

N° d'ordre : 1785

THESE

présentée pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

Spécialité : Sciences des Agroressources

par

David GAVALDA

**DEVENIR DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES
DANS LES BOULBENES (LUVI-REDOXISOL)
APRES EPANDAGE DE BOUES GRANULEES**

Soutenue le 30 mai 2001 devant le jury composé de :

M. REVEL J.-C. Professeur INPT-ENSAT	Président
M. BAIZE D. Directeur de recherche INRA Orléans	Rapporteur
M. MOREL J.-L. Professeur INPL-ENSAIA	Rapporteur
M. FREYSSINET P. Ingénieur BRGM Orléans	Examineur
Mme GUIRESSE M. Maître de conférences INPT-ENSAT	Directeur de Thèse
M. VIGNOLES C. Chargé de mission à la Générale des Eaux	Examineur
M. TARDY Y. Professeur INPT-ENSAT	Examineur

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Substances Humiques et Nutrition Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse sous la direction de Madame GUIRESSE. Je tiens à remercier Mme M. GUIRESSE pour son dynamisme, sa disponibilité et ses précieux conseils. J'ai été particulièrement sensible à l'excellente ambiance dans lequel ce travail s'est effectué : le dialogue a toujours été libre et facile, que nous partagions les mêmes opinions ou non.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur REVEL, Professeur à l'ENSAT et codirecteur de l'équipe Substances Humiques et Nutrition Minérale, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je garde de très bons souvenirs de nos "conversations minéralogiques".

Je remercie Messieurs BAIZE, Directeur de Recherche à l'INRA d'Orléans, et Monsieur MOREL, Professeur à l'ENSAIA, d'avoir trouvé le temps d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs. Leurs remarques m'ont permis de parfaire ce manuscrit.

La réalisation de cette étude a été possible grâce au soutien de la Générale des Eaux. De ce fait, je remercie vivement Monsieur VIGNOLES, Chargé de mission à la Générale des Eaux, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'adresse ma sincère reconnaissance à Monsieur TARDY, Professeur à l'ENSAT, pour son aide dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Je remercie Monsieur FREYSSINET, Ingénieur au BRGM, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger au jury de ma thèse.

Je tiens à remercier Messieurs MERLINA et SILVESTRE, Ingénieurs d'étude à l'ENSAT, pour leur disponibilité et pour leur contribution efficace à toutes les étapes de ce travail. Je suis reconnaissant à Monsieur MORARD, Professeur à l'ENSAT et codirecteur de l'équipe Substances Humiques et Nutrition Minérale, de m'avoir permis de travailler dans son laboratoire.

J'ai une pensée particulière pour M&Mme GESTES, du domaine de Borret, qui m'ont permis de réaliser le travail sur le terrain dans d'excellentes conditions, même si parfois mes "exigences d'apprenti-chercheur" allaient quelque peu à l'encontre du bon sens.

Enfin un grand merci à l'équipe de joyeux lurons de l'ENSAT (personnels et étudiants) dont la bonne humeur et les compétences multiples et variées m'ont permis de mener à bien ce travail : Mme GIOVANNINI (avec qui j'ai fait mes premiers pas dans le laboratoire), Edith (http://www.SOS_informatique/Help.com), Stéphane (arme tactique non conventionnelle), M & Mme GALY (propriétaires de la maison du bonheur), Jeff (4807m, St Cyprien,...), Pilar (ex-chargée des relations sociales à l'ENSAT), Lolotte (et son encombrant chapeau), Guillaume (M. BEAN, denrée rare), l'unique Rénatou, Annick (doyenne du labo), Adeline (et ces fameuses tartes au citron), Antoine (inventeur d'un nouveau concept d'étudiant), Eric P. (à l'humour caustique et corrosif...) et ses pypotoxines (Agnès et Anne, duo de choc).....sans oublier (dans le désordre)..... Mister K., Christian, Josiane, Benoît, Sylvain, Anne-so, Lydie, Maud, Marie-Pierre, Céline, Saher, Hector, Sabine, Hamdi, Virginie, Ilona, Hayet, Cendrine, Véronique, Alex, Javier, Boris, Jane, André, les poissons.....

Pour finir je ne pourrai jamais assez remercier mes parents pour leur soutien inconditionnel durant toutes mes études.

SOMMAIRE

Première partie : Fonctionnement pédogénétique des boubènes

INTRODUCTION GENERALE	3
A – ORIGINE ET EVOLUTION DES SOLS	9
B – POTENTIALITES AGRONOMIQUES ET CONTRAINTES DU MILIEU	15
C – CARACTERISTIQUES PEDOLOGIQUES ET AGROLOGIQUES	19
1 - Description du profil	19
2 - Propriétés physico-chimiques	22
3 - Essai de modélisation de la répartition des éléments traces dans le profil	93

Deuxième partie : Suivi de l'impact d'un épandage de boue granulée séchée

A - INTRODUCTION	121
B – DISPOSITIF EXPERIMENTAL	123
1 - Site expérimental	123
2 - Application des traitements	124
3 - Campagnes de prélèvements	125
4 - Traitement statistique des données	127
5 - Qualité des boues et éléments fertilisants	127
C – BOUE ET QUALITE DES SOLS	131
1 - matériel et méthode	131
2 - Etat des sols avant épandage	133
3 - Etat des sols après épandage et après récolte de la première culture de maïs	137
D – BOUE ET QUALITE DE LA PREMIERE CULTURE DE MAÏS APRES EPANDAGE	139
1 - Matériel et méthode	139
2 - Suivi de la culture	141
3 - Production de biomasse et rendement	141
4 - Composition du maïs	145
5 - Exportation des éléments métalliques traces par la culture	153
6 - Détermination de la valeur fertilisante de la boue	154
7 - Conclusion	156
E – BOUE ET QUALITE DES EAUX DE DRAINAGE	157
1 - Matériel et méthode	157
2 - Lixiviation des cations et des anions majeurs	158
3 - Conclusion	167
F – BILAN DES FLUX	169
1 - Hypothèses nécessaires à la réalisation des bilans	169
2 - Analyses des résultats	173
3 - Conclusion	173
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	177
ANNEXES	193
LISTE DES FIGURES	247
LISTE DES TABLEAUX	253
TABLE DES MATIERES	255

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Terres forts, sables fauves et boubènes constituent les trois grands ensembles pédologiques du sud-ouest de la France ; les boubènes couvrant à elles seules près de 800 000 hectares. Ce terme de boubène désigne des sols acides, limoneux et battants en surface, argileux en profondeur et soumis à un engorgement épisodique lié à la présence d'une nappe perchée temporaire. En terme de taxonomie, ces sols peuvent être rattachés au grand ensemble de référence des Luvisols selon le Référentiel Pédologique ou à la catégorie des *Aqualfs* de la classification américaine. A l'échelle du globe, les Luvisols représentent 7 % des sols mondiaux et sont la sixième unité pédologique en terme d'extension géographique. Les boubènes se développent sur des dépôts alluviaux, d'où leur répartition géographique calquée en grande partie sur le réseau hydrographique régional. La densité de ce dernier explique en partie l'importance de l'extension géographique de ces sols.

La situation défavorable des boubènes tant sur le plan de leur régime hydrique que sur leur "pauvreté chimique" a longtemps constitué le principal axe de recherche des travaux conduits sur ces sols. Plus récemment, la pression croissante exercée par l'homme sur ces écosystèmes (intensification de l'agriculture, urbanisation, ...) a initié de nouveaux axes de recherche au rang desquels figurent les préoccupations environnementales. L'horizon travaillé de ces sols lessivés dégradés est très pauvre en éléments colloïdaux. Le taux d'humus descend très fréquemment en dessous de 1,5 %, ce qui n'est pas sans conséquence sur le niveau de fertilité de ces milieux.

Par ailleurs, les grandes agglomérations génèrent des stocks importants de matières fertilisantes issues du traitement des eaux résiduaires. La production annuelle française de ces sous-produits de l'épuration urbaine représente actuellement près de 900 000 tonnes de matière sèche et devrait augmenter de 50 % d'ici 2005. A l'échelle de l'Europe, la production annuelle de boues est estimée à 7 000 000 de tonnes de matière sèche et devrait augmenter pour atteindre 15 à 20 000 000 tonnes.

L'élimination de ces boues de station d'épuration urbaine n'est pas chose aisée. Essentiellement constitués de protéines microbiennes, ces floccs bactériens peuvent être recyclés en agriculture ce qui permettrait d'améliorer, *a priori*, le statut organique de ces sols. Toutes les réglementations françaises, européennes et américaines qui se sont succédées ont toujours favorisé cette voie de recyclage depuis la loi française de juillet 1975. Plus récemment, la loi du 13 juillet 1992 prévoit d'interdire à partir de 2002 la mise en décharge des déchets organiques valorisables. La valorisation peut-être énergétique puisque les boues déshydratées sont auto-combustibles mais leur incinération engendre un déchet minéral ultime qui doit être stocké en décharge de classe 1.

La richesse des boues en éléments fertilisants (azote, phosphore, soufre, et oligo-éléments) est un argument de poids en faveur du recyclage par la filière agricole. De plus, l'arrêté de janvier 1998 pose un cadre réglementaire précis et rigoureux qui concerne aussi bien le suivi des chantiers d'épandage que la qualité des produits épandus. En effet, les boues de station d'épuration concentrent toute la pollution collectée par le réseau d'égout. La surveillance des réseaux a permis de fortement améliorer la qualité des effluents à traiter, cependant certains produits non biodégradables demeurent au rang desquels figurent les micro-polluants organiques et minéraux. Dans ce travail, seuls les éléments traces minéraux ont été étudiés.

Dans toutes les réglementations, seuls six à huit éléments sont suivis : cuivre (Cu), zinc (Zn), chrome (Cr), nickel (Ni), plomb (Pb), cadmium (Cd), mercure (Hg) et plus rarement le sélénium (Se). Pour le mercure, la volatilité de cet élément ainsi que les très faibles teneurs mesurées nécessitent des protocoles de conservation, d'extraction et de dosage spécifiques. En outre, d'importants efforts ont été réalisés afin d'identifier et de supprimer les principales sources domestiques de mercure (thermomètre, pile, amalgame dentaire,..) : tous ces efforts ont permis d'abaisser considérablement la teneur en mercure des boues. Pour toutes ces raisons, le mercure n'a pas été suivi dans ce travail.

Les Luvi-rédoxisols, appelés Boulbènes en région Midi-Pyrénées, sont très abondants puisque c'est vers ce type de sol qu'évoluent toutes les alluvions depuis le début du quaternaire. Fréquents autour de toutes les agglomérations, ces sols sont donc susceptibles de recevoir des boues des stations d'épuration urbaines. Il était donc logique que les responsables de la filière d'élimination des boues s'intéressent aux sols, aux teneurs et aux comportements des éléments traces au sein des boulbènes puisque très peu de données ont été acquises jusqu'à ces dernières années.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude du fond géochimique des boulbènes : les travaux en la matière sont très récents et peu nombreux. A cette fin, un profil a été échantillonné régulièrement tous les 10 cm. Sur chaque prélèvement les analyses suivantes ont été réalisées : caractéristiques physico-chimiques classiques, teneurs totales en éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na, P, Ti) et traces (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr et lanthanides), teneurs en éléments traces extractibles au DTPA (supposées biodisponibles), spéciation du fer et du manganèse et caractérisation de la fraction argileuse. Une étude bibliographique pour chaque élément a permis de comparer les teneurs observées aux teneurs relevées dans d'autres types de sol ou dans des sols ayant subi la même pédogenèse mais sur des sites différents. Par la suite, l'étude de la composition globale du sol permettra de mettre en évidence les relations entre les différents minéraux du sol. Dans ce cadre, l'échantillonnage systématique a pour but de localiser les zones d'accumulation privilégiées pour chaque élément trace. En outre, les données recueillies ont permis de proposer une reconstitution de la composition minéralogique de chaque échantillon. Pour finir, l'ensemble des données recueillies a fait l'objet d'un traitement statistique afin d'associer une phase porteuse à chaque élément trace et de préciser son devenir.

