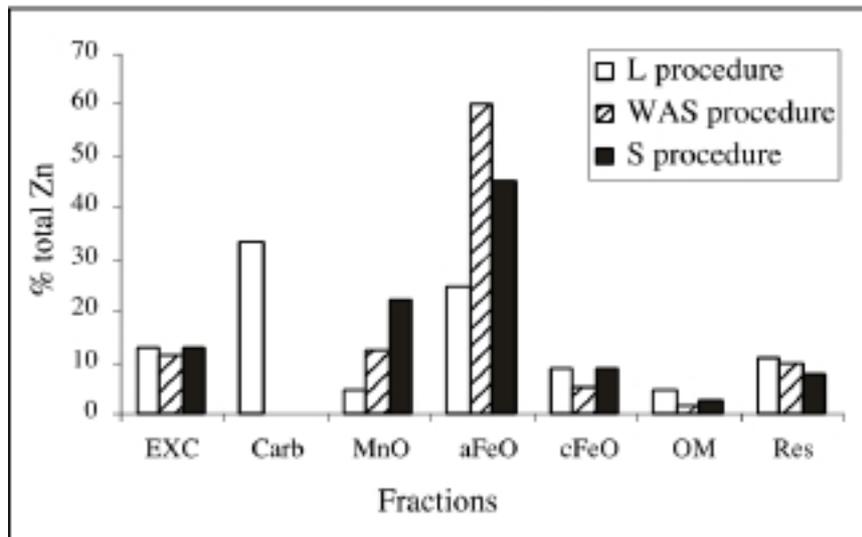


Fig. 5. Zn distribution in soil: comparison of three sequential extraction procedures (L, WAS and S). EXC: exchangeable ; Carb: carbonates, MnO: Mn oxides, aFeO: amorphous Fe oxides, cFeO: cristalline Fe oxides, OM: organic matter, Res: residual.



La matière organique du sol

Ce chapitre a pour objectif de retracer l'évolution de la matière organique (MO) dans des sols cultivés ayant reçu des déchets organiques (boues et fumier) pendant 20 ans et dont les apports ont cessé depuis 1993. La première partie présente l'évolution de différents paramètres mesurés dans le sol total et dans les fractions granulométriques à savoir, les teneurs en carbone total, le rapport C/N, ainsi que l'abondance naturelle en carbone-13. La deuxième partie est consacrée à l'étude de la MO soluble à l'eau chaude qui a été effectuée sur des échantillons prélevés en 1999, soit 6 ans après l'arrêt des apports.

Partie 1 : La matière organique totale

1 Variations de la matière organique dans le sol total

1.1 La parcelle Témoin

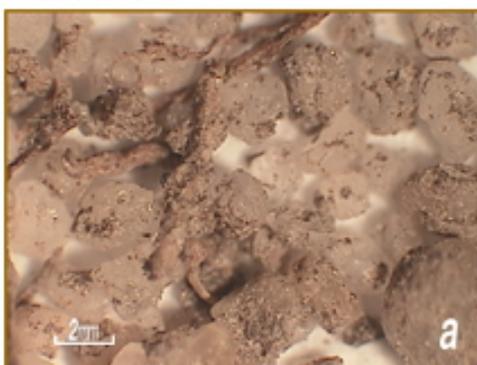
La parcelle Témoin est cultivée en maïs depuis 1974. Elle a reçu une fertilisation minérale (200 U d'ammononitrate 33 %, 50 U de sulfate de magnésium et une quantité de Super Phosphate et de sulfate de potassium) afin de compléter les éléments fertilisants apportés sur la parcelle Boues 100.

1.1.1 Etude morphologique

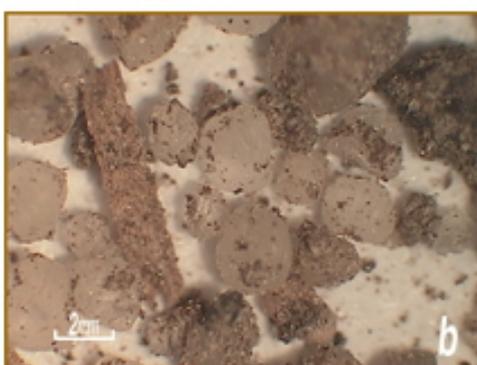
L'observation à la loupe binoculaire du sol de la parcelle Témoin montre qu'en 1974, celui-ci était constitué majoritairement d'un squelette de grains de quartz et de MO figurée, sur lesquels semblent adhérer d'abondantes particules fines (Planche 1). En 1993, le sol était relativement semblable à celui de 1974, à l'exception des particules fines qui n'apparaissent plus accolées à la MO figurée. En 2000, la MO figurée est devenue moins abondante, et les particules fines apparaissent principalement associées aux grains de quartz.

Planche I

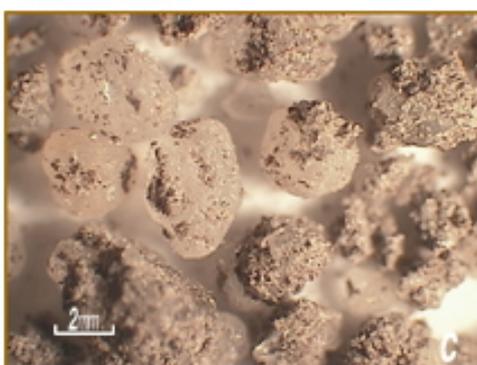
Témoin 1974



Témoin 1993



Témoin 2000



1.1.2 Variations du carbone organique

Le stock de carbone organique total calculé pour une épaisseur de 25 cm et une densité moyenne de $1,2 \pm 0,1$, est de $3,2 \text{ kg m}^{-2}$ en 1974 sur la parcelle Témoin (Tableau 12). La mise en culture de maïs entraîne une légère augmentation du stock de carbone total qui passe à $3,9 \text{ kg m}^{-2}$ en 1981. Cette augmentation peut être attribuée à l'incorporation du carbone provenant de la culture de maïs par le biais des exsudats racinaires mais surtout des résidus de récolte (tiges, racines, feuilles et rafles). Entre 1981 et 1993, c'est-à-dire sur une période de 12 ans, le stock de carbone organique total est resté constant. Les quantités de carbone apportées par la culture de maïs semblent alors en équilibre avec les pertes en carbone par respiration, érosion ou lixiviation. A partir de 1993, on observe une diminution du stock de carbone organique total qui passe de $3,8$ en 1993 à $3,3 \text{ kg m}^{-2}$ en 1998, soit une perte calculée de $0,1 \text{ kg m}^{-2} \text{ an}^{-1}$.

Tableau 12 : Variations des stocks de carbone , de l'azote, du C/N et du $\delta^{13}\text{C}$ entre 1974 et 1999 dans la parcelle Témoin

	Carbone		azote		C/N	^{13}C (‰)
	g kg^{-1}	kg m^{-2}	g kg^{-1}	kg m^{-2}		
1974	$10,7 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$0,76 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,0$	$-26,61 \pm 0,03$
1981	$12,9 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,00$	$0,27 \pm 0,01$	$14,5 \pm 0,1$	$-24,59 \pm 0,03$
1993	$12,8 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$0,90 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$14,2 \pm 0,1$	$-22,67 \pm 0,03$
1998	$11,0 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$	$0,70 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$15,7 \pm 0,1$	$-22,90 \pm 0,03$

1.1.3 Variations de l'azote organique

Une légère augmentation du stock d'azote est observée au cours des premières années qui suivent la mise en culture (Tableau 12). En 1993, on assiste à une baisse du stock d'azote, qui passe de $0,27$ à $0,21 \text{ kg m}^{-2}$ en cinq ans.

1.1.4 Variations du rapport C/N

Le rapport C/N du sol de la parcelle Témoin est de $14,1$ en 1974 (Tableau 12). Entre 1974 et 1993, aucune variation significative du rapport C/N n'est enregistrée. En revanche, une nette augmentation du rapport C/N est observée entre 1993 et 1998.

1.1.5 Abondance naturelle en carbone-13

Le ^{13}C mesuré dans l'horizon 0-25 cm du sol Témoin avant la culture de maïs est de $-26,61\text{‰}$ (Tableau 12). Cette valeur correspond bien à celles mesurées dans les sols qui supportent une végétation de type C_3 , largement prépondérante en régions tempérées. Le ^{13}C a augmenté de façon continue de 1974 à 1998, et atteint $-22,90\text{‰}$ en 1998, après 25 ans de culture de maïs traduisant l'incorporation de carbone d'origine maïsicole dont le ^{13}C moyen est de $-12,5\text{‰}$.

L'utilisation des équations 1 et 2 nous a permis de déterminer les parts relatives de carbone organique total provenant soit de la MO issue des végétations initiales (X_{initial}), soit de la culture de maïs ($Y_{\text{maïs}}$).

$$\text{Équation 1} \quad X_{\text{initial}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{maïs}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{initial}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{maïs}})$$

$$\text{Équation 2} \quad Y_{\text{maïs}} = 1 - X_{\text{initial}}$$

De 1974 à 1981, le stock de carbone initial reste constant avec une valeur de $3,3 \text{ kg C}_{\text{initial}} \text{ m}^{-2}$ (Tableau 13). Entre 1981 et 1993, ce stock diminue à une vitesse de $0,05 \text{ kg C}_{\text{initial}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$. A partir de 1993, la diminution du stock de carbone organique initial est légèrement plus rapide ($0,06 \text{ kg C}_{\text{initial}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$) et atteint la valeur de $2,4 \text{ kg m}^{-2}$ en 1998.

Tableau 13 : Calcul des stocks de carbone initial et maïsicole dans la parcelle Témoin

	$C_{\text{total}} (\text{kg m}^{-2})$	$C_{\text{initial}} (\%)$	$C_{\text{maïs}} (\%)$	$C_{\text{initial}} (\text{kg m}^{-2})$	$C_{\text{maïs}} (\text{kg m}^{-2})$
1974	$3,2 \pm 0,1$	100	0	$3,2 \pm 0,1$	0
1981	$3,9 \pm 0,2$	$85,8 \pm 0,3$	$14,2 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$	$0,55 \pm 0,04$
1993	$3,8 \pm 0,2$	$72,3 \pm 0,3$	$27,7 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$1,05 \pm 0,06$
1998	$3,3 \pm 0,2$	$73,8 \pm 0,3$	$26,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$0,87 \pm 0,06$

Le stock de carbone d'origine maïsicole (Tableau 13) augmente rapidement durant les premières années qui suivent la mise en culture ($0,08 \text{ kg m}^{-2} \text{ an}^{-1}$), puis ralentit à partir de 1981 ($0,04 \text{ kg m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). En 1993, ce stock atteint son maximum avec $1,05 \text{ kg m}^{-2}$. A partir de cette date, il diminue pour atteindre $0,87 \text{ kg m}^{-2}$ en 1998.

1.1.6 Discussion

Cette discussion fait essentiellement appel au concept développé par (Sollin *et al.*, 1996) pour qui la stabilisation et la déstabilisation de la MO dépendent principalement de trois caractéristiques, la *résistance* des substances organiques, leurs *interactions* avec les autres substances du sol et l'*accessibilité* de ces substances par les enzymes et les micro-organismes. L'étude de la MO a donc été divisée en trois phases, 1974-1981 qui correspond à une période de déstabilisation (à la suite de la mise en culture et des amendements), 1981-1993 qui correspond à une période de stabilisation (les pratiques culturales sont identiques à la période précédente), et 1993-1998 qui correspond à nouveau à une période de déstabilisation en raison de l'arrêt des amendements.

• De 1974 à 1981

L'augmentation du stock de carbone organique total, observée dans la parcelle Témoin à partir de 1974 (Figure 12), apparaît contradictoire avec de nombreux travaux qui montrent que la mise en culture de sols forestiers est généralement associée à une diminution du stock de carbone organique total (Balesdent *et al.*, 1987 ; Bowman *et al.*, 1990 ; Cerri *et al.*, 1985 ; Gregorich *et al.*, 2001 ; Jolivet *et al.*, 1997 ; Odell *et al.*, 1984 ; Plenet *et al.*, 1993 ; Reeves, 1997). L'aération liée au travail du sol, l'assainissement dû au drainage et les apports de fertilisants sont les facteurs les plus fréquemment cités pour expliquer la diminution du stock de carbone organique total (Balesdent *et al.*, 2000). Bien qu'une friche puisse être considérée comme une forêt, en tant que source de MO en C₃, cette dernière n'est en place que depuis une cinquantaine d'années. Le passé cultural de cette parcelle (vigne puis bois d'acacias), combinée aux faibles teneurs en MO lors de la mise en place de l'essai, apparaît donc comme la principale cause de l'accumulation de carbone dans l'horizon 0-25 cm. La texture sableuse du sol étudié (80 % de sables) ne favorisant *a priori* que faiblement une protection physique de la MO du sol, la préservation du stock de carbone peut être due aux conditions environnementales du sol, peu favorables à la minéralisation de la MO au moment de la mise en culture. Une augmentation du stock de carbone total suite à la mise en culture a déjà été mise en évidence dans des sols pauvres en MO (3 kg C m⁻²) (Mann, 1986 ; Plenet *et al.*, 1993). En effet, selon Mann (1986), un tel phénomène peut se produire si pendant la période qui précédait la mise en culture, il n'y a pas de substrat adéquat pour maintenir une population microbienne active et appropriée à la décomposition de la MO. L'augmentation des apports de MO suite à la mise en culture d'un sol initialement pauvre en MO, combinée à une faible

activité microbienne, contribuent à l'augmentation des stocks de carbone dans le sol. Les micro-organismes du sol représentant un compartiment particulièrement sensible aux systèmes de gestion des sols, il est probable que les stocks de carbone aient été nettement plus élevés au début de l'essai, et que l'on tende à présent vers une période d'équilibre.

L'incorporation de résidus de culture peut également contribuer de façon indirecte à la préservation du carbone organique initial observée au cours de cette période, les microbes du sol dégradant sélectivement les composés les moins résistants. La quantité de carbone organique d'origine maïsicole incorporée chaque année au sol avec les résidus de récolte (parties aériennes) est estimée à $0,2 \text{ kg C}_{\text{maïs}} \text{ m}^{-2}$ par Plenet *et al.* (1993). Or, dans la parcelle Témoin étudiée, l'augmentation annuelle du stock de carbone d'origine maïsicole reste faible ($0,04 \text{ à } 0,08 \text{ kg C}_{\text{maïs}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). Cette faible augmentation suggère une décomposition rapide des résidus de maïs.

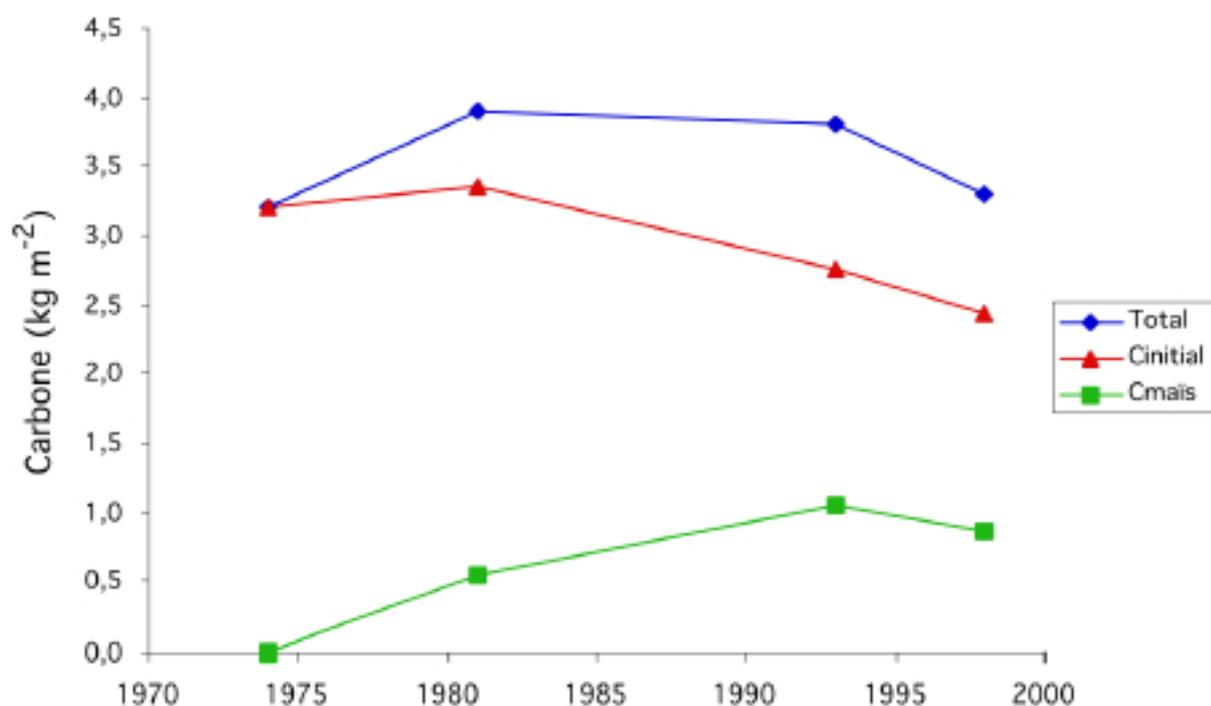


Figure 12 : Evolution des stocks de carbone total, maïsicole et initial dans la parcelle Témoin

Entre 1974 et 1981, les résidus de culture restitués au sol dans leur quasi-totalité, constituent la principale source de MO labile pour les micro-organismes du sol. Cette source supplémentaire de MO, beaucoup plus facilement biodégradable que la MO initiale contribue donc indirectement à la préservation du stock de carbone initial.

• *De 1981 à 1993*

Entre 1981 et 1993, le stock de carbone organique total ne varie pas : un équilibre est donc atteint (Figure 12). Deux tendances sont observées : une vitesse d'incorporation moindre du carbone d'origine maïsicole dans le sol et une diminution du stock de carbone initial. Selon Desjardins *et al.* (1994), le carbone initial est composé de deux compartiments, l'un résistant à la biodégradation et l'autre labile. La minéralisation du compartiment labile de la MO initiale se traduirait alors par une diminution du stock de carbone initial total. L'incorporation plus faible du carbone maïsicole suggère que la minéralisation des résidus de maïs est probablement favorisée par une activité biologique plus intense. Cependant, l'incorporation de carbone d'origine maïsicole reste suffisante pour compenser les pertes par minéralisation du carbone initial.

*La diminution du stock de carbone initial, observée à partir de 1981, suggère que la résistance de cette MO à la biodégradation a diminué avec le temps. L'apport d'une MO fraîche peut être à l'origine de l'augmentation de l'activité et donc d'une minéralisation plus intense des deux sources de MO (maïsicole et initiale). Par ailleurs, des modifications du sol ne sont pas à exclure. L'observation du sol à la loupe binoculaire a en effet montré qu'en 1993, les particules fines associées à la MO figurée étaient moins nombreuses qu'en 1974 (Planche 1). Selon Kobayashi et Otake (1977) cité par Sollin *et al.* (1996), les racines de maïs contribuent à la diminution de la stabilité structurale du sol en produisant des exudats susceptibles de chélater le fer et l'aluminium (Morel *et al.*, 1987). Cette décomplexation de la MO la rendrait ainsi plus accessible aux micro-organismes. L'accès au carbone initial deviendrait alors plus facile pour les micro-organismes et les exoenzymes présents dans le sol.*

• *De 1993 à 1998*

A partir de 1993, les deux pools de carbone d'origines initiale et maïsicole ont diminué fortement, ce qui se traduit donc par une baisse du stock de carbone organique total (en moyenne $0,1 \text{ kg C m}^{-2} \text{ an}^{-1}$). Le changement de culture (pomme de terre en 1997) a pu entraîner des restitutions de MO plus faibles que celles induites par le maïs et ainsi favoriser en partie la diminution du stock de carbone total. Cependant, la baisse des rendements en maïs, observée à partir de 1993 après l'arrêt de la fertilisation est probablement la principale responsable de la diminution du stock de carbone d'origine maïsicole. La diminution de ces résidus de culture équivaut à réduire les ressources de carbone maïsicole labile disponible

pour les micro-organismes du sol, une autre source de carbone labile devenant alors nécessaire.

1.2 Les parcelles amendées

Ces parcelles sont cultivées en maïs depuis 1974. De 1974 à 1993, elles ont été amendées par des déchets organiques de différentes origines et à différents taux. Ainsi, trois parcelles sont distinguées :

- la parcelle **Fumier**, qui a reçu 10 t par hectare et par an de fumier de bovin, complété par une fertilisation minérale.
- La parcelle **Boues 10**, qui a reçu 10 t par hectare et par an de boues de station d'épuration, complété par une fertilisation minérale.
- La parcelle **Boues 100**, qui a reçu 100 t par hectare tous les deux ans de boues de station d'épuration.

Sur les échantillons de surface de ces parcelles prélevés en 1974, 1981, 1993 et 1998, nous avons suivi les variations des teneurs en carbone et en azote, ainsi que celle de la composition isotopique ^{13}C . Afin de pouvoir accéder à des mesures de stocks, nous avons d'abord estimé les variations de densité apparente.

1.2.1 Etude micro-morphologique

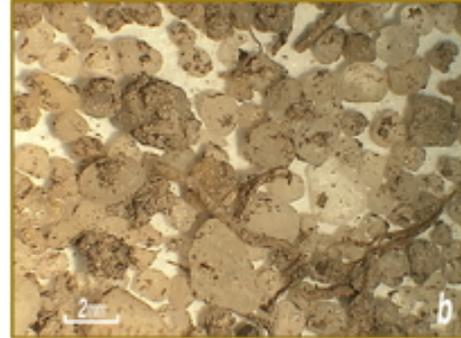
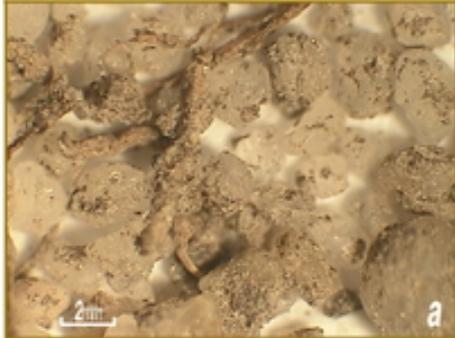
Les échantillons des parcelles Fumier et Boues 10 ont été observés à la loupe binoculaire. La parcelle Boues 100 a d'abord été fractionnée selon le protocole décrit dans le chapitre 2, avant de faire l'objet d'une étude morphologique. Cette parcelle sera donc traitée ultérieurement.

En 1993, le sol de la parcelle Fumier est constitué majoritairement de grains de quartz à côté desquels on peut observer quelques agrégats de 500 μm environ (Planche 2, photos c et d). En 2000, les agrégats semblent moins abondants (Planche 2, photo e et f).

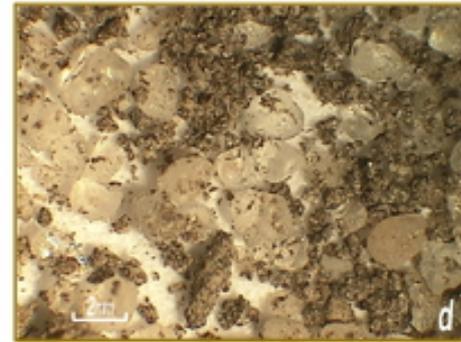
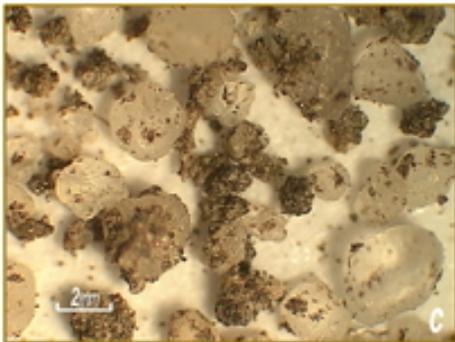
En 1993, le sol de la parcelle Boues 10 est constitué de grains de quartz mais également d'agrégats de taille millimétrique (planche 3, photo c et d). L'échantillon de 2000 se différencie de celui de 1993 par une diminution de l'abondance de ces agrégats (Planche 3, photo e). On peut par ailleurs remarquer que la taille des agrégats subsistants après l'arrêt des épandages est proche de 2 mm (Planche 3, photo f).

Planche 2

Temoin- 1974



Fumier- 1993



Fumier- 2000

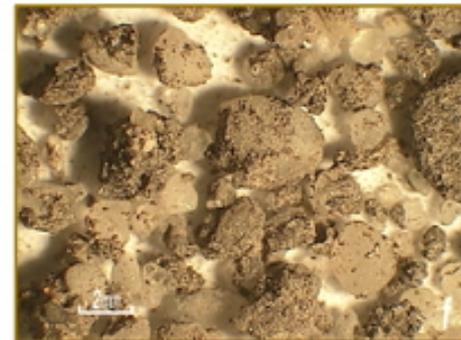
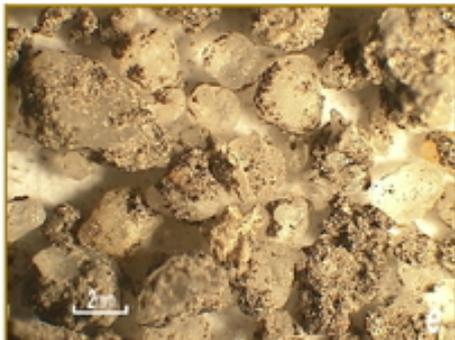
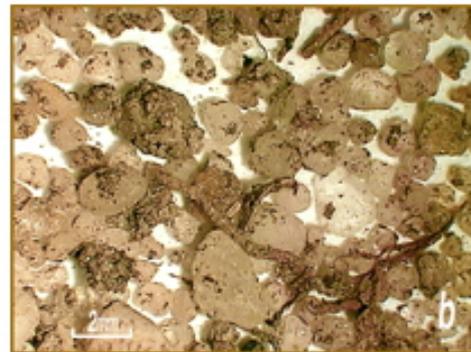
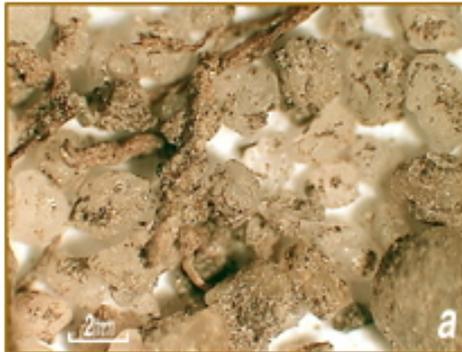
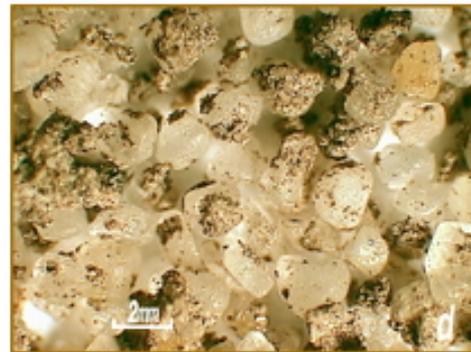
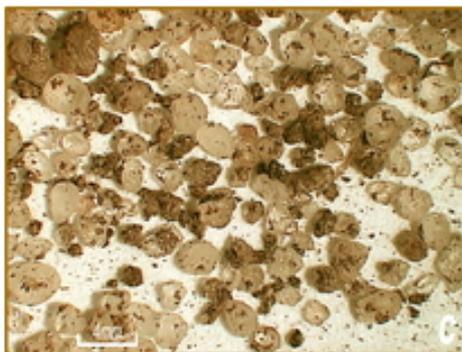


Planche 3

Temoin- 1974



Boues 10 - 93



Boues 10 - 2000



1.2.2 Composition en carbone et en azote des apports de maïs et des amendements

Trois sources sont susceptibles d'augmenter les stocks de carbone organique initial : les résidus de maïs, le fumier et les boues. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Teneurs en carbone, rapport C/N et $\delta^{13}\text{C}$ des trois sources de matière organique fraîche

	Maïs	Fumier	Boues
Carbone (%)	41,7	20,9	37,0
Azote (%)	2,6	1,75	3,40
C/N	16,0	11,9	10,9
^{13}C (‰)	-27,1	-27,1	-25,4

Dans la parcelle Témoin, l'incorporation des résidus de maïs apporte au sol de 0,05 à 0,09 kg $\text{C}_{\text{maïs}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$. La quantité de carbone apporté par les amendements organiques est beaucoup plus conséquente. En effet, 10 t $\text{ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de fumier apportent au sol 0,209 kg $\text{C}_{\text{fumier}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$, 10 t $\text{ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de boues apportent 0,37 kg $\text{C}_{\text{boues}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$, et 100 t ha^{-1} de boues tous les deux ans apportent 5 fois plus de carbone soit en moyenne 1,85 kg $\text{C}_{\text{boues}} \text{ m}^{-2} \text{ an}^{-1}$. L'apport de déchets organiques devrait donc considérablement augmenter le stock de carbone total. De même, l'apport de quantités élevées de MO dont les rapports C/N sont relativement faibles ($\text{C}/\text{N}_{\text{boues}} = 10,9$ et $\text{C}/\text{N}_{\text{fumier}} = 11,9$) par rapport au rapport C/N initial du sol ($\text{C}/\text{N}_{\text{sol}} = 13,9$), devrait entraîner une diminution sensible des rapports C/N des parcelles amendées.

1.2.3 Variations du carbone organique total

Les apports de fumier et de boues entraînent une forte augmentation du stock de carbone organique total jusqu'en 1981, d'autant plus élevée que les apports étaient élevés (Tableau 15). Le stock de carbone organique total de la parcelle Fumier atteint 5,7 kg m^{-2} , celui des parcelles Boues 10 et Boues 100 atteignant respectivement 5,8 et 7,2 kg m^{-2} . Entre 1981 et 1993, on assiste à une légère diminution des stocks de carbone total dans les parcelles Fumier, et Boues 10. Le stock de carbone total continue d'augmenter sur la parcelle Boues 100, pour atteindre 9,2 kg m^{-2} en 1993. A partir de 1993, date d'arrêt des apports, les stocks de carbone diminuent fortement dans les trois parcelles amendées.

Tableau 15 : Teneurs en carbone et stocks dans les parcelles amendées

	Parcelle Fumier		Parcelles Boues 10		Parcelle Boues 100	
	g kg ⁻¹	kg m ⁻²	g kg ⁻¹	kg m ⁻²	g kg ⁻¹	kg m ⁻²
1974	10,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1	10,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1	14,4 ± 0,0	4,3 ± 0,2
1981	19,1 ± 0,1	5,7 ± 0,3	19,3 ± 0,0	5,8 ± 0,3	23,9 ± 0,2	7,2 ± 0,3
1993	18,8 ± 0,1	5,6 ± 0,3	17,7 ± 0,0	5,3 ± 0,2	30,6 ± 0,0	9,2 ± 0,4
1998	13,7 ± 0,1	4,1 ± 0,2	13,9 ± 0,1*	4,2 ± 0,2*	22,0 ± 0,2	6,6 ± 0,3

*Valeur mesurée sur l'échantillon prélevé en 1999

1.2.4 Variations du rapport C/N

Les rapports C/N ont été déterminés sur chacune des parcelles amendées et leurs variations dans le temps et par rapport à la parcelle Témoin sont présentées à la Figure 13. Les trois parcelles amendées suivent la même tendance avec d'abord une diminution du rapport C/N pendant la période d'amendement vers une valeur proche de celle des amendements ($C/N_{\text{boues}} = 10,9$; $C/N_{\text{fumier}} = 11,9$). Ceci traduit dans un premier temps l'incorporation de la MO apportée. A partir de 1993, date d'arrêt des apports, les rapports C/N des trois parcelles remontent jusqu'à des valeurs proches du C/N du maïs ($C/N_{\text{maïs}} = 16$), ce qui témoigne de l'incorporation du carbone provenant du maïs. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les plus fortes variations du rapport C/N sont observées sur la parcelle Boues 100, dont les apports ont été les plus élevés avec $3,7 \text{ kg } C_{\text{boues}} \text{ m}^{-2}$ tous les deux ans.

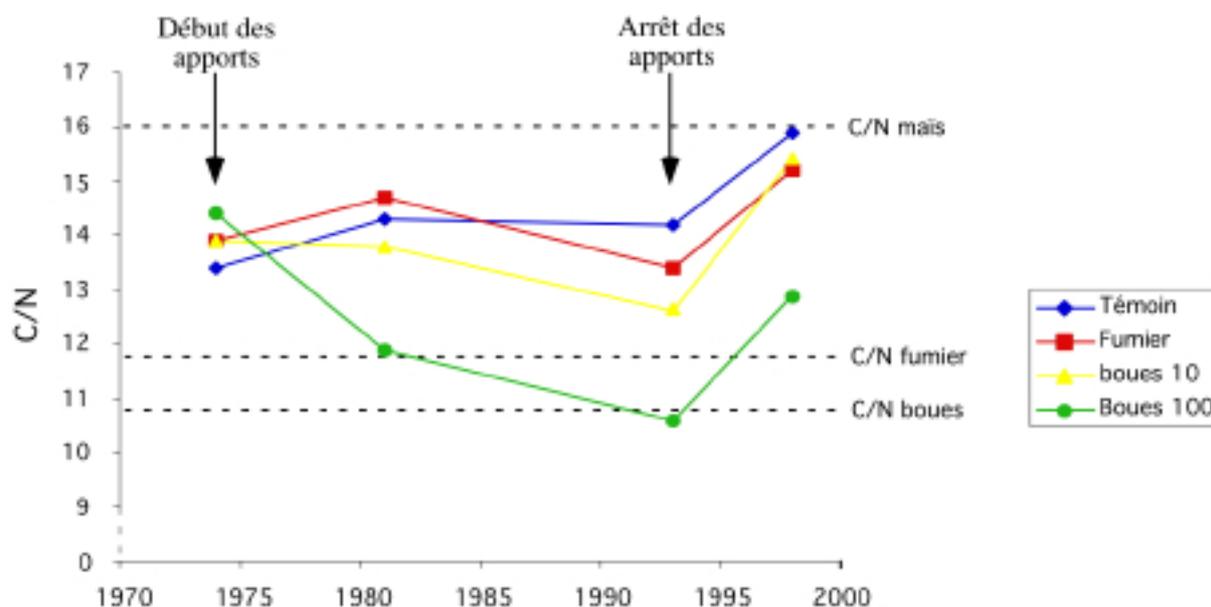


Figure 13 : Variations du rapport C/N dans les quatre parcelles étudiées (écart type = 0,1)

1.2.5 Variations du $\delta^{13}\text{C}$

Le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des matières organiques de l'horizon 0-25 cm des sols amendés augmente de façon continue de 1974 à 1993 (Figure 14). Dans les trois parcelles, les valeurs de ^{13}C mesurées en 1993 sont supérieures à celles des apports ($^{13}\text{C}_{\text{fumier}} = -27,1 \text{ ‰}$ et $^{13}\text{C}_{\text{boues}} = -25,4 \text{ ‰}$), ce qui confirme que, simultanément à l'incorporation de la MO provenant des apports mis en évidence par la fluctuation du rapport C/N, il y a incorporation de carbone d'origine maïscicole. A partir de 1993, les valeurs de ^{13}C continuent d'augmenter jusqu'à $-23,5 \text{ ‰}$, ce qui indique que l'incorporation de carbone provenant de la culture de maïs s'est poursuivie.

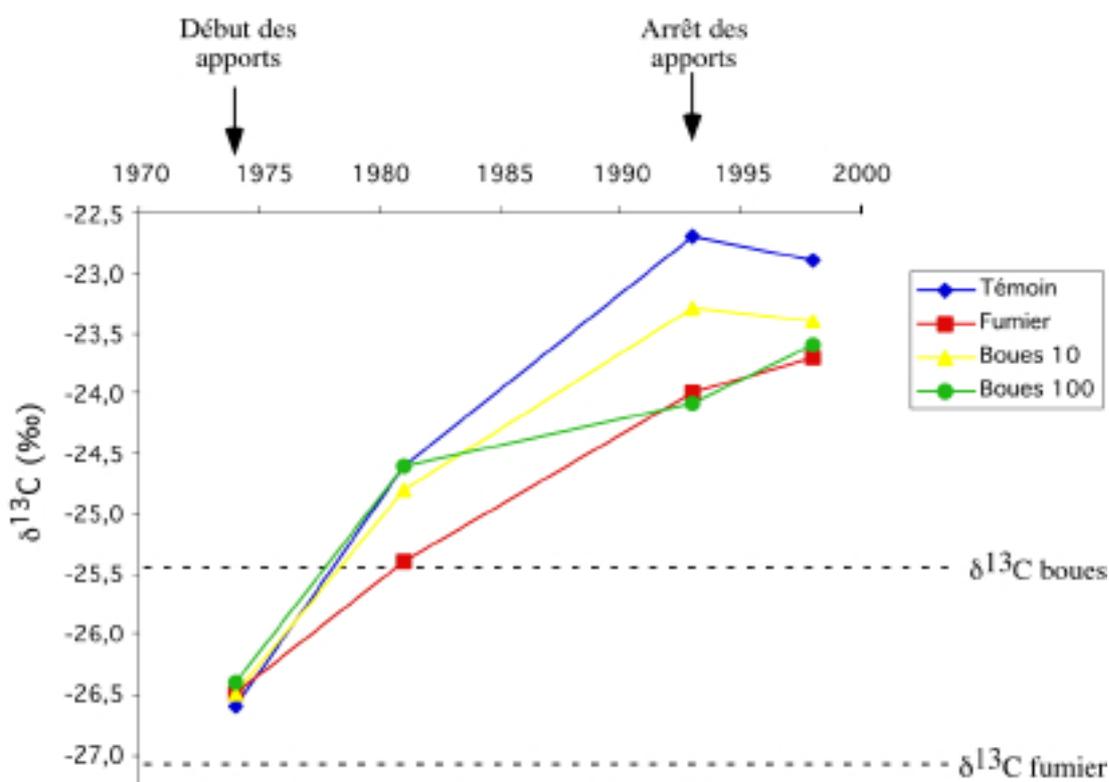


Figure 14 : Variations du $\delta^{13}\text{C}$ dans les parcelles (écart type = 0,03 ‰)

1.2.5.1 Relations entre les stocks de carbone maïscicole, de carbone initial et de carbone provenant des apports

Afin de déterminer les parts relatives de carbone organique total provenant respectivement de la végétation initiale (X_{initial}), de la culture de maïs ($Y_{\text{maïs}}$) et des apports (Z_{boues} ou Z_{fumier}), les équations 3 et 4 ont été utilisées :

$$\text{Équation 3 : } {}^{13}\text{C}_{\text{sol}} = X_{\text{initial}} {}^{13}\text{C}_{\text{initial}} + Y_{\text{maïs}} {}^{13}\text{C}_{\text{maïs}} + Z_{\text{apport}} {}^{13}\text{C}_{\text{apport}}$$

$$\text{Équation 4 : } X_{\text{initial}} + Y_{\text{maïs}} + Z_{\text{apport}} = 1$$

Ne disposant que de deux équations à trois inconnues, nous avons dû émettre des hypothèses afin de déterminer X_{initial} , $Y_{\text{maïs}}$ et Z_{apport} , les parts respectives de carbone initial, de carbone maïsicole et de carbone provenant des apports. Trois hypothèses ont été posées :

- Dans la *première hypothèse*, nous avons supposé que les différences isotopiques observées en 1981 et 1993 entre les parcelles amendées et la parcelle Témoin étaient dues uniquement à l'incorporation de carbone provenant des apports. Cette hypothèse nous a ainsi permis de déterminer la proportion Z_{apport} de carbone et d'en déduire par conséquent, les proportions X_{initial} , $Y_{\text{maïs}}$ de carbone dans chacune des parcelles amendées. Cependant, le même calcul effectué sur les fractions granulométriques a donné des résultats très insatisfaisants en termes de bilan (Tableau 16). Cette hypothèse a donc été rejetée.

Tableau 16 : Stocks de carbone (en kg m⁻²) calculé dans la parcelle Boues 100 d'après l'hypothèse 1

Boues 100 - 93	C _{total}	C _{maïs}	C _{boues}	C _{initial}
Total	9,2	1,2	4,8	3,3
SG	4,9	0,5	3,3	1,1
SF	2,1	0,2	1,4	0,5
LA	2,3	0,0	2,2	0,0
des fractions		0,7	6,9	1,6

- Dans la *deuxième hypothèse*, nous avons utilisé la parcelle témoin comme référence pour modéliser l'incorporation du carbone provenant de la culture de maïs. Il s'est avéré que pour obtenir la valeur isotopique mesurée dans l'échantillon, une quantité plus élevée de carbone d'origine maïsicole était nécessaire pour ne pas avoir de valeurs négatives (Tableau 17). Cette hypothèse a donc également été rejetée.

Tableau 17 : Stocks de carbone (en kg m⁻²) calculé dans la parcelle Boues 100 d'après l'hypothèse 2

	C _{total}	C _{maïs}	C _{boues}	C _{initial}
Total	9,2	1,1	6,4	1,8
SG	4,9	0,4	4,8	- 0,3
SF	2,1	0,2	1,7	0,1
LA	2,3	0,4	- 1,2	3,1

- Dans la *troisième hypothèse*, la parcelle Témoin a été utilisée comme référence pour modéliser l'incorporation du carbone initial dans les trois parcelles amendées. En effet, la simulation effectuée pour déterminer les proportions possibles des différentes sources de carbone dans la parcelle Boues 100 (Tableau 18) montre que les proportions de carbone maïsicole peuvent varier de 6,2 à 10,9 % du carbone total. Cependant, si cette fourchette est relativement restreinte, il n'en est pas de même pour les deux autres sources de carbone. En effet, pour une même valeur isotopique, la simulation montre que le carbone initial peut varier de 0 à 60,2 % et par conséquent, le carbone provenant des boues est compris entre 93,8 et 28,9 %.

Tableau 18 : Valeurs possibles de X_{initial}, Y_{maïs} et Z_{boues} pour une même valeur isotopique, calculées dans la parcelle Boues 100

X _{initial} (%)	Y _{maïs} (%)	Z _{boues} (%)	¹³ C (‰)
0,0	6,2	93,8	-24,6
10,3	7,0	82,7	-24,6
23,2	8,0	68,8	-24,6
36,1	9,0	54,9	-24,6
49,0	10,0	41,0	-24,6
60,2	10,9	28,9	-24,6

L'étude de la littérature montre que l'apport de substances organiques sur un sol peut entraîner un « priming effect » positif, c'est-à-dire la minéralisation de la MO initiale du sol, en plus de celle de la MO issue des amendements organiques (Dumontet *et al.*, 1984 ; Mary *et al.*, 1993). Un effet similaire est également observé dans le cas d'une fertilisation minérale (Jenkinson *et al.*, 1985 ; Marinari *et al.*, 2000 ; Raun *et al.*, 1998). Les parcelles Témoin, Fumier et Boues 10 ayant reçu une fertilisation minérale afin que les apports en azote, phosphore et potassium soient identiques à ceux de la parcelle Boues 100, on

peut supposer que la diminution du stock de carbone initial suite à un éventuel « priming effect » est similaire dans les quatre parcelles. La préservation du carbone initial au détriment du carbone provenant des apports nous est donc apparue comme l'évolution la plus réaliste. Par conséquent, la parcelle Témoin a servi de référence pour modéliser les variations du stock de carbone initial dans les parcelles amendées. Avec cette hypothèse, des résultats tout à fait satisfaisants ont été obtenus pour la parcelle Boues 100 (Tableau 19). Elle a donc servi de base pour le calcul des stocks de carbone dans les sols totaux et dans les fractions granulométriques.

Tableau 19 : Stocks de carbone (en kg m⁻²) calculé dans la parcelle Boues 100, d'après l'hypothèse 3

	C _{total}	C _{maïs}	C _{boues}	C _{initial}
Total	9,2	1,8	4,7	2,8
SG	4,9	1,1	3,0	0,8
SF	2,1	0,4	1,2	0,4
LA	2,3	0,3	0,1	1,9
des fractions		1,8	4,3	3,1

1.2.5.2 Variations des stocks de carbone initial, maïsicole et provenant des apports

De 1974 à 1993, simultanément à la baisse du stock de carbone initial, le carbone maïsicole tend à s'accumuler dans le sol (Tableau 20). En 1993, des valeurs légèrement supérieures à celles calculées pour la parcelle Témoin sont atteintes avec 1,09 kg C_{maïs} m⁻² dans la parcelle Fumier et 1,12 kg C_{maïs} m⁻² dans la parcelle Boues 10. L'incorporation de carbone maïsicole dans la parcelle Boues 100 apparaît beaucoup plus nettement avec un stock de 1,76 kg C_{maïs} m⁻² en 1993.

Tableau 20 : Variations des stocks (en kg m⁻²) de carbone initial (C_{initial}), de carbone maïsicole (C_{maïs}) et de carbone provenant des apports (C_{boues} ou C_{fumier}) dans les trois parcelles amendées, à ± 0,02 kg m⁻²

	Parcelle Fumier			Parcelle Boues 10			Parcelle Boues 100		
	C _{initial}	C _{maïs}	C _{fumier}	C _{initial}	C _{maïs}	C _{boues}	C _{initial}	C _{maïs}	C _{boues}
1974	3,20 ^a	0,00	0,00	3,20 ^a	0,00	0,00	3,70	0,00	0,00
1981	3,30	0,55	1,85	3,33	0,58	1,89	3,33	0,65	3,22
1993	2,76	1,09	1,75	2,77	1,12	1,41	2,78	1,76	4,66
1998	2,43	0,87	0,80	2,45	0,88 ^b	0,87 ^b	2,43	1,30	2,87

^a Valeurs établies à partir de l'échantillon Témoin prélevé en 1974

^b Valeurs établies à partir de l'échantillon Boues 10 prélevé en 1999

L'incorporation du carbone provenant des apports s'effectue de façon assez voisine dans les trois parcelles. Une augmentation est observée entre 1974 et 1981, celle-ci étant d'autant plus élevée que les apports de MO ont été conséquents (Tableau 20). Ainsi, la parcelle Fumier enregistre un stock de carbone provenant du fumier de $1,85 \text{ kg } C_{\text{fumier}} \text{ m}^{-2}$ en 1981, les parcelles Boues 10 et Boues 100 atteignant des valeurs de respectivement $1,89$ et $3,12 \text{ kg } C_{\text{boues}} \text{ m}^{-2}$. A partir de 1981, les stocks de carbone provenant des apports diminuent dans les parcelles Fumier et Boues 10, bien que les amendements s'effectuent toujours de la même façon. La parcelle Boues 100 enregistre une nette augmentation et atteint $4,66 \text{ kg } C_{\text{boues}} \text{ m}^{-2}$ en 1993.