Le second objectif de ce travail est d'apprécier l'intérêt agronomique et les limites environnementales que peut présenter un épandage de boues pour ces Luvi-rédoxisols. Pour cela, un essai *in-situ* a été mené, il se distingue des multiples expérimentations rencontrées dans la littérature par plusieurs points originaux. En premier lieu, les boues testées ont bénéficié d'un nouveau mode de conditionnement (séchage thermique) qui a permis d'obtenir des boues granulées séchées et leur épandage a été réalisé conformément à l'arrêté du 8 janvier 1998. De plus, l'essai a été conduit en plein champ et à grande échelle : il reproduit aussi fidèlement que possible les pratiques culturales mises en œuvre dans la région. La valeur agronomique de ces boues ainsi que l'impact environnemental (apport de métaux lourds) sont étudiés simultanément et comparés aux effets d'une fertilisation chimique classique. En outre, le choix du maïs et des eaux de drainage comme indicateurs environnementaux a permis d'établir un bilan des flux de métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd) à l'échelle de la parcelle pour les 2 types de fertilisations étudiés (boues et fertilisation chimique).

Première partie :

FONCTIONNEMENT

PEDOGENETIQUE

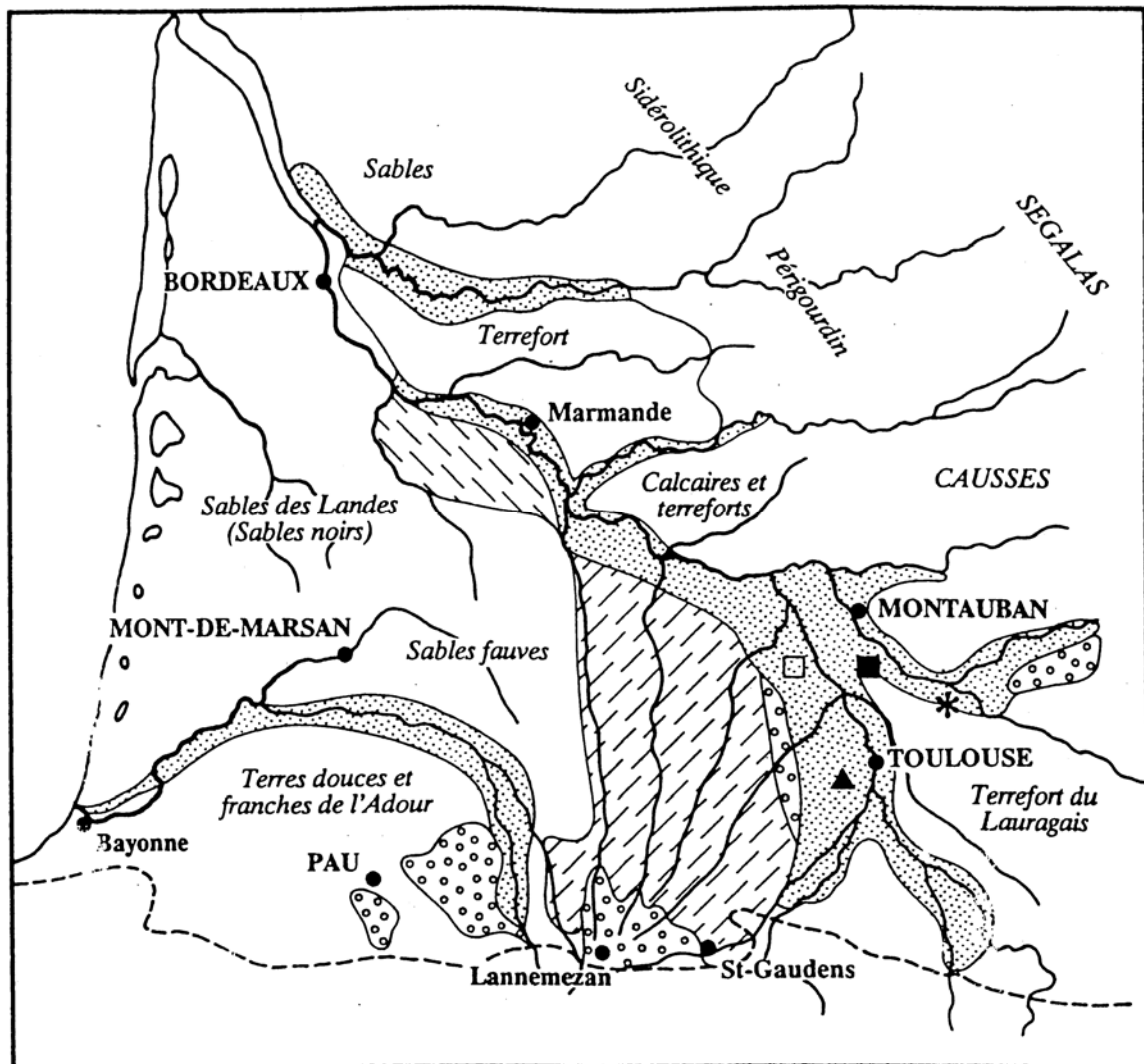
DES BOULBENES





A – ORIGINE ET EVOLUTION DES SOLS

Afin de mieux appréhender l'origine, l'évolution pédogénétique et la répartition des bouldiers (Figure 1), il convient donc de retracer le passé des couloirs alluviaux ainsi que l'histoire géologique régionale qui leur est associée. Ces vallées ont été, pour une grande part, creusées dans l'avant pays molassique nord pyrénéen. Ce substratum molassique, dont la mise en place a débuté au Lutétien moyen pour s'achever à la fin du Miocène résulte du démantèlement de la chaîne pyrénéenne.

Mais ce n'est qu'avec le Quaternaire que va débiter la dynamique géomorphologique qui va modeler le paysage molassique pour donner le relief que nous connaissons actuellement. Plusieurs causes sont évoquées pour expliquer l'intensification de la dynamique fluviale survenue durant le Quaternaire : nouvel épisode tectonique réactivant les pentes depuis la chaîne pyrénéenne jusqu'au niveau de base, changement des conditions morphoclimatiques lié à la succession des périodes glaciaires et entraînant une réactivation des pentes par abaissement du niveau des océans,... . Quelle que soit la raison du creusement, celui-ci s'est produit par à-coups successifs. Au premier encaissement dans la plaine a succédé un alluvionnement important. Ensuite, la rivière a recreusé en laissant ses alluvions sur sa rive gauche et en entamant les formations molassiques en rive droite. En effet dans le cas de la Garonne et de manière plus générale pour tous les cours d'eau de l'hémisphère nord, il est intéressant de constater que les terrasses ne sont pas distribuées de manière symétrique de part et d'autre du lit du fleuve. La rive droite est abrupte et taillée dans les formations molassiques alors que la rive gauche présente un vaste système de glacis et de terrasses sur lesquelles se localisent les bouldiers. En réalité, cette dissymétrie s'observe sur toutes les rivières de l'hémisphère mais elle est d'autant plus marquée que le cours d'eau est important. Cette structure serait due à l'engorgement des cours d'eau lors des phases d'alluvionnement, ces derniers auraient alors été déviés vers l'est sous l'effet de la force de Coriolis. Ce phénomène s'est produit plusieurs fois laissant une série de terrasses étagées (REVEL et GUIRESSE, 1998).

Dans le cas de la vallée de la Garonne, la succession des périodes glaciaires quaternaires a été enregistrée par le paysage et se traduit par la présence de 5 terrasses étagées et séparées par des talus de 15 à 20 m. La dénomination de ces terrasses, disposées en escalier, est fonction de leur altitude relative puisque l'on distingue : la basse plaine (Holocène) et la basse terrasse (Würm ancien ou Riss) à proximité immédiate du lit du fleuve, la terrasse moyenne (Mindel) qui est la plus étendue, la haute terrasse (Günz) et la nappe culminante



-  Zone à boubènes
-  Prédominance de boubènes caillouteuses
-  Boubènes et terreforts de l'Armagnac (non différenciés sur la carte)
-  Boubènes et sables du Queryan (non différenciés sur la carte)

Localisation des sites expérimentaux de drainage en luvisols-redoxisols
 □ Bouillac, ■ Villemur, * Parisot, ▲ Poucharramet

Figure 1 : Distribution des sols de boubènes dans le Bassin aquitain et localisation du site expérimental de Poucharramet. (d'après ZIMMER *et al.*, 1991)

(Donau) dont il ne reste que quelques reliques. Ces correspondances entre les différentes terrasses et les glaciations successives du quaternaire ne font pas l'unanimité.

Si des différences entre les 2 rives sont observées, en revanche la structure d'une terrasse à l'autre varie très peu et obéit, à peu de chose près, toujours au même au même schéma : une couverture limoneuse (1 à 2 m), dans laquelle se développent les bouldiers, surmonte une alluvion caillouteuse (ou "grave"); l'ensemble reposant sur le substratum molassique. Au moment de son dépôt, la grave constitue un dépôt perméable qui repose sur un substratum imperméable : elle constitue donc un aquifère abritant des nappes permanentes. Ces nappes sont utilisées pour la production d'eau potable et pour l'irrigation. La pédogenèse a abouti à une production abondante d'éléments fins qui ont été lessivés et qui sont venus colmater la grave : la grave devient alors d'autant plus imperméable qu'elle est ancienne.

Si la structure générale des terrasses est clairement établie, il n'en est pas de même pour ce qui est de l'origine du manteau limoneux qui demeure un sujet de controverses. Ainsi, certains auteurs privilégient une origine autochtone par remaniement des matériaux originels alors que d'autres évoquent une provenance allochtone. Dans ce dernier cas, les avis divergent encore quant aux mécanismes de mise en place de ces limons : selon les auteurs ils peuvent résulter de dépôts éoliens ou d'une sédimentation annonçant la fin d'un épisode d'alluvionnement. Dans un travail de synthèse, HUBSCHMAN (1990) considère que ces limons sont en premier lieu des limons d'inondation, les apports éoliens et les phénomènes de remaniement n'étant envisageables que très localement.

Les affluents secondaires de la Garonne, qui ont creusé leurs vallées au sein même des terrasses de la vallée principale de la Garonne, ont connu une évolution géomorphologique identique : seule l'échelle de temps et d'espace diffère. Un exemple de ces vallées secondaires est donné par le Touch qui a creusé sa vallée dans la moyenne terrasse de la Garonne et qui reproduit une structure identique à celle de la vallée de la Garonne : creusement d'une rive droite abrupte et dépôt de matériaux avec formation de terrasses sur la rive gauche. Sur ces terrasses, tout comme dans le cas de la Garonne, l'évolution du matériel alluvial conduit également à des Luvi-rédoxisols : c'est sur ces anciens dépôts du Touch que se situe le domaine de Borret (Commune de Poucharramet) , siège de cette expérimentation (Figure 1).

Sur le plan de la pédogenèse et de manière très schématique, l'âge des terrasses semble le principal facteur de l'altération différentielle observée actuellement sur ces dernières. Cette pédogenèse se caractérise essentiellement par des migrations verticales de matière (lessivage des argiles, lixiviation des cations) favorisées par la topographie plane des terrasses. Par la suite, le terme de lessivage sera utilisé indifféremment pour désigner le lessivage des particules fines et la lixiviation des éléments. Les sols qui ont subi la pédogenèse la plus poussée se trouvent sur les plus vieilles terrasses qui sont aussi les plus élevées. Selon la proportion de galets et de limons sus-jacents, les sols qui en découlent sont marqués par une très forte hétérogénéité. Ce phénomène a conduit à l'apparition de divers faciès qui ont fait l'objet de multiples classifications de la part des agriculteurs et des pédologues. Ainsi peut-on distinguer les bouldiers doux, sableux, caillouteux en

fonction de la texture de l'horizon de surface ou bien des bouldiers profonds ou superficielles en fonction de l'épaisseur relative de ce même horizon (MARTY, 1969). En réalité, l'altération ne se manifeste pas de manière aussi progressive et continue que pourrait le laisser croire cette première approche car la réponse à l'altération des limons et des grès diffère considérablement.

Selon HUBSCHMAN (1975), les limons présentent une "inertie pédologique" liée au fait que ce matériel était géochimiquement évolué avant sa mise en place : les phases minérales les plus fragiles ont été détruites avant le dépôt. Par conséquent, ce matériel ne présente qu'un très faible potentiel d'altération qui se limite à une différenciation texturale et à une redistribution du fer, après élimination des carbonates et exportation du calcium.

La situation est toute autre dans le cas de la grève qui renferme de nombreux galets de roches grenues qui constituent un gros réservoir de matière potentiellement altérable. Cette formation est donc susceptible d'enregistrer une évolution beaucoup plus importante que les limons. Toujours dans le cas de la Garonne, BEGON (1990) et HUBSCHMAN (1975) inventorient les différents faciès de bouldiers et les différents stades d'altération de la grève associés à chaque terrasse. Dans la basse plaine, se rencontrent essentiellement des sols bruns lessivés avec une différenciation texturale et structurale déjà bien prononcée, le front d'altération dépasse que très rarement la couverture limoneuse. Au-dessus de ce front, seul 10 à 20 % des galets de roches grenues présente des signes d'altération, ce pourcentage tombant à 5 % en dessous. Les matériaux argileux primaires, essentiellement illite et chlorite, sont conservés. Une amorce d'argilisation *in situ* est visible dans la partie de la grève altérée suite à la destruction des aluminosilicates primaires. Au niveau de la basse terrasse, les sols lessivés hydromorphes succèdent aux sols bruns lessivés. Le front d'altération, qui s'étend sur souvent plus de 4 m, atteint partiellement la grève qui demeure relativement bien conservée en deçà de ce front. Dans sa partie altérée, près de 50 % des éléments cristallins des galets sont en voie d'arénisation. L'argilisation *in situ*, mais aussi par illuviation, s'accroît et tend à colmater la grève dont la matrice se colore suite à une intensification de la libération du fer. Ces derniers phénomènes sont en grande partie responsables des phénomènes d'hydromorphie observés sur cette terrasse. Bien qu'encore rares, les premiers horizons indurés de concrétionnement (grec) apparaissent à la limite limon – grève. Au sein du cortège phylliteux des limons, les modifications suivantes sont enregistrées : ouverture des illites, disparition des chlorites primaires et apparition de vermiculite Al et de chlorite secondaire. Sur la moyenne et la haute terrasse, les sols sont toujours de type lessivé hydromorphe avec un caractère glossique plus prononcé. Tous les phénomènes précédemment constatés dans la grève se poursuivent et s'intensifient. Avec la redistribution massive du fer, les horizons à concrétions et enduits ferro-manganeux, ainsi que les grecs, se généralisent. Au sein de la grève, les kaolinites tendent à devenir la phase phylliteuse dominante. Le terme ultime de cette évolution est constitué par les planosols des nappes culminantes au sein desquelles la grève, très altérée, affiche une épaisseur réduite avec parfois un affleurement du grec en surface. Les kaolinites sont majoritairement représentées dans le cortège phylliteux. Dans cette séquence d'évolution, la grève connaît une altération croissante de la basse plaine à la nappe culminante, cette dernière présente donc le stade le plus évolué pour cette formation.

En revanche, les phénomènes pédogénétiques qui affectent la couverture limoneuse sont déjà présents au niveau de la basse terrasse mais atteignent leur paroxysme dès la moyenne terrasse. A ce stade, les limons présentent un potentiel d'évolution très limité et constituent une formation qui est "pédogénétiquement mure", les seules évolutions pouvant survenir par la suite sont à mettre en relation avec des conditions de station locale (conditions de drainage). La séquence "sols bruns lessivés - sols lessivés hydromorphes – sols lessivés planosoliques" représente donc les différents stades d'évolution des sols de boubènes et se développe sur les quelques kilomètres de la rive gauche de la Garonne.

Il est intéressant de noter qu'une partie de cette séquence se rencontre aussi sur la rive gauche du Touch, affluent de la Garonne, mais sur une distance d'à peine 500 mètres. Les parcelles expérimentales sont constituées de sols lessivés hydromorphes (ou Luvi-rédoxisols) qui se sont développés sur les alluvions anciennes du Touch. Dans le cadre d'une étude préalable à l'implantation d'un réseau de drainage, SIBILLE (1983) a cartographié cette zone et rattache ces sols aux "boubènes franches". Selon cet auteur, l'épaisseur des horizons limoneux superficiels varie de 30 à 90 cm et celle du BT sous-jacent, dépourvu de concrétion, de 0 à 60 cm. La fraction argileuse de ces 2 horizons a fait l'objet d'une étude (REVEL, 1969) qui a mis en évidence la présence de quartz, illite, muscovite, kaolinite et vermiculite. Dans l'horizon de surface, un enrichissement relatif de la fraction argileuse en quartz est observée suite au lessivage des particules phylliteuses. La profondeur de la grave oscille entre 105 et 230 cm (GUIRESSE, 1989). Elle est constituée de galets roulés granitiques, quartzitiques et ophitiques de 10 à 20 cm de diamètre. Ces éléments, peu altérés et imbriqués les uns dans les autres, sont noyés dans une matrice argileuse gris-bleue mais le tout n'est pas encore assez induré pour être qualifié de grep. Ce niveau, encore friable et poreux, renferme une nappe permanente dont le niveau piézométrique se situe à environ 2 mètres de profondeur durant l'été et remonte près de la surface en période hivernale.

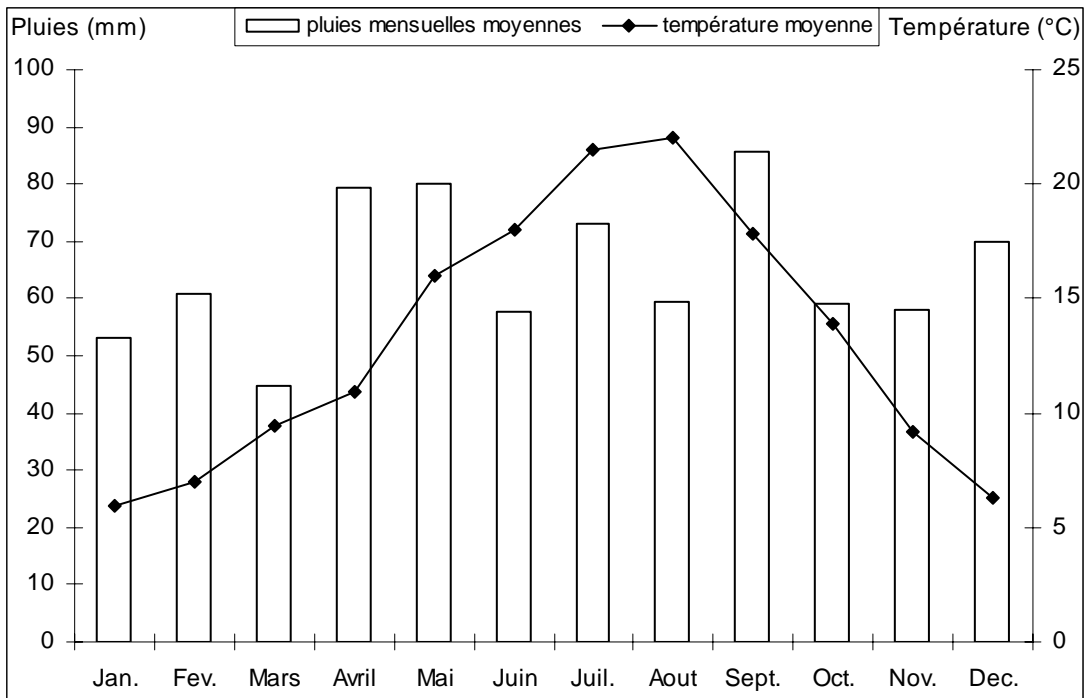


Figure 2 : Moyennes, établies de 1987 à 1998, des pluies mensuelles et des températures moyennes à Poucharramet.

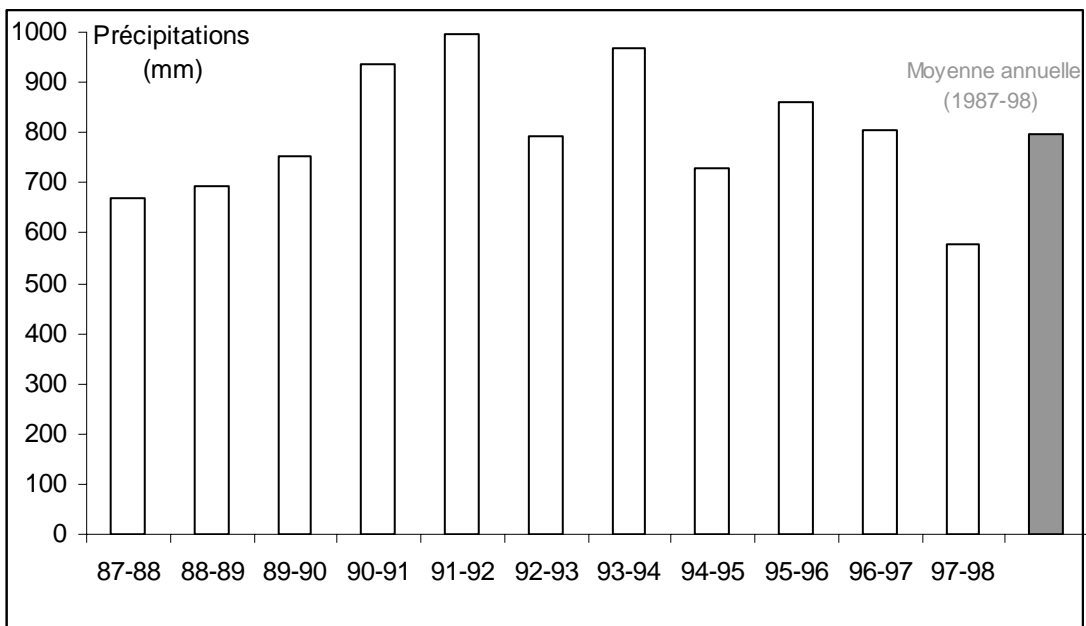


Figure 3 : Précipitations annuelles à Poucharramet de 1987 à 1998 (cumul des pluies de septembre à août)

B – POTENTIALITES AGRONOMIQUES ET CONTRAINTES DU MILIEU

Les climats océanique et méditerranéen sont les 2 influences du climat du Sud-Ouest. Pour Midi-Pyrénées, l'ouverture sur l'atlantique se traduit par des vents humides tempérés de secteur ouest-nord ouest alors que l'influence méditerranéenne se traduit par des vents chauds et secs de secteur sud est (vent d'Autan). La durée moyenne annuelle d'ensoleillement est de 2000 heures. Dans la région, le bilan hydrique moyen (Pluie-ETP) se traduit par un déficit hydrique d'avril à septembre qui doit être impérativement comblé par l'irrigation pour les cultures estivales les plus sensibles. Ce bilan est excédentaire d'octobre à février et les pluies automnales, relativement importantes, peuvent rendre les récoltes des cultures d'été difficiles. La ferme expérimentale de Borret dispose d'une station météo automatisée qui permet un relevé en continu des températures et des précipitations. Sur ce site, la température moyenne annuelle est de 13,2°C, le mois le plus chaud étant août (22°C) et le plus froid janvier (6°C) (Figure 2). Le cumul moyen des précipitations annuelles est de 800 mm mais présente de fortes disparités d'une année à l'autre : en 1992 ce cumul a atteint 995 mm et seulement 575 mm en 1998 (Figure 3). Ces précipitations ne sont pas également réparties dans l'année : janvier est le mois le plus pluvieux (88 mm) et juillet le mois le plus sec (46 mm). Pour un mois donné et d'une année à l'autre, d'importantes variations sont enregistrées : durant le mois d'avril 1988 les précipitations s'élèvent à 9 mm contre 141 mm pour avril 1993.

Les contraintes agronomiques liées aux sols de broussailles ont été très tôt identifiées et en particulier les problèmes d'ordre physique dont les manifestations sont particulièrement flagrantes et limitantes (battance, engorgement, instabilité structurale). A ces contraintes liées aux propriétés intrinsèques du sol se greffent celles générées par les conditions climatiques qui se traduisent par un excès d'eau en hiver et par un déficit hydrique en été qui est accentué par la faible réserve utile du sol. Les premiers aménagements destinés à améliorer les potentialités agronomiques de ces sols furent le marnage et le modelage des parcelles selon la technique des ados. Durant le siècle dernier, la construction du canal de St Martory et du canal de la Neste a permis d'apporter une solution aux problèmes d'irrigation. Plus récemment, le développement des réseaux de drainage par tuyaux enterrés s'est avéré un moyen particulièrement efficace pour lutter contre l'engorgement des sols. Auparavant, la meilleure stratégie consistait donc à adapter les cultures en fonction des conditions de station locale. Ainsi, les agriculteurs disposaient-ils les vignes sur les coteaux et les zones caillouteuses, les céréales sur les zones les plus favorables et les prairies destinées à l'élevage extensif sur les terrains restants. Ces polycultures traditionnelles, surtout destinées à l'auto alimentation, ont prévalu jusque dans les années 1950-1960 (MARTY, 1969).