L'arrêt des apports en 1993 se traduit par une diminution de toutes les sources de carbone et plus particulièrement du carbone provenant des apports (Tableau 20). Cinq ans après le dernier apport, la parcelle Fumier enregistre une perte en carbone provenant du fumier de plus de 50 %. Les parcelles Boues 10 et Boues 100 enregistrent également une diminution du carbone apporté par les boues. Cependant, en 1998, celui-ci représente encore 21 % du carbone total dans la parcelle Boues 10 et 43 % dans la parcelle Boues 100. Une diminution des stocks de carbone maïsicole est également observée dans les trois parcelles, les stocks passant de $1,09$ à $0,87 \text{ kg } C_{\text{maïs}} \text{ m}^{-2}$ dans la parcelle Fumier, de $1,12$ à $0,88 \text{ kg } C_{\text{maïs}} \text{ m}^{-2}$ dans la parcelle Boues 10 et de $1,76$ à $1,30 \text{ kg } C_{\text{maïs}} \text{ m}^{-2}$ dans la parcelle Boues 100.

1.2.6 Discussion

• De 1974 à 1981

L'apport de déchets organiques a entraîné une augmentation des stocks de carbone total dans les trois parcelles amendées, cette augmentation étant principalement due à l'incorporation du carbone provenant des apports (Figure 15). Le carbone provenant des apports augmente d'autant plus que les quantités de MO apportée lors des épandages sont élevées. Cependant, il est intéressant de noter que les quantités cumulées jusqu'en 1981 ne correspondent pas aux stocks observés. La quantité cumulée de carbone provenant du fumier est proche de celle attendue (Tableau 21). En revanche, des différences nettes sont observées dans les parcelles ayant reçu des boues, l'écart s'élevant à 33 % pour la parcelle Boues 10 et 78 % dans la parcelle Boues 100.

Tableau 21 : Comparaison des quantités cumulées et de l'augmentation observée des stocks de carbone (en kg m⁻²) provenant des apports

	Parcelle Fumier		Parcelle Boues 10		Parcelle Boues 100	
	Cumulée	Observée	Cumulée	Observée	Cumulée	Observée
1974	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1981	1,67	1,85	2,96	1,89	14,8	3,22
1993	4,18	1,75	7,40	1,41	37,0	4,66

Cet écart peut s'expliquer par une perte de carbone soit par minéralisation, soit par érosion ou lessivage, soit par les deux. L'ajout de fertilisants et de matières organiques en quantités massives et facilement biodégradables est un argument en faveur d'une intensification de l'activité microbienne, par conséquent de la minéralisation partielle des apports. En effet, de nombreux auteurs ont observé, dans ces conditions, une augmentation de la biomasse microbienne et de son activité durant les premières années qui suivent l'épandage (Linères *et al.*, 1989 ; Mitchell *et al.*, 1978 ; Stamatiadis *et al.*, 1999). De plus, la texture très sableuse du sol peut favoriser la biodégradation de la MO. En effet, plusieurs travaux ont montré que les argiles permettent une protection physique de la MO contre la biodégradation, via la formation d'agrégats (Balesdent, 1997 ; Balesdent *et al.*, 2000). A l'inverse, le défaut d'argile devrait limiter une telle protection (Jolivet *et al.*, à paraître).

Simultanément à cette augmentation des stocks de carbone provenant des apports, la période 1974-1981 est marquée par une incorporation du carbone maïsicole plus élevée dans la parcelle Boues 100 que dans les parcelles Témoin, Fumier et Boues 10 (Figure 15). Les résidus de maïs restitués au sol sont donc minéralisés plus lentement dans le cas de la parcelle Boues 100. Cette accumulation de carbone maïsicole plus prononcée dans cette dernière parcelle montre que *l'apport massif d'une autre source de carbone (via la boue) contribue à l'incorporation du carbone maïsicole aux dépens du carbone provenant des apports*. Le caractère facilement minéralisable des résidus de maïs suggère que les agrégats, observés à la loupe binoculaire, ont un rôle majeur dans l'incorporation du carbone maïsicole au cours de cette période.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'incorporation de carbone maïsicole est plus faible dans les parcelles Fumier et Boues 10 que dans la parcelle Boues 100. Deux hypothèses sont envisageables :

- Soit les plus faibles quantités de carbone apporté sur les parcelles Fumier (0,207 kg C m⁻² an⁻¹) et Boues 10 (3,7 kg C m⁻² an⁻¹), que sur la parcelle Boues 100 (en moyenne

1,85 kg C m⁻² an⁻¹), orientent les micro-organismes vers une autre source de carbone, le carbone maïsicole. En revanche, la quantité de MO épandue sur la parcelle Boues 100 serait suffisante pour subvenir aux besoins nutritionnels et énergétiques de la biomasse microbienne.

- Soit l'épandage massif de boues (100 t ha⁻¹ tous les 2 ans) a entraîné une protection physique plus intense du carbone maïsicole contre la biodégradation. C'est ici encore la formation d'agrégats plus nombreux et/ou plus résistants, qu'il nous faut mettre en évidence.

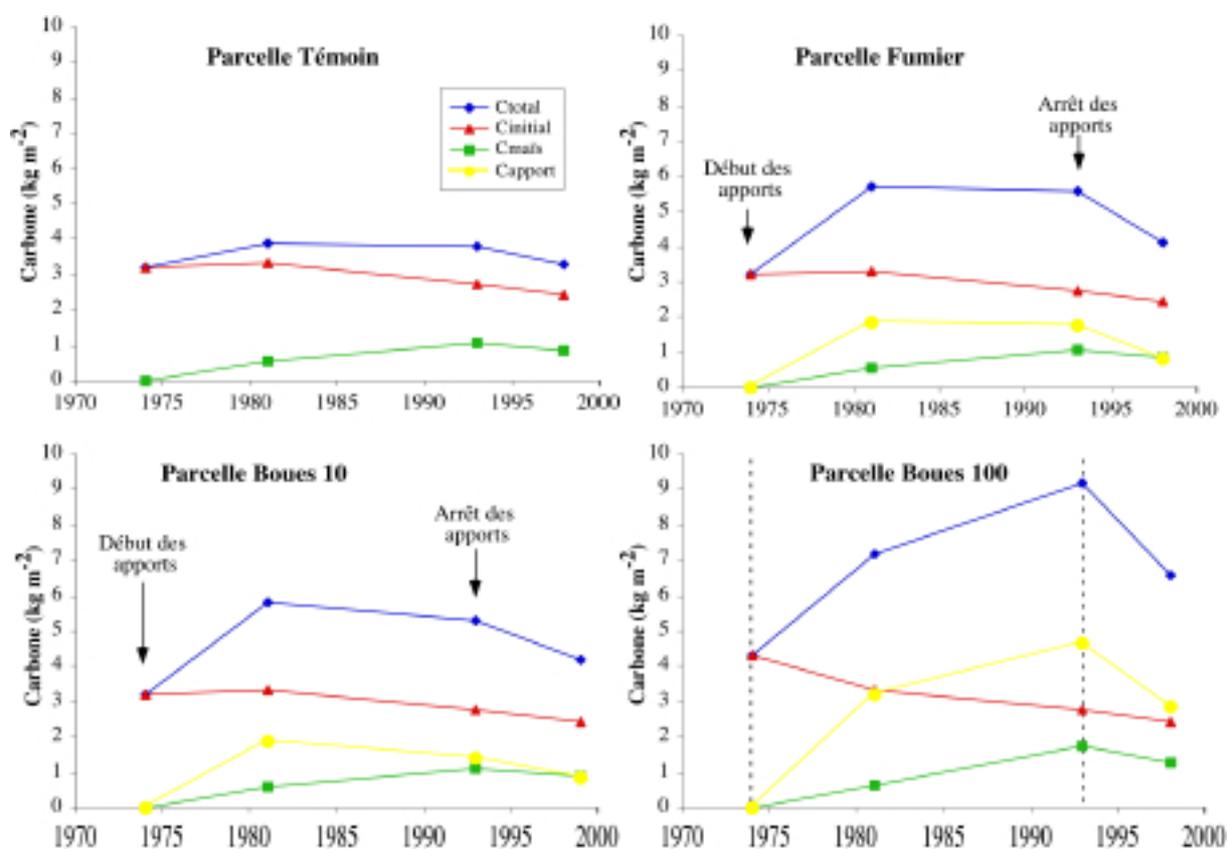


Figure 15 : Variations des stocks de carbone de différentes origines dans les parcelles amendées

• De 1981 à 1993

Les stocks de carbone total diminuent légèrement dans les parcelles Fumier et Boues 10 malgré des apports de MO identiques à ceux de la période précédente (Figure 15). Les pertes en carbone sont donc supérieures aux apports de carbone par le biais des amendements et des restitutions de culture. Dans le cas de la parcelle Boues 100, le stock de carbone total continue d'augmenter mais 2 fois moins vite que précédemment. Cette évolution suggère que, comme

dans le cas de la parcelle Témoin, l'apport d'une MO fraîche dans un sol initialement pauvre en MO, a permis de développer la biomasse microbienne, dont l'activité s'est intensifiée pendant les premières années qui suivent le début de l'essai, pour être maximale à partir des années 1980.

L'étude des stocks de carbone maïsicole et de carbone provenant des apports montre deux évolutions différentes. *Les parcelles amendées enregistrent une augmentation du stock de carbone maïsicole d'autant plus importante que la quantité de MO apportée lors des épandages est élevée.* Cette incorporation de carbone maïsicole peut être, comme nous l'avons vu précédemment, la conséquence soit de la présence d'une autre source de MO minéralisable, soit d'une protection physique de cette MO assurée par les agrégats, soit les deux.

Simultanément à cette incorporation de carbone maïsicole, une légère diminution des stocks de carbone provenant des apports est observée dans les parcelles Fumier et Boues 10, le stock de la parcelle Boues 100 augmentant nettement. La comparaison des quantités cumulées de carbone provenant des apports et des stocks observés montrent des différences de 58 % sur la parcelle Fumier et de 81 % sur la parcelle Boues 10, et de 87 % sur la parcelle Boues 100 (Tableau 21). Le seul processus de minéralisation peut expliquer les différences en carbone des 2,4 kg $C_{\text{fumier}} \text{ m}^{-2}$ dans la parcelle Fumier et également des 6,0 kg $C_{\text{boue}} \text{ m}^{-2}$ dans la parcelle Boues 10. En revanche, ce processus semble insuffisant pour être responsable à lui seul de la perte des 32,3 kg $C_{\text{boue}} \text{ m}^{-2}$ observés dans la parcelle Boues 100. Des pertes par érosion ou lixiviation ont donc probablement eu lieu. Compte tenu de la texture sableuse de ce sol et des quantités de carbone ajouté, il est possible que le sol ne soit plus capable d'agréger la MO supplémentaire. En effet, selon Hassink *et al.* (1997), la capacité des sols à préserver la MO est limitée et liée à la texture du sol, les faibles teneurs en argiles conférant au sol un faible pouvoir agrégeant de la MO. De ce fait, une exportation de la MO, latéralement ou en profondeur, n'est pas à exclure, en particulier dans le cas de la parcelle Boues 100, où les quantités de MO apportée ont été très élevées (37 kg m^{-2} en 20 ans).

• *A partir de 1993*

Les stocks de carbone total continuent de baisser dans les trois parcelles, et ce d'autant plus vite que les quantités de MO apportées ont été élevées. En l'absence d'autres apports que les résidus de récolte, il est probable que les phénomènes d'érosion évoqués ci-dessus aient été

accrus. Par ailleurs, l'augmentation de la biomasse microbienne et de son activité engendrée entre 1974 et 1993 (Linères *et al.*, 1989) se fait toujours sentir à travers la minéralisation des différentes sources de carbone du sol. En effet, Dequiedt (2000) a montré qu'en 2000, la biomasse microbienne était toujours d'autant plus abondante et active que les apports ont été conséquents.

2 Variations de la matière organique dans les fractions granulométriques

2.1 La parcelle Témoin

2.1.1 Distribution pondérale des fractions

Le fractionnement granulométrique effectué sur les échantillons prélevés en 1974, 1981 et 1993 montre des distributions pondérales similaires avec une large prépondérance de la fraction SG (Tableau 22). La distribution granulométrique du sol prélevé en 1998 diffère légèrement des précédents, avec une augmentation de la fraction SF aux dépens de la fraction SG. Cette augmentation peut être due soit à un mode d'échantillonnage différent, à un changement des pratiques culturales ou éventuellement à une évolution du sol.

Tableau 22 : Distribution granulométrique du sol Témoin (en % du poids de sol sec)

	Sables grossiers (SG) 200-2000 μm	Sables fins (SF) 50-200 μm	Limons + Argiles (LA) 0-50 μm	Recouvrement (%)
1974	84	5	7	97
1981	82	6	9	97
1993	83	5	10	98
1998	80	10	10	100

2.1.2 Variations du carbone total dans les fractions

En 1974, le carbone est localisé principalement dans la fraction fine LA avec $1,7 \text{ kg C m}^{-2}$, ce qui représente plus de 50 % du carbone total (Figure 16). Les stocks de carbone dans les fractions SG et SF apparaissent nettement plus faibles, avec respectivement $1,0$ et $0,5 \text{ kg C m}^{-2}$. Entre 1974 et 1981, la culture continue en maïs a entraîné une augmentation des stocks de carbone dans la fraction LA, qui passe de $1,7$ à $2,3 \text{ kg C m}^{-2}$, les stocks de carbone ne variant pas dans les deux autres fractions. Entre 1981 et 1993, aucune variation importante n'est

observée. Entre 1993 et 1998, la distribution granulométrique du carbone est fortement modifiée. On observe notamment une diminution du stock de carbone dans la fraction SG, qui passe de 1,1 à 0,4 kg C m⁻². Le stock de carbone de la fraction LA diminue légèrement, alors que celui de la fraction SF augmente de 0,6 à 0,9 kg C m⁻².

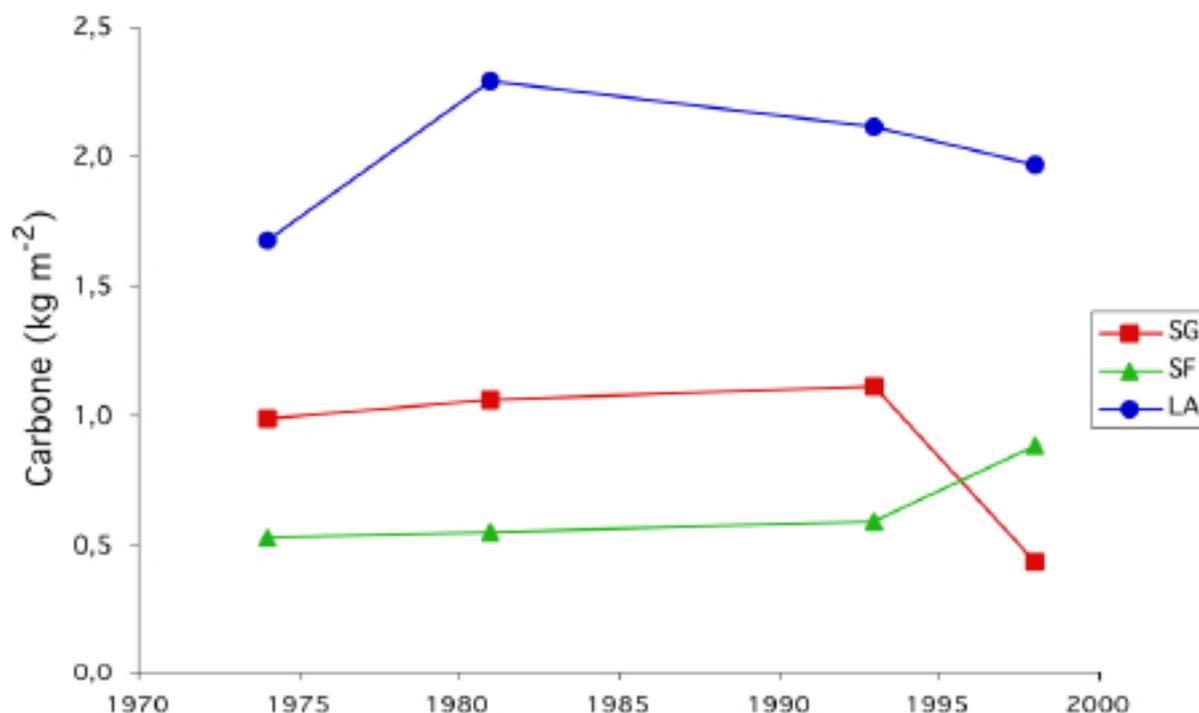


Figure 16 : Variations des stocks de carbone organique total dans les fractions granulométriques du sol Témoin (écart type : 0,1 kg m⁻²)

2.1.3 Variations du rapport C/N dans les fractions

D'une manière générale, le rapport C/N est toujours sensiblement plus élevé (14,5 – 17,0) dans la fraction SG que dans les deux autres fractions, où il présente des valeurs comparables (13,5 – 15,3) (Tableau 23). En 1974, les rapports C/N sont de 15,7 dans la fraction SG, de 13,5 dans la fraction SF et de 13,7 dans la fraction LA. La mise en culture de maïs provoque dans un premier temps, une diminution du rapport C/N qui passe à 14,5 dans la fraction SG entre 1974 et 1993. A partir de 1993, on assiste à une augmentation du rapport C/N qui atteint 17,0 en 1998. Le rapport C/N de la fraction SF augmente légèrement entre 1974 et 1993, puis plus fortement à partir de 1993 pour atteindre 15,3 en 1998. La fraction LA est d'abord marquée par une augmentation du rapport C/N, qui passe de 13,7 en 1974 à 14,6 en 1981. A partir de 1981, le rapport C/N diminue pour se stabiliser aux environs de 14,0 en 1998.

Tableau 23 : Variations du rapport C/N dans les fractions granulométriques du sol Témoin

	Sol total	Sables grossier (SG) 200-2000 μm	Sables fins (SF) 50-200 μm	Limons-Argiles (LA) 0-50 μm
1974	14,1 \pm 0,0	15,7 \pm 0,4	13,5 \pm 0,3	13,7 \pm 0,1
1981	14,5 \pm 0,1	15,5 \pm 0,1	13,9 \pm 0,0	14,6 \pm 0,4
1993	14,2 \pm 0,1	14,5 \pm 0,0	14,0 \pm 0,0	13,5 \pm 0,4
1998	15,7 \pm 0,1	17,0 \pm 0,1	15,3 \pm 0,1	14,0 \pm 0,2

2.1.4 Variations du $\delta^{13}\text{C}$ dans les fractions

En 1974, le ^{13}C est identique dans les trois fractions granulométriques, avec des valeurs aux environs de $-26,9\text{‰}$ (Figure 17).

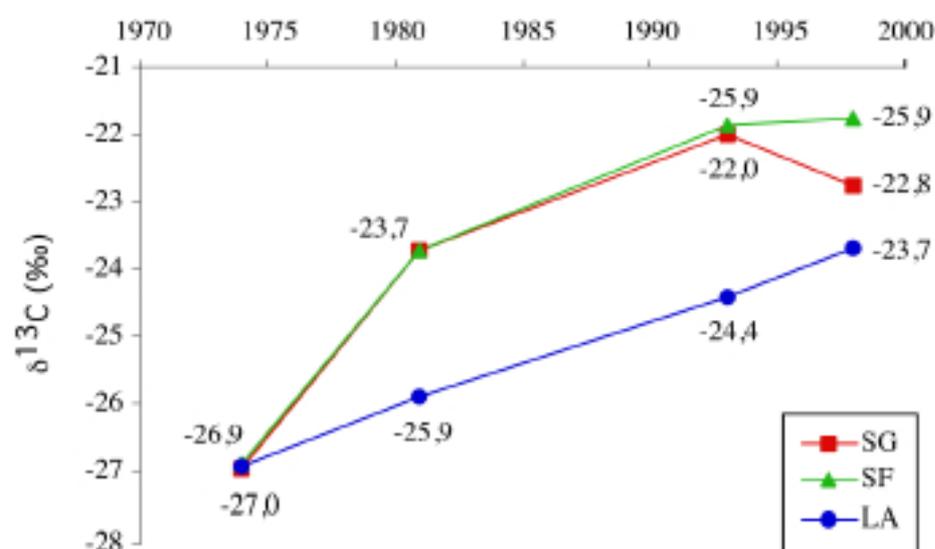


Figure 17 : Variations du $\delta^{13}\text{C}$ dans les fractions granulométriques (écart type = 0,04 ‰)

La mise en culture provoque une augmentation du ^{13}C , les valeurs les plus élevées étant trouvées dans les fractions SG et SF. La fraction LA montre également une augmentation du ^{13}C , mais celle-ci est beaucoup moins prononcée, puisqu'elle n'atteint que $-24,4\text{‰}$ en 1993. La composition organique de cette fraction LA semble donc moins rapidement modifiée par la mise en culture que celle des fractions grossières SG et SF. Dans ces dernières, les modifications, très rapides durant les premières années, se stabilisent à partir de 1993, une diminution de 0,8 unités delta étant même observée dans la fraction SG. Au contraire, le ^{13}C de la fraction fine LA continue d'augmenter.

L'utilisation des équations 1 et 2 nous a permis de déterminer les parts relatives de carbone organique total provenant de la MO initiale (C_{initial}) et de la culture de maïs ($C_{\text{maïs}}$). Nous avons considéré que la valeur isotopique du maïs était de -12,5 ‰ dans les trois fractions.

2.1.4.1 Carbone initial

Les stocks de carbone initial calculés dans les fractions grossières (SG et SF) diminuent au cours des premières années qui suivent la mise en culture (Tableau 24). La fraction LA montre au contraire une augmentation entre 1974 et 1981. Entre 1981 et 1993, le stock de carbone initial reste stable dans la fraction SF alors que celui des fractions SG et LA diminue. Entre 1993 et 1998, une forte diminution du stock de carbone initial est observée dans la fraction SG, de 0,73 à 0,31 kg m⁻². Simultanément, le stock de carbone initial mesuré dans la fraction SF passe de 0,39 à 0,57 kg m⁻² alors que celui de la fraction LA décroît de 1,74 à 1,53 kg m⁻².

Tableau 24 : Variations des stocks de carbone initial (C_{initial}) et de carbone maïsicole ($C_{\text{maïs}}$) dans les fractions granulométriques de la parcelle Témoin

	Sables grossiers (SG)		Sables fins (SF)		Limons-Argiles (LA)	
	C_{initial} (kg.m ⁻²)	$C_{\text{maïs}}$ (kg.m ⁻²)	C_{initial} (kg.m ⁻²)	$C_{\text{maïs}}$ (kg.m ⁻²)	C_{initial} (kg.m ⁻²)	$C_{\text{maïs}}$ (kg.m ⁻²)
1974	0,99 ± 0,1	0	0,53 ± 0,1	0	1,68 ± 0,1	0
1981	0,82 ± 0,00	0,24 ± 0,00	0,43 ± 0,00	0,12 ± 0,00	2,13 ± 0,01	0,16 ± 0,01
1993	0,73 ± 0,00	0,38 ± 0,00	0,39 ± 0,00	0,20 ± 0,00	1,74 ± 0,00	0,37 ± 0,00
1998	0,31 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,57 ± 0,01	0,32 ± 0,01	1,53 ± 0,01	0,44 ± 0,01

2.1.4.2 Carbone maïsicole

Les stocks de carbone maïsicole augmentent progressivement dans chaque fraction jusqu'en 1993 mais cette dynamique affecte différemment chacune d'elles (Tableau 24). De 1974 à 1981, l'incorporation du carbone maïsicole se fait majoritairement par le biais de la fraction SG, où les stocks calculés sont les plus élevés, avec 0,24 kg m⁻². Entre 1981 et 1993, ces stocks continuent d'augmenter dans les trois fractions, l'augmentation étant particulièrement prononcée dans les fractions SG et LA. A partir de 1993, une forte diminution du carbone maïsicole est observée dans la fraction SG, alors qu'il continue d'augmenter dans les fractions SF et LA. Après 25 années de monoculture de maïs, le carbone maïsicole devient majoritaire dans la fraction fine, avec 0,44 kg m⁻².

2.1.5 Discussion

De nombreux travaux ont montré que le fractionnement granulométrique permettait d'obtenir des compartiments de matières organiques ayant des teneurs et des compositions chimiques différentes (Anderson *et al.*, 1981 ; Andreux et Correa, 1981 ; Hassink, 1995a ; Tiessen et Stewart, 1983). Ces compositions sont en relation avec la dynamique des matières organiques, donc avec leur taux de résidence. Ainsi, les matières organiques associées aux particules grossières possèdent un taux de renouvellement rapide (0,039 à 0,24 % par jour) et correspondent à un compartiment très labile et réactif (Hassink, 1995a). Au contraire, les matières organiques associées aux particules fines (argiles et limons) possèdent un temps de renouvellement lent (0,005 à 0,007 % par jour) et correspondent à un compartiment organique beaucoup plus stable.

• De 1974 à 1981

La mise en culture de maïs provoque dans un premier temps, une augmentation du stock de carbone total due d'une part, à la restitution des résidus de culture et d'autre part, au maintien du stock de carbone initial. L'étude des stocks de carbone maïsicole dans les fractions granulométriques montre une augmentation des stocks comparable dans les trois fractions (Figure 18). La présence de carbone maïsicole dans la fraction fine indique qu'une partie des résidus de maïs restitués au sol est rapidement incorporée dans cette fraction, avec ou sans fragmentation préalable.

L'étude du carbone initial dans les fractions granulométriques montre une évolution différente de celle observée dans le sol total. Au cours des premières années qui suivent la mise en culture s'observe une légère diminution des stocks de carbone initial dans les fractions SG et SF et simultanément une augmentation des stocks dans la fraction LA. La présence d'une source « fraîche » de carbone et préférentiellement biodégradable (carbone maïsicole) dans les fractions grossières SG et SF est probablement à l'origine de la faible diminution du carbone initial dans ces fractions. L'augmentation simultanée des stocks de carbone initial dans la fraction fine LA suggère que les fractions grossières ont contribué à alimenter cette fraction par fragmentation de leur MO particulaire. *Le maintien du stock de carbone initial dans le sol total indique donc qu'il y a eu peu de minéralisation de la MO initiale, mais surtout transfert de celle-ci des fractions grossières SG et SF vers la fraction fine LA.* Selon Jolivet (2000), dans des sols sableux proches de ceux étudiés ici, la modification des conditions physico-chimiques du sol et l'apport de matières organiques de qualité différente

sont susceptibles de provoquer une redistribution des matières organiques présentes dans la fraction grossière SG.

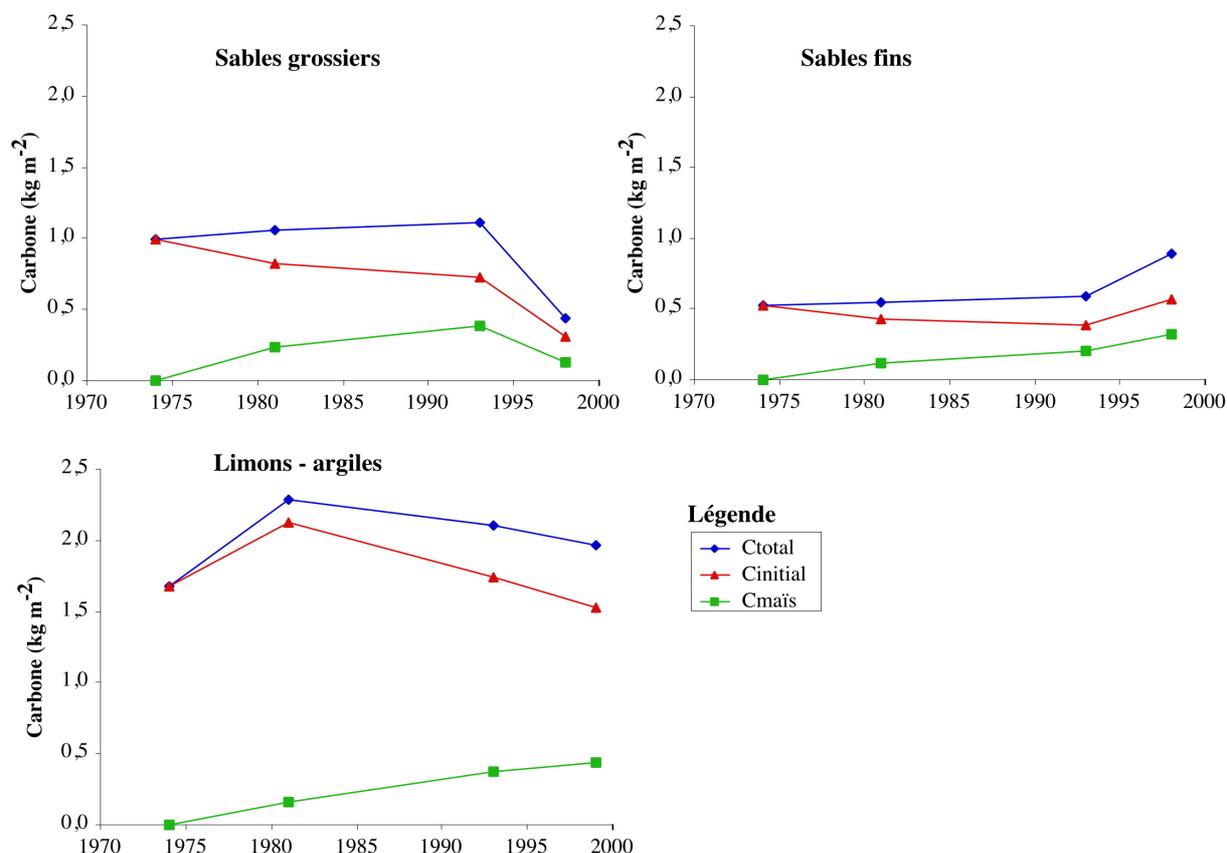


Figure 18 : Variations du carbone dans les fractions granulométriques du sol Témoin

• De 1981 à 1993

L'étude de l'évolution des stocks de carbone maïsicole de 1981 à 1993 montre que l'augmentation observée dans le sol total se répercute sur l'ensemble des trois fractions, mais à des vitesses différentes. L'augmentation particulièrement rapide du stock de carbone maïsicole dans la fraction LA indique que, comme les matières organiques particulières d'origine forestière, les résidus de culture sont fragmentés, mais aussi qu'une part du carbone maïsicole est directement incorporée dans la fraction fine.

La diminution du stock de carbone initial observée dans le sol total apparaît principalement liée à la minéralisation du carbone initial présent dans la fraction fine LA, les stocks des fractions grossières SG et SF restant constants au cours de cette période. Cette observation est en contradiction avec de nombreux travaux antérieurs qui ont mis en évidence la prédominance d'une MO labile dans les fractions grossières (Balesdent, 1997 ; Bonde *et al.*, 1992 ; Cerri *et al.*, 1985 ; Desjardins *et al.*, 1994 ; Hassink, 1995a ; Tiessen et Stewart, 1983 ;

Vitorello *et al.*, 1989). Bien que la MO labile soit généralement associée aux fractions grossières, certains auteurs ont montré le caractère hétérogène de la MO présente dans la fraction inférieure à 50 μm (Andreux et Correa, 1981 ; Bonde *et al.*, 1992 ; Cerri *et al.*, 1985 ; Tiessen et Stewart, 1983 ; Vitorello *et al.*, 1989).

Le maintien du stock de carbone initial dans les fractions grossières SG et SF suggère qu'il est moins biodégradable que celui présent dans la fraction fine LA. La faible accessibilité de la MO des fractions grossières SG et SF peut être à l'origine du maintien du stock de carbone initial dans ces fractions. En effet, des interactions organo-minérales telles que des revêtements organiques à la surface des grains de sable ont récemment été mises en évidence dans de tels sols (Jolivet, 2000).

• De 1993 à 1998

La diminution du stock de carbone maïsicole observée sur le sol total correspond principalement à la fraction SG. Une légère diminution du stock de carbone maïsicole est également observée dans la fraction fine LA, ce qui confirme le fait qu'une partie des résidus de maïs est directement incorporée dans cette fraction. En revanche, l'augmentation du stock de carbone maïsicole observée dans la fraction SF suggère que celle-ci est principalement alimentée par la fraction SG via les processus de fragmentation.

La diminution du stock de carbone initial observée sur le sol total se répercute principalement sur les fractions SG et LA. Par rapport à 1974, date de première mise en culture de maïs, le stock de carbone initial de la fraction SG affiche une baisse de pratiquement 60 %. Ceci confirme le caractère essentiellement labile de la MO présente dans cette fraction SG. La diminution du stock de carbone initial dans la fraction LA témoigne du caractère labile du carbone présent dans cette fraction, puisque depuis 1981, le stock total de carbone initial a diminué de près de 30 %.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la vitesse de minéralisation du stock de carbone initial de la fraction SG n'est pas constante au cours de la période d'étude et que, contrairement à ce qui a été observée dans de nombreux travaux (Bonde *et al.*, 1992 ; Cerri *et al.*, 1985 ; Tiessen et Stewart, 1983), celle-ci est lente au cours des premières années qui suivent la mise en culture, puis de plus en plus rapide ensuite. Deux hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer une telle évolution :

- Une biomasse microbienne peu efficace au cours des premières années, du fait de l'absence de substrat biodégradable issu de la pré-culture, et qui s'est progressivement activée en présence des résidus de culture.

- Et/ou une MO protégée au sein d'agrégats stables, phénomène déjà observé par d'autres auteurs (Balesdent *et al.*, 2000). Selon Kobayashi et Otake (1977) cité par Sollin *et al.* (1996), les racines de maïs produisent des exsudats racinaires capables de chélater le fer et l'aluminium, décomplexant la MO et la rendant ainsi plus accessibles aux microbes et aux enzymes du sol.

2.2 Les parcelles amendées

2.2.1 Distribution granulométrique des apports

Le fractionnement granulométrique effectué sur les échantillons de boues et de fumier épandus en 1989 montre une texture à dominante sableuse, la fraction SG représentant 50 % en masse dans le cas du fumier et 60 % dans le cas de la boue (Tableau 25).

Le fumier et la boue présentent des distributions semblables du carbone qui se trouve principalement localisé dans la fraction SG, avec 116,7 g C kg⁻¹ de fumier et 216 g C kg⁻¹ de boue (Tableau 25). Dans les deux cas, la fraction LA présente les plus faibles teneurs en carbone, avec 36,7 g C kg⁻¹ de fumier et 59,5 g C kg⁻¹ de boue. Cette distribution du carbone suggère que l'apport de boue ou de fumier sur un sol aura comme conséquence une augmentation des teneurs en carbone dans les fractions grossières principalement. La boue montre des teneurs en carbone dans les fractions granulométriques supérieures à celles mesurées dans le fumier.

Tableau 25 : Distribution granulométrique du carbone dans les apports

	Fumier			Boue		
	SG	SF	LA	SG	SF	LA
Granulométrie (%)	50	24	25	59	20	18
Carbone (g kg ⁻¹ apport)	116,7	46,5	36,7	216,0	72,3	59,5
C/N	12,7	12,7	11,2	10,9	11,9	9,3
¹³ C (‰)	-27,3	-27,1	-26,7	-25,5	-25,5	-25,0

Dans le cas du fumier, le rapport C/N est identique dans les fractions SG et SF, et est plus faible dans la fraction LA, avec une valeur de 11,2 (Tableau 25). La boue montre des rapports C/N inférieurs à ceux calculés dans les fractions granulométriques du fumier ; la fraction LA présente une fois encore le plus faible rapport C/N avec 9,3 ; la fraction SF affiche un rapport C/N supérieur (11,9) à celui calculé dans la fraction SG. Le ¹³C est sensiblement identique

dans les trois fractions granulométriques, avec des valeurs proches de -27 ‰ dans le cas du fumier et de -25 ‰ dans le cas de la boue (Tableau 25).

2.2.2 Distribution granulométrique des sols amendés

L'apport de boues ou de fumier ne provoque pas de modification sensible de la distribution granulométrique, excepté entre 1974 et 1981 sur les parcelles Fumier et Boues 10. Cependant, le fractionnement granulométrique ne concernant pas les parcelles respectives, les différences proviennent probablement de la variabilité spatiale. Dans tous les cas, la fraction SG est largement majoritaire avec environ 80 % de la masse totale du sol (Tableau 26).

Tableau 26 : Distribution granulométrique des sols amendés (en % du poids de sol sec)

	Fumier			Boues 10			Boues 100		
	SG	SF	LA	SG	SG	LA	SG	SF	LA
1974	84*	5*	7*	84*	5*	7*	78	8	11
1981	76	11	10	78	10	8	78	11	9
1993	80	9	8	81	7	9	81	9	8
1998	80	8	12	78**	9**	13**	77	9	13

* fractionnement effectué sur l'échantillon Témoin prélevé en 1974

** fractionnement effectué sur l'échantillon prélevé en 1999.

2.2.3 Micro-morphologie des fractions granulométriques de la parcelle Boues 100, en 1993 et 2000

En 1993, la parcelle Boues 100 montre une fraction SG constituée de grains de quartz et de macro-agrégats ayant résisté au fractionnement granulométrique (Planche 4, photo a). L'observation de cette même fraction sur l'échantillon prélevé en 2000, révèle une nette diminution de ces macro-agrégats (photo b). Le même phénomène est observé sur les fractions SF, c'est-à-dire une diminution des agrégats stables à l'eau entre 1993 (photo c) et 2000 (photo d).

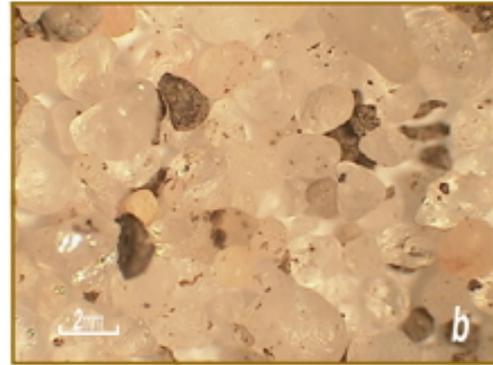
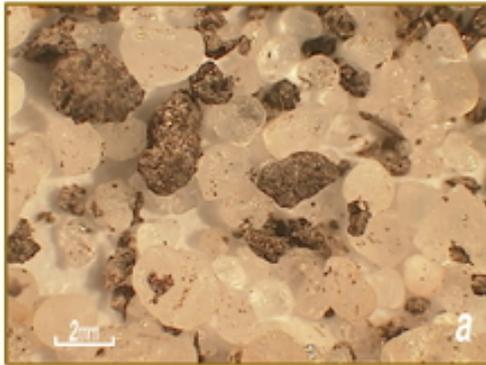
La fraction LA montre également une nette évolution entre 1993 et 2000 : en 1993, cette fraction se présente sous forme de plaquettes (photo e) sur lesquelles sont distribuées de nombreuses particules fines, noires et brillantes ; en revanche, en 2000, les argiles se présentent sous forme de micro-agrégats abondants (photo f).

Parcelle Boues - 100

Planche 4

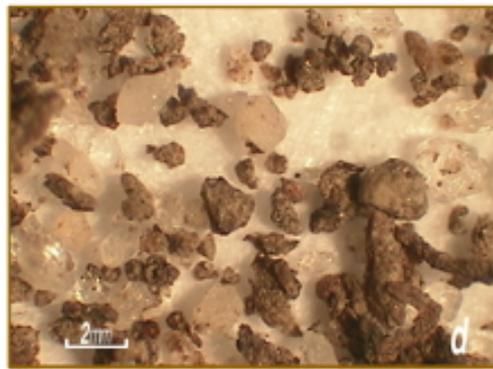
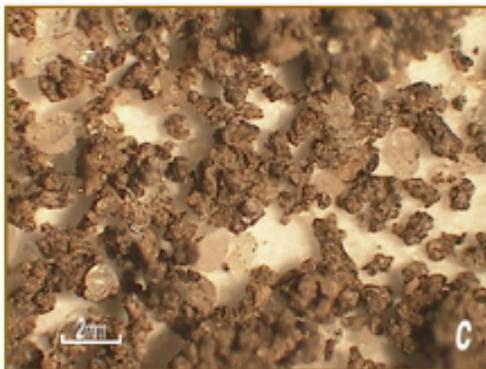
Fraction SG - 1993

Fraction SG - 2000



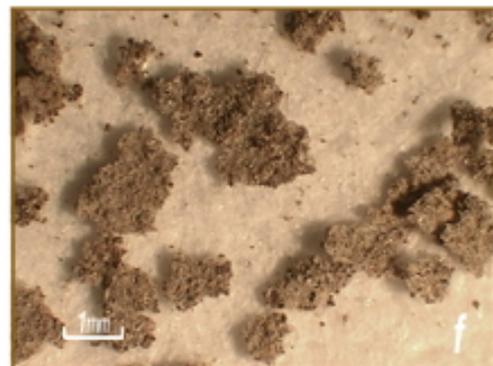
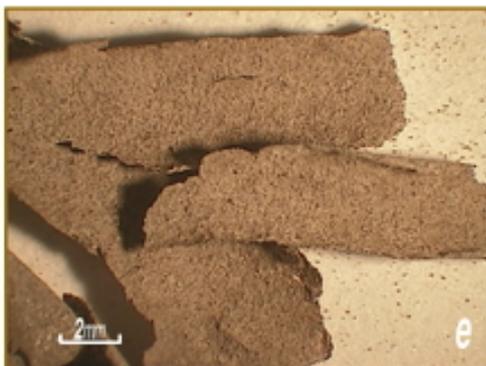
Fraction SF - 1993

Fraction SF - 2000



Fraction LA - 1993

Fraction LA - 2000



2.2.4 Variations du carbone total dans les fractions granulométriques des sols

• La parcelle Fumier

Entre 1974 et 1981, l'apport de fumier a entraîné une augmentation des stocks de carbone dans toutes les fractions, ces augmentations étant légèrement plus marquées dans les fractions SF et LA (Tableau 27). En effet, ces fractions enregistrent une augmentation des stocks de carbone de 0,14 et 0,13 kg C m⁻² an⁻¹, contre 0,09 kg C m⁻² an⁻¹ dans la fraction SG. Cette évolution paraît assez surprenante, puisque l'étude de la répartition du carbone dans le fumier a montré que le carbone était localisé principalement dans la fraction SG (Tableau 25). On peut en conclure que le fumier épandu sur la parcelle a subi une fragmentation.

Tableau 27 : Variations des stocks de carbone (en kg m⁻²) dans les fractions granulométriques des parcelles amendées

	Fumier			Boues 10			Boues 100		
	SG	SF	LA	SG	SF	LA	SG	SF	LA
1974	1,0	0,5	1,7	1,0	0,5	1,7	1,0	0,6	2,6
1981	1,6	1,5	2,6	2,2	1,1	2,4	2,7	2,1	2,4
1993	1,8	1,6	2,3	1,6	1,3	2,5	4,9	2,1	2,3
1998	0,6	0,8	2,7	*	*	*	1,6	1,5	3,5

* Echantillons non disponibles

Entre 1981 et 1993, les stocks de carbone varient peu dans les fractions, excepté dans la fraction LA où le stock passe de 2,6 à 2,3 kg C m⁻². La période 1993-1998 est marquée par une forte diminution des stocks de carbone dans les fractions grossières (SG et SF), qui perdent respectivement 67 % et 50 % de carbone. Simultanément, le stock de carbone de la fraction LA augmente de 2,3 à 2,73 kg C m⁻².

• La parcelle Boues 10

Entre 1974 et 1981, l'apport de boues (10 t ha⁻¹ an⁻¹) a entraîné une augmentation des stocks de carbone dans les trois fractions granulométriques, l'augmentation la plus forte étant observée dans la fraction SG (Tableau 27). Le stock de carbone de cette fraction passe en effet de 1,0 à 2,2 kg C m⁻² soit une augmentation de 0,17 kg C m⁻² an⁻¹, alors qu'une augmentation de seulement 0,09 et 0,10 kg C m⁻² an⁻¹ est observée dans les fractions SF et LA, respectivement. Entre 1981 et 1993, la fraction SG a enregistré une diminution du stock de carbone, de 2,2 à 1,6 kg C m⁻². Le stock de carbone a en revanche augmenté légèrement

dans les fractions SF et LA. A partir de 1993, nous ne disposons d’aucun résultat, le sol n’ayant pas été prélevé en 1998 sur cette parcelle.

• *La parcelle Boues 100*

Entre 1974 et 1981, l’apport de boues ($100 \text{ t ha}^{-1} \text{ 2ans}^{-1}$) a entraîné une forte augmentation des stocks de carbone dans les fractions SG et SF (Tableau 27). En revanche, le stock de carbone de la fraction LA est en légère diminution et passe de 2,6 à 2,4 kg C m^{-2} , soit une perte de près de 10 %. A partir de 1981, l’augmentation des stocks de carbone total s’est répercutée essentiellement sur la fraction SG dont le stock passe de 2,7 en 1981 à 4,9 kg C m^{-2} en 1993. Les fractions SF et LA montrent en revanche une diminution des stocks de carbone au cours de cette période. L’arrêt des apports en 1993 est marqué par une forte diminution du stock de carbone dans la fraction SG qui passe de 4,9 à 1,6 kg C m^{-2} en 1998, soit une perte de 67 %. Le stock de carbone dans la fraction SF diminue, mais plus légèrement alors que la fraction LA enregistre une augmentation de 2,3 kg C m^{-2} en 1993 à 3,5 kg C m^{-2} en 1998.