A partir de cette période, la vocation de ces terres a été réorientée vers de grandes monocultures intensives destinées à la vente (maïs, sorgho, tournesol). L'implantation de ces dernières, jugées plus rentables, n'a été rendue possible que grâce à la maîtrise de l'eau, principal facteur limitant. Des techniques ont été employées massivement et à grande échelle : remembrement, mécanisation, drainage par tubes enterrés, irrigation à l'aide de rampe, sélection de nouvelles variétés, chaulage... . De tous les moyens précédemment cités, le drainage est probablement celui qui a connu le développement le plus spectaculaire, donnant lieu à de multiples travaux (GUIRESSE, 1989; BOUZIGUES et CHOSSAT, 1990 ; PENALVER *et al.*, 1990 ; FAVROT, 1991 ; GUIRESSE et BOURGEAT, 1991 ; ZIMMER *et al.*, 1991). Le dispositif expérimental de Borret reflète parfaitement toutes ces évolutions puisqu'il porte, à de rares exceptions près, une monoculture de maïs depuis près de 30 ans. De plus, les parcelles utilisées pour cette expérimentation ont fait l'objet d'une étude visant à optimiser le fonctionnement des systèmes de drainage en sol de boubènes (GUIRESSE, 1989) qui s'est conclue par la pose de différents types de réseaux de drainage. Cette étude a mis en évidence que le drainage induit une diminution considérable du nombre de jours où la parcelle est impraticable et dans une moindre mesure, une augmentation des rendements. Ce premier point est relativement important dans la mesure où cette impraticabilité survient assez fréquemment à des périodes clés de la culture (semis et récolte). Outre ce dispositif, le site est également équipé d'un système d'irrigation alimenté par le Touch. Ces équipements, conduisant à mieux maîtriser l'eau, ont permis de maintenir un tissu rural très dense dans tout ce secteur à travers une intense activité agricole.

Malheureusement, l'intensification de l'agriculture génère des nuisances peu visibles dans l'environnement car très diffuses. Ainsi tous les aménagements réalisés afin d'accroître les potentialités agronomiques de ces sols (irrigation, drainage par tuyaux, ados) concourent à faire circuler l'eau de plus en plus rapidement entre la surface, les horizons profonds et les exutoires si bien que la fonction épuratrice de ces sols s'en trouve fortement réduite. L'intensification de l'agriculture tend à limiter la fonction épuratrice des sols tout en augmentant la charge d'intrants (engrais, fumier, lisier) incorporés aux sols. Cette situation paradoxale a conduit à l'apparition d'un certain nombre de problèmes environnementaux (pollution azotée) qui pourraient remettre en cause certains de ces aménagements. L'exemple le plus connu est probablement celui des nitrates apportés au maïs. Cette culture, particulièrement exigeante en matière de nutrition azotée, est très largement répandue sur les boubènes. Sous monoculture de maïs irriguée, BOURGEAT *et al.* (1990) et LONGUEVAL (1990) ont fréquemment enregistré en sortie de drain des teneurs en nitrates supérieures à 150 mg.l⁻¹, avec des pics pouvant atteindre 400 mg.l⁻¹. La présence de nappes perchées temporaires, de dispositifs de drainage et d'irrigation font de ces sols des secteurs particulièrement vulnérables à ce type de pollution. La sensibilité de ces zones est d'autant plus grande que la nappe est superficielle. Par contre, les nappes permanentes sont aussi le siège d'une dénitrification importante qui diminue fortement les concentrations en nitrates des rivières exutoires (DECOSTERD *et al.*, 1990). Cependant la généralisation des réseaux de drainage, qui tendent à intercepter les eaux de surface qui s'infiltrent vers la nappe, restreint fortement l'activité régulatrice de ces zones de dénitrification.

L'implantation de cultures hivernales destinées à piéger les nitrates peut être une des réponses à ce problème mais cette parade écologiquement satisfaisante n'a de sens que si elle demeure économiquement non pénalisante pour l'agriculteur. Si la toxicité des nitrates n'est pas établie à ce jour, il n'en demeure pas moins qu'ils constituent un très bon indicateur de la qualité du milieu. Compte tenu de la rapidité de réponse des nitrates, liée à leur grande mobilité, il n'est pas interdit de voir en ces derniers une espèce migratrice précurseur qui pourrait être suivie d'autres produits issus de l'agriculture intensive (herbicides, fongicides, pesticides,). A ce jour, cette possibilité semble exclue (MRLINA et CALMON, 1990) mais mérite de faire l'objet d'une certaine surveillance. Ainsi tout le grand couloir alluvial de la Garonne avec son cortège de terrasses a été classé en zone vulnérable vis-à-vis de la pollution nitrique au vu de l'application de la directive européenne nitrate de 1991. Ces milieux sont donc sensibles et l'enfouissement des boues ne doit pas générer de nouvelles pollutions.

C – CARACTERISTIQUES PEDOLOGIQUES ET AGROLOGIQUES

1 - DESCRIPTION DU PROFIL (FIGURE 5)

La fosse a été ouverte en septembre 1998 sur la rive gauche de la vallée secondaire du Touch. Elle est située au sein d'une parcelle irriguée, non drainée et cultivée en maïs, son emplacement est reporté sur la Figure 4.

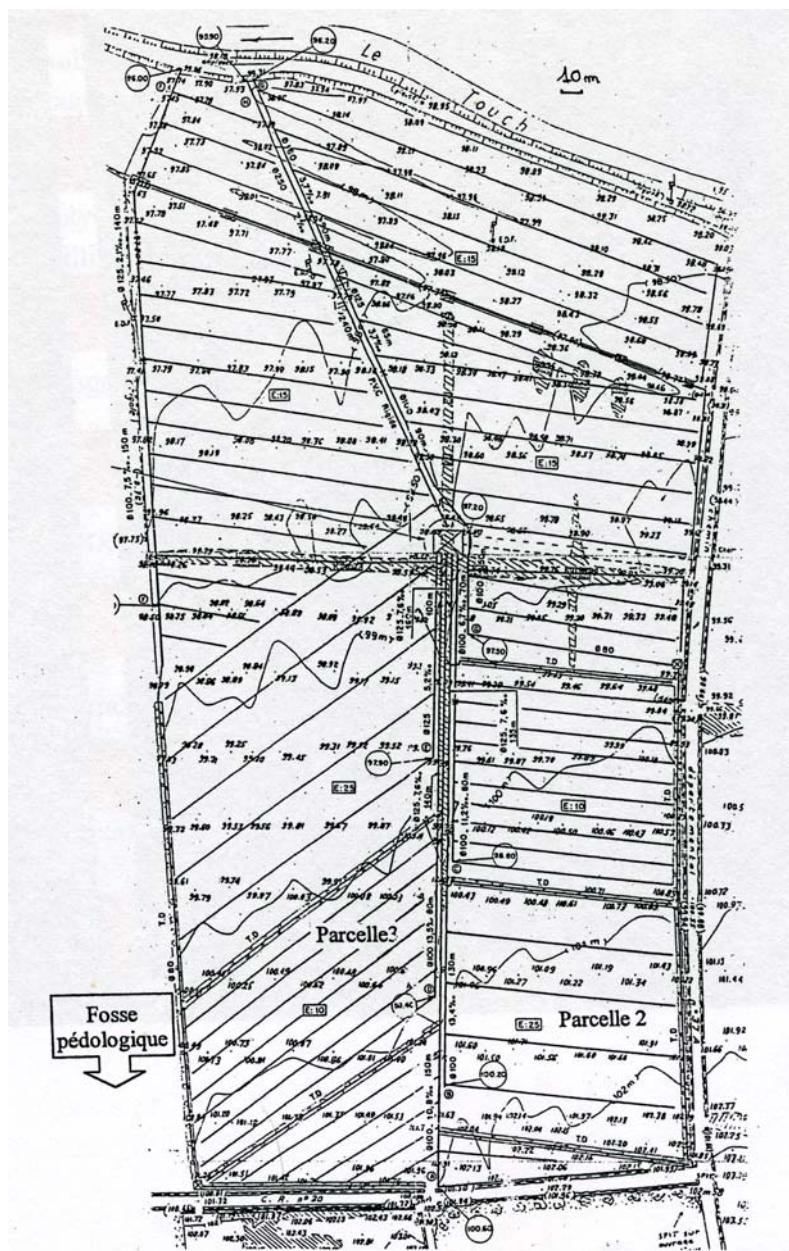


Figure 4 : Localisation de la fosse sur le site expérimental de Poucharramet



Figure 5 : Profil pédologique

- 0 - 35 cm : Adventices (graminées et crucifères) couvrant 20 % du sol. Croûte de battance de quelques mm. A l'état humide, sol gris brun foncé (2.5 Y 5/3) mais beige-blanchâtre à l'état sec. Texture limoneuse. Présence de grosses mottes friables noyées dans la terre fine. Nombreux pores entre les mottes, beaucoup plus rares au sein des mottes. Nombreux résidus de récolte plus ou moins décomposés (racines, tiges et rafles de maïs). Semelle de labour aux limites très nettes et arrêtant la pénétration racinaire. Incorporation de fragments de l'horizon sous-jacent.
- LE
Horizon cultural
- 35 – 50 cm : Texture limoneuse mais plus argileuse que l'horizon LE. Structure polyédrique. Couleur beige-brun clair (2.5 Y 6/3). Rares taches rouilles millimétriques aux limites diffuses qui se multiplient et s'individualisent à la base de l'horizon. Rares galeries de vers remplies de matériaux clairs issus de l'horizon LE. Présence de quelques plombs de chasse. Transition très progressive avec l'horizon sous-jacent.
- E2g
Horizon éluvial
- 50 – 140 cm : Texture argileuse. Taches d'oxydo-réduction millimétriques à centimétriques aux couleurs prononcées, sans orientation particulière au sommet mais qui s'organisent verticalement en profondeur. Accentuation des couleurs avec la profondeur. Horizon compact et très plastique à l'état humide. "Plombs de chasse" de plus en plus nombreux en profondeur. Structure prismatique et sous-structure polyédrique. Pores et racines peu fréquents. Transition nette et brutale avec l'horizon sous-jacent. Présence d'amas noir concrétionnés centimétriques (oxydes de fer et manganèse) plus ou moins friables et pulvérulents, abondants entre 90 et 140 cm et de forme complexe. Présence de la nappe vers 110 cm.
- BTg
Horizon Illuvial
- 140 cm
Grave
- Horizon graveleux. Gros galets principalement quartzitiques (10 à 20 cm) aplatis très peu altérés et recouvert d'une argile gris-bleuté.

Le fonctionnement de ce profil apparaît comme relativement complexe puisque aux effets du lessivage viennent se superposer les effets de l'hydromorphie, d'où le terme de Luvi-rédoxisols. Cet engorgement résulte de la présence de 2 nappes : une nappe temporaire perchée qui se développe au-dessus de l'horizon BT et une nappe permanente (nappe du Touch) située en profondeur au sein de la grave. En période estivale, le niveau piézométrique de la nappe profonde se situe à proximité du sommet de la grave alors qu'il peut rejoindre le niveau piézométrique de la nappe perchée en période hivernale. Cette zone de battement de la nappe est le siège d'importantes redistributions de la matière accumulée en profondeur par le lessivage des horizons superficiels. Lors des phases d'engorgement, l'eau chasse l'air du profil et induit une chute du potentiel d'oxydo-réduction qui favorise l'apparition de formes réduites et solubles de fer et de manganèse. Cette réduction s'opère d'autant plus facilement que les composés ferriques sont mal cristallisés. La réduction est favorisée par des températures élevées, un milieu acide et la présence de matière organique : si toutes ces conditions sont réunies la réduction du fer peut s'effectuer en dépit de Eh élevés (400 mV). Dans le cas du manganèse, les conditions nécessaires à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{2+} sont atteintes beaucoup plus facilement (Figure 35). Inversement, lorsque cette zone du profil est asséchée, la pénétration de l'air dans la porosité engendre une réoxydation massive et une immobilisation du fer. L'ensemble de ces réactions est à l'origine de l'apparition des taches grise-bleuâtres et jaune-ocre ainsi que des concrétions observées dans le profil. Toute la dynamique du concrétionnement du fer et du manganèse est reprise dans le paragraphe 2.7 sur la spéciation de ces métaux.

2 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

2.1 - Prélèvement et conditionnement des échantillons

Après description du profil, la fosse ouverte en septembre 1998 a fait l'objet d'une série de prélèvements de sol. Le profil a été systématiquement échantillonné tous les 10 cm jusqu'à une profondeur de 120 cm qui correspond à l'apparition du niveau graveleux. Chaque prélèvement a été effectué au niveau d'une saignée d'environ 3 cm de hauteur et de 60 cm de largeur, les profondeurs des échantillons sont donc données à + ou - 1,5 cm. Les 13 échantillons ainsi récoltés sont conservés dans des sacs en polyéthylène.

En avril 2000, des prélèvements complémentaires ont été réalisés au sein de la même parcelle dans une seconde fosse située à environ 30 mètres au nord de la précédente. Cette seconde campagne avait pour objet des prélèvements plus spécifiques tels que les plombs de chasse, les nodules ferro-manganiques, le ciment de la grave et les zones oxydées et réduites du BT et de la grave.

Pour les échantillons issus de la première série de prélèvements, le séchage, l'émottage et le tamisage à 2 mm des sols ont été effectués conformément à la norme AFNOR NF ISO 11464 afin d'obtenir les échantillons pour analyse physico-chimique. A partir de chacun de ces échantillons, deux sous échantillons ont été isolés par quartage. Le premier sous échantillon a fait l'objet d'un broyage modéré à l'aide d'un mortier et d'un pilon en

porcelaine afin d'obtenir des particules d'un diamètre inférieur à 500 μm . Pour le second sous échantillon, un broyeur à disque et anneaux oscillants a été utilisé. La poudre ainsi obtenue a été tamisée à l'aide d'un tamis de 100 μm . Le refus de tamis a été repris dans un broyeur à mortier mécanique jusqu'à l'obtention d'une poudre de granulométrie inférieure à 100 μm qui est alors mélangée à la poudre précédemment obtenue. Les éléments des 2 broyeurs mécaniques utilisés sont constitués d'agate. Chaque échantillon est donc conditionné sous 3 formes différentes : inférieur à 2 mm, inférieur à 500 μm et inférieur à 100 μm . L'échantillon tamisé à 2 mm est utilisé pour les manipulations nécessitant des prises d'essais supérieures à 2 g. Les extractions du fer libre et du fer amorphe ont été réalisées sur l'échantillon tamisé à 500 μm . Les déterminations des teneurs totales (C, N, majeurs et traces après fusion alcaline), ont été pratiquées sur l'échantillon tamisé à 100 μm .

Pour les échantillons prélevés en avril 2000, les traitements ont dû être adaptés à la quantité et la nature des échantillons. Le prélèvement très difficile des zones réduites ou oxydées qui sont le plus souvent mal individualisées, n'a permis de récolter que peu de matière. Après séchage, les échantillons sont pré-broyés au mortier et au pilon en porcelaine puis broyés dans un mortier mécanique afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 100 μm . En ce qui concerne les concrétions (plomb de chasse et nodules), le traitement est identique, seul les modalités de prélèvement diffèrent. Elles ont été isolées au laboratoire, à partir de 1 à 2 kg de terre, par des cycles successifs de lavage à l'eau U.H.Q., de traitement aux ultrasons et de tamisage. Pour les plombs de chasse, 2 lots de 100 plombs ont été broyés ce qui représente de 2,2 à 2,3 g de matière par lot. Sur cette deuxième série d'échantillons, seules les teneurs totales en éléments majeurs et traces ont été déterminées après fusion alcaline. Pour les concrétions, les plombs de chasse et le ciment de la grave, les quantités d'échantillons recueillies ont été suffisamment importantes pour mettre en œuvre une extraction au DTPA.

Les réactifs utilisés sont des produits de qualité analytique reconnue et les solutions sont préparées à l'aide d'eau déminéralisée (conductivité $<5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ou d'eau ultra-pure U.H.Q. (Elgastat UHQ MK II) selon la nature de l'analyse. Toutes les analyses ont été au minimum dupliquées. Les agitations nécessaires aux différentes extractions sont effectuées sur une table d'agitation (Heidolph Promax 1020) réglée sur 180 cycles par minutes. Les filtrations des différentes suspensions sont réalisées sur des filtres Whatman N°42.

2.2 - pH_{eau} , pH_{KCl} et conductivité

Les mesures du pH_{eau} et du pH_{KCl} ont été effectuées selon la norme AFNOR NF ISO 10390. Le pH a été mesuré dans une suspension diluée 1:5 (v/v) de sol dans de l'eau U.H.Q. ou dans une solution de KCl 1M. Après une agitation de 5 minutes et un temps de repos de 2 heures, le pH est déterminé avec un pH-mètre WTW pH 325 (Bioblock Scientific).

Sur l'ensemble du profil, le pH_{eau} oscille entre 5,8 et 7,0 : la valeur minimale est mesurée en surface alors que la valeur maximale est enregistrée à la base du profil (Figure 6). Le pH_{eau} moyen de l'horizon LE est de 5,9 mais à l'approche de l'horizon BT, le pH_{eau} augmente brutalement de près de 0,7 unité. Dans l'horizon BT, le pH_{eau} est toujours supérieur

à 6,6, à l'exception d'un regain d'acidité entre 80 et 90 cm de profondeur. Ces valeurs peuvent être comparées à celle recueillies par GUIRESSE (1989) (Tableau 1) afin d'appréhender la sensibilité à l'acidification de ces sols. Sur cette décennie, le pH_{eau} a chuté de près 20% dans l'horizon LE et de 15 % dans les horizons sous-jacents, en revanche, aucun changement n'est observé à la base du profil. Les effets de la dernière campagne de chaulage, réalisée en 1983 sur cette parcelle, se sont considérablement estompés, ce dernier constat plaide donc en faveur de chaulages réguliers et répétés.

Tableau 1: Evolution du pH_{eau} du sol de 1989 à 1999

Horizon	Profondeur (cm)	1987 ¹	1998	Différence	
				unité pH	en %
LE	0 - 35	7,3	5,9	-1,4	-19
E2g	35 - 50	7,7	6,6	-1,1	-14
B1Tg	50 - 90	7,6	6,4	-1,2	-16
B2TgFe	>120	6,9	7,0	0,1	1

¹ d'après GUIRESSE (1989)

Le pH_{KCl} varie de 4,9 à 5,7 et présente un profil proche de celui du pH_{eau} (Figure 7). Dans l'horizon LE, le pH_{KCl} moyen est de 5,2 et augmente de 0,4 unité dans l'horizon de transition E_{2g}. Au sein de l'horizon BT, le regain d'acidité précédemment observé vers 80 cm apparaît plus accusé dans le cas du pH_{KCl}

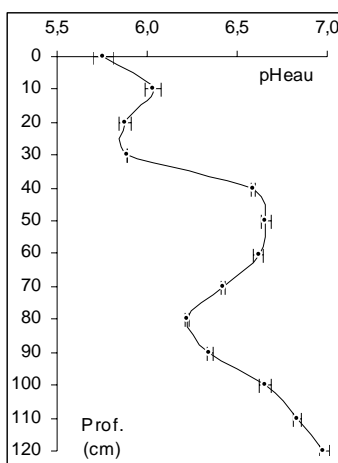


Figure 6 : pH_{eau}

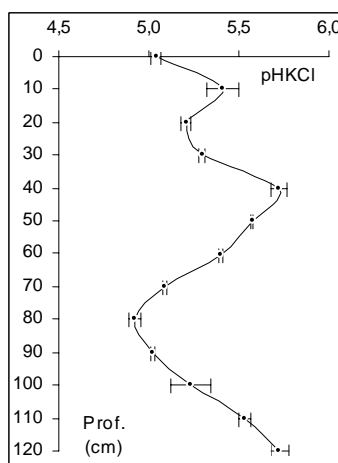


Figure 7 : pH_{KCl}

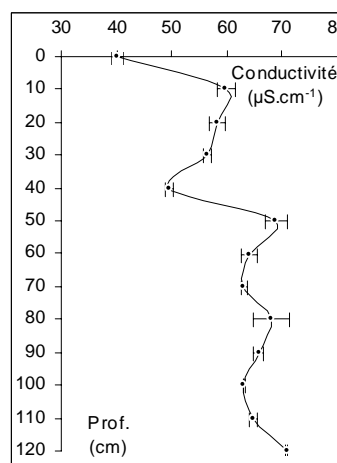


Figure 8 : Conductivité

Pour mesurer la conductivité, les électrolytes de la solution du sol sont extraits avec de l'eau ultra-pure selon un ratio 1:5 (m/V) à température ambiante pendant 30 minutes. Cette opération conduit systématiquement à une dispersion des argiles : une centrifugation de la suspension suivie d'une filtration à 0,2 μm est nécessaire à l'obtention d'un extrait limpide. La conductivité électrique spécifique est mesurée avec un conductimètre Metrohm 660 dans la solution ainsi obtenue. Ce protocole s'inspire directement de la norme AFNOR NF ISO 11265.

Dans l'horizon labouré, les premiers signes du lessivage sont perceptibles : les éléments solubles ont quitté les premiers centimètres de sol sous l'effet des précipitations et de l'irrigation (Figure 8). Ce processus s'est amorcé très rapidement puisque à peine six mois se sont écoulés depuis le labour et l'homogénéisation de l'horizon LE. Au sein de l'horizon BT, la conductivité n'augmente que très peu : les éléments lessivés semblent donc s'accumuler dans cet horizon sous des formes peu solubles.

2.3 - Granulométrie

L'analyse granulométrique a été faite sur les échantillons tamisés à 2 mm. Le pourcentage des différentes fractions granulométriques a été déterminé par la méthode de la pipette pour les fractions les plus fines (argiles et limons) et par tamisage pour les fractions les plus grossières (sables) (AFNOR X31-107). Les temps et les profondeurs de prélèvement sont ajustés en fonction de la température. La somme des 5 fractions excède toujours 96 %, la matière organique étant non comprise dans ce bilan. Les résultats sont exprimés en % de la matière minérale.

Le lessivage est responsable de la migration et de l'accumulation des argiles dans les horizons profonds (Figure 9). Parallèlement, les horizons superficiels subissent un enrichissement relatif, par concentration, en particules grossières (limons et sables). En moyenne, les horizons illuviaux sont 2 à 2,5 fois plus riches en argile que les horizons éluviaux. Toutefois, la proportion de sables grossiers tend à augmenter avec la profondeur, probablement sous l'effet du concrétionnement et la formation de pseudo sables (Figure 10). Sur le diagramme des textures, l'horizon LE appartient à la classe limono-sablo-argileux alors que l'horizon BT présente une texture argilo-limoneuse (Figure 11).

Sur un plan agronomique, la texture de l'horizon LE induit une structure très instable dont la principale conséquence visible est la formation d'une croûte de battance. Le calcul de l'indice de battance I_B rend compte de l'ampleur ce problème. Avec un indice supérieur à 2, ces sols sont à classer parmi des sols très battants. Quant à l'horizon BT, les fortes teneurs en argile en font un horizon imperméable et périodiquement asphyxié.

$$I_B = \frac{1,5 * \text{Limons fins (\%o)} + 0,75 * \text{Limons grossiers (\%o)}}{\text{Argile (\%o)} + 10 * \text{MO (\%o)}} - 0,2 * (\text{pH} - 7) = 2,1$$

d'après REMY et MARIN-LAFLECHE, in LOZET et MATHIEU (1997)

Par ailleurs, l'analyse granulométrique peut apporter un certain nombre d'informations sur la pédogenèse de ces sols. Ainsi, l'analyse du squelette granulométrique, qui est obtenu en faisant abstraction de la fraction argileuse, ne révèle aucune discontinuité texturale majeure, ce qui laisse supposer que la pédogenèse s'est développée au sein d'un matériau qui était initialement homogène, au-dessus de la grave.