2.2.5 Variations du rapport C/N dans les fractions granulométriques

D’une manière générale, l’apport de déchets organiques entre 1974 et 1993 entraîne une diminution des rapports C/N dans toutes les fractions granulométriques (Tableau 28). A partir de 1998, l’arrêt des apports est marqué par une nouvelle augmentation du rapport C/N, particulièrement prononcée dans la fraction SG, qui atteint même des valeurs nettement supérieures à celles mesurées en 1974, tant pour la parcelle Fumier que pour les parcelles Boues.

Tableau 28 : Variations du rapport C/N dans les fractions granulométriques des parcelles amendées

	Fumier			Boues 10			Boues 100		
	SG	SF	LA	SG	SF	LA	SG	SF	LA
1974	18,5*	13,8*	13,8*	18,5*	13,8*	13,8*	13,7	14,8	14,8
1981	16,3	13,6	14,1	14,7	13,4	14,3	10,9	11,9	12,4
1993	14,8	13,5	13,4	12,8	12,7	13,3	10,6	10,5	11,3
1998	28,0	14,6	13,6	25,0**	14,4**	13,1**	16,5	12,4	11,5

* Valeurs C/N de la parcelle Témoin

** Valeurs C/N de la parcelle Boues 10 en 1999

2.2.6 Variations du $\delta^{13}\text{C}$ dans les fractions granulométriques des sols

• La parcelle Fumier

La période 1974-1993 est marquée par une augmentation des valeurs isotopiques dans toutes les fractions granulométriques, plus particulièrement dans les fractions SG et SF où le ^{13}C passe de -27 à -24 ‰ (Figure 19). A partir de 1993, la fraction SF enregistre une forte augmentation du ^{13}C qui va atteindre -23 ‰ en 1998, la valeur isotopique des autres fractions continuant également d'augmenter mais à des vitesses moindres. Il est intéressant de remarquer que les ^{13}C des fractions granulométriques du fumier épandu sur cette parcelle sont inférieurs aux valeurs isotopiques mesurées dans les fractions granulométriques du sol. Ceci traduit l'incorporation dans les fractions du sol d'une matière organique plus enrichie en ^{13}C que le fumier.

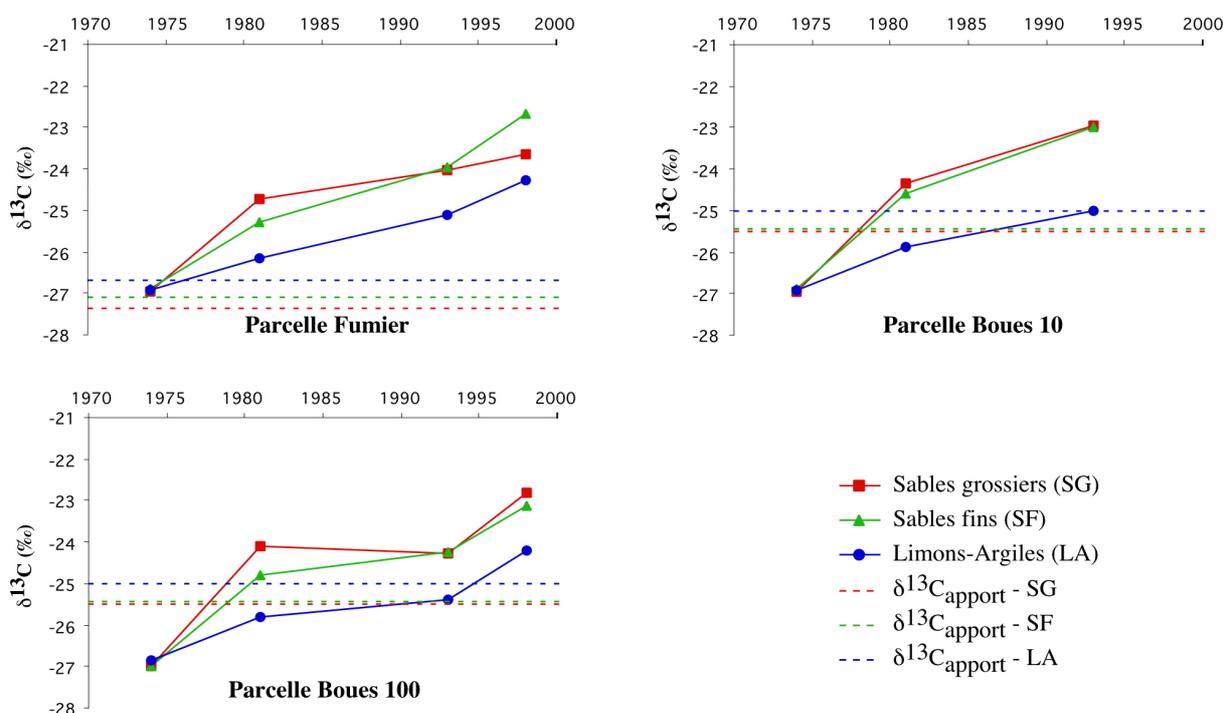


Figure 19 : Variations du $\delta^{13}\text{C}$ dans les fractions granulométriques des parcelles amendées

• La parcelle Boues 10

L'apport de boues ($10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$), combiné à la mise en culture de maïs, entraîne une augmentation des valeurs de ^{13}C dans toutes les fractions granulométriques entre 1974 et 1993 (Figure 19). Les valeurs de ^{13}C mesurées dans les fractions granulométriques de la boue sont comprises entre $-25,5$ et $-25,0$ ‰, ce qui suggère que l'incorporation de boue se

fait principalement dans la fraction LA dont le ^{13}C est de $-25,0\text{‰}$ en 1998. En revanche, la valeur isotopique de la boue épandue est, dès 1981, dépassée dans les fractions grossières SG et SF, ce qui indique l'incorporation préférentielle de carbone maïsicole dans ces fractions.

• *La parcelle Boues 100*

Les variations des valeurs de ^{13}C dans les fractions granulométriques de la parcelle Boues 100 sont proches de celles observées pour la parcelle Boues 10 (Figure 19). La période de 1974 à 1981 est marquée par une augmentation particulièrement rapide du ^{13}C dans les fractions grossières SG et SF puisqu'en 1981, il atteint respectivement $-24,8\text{‰}$ et $-24,1\text{‰}$ dans ces fractions. La fraction LA montre en revanche une augmentation beaucoup plus faible, puisque le ^{13}C n'a augmenté que d'une unité delta entre 1974 et 1981. Entre 1981 et 1993, le ^{13}C de la fraction SG diminue légèrement et passe de $-24,1$ à $-24,3\text{‰}$. L'incorporation de carbone issu des boues semble donc prédominer sur celle du carbone issu du maïs au cours de cette période. Les valeurs de ^{13}C des deux autres fractions continuent d'augmenter mais beaucoup plus lentement que lors de la période précédente. L'arrêt des apports en 1993 se traduit, lors des mesures qui suivent, par une augmentation des valeurs de ^{13}C dans toutes les fractions granulométriques. Ceci met donc en évidence l'incorporation de carbone maïsicole dans toutes les fractions, y compris la fraction la plus fine.

Afin de déterminer les parts respectives de carbone forestier, de carbone maïsicole et de carbone provenant des apports dans les fractions granulométriques, nous avons appliqué la même hypothèse que pour l'étude du sol total, à savoir que le stock de carbone forestier évoluait de la même façon dans les parcelles amendées que dans la parcelle Témoin. L'évolution du carbone forestier ne sera donc pas traitée à nouveau ici.

Variations des stocks de carbone maïsicole et issu des apports dans les fractions granulométriques

2.2.6.1 Variations du carbone maïsicole dans les fractions granulométriques

• *La parcelle Fumier*

La mise en culture de maïs se traduit par une augmentation progressive des stocks de carbone maïsicole dans toutes les fractions granulométriques jusqu'en 1993 (Tableau 29). Cependant, comme dans le cas de la parcelle Témoin, l'incorporation se fait majoritairement dans la fraction SG dont le stock de carbone maïsicole atteint $0,38\text{ kg m}^{-2}$. A partir de 1993, une forte

diminution des stocks de carbone maïsicole est observé dans les fractions SG et SF qui passent respectivement de 0,38 à 0,14 kg m⁻² et de 0,33 à 0,23. En revanche, une augmentation est observée dans la fraction fine LA jusqu'à une valeur supérieure à celles observées dans les deux autres fractions SG et SF.

Tableau 29 : Variations du carbone maïsicole (en kg m⁻²) dans les fractions granulométriques des parcelles amendées

	Fumier			Boues 10			Boues 100		
	SG	SF	LA	SG	SF	LA	SG	SF	LA
1974	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1981	0,26	0,18	0,12	0,29	0,13	0,17	0,32	0,19	0,16
1993	0,33	0,33	0,28	0,42	0,29	0,30	1,07	0,44	0,29
1998	0,14	0,23	0,47	*	*	*	0,36	0,35	0,23

* Echantillons non disponibles

• *La parcelle Boues 10*

De 1974 à 1993, la culture de maïs a entraîné l'accumulation de carbone maïsicole dans les trois fractions granulométriques (Tableau 29). Cependant, l'incorporation s'est faite principalement dans la fraction SG où le stock atteint 0,42 kg m⁻² en 1993 contre 0,29 et 0,30 kg C m⁻² dans les fractions SF et LA.

• *La parcelle Boues 100*

Entre 1974 et 1993, le stock de carbone maïsicole augmente dans les trois fractions, l'augmentation la plus prononcée apparaissant également dans la fraction SG qui atteint 1,07 kg C m⁻² (Tableau 29). L'incorporation de carbone maïsicole dans la fraction grossière apparaît nettement plus prononcée que dans la fraction SG des parcelles Fumier et Boues 10. L'arrêt des apports en 1993 est marqué par une forte diminution des stocks de carbone maïsicole dans les trois fractions granulométriques. Ainsi, entre 1993 et 1998, le stock de carbone maïsicole passe de 1,07 à 0,36 kg C_{maïs} m⁻² dans la fraction SG, de 0,44 à 0,35 kg m⁻² dans la fraction SF et de 0,29 à 0,13 kg m⁻² dans la fraction LA.

2.2.6.2 *Variations du carbone provenant des apports dans les fractions granulométriques*

• *La parcelle Fumier*

L'épandage de fumier se traduit par une augmentation des stocks de carbone provenant du fumier dans les trois fractions (Tableau 30). Cependant cette incorporation se manifeste

principalement dans la fraction SF où le stock de C_{fumier} atteint $0,82 \text{ kg m}^{-2}$ en 1993. L'arrêt des apports en 1993 entraîne une forte diminution des stocks dans les fractions grossières SG et SF. Simultanément, une forte augmentation du stock de carbone provenant du fumier est observée dans la fraction LA.

Tableau 30 : Variations du carbone provenant des apports (en kg m^{-2}) dans les fractions granulométriques des parcelles amendées

	Fumier			Boues 10			Boues 100		
	SG	SF	LA	SG	SF	LA	SG	SF	LA
1974	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1981	0,49	0,87	0,33	1,10	0,56	0,00	1,52	1,49	0,10
1993	0,60	0,82	0,11	0,38	0,54	0,21	3,02	1,21	0,08
1998	0,19	0,08	0,97	*	*	*	0,93	0,57	1,78

* *Echantillons non disponibles*

• *La parcelle Boues 10*

De 1974 à 1981, l'épandage de boues ($10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) a entraîné une augmentation des stocks de carbone provenant de la boue dans les fractions grossières SG et SF (Tableau 30). Cependant, la fraction SG montre la plus forte augmentation du C_{boues} avec un stock de $1,10 \text{ kg m}^{-2}$, ce qui indique que l'incorporation de boues se fait principalement par l'intermédiaire de cette fraction. La fraction LA, en revanche, n'accumule pas du tout de carbone provenant de la boue. Entre 1981 et 1993, une diminution des stocks de carbone provenant de la boue est observée dans la fraction SG, le stock de la fraction SF ne variant pas. En revanche, la fraction fine montre au cours de cette période une augmentation.

• *La parcelle Boues 100*

De 1974 à 1981, l'épandage de boues ($100 \text{ t ha}^{-1} \text{ 2ans}^{-1}$) a entraîné une augmentation des stocks de carbone provenant des boues dans les fractions SG et SF principalement (Tableau 30). Entre 1981 et 1993, le stock de carbone issu des boues continue d'augmenter dans la fraction SG alors qu'il va diminuer dans la fraction SF où il passe de $1,49$ à $1,21 \text{ kg m}^{-2}$. Le stock de carbone dans la fraction LA reste constant pendant cette période. A partir de 1993, date d'arrêt des apports, les fractions SG et SF enregistrent toutes les deux, des pertes alors que le stock de C_{boues} de la fraction LA passe de $0,08$ à $1,78 \text{ kg m}^{-2}$.

2.2.7 Discussion

• De 1974 à 1993

Pendant cette période, la culture de maïs a entraîné une augmentation des stocks de carbone maïsicole dans les trois fractions granulométriques des parcelles amendées, cette accumulation étant principalement marquée dans la fraction SG (Figure 20). L'incorporation de carbone maïsicole se fait donc par l'intermédiaire de cette fraction. Cependant, des différences assez nettes sont observées entre les parcelles Témoin, Fumier et Boues 10 et la parcelle Boues 100, le stock de carbone maïsicole étant nettement plus élevé dans cette dernière.

L'étude à la loupe binoculaire des fractions granulométriques de la parcelle Boues 100 a permis de mettre en évidence *la formation de macro-agrégats stables à l'eau entre 1974 et 1993*. L'amélioration de la structure du sol est fréquemment associée à l'épandage de déchets organiques tels que des boues de station d'épuration (de Leon-Gonzalez *et al.*, 2000 ; Epstein, 1975 ; Lindsay et Logan, 1998 ; Metzger *et al.*, 1987 ; Pagliai *et al.*, 1981). L'apparition de ces macro-agrégats n'est donc pas surprenante. De plus, de nombreux travaux ont montré que l'agrégation conduisait à améliorer le stock organique du sol en assurant une protection contre la biodégradation des matières organiques contenus au sein des agrégats stables (Adu et Oades, 1978 ; Balesdent *et al.*, 2000 ; Denef *et al.*, 2001 ; Oades, 1984a ; Six *et al.*, 2000). En effet, les macro-agrégats stables à l'eau ($> 250 \mu\text{m}$), contiennent plus de carbone organique (Elliot, 1986 ; Puget *et al.*, 1999 ; Puget *et al.*, 1995), plus de matières organiques particulaires (Puget *et al.*, 1996), plus de matières organiques labiles (Elliot, 1986 ; Puget *et al.*, 1999), et plus de matières organiques jeunes (Puget *et al.*, 1995). *Ces macro-agrégats apparaissent donc comme la principale cause de la préservation du carbone maïsicole et de son incorporation dans la fraction SG de la parcelle Boues 100.*

Les stocks de carbone maïsicole incorporé dans la fraction SG apparaissent d'autant plus élevés que les quantités de MO apportée ont été conséquentes. Compte tenu des observations précédentes, ceci suggère que l'abondance des macro-agrégats varie d'une parcelle à l'autre selon l'ordre suivant :

Témoin < Fumier < Boues 10 < Boues 100

Plusieurs travaux ont montré que la stabilité des agrégats dépendait non seulement de la quantité de la MO apportée, mais aussi de sa qualité (Angers, 1998 ; Walker et Bob, 2001). De nombreux composés organiques ont un rôle agrégeant tels que les composés humiques (Andreux *et al.*, 1980 ; Bruckert et Kilbertus, 1980 ; Hétier *et al.*, 1974), les composés hydrosolubles (à l'eau froide ou chaude) tels que les polysaccharides (Barriuso *et al.*, 1985 ; Haynes *et al.*, 1991 ; Oades, 1984b) et les lipides (Dinel *et al.*, 1991 ; Paré *et al.*, 1999). Selon Caron *et al.* (1996), les matières organiques hydrophobes stabilisent les agrégats en réduisant leur porosité. Ceci suggère que la boue, dont la MO est plutôt de nature protéo-lipidique (Linères *et al.*, 1985), est plus propice à stabiliser les agrégats et assurerait ainsi, une meilleure protection du carbone maïsicole contre la biodégradation que le fumier, dont la MO est plutôt ligno-cellulosique (Linères *et al.*, 1985).

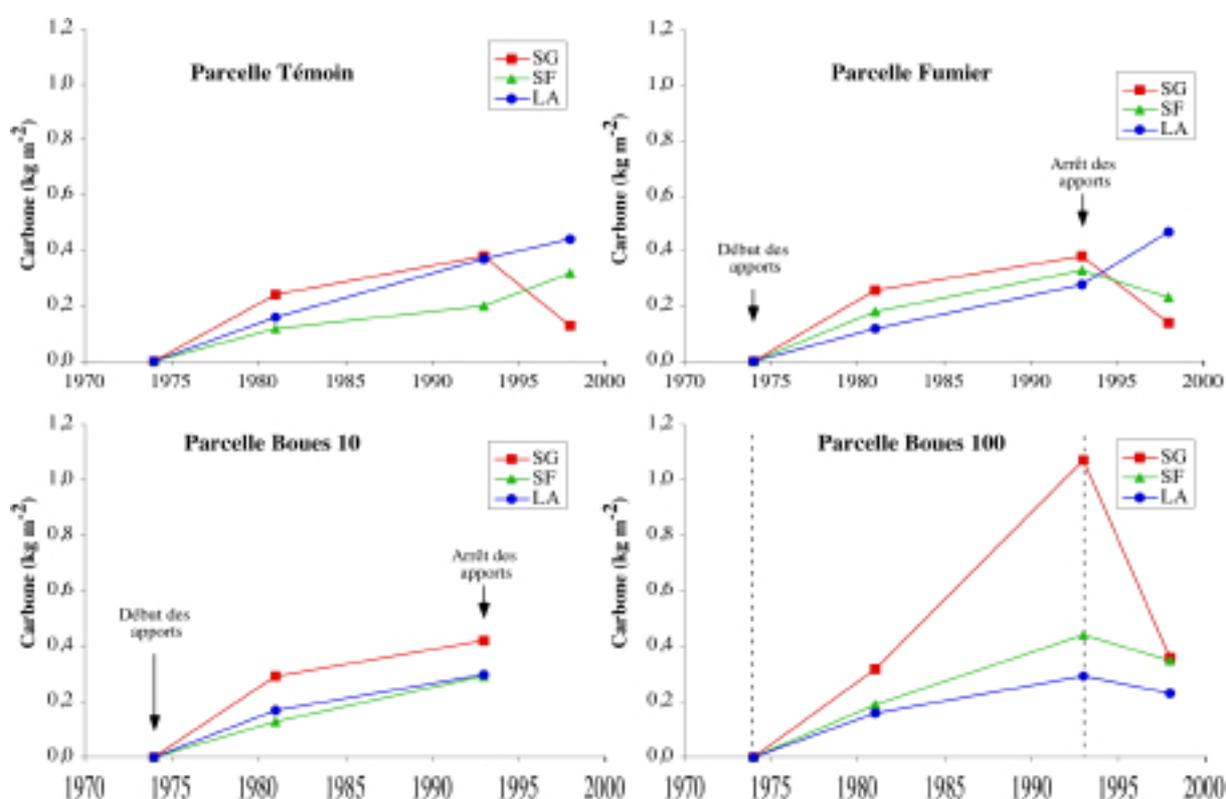


Figure 20 : Variations des stocks de carbone maïsicole dans les fractions granulométriques des parcelles amendées (*n.b.* les échantillons de 1998 n'étaient pas disponibles pour la parcelle Boues 10)

Les stocks de carbone provenant des apports montrent deux évolutions différentes entre 1974 et 1981, en fonction du traitement reçu (Figure 21). L'épandage de fumier entraîne une augmentation des stocks de carbone provenant des apports, dans la fraction SF principalement, alors que les parcelles Boues enregistrent une augmentation des stocks de

carbone dans les fractions SF et surtout SG. Une très faible proportion de carbone est incorporée dans la fraction fine LA des parcelles Boues, contrairement à la parcelle Fumier. A partir de 1981, les parcelles Fumier et Boues 10 incorporent moins de carbone provenant des apports dans la fraction SG, alors que la parcelle Boues 100 continue d'incorporer du carbone dans cette fraction.

Le fractionnement granulométrique du carbone dans les apports (fumier et boue) a montré qu'environ 60 % du carbone total se trouvaient dans la fraction SG (Tableau 25). L'épandage de boues ou de fumier devrait donc entraîner la plus forte augmentation des stocks dans la fraction SG. L'écart entre le stock apporté et le stock mesuré observé dans la fraction SG des parcelles amendées, combiné à l'augmentation simultanée du stock de carbone dans la fraction SF, indique que la minéralisation et la fragmentation de la MO de la fraction SG contribuent à alimenter la fraction SF.

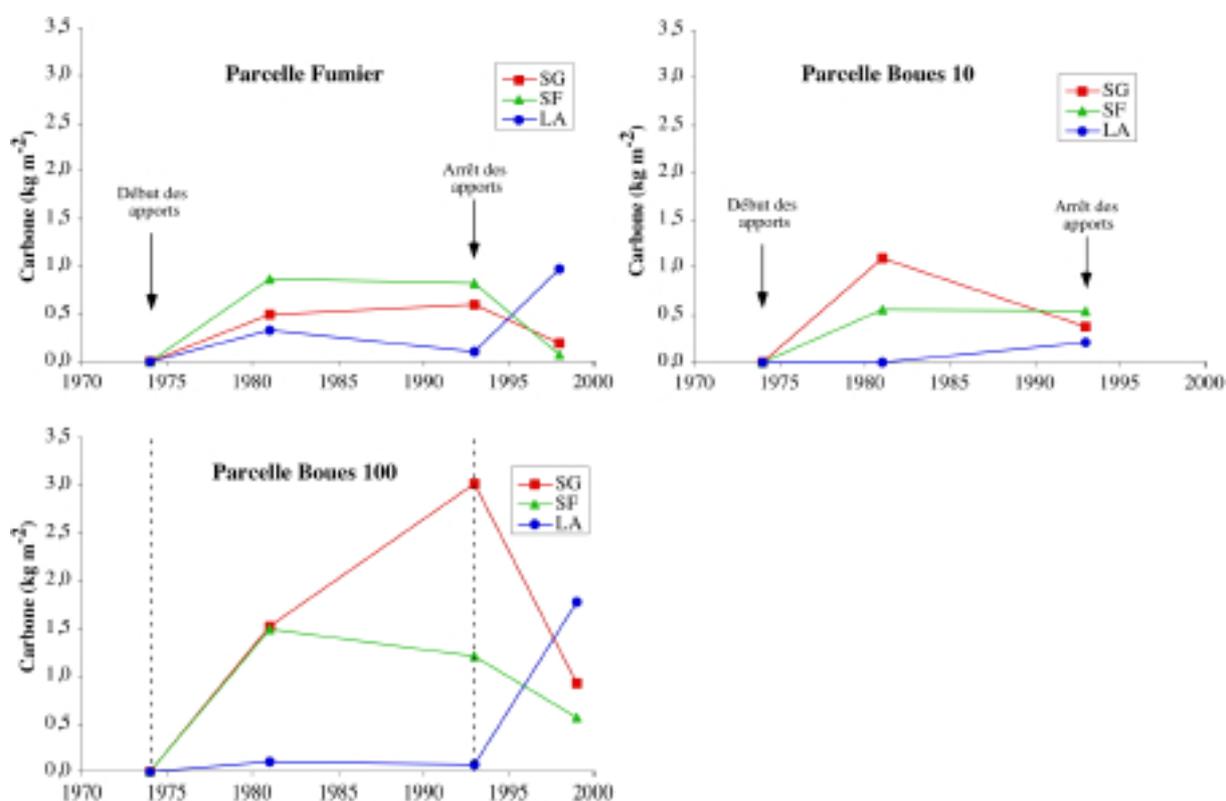


Figure 21 : Variations des stocks de carbone provenant des apports dans les fractions granulométriques des parcelles amendées (*n.b.* les échantillons de 1998 n'étaient pas disponibles pour la parcelle Boues 10)

• *A partir de 1993*

A partir de 1993, les stocks de carbone provenant des apports diminuent fortement dans les fractions SG et SF des parcelles amendées, au profit de la fraction LA. En revanche, le stock de carbone maïsicole évolue différemment dans les parcelles Fumier et Boues 100. Dans la parcelle Fumier, l'arrêt des apports est marqué par une diminution du stock de carbone maïsicole dans les fractions SG et SF au profit de la fraction LA, contrairement à la parcelle Boues 100, où il n'y a pas une augmentation simultanée du carbone maïsicole dans cette fraction fine. L'étude morphologique de la parcelle Boues 100 a montré qu'il y avait, entre 1993 et 2000, disparition des macro-agrégats dans la fraction SG (Planche 4, photos a et b) et formation de micro-agrégats dans la fraction LA (Planche 4, photo f). *Ceci indique que la destruction partielle des macro-agrégats, suite à l'arrêt des épandages, entraîne une diminution de la protection physique des matières organiques qui les constituaient.*

L'évolution différente des stocks de carbone maïsicole dans les parcelles Fumier et Boues indique que les agrégats assurant une protection physique du carbone maïsicole dans la parcelle Fumier, n'ont pas la même composition que ceux induits par l'épandage de boues ou que l'humification de la matière organique provenant des apports, observée à partir de 1993, a donné lieu à des composés organiques plus ou moins favorables à une micro-agrégation. En effet, selon (Tisdall et Oades, 1982), la stabilité des agrégats dépend des composés organiques qui assurent leur cohésion, ceux-ci pouvant être séparés en trois classes :

- Transitoires : il s'agit principalement de polysaccharides
- Temporaires : ce sont les hyphes de champignons et les racines
- Persistents : il s'agit de composés aromatiques résistants, associés avec des cations métalliques polyvalents.

Partie 2 : La matière organique labile

La matière organique labile (MOL) est définie ici, comme la MO solubilisable à l'eau chaude sous pression équilibrante (16 heures à 120°C). Les MO extractibles à l'eau chaude correspondent à un pool intermédiaire entre la biomasse microbienne et l'humus du sol. Selon Parfitt et Greenland (1970), il s'agit principalement de composés saccharidiques. Ces matières organiques peuvent représenter de 5 à 30 % du carbone total des sols (Stéphan et Jocteur Monrozier, 1984). *Cette extraction permet donc de quantifier le pool des MO potentiellement lixiviées et/ou biodégradées.* Elle vise notamment à apprécier l'influence des amendements sur ce pool.

1 Quantité de matière organique labile extraite

L'apport de MO sous forme de fumier ou de boues se traduit par une augmentation significative des teneurs en MOL par rapport à la parcelle Témoin (Tableau 1), les plus fortes teneurs étant trouvées dans les sols les plus riches en carbone. Exprimées en valeurs relatives, les proportions de MOL varient entre 22,1 et 25,0 % du carbone total et sont significativement inférieures dans les parcelles Boues 10 et Boues 100, comparées à la parcelle témoin. La parcelle Fumier ne montre aucune différence significative avec le témoin.

Tableau 1 : Quantités de matière organique labile extraite à l'eau chaude

	Matière organique labile	
	g C kg ⁻¹ de sol	% Carbone total
Témoin	2,82 ± 0.02	24,7 ± 0.1
Fumier	3,67 ± 0.04	25,0 ± 0.3
Boues 10	3,31 ± 0.04	23,8 ± 0.3
Boues 100	4,27 ± 0.10	22,1 ± 0,4

2 Caractérisation de la matière organique labile

2.1 Absorption dans l'u.v.-visible

Afin de tirer les premiers éléments de caractérisation de cette MOL, les coefficients d'extinction caractéristique ont été mesurés aux longueurs d'onde 225, 280, 320, 465 et 665

nm. La couleur des composés humiques est en étroite relation avec l'humification : l'absorption de la lumière visible par des substances humiques augmente dans le même sens que le degré de condensation des noyaux aromatiques, le rapport C aromatique / C aliphatique, la teneur totale en carbone et le poids moléculaire (Kononova, 1966 ; Schnitzer, 1978).

Dans toute la région 400-600 nm, l'absorption de la MOL extraite des parcelles Témoin et Fumier est légèrement inférieure à celle extraite des parcelles Boues 10 et Boues 100 (Figure 22). Dans tous les cas, ce type de MO présente un très faible coefficient d'extinction pour des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.

Pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, la densité optique augmente dans les quatre parcelles. Cependant, la densité optique de la MOL extraite de la parcelle Fumier reste toujours supérieure à celle des parcelles Témoin, Boues 10 et Boues 100. Les extraits des parcelles Témoin et Boues 10 présentent des caractéristiques très proches. En revanche, la MOL issue de la parcelle Boues 100 se distingue par une densité optique toujours inférieure à celle des autres parcelles.

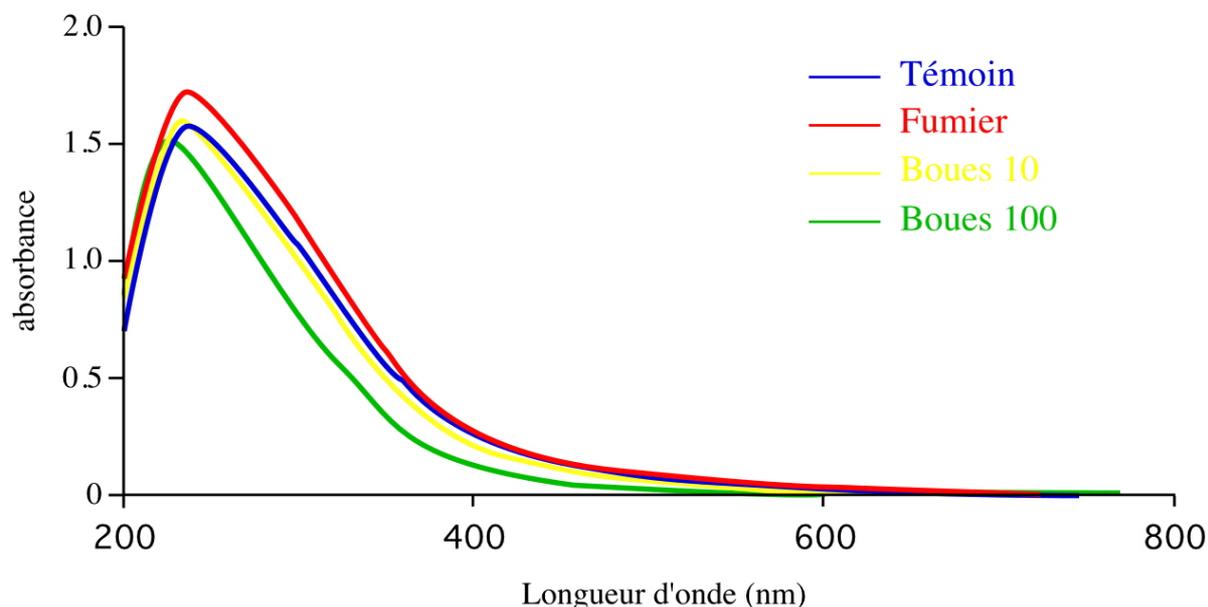


Figure 22 : Variations du spectre u.v.-visible de la matière organique labile extraite des quatre parcelles (concentration en carbone des extraits : 100 mg l⁻¹)

Les rapports entre coefficients d'extinction caractéristiques sont souvent utilisés comme base de comparaison, le rapport des extinctions à 465 et 665 nm (Q4/6) étant le plus fréquent (Kononova, 1966 ; Schnitzer, 1978). Il reflète l'accroissement de la densité optique vers les faibles longueurs d'onde et est indépendant de la concentration des substances humiques en

solution. Le coefficient d'extinction à 280 nm (E280) et le rapport des densités optiques à 225 et 350 nm (Q2/3) expriment les degrés d'aromaticité et de polycondensation inhérents aux composés organiques.

Le rapport Q2/3 varie de 1,66 dans l'extrait Témoin à 2,5 dans l'extrait Boues 100 (Tableau 32). Le rapport Q4/6 suit la même tendance, passant de 4,9 dans l'extrait Témoin à 42 dans l'extrait Boues 100. La composition chimique de la MOL varie donc selon les traitements. Ainsi, la MOL extraite des parcelles Boues 10 et Boues 100 serait plus aliphatique et moins condensée que celle extraite des parcelles Témoin et Fumier, qui serait en revanche plus aromatique et plus condensée.

Tableau 32 : Quotients chromatiques caractéristiques des extraits de MOL

	Q2/3	Q4/6
Témoin	1,66	4,92
Fumier	1,57	5,74
Boues 10	1,83	10,56
Boues 100	2,50	42,00

Une caractérisation plus poussée de la MOL a été tentée par RMN-¹³C, mais a échoué en raison des fortes teneurs en fer dans ces extraits. Afin de remédier à ce problème, une dialyse aurait pu être effectuée, mais aurait entraîné des pertes de matières. L'extrait obtenu aurait alors été différent de l'extrait initial.

2.2 Teneurs en éléments traces métalliques dans les extraits

Les teneurs en ETM dans les quatre extraits sont dans la majorité des cas, inférieures à 1 mg l⁻¹, excepté pour le fer, le manganèse et le zinc dosés dans l'extrait Boues 100 (Tableau 33). Les teneurs en cuivre et en plomb ne varient pas entre les quatre extraits, contrairement aux autres métaux où les teneurs mesurées dans l'extrait Boues 100 sont nettement supérieures à celles mesurées dans les autres extraits.

D'une manière générale, les concentrations en ETM mesurées dans les extraits de MOL sont très faibles, proches des teneurs en oligoéléments des milieux de culture des microbes, ce qui suggère que ces ETM sont soit fixés sur les matières organiques stables ou soit fixés sur d'autres phases que la MO.

Tableau 33 : Teneurs en éléments traces métalliques (en mg l⁻¹) dans les extraits de matière organique labile

	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd
Témoin	0,31	7,96	1,53	0,18	0,04	0,002
Fumier	0,36	7,86	3,26	0,42	0,06	0,002
Boues 10	0,47	6,59	7,75	0,91	0,05	0,002
Boues 100	0,43	12,43	26,3	2,74	0,02	0,016

3 Biodégradabilité de la matère organique labile

L'incubation réalisée sur la MOL extraite des quatre sols montre qu'en 28 jours, le taux de minéralisation du carbone varie de 52 % dans l'extrait Témoin à 65 % dans l'extrait Boues 100, ce taux étant significativement supérieur dans les extraits Boues 10 et Boues 100 (Figure 23). Ceci suggère que la MOL extraite des sols Boues 10 et Boues 100 est plus dégradable que celle des sols Témoin et Fumier, dont la structure, rappelons le, serait plus aromatique.

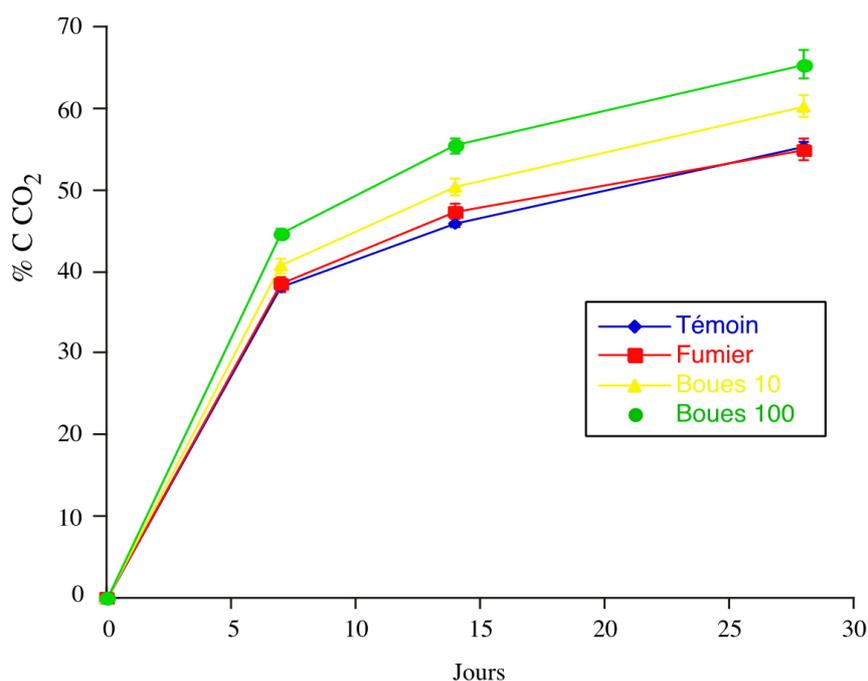


Figure 23 Cinétique de dégagement de C CO₂ lors de l'incubation de la matière organique labile extraite des quatre parcelles.

L'incubation de la MOL extraite du sol de la parcelle Boues 100 montre qu'après 56 jours, les taux de minéralisation du carbone ne varient pas significativement en fonction de l'inoculum (Figure 24). La comparaison des courbes de minéralisation des MOL extraites des sols Témoin, Fumier, Boues 10 et Boues 100 permet de dégager deux types de cinétiques. La

première rassemble les inoculum Fumier, Boues 10 et Boues 100 dont la minéralisation du carbone est relativement rapide au départ, puisque plus de 60% du carbone total sont minéralisés au bout de 28 jours d'incubation. La seconde, plus lente, est représentée par l'inoculum Témoin dont seulement 55% du carbone total sont minéralisés après 28 jours d'incubation, ce taux de minéralisation étant significativement plus faible que celui des autres inoculum. Ceci est sans doute dû en partie aux différences de taille de l'inoculum dont les teneurs de carbone microbien sont respectivement de 0,08, 0,17, 0,14 et 0,25 mg dans les inoculum Témoin, Fumier, Boues 10 et Boues 100. Cependant, une période d'adaptation de la microflore à un environnement différent (MOL différente ou/et présence d'ETM) n'est pas à exclure. En effet, après 56 jours d'incubation, le taux de minéralisation du carbone atteint environ 65 % quel que soit l'inoculum.

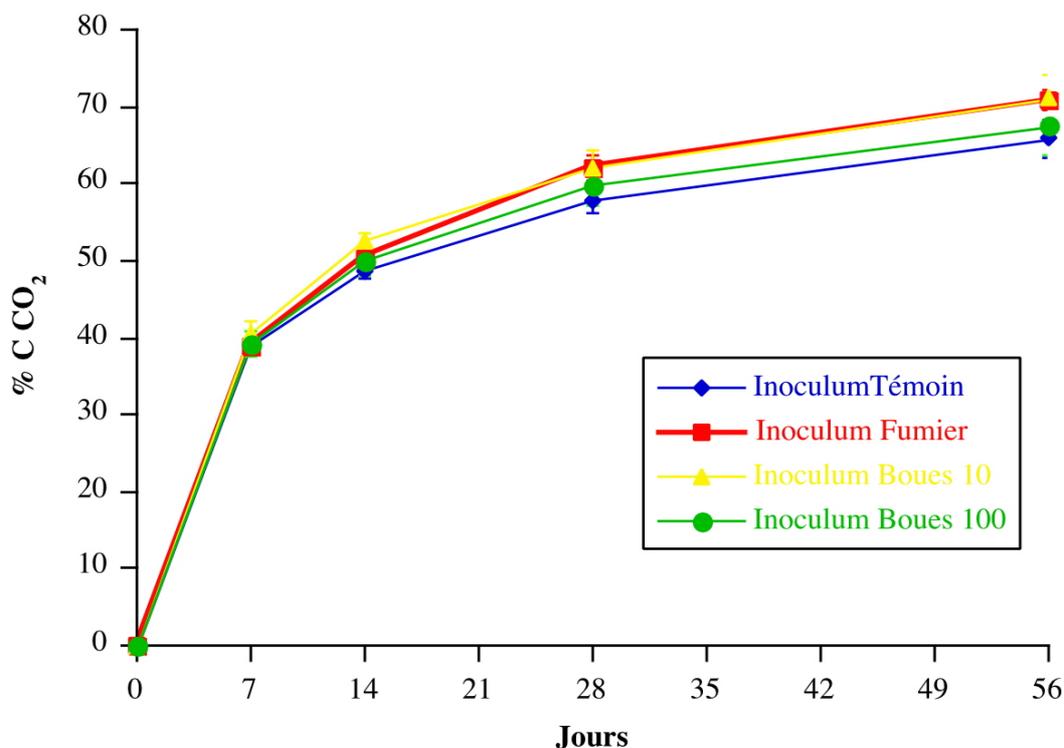


Figure 24 : Cinétique de dégagement de C CO₂ lors de l'incubation de la matière organique labile extraite du sol Boues 100

Le pic de minéralisation mesuré au cours de l'incubation qui suit la fumigation au chloroforme correspond à la minéralisation du carbone organique des cellules microbiennes tuées par le traitement au chloroforme. Le Tableau 34 montre que la biomasse microbienne varie peu entre les témoins (inoculum seuls) et les différentes incubations, ce qui suggère que les plus faibles taux de minéralisation observés ne sont pas dus à une incorporation du carbone dans la biomasse microbienne.

Tableau 34: Quantités de CO₂ et de carbone microbien associées au pic de minéralisation

	Quantité de C	Pic de	Biomasse
	apporté	minéralisation	microbienne
	mg	mg	mg
Inoculum T		0.26	0.63
Inoculum F		0.34	0.83
Inoculum B10		0.43	1.06
Inoculum B100		0.47	1.14
MOL B100 + inoc T	4.4	0.34	0.83
MOL B100 + inoc F	4.4	0.18	0.43
MOL B100 + inoc B10	4.4	0.37	0.90
MOL B100 + inoc B100	4.4	0.24	0.59

4 Discussion

Selon Ellerbrock *et al.* (1999), la MOL varie en fonction de son origine, tant en quantité qu'en composition chimique. Le schéma proposé pour la décomposition des résidus organiques (Figure 25) montre que la MOL apparaît comme un pool intermédiaire entre la biomasse microbienne et l'humus du sol. Ce compartiment est alimenté principalement par la biomasse microbienne via la biodégradation des résidus organiques, y compris microbiens. Ces résidus organiques, qui sont composés de quatre types de constituants (composés solubles, cellulose, protéines, et lignine), se dégradent à des vitesses variables.

Suite à un apport de MO, un laps de temps variable sera nécessaire pour que cette MOL ait atteint sa composition d'équilibre. Un sol tend vers un état d'équilibre si l'environnement et les pratiques agricoles restent constants pendant de longues périodes (Anderson et Domsch, 1989). Après un changement des pratiques de gestion du sol, une période plus ou moins longue sera nécessaire pour qu'il retrouve un nouvel équilibre, caractéristique des nouvelles conditions (Sollin *et al.*, 1996). On peut penser que la MOL extraite du sol de la parcelle Témoin, dont les pratiques culturales sont inchangées depuis 1974, représente celle d'un système à l'équilibre et peut par conséquent, servir de base de comparaison. Les parcelles Fumier, Boues 10 et Boues 100 étant cultivées de la même façon que la parcelle Témoin depuis 1993, l'état d'équilibre devrait tendre à nouveau vers celui de la parcelle Témoin.

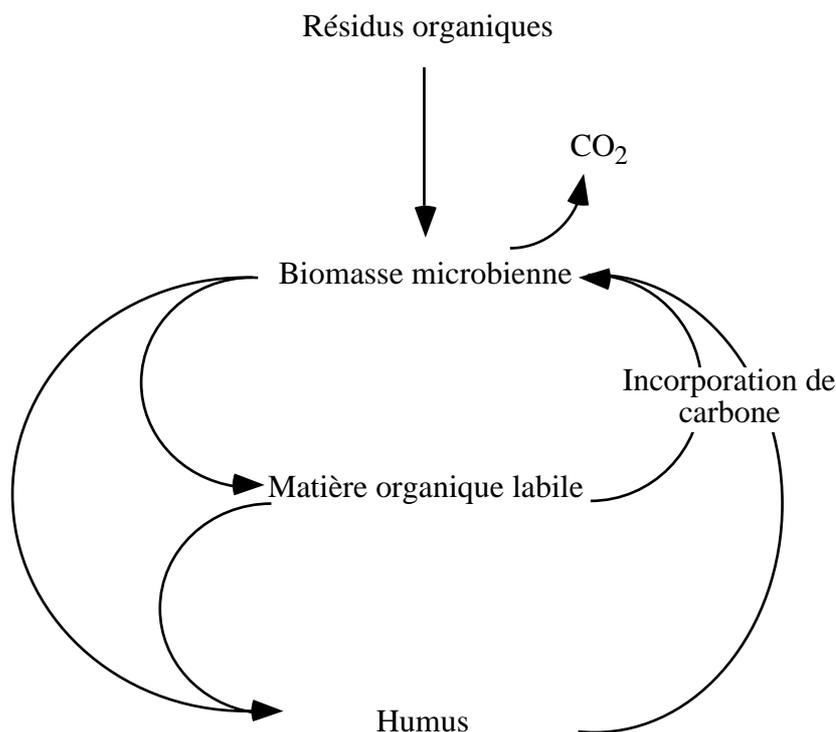


Figure 25 : Schéma de décomposition des résidus organiques

Le sol de la parcelle Fumier possède une MOL dont les caractéristiques biochimiques s'avèrent proches de celles du sol de la parcelle Témoin. Ceci suggère que le processus d'humification a été peu perturbé par les apports répétés de fumier de 1974 à 1993. Si on compare les parcelles Fumier et Boues, *la MOL extraite des parcelles Boues présente une structure plus aliphatique, donc un degré d'humification moindre, comparé à la MOL issue de la parcelle Fumier*. Deux interprétations peuvent alors être avancées :

- La première porte sur le rôle de la MO apportée sur la composition chimique de la MOL. Par exemple, le fumier de composition principalement ligno-cellulosique induirait des précurseurs d'acides humiques plus stables, plus aromatiques (Ellerbrock *et al.*, 1999) qu'une MO d'avantage protéo-lipidique comme les boues.
- Une seconde interprétation concerne la microflore du sol, dont la population serait modifiée en fonction du substrat apporté (Bending *et al.*, 2000). Ainsi, les boues induiraient une microflore à dominante bactérienne, ce qui aurait comme conséquence une MOL plus aliphatique et moins condensée, alors que le fumier induirait une microflore à dominante fongique et conduisant à une MOL plus condensée, plus aromatique.