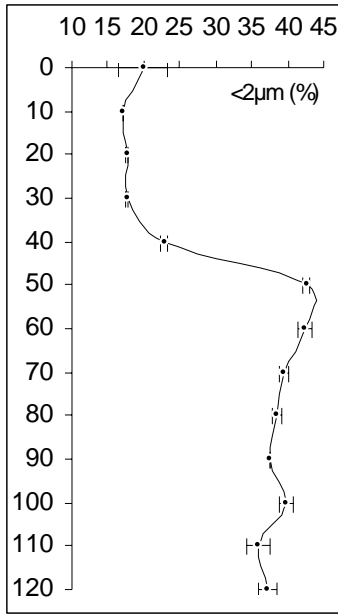


Figure 9 : Teneur en argile

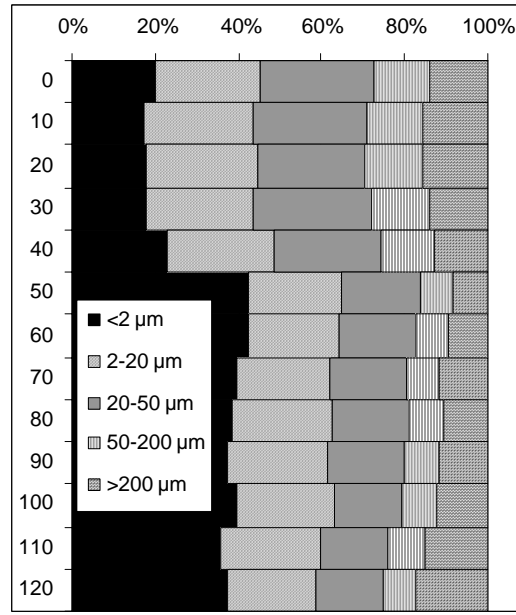


Figure 10 : Granulométrie

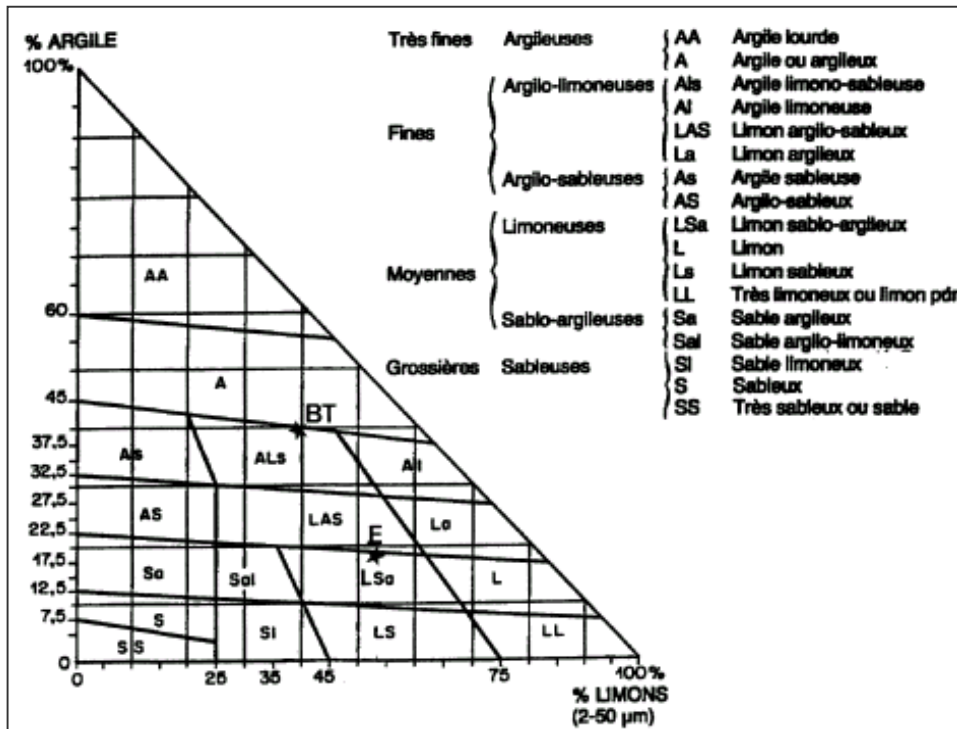


Figure 11 : Diagramme triangulaire des textures

2.4 - CEC et bases échangeables

La C.E.C effective a été déterminée par la méthode au BaCl₂ selon la norme AFNOR NF ISO 11260. 2,5 g de sol sont agités en présence de 30 ml de BaCl₂ 0,1M pendant 1 heure dans des tubes à centrifuger de 50 ml en polypropylène. La suspension est centrifugée et le surnageant stocké dans une fiole jaugée de 100 ml. Cette opération est répétée 3 fois et la fiole est complétée à 100 ml avec BaCl₂ 0,1M. Après filtration, les bases échangeables sont dosées dans cet extrait. Les dosages sont effectués par spectrométrie d'absorption atomique en flamme air/acétylène (Aanalyst 100, Perkin Elmer) pour Ca et Mg, et par émission pour K et Na conformément aux instructions du constructeur. Le sol, saturé en baryum, est équilibré pendant une nuit au contact de 30 ml de BaCl₂ 0,0025M. La suspension est centrifugée et le surnageant éliminé. Le sol est alors mis en contact avec 30 ml d'une solution de MgSO₄ 0,02M. Tout le baryum présent précipite sous forme de BaSO₄, libérant ainsi l'ensemble des sites d'adsorption sur lesquels vient se fixer le magnésium. Le magnésium restant en solution est alors dosé et permet, par différence, de connaître la quantité de magnésium adsorbé par le sol et donc de calculer la C.E.C. Ce protocole permet donc de mesurer les bases échangeables et la C.E.C. et de calculer le taux de saturation en bases du sol. Comme les solutions salines utilisées pour l'extraction ne sont pas tamponnées, cette méthode permet de déterminer la CEC effective du sol, c'est à dire au pH du sol.

En complément, les bases échangeables ont été également déterminées selon l'AFNOR NF X31-108. Dans un erlenmeyer de 500 ml, 10 g de terre sont mis en contact avec 200 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M à pH=7. Après une heure d'agitation, la suspension est filtrée. Les bases échangeables extraites sont dosées comme précédemment. Dans ce cas, l'extraction n'est pas réalisée au pH du sol mais à pH neutre et tend à surestimer les bases échangeables en sol acide. Toutefois cette méthode a été retenue car il s'agit de la technique de référence pour la détermination des bases échangeables. Elle permet également de doser dans de meilleures conditions le potassium et le sodium échangeables en raison d'un ratio sol/extractant plus favorable.

La CEC varie de 9,2, à 9,5 cmol+.kg⁻¹ dans l'horizon LE alors qu'elle oscille entre 18,5 et 20 cmol+.kg⁻¹ dans l'horizon BT (Figure 12). En profondeur, la CEC demeure faible en dépit des fortes teneurs en argiles ce qui tend à démontrer la nature illitique et/ou kaolinitique de ces argiles. Le taux de saturation est voisin de 80 % pour l'horizon LE contre 85 à 95 % dans les horizons sous-jacents : la désaturation de la partie supérieure du profil est en accord avec l'acidification constatée au sein de ces horizons lors de la mesure du pH (Figure 13).

A titre indicatif, il est possible de calculer la CEC de la fraction argileuse selon la formule proposée par BAIZE (1988) :

$$CEC_{\text{argile}} = \frac{CEC \text{ de l'horizon} - (\% MO * 2)}{\% \text{ argile}}$$

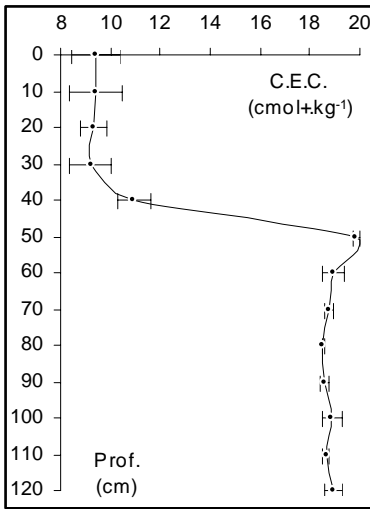


Figure 12 : CEC

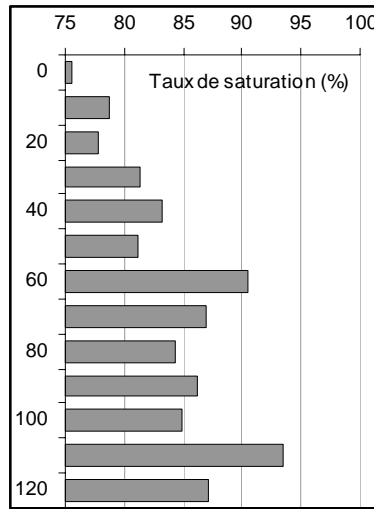


Figure 13 : Saturation

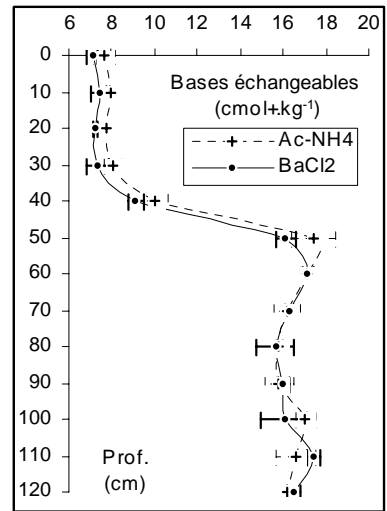


Figure 14 : Bases échangeables

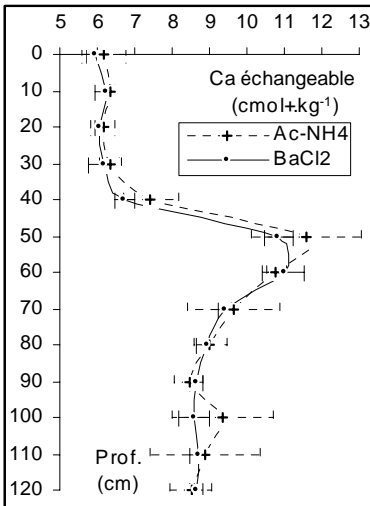


Figure 15 : Ca échangeable

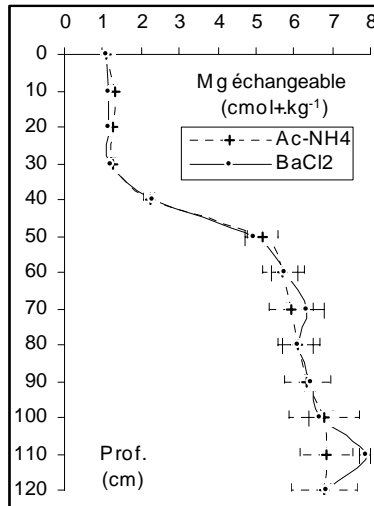


Figure 16 : Mg échangeable

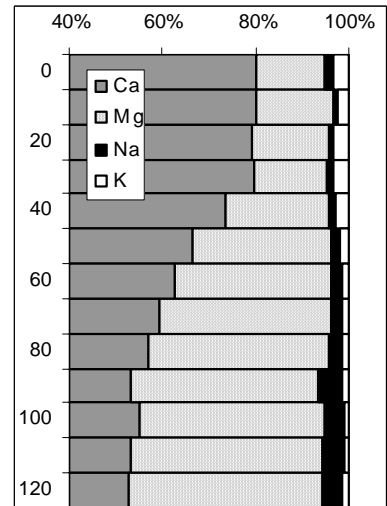


Figure 17 : Garniture cationique

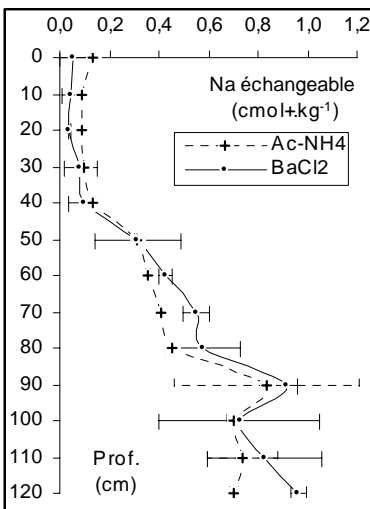


Figure 18 : Na échangeable

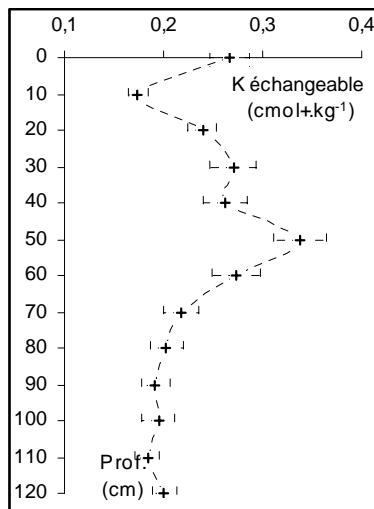


Figure 19 : K échangeable

Les résultats ainsi obtenus ne permettent pas de tirer de conclusion précise, si ce n'est que dans la majorité des cas un mélange de plusieurs produits semble présent (Tableau 2). Par ailleurs, la CEC_{argile} n'est pas constante au sein du profil : ce fait pourrait laisser supposer que soit la nature de la fraction argileuse change en profondeur soit que les proportions des divers produits qui constituent la fraction $<2\mu\text{m}$ se modifient. En surface, la présence de grandes quantités de quartz associées à la fraction argileuse pourrait expliquer de plus faibles valeurs de la CEC_{argile} . Ces différentes hypothèses devront être confrontées aux analyses de rayon X qui ont été effectuées sur la fraction argileuse de ces sols.