Si on compare les parcelles Boues 10 et Boues 100 où la nature des apports est identique, mais dont les quantités d'ETM et de MO diffèrent dans un rapport 1:5, *la MOL extraite de la parcelle Boues 100 s'avère moins condensée que celle extraite de la parcelle Boues 10*, malgré une biomasse microbienne nettement plus élevée dans la parcelle Boues 100 (250 mg C kg⁻¹) que dans la parcelle Boues 10 (136 mg C kg⁻¹) (Dequiedt, 2000). Les différences de composition entre les MOL extraites de ces deux sols suggèrent que le processus d'humification est plus lent dans la parcelle Boues 100 que dans la parcelle Boues 10. Cette évolution est à relier à la formation de macro-agrégats qui, comme nous l'avons vu précédemment, exercent un rôle protecteur vis-à-vis de la MO facilement minéralisable. *Ceci suggère aussi que la quantité de macro-agrégats est plus élevée dans la parcelle Boue 100 que dans la parcelle Boues 10.*

La forte diminution des stocks de carbone organique observées dans les parcelles amendées à partir de 1993, est à relier au développement des micro-organismes. En effet, selon Dequiedt (2000), les parcelles amendées montrent toujours en 2000, un effet positif des apports antérieurs sur la biomasse microbienne. Ainsi, 7 ans après le dernier apport, la biomasse microbienne de la parcelle Boues 100 enregistre encore une élévation de 56 % par rapport à la parcelle Témoin, tandis que cette élévation n'est que de 34 % dans la parcelle Boues 10 et de 17 % dans parcelle Fumier.

CONCLUSION DU CHAPITRE

1 Effets de la mise en culture

La mise en culture de la parcelle Témoin depuis 1974 se traduit, jusqu'en 1981, par une augmentation des stocks de carbone total, que l'on peut attribuer à la restitution des résidus de culture et à une faible activité microbienne au moment de la mise en culture. *La restitution des résidus de culture entraîne une accumulation de carbone maïsicole dans la couche superficielle du sol, dont la décomposition préférentielle aurait pour effet de préserver le stock de carbone initial.* En effet, dans cette parcelle Témoin, les résidus de culture constituent la principale source de MO labile pour les micro-organismes. La présence d'une source supplémentaire de carbone beaucoup plus facilement biodégradable que le carbone initial du sol, combinée à une faible activité biologique contribuent donc indirectement à la préservation du carbone initial.

La période 1981-1993 est marquée par une diminution du stock de carbone total qui se répercute principalement sur la fraction LA. De même, la diminution du stock de carbone initial observée sur le sol total semble essentiellement liée à la diminution du carbone initial dans la fraction fine LA. Cette évolution met donc en évidence le caractère hétérogène de la MO présente dans la fraction LA. *Le maintien du stock de carbone initial dans la fraction SG suggère la présence d'interactions organo-minérales, telles que des revêtements à la surface des grains de sable, protégeant ainsi la MO de la fraction grossière contre l'attaque des micro-organismes (Jolivet, 2000).*

La période 1993-1998 est marquée par une diminution du stock de carbone organique total, induite par la disparition des stocks de carbone initial et de carbone maïsicole, dans la fraction SG principalement. Cette évolution suggère que *les années de culture ont contribué à augmenter l'accessibilité du carbone initial présent dans la fraction grossière et à développer la biomasse microbienne et son activité.*

2 Effets de l'épandage de déchets organiques

Entre 1974 et 1981, l'épandage de déchets organiques se traduit par une augmentation des stocks de carbone total, phénomène lié principalement à l'incorporation de carbone provenant des apports. Cette période est également marquée par l'accumulation de carbone maïsicole dans les parcelles amendées, plus élevée que dans la parcelle Témoin. L'étude des stocks de carbone maïsicole montre que *l'incorporation de carbone maïsicole diffère selon la nature de la MO mais surtout selon la quantité apportée sous forme d'amendement*. La formation de macro-agrégats (> 200 µm) stables à l'eau apparaît comme la principale cause de préservation du carbone maïsicole et de son incorporation dans la fraction SG. L'abondance des macro-agrégats, et par conséquent les quantités de carbone maïsicole incorporé, varieraient d'une parcelle à l'autre selon l'ordre suivant :

Témoin < Fumier < Boues 10 < Boues 100

La comparaison des stocks théoriques de carbone provenant des apports et des stocks observés met en évidence un écart d'autant plus prononcé que les épandages ont été conséquents. L'étude des fractions granulométriques révèle que *le « carbone manquant » provient essentiellement de la fraction SG*. La qualité et la quantité de MO apportée par les amendements influencent également l'évolution du carbone dans les fractions granulométriques, en particulier dans la fraction SG. Le fumier, dont la teneur en MO est plus faible que dans le cas des boues, contribue à enrichir très nettement la fraction SF, bien que les plus fortes teneurs en carbone aient été trouvées dans la fraction SG du fumier. Ceci indique que la MO présente dans la fraction SG du fumier a été rapidement utilisée par les micro-organismes lors de son incorporation dans le sol.

Bien que les apports soient toujours effectués de la même façon, *au cours de la période 1981-1993, une diminution importante de l'incorporation de carbone provenant des apports est observée*. La microflore du sol, dont l'activité s'est intensifiée au cours des premières années, nécessite probablement des quantités de carbone de plus en plus élevées pour subvenir à ses besoins, d'où une minéralisation plus intense de la MO apportée par les amendements. Par ailleurs, la capacité du sol à stocker de la MO par agrégation reste limitée, notamment du fait de sa texture.

L'arrêt des épandages en 1993 a pour conséquence une baisse des stocks de carbone total dans les trois parcelles amendées, qui se répercute essentiellement sur les deux sources de carbone

des fractions grossières. *L'arrêt des épandages est également marqué par une destabilisation des macro-agrégats stables à l'eau, dont une partie va se retrouver dans la fraction LA sous forme de micro-agrégats.* Cette désagrégation se traduit dans la parcelle Fumier, par un transfert du carbone maïsicole de la fraction SG vers la fraction LA, contrairement à la parcelle Boues 100 qui enregistre une baisse du stock de carbone maïsicole dans toutes les fractions granulométriques. Cette évolution est à relier à la biomasse microbienne. En effet, 7 ans après l'arrêt des amendements, les parcelles Fumier, Boues 10 et Boues 100 affichent toujours une biomasse microbienne dont l'abondance varie selon le même ordre que dans les agrégats :

Témoin < Fumier < Boues 10 < Boues 100

A court terme, l'épandage de boue améliore donc nettement la qualité du sol, par la formation de macro-agrégats. Cependant, la durée de vie de ces agrégats semble limitée à la période d'épandage. L'amélioration de la structure du sol par l'apport de fumier est nettement moins évident et, est à relier aux faibles teneurs en MO contenues dans cet amendement. En effet, un calcul simple montre que pour stocker 1 kg m⁻² de carbone maïsicole en 20 ans, il faudrait apporter 14 tonnes de fumier par hectare chaque année, alors que seulement 10 tonnes de boues suffisent. La nature de la matière organique apportée a probablement un rôle non négligeable dans la stabilité et la durée de vie de ces agrégats, et nécessiterait une étude plus approfondie.

3 Vers un modèle de transformation des matières organiques résiduelles

Finalement, on peut schématiser l'évolution de la MO selon la Figure 26. Le carbone maïsicole arrivant au sol via les résidus de récoltes s'incorpore principalement dans la fraction SG, sous forme de résidus figurés. L'apport de déchets organiques entraîne la formation de macro-agrégats stables à l'eau, qui exercent une protection physique partielle du carbone maïsicole contre la biodégradation. Au cours de l'humification (fragmentation par la faune et minéralisation microbienne), la fraction SG contribue à alimenter les fractions plus fines en carbone maïsicole, par minéralisation de la MO arrivant au sol, et décomposition des anciens macro-agrégats.

En arrivant au sol, la MO provenant des apports peut subir deux évolutions différentes :

- soit être directement entraînée hors de la parcelle par érosion ou ruissellement ; ce phénomène a notamment été observé dans le cas de la parcelle Boues 100 (Sappin-Didier *et al.*, 1999).
- Soit se répartir entre les fractions granulométriques. On peut alors penser que cette répartition est d'abord proche de celle de l'apport et est ensuite modifiée par les processus d'humification. La fraction grossière apparaît cependant comme le principal compartiment accumulateur du carbone provenant d'apport entraînant de ce fait, la formation de macro-agrégats.
- Enfin, une part des composés carbonés apportés (fraction hydrosoluble) peut être directement entraînée vers le bas du profil, sous forme soluble ou colloïdale.

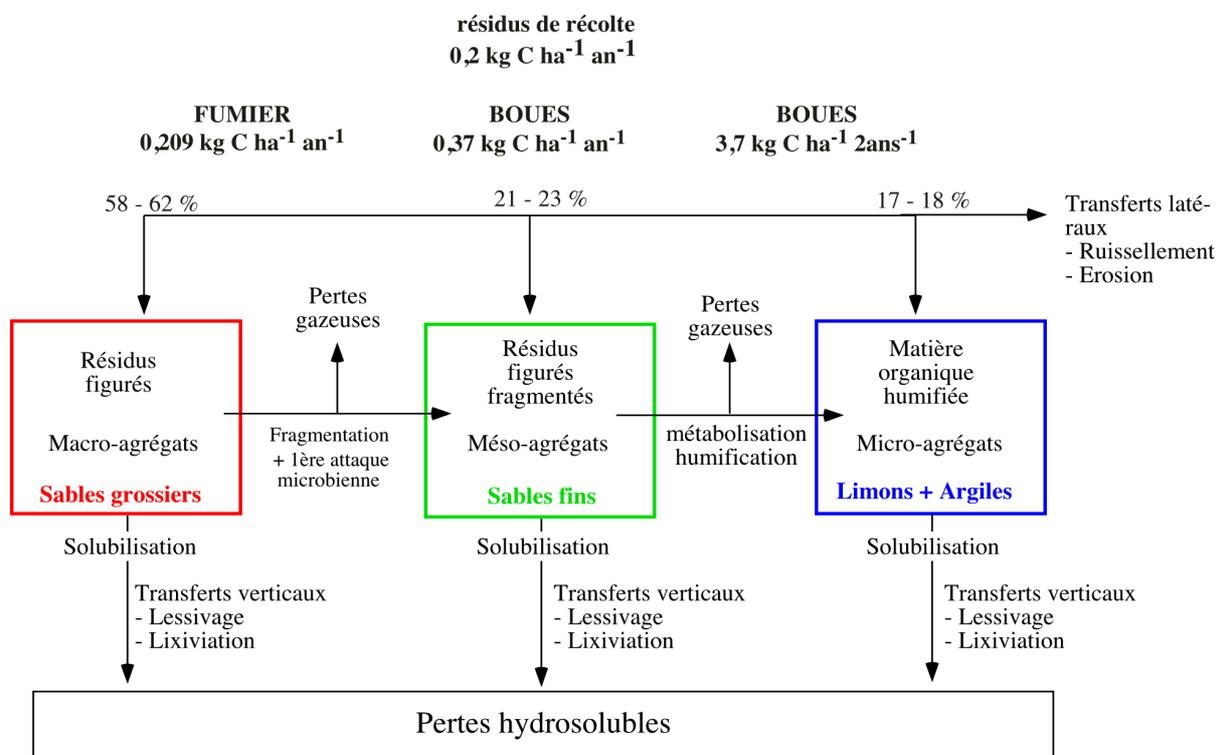


Figure 26 : Evolution schématique du carbone au sein des fractions granulométrique

Les éléments traces métalliques

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de retracer l'évolution des éléments traces métalliques (ETM) dans des sols ayant reçu des déchets organiques (boues et fumier) pendant 20 ans et dont les apports ont cessé depuis 1993. Cette étude traitera successivement les stocks en ETM dans le sol total, puis dans les fractions granulométriques, et enfin la variation de ces stocks dans les fractions chimiques du sol, isolées à l'aide d'une extraction séquentielle.

1 Les éléments traces métalliques dans le sol total

Mis en place en 1974 par l'INRA de Bordeaux (voir chapitre 2 partie 1), cet essai comporte quatre traitements appliqués de 1974 à 1993.

- La parcelle **Témoin**, qui a reçu une fertilisation minérale afin de compenser l'apport de fertilisants par le biais des boues.
- La parcelle **Fumier**, qui a reçu $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de fumier de bovin, compensé par une fertilisation minérale.
- La parcelle **Boues 10**, qui a reçu $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de boues de la station d'épuration d'Ambarès, compensé par une fertilisation minérale.
- La parcelle **Boues 100**, qui a reçu $100 \text{ t ha}^{-1} \text{ 2ans}^{-1}$ de boues de la station d'épuration d'Ambarès.

1.1 Teneurs dans les apports organiques

Le fumier contient des quantités très faibles de métaux, les éléments les plus abondants étant le manganèse et le zinc avec des apports moyens annuels de $0,28 \text{ g m}^{-2}$ et de $0,12 \text{ g m}^{-2}$, respectivement (Figure 27). Les autres éléments sont nettement moins abondants puisque les apports moyens annuels sont de $0,001 \text{ g m}^{-2}$ pour le cadmium, $0,04 \text{ g m}^{-2}$ pour le cuivre et $0,03 \text{ g m}^{-2}$ pour le plomb. La boue d'Ambarès est en revanche fortement contaminée en

métaux, le zinc et le manganèse étant prédominant avec des apports moyens annuels de 4,3 et 5,7 g m⁻², respectivement. Cadmium, cuivre et plomb sont nettement moins abondants puisque les quantités apportées chaque année sont respectivement de 0,03, 0,22 et 0,75 g m⁻² sur la parcelle Boues 10.

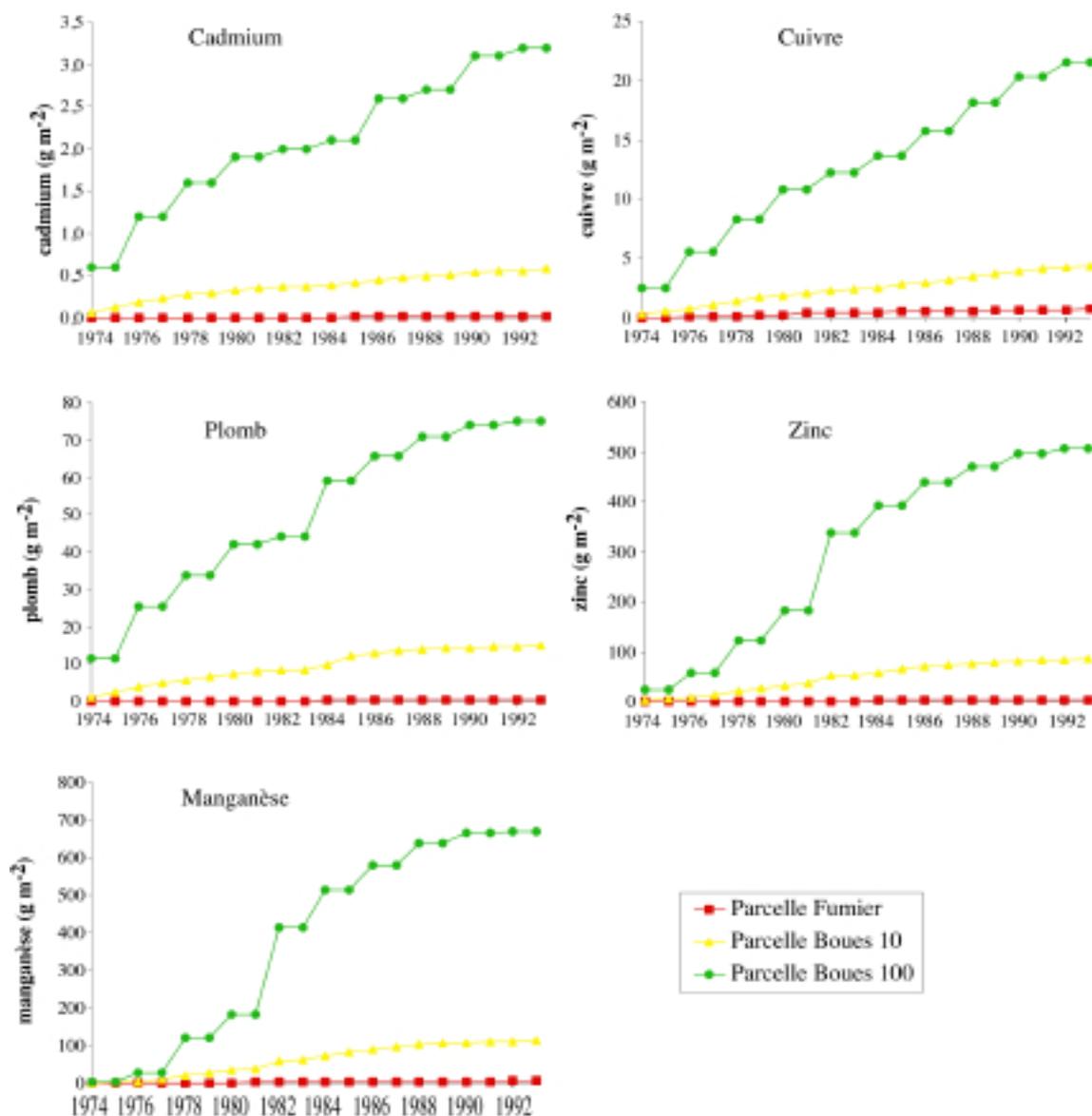


Figure 27 : Quantités cumulées d’ETM apportés par les épandages

Par ailleurs, il est intéressant de noter que si les teneurs en ETM sont constantes dans le fumier pendant toute la période d’épandage, la boue présente des compositions variables d’une année sur l’autre. Cette hétérogénéité est particulièrement nette en 1982 sur la parcelle Boues 100 pour le plomb, le zinc et le manganèse.

1.2 Variations des stocks d'éléments traces métalliques dans l'horizon 0-25 cm

Les stocks théoriques ont été calculés en ajoutant la quantité de métal apporté par l'amendement à la valeur observée sur la parcelle Témoin, selon la formule ci-dessous :

$$\text{Stock}_{\text{théorique}} = (M_{\text{Témoin}} * da * \text{profondeur}) + \text{stock}_{\text{apport}}$$

$\text{Stock}_{\text{théorique}}$: stock théorique sur les parcelles amendées après épandage, en g m^{-2}

$M_{\text{Témoin}}$: concentration métallique dans la parcelle Témoin, en mg kg^{-1} de sol

da : densité apparente, en g cm^{-3}

Profondeur : en mètre

$\text{stock}_{\text{apport}}$: quantité d'élément métallique apportée par l'amendement, en g m^{-2} de sol.

1.2.1 Le cadmium

L'apport de Fumier n'entraîne pas d'accumulation de cadmium supérieure à celle observée dans la parcelle Témoin (Figure 28). En revanche, les parcelles Boues 10 et Boues 100 se distinguent par une forte accumulation de cadmium dans la couche 0-25 cm du sol dont les stocks passent de 0,06 et 0,03 g m^{-2} en 1974 à 0,60 et 2,01 g m^{-2} en 1993, respectivement. Compte tenu de la quantité de cadmium totale théorique apportée par les boues (0,73 g m^{-2} pour Boues 10 et 3,35 g m^{-2} pour Boues 100), l'augmentation observée est bien en dessous des stocks attendus. Le défaut de bilan atteint 18 % dans la parcelle Boues 10 et 40 % dans la parcelle Boues 100. A partir de 1993, le stock de cadmium ne varie plus sur la parcelle Témoin. L'arrêt des apports s'est traduit par une légère diminution des stocks de cadmium sur les parcelles Fumier et Boues 10. La parcelle Boues 100, dont le stock de cadmium est resté stable entre 1981 et 1993, enregistre également une légère diminution entre 1993 et 1998, qui passe de 2,01 à 1,68 g m^{-2} .

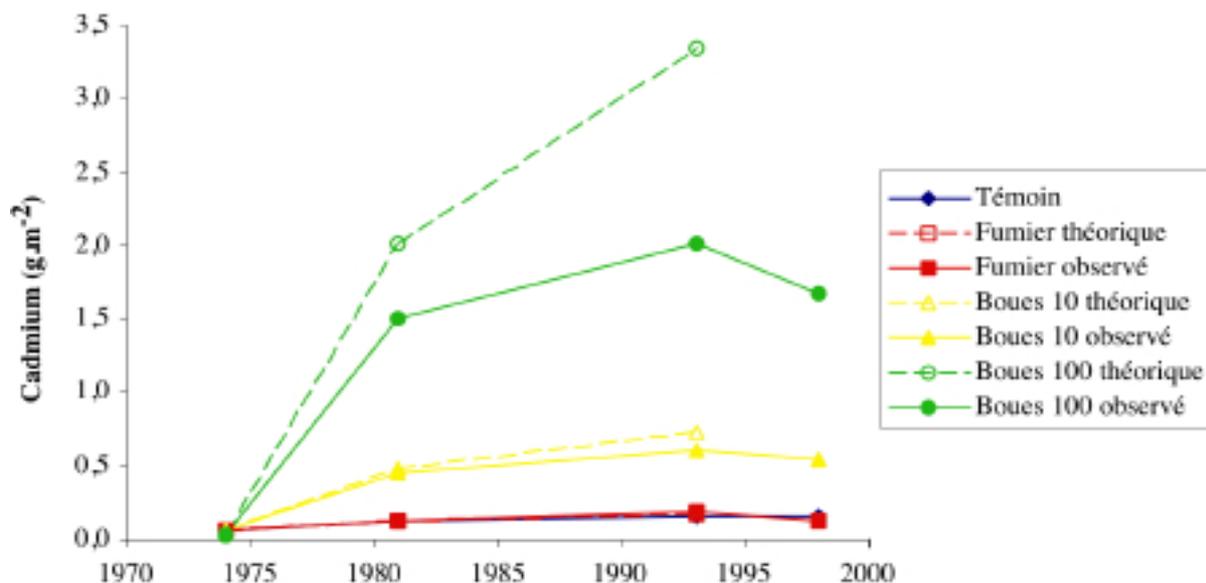


Figure 28 : Augmentations théorique et observée des stocks de cadmium

1.2.2 Le cuivre

La parcelle Fumier enregistre une diminution des stocks de cuivre de $6,0 \text{ g m}^{-2}$ en 1974 à $4,3 \text{ g m}^{-2}$ en 1993, alors qu'un maintien du stock était attendu au cours des apports (Figure 29). Les parcelles Boues 10 et Boues 100 montrent une accumulation de cuivre dans l'horizon de surface, cette accumulation étant d'autant plus élevée que les apports ont été élevés. En 1993, il est intéressant de noter que les parcelles Boues 10 et Boues 100 affichent des valeurs observées supérieures aux valeurs théoriques attendues, à imputer à des contaminations par les autres parcelles. Entre 1993 et 1998, la parcelle Témoin enregistre une légère diminution du stock de cuivre qui passe de $4,9$ à $4,2 \text{ g m}^{-2}$. Bien que les épandages aient cessé, la parcelle Fumier montre une augmentation de son stock de cuivre, de $4,3$ à $5,9 \text{ g m}^{-2}$. En revanche, l'arrêt des apports sur les parcelles Boues 10 et Boues 100 se traduit par une forte diminution des stocks, de 43 % dans la parcelle Boues 10 et de 49 % dans la parcelle Boues 100.

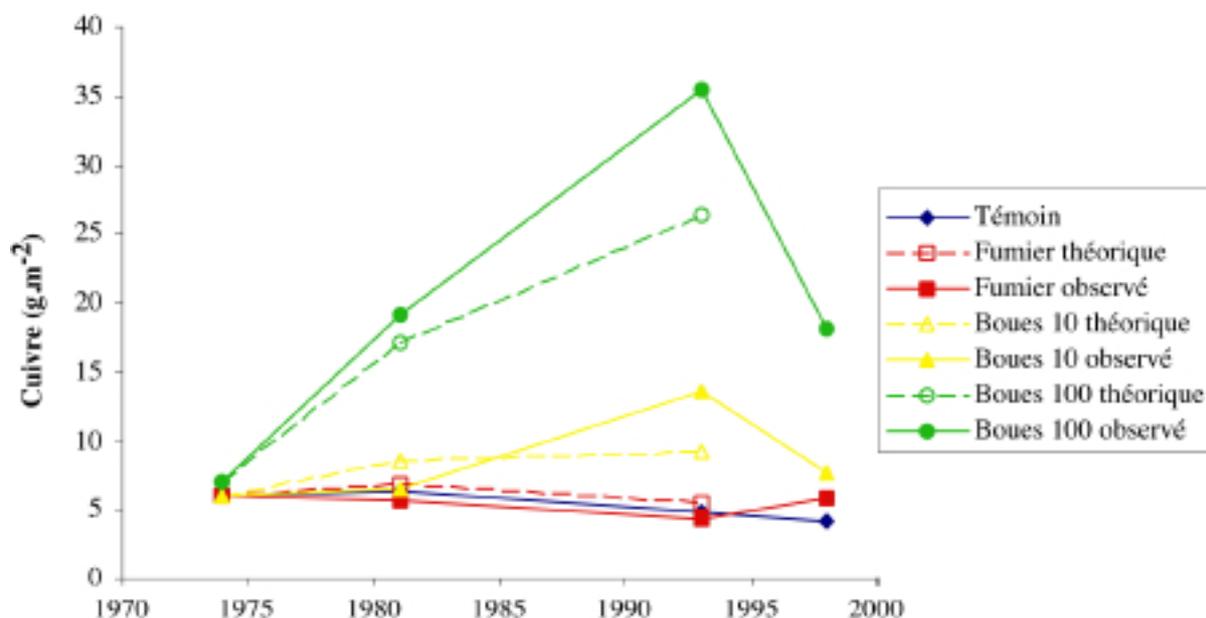


Figure 29 : Augmentations théorique et observée des stocks de cuivre

1.2.3 Le plomb

Entre 1974, le stock de plomb est de $7,1 \text{ kg m}^{-2}$. La période 1974-1993 est marquée par une évolution similaire des parcelles Témoin et Fumier dont les stocks observés en 1993 sont respectivement de $10,7$ et $12,9 \text{ kg m}^{-2}$ (Figure 30). Les parcelles amendées par des boues enregistrent une forte accumulation de plomb dans l'horizon de surface. Avec la parcelle Boues 10, le stock passe de $7,1$ à $35,7 \text{ g m}^{-2}$ en 20 ans, la valeur observée en 1993 étant supérieure à la valeur théorique. Cette contamination en plomb par le biais de la boue est encore plus marquée dans la parcelle Boues 100, dont le stock passe de $11,6$ à $89,5 \text{ g m}^{-2}$ entre 1974 et 1993, valeur proche de celle attendue. . A partir de 1993, le stock de plomb augmente légèrement dans la parcelle Témoin, atteignant $12,9 \text{ g m}^{-2}$ en 1998, alors qu'il diminue fortement dans les parcelles amendées. Cette diminution est particulièrement marquée dans la parcelle Boues 10 où le stock diminue de près de 52 % pour rejoindre une valeur proche de celle de la parcelle Témoin. Le stock de plomb sur la parcelle Boues 100 décroît fortement entre 1993 et 1998 pour atteindre une valeur de stock environ trois fois supérieure à celle observée dans la parcelle Boues 10.

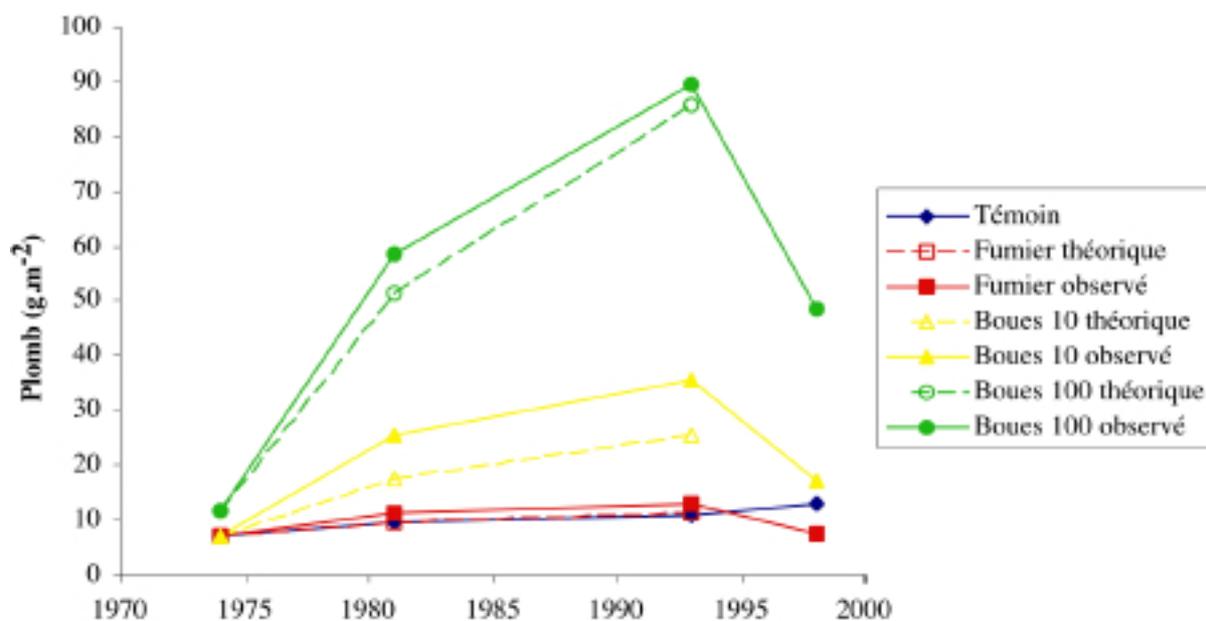


Figure 30 : Augmentations théorique et observée des stocks de plomb

1.2.4 Le zinc

Entre 1974 et 1993, le stock de zinc augmente légèrement sur la parcelle Témoins où il passe de 4,3 à 8,1 g m⁻² (Figure 31). La parcelle Fumier enregistre une légère augmentation de son stock de zinc, du même ordre de grandeur que celle attendue théoriquement. De très fortes accumulations de zinc sont observées dans les parcelles amendées par des boues. Le stock de zinc de la parcelle Boues 10 passe en effet de 4,5 g m⁻² en 1974 à 94,4 g m⁻² en 1993. Cette tendance est encore plus spectaculaire dans la parcelle Boues 100 où le stock passe de 2,4 g m⁻² en 1974 à 309,9 g m⁻² en 1993. Il est intéressant de noter que, malgré ces fortes augmentations, les parcelles Boues 10 et Boues 100 présentent encore des défauts de bilan de 15 % sur la parcelle Boues 10 et de 40 % sur la parcelle Boues 100. La période 1993-1998 est marquée par une légère augmentation des stocks de zinc dans les parcelles Témoins et Fumier. En revanche, l'arrêt des apports entraîne une perte en zinc de 80,7 à 66,0 g m⁻² sur la parcelle Boues 10 et de 309,9 à 259,6 g m⁻² sur la parcelle Boues 100.

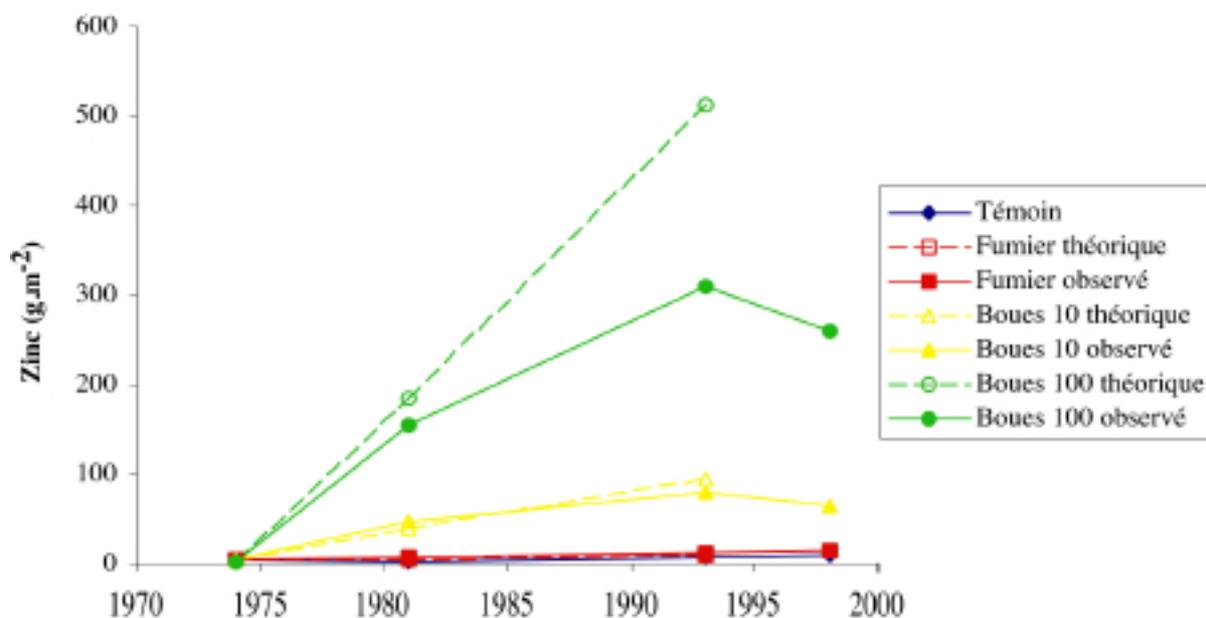


Figure 31 : Augmentations théorique et observée des stocks de zinc

1.2.5 Le fer

Les teneurs en fer n'ayant pas été mesurées à chaque apport, nous avons utilisé la teneur mesurée sur les déchets épandus en 1989 pour estimer l'augmentation théorique des stocks de fer dans les parcelles amendées. Nous avons supposé que la teneur dans les apports ne variaient pas au cours du temps. Cette hypothèse sous-estime probablement le stock théorique final en fer puisque des teneurs en métaux plus élevées qu'auparavant, avait été observées sur l'apport de boues effectué en 1982 (Sappin-Didier *et al.*, 1999).

La parcelle Témoignage montre une augmentation sensible des stocks de fer de presque 30 % entre 1974 et 1993 (Figure 32). Sur la parcelle Fumier, il oscille entre 581 et 701 g m⁻² pendant la période d'épandage, ces valeurs étant largement inférieures aux valeurs théoriques avec un défaut de bilan de 32 % en 1993. Les parcelles Boues 10 et Boues 100 enregistrent une forte augmentation de leur stock de fer entre 1974 et 1993. Les valeurs observées en 1993 sur les parcelles Boues 10 et Boues 100 apparaissent relativement proches de celles attendues. Entre 1993 et 1998, les stocks de fer restent constants dans les parcelles Témoignage, Fumier et Boues 10, alors qu'une diminution de 20 % est observée dans la parcelle Boues 100.

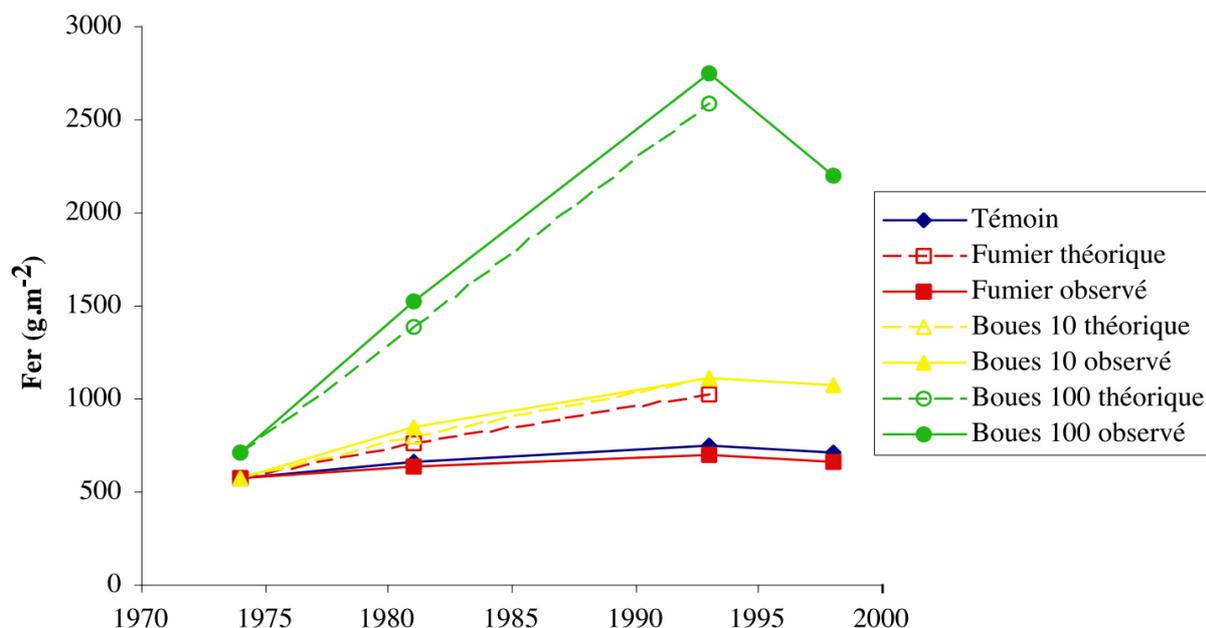


Figure 32 : Augmentations théorique et observée des stocks de fer

1.2.6 Le manganèse

La parcelle Témoin présente des teneurs très faibles en manganèse, avec cependant une augmentation des stocks entre 1974 et 1993 de 11,4 à 20,1g m⁻² (Figure 33). Au cours de la même période, les stocks des parcelles amendées augmentent considérablement. La parcelle Fumier présente la plus faible augmentation, la valeur atteinte en 1993 étant sensiblement identique à celle attendue de 25,8 g m⁻². La parcelle Boues 10 montre une forte accumulation de manganèse dans l'horizon de surface, le stock passant de 11,4 à 144,3 g m⁻² en 20 ans. Cette valeur apparaît relativement proche de la valeur théorique attendue. L'évolution est encore plus spectaculaire dans la parcelle Boues 100 où le stock a été multiplié par 30. Cette valeur reste toutefois largement inférieure à la valeur théorique, puisqu'un défaut de bilan de près de 30 % est observé en 1993. Entre 1993 et 1998, le stock de manganèse augmente légèrement sur la parcelle Témoin. La parcelle Fumier ne montre pas de variation nette de son stock. En revanche les parcelles Boues 10 et Boues 100 sont marquées par une perte en manganèse de 28 % et 11 %, respectivement.

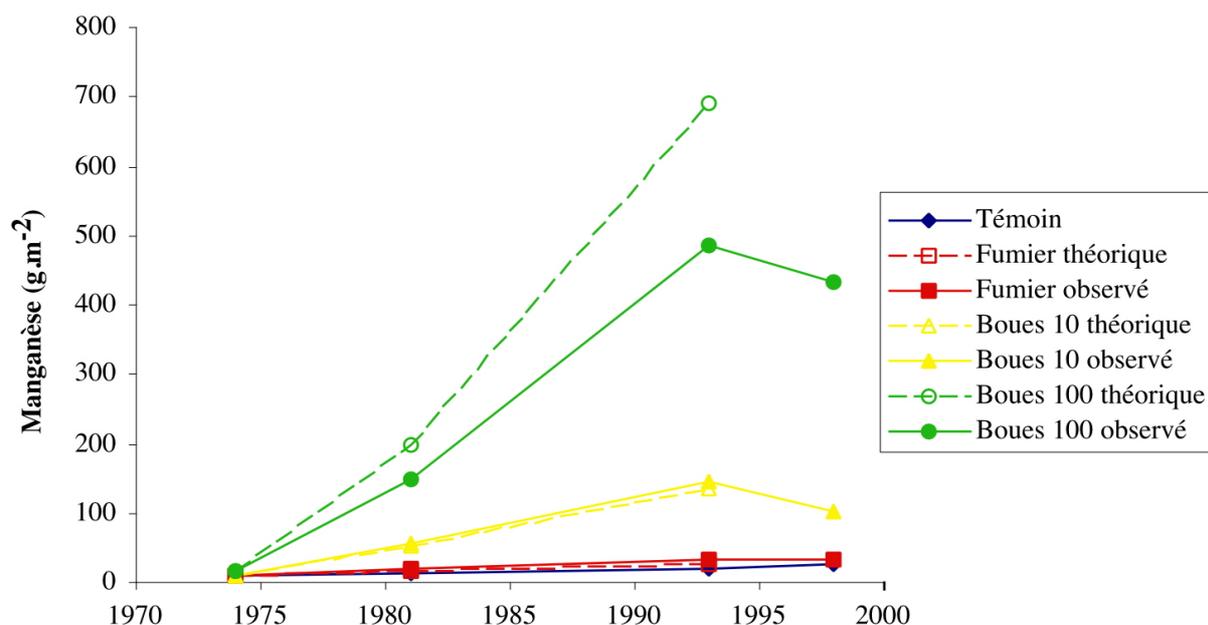


Figure 33 : Augmentations théorique et observée des stocks de manganèse

1.3 Discussion

1.3.1 De 1974 à 1993

D'une manière générale, les stocks en ETM augmentent régulièrement dans la parcelle Témoin, au cours du temps. Au cours de la période 1974-1993, on note une augmentation moyenne de $4,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ de cadmium, de $0,2 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le zinc et le plomb, de $8,3 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le fer et de $0,4 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ dans le cas du manganèse. Ces valeurs apparaissent trop élevées pour être uniquement dues à des dépôts atmosphériques. Une contamination de la parcelle Témoin par des parcelles amendées situées à proximité est donc à envisager et sera discutée ultérieurement.

La comparaison des stocks théoriques cumulés et des stocks observés sur les parcelles amendées montre des défauts de bilan variables selon la parcelle et l'élément étudié. L'évolution des stocks en ETM sur la parcelle Fumier reste très proche de ce qui est observé dans la parcelle Témoin. Ceci s'explique par les très faibles quantités d'ETM contenus dans le fumier épandu. D'une manière générale, les stocks observés sont semblables aux stocks théoriques attendus, excepté pour le cuivre et le fer, où les défauts de bilan ne sont pas négligeables (Tableau 35). La parcelle Boues 10 montre des stocks théoriques proches des stocks observés, excepté dans le cas du cuivre et du plomb qui montrent des bilans

excédentaires. Les défauts de bilan les plus spectaculaires sont observés sur la parcelle Boues 100 où il manque jusqu'à 40 % de la quantité totale en ETM apportées par l'épandage de boues. Trois éléments apparaissent cependant excédentaires, à savoir le cuivre, le plomb et le fer.

Tableau 35 : Bilan en éléments traces métalliques en 1993, en % de la quantité totale apportée par les amendements

	Parcelle Fumier	Parcelle Boues 10	Parcelle Boues 100
Cadmium	+ 5,9	- 17,8	- 40,0
Cuivre	- 23,2	+ 45,2	+ 34,5
Plomb	+ 15,0	+ 38,7	+ 4,2
Zinc	+ 26,5	- 14,5	- 39,6
Fer	- 31,5	0	+ 6,7
Manganèse	+ 26,9	+ 7,8	- 19,5

* *Bilan excédentaire*

L'observation de ces bilans met donc en évidence des transferts des ETM. Quatre facteurs peuvent contribuer à leur migration (Baize, 1997 ; Juste, 1995 ; McGrath et Lane, 1989) :

- L'exportation par les récoltes
- Le labour
- Les migrations latérales
- Les migrations verticales.

1.3.1.1 L'exportation par les récoltes

En règle générale, l'exportation des métaux par les récoltes est faible et comprise entre 0 et 5 % en 20 ans (McGrath, 1987). Dans cette étude, il a été montré que les teneurs en ETM (cadmium, plomb et zinc) dans les grains de maïs étaient relativement faibles (Gomez *et al.*, 1992 ; Sappin-Didier *et al.*, 1999). Ainsi, les quantités totales d'ETM exportées par les cultures successives, exprimées en pourcentage de la quantité apportée par les boues, ont été évaluées à 0,19 % pour le zinc, 0,10 % pour le cuivre, 0,02 % pour le cadmium, et 0,00 % pour le plomb (Gomez *et al.*, 1992). Cette voie d'exportation apparaît donc insignifiante pour expliquer les défauts de bilan observés, et ce quel que soit l'élément considéré.

1.3.1.2 Le labour

Selon McGrath et Lane (1989), environ 1 % des ETM serait déplacé en dessous de la semelle de labour, à chaque labour. L'étude de l'horizon sous-jacent y a effectivement mis en évidence la présence d'ETM en quantités non négligeables (Sappin-Didier *et al.*, 1999). Cependant, les stocks présents dans cette couche apparaissent aussi très insuffisants pour expliquer à eux seuls les défauts de bilan calculés sur l'horizon de surface.

1.3.1.3 Les migrations latérales

Peu d'études concernent les exportations des ETM par migration latérale. McGrath et Lane (1989) ont montré que dans le cas d'une parcelle amendée par des boues de station d'épuration pendant une période de 20 ans, la migration latérale était le principal mode d'exportation des ETM. Des résultats similaires ont été obtenus par Yingming et Corey (1993) sur un sol limoneux amendé en boues, et dont la pente n'excédait pas 2%. Selon Robert (1996), un des cas de migration important et rapide de polluants concerne l'exportation par ruissellement (flux liquide) ou érosion (flux liquide et solide). L'érosion diffuse se révèle pour des sols où la pente (< 5 %) n'est pas le facteur essentiel, mais qui par leur texture (sols limoneux avec moins de 15 % d'argile) et une faible teneur en matière organique, ont une structure instable lors des épisodes pluvieux. De ce fait, ce phénomène semble peu probable compte tenu de la pente très faible de ce sol (2 %) et de sa texture (80 % de sables grossiers). Le ruissellement intervient quant à lui, dès que l'intensité de la pluie est plus forte que la vitesse d'infiltration dans le sol. Son intensité est plus liée à l'état de surface du sol qu'à la pente.

L'apport de boues de station d'épuration se traduit par une forte accumulation des ETM dans l'horizon de surface, ce phénomène étant d'autant plus marqué que la dose de boues appliquée est élevée. Cependant, bien que les apports de métaux effectués sur la parcelle Boues 100 soient 5 à 6 fois supérieurs à ceux de la parcelle Boues 10, les stocks observés sur la parcelle Boues 100 apparaissent seulement deux fois supérieurs à ceux observés sur la parcelle Boues 10. Les défauts de bilan sont donc plus faibles lorsque les apports sont effectués en petites quantités tous les ans que lors d'apports massifs tous les deux ans. Le défaut de bilan constaté dans le cas d'un apport massif (parcelle Boues 100) suggère que ce type de pratique ne permet pas une incorporation complète de la boue, et nuirait par conséquent à l'immobilisation des

métaux qui lui sont associés. Une migration des particules de boues hydrophobes a en effet déjà été observée lors de violents orages par Sappin-Didier *et al.* (1999).

La migration latérale des particules de boues apparaît donc comme l'un des processus dominants pour expliquer les défauts de bilan enregistrés sur la parcelle Boues 100. L'entraînement latéral, par les eaux de ruissellement, des particules de boues non incorporées au sol dans les parcelles Boues 100, serait donc à l'origine de l'augmentation des stocks d'ETM observés dans les parcelles Témoin des autres blocs (Figure 34).

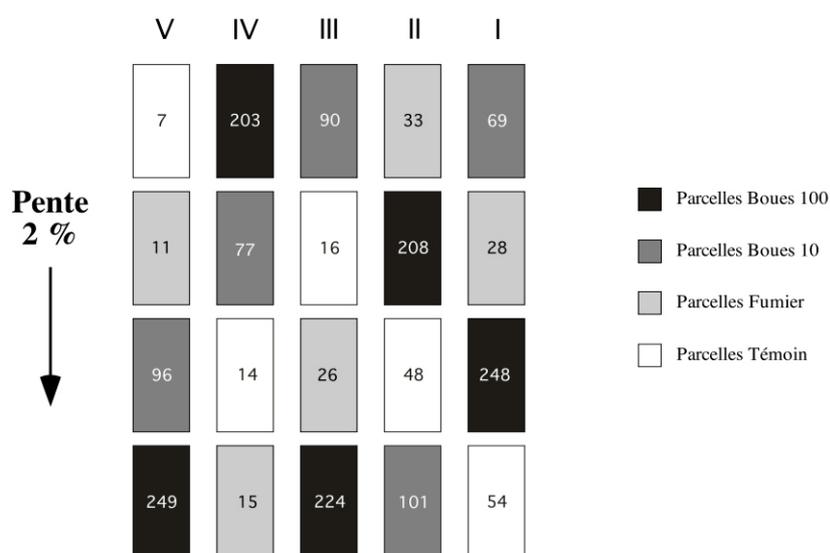


Figure 34 : Stocks en zinc (g m^{-2}) dans les différentes parcelles de l'essai, d'après Sappin-Didier *et al.* (1999)

1.3.1.4 Les migrations verticales

De nombreuses études ont montré que la migration verticale des ETM dans les sols était faible (Greter-Domergue et Vedy, 1989 ; Larsen, 1983 ; Planquart *et al.*, 1999). Les modalités du transfert vertical de l'eau dans les sols sont très importantes à prendre en compte, mais elles sont également très complexes du fait de l'extrême variabilité des sols. Selon Robert (1996), un sol peu poreux (pores $< 2 \mu\text{m}$) présentera une vitesse d'infiltration faible ($10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$) ; dans ce cas, les phénomènes d'adsorption sur la phase solide ou de minéralisation par les micro-organismes ont le temps de se produire. Le sol peut alors jouer pleinement son rôle de filtre ou de système épurateur. En revanche, lorsque la circulation de l'eau se fait par gravité, dans des pores de taille supérieure à $100 \mu\text{m}$, les vitesses de filtration augmentent (10^{-5} à $10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$), il y a alors transmission rapide de l'eau et des polluants en profondeur. En effet, les

ETM peuvent être transférés en profondeur via les colloïdes du sol tels que les argiles ou les oxydes et hydroxydes de fer (Baize, 1997), ou les composés humiques (Gomez et Juste, 1979 ; Greter-Domergue et Vedy, 1989 ; Temminghoff *et al.*, 1998) lors des processus d'éluviation.

L'étude des horizons sous-jacents effectuée par Gomez *et al.* (1992) a mis en évidence des migrations verticales importantes des ETM dans ce sol (Tableau 36). Ce résultat est peu surprenant, compte tenu de la grande mobilité du cadmium, du zinc et du manganèse dans les sols acides (Juste, 1995). En revanche, cette exportation apparaît plus surprenante dans le cas de métaux tel que le plomb ou le cuivre. En effet, la plupart du plomb présent dans les sols contaminés est insoluble et lié à la phase solide du sol, les argiles minéralogiques et surtout la matière organique, qui représente les phases d'adsorption dominantes (Sauvé *et al.*, 1998). L'accumulation préférentielle du plomb dans l'horizon de surface des sols est généralement attribuée à la grande affinité de la matière organique pour cet élément. Cependant, des travaux antérieurs ont montré que l'application de fortes quantités de boues pouvait se traduire par un déplacement de cet élément au-delà de la couche travaillée (Juste, 1995 , Planquart *et al.*, 1999). Tout comme le plomb, le cuivre se retrouve généralement dans l'horizon de surface des sols agricoles (Brun, 1998 ; Flores-Vélez, 1996), bien que sa migration en profondeur ait déjà été mise en évidence (Juste et Tausin, 1986 ; Planquart *et al.*, 1999). Selon Gomez *et al.* (1992), la migration d'éléments peu mobiles comme le cuivre est à attribuer à la production de substances complexantes entraînant le métal en profondeur. Ainsi, Greter-Domergue et Vedy (1989) ont montré que l'essentiel du cuivre présent dans les eaux gravitaires était associé à des composés organiques dont la masse molaire était supérieure à 1000 Da, phénomène également mis en évidence par Juste et Tausin (1986), alors que le zinc migrerait principalement sous forme ionique Zn^{2+} .

Enfin, il est intéressant de noter que d'une manière générale, l'épandage de déchets organiques s'accompagne, d'une accumulation non négligeable d'ETM en profondeur (Tableau 36). Cette migration verticale des ETM apparaît plus marquée dans les parcelles Fumier et Boues 10 que dans la parcelle Boues 100. En effet, les proportions de métaux (Cu, Pb, Zn, Mn) accumulées en dessous de 40 cm varient de 30 à 40 % dans la parcelle Fumier, de 13 à 50 % dans la parcelle Boues 10, et seulement de 4 à 20 % dans la parcelle Boues 100. Ces différences suggèrent que les ETM apportés en quantités modérées ($10 \text{ t MS ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) sont sujets principalement à des processus d'entraînement verticaux. Sur la parcelle Boues

100, les quantités massives ($100 \text{ t ha}^{-1} \text{ 2ans}^{-1}$) épandues supposent que l'incorporation de la boue dans le sol ne se fait pas complètement. Les ETM qui lui sont associées sont alors sujets aux deux modes d'exportation : vertical et latéral (transport des particules de boues lors du ruissellement induit en période de fortes pluies). *Le transfert latéral des ETM, ajouté au transfert vertical expliquerait ainsi les défauts de bilan très élevés enregistrés sur les parcelles Boues 100 du dispositif et par conséquent les bilans excédentaires observés sur certaines parcelles du dispositif.*

Tableau 36 : Stocks (en g m^{-2}) des éléments traces métalliques entre 0 et 100 cm dans les quatre parcelles étudiées, d'après Gomez *et al.* (1992)

	Profondeur (cm)	Témoin	Fumier	Boues 10	Boues 100
Cadmium	0 - 20	0,085	0,103	0,258	1,203
	20 - 40	0,040	0,121	0,133	0,418
	40 - 60	0,009	0,009	0,015	0,025
	60 - 80	0,004	0,007	0,011	0,008
	80 - 100	0,003	0,006	0,014	0,004
Cuivre	0 - 20	3,67	4,98	4,82	14,02
	20 - 40	3,10	5,81	3,14	6,88
	40 - 60	2,42	3,03	2,80	2,95
	60 - 80	0,82	2,73	2,87	1,80
	80 - 100	0,90	2,01	2,72	0,80
Plomb	0 - 20	4,62	9,25	11,52	39,86
	20 - 40	3,73	6,87	5,23	14,89
	40 - 60	2,04	1,30	2,07	3,49
	60 - 80	0,87	2,65	1,33	1,21
	80 - 100	0,98	3,08	1,98	0,76
Zinc	0 - 20	4,98	11,01	51,43	225,61
	20 - 40	2,03	5,90	18,90	74,54
	40 - 60	1,76	1,03	2,85	8,82
	60 - 80	1,07	3,43	3,48	3,44
	80 - 100	1,63	4,44	4,39	1,96
Manganèse	0 - 20	8,65	18,46	80,16	375,39
	20 - 40	4,88	12,24	30,87	103,18
	40 - 60	6,82	4,14	8,88	10,65
	60 - 80	3,57	8,70	9,53	7,20
	80 - 100	3,15	8,11	9,42	4,41

1.3.2 A partir de 1993

L'arrêt des apports est marqué par des évolutions différentes en fonction du traitement appliqué et de l'élément étudié (Tableau 37). D'une manière générale, la parcelle Témoin enregistre une légère diminution des stocks de cuivre et de fer à partir de 1993, alors que les

stocks de plomb, de zinc et de manganèse augmentent. Ces augmentations peuvent être imputées à des apports exogènes, mais l'hétérogénéité du sol peut également être à l'origine de telles variations.

Les parcelles amendées enregistrent dans la plupart des cas, une diminution des stocks en ETM (Tableau 37). Ces pertes, particulièrement élevées dans le cas du cuivre et du plomb (de l'ordre de 50 %), peuvent être attribuées aux processus de migrations latérales et verticales, évoqués précédemment. Cependant, le transport des particules de boues est probablement fortement réduit depuis 1992, date du dernier apport massif. Depuis le dernier apport, on peut supposer que le travail du sol a permis une incorporation complète de la boue, réduisant ainsi fortement le transport des particules de boues lors des épisodes pluvieux. *La migration verticale apparaît donc comme le mode d'exportation des ETM le plus vraisemblable au cours de cette dernière période.*

Tableau 37 : Variation des stocks en éléments traces métalliques entre 1993 et 1998, en %

	Témoin	Fumier	Boues 10	Boues 100
Cadmium	+ 0,0	- 33,3	- 10,0	- 16,4
Cuivre	- 14,6	+ 36,4	- 42,6	- 48,8
Plomb	+ 20,5	- 42,1	- 51,7	- 45,8
Zinc	+ 12,6	+ 8,9	- 18,2	- 16,2
Fer	- 4,6	- 5,9	- 3,6	- 20,0
Manganèse	+ 23,9	- 3,7	- 27,9	- 10,9

2 Les éléments traces métalliques dans les fractions granulométriques

Les échantillons prélevés en 1974, 1981, 1993 et 1998 ont été séparés en trois fractions granulométriques de la taille des sables grossiers (SG), de la taille des sables fins (SF) et de la taille des limons-argiles (LA). La distribution granulométrique obtenue pour chacun de ces échantillons est présentée dans le chapitre 3 : « la matière organique du sol » (paragraphe 2.2.2 p106) et ne sera donc pas représentée ici.

2.1 Les éléments traces métalliques dans les apports

D'une manière générale, les teneurs mesurées dans les fractions granulométriques des boues sont 5 à 6 fois supérieures à celles du fumier, excepté dans le cas du plomb (Tableau 38). Les

fractions SG et SF du fumier apparaissent deux fois plus contaminées que celles de la boue. La contribution relative de chaque fraction apparaît semblable entre les deux apports. Les plus fortes quantités sont trouvées dans la fraction SG, tandis que les fractions SF et LA montrent des teneurs relativement proches l'une de l'autre pour la plupart des ETM. Cette distribution suggère que les épandages successifs de boues ou de fumier vont entraîner une augmentation des stocks de métaux principalement dans la fraction SG.

Tableau 38 : Distribution granulométrique des éléments traces métalliques dans les apports (en mg kg⁻¹ d'apport)

	Fumier			Boue		
	SG	SF	LA	SG	SF	LA
Cadmium	0,6	0,3	0,2	6,3	2,2	1,7
Cuivre	57,8	24,3	22,5	259,2	81,1	67,7
Plomb	442,8	104,5	53,4	179,2	59,2	59,1
Zinc	117	57	54	1811	572	423
Fer	5668	2141	3463	10297	3599	2695
Manganèse	222,4	91,4	103,8	2351	800,6	673,5

2.2 Les éléments traces métalliques dans les parcelles

2.2.1 Le cadmium

Pendant toute la période d'étude, les stocks de cadmium calculés dans les fractions granulométriques de la parcelle Témoin varient peu d'une fraction à l'autre, ni d'une année à l'autre (Figure 35). La parcelle Fumier apparaît également très peu contaminée en cadmium, les stocks de cadmium dans les fractions ne dépassant pas 0,08 g m⁻². L'épandage de boues entraîne une augmentation des stocks de cadmium dans les trois fractions granulométriques des parcelles Boues 10 et Boues 100. Entre 1974 et 1981, le cadmium s'accumule principalement dans la fraction SG qui passe de 0,05 à 0,24 g m⁻² dans la parcelle Boues 10 et de 0,02 à 0,72 g m⁻² dans la parcelle Boues 100. Les fractions SF et LA évoluent de la même façon au cours de cette période, les stocks restant nettement en dessous de ceux observés dans la fraction SG. A partir de 1981, les deux parcelles Boues 10 et Boues 100 évoluent différemment. Bien que les apports soient identiques à ceux de la période précédente, la fraction SG de la parcelle Boues 10 cesse d'accumuler du cadmium, alors que les fractions SF et LA évoluent comme pendant la période précédente. La parcelle Boues 100 incorpore moins de cadmium dans la fraction SG, mais son stock continue d'augmenter et passe de 0,72 à 1,26

g m^{-2} entre 1981 et 1993. Les fractions SF et LA n'enregistrent pas de variation de leur stock de cadmium.

A partir de 1993, la fraction SG enregistre une diminution du stock de cadmium dans les deux parcelles Boues 10 et Boues 100, alors que la fraction LA montre une augmentation du stock de cadmium. La fraction SF montre une légère diminution du stock de cadmium dans les parcelles Boues 10 et Boues 100.

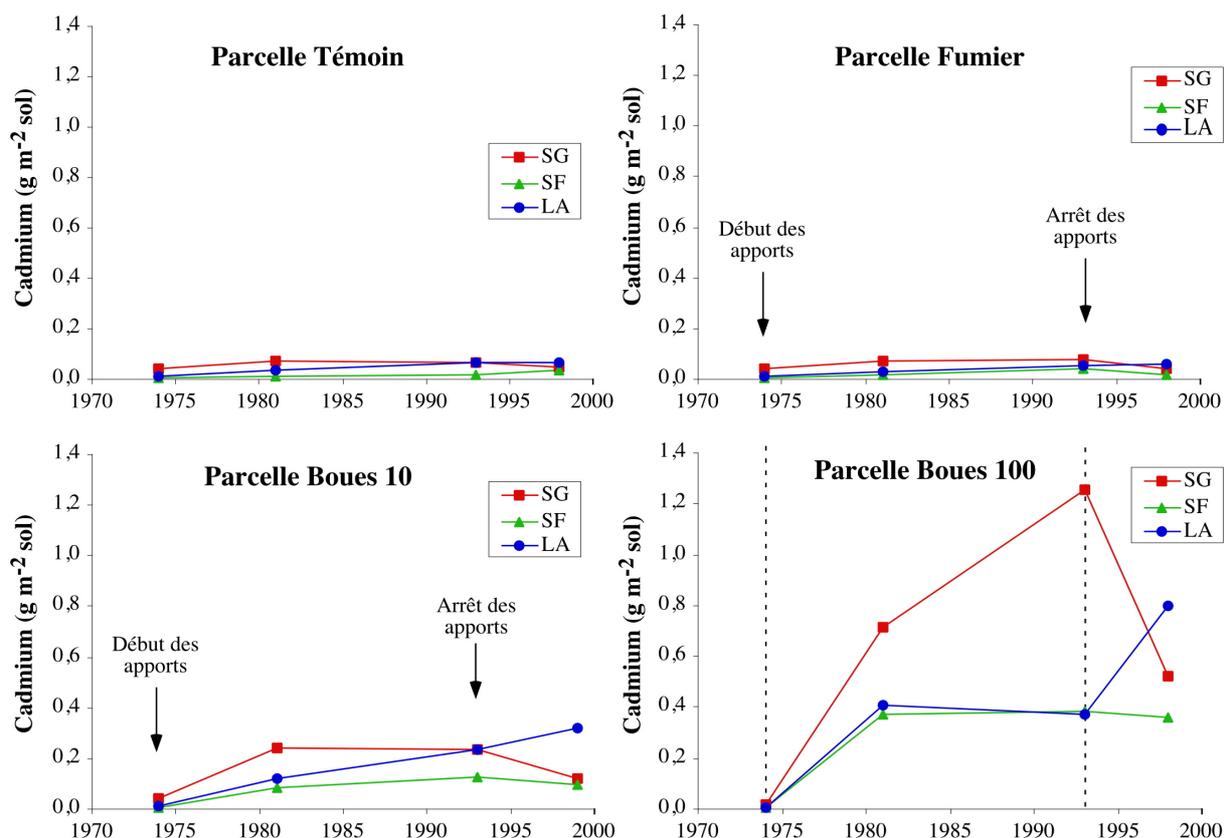


Figure 35 : Distribution granulométrique du cadmium dans les parcelles

2.2.2 Le cuivre

Entre 1974 et 1998, la parcelle Témoïn enregistre, par rapport au stock initial de cuivre, une légère diminution dans la fraction SG, dont le stock passe de $2,8$ à $0,2 \text{ g m}^{-2}$, les stocks des deux autres fractions restant sensiblement identiques (Figure 36). L'évolution des stocks de cuivre dans les fractions granulométriques de la parcelle Fumier est similaire à celle de la parcelle Témoïn. L'arrêt des apports en 1993 est marqué par une diminution des stocks de cuivre dans la fraction SG, variation simultanée à une augmentation dans les fractions SF et LA.

Entre 1974 et 1993, l'apport de cuivre par les boues se répercute sur les trois fractions granulométriques des parcelles Boues 10 et Boues 100, cette augmentation étant d'autant plus grande que les quantités apportées ont été élevées. Cependant, l'évolution des fractions granulométriques varie d'une parcelle à l'autre. L'apport de 10 t boues ha⁻¹ an⁻¹ se traduit par une augmentation du stock de cuivre, principalement dans la fraction LA, qui passe de 2,5 à 6,1 g m⁻² entre 1974 et 1993. L'incorporation de cuivre dans la parcelle Boues 100 se fait principalement par l'intermédiaire de la fraction SG dont le stock passe de 2,6 à 19,1 g m⁻² au cours de cette période.

L'arrêt des épandages de boues en 1993 se traduit par une forte diminution des stocks de cuivre dans les fractions SG et SF des parcelles Boues, la fraction SG montrant la perte la plus élevée. La fraction LA ne montre pas de variation nette du stock de cuivre, quelle que soit la parcelle considérée.

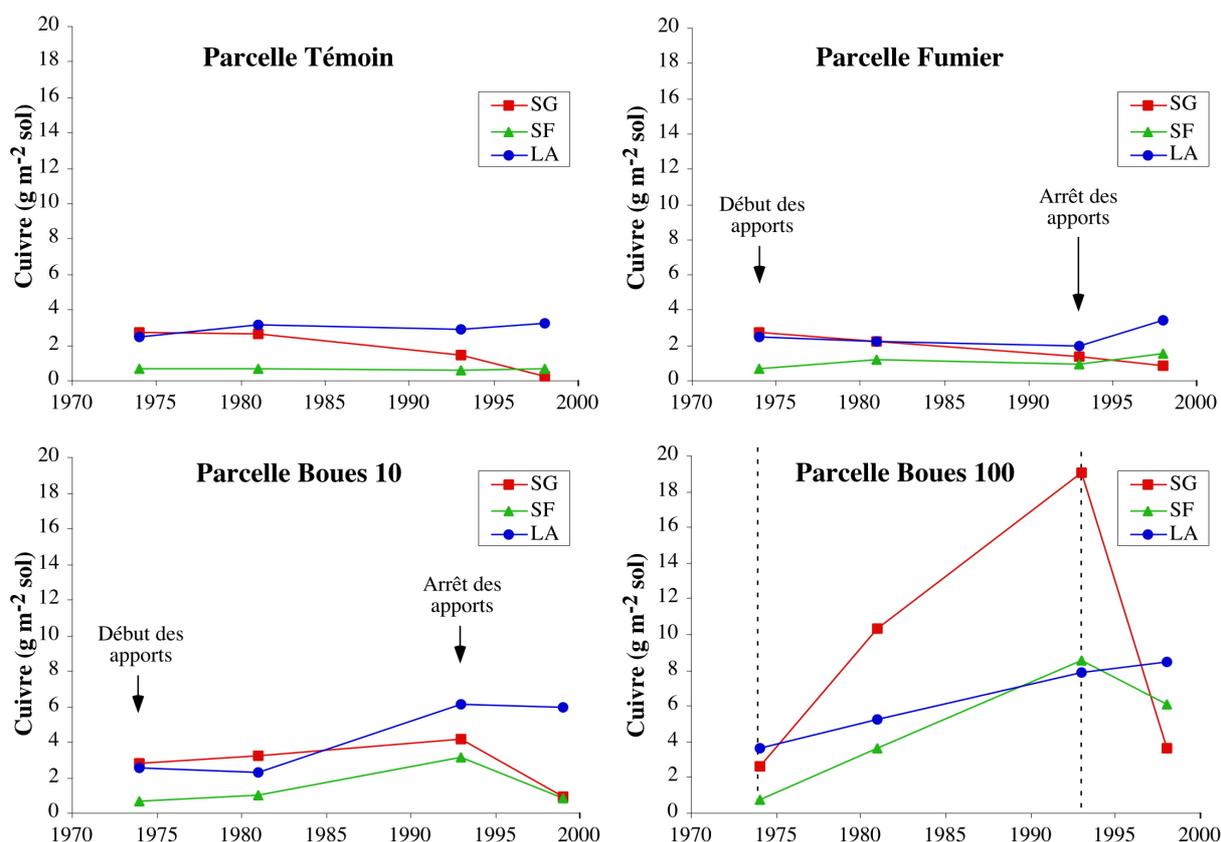


Figure 36 : Distribution granulométrique du cuivre dans les parcelles

2.2.3 Le plomb

De 1974 à 1998, la parcelle Témoin ne montre pas de variation sensible des stocks de plomb dans les fractions granulométriques (Figure 37). L'apport de fumier n'entraîne pas de

variation des stocks de plomb dans les fractions entre 1974 et 1993. L'arrêt des apports en 1993 coïncide même avec une diminution des stocks de plomb dans les fractions SG et SF, alors que le stock de plomb de la fraction LA reste inchangé.

D'une manière générale, l'épandage de boues se traduit jusqu'en 1981 par une accumulation de plomb dans toutes les fractions granulométriques, préférentiellement dans la fraction SG. A partir de 1981, l'évolution des deux parcelles amendées par les boues diffère. Dans la parcelle Boues 10, l'apport de plomb se répercute uniquement sur la fraction LA dont le stock passe de 6,4 à 14,1 g m⁻², les autres fractions n'évoluant pas sensiblement entre 1981 et 1993. La parcelle Boues 100 accumule du plomb principalement dans la fraction SG dont le stock atteint 58,8 g m⁻² en 1993, les stocks de plomb des fractions SF et LA variant très peu.

L'arrêt des apports en 1993 sur la parcelle Boues 10 entraîne une diminution des stocks de plomb dans les fractions SG et SF, qui passent respectivement de 14,4 à 2,8 g m⁻² et de 7,3 à 2,6 g m⁻² entre 1993 et 1998. La parcelle Boues 100 enregistre une forte diminution du stock de plomb dans la fraction SG qui passe de 58,8 à 8,3 g m⁻² en 5 ans. Le stock de plomb de la fraction SF diminue également de 17,6 à 8,9 g m⁻², alors que la fraction LA enregistre une forte augmentation du stock de plomb qui passe de 13,1 g m⁻² en 1993 à 31,4 g m⁻² en 1998.

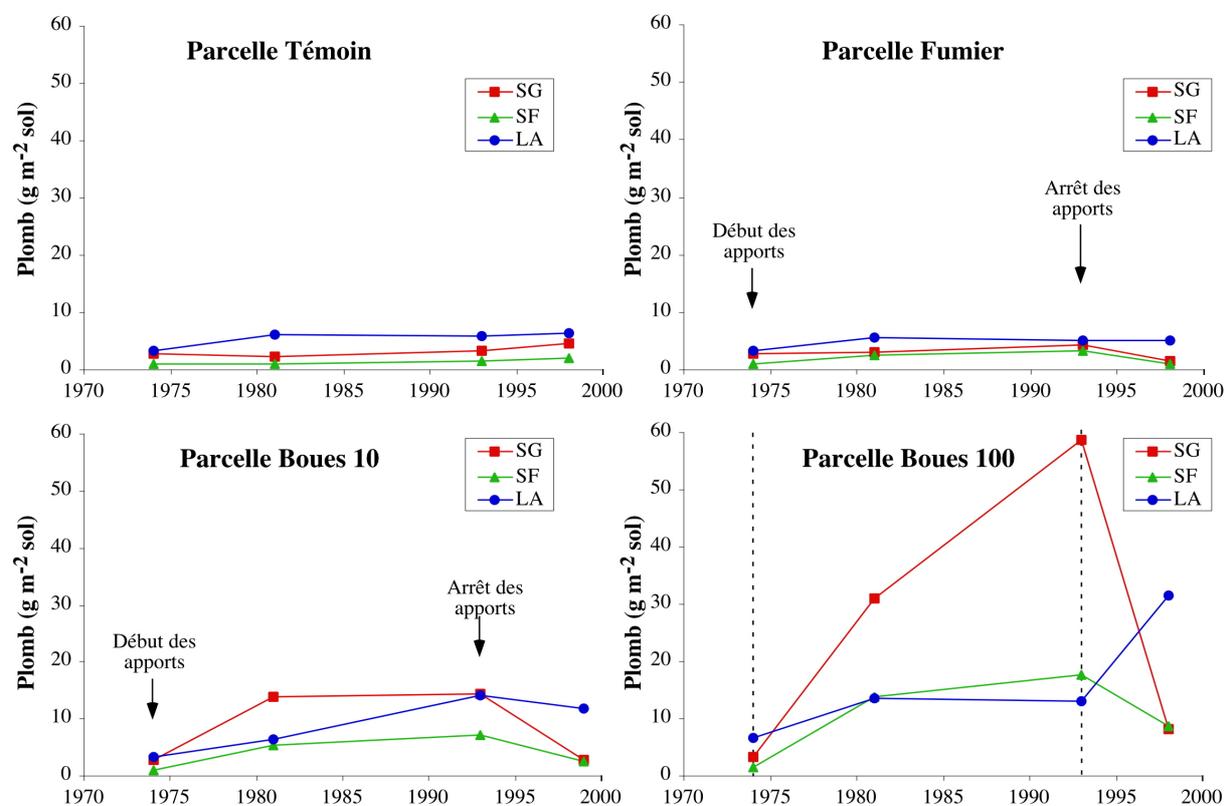


Figure 37 : Distribution granulométrique du plomb dans les parcelles

2.2.4 Le zinc

En 1974, les stocks de zinc sont faibles et sensiblement identiques dans les fractions granulométriques (Figure 38). Pendant toute la période d'étude, les variations des stocks de zinc dans les fractions granulométriques de la parcelle Témoin restent insignifiantes par rapport à celles observées sur les parcelles amendées par des boues. L'apport de fumier ne modifie pas sensiblement les stocks de zinc dans les fractions, les stocks calculés restant du même ordre que ceux de la parcelle Témoin.

L'apport de boues se traduit par une augmentation des stocks de zinc dans toutes les fractions granulométriques des parcelles Boues 10 et Boues 100. De 1974 à 1981, l'apport de zinc par les boues est notable principalement dans la fraction SG, l'augmentation du stock de cette fraction étant d'autant plus conséquente que les apports étaient élevés (environ 20 g m⁻² et 80 g m⁻² pour les parcelles Boues 10 et Boues 100, respectivement). Entre 1981 et 1993, les parcelles Boues 10 et Boues 100 évoluent différemment. L'accumulation de zinc dans la parcelle Boues 10 se fait principalement par la fraction LA. La parcelle Boues 100 en revanche continue d'accumuler du zinc dans la fraction SG, le stock atteignant 170 g m⁻² en 1993. L'accumulation de zinc continue également dans les fractions SF et LA.

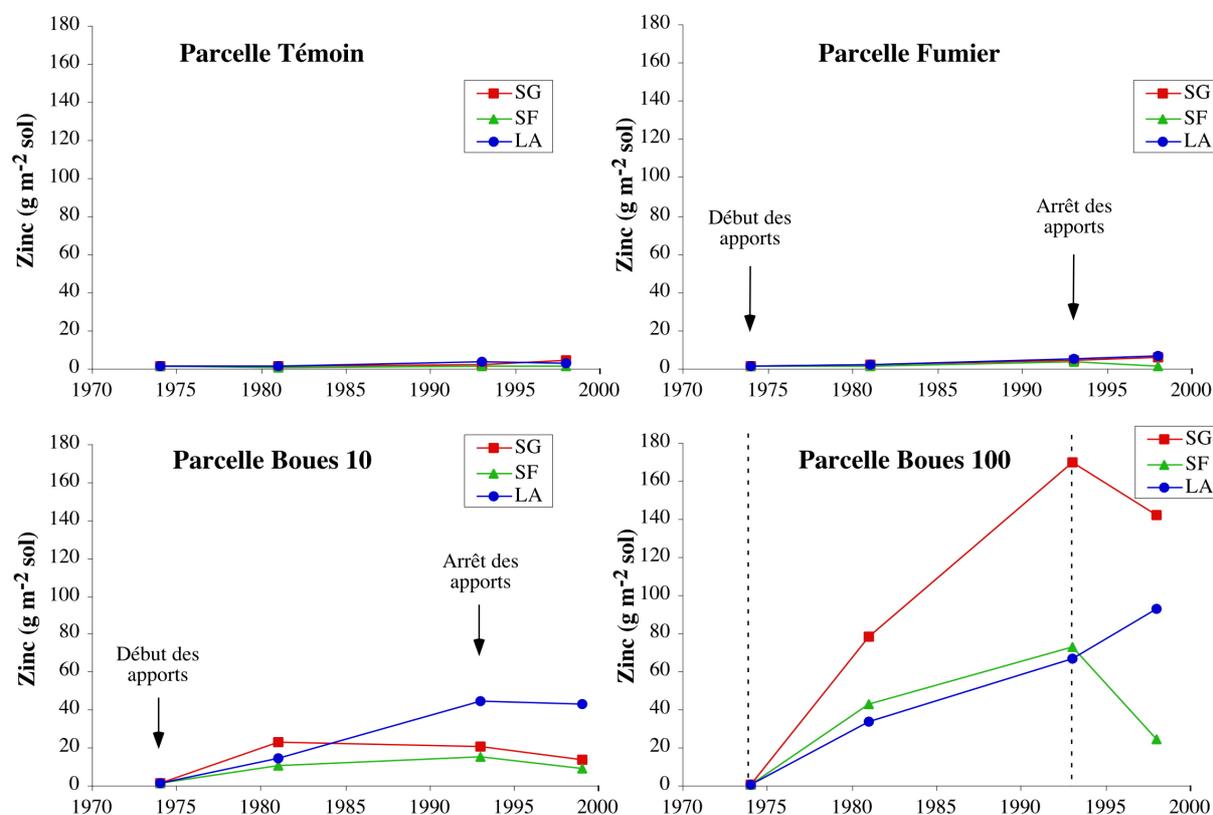


Figure 38 : Distribution granulométrique du zinc dans les parcelles

A partir de 1993, la parcelle Boues 10 montre une diminution des stocks de zinc des fractions SG et SF, le stock de la fraction LA ne variant pas. En revanche, la parcelle Boues 100 est marquée par une nette diminution des stocks de zinc dans les fractions SG et SF. Seule la fraction LA enregistre, pendant cette période, une augmentation du stock de zinc de 66,9 à 92,9 g m⁻².

2.2.5 Le fer

Pendant toute la période d'étude, la parcelle Témoin montre peu de variations des stocks de fer dans les différentes fractions granulométriques. Entre 1981 et 1993, une augmentation du stock est observée dans la fraction SG suivie d'une nouvelle diminution à partir de 1993 (Figure 39). L'épandage de fumier entraîne une légère augmentation des stocks de fer dans la fraction SF entre 1974 et 1981, puis une diminution à partir de 1981 pour revenir à des valeurs proches de celles mesurées en 1974. Les stocks de fer varient peu dans les fractions SG et LA entre 1974 et 1998.

Entre 1974 et 1981, la parcelle Boues 10 montre une hausse des stocks de fer dans les fractions SG et SF uniquement, qui atteignent 325 et 299 g m⁻² respectivement, la fraction LA diminuant légèrement. Dans la parcelle Boues 100, cette période est marquée par une forte augmentation dans les fractions SG et SF dont les stocks passent de 194 à 726 g m⁻² dans la fraction SG et de 198 à 450 g m⁻² dans la fraction SF. A partir de 1981, les parcelles Boues 10 et Boues 100 évoluent différemment. La parcelle Boues 10 montre une accumulation de fer principalement dans la fraction LA dont le stock atteint 434 g m⁻² en 1993, tandis que la parcelle Boues 100 accumule le fer préférentiellement dans la fraction SG avec 1518 g m⁻². A partir de 1993, les deux parcelles Boues 10 et Boues 100 suivent la même tendance : le stock de fer diminue fortement dans la fraction SG jusqu'à des valeurs proches de celles mesurées en 1974 et diminue légèrement dans la fraction SF. En revanche, l'arrêt des apports se traduit par une forte augmentation du stock de fer dans les fractions LA des deux parcelles, pour atteindre 647 g m⁻² dans la parcelle Boues 10 et 1196 g m⁻² dans la parcelle Boues 100, soient des valeurs 3 à 5 fois supérieures à celles de la parcelle Témoin.

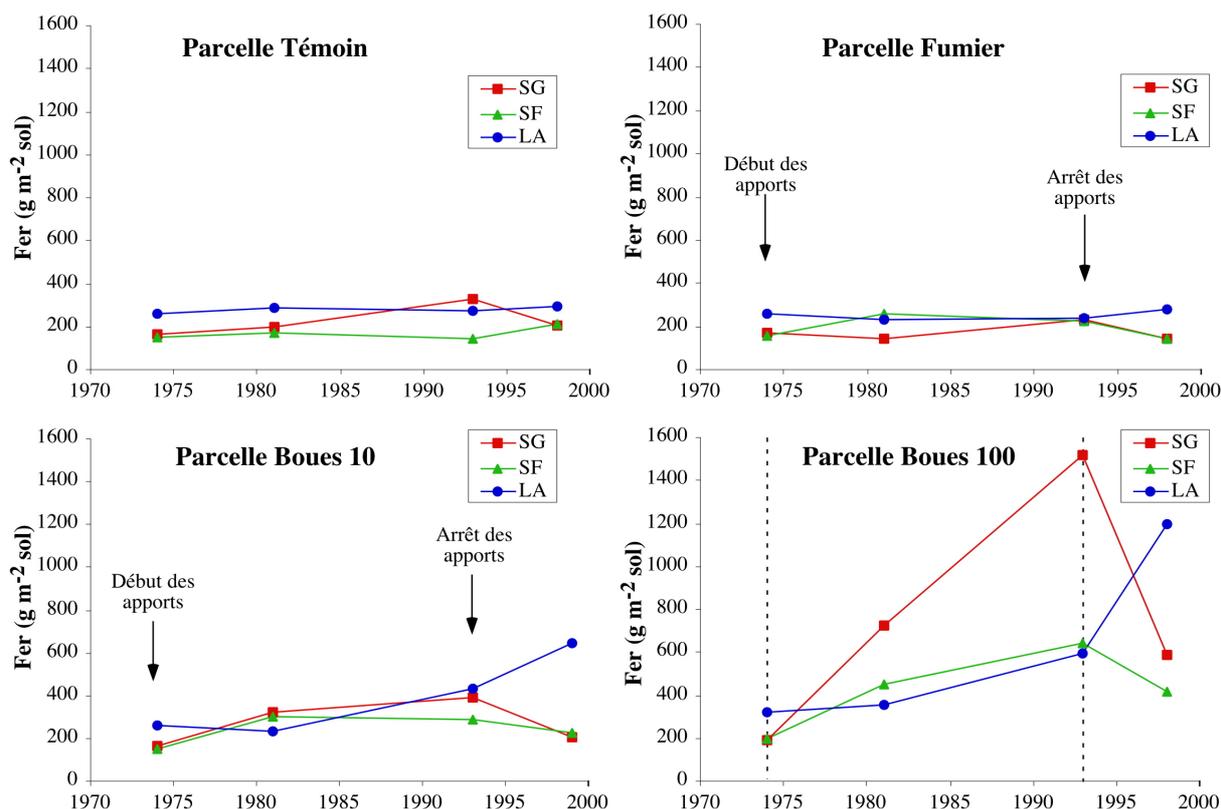


Figure 39 : Distribution granulométrique du fer dans les parcelles

2.2.6 Le manganèse

Les stocks de manganèse mesurés sur les parcelles Témoin et Fumier apparaissent insignifiants par rapport aux quantités accumulées sur les parcelles amendées par des boues (Figure 40). L'apport de fumier n'entraîne en effet pas de hausse remarquable des stocks de manganèse entre 1974 et 1998. L'épandage de boues fortement contaminées en manganèse se traduit par une hausse généralisée des stocks de manganèse dans les fractions granulométriques des parcelles Boues 10 et Boues 100. La parcelle Boues 10 diffère cependant de la parcelle Boues 100 malgré l'identité qualitative du matériel. L'épandage de boues à un taux de $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ se traduit par une augmentation du stock de manganèse principalement dans la fraction LA qui passe de $3,0 \text{ g m}^{-2}$ en 1974 à $59,7 \text{ g m}^{-2}$ en 1993, alors qu'un apport massif de 100 t ha^{-1} tous les 2 ans entraîne une accumulation de manganèse essentiellement dans la fraction SG, qui atteint $256,9 \text{ g m}^{-2}$ en 1993. L'arrêt des épandages est marqué par une diminution des stocks de manganèse dans les fractions SG et SF, la baisse étant particulièrement marquée dans la parcelle Boues 100. Simultanément, une augmentation du stock de manganèse est observée dans la fraction LA, celle-ci étant d'autant plus importante que les apports ont été massifs.

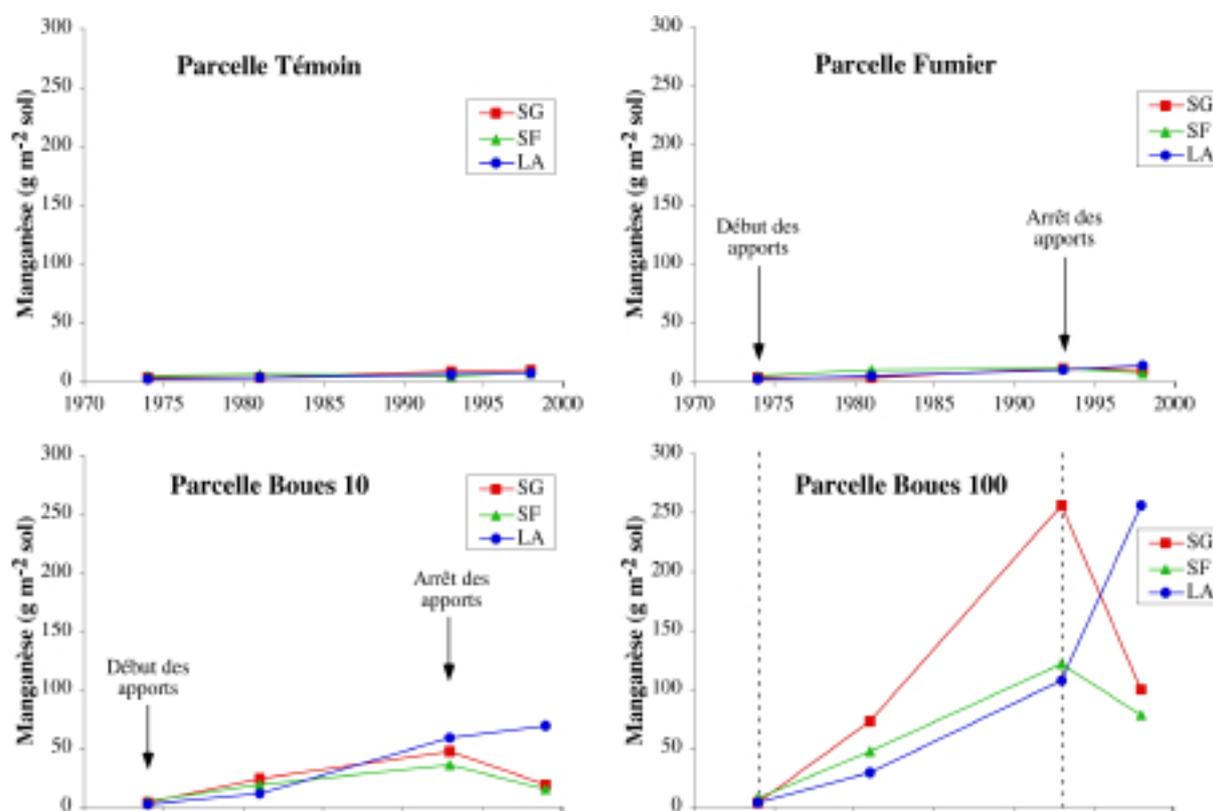


Figure 40 : Distribution granulométrique du manganèse dans les parcelles

2.3 Etude des fractions granulométriques de la parcelle Boues 100 au microscope électronique à balayage

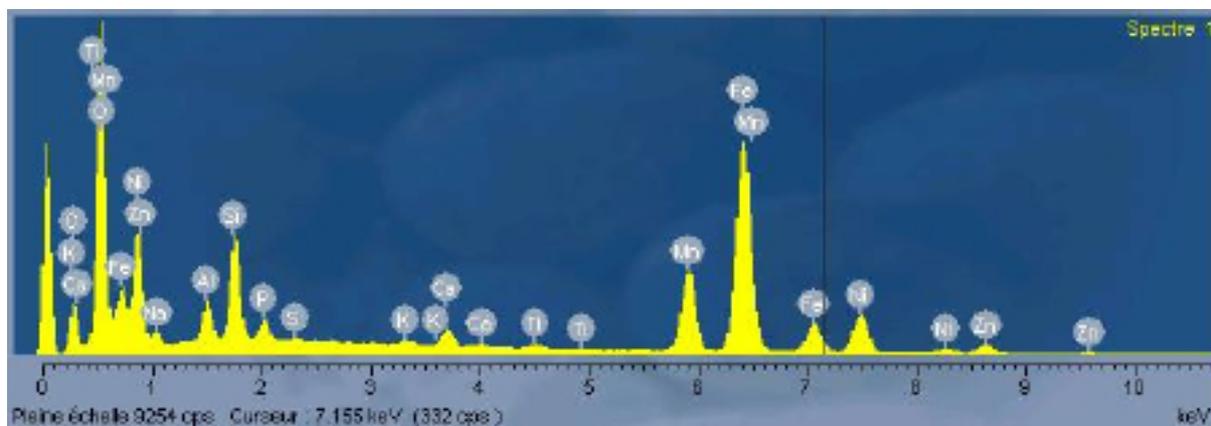
Afin de tenter d'expliquer pourquoi l'arrêt des apports était marqué par une diminution des stocks en ETM dans la fraction SG, au profit de la fraction LA, les fractions granulométriques de la parcelle Boues 100, de 1993 et 2000, ont été observées au microscope électronique à balayage couplé à une micro-sonde X (MEB/EDS). Ces échantillons ont été préalablement recouverts de nickel afin de permettre leur observation. Les pics de nickel observés sont donc dus à ce prétraitement.