Tableau 2 : Calcul de la CEC de la fraction argileuse.

CEC_{argile} ($\text{cmol}+\cdot\text{kg}^{-1}$)		Interprétation
0	33	C.E.C.<25 Kaolinite dominantes et/ou abondance de quartz très fin et/ ou chlorites secondaires alumineuses
10	39	
20	36	
30	35	
40	41	C.E.C.>45 Smectites dominantes
50	45	
60	43	
70	46	25<C.E.C.<45 Situation peu claire: mélange de plusieurs familles ou illites dominantes. En France, ces valeurs intermédiaires sont les plus fréquentes.
80	47	
90	48	
100	46	
110	50	
120	49	

Pour ce qui est des bases échangeables, les mesures effectuées à l'acétate d'ammonium tendent à donner des résultats très proches de ceux obtenus avec le chlorure de baryum (Figure 14). Dans la partie la plus acide du profil, la quantité de bases extraite est légèrement supérieure avec la méthode à l'acétate. Pour le calcium et le magnésium échangeables, la reproductibilité des résultats est nettement moins bonne dans le cas de la méthode à l'acétate. Quant à la méthode au chlorure de baryum, elle ne permet pas de détecter le potassium échangeable et donne des résultats en limite de détection pour le sodium. Pour le type de sol étudié, ces 2 méthodes apparaissent donc complémentaires.

Avec 6 à 6,5 $\text{cmol}+\cdot\text{kg}^{-1}$ dans l'horizon LE et 8 à 12 $\text{cmol}+\cdot\text{kg}^{-1}$ dans les horizons BT, le calcium constitue la principale base échangeable (Figure 15). Les quantités de magnésium échangeable varient de 1,1 à 1,3 $\text{cmol}+\cdot\text{kg}^{-1}$ au sein de l'horizon LE et de 5 à 8 $\text{cmol}+\cdot\text{kg}^{-1}$ dans l'horizon BT (Figure 16). Contrairement au calcium, le magnésium échangeable tend à augmenter avec la profondeur au sein de l'horizon BT. De ce fait, la garniture cationique du complexe adsorbant n'a pas une composition constante au sein du profil : le calcium et le magnésium représentent 80 et 15 % des bases échangeables dans l'horizon LE alors que ces pourcentages sont respectivement de 50 et 40 % à la base de l'horizon BT (Figure 17).

Représentant en moyenne $0,1 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$, le sodium échangeable apparaît comme négligeable dans l'horizon de surface (Figure 18). La teneur en sodium échangeable croît en profondeur pour atteindre des valeurs voisines de $1 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ qui peuvent représenter près de 5 % des bases échangeables. Quant au potassium échangeable, il oscille entre 0,2 et 0,3 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ sur l'ensemble du profil (Figure 19). Bien que faibles, ces fractions échangeables peuvent constituer une part importante des teneurs totales (Tableau 3). Ainsi pour le calcium, la fraction échangeable représente plus d'un tiers du calcium total en surface et plus de la moitié du calcium total en profondeur : la quantité de calcium susceptible d'être libérée lors de l'altération des minéraux est donc relativement faible. Cette situation particulière est le résultat des différentes campagnes de chaulage. L'acidité du sol provoque la dissolution de l'amendement calcique et la libération du calcium. Cette même acidité est peu favorable à la néoformation de minéraux intégrant ce calcium (carbonates, phosphates,..) : la seule possibilité de maintenir le calcium dans le profil est donc qu'il soit fixé par le complexe adsorbant du sol, sous des formes plus ou moins échangeables. Compte tenu du profil du calcium échangeable, il est évident que les argiles (type smectite) jouent un rôle très important dans la rétention de ce calcium.

Le magnésium échangeable représente moins de 6 à 8 % du magnésium total dans les horizons superficiels, ce pourcentage est proche de 20 % en profondeur (Tableau 3). Dans ce cas, les argiles jouent un double rôle : elles peuvent contenir du magnésium en position échangeable ou au sein de leur réseau cristallin, dans les sites octaédriques. Contrairement au calcium, la fraction de magnésium incorporé au réseau cristallin de divers minéraux est largement prépondérante sur la fraction échangeable.

En revanche et au vu des teneurs totales, le potassium et le sodium échangeables apparaissent négligeables : ces 2 éléments sont donc en majorité intégrés dans les réseaux cristallins des minéraux (Tableau 3).

Tableau 3 : Expression des bases échangeables en fonction des teneurs totales

	Calcium éch. (en % du Ca total)	Magnésium éch. (en % du Mg total)	Potassium éch. (en % du K total)	Sodium éch. (en % du Na total)
0	37	6	1	1
10	38	8	1	1
20	35	7	1	0
30	37	8	1	1
40	44	11	1	1
50	61	16	1	2
60	57	17	1	2
70	54	18	1	2
80	51	18	1	2
90	47	19	1	5
100	53	20	1	4
110	49	20	1	4
120	48	19	1	4

2.5 - Carbone total, azote total et phosphore biodisponible

Compte tenu de la présence de composés réduits dans les échantillons les plus profonds, la méthode de dosage par oxydation sulfochromique a été écartée. Les teneurs en C et N ont donc été déterminées par voie sèche avec un analyseur NA 1500 selon la méthode prescrite par la norme AFNOR NF ISO 10694. Les prises d'essai requises étant relativement faibles, de 5 à 35 mg, cette analyse a été effectuée sur l'échantillon de granulométrie inférieure à 100 μm .

La méthode Bray (BUURMAN *et al.*, 1996), applicable aux sols acides, a été retenue pour fournir une indication sur le niveau de fertilité phosphatée de ces sols. L'extraction est réalisée sur 2 g de sol avec une solution de NH_4F 1M (agitation manuelle pendant 1 minute). La suspension est filtrée et l'extrait ainsi obtenu est dosé à 882 nm après formation du complexe phosphomolybdique bleu à froid avec un colorimètre Secoman S.750.

Les fortes teneurs de l'horizon LE en phosphore Bray, en moyenne 52 mg.kg^{-1} soit $625 \text{ kg de P}_2\text{O}_5.\text{ha}^{-1}$, reflètent l'importance des apports phosphatés dans les systèmes agraires actuels. Toutefois, cette forme de phosphore ne représente que 2 % du phosphore total, cette faible proportion traduit les problèmes de rétrogradation liés à cet élément.

Le carbone total, l'azote total et le phosphore Bray présentent des profils identiques : les teneurs sont maximales dans l'horizon LE, chutent de près de 50 % dans l'horizon E_{2g} et demeurent très faibles en décroissant légèrement au sein de l'horizon d'accumulation (Figure 20, Figure 21 et Figure 22).

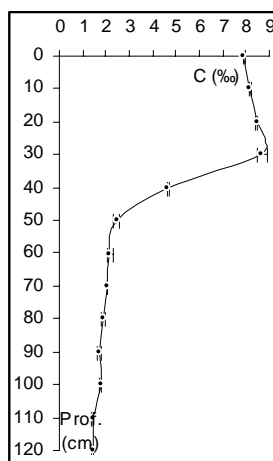


Figure 20 : Carbone

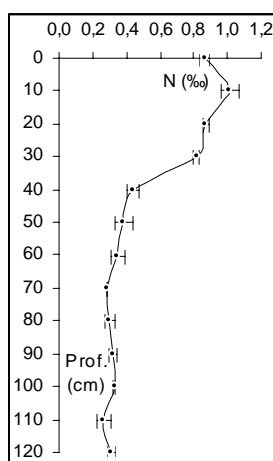


Figure 21 : Azote

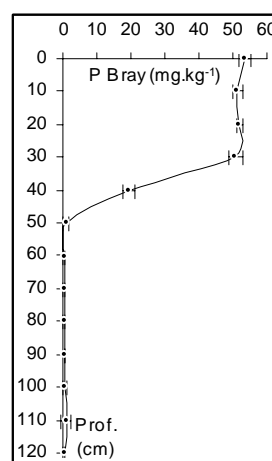


Figure 22 : P Bray

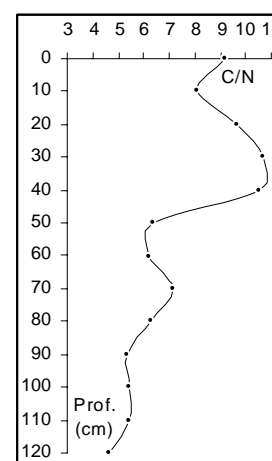


Figure 23 : C/N

Les teneurs moyennes de l'horizon LE en carbone (8,31‰) et en azote (0,89 ‰) sont faibles et l'on retrouve là une caractéristique des boubènes cultivées en maïsiculture intensive. Ces teneurs permettent d'évaluer les stocks de carbone et d'azote présents dans la couche arable, ce stock est de $43\,650 \text{ kg de C.ha}^{-1}$ et de $4670 \text{ kg de N.ha}^{-1}$. Dans ce type de sol, le pH acide et le lessivage important qui a abouti à un appauvrissement de l'horizon cultivé en argile et en calcium favorisent la minéralisation au détriment de l'humification. Le

C/N de cet horizon varie de 8,1 à 10,7 selon la profondeur, le C/N moyen étant de 9,3 (Figure 23). A l'échelle du profil, le C/N le plus élevé se rencontre à la transition des horizons LE et E_{2g}

2.6 - Teneurs totales en éléments majeurs

Les teneurs totales de 53 éléments ont été déterminées par fusion au métaborate de lithium. 900 mg de fondant et 300 mg d'échantillon (<100 µm) sont mélangés dans un creuset en platine et sont portés à 980°C. La perle de fusion est reprise avec HNO₃ 1N. Les majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K) sont dosés par spectrométrie d'émission de plasma induit (ICP-AES, JY70 Type II, Jobin Yvon) et les traces par spectrométrie de masse de plasma induit (ICP-MS, Elan 5000, Perkin Elmer). Ces déterminations ont été effectuées au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux du C.N.R.S. à Nancy. Un échantillon certifié de référence (CRM 141R) est introduit dans chaque série afin de s'assurer de la qualité des analyses. Pour les 6 éléments certifiés (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) les taux de recouvrement sont satisfaisants puisqu'ils sont compris entre 88 et 97 %. Pour les éléments dont la valeur est donnée à titre indicatif, ce taux varie de 70 à 112 % (Tableau 4).

Tableau 4 : Qualité des analyses

	Valeur mesurée (mg.kg ⁻¹)	Valeur certifiée (mg.kg ⁻¹)	Taux de recouvrement (%)		Valeur mesurée	Valeur indicative	Taux de recouvrement (%)
	Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.			Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.	
Mn	620 ± 0	683 ± 16	91				
Cd	12,8 ± 0,7	14,6 ± 0,5	88				
Cr	192 ± 9	195 ± 7	99				
Cu	45,2 ± 1,1	46,4 ± 1,8	97				
Ni	92,8 ± 4,0	103 ± 3	90				
Pb	54,8 ± 1,5	57,2 ± 1,2	96				
Zn	258 ± 17	283 ± 5	91				
				(en g.kg ⁻¹)			
				Al	49,5 ± 0,0	50,9 ± 2,2	97
				Ca	91,32 ± 1,6	93,2 ± 0,9	98
				Fe	26,3 ± 0,2	27,3 ± 1,0	96
						25,5 ± 2,2	103
				K	13,24 ± 0,1	14,5 ± 0,3	91
						14,9 ± 0,5	89
				(en mg.kg ⁻¹)			
				Mg	7199 ± 298	7216 ± 43	100
				Na	3672 ± 52	4027 ± 101	91
				P	1070 ± 93	955 ± 50	112
				Ti	2934 ± 85	3094 ± 46	95
				As	7,22 ± 0,25	8,84 ± 0,43	82
				Ba	303,9 ± 11	348 ± 14	87
						437 ± 16	70
				La	25,6 ± 0,6	31,8 ± 1,1	81
				Sb	1,10 ± 0,08	1,38 ± 0,04	79
						1,20 ± 0,08	91
				Sn	7,592 ± 0,29	8,30 ± 0,30	91
				Sr	462 ± 17	524 ± 10	88
				Th	9,02 ± 0,12	9,88 ± 0,45	91
				U	1,97 ± 0,04	2,39 ± 0,12	83
				V	76,0 ± 2,9	77,8 ± 2,8	98
				W	2,98 ± 0,11	3,44 ± 0,14	87

Le processus de lessivage a conduit à un enrichissement relatif en SiO_2 des horizons superficiels (80 à 85 % de SiO_2) : seuls sont restés dans ces horizons les éléments les moins mobiles et les particules les plus grossières et les plus résistantes à l'altération (Figure 24). Ce constat explique l'abondance des grains de quartz observés dans les limons et les sables. Au sein de l'horizon BT, cette teneur diminue pour atteindre 65 à 70% traduisant ainsi l'augmentation de la proportion des aluminosilicates au détriment du quartz avec la profondeur.