2.3.1 Parcelle Boues 100, en 1993

2.3.1.1 La fraction SG

L'étude de la fraction SG à la loupe binoculaire montre que cette fraction est composée de grains de quartz, et de macro-agrégats ayant résisté au fractionnement granulométrique (Planche 5, photo a). L'analyse au MEB/EDS a montré que de nombreux éléments

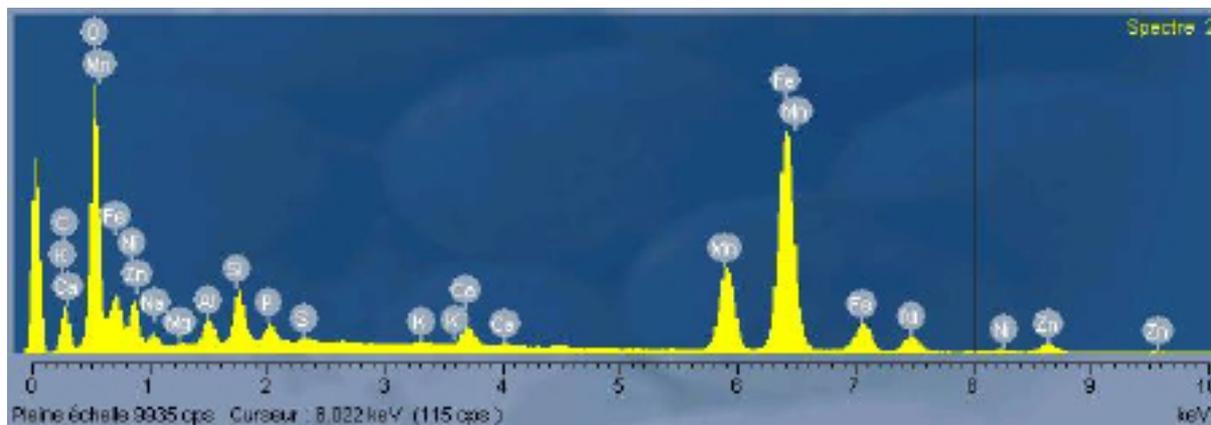
constituaient ces macro-agrégats en particulier Fe, Mn, Si, O, Ca, K, ... (Spectre 1). Le zinc a également été détecté à de nombreuses reprises.



Spectre 1 : Analyse au MEB/EDS d'un macro-agrégat (Planche 5, photo b).

2.3.1.2 La fraction SF

La fraction SF présente une part minoritaire de grains de quartz et de nombreux agrégats ayant résisté au fractionnement granulométrique, de tailles comprises entre 50 et 200 μm (Planche 5, photo c), et de composition chimique similaire à ceux présents dans la fraction SF (Spectre 2).

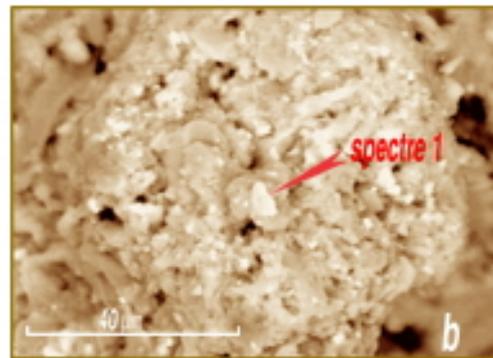
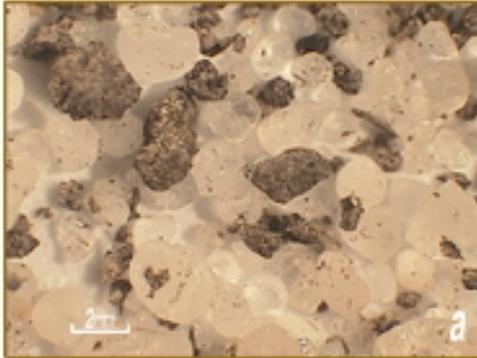


Spectre 2 : Analyse au MEB/EDS d'un agrégat de la fraction SF (Planche 5, photo d)

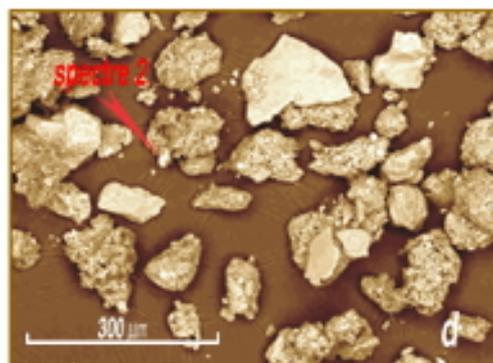
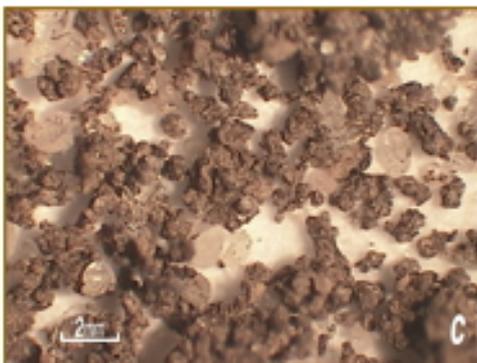
Parcelle Boues - 100

Planche 5

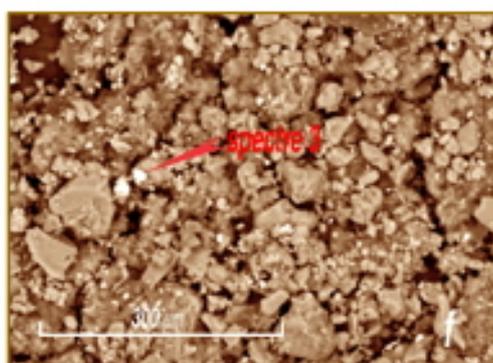
Fraction SG - 1993



Fraction SF - 1993

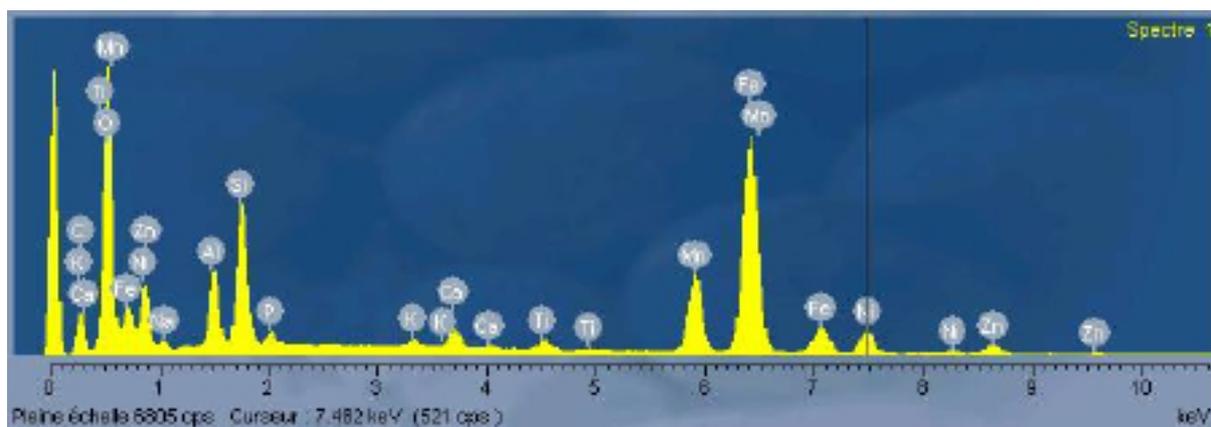


Fraction LA - 1993



2.3.1.3 La fraction LA

La fraction LA possède une morphologie très différente de celle des deux autres fractions, puisqu'à l'issue du fractionnement, les argiles se présentent en plaquettes sur lesquelles on peut observer une multitude de petits grains noirs et brillants évoquant des oxydes de fer et de manganèse (Planche 5, photo e). L'étude de ces plaquettes au MEB/EDS indique en effet la présence de Fe et de Mn en grandes quantités aux côtés de Si, O, Ca, K, Mg, et de Zn (Spectre 3).

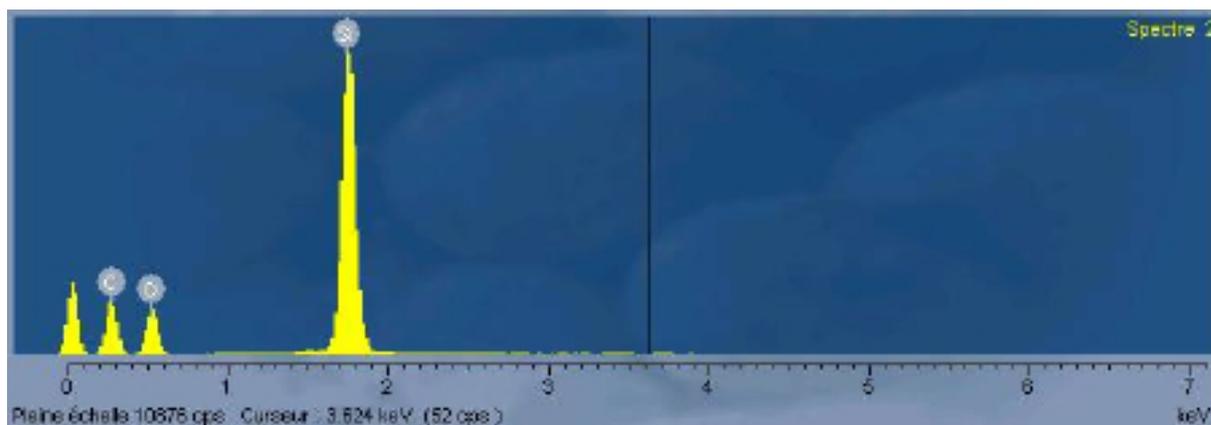


Spectre 3 : Analyse au MEB/EDS de la surface d'une plaquette d'argile de la fraction LA (Planche 5, photo f)

2.3.2 Parcelle Boues 100, en 2000

2.3.2.1 La fraction SG

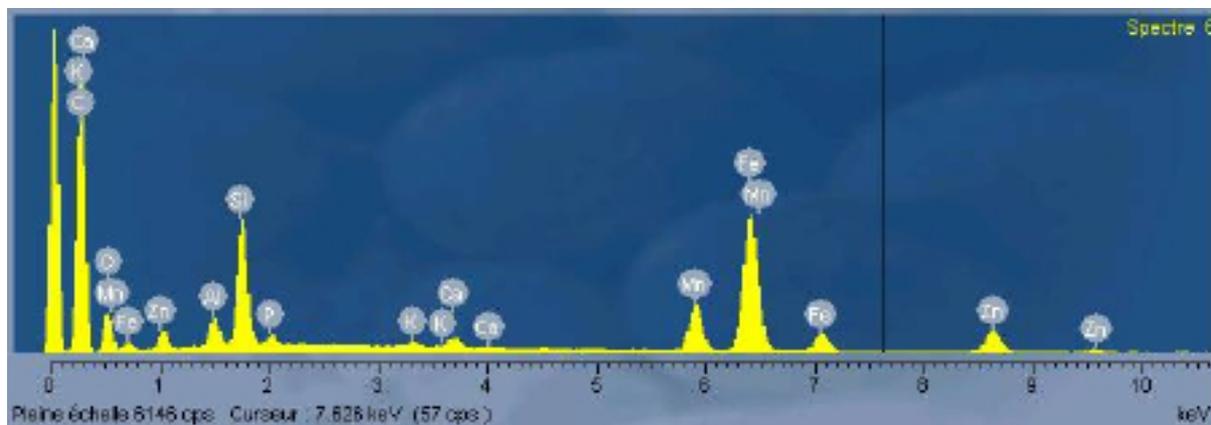
En 2000, la fraction SG de la parcelle Boues 100 apparaît constituée de grains de quartz essentiellement et d'une très faible proportion d'agrégats et de macro-agrégats (Planche 6, photo a). Les éléments Si et O sont nettement majoritaires dans cette fraction (Spectre 4).



Spectre 4 : Analyse au MEB/EDS d'un élément grossier de la fraction SG (Planche 6, photo a)

2.3.2.2 La fraction SF

La fraction SF ressemble beaucoup à celle de l'échantillon prélevé en 1993, bien que les agrégats y soient moins nombreux (Planche 6, photo c). La micro-sonde X révèle que les principaux constituants de ces agrégats étaient Si, O, Fe, Mn (Spectre 5). Le zinc a également été détecté, mais moins fréquemment que dans les échantillons de 1993.



Spectre 5 : Analyse au MEB/EDS d'un agrégat de la fraction SF (Planche 6, photo d)

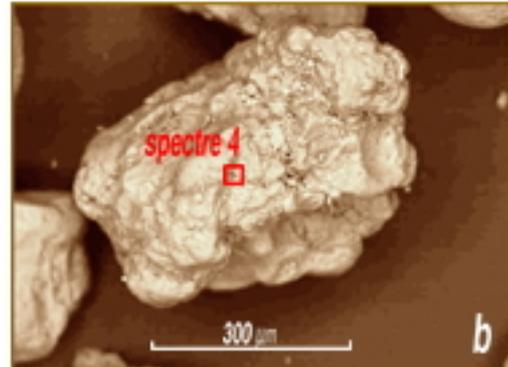
2.3.2.3 La fraction LA

L'étude de la fraction LA à la loupe binoculaire montre une structure non plus en plaquettes comme en 1993, mais en micro-agrégats, sur lesquels on peut percevoir de nombreux éclats métalliques (Planche 6, photo e). La micro-sonde X montre que ces micro-agrégats sont constitués principalement de Si, O, Fe, Mn (Spectre 6). Le zinc y a aussi été détecté à de nombreuses reprises.

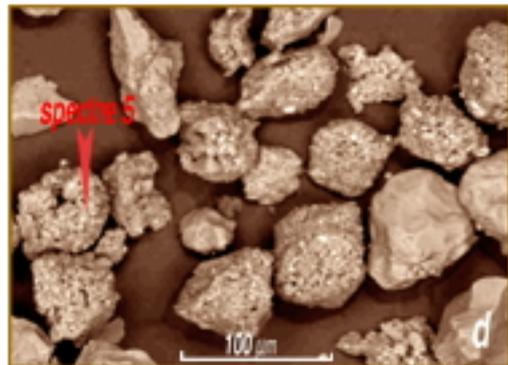
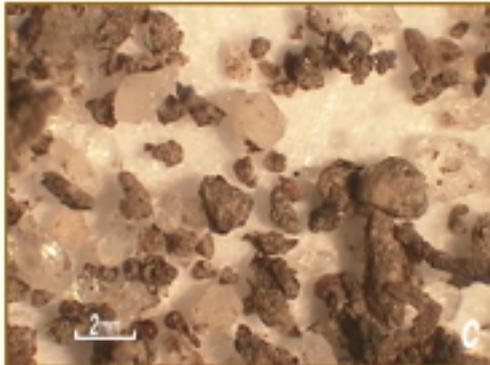
Parcelle Boues - 100

Planche 6

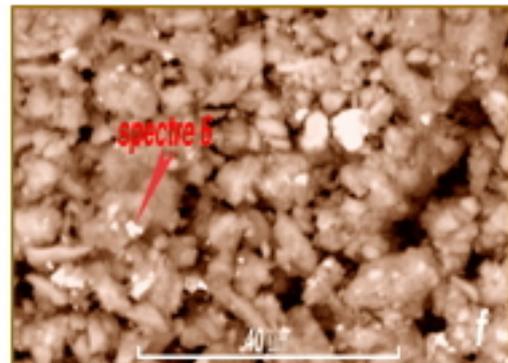
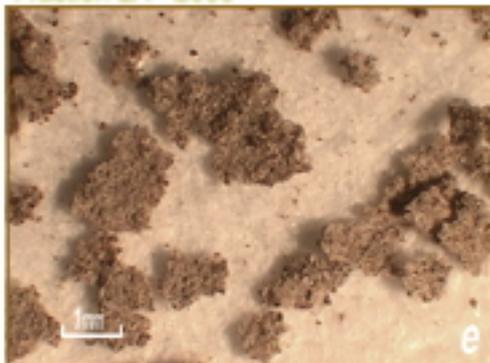
Fraction SG - 2000

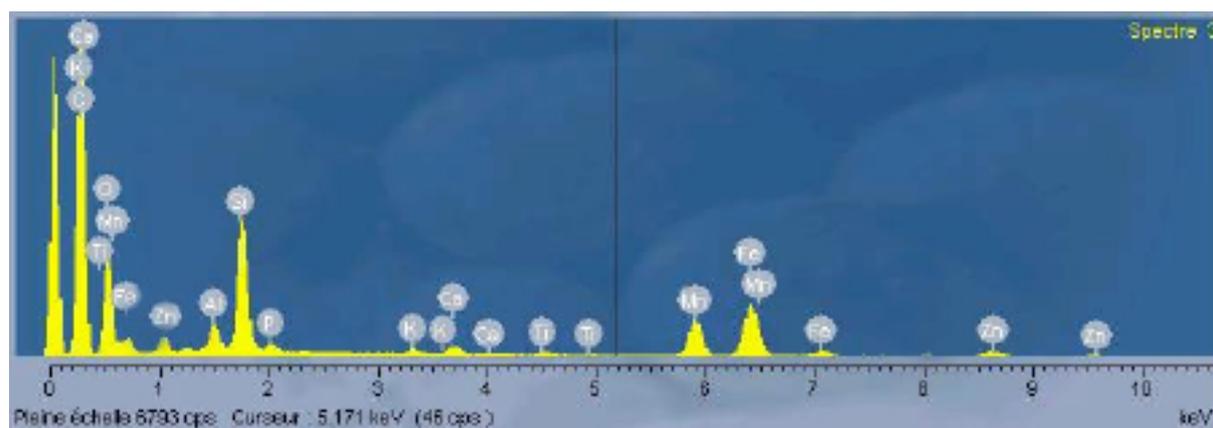


Fraction SF - 2000



Fraction LA - 2000





Spectre 6 : Analyse au MEB/EDS d'un micro-agrégat de la fraction LA (Planche 6, photo f)

2.4 Discussion

L'étude de la répartition des ETM dans les fractions granulométriques des sols révèle trois points importants :

- les stocks de métaux augmentent dans la fraction SG, surtout entre 1974 et 1981.
- Les métaux évoluent différemment dans les fractions granulométriques des parcelles Boues 10 et Boues 100 entre 1981 et 1993.
- A partir de 1993, date d'arrêt des apports, les stocks de métaux diminuent fortement dans la fraction SG, tandis qu'ils augmentent dans la fraction LA.
- L'étude morphologique des fractions granulométriques des échantillons Boues 100 prélevés en 1993 et 2000 a permis de mettre en évidence la présence de macro-agrégats presque exclusivement dans la fraction SG du sol de 1993. Ces macro-agrégats ont presque totalement disparu en 2000, tandis que d'abondants micro-agrégats ont été mis en évidence au sein de la fraction LA.

• De 1974 à 1981

Les ETM présents dans les fractions granulométriques montrent des évolutions identiques quel que soit l'élément considéré. Au cours de cette période, l'apport de fumier n'a pas entraîné de variation des stocks de métaux, ceux-ci restant similaires à ceux de la parcelle Témoin. D'une manière générale, l'apport de boues s'est traduit par une accumulation de métaux principalement dans la fraction SG, et beaucoup plus faiblement dans les deux autres fractions, SF et LA. Cette évolution est conforme à celle attendue, compte tenu de la

distribution granulométrique des métaux dans la boue, mais diverge par rapport à ce qui est habituellement trouvé dans les sols contaminés par les métaux. En effet, plusieurs études antérieures ont montré que les métaux s'accumulaient préférentiellement dans la fraction la plus fine (Essington et Mattigod, 1990 ; Flores-Vélez, 1996). Ce résultat est généralement attribué aux nombreux sites de fixation disponibles dans les fractions fines, en raison notamment de la présence des minéraux argileux et de la matière organique. Cette étude montre que l'accumulation des ETM dans la fraction SG est simultanée à la formation de macro-agrégats. De nombreux travaux ont en effet montré que les boues amélioraient la structure du sol en augmentant les quantités d'agréats stables à l'eau (Metzger *et al.*, 1987 ; Pagliai *et al.*, 1981). Selon Tisdall et Oades (1982), la formation de macro-agrégats nécessiterait des agents de liaison qui peuvent être organiques, inorganiques ou bien des associations organo-minérales. Les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium ont un rôle majeur dans la formation de ces agrégats, puisqu'ils peuvent former des ponts entre la matière organique et les argiles (Bruckert, 1994). L'étude morphologique au MEB/EDS a montré que les agrégats observés dans la fraction SG présentaient des quantités élevées de fer et de manganèse. *La présence de zinc observée à de nombreuses reprises à la surface de ces macro-agrégats souligne leur rôle dans la rétention de cet élément. Ceci suggère que d'autres éléments en particulier le cuivre, le plomb et le cadmium pourraient être piégés au sein de ces agrégats ou adsorbés à la périphérie.* Toutefois, ils n'ont pu être détectés par les méthodes utilisées, en raison de leurs concentrations inférieures au seuil analytique (1 % massique).

• De 1981 à 1993

Cette période est marquée par une évolution différente des parcelles Boues 10 et Boues 100. La parcelle Boues 10 montre une augmentation des stocks de métaux uniquement dans la fraction LA, alors que les quantités de métaux sont toujours apportées en majorité par l'intermédiaire de la fraction SG. Cependant, l'étude des stocks théoriques et des stocks observés en 1993 n'a pas mis en évidence de perte de métaux. L'accroissement des stocks de métaux observés dans les fractions SF et surtout LA suggère donc que les métaux localisés dans la fraction SG de la boue contribuent à alimenter les fractions SF et LA. Différents mécanismes peuvent être à l'origine du transfert des métaux de la fraction grossière SG vers les fractions fines :

- Le processus de fragmentation et d'humification de la matière organique dont la résultante est le transfert de la matière organique des fractions grossières vers les fractions fines : les métaux se retrouveraient soit complexés à des molécules

organiques soit sous formes solubles ; ils pourraient alors se refixer plus ou moins rapidement sur d'autres constituants présents dans cette fraction fine.

- Des variations des conditions physico-chimiques du sol peuvent également être à l'origine de la solubilisation des métaux dans le sol et de leur refixation sur d'autres constituants minéraux ou organiques du sol, présents dans la fraction LA.

Au cours de cette période, l'évolution des stocks de métaux de la parcelle Boues 100 diffère de celle de la parcelle Boues 10. Le stock de métaux de la fraction SG a augmenté, mais cette accumulation apparaît beaucoup plus lente que précédemment. De même, l'accumulation des métaux dans les fractions SF et LA apparaît fortement ralentie par rapport à la période précédente. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette évolution :

- Soit le transfert des métaux de la fraction SG vers les fractions SF et LA est faible. Dans ce cas, les métaux apportés par l'intermédiaire de la fraction SG de la boue seraient en grande partie exportés en dehors de l'horizon de surface.
- Soit les métaux ajoutés à la fraction grossière SG sont rapidement transférés vers les fractions plus fines. Cette deuxième hypothèse suppose que les défauts de bilans enregistrés sur la parcelle Boues 100 sont à imputer principalement à des pertes des métaux provenant des fractions fines.

Les processus d'exportation des métaux peuvent emprunter deux voies principales, latérales et verticales. L'étude des stocks totaux de métaux a montré que la parcelle Boues 100 était sujette aux deux modes d'exportation, les particules de boues, hydrophobes, étant exportées par les eaux de ruissellement lors d'évènements pluvieux (Sapin-Didier *et al.*, 1999). Dans ce cas, la fraction SG apparaît comme la fraction la plus exposée à ce processus. Les défauts de bilan observés sur cette parcelle Boues 100 proviendraient essentiellement de l'exportation des particules de boues supérieures à 200 μm (fraction SG). *L'apparition de ce phénomène plusieurs années après le démarrage de l'essai met donc en évidence la capacité limitée du sol étudié à incorporer des boues.*

• De 1993 à 1998

A partir de 1993, date d'arrêt des épandages, la distribution granulométrique des ETM a changé. Simultanément à ce changement de localisation des métaux, une modification de la structure du sol a été observée à savoir la désagrégation des macro-agrégats dans la fraction SG en micro-agrégats, au sein de la fraction LA. Cette déstabilisation des macro-agrégats en

micro-agrégats apparaît donc comme la cause de la modification de la localisation des métaux dans le sol. Deux groupes de métaux peuvent être distingués, le premier regroupe le cadmium, le zinc, le fer et le manganèse, le second regroupe le cuivre et le plomb.

- Le groupe cadmium, zinc, fer et manganèse

L'étude de la distribution de ces métaux révèle une diminution des stocks dans la fraction SG, simultanément à une augmentation des stocks de métaux dans la fraction LA. Le maintien des stocks totaux de cadmium, de zinc, de fer et de manganèse entre 1993 et 1998 montre le transfert de ces éléments entre ces deux fractions granulométriques, provoqué par la destruction des macro-agrégats.

- Le groupe cuivre et plomb

Les parcelles Boues 10 et Boues 100 enregistrent toutes deux une forte diminution des stocks de métaux dans la fraction SG entre 1993 et 1998. Cependant cette baisse ne coïncide pas systématiquement avec une augmentation des stocks dans les fractions fines. Seule la fraction LA de la parcelle Boues 100 subit une hausse du stock de plomb entre 1993 et 1998, hausse insuffisante pour compenser les pertes observées dans les fractions SG et SF. Ceci suggère que *la dégradation des macro-agrégats a entraîné la libération des éléments qui sont alors devenus sujets à des exportations*. Les épandages de boues ayant cessé, les pertes de matière par migration latérale en raison d'une non incorporation de la boue dans le sol apparaît peu probable. *Les migrations verticales semblent donc l'issue la plus vraisemblable. La faible mobilité de ces métaux suggère un entraînement sous forme particulière, complexée à des molécules organiques solubles issues du processus d'humification*. C'est ainsi que Greter-Domergue et Vedy (1989) ont montré que le cuivre présent dans les eaux gravitaires était complexé à de la matière organique soluble.

3 Les éléments traces métalliques dans les fractions chimiques

Cette partie a pour objectif de suivre l'évolution des ETM au cours du temps par une approche chimique utilisant l'extraction séquentielle. Le protocole choisi nous a permis de différencier 5 fractions : échangeable (**Ech**), matière organique (**MO**), oxydes de manganèse (**Mn0**), oxydes de fer amorphes et cristallins (**FeO**), et résiduelle (**Res**). En raison des trop

faibles teneurs dans les différentes fractions chimiques, le cadmium n'a pu être traité dans cette partie.

3.1 Distribution des éléments traces métalliques dans les apports

Le *taux de recouvrement* qui correspond à la quantité totale de métal séparée par l'extraction séquentielle, par rapport à la teneur totale dans l'apport, est variable d'un élément à l'autre. Les éléments les plus abondants, c'est-à-dire le zinc, le fer et le manganèse, montrent des taux compris entre 89 et 110 %. En revanche, des taux plus faibles, compris entre 45 et 73 %, sont obtenus avec le cuivre et le plomb ; ils peuvent être attribués en partie à l'hétérogénéité des échantillons, l'extraction n'ayant pu être effectuée que sur une prise d'essai de 1g d'échantillon brut. Les résultats ont été exprimés en pourcentage de la quantité totale de métal extrait.

Les deux types d'apports (fumier et boue) montrent des distributions relativement proches pour la majorité des métaux (Tableau 39). Le cuivre apparaît principalement localisé dans les fractions « FeO », avec plus de 55 % du cuivre total extrait, la fraction « Res » contenant 23,6 % dans le fumier et 33,7 % dans la boue. Cependant, une quantité non négligeable se trouve dans la fraction « MO » du fumier avec 16 %, alors que la boue ne contient que 8,5 % du cuivre total extrait dans cette fraction. Le plomb est distribué de la même façon dans les deux apports, avec plus de 95 % du total dans la fraction « Res ». Le zinc se trouve dans deux fractions principales FeO et Res, la fraction FeO étant largement prédominante avec 67,6 % du zinc total dans le fumier et 80,3 % dans la boue. La distribution du fer est légèrement différente entre la boue et le fumier. Le fumier montre une prédominance du fer dans la fraction « Res » avec 68,3 % du total, alors que la boue montre une prédominance du fer dans la fraction « FeO » avec 77,2 % du total. La distribution du manganèse est en revanche, très similaire entre les deux types d'apports, la majorité du manganèse étant localisé dans la fraction « FeO » avec 44,1 % pour le fumier et 49,3 % dans la boue. Cependant, le pourcentage de manganèse présent dans la fraction « Res » reste élevé, avec plus de 30 % du manganèse total dans les deux apports.

Tableau 39 : Distribution des éléments traces métalliques dans les apports (en % de la quantité totale extraite)

	Cuivre		Plomb		Zinc		Fer		Manganèse	
	Fumier	Boues	Fumier	Boues	Fumier	Boues	Fumier	Boues	Fumier	Boues
Ech	3,2	1,3	0,1	0,1	1,1	1,1	0,1	0,1	11,2	12,3
MO	16,0	8,5	0,5	0,1	3,5	0,6	0,7	0,2	3,0	1,6
MnO	1,9	0,6	0,2	0,0	2,1	0,9	0,2	0,0	10,5	2,6
FeO	55,3	55,9	3,9	1,1	67,6	80,3	30,7	77,2	44,1	49,3
Res	23,6	33,7	95,3	98,8	25,6	17,1	68,3	22,5	31,3	34,2

3.2 Distribution des éléments traces métalliques dans les parcelles

3.2.1 Le cuivre

Pendant toute la période d'étude, la distribution du cuivre ne varie pas sur la parcelle Témoin, les deux fractions « MO » et « FeO » regroupant plus de 70 % du cuivre (Figure 41).

L'épandage de fumier montre en revanche, une modification de la localisation du cuivre dans les différentes fractions. La fraction « FeO » enregistre une diminution du stock de cuivre de 2,3 en 1974 à 0,9 g m⁻² en 1981, alors que la fraction « MO » montre une légère augmentation de stock qui passe de 2,0 à 3,5 g m⁻². Entre 1981 et 1993, une diminution est observée dans la fraction « MO » où le stock de cuivre atteint 2,7 g m⁻², alors que la fraction « FeO » diminue légèrement pour atteindre 0,8 g m⁻² en 1993. A partir de 1993, les stocks de cuivre augmentent dans les deux fractions « OM » et « FeO » qui affichent des valeurs respectives de 3,6 et 1,8 g m⁻² en 1999.

Entre 1974 et 1981, la parcelle Boues 10 montre une augmentation du stock de cuivre dans la fraction « MO » qui passe de 2,0 à 3,8 g m⁻², les autres fractions ne variant pas. Entre 1981 et 1993, alors que les apports sont effectués de manière identique à la période précédente, une accumulation de cuivre est observée dans les fractions « FeO » et « MO », le stock de cuivre dans la fraction « MO » restant cependant nettement supérieur à celui de la fraction « FeO ». A partir de 1993, l'arrêt des apports est marqué par une forte diminution du stock de cuivre dans ces deux fractions. Cependant, la baisse apparaît plus rapide dans la fraction « MO » (0,5 g m⁻² an⁻¹) que dans la fraction « FeO » (0,3 g m⁻² an⁻¹).

L'apport massif de boues (100 t ha⁻¹ an⁻¹) se traduit par l'augmentation simultanée des stocks de cuivre dans les fractions MO et FeO, qui atteignent respectivement 8,5 et 8,1 g m⁻² en 1981. Entre 1981 et 1993, le cuivre continue de s'accumuler dans ces deux fractions. Cette augmentation du stock de cuivre apparaît sensiblement plus lente dans la fraction « MO », ce qui se traduit par un stock plus faible dans cette fraction (14,6 g m⁻²) que dans la fraction

« FeO » ($17,0 \text{ g m}^{-2}$). L'arrêt des apports en 1993 est marqué par une forte diminution des stocks de cuivre dans les deux fractions, en particulier dans la fraction « MO » dont le stock diminue de 58 %, contre 42 % dans la fraction « FeO ».

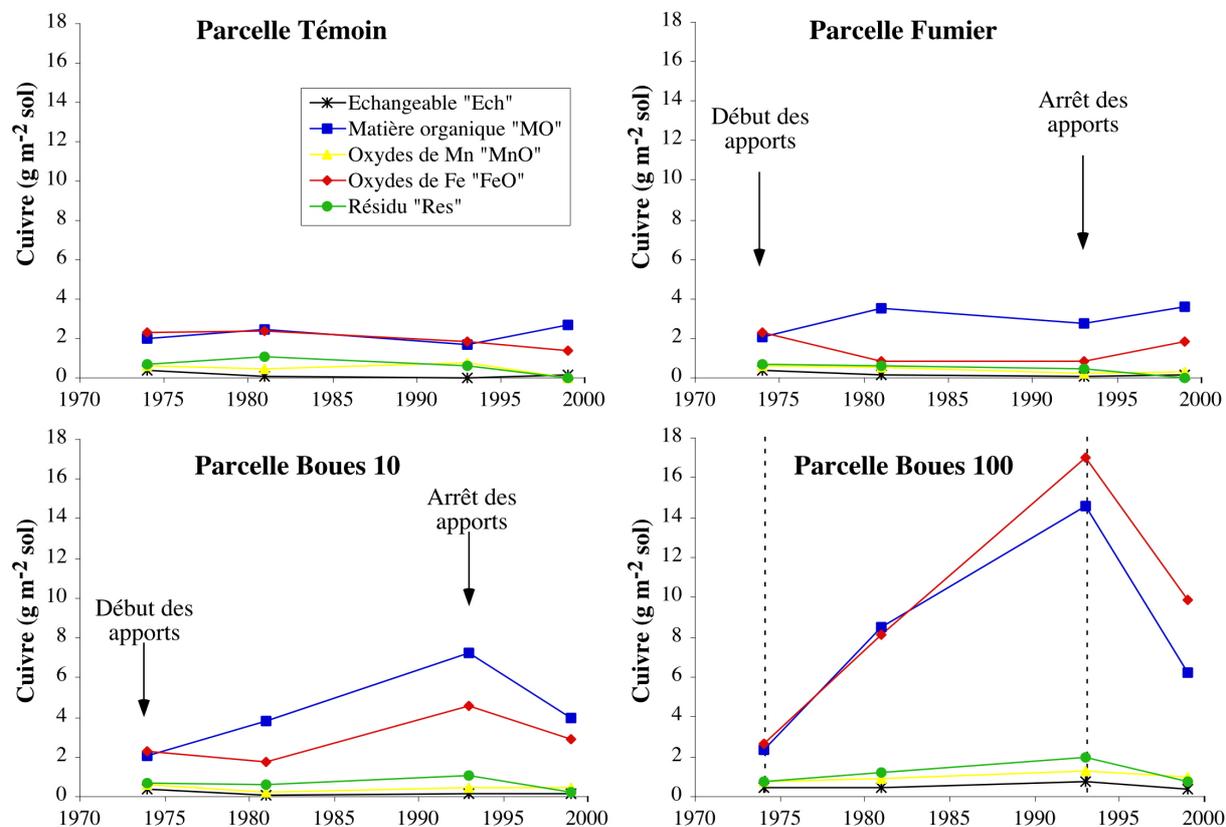


Figure 41 : Distribution chimique du cuivre dans les parcelles

3.2.2 Le plomb

Aucune variation sensible des stocks de plomb n'est observée dans les différentes fractions des parcelles Témoïn et Fumier (Figure 42). L'épandage de boue se traduit par une accumulation de plomb dans la fraction Res essentiellement. Ainsi le stock de plomb de cette fraction passe de $2,1 \text{ g m}^{-2}$ en 1974 à $26,8 \text{ g m}^{-2}$ en 1993 dans la parcelle Boues 10. Les augmentations sont encore plus marquées dans la parcelle Boues 100 où le stock passe de $3,5 \text{ g m}^{-2}$ en 1974 à $80,6 \text{ g m}^{-2}$ en 1993. Cependant, il est intéressant de noter que cette augmentation n'est pas linéaire dans le temps, puisqu'elle est de $6,6 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ entre 1974 et 1981, mais n'est que de $2,6 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ entre 1981 et 1993. L'arrêt des épandages concorde avec une forte diminution du stock de plomb dans la fraction « Res », qui n'atteint plus que $43,3 \text{ g m}^{-2}$ en 1999.

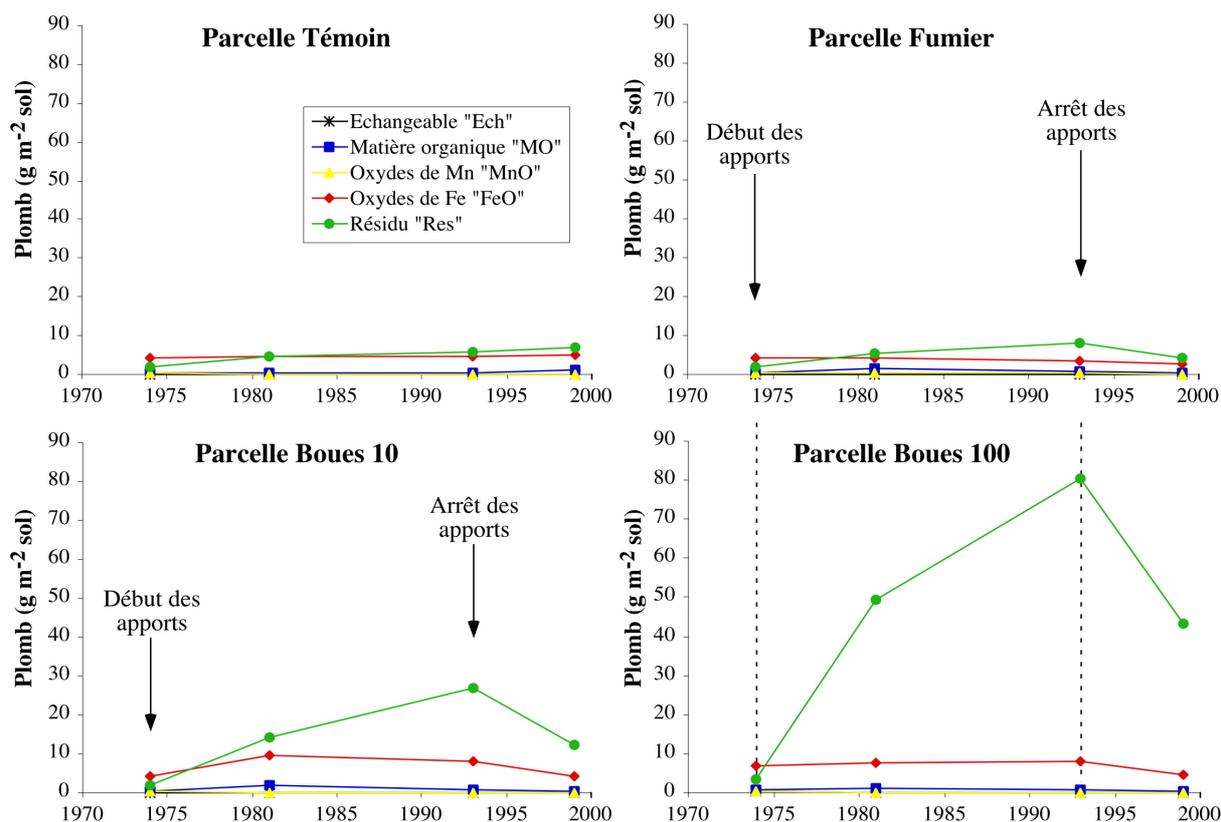


Figure 42 : Distribution chimique du plomb dans les parcelles

3.2.3 Le zinc

Aucune variation des stocks de zinc n'a été décelée dans les différentes fractions chimiques des parcelles Témoign et Fumier (Figure 43).

L'épandage de boues (10 t ha⁻¹ an⁻¹) se traduit par une accumulation de zinc dans la fraction « FeO », qui passe de 1,4 à 45,5 g m⁻² entre 1974 et 1993. Simultanément, une accumulation de zinc est observée dans la fraction « MnO », où le stock passe de 0,4 g m⁻² en 1974 à 18,1 g m⁻² en 1993. L'arrêt des apports a eu peu d'incidence sur les stocks de zinc dans les différentes fractions. En effet, seule une légère diminution est observée dans la fraction « FeO », qui s'élève à 35,9 g m⁻² en 1999.

L'apport massif de boues sur la parcelle Boues 100 a entraîné une augmentation des stocks de zinc dans les fractions « MnO », « Res » et surtout « FeO ». Concernant la fraction « FeO », l'accumulation a été légèrement plus rapide entre 1974 et 1981 (12,5 g m⁻² an⁻¹) qu'entre 1981 et 1993 (9,6 g m⁻² an⁻¹). L'accumulation de zinc dans la fraction « MnO » s'est faite essentiellement au cours des premières années d'épandage où le stock est passé de 0,2 à 32,0 g m⁻² entre 1974 et 1981, le stock ne variant pas entre 1981 et 1993. La période d'épandage est

également marquée par une accumulation de zinc dans la fraction « Res », qui passe de 1,1 à 47,8 g m⁻² entre 1974 et 1993. L'arrêt des apports s'est traduit par une légère diminution du stock de zinc dans les fractions « FeO » et « Res », qui passe respectivement de 204,5 à 166,1 g m⁻² et de 47,8 à 27,4 g m⁻².

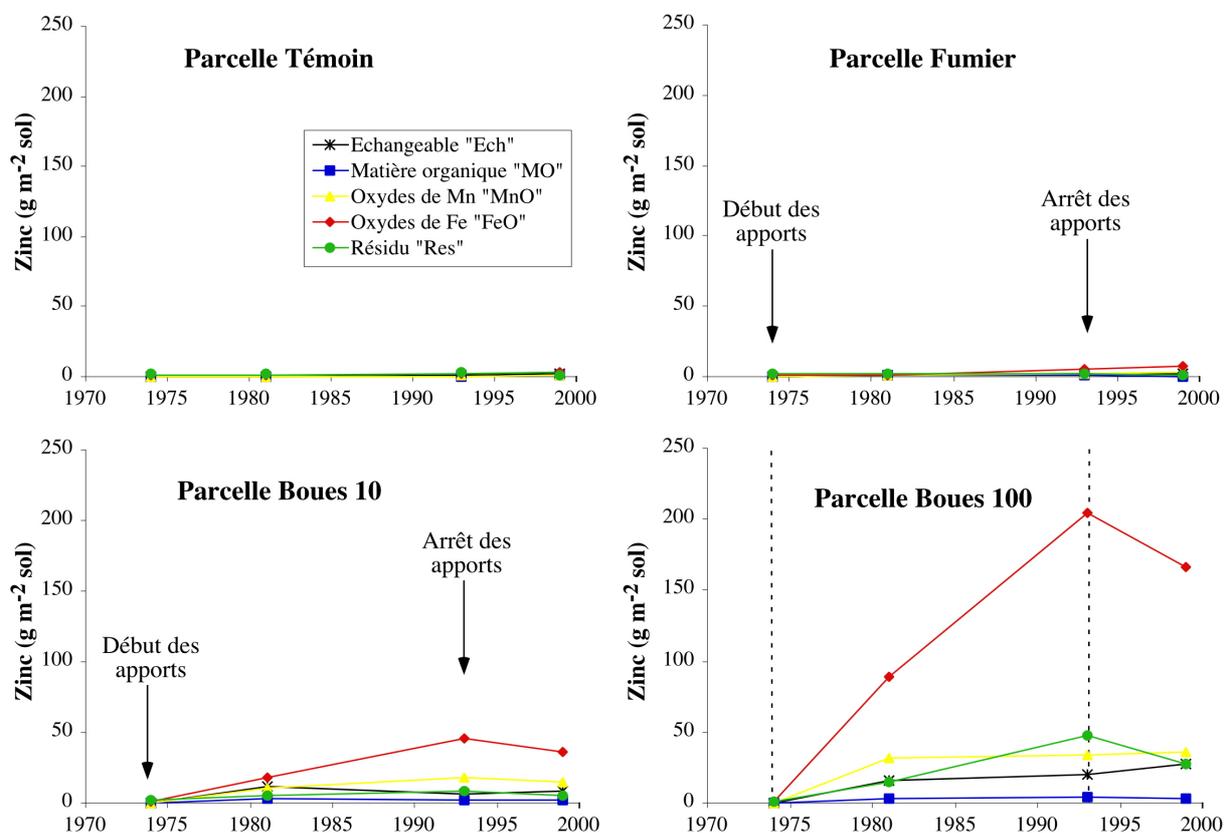


Figure 43 : Distribution chimique du zinc dans les parcelles

3.2.4 Le fer

Les parcelles Témoine et fumier montrent une prédominance du fer dans les fractions « FeO » et surtout « Res », les stocks de chaque fraction restant constants durant toute la période d'étude (Figure 44).

La parcelle Boues 10 enregistre une augmentation des stocks de fer dans les fractions « FeO » et « Res », qui passent respectivement de 132 à 378 g m⁻², et de 426 à 699 g m⁻² entre 1974 et 1993. L'arrêt des apports n'a pas entraîné de modification sensible des stocks dans ces deux fractions.

La parcelle Boues 100 enregistre également une augmentation des stocks de fer dans les fractions « FeO » et « Res », avec une vitesse similaire dans les deux fractions. Ainsi, en

1993, les stocks de fer atteignent 1140 g m⁻² dans la fraction « FeO » et 1587 g m⁻² dans la fraction « Res ». L'arrêt des apports est marqué par une baisse du stock de fer dans la fraction « FeO » principalement.

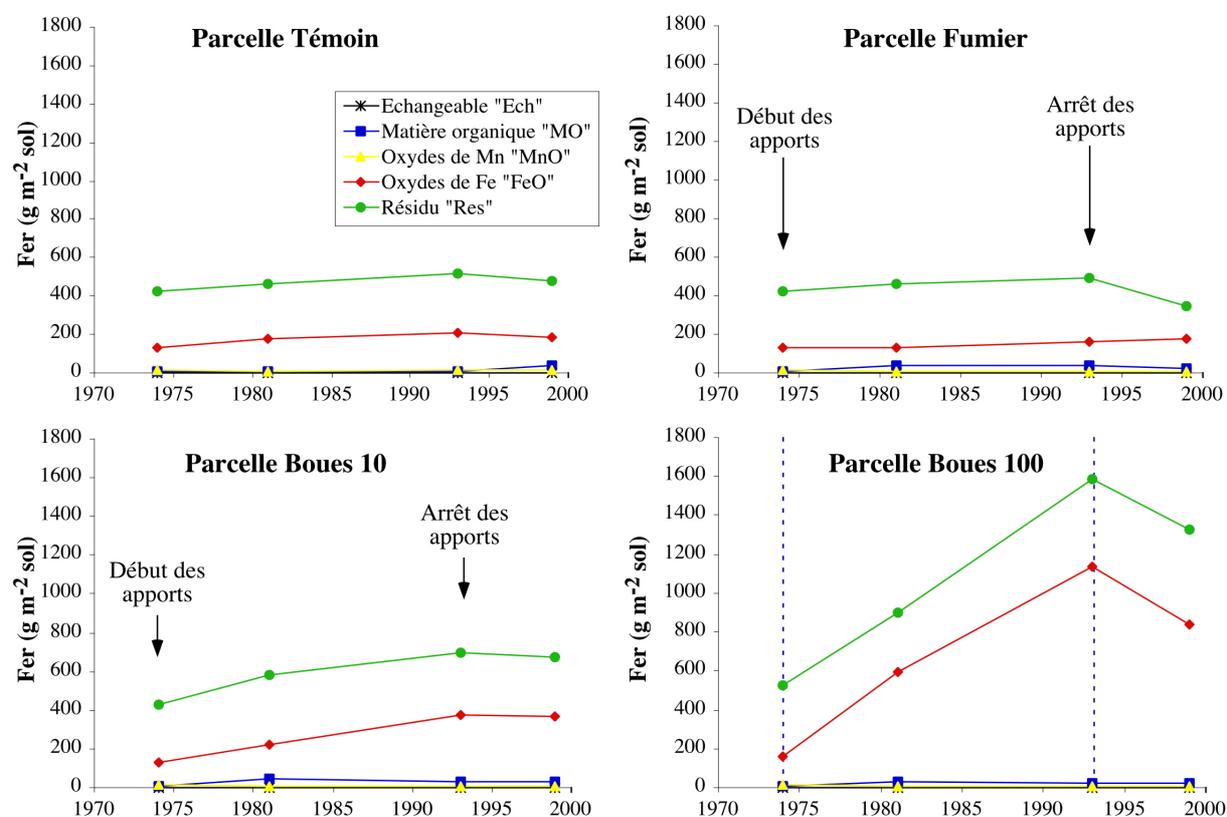


Figure 44 : Distribution chimique du fer dans les parcelles

3.2.5 Le manganèse

Les parcelles Témoign et Fumier ne montrent pas de variation des stocks de manganèse dans les différentes fractions pendant toute la période d'étude (Figure 45).

L'apport de boues sur la parcelle Boues 10 se manifeste par une accumulation de manganèse dans les fractions « FeO », « MnO » et « Res », particulièrement dans les fractions « FeO » et « MnO » qui passent respectivement de 0,6 à 59,4 g m⁻² et de 0 à 50,2 g m⁻² entre 1974 et 1993. A partir de cette date, une baisse des stocks de manganèse est enregistrée jusqu'à 43,0 g m⁻² dans la fraction « FeO » et 36,2 g m⁻² dans la fraction « MnO ».

La parcelle Boues 100 montre une augmentation des stocks de manganèse dans les fractions « FeO », « MnO » et « Res », nettement plus prononcée que dans la parcelle Boues 10. En effet, en 1993, la fraction « FeO » a enregistré un stock de 214,4 g m⁻², tandis que ceux des fractions « MnO » et « Res » ont atteint respectivement 140,8 et 98,3 g m⁻². L'arrêt des

apports coïncide avec une diminution des stocks de manganèse dans la fraction « FeO », les stocks des fractions « MnO » et « Res » n'ayant pas varié de manière sensible.

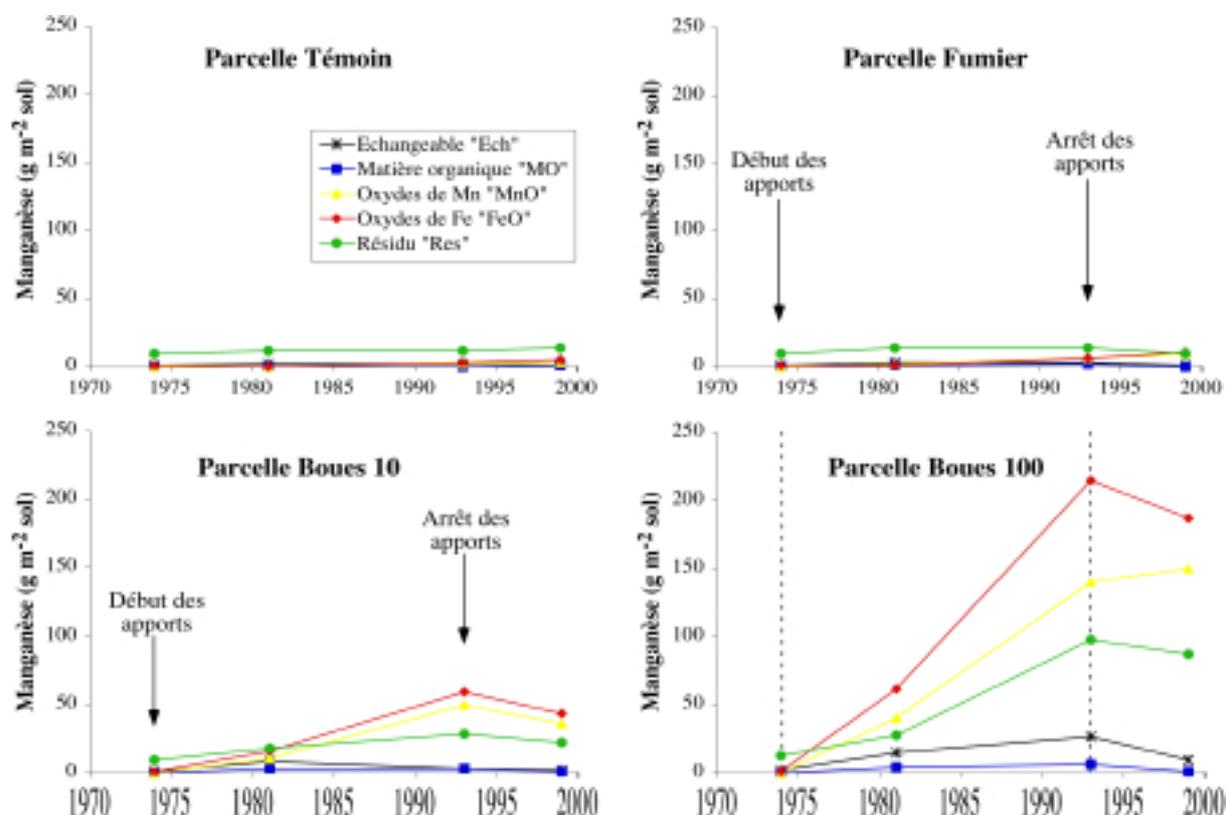


Figure 45 : Distribution chimique du manganèse dans les parcelles

3.3 Discussion

3.3.1 Les apports

D'une manière générale, les extractions séquentielles effectuées sur le fumier et la boue montrent des résultats relativement proches, les principales fractions accumulatrices des ETM étant « FeO » et « Res », à l'exception du cuivre qui est également présent dans la fraction « MO », bien que celle-ci ne soit pas prédominante. Cependant un biais a pu être introduit lors du séchage de la boue, provoquant l'oxydation de certains minéraux habituellement présents dans les milieux anaérobies. C'est ce qui expliquerait la prédominance des éléments dans le compartiment « FeO ».

L'analyse chimique d'une boue de la station d'épuration d'Ambares effectuée par Hargé (1997) par spectroscopie EXAFS a montré que celle-ci contenait de fortes proportions de soufre (1,08 %) et que 70 % du zinc s'y trouvait sous forme de sphalérite (ZnS). Outre le zinc,

la sphalérite peut également contenir d'autres éléments dont le fer, le manganèse, le cadmium (Ahnstrom et Parker, 2001), le plomb (Patrick *et al.*, 1998), ... Par ailleurs, d'autres minéraux soufrés ont déjà été identifiés dans des boues comme l'arsénoxyrite (FeAsS), la pyrite (FeS_2), la galène (PbS), la chalcopyrite (CuFeS_2) (Song *et al.*, 1999). Selon Sorell *et al.* (1980) cité par Sobanska (1999), il n'est pas rare de trouver dans la nature des petits cubes de galène sur lesquels des cristallites de sphalérite et de pyrite se sont développées. Bien que ces minéraux n'aient pas été observés dans la boue d'Ambarès lors de l'étude de la spéciation du zinc par Hargé (1997), leur présence n'est pas à exclure.

Etant données les modifications possibles résultant du séchage des échantillons, les résultats d'extraction séquentielle obtenus sur les sols seront interprétés en se référant à la composition chimique de la boue obtenue par Hargé (1997).

3.3.2 Les sols

Les extractions séquentielles effectuées sur les sols indiquent que les épandages affectent principalement les fractions « FeO », « MnO », et « Res », excepté dans le cas du cuivre où seules les fractions « FeO » et « MO » augmentent leur stock. La distribution de certains métaux dans l'apport diffère parfois de celle observée dans le sol amendé. Si dans certains cas, l'application de boues sur un sol contrôle la spéciation des métaux dans celui-ci (Emmerich *et al.*, 1982), il semble cependant que ceci ne soit pas vrai ici.

3.3.2.1 Le cuivre

L'apport de cuivre par le biais du fumier entraîne une diminution du stock total de cuivre (Figure 29), qui coïncide avec la diminution des quantités de cuivre présent dans la fraction « FeO ». Cette évolution suggère que l'épandage de fumier a entraîné des modifications des conditions physiques du sol qui se sont traduites par la solubilisation des oxydes de fer, et ainsi que du cuivre associé à ces oxydes. La matière organique apportée par le fumier est susceptible d'avoir complexé le cuivre au cours de son humification. Ainsi, selon Greter-Domergue et Vedy (1989), l'essentiel du cuivre exporté par les eaux gravitaires est associé à des composés organiques de taille supérieure ou égale à 1000 Daltons. Bien que la perte en cuivre dans la fraction « FeO » soit simultanée à l'augmentation des stocks de cuivre dans la fraction « OM », cette augmentation reste insuffisante. La migration du cuivre complexé à des molécules organiques solubles apparaît donc comme étant l'hypothèse la plus probable,

phénomène déjà observé sur des parcelles du même type, amendées par du fumier par Juste et Tauzin (1986).

Contrairement à la parcelle Fumier, la parcelle Boues 10 montre des bilans satisfaisants, lorsqu'on compare la quantité de cuivre apportée par les boues et la quantité de cuivre accumulée dans le sol, pendant la période d'épandage, ce qui traduit l'absence d'exportation du cuivre. Cependant, la distribution chimique du cuivre dans ce sol diffère fortement de celle observée dans la boue. En effet, l'extraction séquentielle effectuée sur la boue indique une prédominance du cuivre dans les fractions « FeO » et « Res », alors que celle effectuée sur le sol montre que le cuivre se répartit entre deux fractions « FeO » et « MO », cette dernière devenant même largement prédominante. Ceci montre donc la redistribution du cuivre issu des boues, des fractions « FeO » et « Res » vers la fraction « MO », suite à l'épandage.

Les conditions physico-chimiques du sol (pH = 6 ; milieu oxydant) différentes de celles de la boues (pH = 7,3 ; Eh = -150 mV), sont certainement à l'origine de cette modification de la localisation du cuivre. En effet, selon McBride (1994), le potentiel redox est un facteur déterminant dans la mobilité des éléments. En milieu réducteur, les éléments dits chalcophiles comme le cuivre, le plomb, le cadmium et le zinc, forment des sulfures insolubles. Leur mobilité est alors extrêmement faible, à moins que des conditions oxydantes ne soient restaurées. En effet, plusieurs travaux ont montré qu'en conditions oxydantes, les métaux étaient plus mobiles qu'en conditions réductrices (Calmano *et al.*, 1993 ; Kiekens et Cottenie, 1983). Le pH est également un critère important de solubilité et donc de mobilité des métaux, la diminution du pH entraînant la diminution du nombre de sites d'adsorption dépendant du pH dont sont pourvus les oxydes (Godfrin et Van Bladel, 1990), et par conséquent la mise en solution des métaux qui leur étaient associés. *L'absence de perte en cuivre combinée à l'augmentation des stocks de cuivre dans la fraction « MO » montre que le cuivre quitte les sites minéraux pour se fixer sur la matière organique.*

A partir de 1993, la diminution des stocks de cuivre dans les deux fractions « FeO » et « MO » indique la migration du cuivre au delà de l'horizon étudié. Plusieurs mécanismes peuvent être impliqués. Le premier concerne l'entraînement particulière des oxydes de fer lors de la déstabilisation des macro-agrégats (*cf.* paragraphe 2.3 p 152), et par conséquent du cuivre associé à ces oxydes. Cependant, le maintien des stocks de fer après 1993 dans ces parcelles (Figure 44), nous conduit à écarter cette hypothèse. En revanche, la minéralisation partielle de la matière organique peut conduire à la formation de molécules organiques solubles complexant le cuivre.

La distribution du cuivre dans la parcelle Boues 100 montre également une augmentation des stocks de cuivre dans la fraction « MO », aux dépens de la fraction « FeO », les mêmes quantités de cuivre étant trouvées dans les deux fractions. *La solubilisation du cuivre lié à la fraction « FeO » puis sa refixation sur la matière organique apparaît donc indispensable pour expliquer les stocks de cuivre associé à la fraction « MO ».* Cependant, le défaut de bilan très élevé observé sur cette parcelle, met en évidence *la migration d'une partie du cuivre apportée par les boues soit sous forme ionique, soit sous forme de complexes organo-métalliques.*

L'arrêt des apports en 1993 est marqué par une forte diminution des stocks de cuivre dans les fractions « FeO » et « MO ». Le processus évoqué précédemment, à savoir son transfert de la fraction « FeO » vers la fraction « MO », puis la migration partielle du cuivre complexé à la matière organique s'est donc poursuivie.

3.3.2.2 Le plomb

Les extractions séquentielles effectuées sur la boue et le fumier ont montré que la quasi-totalité du plomb se trouvait dans la fraction « Res ». L'épandage de fumier n'a donc pas entraîné de modification sensible des stocks de plomb dans les différentes fractions, en raison des faibles quantités de plomb présent dans le fumier.

L'épandage de boue sur la parcelle Boues 10 s'est traduite par l'augmentation des stocks de plomb dans la fraction résiduelle uniquement. La parcelle Boues 100 a montré également une augmentation du stock de plomb dans la fraction résiduelle, malgré un défaut de bilan de près de 40 % en 1993. Ceci indique que la perte en plomb concerne essentiellement cette fraction.

Dans les sols, le plomb peut se trouver sous différentes formes, précipité, adsorbé sur les oxyhydroxydes ou encore complexé par la matière organique. La fraction « Res » étant la dernière de la séquence, il est permis de penser que le plomb provenant de cette fraction est difficilement solubilisable. La présence de plomb sous forme précipitée apparaît donc comme l'hypothèse la plus vraisemblable. En milieu réducteur, la galène (PbS) est le minéral le plus fréquemment associé aux minéralisations primaires (Juillot, 1998). Si ce minéral a déjà été identifié dans des boues (Song *et al.*, 1999), il n'est pas stable dans les sols et son oxydation conduit à la formation d'espèces secondaires incorporant du plomb selon le schéma présenté à la Figure 46.

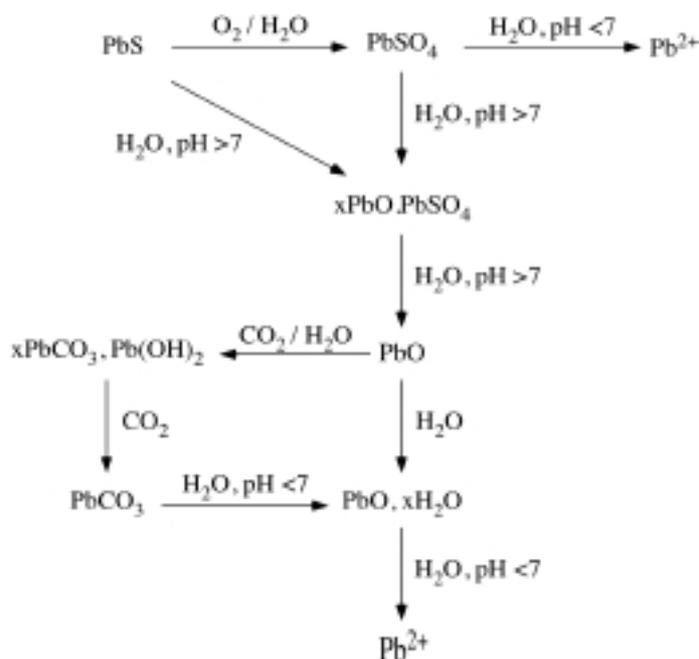


Figure 46 : Evolution des composés du plomb d’après Pascal (1963)

Exceptées la cérussite (PbCO_3) et l’hydrocérussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), qui sont les composés les plus fréquents en milieu carbonaté, de nombreux phosphates, sulfates et arsénates de plomb peuvent se former dans les sols, les phosphates étant les moins solubles (Juillot, 1998). Les fortes teneurs en soufre (1,08%) et en phosphore (5,1 % de P_2O_5) dans la boue n’excluent donc pas la formation de sulfates de plomb ou de phosphates de plomb lors de l’incorporation des boues dans le sol. Cependant, ce type de composé semble peu viable à long terme, en raison du pH acide (6) du sol et expliquerait alors les défauts de bilan observés en 1993 sur la parcelle Boues 100. En revanche, la présence d’hématite dans ce sol (Hargé, 1997) peut donner lieu à des interactions $\text{Pb-Fe}_2\text{O}_3$, ce type d’interaction ayant déjà été mis en évidence dans un sol contaminé par des poussières industrielles par Sobanska (1999). La faible solubilité de l’hématite pourrait ainsi expliquer la présence du plomb dans la fraction « Res ».

A partir de 1993, une diminution des stocks de plomb dans les deux parcelles Boues 10 et Boues 100 est observée, ce qui suggère la solubilisation de ces composés incorporant le plomb et par conséquent sa migration en dehors du système étudié. Gomez et Juste (1979) ont montré que le plomb associé aux acides humiques était fortement retenu dans le sol ; une migration du plomb sous forme d’humates de plomb apparaît donc peu probable.

Le contrôle de la mobilité du plomb dans les sols par les oxyhydroxydes métalliques est un fait bien établi (Alloway, 1995 ; McBride, 1994). Il a été démontré que l'introduction de grenailles d'acier contribuait à réduire la mobilité du plomb (Sappin-Didier et Gomez, 1994). En revanche, les conditions acides de ce sol (pH 6) peuvent contribuer à la solubilisation des minéraux fixant le plomb et par conséquent sa libération sous forme Pb^{2+} (Figure 46). Bien que le plomb soit considéré comme l'un des métaux les moins mobiles du sol (McBride, 1994), *sa migration sous forme ionique semble donc possible*. Par ailleurs, *il n'est pas exclu que le plomb puisse se fixer sur des molécules organiques solubles*, permettant son exportation par les eaux gravitaires. Cependant, la quantification de cette perte n'a pu être effectuée ici.

3.3.2.3 Le zinc

Les parcelles Témoin et Fumier ne montrent pas de variation des stocks de zinc dans les différentes fractions. En revanche, l'épandage de boues se traduit par une augmentation des stocks de zinc dans les fractions « FeO », « MnO » et « Res », bien que l'extraction séquentielle effectuée sur la boue ait révélé la présence de zinc dans deux fractions essentiellement, « FeO » et « Res ». *Un changement de localisation du zinc des fractions « FeO » et « Res » vers la fraction « MnO » semble donc avoir eu lieu lors de l'incorporation de la boue au sol, probablement du fait du passage d'un milieu réducteur à un milieu oxydant*. L'étude effectuée par Hargé (1997) par spectroscopie EXAFS tend à confirmer cette hypothèse. L'analyse spectroscopique de la boue a en effet montré que le zinc se trouvait principalement précipité sous forme de sphalérite (ZnS), qui, en milieu oxydant, peut évoluer en d'autres composés, comme le montre la Figure 47. Cette même étude, réalisée sur le sol de la parcelle Boues 100, a montré que le zinc était incorporé entre les feuillets d'un phyllomanganate, la chalcophanite ($ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$), ce qui explique l'augmentation des stocks de zinc dans la fraction MnO.

Les défauts de bilan de 25 % dans la parcelle Boues 10 et de 65 % dans la parcelle Boues 100 observés en 1993, indiquent qu'une part relativement élevée de zinc aurait été exportée durant toute la période d'épandage. Cette perte en zinc n'est pas étonnante dans un sol où le pH est inférieur à 7, puisque, comme le montre la Figure 47, les composés du zinc ne sont pas stables à ce pH. Cette migration du zinc dans les eaux gravitaires se ferait principalement sous forme ionique Zn^{2+} (Greter-Domergue et Vedy, 1989). A son arrivée dans le sol, l'oxydation de la

sphalérite conduit à la libération du zinc sous forme Zn^{2+} , dont une partie serait exportée par les eaux gravitaires principalement, la partie restante étant incorporée dans des minéraux silicatés tels que la chalcophanite.

A partir de 1993, les diminutions des stocks de zinc sont relativement faibles dans les fractions « FeO » et « Res ». *Oxydes de fer et chalcophanite apparaissent donc comme des minéraux contribuant à réduire la mobilité du zinc.*

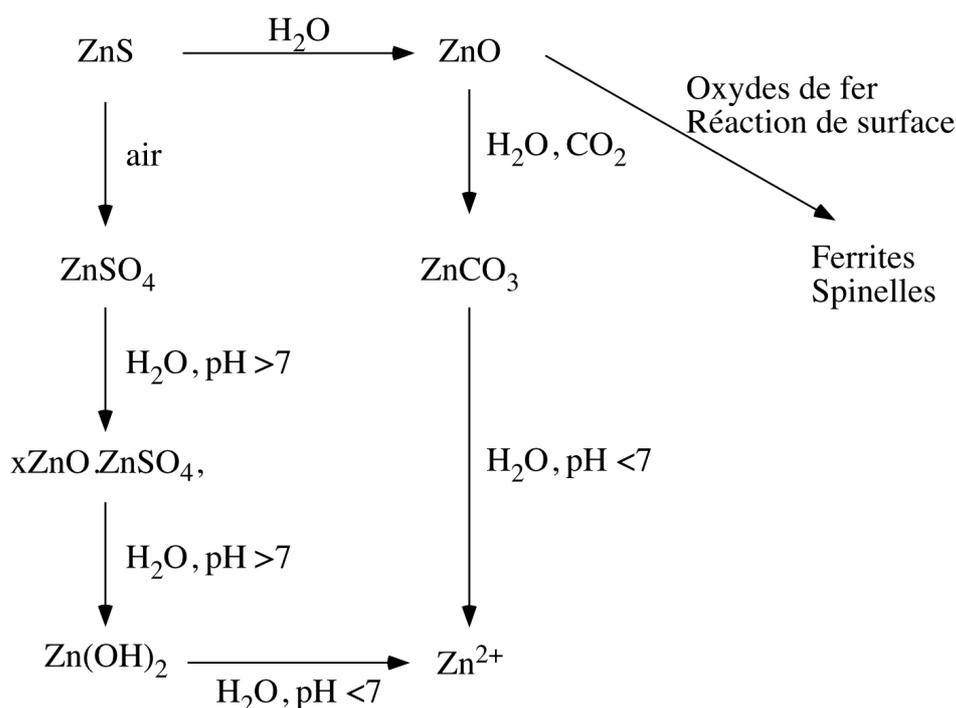


Figure 47 : Evolution des composés du zinc d’après Pascal (1962)

3.3.2.4 Le fer

Les parcelles Témoin et Fumier ne montrent pas de variations sensibles des stocks de fer dans les différentes fractions pendant toute la période d’étude. Compte tenu des fortes proportions de fer contenu dans la fraction « Res » (68 %) du fumier et du défaut de bilan de près de 50 % observé sur le stock total, il semble que *l’incorporation du fumier dans le sol ait entraîné une solubilisation du fer et sa migration dans le bas du profil*. Les changements des conditions physico-chimiques entre le fumier et le sol sont sans doute à l’origine des pertes en fer. Malheureusement, nous ne disposons d’aucune analyse du fumier apporté sur cette parcelle, pour étayer cette hypothèse.

Les parcelles Boues 10 et Boues 100 enregistrent toutes les deux une augmentation des stocks dans les fractions « FeO » et « Res ». Compte tenu de la distribution du fer dans la boue (77,2 % dans la fraction « FeO » et 22,5 % dans la fraction Res), ce résultat met en évidence le *changement de localisation du fer lors de son incorporation dans le sol*. En effet, dans le sol, le fer peut se trouver sous des formes plus ou moins solubles, c'est-à-dire plus ou moins facilement mobilisables en fonction des conditions physico-chimiques (Duchaufour, 1970) :

- Les *formes mobilisables* correspondent aux formes ioniques échangeables. Il s'agit le plus souvent de Fe^{2+} , mais celui-ci n'existe qu'en milieu réducteur et suffisamment riche en matière organique complexante. L'acidité favorise la réduction du fer et sa solubilité.
- Les *formes peu solubles mobilisables* : il s'agit d'ions complexes hydratés, souvent polymérisés ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) et des formes précipitées à l'état amorphe, insolubles $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ces ions complexes hydratés constituent des couches d'absorption autour des feuillets d'argiles, et entre les feuillets. Ils seraient mobilisables de façon progressive par complexation par la matière organique.

La présence de fer ferrique dans la boue est très probable. L'incorporation de la boue dans le sol a probablement provoqué la formation d'oxydes ferriques, qui se sont associés à la matière organique, sous forme de complexes d'adsorption.

3.3.2.5 Le manganèse

L'épandage de fumier n'a pas entraîné de variation des stocks de manganèse dans les différentes fractions chimiques étudiées. En revanche, l'apport de boues s'est traduite par un accroissement des stocks de manganèse dans trois fractions par ordre décroissant « FeO » > « MnO » > « Res ». Cette distribution diffère de celle observée dans la boue, où la fraction « FeO » contient 49,3 % du manganèse et la fraction « Res », 34,3 %, contrairement à la fraction « MnO » qui est peu représentée. *Une modification profonde de la distribution du manganèse a donc eu lieu lors de l'incorporation de la boue dans le sol*.

Les oxydes de manganèse peuvent être répartis en deux grandes familles qui se différencient par l'arrangement structural des octaèdres : les tectomanganates, dont les structures forment des « tunnels », et les phyllomanganates dont les octaèdres sont arrangés en feuillets, ces derniers étant les plus abondants du sol (Millot, 1964). L'étude de la boue par spectroscopie

EXAFS a mis en évidence la présence d'un manganate proche de trois composés, la todorokite (tectomanganate), la chalcophanite (phyllomanganate) et la birnessite hexagonale (phyllomanganate) (Hargé, 1997). Les légères différences observées entre les pics de la boue et ces trois références sont, d'après cette même étude, à attribuer à l'existence d'une ou plusieurs autres formes chimiques dans lesquelles le manganèse serait entouré d'atomes légers (C, O, N, ...).

La même étude effectuée sur le sol a montré que le manganèse se trouvait sous forme de chalcophanite. Ainsi, selon Hargé (1997), le manganèse probablement dans la boue sous forme de todorokite, qui est instable en milieu oxydant, serait transformé en chalcophanite lors de son incorporation dans le sol. Cette hypothèse est en accord avec les observations effectuées à partir du fractionnement chimique et explique ainsi l'accumulation de manganèse dans la fraction « MnO » du sol.

CONCLUSION DU CHAPITRE

De 1974 à 1993

Entre 1974 et 1993, l'épandage de fumier mais surtout de boues s'est traduit par une augmentation des stocks en ETM dans l'horizon 0-25 cm, d'autant plus marquée que les apports ont été conséquents. Cette accumulation s'est faite principalement dans la fraction SG. L'étude de cette fraction de la parcelle Boues 100 à la loupe binoculaire et au MEB/EDS a montré la présence de macro-agrégats, au sein desquels ont été détectés de la matière organique, des argiles, des oxydes de fer et de manganèse ainsi que du zinc. *L'épandage de boues a donc entraîné la formation de macro-agrégats argilo-humiques, dans lesquels les oxydes de fer et de manganèse ont probablement assuré la cohésion.* La présence de zinc adsorbé à la périphérie de l'agrégat, a été mise en évidence à de nombreuses reprises. La limite de détection de cet appareil (1 % massique) n'a pas permis de vérifier si ces macro-agrégats renfermaient d'autres éléments en particulier le cuivre, le plomb et le cadmium.

La comparaison des stocks théoriques et des stocks observés a mis en évidence des défauts de bilan variables selon le type d'apport et l'élément observé. La parcelle Fumier a enregistré des pertes élevées en cuivre et en fer. La parcelle Boues 10 n'a pas montré de défaut de bilan, quel que soit l'élément considéré. Au contraire, dans la parcelle Boues 100, pratiquement tous les éléments présentaient des stocks inférieurs à ceux attendus, le cadmium, le zinc et le manganèse étant les plus affectés. Quatre processus (absorption par la plante, labour, migrations verticales et migrations latérales) ont pu contribuer à ces pertes en ETM. Cependant, la faible pente de ce sol (1,5 %) et sa texture (80 % de sables) suggère que *les migrations verticales ont constitué le principal mode d'exportation des ETM*, excepté peut être dans le cas de la parcelle Boues 100, où des migrations latérales de fines particules de boues hydrophobes ont été observées lors des épisodes pluvieux.

Le passage d'un milieu réducteur à un milieu oxydant à pH acide est apparu comme la principale cause de solubilisation des métaux. Les extractions séquentielles ont mis en évidence un déplacement d'une partie du cuivre de la fraction « FeO » vers la fraction « MO » pendant toute la période d'épandage, et ce quel que soit le traitement appliqué. Ceci suggère que le cuivre a migré principalement sous forme de complexes organo-métalliques solubles.

Les apports massifs de boues (100 t ha^{-1} tous les deux ans) ont été à l'origine de pertes en plomb très élevées. Le passage d'un milieu réducteur à un milieu oxydant et acide (pH 6) a probablement entraîné l'oxydation des composés fixant le plomb et par conséquent sa mise en solution. Une partie du plomb a été exportée, sous forme ionique Pb^{2+} ou complexée à la matière organique soluble, alors qu'une partie a probablement été retenue, au sein des macro-agrégats.

La parcelle Fumier n'a pas montré de variation sensible des stocks de zinc dans les différentes fractions. En revanche, les parcelles Boues 10 et Boues 100 ont montré un accroissement des stocks de zinc dans la fraction « MnO » aux dépens des fractions « FeO » et « Res ». L'incorporation de zinc par la boue aurait donc entraîné l'oxydation des minéraux incorporant du zinc, en particulier la sphalérite (ZnS). Le zinc ainsi libéré aurait été incorporé dans la chalcophanite, un phyllo-manganate. La parcelle Boues 100 a montré cependant des défauts de bilan élevés qui témoignent de l'exportation du zinc en dehors de l'horizon étudié. Ces pertes suggèrent que le passage de la sphalérite à la chalcophanite a nécessité une étape intermédiaire où le zinc s'est retrouvé sous forme ionique Zn^{2+} et a été par conséquent exposé à des exportations en dehors de l'horizon étudié.

Cette période a également été marquée par une accumulation du fer dans les fractions « FeO » et « Res », quel que soit le traitement appliqué. Le piégeage du fer au sein des macro-agrégats pourrait expliquer sa prédominance dans la fraction Res, les agrégats le rendant moins accessible aux différents réactifs utilisés.

L'épandage de fumier n'a pas entraîné de modification des stocks de manganèse dans les différentes fractions chimiques. En revanche, les parcelles amendées par des boues montrent un accroissement des stocks de manganèse dans la fraction « MnO », aux dépens de la fraction « Res ». Selon Hargé (1997), cette modification serait à imputer à la transformation de la todorokite, un tectomanganate instable en milieu oxydant, en chalcophanite, responsable par ailleurs du blocage d'une partie du zinc.

A partir de 1993

A partir de 1993, l'arrêt des apports est caractérisé par *une forte diminution des stocks totaux de cuivre et de plomb* dans les parcelles amendées par les boues uniquement, les autres éléments ne variant pas. Cependant, cette période est également marquée par *la délocalisation de tous les ETM de la fraction SG vers la fraction LA*. Les extractions séquentielles effectuées sur les échantillons prélevés en 1998 ont montré qu'il n'y avait *pas de modification de la*

spéciation de ces éléments. Par conséquent, la baisse observée dans la fraction SG au cours de la période 1993-1998 serait plutôt à imputer à la dégradation des agrégats. L'observation de cette fraction a en effet montré qu'en 2000, dans la parcelle Boues 100, la quasi-totalité des macro-agrégats a disparu. En revanche, la fraction LA se distingue par la présence de micro-agrégats argilo-humiques, sur lesquels se trouvent une densité élevée d'oxydes de fer et de manganèse. Ces micro-agrégats sont probablement issus de la dégradation des macro-agrégats. La détection de zinc sur ces agrégats, suggère que d'autres éléments (cuivre, plomb et cadmium pourraient également être adsorbés à leur périphérie ou piégés au sein même de l'agrégat, bien que non détectés par cette méthode analytique. Si l'accroissement des stocks de zinc, fer, manganèse et cadmium dans la fraction LA compense la diminution observée dans la fraction SG, il n'en est pas de même pour le cuivre et le plomb. La dégradation des macro-agrégats a probablement entraîné la libération de ces deux derniers éléments, sous formes soluble et/ou complexée, provoquant leur exportation par les eaux gravitaires, hors de l'horizon étudié (0-25 cm).

DISCUSSION GENERALE

Les objectifs de ce travail étaient d'étudier les effets à long terme de l'épandage de déchets organiques dans un cas extrême, d'une part par le type de sol (sableux acide), et d'autre part par les quantités excessives de déchets organiques et d'ETM apportés. Cette étude s'est appuyée sur le dispositif expérimental d'Ambarès, mis en place en 1974 par l'INRA de Bordeaux et cultivé en maïs depuis le début de l'essai. Rappelons que les quatre parcelles étudiées étaient :

- La parcelle **Témoin** (fertilisation minérale uniquement).
- La parcelle **Fumier** (10 t ha⁻¹ an⁻¹ de fumier de bovin).
- La parcelle **Boues 10** (10 t ha⁻¹ an⁻¹ de boues de station d'épuration).
- La parcelle **Boues 100** (100 t ha⁻¹ 2ans⁻¹ de boues de station d'épuration).

La démarche était la suivante :

- Etudier l'évolution dans le sol des ETM associés à ces apports, d'une part pendant les apports et d'autre part après l'arrêt de ces apports, en 1993.
- Etudier l'influence du type et des quantités de matières organiques apportées, sur la rétention ou l'exportation des ETM au cours du temps.

1 De 1974 à 1993 : la période d'épandage

1.1 Le carbone organique

Entre 1974 et 1993, l'horizon 0-25 cm a enregistré une augmentation des stocks de carbone organique, d'autant plus élevée que les apports ont été conséquents. Les mesures d'abondance naturelle en carbone-13 ont révélé que la répétition des épandages de fumier ou de boues contribuait à accroître l'incorporation du carbone d'origine maïsicole, parallèlement à celle du carbone provenant des apports, principalement dans la fraction SG (200-2000 µm). L'observation de cette fraction à la loupe binoculaire et au microscope électronique à

balayage a révélé la présence de nombreux macro-agrégats. *Ces macro-agrégats sont apparus comme étant la principale cause de préservation du carbone maïsicole contre la biodégradation, et de son incorporation dans la fraction SG.*

1.2 Les éléments traces métalliques

Cette étude a montré que le fumier était peu contaminé en ETM, ce qui explique que les stocks accumulés en 20 ans dans l'horizon de surface (0-25 cm) étaient relativement faibles. L'épandage de boues s'est révélé beaucoup plus néfaste pour le sol et l'environnement, d'une part à cause des quantités élevées d'ETM contenues dans ces boues, et d'autre part, en raison des stocks subsistant dans le sol, très inférieurs aux stocks attendus.

La séparation granulométrique en trois fractions, SG (200-2000 μm), SF (50-200 μm) et LA (0-50 μm), a montré que les ETM s'accumulaient principalement dans la fraction SG. L'étude morphologique des fractions granulométriques, à la loupe binoculaire et au microscope électronique à balayage couplé à une micro-sonde X, a montré que l'épandage de boues entraînait la formation de macro-agrégats argilo-humiques, la cohésion de ces agrégats étant probablement assurée par les oxydes de fer et de manganèse. Par ailleurs, la présence de zinc a été détectée à de nombreuses reprises à la surface de ces agrégats. Bien que le cuivre, le plomb et le cadmium n'aient jamais été observés, la présence de zinc suggère que d'autres ETM sont piégés à l'intérieur des agrégats ou adsorbés à leur surface. *L'agrégation est donc apparue, comme étant la principale cause de rétention des ETM dans la fraction SG de l'horizon 0-25 cm.*

Malgré une forte accumulation des ETM dans l'horizon de surface, la comparaison des stocks théoriques et des stocks observés a montré des pertes en métaux variables. Ainsi, la parcelle Fumier connaît des pertes en cuivre et en fer de près de 50 %. L'extraction séquentielle a révélé que dans le fumier, le cuivre était principalement associé à la fraction des oxyhydroxydes de fer (FeO), alors que dans le sol, il était équitablement réparti entre la fraction organique (MO) et la fraction « FeO ». L'incorporation du fumier dans le sol a donc provoqué une modification de la localisation du cuivre. Les conditions physico-chimiques, différentes dans le sol de celles qui régnaient dans le fumier, sont apparues comme la raison de ce changement. La faible solubilité du cuivre et du fer suggère que leur exportation devait se

faire principalement par les eaux gravitaires, sous forme complexée avec la matière organique soluble.

Dans les parcelles Boues, le passage d'un milieu réducteur, la boue ($Eh = -150$ mV), à un milieu oxydant, le sol, a également provoqué un changement de la localisation des ETM, susceptibles de les exposer ainsi à des entraînements par les eaux gravitaires. *Le passage d'un milieu réducteur à un milieu oxydant et acide est donc apparu comme étant la principale cause d'exportation des ETM pendant la période d'épandage, sans doute sous forme ionique pour le zinc et le cadmium et probablement complexée à des ligands organiques dans le cas du cuivre, du plomb, du fer et du manganèse.*

2 A partir de 1993 : arrêt des apports de boue et de fumier

2.1 Le carbone organique

L'arrêt des épandages en 1993 est marqué par une baisse des stocks de carbone total dans les trois parcelles amendées, cette baisse affectant principalement le carbone provenant des apports. Cette diminution se répercute sur les fractions SG et SF, et est simultanée à un accroissement des stocks de carbone provenant des apports dans la fraction LA. Cette modification semble résulter de la dégradation des macro-agrégats au cours de cette période, même si l'apport direct par les rhizodépôts (non mesurés) n'est pas à écarter.

En revanche, la diminution du stock de carbone maïsicole observée dans les fractions SG et SF, ne coïncident pas avec une augmentation dans la fraction LA, indiquant que cette source de carbone a été principalement utilisée par les micro-organismes. *Dans les sols sableux, la protection physique de la matière organique d'origine maïsicole par les macro-agrégats cesse donc avec l'arrêt des amendements.*

2.2 Les éléments traces métalliques

La parcelle Fumier ne montre pas de variation des stocks en ETM au cours des 5 années qui suivent l'arrêt des épandages. Les parcelles Boues 10 et Boues 100 subissent en revanche une diminution des stocks de cuivre et de plomb, les autres éléments ne variant pratiquement pas : aucune modification de la spéciation des ETM n'a en effet été mise en évidence entre 1993 et 1998. En revanche, l'étude des fractions granulométriques a montré une forte diminution des

stocks en ETM dans la fraction SG ; cette diminution est compensée par une augmentation des stocks dans la fraction LA pour le cadmium, le zinc, le fer et le manganèse seulement. Les études microscopiques ont montré qu'entre 1993, date d'arrêt des apports, et 2000, les macro-agrégats au sein desquels étaient piégés les ETM avaient pratiquement tous disparus. En revanche, des micro-agrégats s'étaient formés dans la fraction LA. Les extractions séquentielles n'ont pas montré de modification quant à la localisation chimique des ETM dans les parcelles Boues.

Cette étude a donc mis en évidence que *l'arrêt des apports organiques s'est accompagné d'une dégradation des macro-agrégats et par conséquent d'une libération des ETM qui y étaient accumulés, les exposant de nouveau à des exportations hors de l'horizon étudié.*

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'épandage de déchets organiques d'origine agricole, industrielle ou urbaine, apporte aux sols une source supplémentaire de matière organique et d'éléments susceptibles de favoriser la structuration et la capacité de ces sols à fournir des éléments nutritifs aux plantes. Les apports de ces matières organiques sont en général accompagnés de quantités variables d'ETM qui vont se répartir entre les différents compartiments du sol. Leur accumulation dans le sol peut constituer un danger pour l'environnement, en raison des risques d'absorption par les végétaux et de migration vers les nappes souterraines. L'évolution des ETM dans le sol dépend donc de leur localisation, et est régie par les conditions physico-chimiques régnant dans le sol.

Cette étude a montré qu'il existait deux périodes critiques quant au devenir des ETM apportés lors de l'épandage de déchets organiques sur un sol sableux acide :

- La période d'épandage, en raison des conditions physico-chimiques nouvelles auxquelles ces apports sont exposés dans le sol.
- L'arrêt de l'épandage qui entraîne de nouveau une déstabilisation du milieu sol.

Cette étude a montré que l'épandage de déchets organiques entraîne une augmentation des stocks de carbone, d'autant plus élevée que les apports sont élevés. *L'apport de boues favorise la formation de macro-agrégats dans les parcelles Boues 10 et Boues 100, qui exercent une protection physique temporaire du carbone d'origine maïsicole.* L'arrêt des apports se traduit en quelques années par une diminution rapide des stocks de carbone dans les parcelles. Nous n'avons malheureusement pas pu préciser au bout de combien de temps après l'arrêt des apports, cette décroissance se déclarait.

Cette étude a également montré que le devenir des ETM dépend de la nature de l'apport (fumier ou boue) et des quantités apportées. Ainsi, le fumier entraîne des pertes hydrosolubles en cuivre et en fer qui se maintiennent tout au long de la période d'épandage et cessent ensuite. Des apports modérés de boues (10 t ha⁻¹ an⁻¹) n'entraînent pas de pertes en ETM. En

revanche, des apports massifs ($100 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) se traduisent par des pertes considérables (jusqu'à 60 %) de tous les métaux étudiés. *Les apports de boues s'accompagnent par ailleurs de la formation de macro-agrégats, responsables de l'accumulation des ETM dans la fraction SG. L'arrêt des apports de boues se traduit par un déplacement des ETM de la fraction SG vers la fraction LA, suite à la dégradation des macro-agrégats.* En plus de cette délocalisation, les parcelles amendées par des boues (Boues 10 et Boues 100) enregistrent une perte en cuivre et en plomb.

Bien que les pertes en ETM soient synchrones avec les pertes en carbone organique, il n'y a pas toujours une liaison étroite entre ces deux phénomènes. En effet, la diminution des stocks de MO est d'avantage due à la minéralisation qu'à la solubilisation. Dans le cas des boues tout particulièrement, *deux processus probablement liés sont apparus comme étant responsables des exportations des ETM hors de l'horizon de surface : l'oxydation dans le sol des boues initialement réductrices et la dégradation des macro-agrégats.*

Les macro-agrégats, puis les micro-agrégats, apparaissent donc comme le principal lieu d'accumulation des ETM. Même avec une durée de vie limitée à la durée des apports, ils constituent aussi une condition importante du maintien de la fertilité de ces sols sableux. Une meilleure quantification, notamment par la modélisation des processus de stockage-déstockage, devrait permettre notamment de fixer les quantités minimales d'apports annuels nécessaire au maintien de ces agrégats. De plus, une étude plus approfondie de la composition organique et de la stabilisation dans le temps de ces agrégats apparaît nécessaire pour prévoir à long terme l'évolution des ETM dans le sol. Enfin, il conviendrait d'étendre cette étude à d'autres sites pollués, et à d'autres types de sols (milieux limoneux instables notamment), afin de savoir si l'agrégation est un « mode de piégeage universel » des ETM dans les sols.

Références bibliographiques

A

- ADEME, 1994. Les germes pathogènes dans les boues résiduaires urbaines.
- ADEME, 2000. Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture, Paris, 53 pp.
- Adu, J.K. et Oades, J.M., 1978. Physical factors influencing the decomposition of organic materials in soil aggregates. *Soil Biology and Biochemistry*, 10: 109-115.
- Ahnstrom, Z.A. et Parker, D.R., 2001. Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using coupled stable isotope dilution-sequential extraction procedure. *Environmental Science & Technology*, 35: 121-126.
- Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soils. Blackie academic & professional, London, 368 pp.
- Anderson, D.W., Saggar, S., Bettany, J.R. et Stewart, J.W.B., 1981. Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter : I. The nature and distribution of forms of carbon, nitrogen and sulfur. *Soil Science Society of America Journal*, 45: 767-772.
- Anderson, J.P.E. et Domsch, K.H., 1980. Quantities of plant nutrients in the microbial biomass of selected soils. *Soil Science*, 130: 211-216.
- Anderson, T.H. et Domsch, K.H., 1989. Ratios of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 21(4): 471-479.
- Andreux, F., Dupuis, T., Guillet, B. et Jambu, P., 1984. Constituants organiques et interactions organo-minérales dans les sols, Livre jubilaire du cinquantenaire. AFES, pp. 241-251.
- Andreux, F., 1997. La matière organique des sols. Interactions avec les polluants. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 83: 111-123.
- Andreux, F., Bruckert, S., Correa, A. et Souchier, B., 1980. Sur une méthode de fractionnement physique et chimique des agrégats des sols : origines possibles de la matière organique des fractions obtenues. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 291: 381-384.

- Andreux, F., Cerri, C.C., Vose, P.B. et Vittorello, V.A., 1990. Potential of stable isotope, ^{15}N and ^{13}C , methods for determining input and turnover in soils. In: H.F. Harrison, P. Ineson and O.W. Heal (Editors), Nutrient cycling in terrestrial ecosystems : fields methods, applications and interpretation. Elsevier, London, pp. 259-275.
- Andreux, F. et Correa, A., 1981. Caractères généraux de la matière organique de sols eutrophes et mésotrophes affectés ou non par des migrations particulières. In: E.d. C.N.R.S. (Editor), Colloques internationaux du C.N.R.S. - Migrations organo-minérales dans les sols tempérés, Paris, pp. 329-339.
- Andreux, F. et Munier-Lamy, C., 1994. Genèse et propriété des molécules humiques. In: Masson (Editor), Pédologie 2. Constituants et propriétés des sols. M. Bonneau et B. Souchier, Paris, pp. 109-142.
- Angers, D.A., 1998. Water-stable aggregation of Quebec silty clay soils: some factors controlling its dynamics. *Soil & Tillage Research*, 47: 91-96.
- Antoniadis, V. et Alloway, B.J., 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 117: 515-521.
- Arshad, M.A. et Lowe, L.E., 1966. Fractionation and characterization of naturally occurring organo-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 30: 731-735.

B

- Baffi, C., Botteschi, G. et Silva, S., 1995. Bioavailability of sludge-borne zinc, copper, nickel and lead in a cropland site: a field study, 25th annual meeting ENSA, Piacenza (Italie), pp. 59-67.
- Baham, J. et Sposito, G., 1983. Chemistry of water-soluble, metal-complexing ligands and extracted from an anaerobically-digested sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 12: 96-100.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Ed., Paris, 408 pp.
- Balesdent, J., 1997. La matière organique des sols : dynamique du carbone. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 83: 99-110.
- Balesdent, J., Chenu, C. et Balabane, M., 2000. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil & Tillage Research*, 53: 215-230.

- Balesdent, J. et Mariotti, A., 1996. Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance. In: T.W. Boutton and S.I. Yamasaki (Editors), Mass spectrometry of soil. Marcel Dekker, New York.
- Balesdent, J., Mariotti, A. et Guillet, B., 1987. Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, 19(1): 25-30.
- Barriuso, B.E., 1985. Caractérisation des fractions organo-minérales et des constituants humiques d'un sol de pelouse subalpine. Thèse de 3^{ème} cycle Thesis, Université de Nancy I. 170 pp.
- Barriuso, E., Andreux, F. et Portal, J.M., 1985a. Etude de la répartition des glucides associés aux constituants humiques dans un sol humifère de montagne. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 300: 827-830.
- Barriuso, B.E., Andreux, F. et Portal, J.M., 1985b. Quantification des acides humiques et fulviques d'un sol acide de montagne. Discussion méthodologique. *Science du Sol*, 1: 23-35.
- Bartoli, F., Burtin, G. et Herbillon, A.J., 1991. Disaggregation and clay dispersion of oxisols: Na resin, a recommended methodology. *Geoderma*, 49: 301-317.
- Bending, G.D., Putland, C. et Rayns, F., 2000. Changes in microbial community metabolism and labile organic matter fractions as early indicators of the impact of management on soil biological quality. *Biology and Fertility of Soils*, 31: 78-84.
- Bermond, A. et Bourgeois, S., 1989. Localisation des métaux-traces dans les sols l'aide de réactifs chimiques, Qualité et conservation des sols. Devenir des polluants dans les sols. Collection Recherche Environnement, pp. 67-90.
- Bernoux, M., Cerri, C., Neill, C. et de Moraes, J.F.L., 1998. The use of stable carbon isotopes for estimating soil organic matter turnover rates. *Geoderma*, 82: 43-58.
- Berthelin, J., Munier-Lamy, C. et Leyval, C., 1995. Effect of microorganisms on mobility of heavy metals in soils. In: P.M. Huang, J. Berthelin, J.M. Bollag, W.B. McGill and A.L. Page (Editors), Environmental impact of soil component interactions. Lewis publishers, pp. 3-17.
- Bonde, T.A., Christensen, B.T. et Cerri, C.C., 1992. Dynamics of soil organic matter as reflected by natural ^{13}C abundance in particle size fractions of forested and cultivated oxisols. *Soil Biology and Biochemistry*, 24: 275-277.
- Bonneau, M. et Souchier, B., 1994. *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*, Paris, Milan, Barcelone, 665 pp.

- Bowman, R.A., Reeder, J.D. et Lober, R.W., 1990. Changes in soil properties in a Central Plains rangeland soil after 3, 20, and 60 years of cultivation. *Soil Science*, 150: 851-857.
- Boyd, S.A., Sommers, L.E. et Nelson, D.W., 1981. Copper (II) and iron (III) complexation by the carboxylate group of humic acid. *Soil Science Society of America Journal*, 45: 1241-1242.
- Brallier, S., Harrison, R.B., Henry, C.L. et Dongsen, X., 1996. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni, and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water, Air and Soil Pollution*, 86: 195-206.
- Brookes, P.C. et McGraath, S.P., 1984. Effects of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. *Journal of Soil Science*, 35: 341-346.
- Bruckert, S., 1979. Analyse des complexes organo-minéraux des sols. In: M. Bonneau and B. Souchier (Editors), *Pédologie. Tome II Constituants et propriétés des sols*, pp. 187-209.
- Bruckert, S., 1994. Analyse des complexes organo-minéraux des sols. In: M. Bonneau and B. Souchier (Editors), *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris, pp. 275-295.
- Bruckert, S., Andreux, F., Correa, A. et Ambouta, J.M.K., 1978. Fractionnement des agrégats appliqué à l'analyse des complexes organo-minéraux des sols. Note technique n°22, centre de Pédologie Biologique, Nancy: 14p.
- Bruckert, S. et Kilbertus, G., 1980. Fractionnement et analyse des complexes organo-minéraux de sols bruns et de chernozems. *Plant and Soil*, 57: 271-295.
- Brun, L., 1998. Etude de l'accumulation, de la biodisponibilité et de la phytotoxicité du cuivre dans des sols viticoles de l'Hérault. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Montpellier. 139 pp.
- Buffle, J., 1977. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. *Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquée de l'A.G.H.T.M.*: 3-10.

C

- Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M., 1982. *Minéralogie des argiles II. Classification et nomenclature*, Paris, 189 pp.

- Calmano, W., Hong, J. et Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water, Sciences & Technology*, 28: 223-235.
- Caron, J., Espindola, C.R. et Angers, D.A., 1996. Soil structural stability during rapid wetting: influence of land use on some aggregate properties. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 901-908.
- Cerri, C., Feller, C., Balesdent, J., Victoria, R. et Plenecassagne, A., 1985. Application du traçage isotopique naturel en ^{13}C , à l'étude de la dynamique de la matière organique dans les sols. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 300: 423-428.
- Chander, K. et Brookes, P.C., 1993. Residual effects of zinc, copper and nickel in sewage sludge on microbial biomass in a sandy loam. *Soil Biology and Biochemistry*, 25(9): 1231-1239.
- Chang, A.C., Hyun, H.N. et Page, A.L., 1997. Evaluating ten years of Cd uptake data for Swiss chard grown on composted sewage sludge-treated field plots : Plateau ? or a time bomb ? *Journal of Environmental Quality*, 26: 11-19.
- Chang, A.C., Page, A.L., Warneke, J.E. et Grgurevic, E., 1984. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal of Environmental Quality*, 13: 33-38.
- Chao, T.T. et Zhou, L., 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils et sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 225-232.
- Chassin, P. et Juste, C., 1997. Les micropolluants minéraux et l'épandage des boues. Journées techniques de l'Ademe : Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage des boues d'épuration urbaines: 12-25.
- Chaussod, R., 1996. La qualité biologique des sols : évaluation et implications. *Etude et Gestion des Sols*, 3: 261-278.
- Chaussod, R., 1998. Les métaux lourds dans les boues et les effluents d'élevage. Importance pour les plantes (légumes, fruits, céréales, herbe), Conseil scientifique consultatif pour la sécurité des aliments - Danone.
- Chaussod, R., Linères, M., Terce, M. et Chassin, P., 1997. Dechets urbains : impacts sur la qualité des sols et des produits. In: G. Thevenet and P. Riou (Editors), *Qualité des sols et qualité des productions agricoles*, Blois, pp. 241-257.

- Chaussod, R. et Nicolardot, B., 1982. Mesure de la biomasse microbienne dans les sols cultivés. I. Approche cinétique et estimation simplifiée du carbone facilement minéralisable. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol*, 19:501-512.
- Chaussod, R. et Nouaïm, R., 1996. La valeur organique des boues d'épuration. Caractéristiques et évolution dans le sol. Effets sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol. In: Ademe (Editor), *Journées techniques de l'Ademe : valeur fertilisante des boues d'épuration urbaines*.
- Christensen, B.T., 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science*, 20: 1-90.
- Christensen, T.H. et Tjell, J.C., 1983. Interpretation of experimental results on cadmium crop uptake from sewage sludge amended soil. In: P. L'Hermite and H. Ott (Editors), *Processing and use of sewage sludge*. D. Reidel publishing company, pp. 358-369.
- Collins, H.P., Paul, E.A., Paustian, K. et Elliot, E.T., 1997. Characterization of soil organic carbon relative to its stability and turnover. In: E.A. Paul, K. Paustian, E.T. Elliot and C.V. Cole (Editors), *Soil organic matter in temperate agroecosystems : long-term experiments in North America*. CRC Press, USA, pp. 51-72.

D

- de Leon-Gonzalez, F., Hernandez-Serrano, M.M., Etchevers, J.D., Payan-Zelaya, F. et Ordaz-Chaparro, V., 2000. Short-term compost effect on macroaggregation in a sandy soil under low rainfall in the valley of Mexico. *Soil & Tillage Research*, 56: 213-217.
- Delprat, L., Chassin, P., Linères, M. et Jambert, C., 1997. Characterization of dissolved organic carbon in cleared forest soils converted to maize cultivation. *European Journal of Agronomy*, 7: 201-210.
- Demolon, A., 1944. *La dynamique du sol*, Dunod, Paris, 387 pp.
- Denef, K., Six, J., Paustian, K. et Merckx, R., 2001. Importance of macroaggregate dynamics in controlling soil carbon stabilization: short-term effects of physical disturbance induced by dry-wet cycles. *Soil Biology and Biochemistry*, 33: 2145-2153.
- Dequiedt, S., 2000. Impacts de l'épandage des boues résiduaires urbaines sur quelques caractéristiques biologiques des sols. Comparaison de deux situations contrastées, DSER de l'Université de Bourgogne, 29 pp.

- Desjardins, T., Andreux, F., Volkoff, B. et Cerri, C.C., 1994. Organic carbon and ¹³C contents in soils and soil size-fractions, and their changes due to deforestation and pasture installation in eastern Amazonia. *Geoderma*, 61: 103-118.
- Didier, V. et al., 1993. Réhabilitation de sols pollués par le cadmium : évaluation de l'efficacité d'amendements minéraux pour diminuer la biodisponibilité du Cd. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 316: 83-88.
- Dinel, H., Mehuys, G.R. et Lévesque, M., 1991. Influence of humic and fibric materials on the aggregation and aggregate stability of a lacustrine silty clay. *Soil Science*, 151: 228-239.
- Dixon, J.B., Golden, D.C., Uzochukwu, G.A. et Chen, C.C., 1991. Soil manganese oxides. In: M.F. Boodt, M.H.B. Hayes et A. Herbillon (Editors), *Soil colloids and their associations in aggregates*. Plenum press, pp. 141-168.
- Dommergues, Y. et Manganot, F., 1970. *Ecologie microbienne du sol*, Paris, 796 pp.
- Doran, J.W., Ellis, J.R. et McCalla, T.M., 1977. Microbial concerns when wastes are applied to land. In: R.C. Loehr (Editor), *Land as a waste management alternative*. Ann Arbor Sci. Publ., Mich, pp. 343-361.
- Doran, J.W. et Parkin, T.B., 1994. Defining and assessing soil quality. In: J.W. Doran, D.C. Coleman, D.K. Bezdicek and B.A. Stewart (Editors), *Defining soil quality for a sustainable environment*. SSSA Special Publication, Soil Sci. Soc. Amer., Amer. Soc. Agron., Madison, pp. 3-21.
- Doran, J.W. et Zeiss, M.R., 2000. Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality. *Applied Soil Ecology*, 15: 3-11.
- Dousset, S., Morel, J.L. et Wiart, J., 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de station d'épuration. *Etude et Gestion des Sols*, 6: 105-114.
- Ducaroir, J., Cambier, P., Leydecker, J.P. et Prost, R., 1989. Mise au point de méthodes de fractionnement en vue de l'étude de la localisation de métaux polluants, *Qualité et conservation des sols. Devenir des polluants dans les sols*. Collection Recherche Environnement, pp. 47-66.
- Ducaroir, J. et Lamy, I., 1995. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment. *The Analyst*, 120: 741-745.
- Duchaufour, P., 1968. *L'évolution des sols*, Paris, 91 pp.
- Duchaufour, P., 1970. *Précis de pédologie*, Paris, 481 pp.

- Dumontet, S. et Chaussod, R., 1997. The effect of sewage sludge and sludge compost on soil microflora. *Agr. Med.*, 127: 205-219.
- Dumontet, S., Parente, E. et Coppola, S., 1984. Mineralisation of organic matter in soil treated with sewage sludge stabilized by different methods. In: J.H. Williams, G. Guidi and P. L'Hermite (Editors), Long term effects of sewage sludge and farm slurries application, pp. 177-189.

E

- Ellerbrock, R.H., Höhn, A. et Rogasik, J., 1999. Functional analysis of soil organic matter as affected by long-term manurial treatment. *European Journal of Soil Science*, 50: 65-71.
- Ellert, B.H. et Gregorich, E.G., 1995. Management-induced changes in the activity cycling fractions of soil organic matter. In: W.W. McFree and M.J. Kelly (Editors), Carbon forms and functions in forest soils. Inc, Madison, Wisconsin, USA, pp. 119-138.
- Elliot, E.T., 1986. Aggregate structure and carbon, nitrogen and phosphorus in native cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 627-633.
- Elliot, H.A., Liberati, M.R. et Huang, C.P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, 15: 214-219.
- Emmerich, W.E., Lund, L.J., Page, A.L. et Chang, A.C., 1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*, 11: 178-181.
- Epstein, E., 1975. Effect of sewage sludge on some soil physical properties. *Journal of Environmental Quality*, 4: 139-142.
- Epstein, E., Taylor, J.M. et Chaney, R.L., 1976. Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. *Journal of Environmental Quality*, 5: 422-426.
- Espiau, P., 1994. Le complexe absorbant. In: Masson (Editor), *Pédologie 2. Constituants et propriétés des sols*. M. Bonneau et B. Souchier, Paris, pp. 489-510.
- Essington, M.E. et Mattigod, S.V., 1990. Element partitioning in size and density-fractionated sewage sludge and sludge-amended soil. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 385-394.
- Essington, M.E. et Mattigod, S.V., 1991. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 350-356.

Eusden, J.D. et al., 2002. Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailings from Leadville, Colorado. *Waste Management*, 22: 117-135.

F

Feinberg, M., 2000. La validation des méthodes d'analyse. *Cahier Techniques de l'INRA*, 44: 19-49.

Feller, C., 1979. Une méthode de fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. Application aux sols tropicaux, à textures grossières, très pauvres en humus. *Cahier de l'ORSTOM, série Pédologie*, XVII(4): 339-346.

Feller, C., 1997. La matière organique des sols : aspects historiques et état des conceptions actuelles. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 83: 85-98.

Feller, C., Burtin, G., Gerard, B. et Balesdent, J., 1989. Application des méthodes de fractionnement granulométrique à l'étude des matières organiques des sols, Journées-laboratoires de l'ORSTOM, Montpellier, 12-19 septembre 1989.

Fendorf, S.E., Sparks, D.L., Lamble, G.M. et Kelley, M.J., 1994. Applications of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soils. *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1583-1595.

Fließbach, A., Martens, R. et Reber, H.H., 1994. Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge. *Soil Biology and Biochemistry*, 26: 1201-1205.

Flores-Vélez, L., 1996. Essai de spéciation des métaux dans les sols : cas du Cu dans les vignobles. Thèse de 3^{ème} Cycle, Université de Paris XII, 132 pp.

Flores-Vélez, L.M., Ducaroir, J., Jaunet, A.M. et Robert, M., 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science*, 47: 523-532.

G

Giller, K.E., Witter, E. et McGrath, S.P., 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 30: 1389-1414.

- Godfrin, F.M. et Van Bladel, R., 1990. Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. *Science du Sol*, 28: 15-26.
- Godin, P., 1983. Les sources de pollution des sols : essai de quantification des risques dus aux éléments traces. *Science du Sol*, 2: 73-88.
- Gomez, A. et Desenfants, C., 1989. Détermination des phases fixatrices de différents métaux dans deux types de sol en fonction de la nature organique ou minérale de la pollution, Qualité et conservation des sols. Devenir des polluants dans les sols. Collection Recherche Environnement, pp. 91-118.
- Gomez, A. et Juste, C., 1979. Mobilité du cadmium, du mercure, du nickel et du plomb associés à des acides humiques ou à des anions minéraux dans des colonnes de sable. Colloques internationaux du CNRS. Migration organo-minérales dans les sols tempérés: 291-296.
- Gomez, A., Soldà, P., Lambrot, C., Wilbert, J. et Juste, C., 1992. Bilan des éléments traces métalliques transférés dans un sol sableux après 16 années d'apports continus et connus de boues de station d'épuration et de fumier de ferme en monoculture irriguée de maïs. Convention de recherche n°89-256: 15p.
- Gregorich, E.G., Carter, M.R., Angers, D.A., Monreal, C.M. et Ellert, B.H., 1994. Towards a minimum data set to assess soil organic matter quality in agricultural soils. *Agriculture and Agrifood Canada*: 367-385.
- Gregorich, E.G., Drury, C.F. et Baldock, J.A., 2001. Changes in soil carbon under long-term maize in monoculture and legume-based rotation. *Canadian Journal of Soil Science*, 81: 21-31.
- Gregorich, E.G., Ellert, B.H. et Monreal, C.M., 1995. Turnover of soil organic matter and storage of corn residue carbon estimated from natural ¹³C abundance. *Canadian Journal of Soil Science*, 75: 161-167.
- Greter-Domergue, F.L. et Vedy, J.C., 1989. Entraînement gravitaire de Cd, Cu, Zn dans des sols reconstitués avec des boues compostées. *Science du Sol*, 27: 227-242.
- Guillet, B., 1994. L'abondance naturelle des isotopes du carbone comme moyen d'étude de l'âge, du renouvellement et de l'origine des matières organiques des sols. In: M. Bonneau and B. Souchier (Editors), *Pédologie - Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris, pp. 297-315.
- Gulyas, F., Szili Kovacs, T. et Szegi, J., 1987. Influence of sewage sludge application on the microbiological properties of soil. In: W.a. Szabolcs (Editor), *Agricultural waste management and environmental protection*, pp. 201-204.

Gupta, S.C., Dowdy, R.H. et Larson, W.E., 1977. Hydraulic and thermal properties of a sandy soil as influenced by incorporation of sewage sludge. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 41: 601-605.

H

Han, N. et Thompson, M.L., 1999. Copper binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids. *Journal of Environmental Quality*, 28: 939-944.

Hargé, J.C., 1997. Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Joseph Fourier - Grenoble I.

Hassink, J., 1995a. Decomposition rate constants of size and density fractions of soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 59: 1631-1635.

Hassink, J., 1995b. Density fractions of soil macroorganic matter and microbial biomass as predictors of C and N mineralization. *Soil Biology and Biochemistry*, 27: 1099-1108.

Hassink, J., Whitmore, A.P. et Kubat, J., 1997. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soils to protect organic matter. *European Journal of Agronomy*, 7: 189-199.

Hatira, A., Gallali, T., Rouiller, J. et Guillet, B., 1990. Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. *Science du sol*, 28: 123-135.

Haynes, R.J., Swift, R.S. et Stefen, R.C., 1991. Influence of mixed cropping rotation (pasture-arable) on organic matter content, water-stable aggregation and clod porosity in a group of soils. *Soil Tillage Res.*, 19: 77-87.

Heckman, J.R., Angle, J.S. et Chaney, R.L., 1987. Residual effects of sewage sludge on soybean: I. Accumulation of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 16: 113-117.

Herbillon, A.J., 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In: Masson (Editor), *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. M. Bonneau et B. Souchier, Paris, pp. 17-45.

Herrick, J.E., 2000. Soil quality: an indicator of sustainable land management? *Applied Soil Ecology*, 15: 75-83.

- Hétier, J.M., Gutierrez Jerez, F. et Bruckert, S., 1974. Morphoscopie et composition des complexes organo-minéraux des andosols. *C. R. Acad. Sc. Paris.*, 278: 2735-2737.
- Hinesly, T.D., Ziegler, E.L. et Barrett, G.L., 1979. Residual effects of irrigating corn with digested sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 8: 35-38.
- Hohla, G.N., Jones, R.L. et Hinesly, T.D., 1978. The effect of anaerobically digested sewage on organic fractions of Blount silt loam. *Journal of Environmental Quality*, 7: 559-563.
- Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux, préparation, analyse diffractométrique et détermination, 136 pp.
- Hue, N.V., Silva, J.A. et Arifin, R., 1988. Sewage sludge-soil interactions as measured by plant and soil chemical composition. *Journal of Environmental Quality*, 17: 384-390.

1 - J

- Ibekwe, A.M., Angle, J.S., Chaney, R.L. et Van Berkum, P., 1995. Sewage sludge and heavy metal effects on nodulation and nitrogen fixation of legumes. *Journal of Environmental Quality*, 24: 1199-1204.
- Jauzein, M., 1998. L'évaluation du risque écotoxicologique pour la gestion des sols pollués, *Ecotoxicologie des sols et des déchets : enjeux réglementaires, normalisation et recherches*. ADEME, Paris, pp. 116-128.
- Jauzein, M., Feix, I. et Wiart, J., 1995. Les micro-polluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, 224 pp.
- Jenkinson, D.S., Fox, R.H. et Rayner, J.H., 1985. Interactions between fertilizer nitrogen and soil nitrogen - the so-called 'priming effect'. *Journal of Soil Science*, 36: 425-444.
- Jenkinson, D.S. et Rayner, J.H., 1977. The turnover of soil organic matter in some of the rothamsted classical experiments. *Soil Science*, 123: 298-305.
- Jocteur Monrozier, L. et Duchaufour, P., 1986. Données récentes sur l'humification. *Science du Sol*, 25(4): 377-388.
- Jolivet, C., 2000. Le carbone organique des sols des Landes de Gascogne. Variabilité spatiale et effet des pratiques sylvicoles et agricoles. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Bourgogne, 230 pp.
- Jolivet, C., Arrouays, D., Andreux, F. et Lévêque, J., 1997. Soil organic carbon dynamics in cleared temperate forest spodosols converted to maize cropping. *Plant and Soil*, 191: 225-231.

- Jolivet, C., Arrouays, D., Lévêque, J., Andreux, F. et Chenu, C., A paraître. Organic carbon dynamics in soil particle-size separates of temperate forest Spodosols converted to maize cropping. *European Journal of Soil Science*.
- Jordan, D., Kremer, R.J., Bergfield, W.A., Kim, K.Y. et Cacnio, V.N., 1995. Evaluation of microbial methods as potential indicators of soil quality in historical agricultural fields. *Biology and Fertility of Soils*, 19: 297-302.
- Juillot, F., 1998. Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Paris 7, 244 pp.
- Juste, C., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines, Ademe Ed., 209 pp.
- Juste, C. et Mench, M., 1992. Long term application of sewage sludge and its effects on metal uptake by crops. *Biochemistry of trace metals*. Lewis Publ. Inc., 159-193 pp.
- Juste, C. et Soldâ, P., 1977. Effets d'applications massives de boues de station d'épuration urbaines en monoculture de maïs : actions sur le rendement et la composition des plantes et sur quelques caractéristiques du sol.
- Juste, C. et Soldâ, P., 1985. Effect on a long term sludge disposal on cadmium and nickel toxicity to a continuous maize crop. In: P. L'Hermite (Editor), *Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes*. D. Reidel publishing company, pp. 336-347.
- Juste, C. et Soldâ, P., 1988. Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. *Agronomie*, 8: 897-904.
- Juste, C. et Soldâ, P., 1989. Incidence d'une modification de la localisation des métaux lourds du sol sur leur biodisponibilité, *Qualité et conservation des sols. Devenir des polluants dans les sols*. Collection Recherche Environnement, pp. 119-137.
- Juste, C. et Tauzin, J., 1986. Evolution du contenu en métaux lourds d'un sol de limon maintenu en jachère nue après 56 années d'application continue de divers engrais et amendements. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 9: 739-746.

K

- Kelly, J.J. et Tate III, R.L., 1998. Effects of heavy metal contamination and remediation on soil microbial communities in the vicinity of a zinc smelter. *Journal of Environmental Quality*, 27: 609-617.
- Kennedy, A.C. et Smith, K.L., 1995. Soil microbial diversity and the sustainability of agricultural soils. *Plant and Soil*, 170: 75-86.
- Kerven, G.L., 1995. Quantitative ^{27}Al NMR spectroscopic studies of Al(III) complexes with organic acid ligands and their comparison with Geochem predict values. *Plant and Soil*, 171: 35-39.
- Khaleel, R., Reddy, K.R. et Overcash, M.R., 1981. Changes in soil physical properties due to organic waste applications: a review. *Journal of Environmental Quality*, 10: 133-141.
- Khan, M. et Scullion, J., 2000. Effect of soil on microbial responses to metal contamination. *Environmental Pollution*, 2000: 115-125.
- Kiekens, L., 1983. Behaviour of heavy metals in soils. In: S. Berglund, R.D. Davis and P. L'Hermite (Editors), *Utilisation of sewage sludge on land : rates of application and long-term effects of metals*, pp. 126-134.
- Kiekens, L. et Cottenie, A., 1983. Behaviour of copper in soils: adsorption and complexation reactions. In: S. Berglund, R.D. Davis and P. L'Hermite (Editors), *Utilisation of sewage sludge on land: rates of application and long terme effects of metals*, pp. 85-101.
- Kim, S.J., Chang, A.C., Page, A.L. et Warneke, J.E., 1988. Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*, 17: 568-573.
- Knoepp, J.D., Coleman, D.C., Crossley Jr, D.A. et Clark, J.S., 2000. Biological indices of soil quality: an ecosystem case study of their use. *Forest Ecology and Management*, 138: 357-368.
- Kononova, M.M., 1966. *Soil organic matter*. Pergamon Press, 544 pp.
- Korcak, R.F. et Fanning, D.S., 1985. Availability of applied heavy metals as a function of type of soil material and metal source. *Soil science*, 140: 23-34.
- Krebs, R., Gupta, S.K., Furrer, G. et Schulin, R., 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 27: 18-23.

Kunz, A. et Jardim, W.F., 2000. Complexation and adsorption of copper in raw sewage. *Water Resources*, 34(7): 2061-2068.

L

Lamy, I., Bourgeois, S. et Bermond, A., 1993. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. *Journal of Environmental Quality*, 22: 731-737.

Larsen, K.E., 1983. Cadmium content in soil and crops after use of sewage sludge, Utilisation of sewage sludge on land : rates of application and long term effects of metals, pp. 157-165.

Larson, W.E. et Pierce, F.J., 1991. Conservation and enhancement of soil quality. Evaluation for sustainable land management in the developing world, International board for soil research and management, Bangkok, Thailand, pp. 175-203.

Latrille, C., 1998. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fonds géochimique naturel. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Nancy I, 126 pp.

Leleyter, L., 1998. Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau : application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'Ill (France). Thèse de 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 297 pp.

Levi-Minzi, R., Riffaldi, R., Guidi, G. et Poggio, G., 1984. Chemical characterization of soil organic matter in a field study with sewage sludges and composts. In: J.H. Williams, G. Guidi et P. L'Hermite (Editors), Long term effects of sewage sludge and farm slurries application, pp. 151-160.

L'Herroux, L., Le Roux, S., Appriou, P. et Martinez, J., 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environmental Pollution*, 97: 119-130.

Liang, B.C. et Mackenzie, A.F., 1992. Changes in soil organic carbon and nitrogen after six years of corn production., 153: 307-313.

Lindsay, B.J. et Logan, T.J., 1998. Field response of soil physical properties to sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 27: 534-542.

Linères, M., Chaussod, R., Juste, C. et Solda, P., 1989. Microbial biomass and biological activities in an acid sandy soil treated with sewage sludge or farmyard manure in a long term field experiment. In: A.H. Dirdzwager and P. L'Hermite (Editors), Sewage sludge

- treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects, pp. 517-520.
- Linères, M., Juste, C., Tauzin, J. et Gomez, A., 1985. Effect of a long term sludge disposal on the soil organic matter characteristics. In: P. L'Hermite (Editor), Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes. D. Reidel publishing company, pp. 290-303.
- Lo, K.S.L., Yang, W.F. et Lin, Y.C., 1992. Effects of organic matter on the specific adsorption of heavy metals by soil. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 34: 139-153.
- Logan, E.M., Pulford, I.D., Cook, G.T. et MacKenzie, A.B., 1997. Complexation of Cu^{2+} and Pb^{2+} by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, 48: 685-696.
- Loué, A., 1993. *Oligoéléments en agriculture*, 577 pp.

M

- Mann, L.K., 1986. Changes in soil carbon storage after cultivation. *Soil Science*, 142: 279-288.
- Marinari, S., Masciandaro, G., Ceccanti, B. et Grego, S., 2000. Influence of organic and mineral fertilizers on soil biological and physical properties. *Bioresource Technology*, 72: 9-17.
- Mariotti, A., 1991. Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux. *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, XXVI: 299-313.
- Mary, B., Fresneau, C., Morel, J.L. et Mariotti, A., 1993. C and N cycling during decomposition of root mucilage, roots and glucose in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 25: 1005-1014.
- Mattigod, S.V., Page, A.L. et Thornton, I., 1986. Identification of some trace metal minerals in a mine-waste contaminated soil. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 254-258.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc., New York, 406 pp.

- McGrath, S.P., 1987. Long-term metal transfers following applications of sewage sludge. In: P.J. Coughtrey, M.H. Martin and M.H. Unsworth (Editors), *Pollutants Transport and Fate in Ecosystems*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 301-317.
- McGrath, S.P., Chaudri, A.M. et Giller, K.E., 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology*, 14: 94-104.
- McGrath, S.P. et Lane, P.W., 1989. An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge. *Environmental Pollution*, 60: 235-256.
- McGrath, S.P., Zhao, F.J., Dunham, S.J., Crosland, A.R. et Coleman, K., 2000. Long-term changes in the extractability and bioavailability of zinc and cadmium after sludge application. *Journal of Environmental Quality*, 29: 875-883.
- McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18: 61-73.
- Mench, M.J., Martin, E. et Soldà, P., 1994. After effects of metal derived from a highly metal-polluted sludge on maize (*Zea Mays L.*). *Water, Air and Soil Pollution*, 75: 277-291.
- Mench, M., Gomez, A. et Juste, C., 1989. Transfert des métaux du sol au végétal : principaux mécanismes et facteurs impliqués, *Qualité et conservation des sols. Devenir des polluants dans les sols*. Collection Recherche Environnement, pp. 183-207.
- Metzger, L., Levanon, D. et Mingelgrin, U., 1987. The effect of sewage sludge on soil structural stability: microbiological aspects. *Soil Science Society of America Journal*, 51: 346-351.
- Mignot-Delprat, L., 1997. Caractérisation du carbone organique soluble sous monoculture de maïs en sol sableux landais. Influence sur les émissions de protoxyde d'azote. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Bordeaux I, 146 pp.
- Miller, R.H., 1974. Factors affecting the decomposition of an anaerobically digested sewage sludge in soil. *Journal of Environmental Quality*, 3: 376-380.
- Miller, W.P., Mc Fee, W.W. et Kelly, J.M., 1983. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *Journal of Environmental Quality*, 12: 579-584.
- Millot, G., 1964. *Géologie des argiles - Altérations, sédimentologie, géochimie*, Paris, 499 pp.
- Mitchell, M.J., Hartenstein, R., Swift, B.L., Neuhauser, E.F., Abrams, B.I., Mulligan, R.M., Brown, B.A., Craig, D. et Kaplan, D., 1978. Effects of different sewage sludges on some

- chemical and biological characteristics of soil. *Journal of Environmental Quality*, 7: 551-559.
- Molish, H., 1937. *Der Einfluss einer Pflanze auf die andere-Allelopathie*. Fisher, Jena.
- Monnier, G., 1965. *Action des matières organiques sur la stabilité structurale des sols*. Thèse de Doct. Etat, Université de Paris.
- Morel, J.L., 1997. Assessment of phytoavailability of trace elements in soils. *Analisis Magazine*, 25: 70-72.
- Morel, J.L., Andreux, F., Habib, L. et Guckert, A., 1987. Comparison of the adsorption of maize root mucilage and polygalacturonic acid on montmorillonite homoionic to divalent lead and cadmium. *Biology and fertility of soils*, 5: 13-17.
- Morel, J.L. et Guckert, A., 1989. Utilisation agricole des boues des stations d'épuration : transfert sol- plante des métaux lourds, Qualité et conservation des sols. *Devenir des polluants dans les sols*. Collection Recherche Environnement, pp. 229-239.

N - O

- Narwal, R.P., Singh, B.R. et Panhwar, A.R., 1983. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soils: I. Effect of sewage sludge and soil pH on the yield and chemical composition of rape. *Journal of Environmental Quality*, 12: 358-365.
- Nyamangara, J. et Mzezewa, J., 1999. The effect of long-term sewage sludge application on Zn, Cu, Ni and Pb levels in a clay loam soil under pasture grass in Zimbabwe. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 73: 199-204.
- Oades, J.M., 1984. Soil organic matter and structural stability : mechanisms and implications for management. *Plant and Soil*, 76: 319-337.
- Odell, R.T., Melsted, S.W. et Walker, W.M., 1984. Changes in organic carbon and nitrogen of Morrow plot soils under different treatments, 1904-1973. *Soil Science*, 137: 160-171.

P

- Pagliai, M., Guidi, G., La Marca, M., Giachetti, M. et Lucamante, G., 1981. Effect of sewage sludges and composts on soil porosity and aggregation. *Journal of Environmental Quality*, 4: 556-561.

- Paré, T., Dinel, H., Moulin, A.P. et Townley-Smith, L., 1999. Organic matter quality and structural stability of a black Chernozemic soil under different manure and tillage practices. *Geoderma*, 91: 311-326.
- Parfitt, R.L. et Greenland, D.J., 1970. Adsorption of polysaccharides by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34: 862-866.
- Pascal, P., 1962. Nouveau traité de chimie minérale - le zinc, Tome V, Paris.
- Pascal, P., 1963. Nouveau traité de chimie minérale - le plomb, Tome VIII, Paris.
- Patrick, R.A.D., Charnock, J.M., England, K.E.R., Mosselmans, J.F.W. et Wright, K., 1998. Lead sorption on the surface of ZnS with relevance to flotation: a fluorescence REFLEXAFS study. *Minerals Engineering*, 11: 1025-1033.
- Petruzzelli, G., Guidi, G. et Lubrano, L., 1985. Modification of heavy metals solubility in soil treated with sewage sludge. In: P. L'Hermite (Editor), Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes. D. Reidel publishing company, pp. 478-485.
- Piccolo, A. et Stevenson, F.J., 1982. Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. *Geoderma*, 27: 195-208.
- Planquart, P., Bonin, G., Prone, A. et Massiani, C., 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *The Science of the Total Environment*, 241: 161-179.
- Plenet, D., Lubet, E. et Juste, C., 1993. Evolution à long terme du statut carboné du sol en monoculture non irriguée du maïs (*Zea mays* L.). *Agronomie*, 13: 685-698.
- Powlson, D.S. et Brookes, P.C., 1987. Measurement of soil microbial biomass provides an early indication of changes in total soil organic matter due to straw incorporation. *Soil Biology and Biochemistry*, 19(2): 159-164.
- Prost, R., 1989. Qualité et conservation des sols : devenir des polluants dans les sols. Qualité et conservation des sols : devenir des polluants dans les sols, 34. Collection Recherche environnement, 288 pp.
- Puget, P., Angers, D.A. et Chenu, C., 1999. Nature of carbohydrates associated with water-stable aggregates of two cultivated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 31: 55-63.
- Puget, P., Besnard, E. et Chenu, C., 1996. Une méthode de fractionnement des matières organiques particulières des sols en fonction de leur localisation dans les agrégats. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 322: 965-972.
- Puget, P., Chenu, C. et Balesdent, J., 1995. Total and young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils. *European Journal of Soil Science*, 46: 449-459.

R

- Ramos, L., Hernandez, L.M. et Gonzalez, M.J., 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park. *Journal of Environmental Quality*, 23: 50-57.
- Rappaport, B.D., Martens, D.C., Reneau, R.B. et Simpson, T.W., 1987. Metal accumulation in corn and barley grown on a sludge-amended typic ochraqualf. *Journal of Environmental Quality*, 16: 29-33.
- Rappaport, B.D., Martens, D.C., Reneau, R.B. et Simpson, T.W., 1988. Metal availability in sludge-amended soils with elevated metal levels. *Journal of Environmental Quality*, 17: 42-47.
- Rashid, M.A., 1985. *Geochemistry of marine humic compounds*. Springer-Verlag New York Inc., 300 pp.
- Raun, W.R., Johnson, G.V., Phillips, S.B. et Westerman, R.L., 1998. Effect of long-term N fertilization on soil organic C and total N in continuous wheat under conventional tillage in Oklahoma. *Soil & Tillage Research*, 47: 323-330.
- Reeves, D.W., 1997. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil & Tillage Research*, 43: 131-167.
- Rice, E.L., 1984. *Allelopathy*. Academic press, Londres.
- Robert, M., 1996. Différents types de transfert du sol vers les hydrosystèmes : dissous ou particulaire, latéral ou vertical, *Transfert des polluants dans les hydrosystèmes*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris, pp. 13-26.
- Romig, D.E., Garlynd, M.J., Harris, R.F. et McSweeney, K., 1995. How farmers assess soil health and quality. *Journal of Soil and Water Conservation*, 50: 229-236.
- RP, 1995. *Référentiel pédologique*, Paris, 332 pp.

S

- Sanders, J.R. et Adams, T.M., 1987. The effects of pH and soil type on concentrations of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. *Environmental Pollution*, 43: 219-228.

- Sappin-Didier, V., Denaix, L., Soldâ, P. et Mench, M., 1999. Etude en essais de longue durée de l'accumulation par deux végétaux d'éléments traces issus d'apports cumulés de boues de station d'épuration d'eaux usées à un sol sableux. Convention ADEME - INRA n°95 750 36: 73p.
- Sappin-Didier, V. et Gomez, A., 1994. Réhabilitation des sols pollués par des métaux toxiques. Exemple de l'apport de grenaille d'acier. *Analisis Magazine*, 22(2): 2830.
- Sauvé, S., McBride, M. et Hendershot, W., 1998. Soil solution speciation of lead (II) : effect of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 62: 618-621.
- Schnitzer, M., 1978. Humic substances: chemistry and reactions. In: M. Schnitzer and S.U. Khan (Editors), *Soil organic matter*. Elsevier North-Holland, New York, pp. 1-64.
- Schnitzer, M., 1982. Organic matter characterization. In: Page, Miller and Keeney (Editors), *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*, pp. 581-594.
- Schnitzer, M. et Preston, C.M., 1986. Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 326-331.
- Schoenholtz, S.H., Van Miegroet, H. et Burger, J.A., 2000. A review of chemical and physical properties as indicators of forest soil quality: challenges and opportunities. *Forest Ecology and Management*, 138: 335-356.
- Shuman, L.M., 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 656-660.
- Shuman, L.M., 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140(1): 11-22.
- Silviera, D.J. et Sommers, L.E., 1977. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 6(1): 47-52.
- Simon-Sylvestre, G. et Dambrine, E., 1994. Le soufre. In: Masson (Editor), *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. M. Bonneau et B. Souchier, Paris, pp. 569-578.
- Six, J., Elliot, E.T. et Paustian, K., 2000. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biology and Biochemistry*, 32: 2099-2103.
- Smith, B.N. et Epstein, S., 1971. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. *Plant Physiology*, 47: 380-384.
- Sobanska, S., 1999. Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. Approches par méthodes spectroscopiques. Thèse de 3^{ème} cycle Thesis, Université de Lille, 152 pp.

- Sollin, P., Homann, P. et Cadwell, B.A., 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74: 65-105.
- Sommerfeldt, T.G., Chang, C. et Entz, T., 1988. Long term annual manure applications increase soil organic matter and nitrogen, and decrease carbon to nitrogen ratio. *Soil Science Society of America Journal*, 52: 1668-1672.
- Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.S., Bacon, J.R. et Bain, D.C., 1999. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, 14: 621-633.
- Sparling, G.P., Feltham, C.W., Reynolds, J., West, A.W. et Singleton, P., 1990. Estimation of soil microbial C by fumigation-extraction method : use on soils of high organic matter content, and a reassessment of the k_{EC} factor. *Soil Biology and Biochemistry*, 30: 1369-1377.
- Sposito, G., 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., Lund, L.J. et Chang, A.C., 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 260-264.
- Stadelmann, F.X. et Furrer, O.J., 1984. Long-term effects of sewage sludge and pig slurry applications on micro-biological and chemical soil properties in field experiments. In: J.H. Williams, G. Guidi et P. L'Hermite (Editors), *Long term effects of sewage sludge and farm slurries application*, pp. 136-145.
- Stamatiadis, S., Doran, J.W. et Kettler, T., 1999. Field and laboratory evaluation of soil quality changes resulting from injection of liquid sewage sludge. *Applied Soil Ecology*, 12: 263-272.
- Stéphan, C. et Jocteur Monrozier, L., 1984. Etude de l'humine de sédiments marins récents : solubilisation de la matière organique par l'eau sous pression (autoclavage). *C. R. Acad. Sc. Paris*, 299: 475-480.
- Stevenson, F.J., 1982. *Organic matter involving metal ions in soil, Humus chemistry, genesis, composition, reaction*. John Wileys and Sons, Inc., New York, pp. 337-359.
- Stevenson, F.J., 1985. *Geochemistry of soil humic substances*. In: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw et P. McCarthy (Editors), *Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, isolation, and characterization*. John Wiley & Sons, New York, pp. 13-52.
- Stevenson, F.J., 1986. *Cycles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 380 pp.

- Stevenson, F.J. et Ardakani, M.S., 1972. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay (Editors), *Micronutrients in agriculture*. American Society of Agronomy, pp. 79-114.
- Strauch, D., 1977. Health hazards of agricultural, industrial and municipal wastes applied to land. In: R.C. Loehr (Editor), *Land as a waste management alternative*. Ann Arbor Sci. Publ., Mich, pp. 317-342.
- Strickland, T.C. et Sollin, P., 1987. Improved method for separating light-and heavy-fraction organic material from soil. *Soil Science Society of America Journal*, 51: 1390-1393.

T

- Tabatabai, M.A., 1982. Sulfur in methods of soils analysis. In: Madison (Editor), *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbial properties*. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America.
- Tamm, O., 1922. Um best ämning ow de oorganiska Komponentema i markens gel-complex. *Med. Statens skogsförsökaukt*, 19: 385-404.
- Temminghoff, E.J.M., Van Der Zee, S.E.A.T.M. et De Haan, F.A.M., 1998. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *European Journal of Soil Science*, 46: 617-628.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.
- Thompson, S.O. et Chesters, G., 1970. Infrared spectra and differential thermograms of lignins and soil humic materials saturated with different cations. *Journal of Soil Science*, 21(2): 265-272.
- Thybaud, E., 1998. Les tests d'écotoxicité terrestre, *Ecotoxicologie des sols et des déchets : enjeux réglementaires, normalisation et recherches*. ADEME, Paris, pp. 46-56.
- Tiark, A.E., Mazurak, A.P. et Chesnin, L., 1974. Physical and chemical properties of soil associated with heavy applications of manure from cattle feedlots. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38: 826-830.
- Tiessen, H. et Stewart, J.W.B., 1983. Particle-size fractions and their use in studies of soil organic matter: II. Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 509-514.

- Tipping, E., Fitch, A. et Stevenson, F.J., 1995. Proton and copper binding by humic acid: application of a discrete-site/electrostatic ion-binding model. *European Journal of Soil Science*, 46: 95-101.
- Tisdall, J.M. et Oades, J.M., 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science*, 33: 141-163.
- Turchenek, L.W. et Oades, J.M., 1979. Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. *Geoderma*, 21: 311-343.

V - W - X

- Vitarello, V.A., Cerri, C.C., Andreux, F., Feller, F. et Victoria, R.L., 1989. Organic matter and natural carbon-13 distribution in forested and cultivated oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 773-778.
- Walker, H.W. et M.M., B., 2001. Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions. *Water Resources*, 35: 875-882.
- Warkentin, B.P., 1995. The changing concept of soil quality. *Journal of Soil and Water Conservation*, 50: 226-228.
- Webley, D.M. et Jones, D., 1971. Biological transformations of microbial residues in soil. In: A.D. McLaren and J. Skujins (Editors), *Soil Biochemistry*, New York, pp. 446-485.
- Werner, 1987. Effect of long-term application of sewage sludge and garbage compost on chemical and microbiological soil characteristics. In: E. Welte and I. Szabolcs (Editors), *Agricultural waste management and environmental protection*, pp. 189-199.
- Wiat, J., Six, P. et Van Laethem, C., 1996. Origine, typologie et composition des boues d'épuration urbaines, *Journées techniques de l'Ademe : valeur fertilisante des boues d'épuration urbaines*, pp. 15-22.
- Xu, Y., Schwartz, F.W. et Traina, S.J., 1994. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces. *Environmental Science & Technology*, 28: 1472-1480.
- Yingming, L. et Corey, R.B., 1993. Redistribution of sludge-borne cadmium, copper, and zinc in a cultivated plot. *Journal of Environmental Quality*, 22 : 1-8.