Les faibles teneurs en aluminium de l'horizon LE, en moyenne 7,4 % de Al_2O_3 , résultent de la sous représentation de la fraction argileuse (Figure 25). Le passage dans l'horizon BT se traduit par des teneurs en Al_2O_3 qui sont multipliées par un facteur proche de 2 pour atteindre 12 à 14 %. La répartition de Al_2O_3 suit étroitement la répartition de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ (Figure 9).

Le fer est un élément particulièrement sensible au lessivage puisque la teneur en fer dans l'horizon LE est de 2,7 % de Fe_2O_3 alors qu'elle atteint 5 % au sommet de l'horizon BT et plus de 8 % à la base du profil (Figure 26). Le fer se singularise des autres éléments par une très forte augmentation de sa teneur à proximité de la grave, cette zone coïncide avec le sommet de la grave et donc le toit de la nappe permanente.

Le manganèse, tout comme le fer, a été lessivé mais de manière plus prononcée puisqu'il demeure pratiquement à l'état de traces ($\text{MnO} \leq 0,03$ %) dans les horizons de surface et dans la partie supérieure de l'horizon BT (Figure 27). Les teneurs en manganèse ne commencent à croître que vers 60 cm de profondeur, avec un maximum particulièrement net et très localisé vers 110 cm ($\text{MnO} = 0,38$ %). Cet élément est l'un des rares dont la teneur ne présente pas une brutale variation au sein de l'horizon de transition E_{2g} .

Le magnésium (Figure 28) et le potassium (Figure 29) présentent des profils similaires qui sont très proches de celui de l'aluminium. Ces 3 éléments, avec le silicium, entrent dans la composition des minéraux de type muscovite – illite et reflètent l'importance de cette famille de minéraux dans ces bouldiers. Le potassium contenu dans ces minéraux n'est pas ou très peu échangeable ce qui est en accord avec les très faibles quantités de potassium échangeable détectées.

Contrairement aux éléments précédents, le calcium présente des teneurs relativement constantes (0,47 à 0,53 %) puisque les variations observées au sein du profil n'excèdent pas 15 % (Figure 30). L'analyse des bases échangeables a permis de mettre en évidence qu'une part importante de ce calcium se trouve sous forme échangeable, vraisemblablement en situation interfoliaire dans des minéraux de type smectite. Comme la teneur en calcium ne varie que très peu à la transition horizons éluviés/horizons illuviés, il semble que les smectites soient une espèce argileuse minoritaire. Quant au calcium non échangeable, il est surtout contenu dans le réseau cristallin des plagioclases. Il convient de ne pas oublier que la distribution naturelle du calcium a été considérablement perturbée par les chaulages répétés.

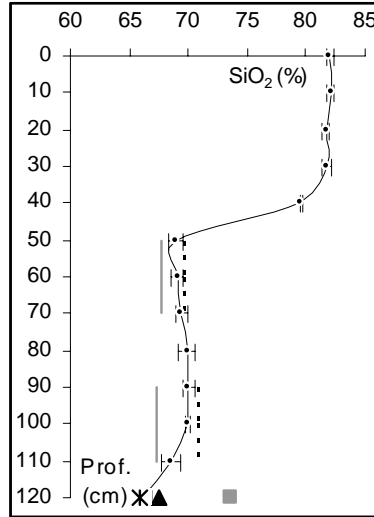
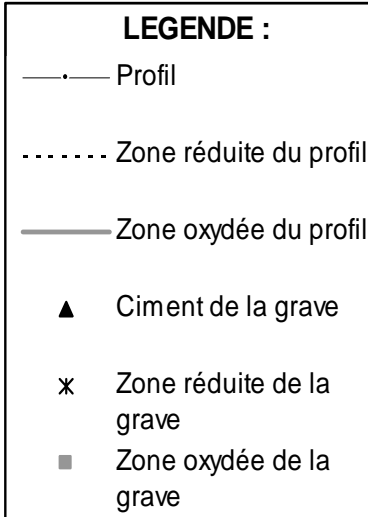


Figure 24 : Silicium total

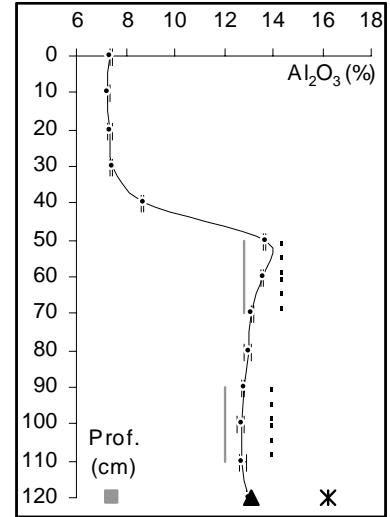


Figure 25 : Aluminium total

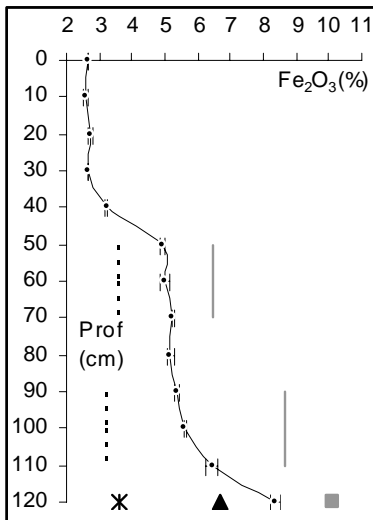


Figure 26 : Fer total

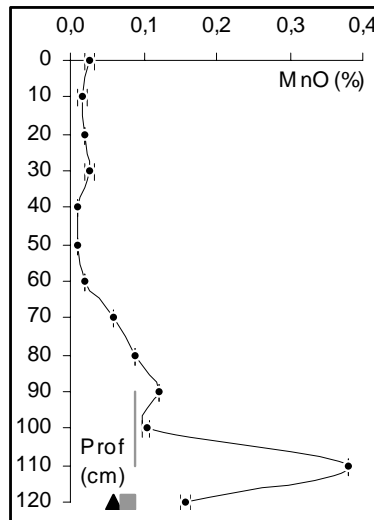


Figure 27 : Manganèse total

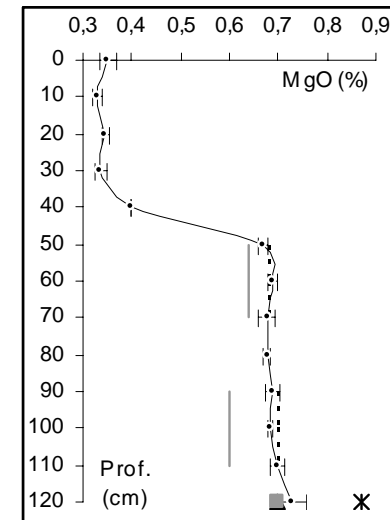


Figure 28 : Magnésium total

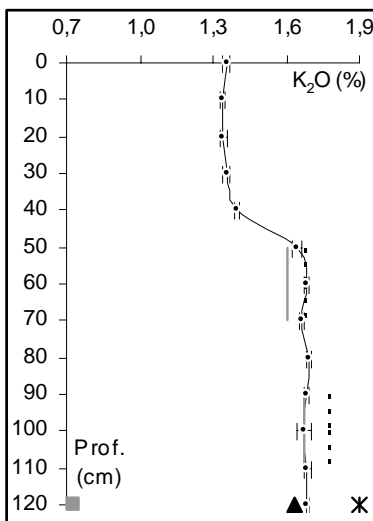


Figure 29 : Potassium total

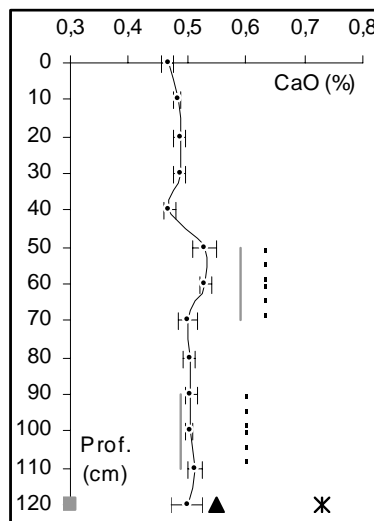


Figure 30 : Calcium total

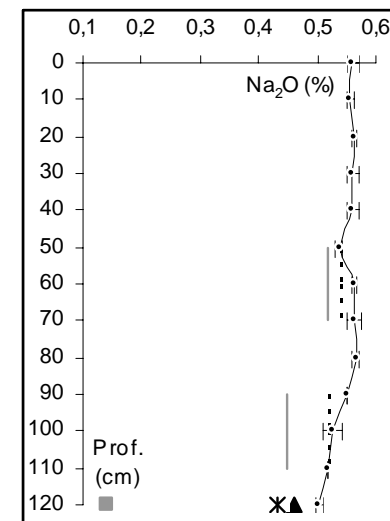


Figure 31 : Sodium total

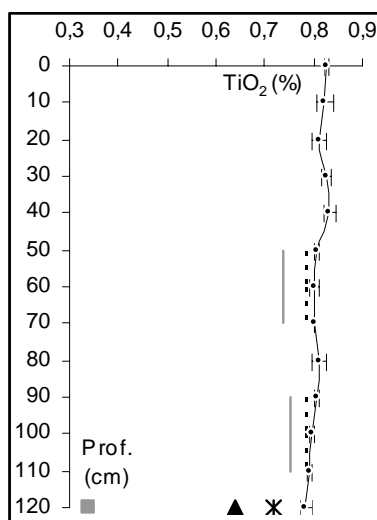


Figure 32 : Titane total

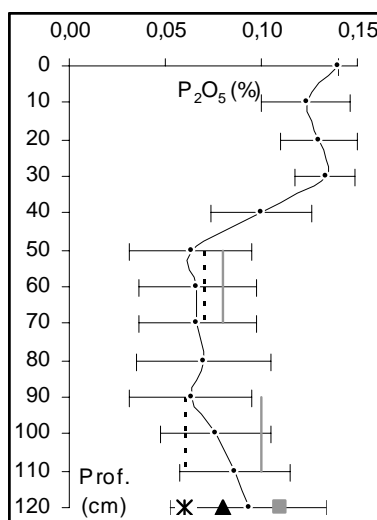


Figure 33 : Phosphore total

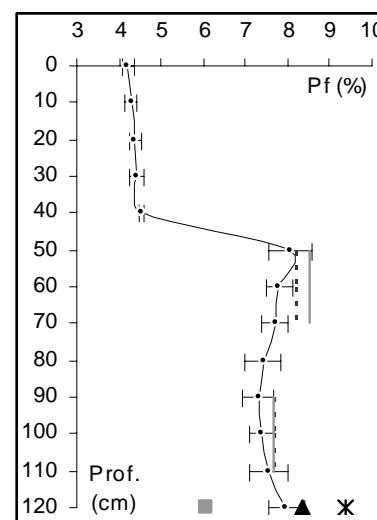


Figure 34 : Perte au feu

Tout comme pour le calcium, les variations des teneurs en sodium d'un horizon à l'autre sont minimales (0,50 à 0,57 %), de l'ordre de 15 % (Figure 31). Cet élément se caractérise par un profil assez singulier : la teneur en sodium est constante (0,56 %) jusqu'à 80 cm, exception faite d'une diminution ponctuelle de la teneur au sommet de l'horizon BT (0,54 %). La teneur en sodium diminue à la base du profil pour atteindre 0,50 %. Le profil du sodium étant très différent de celui des éléments entrant dans la composition de minéraux argileux (Al, K, Ca, Mg), il apparaît évident que le sodium n'est pas contenu dans une phase argileuse. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'aucun minéral argileux sodique n'a été identifié dans ce type de sol. Une grande part de ce sodium est probablement contenu dans des plagioclases qui sont les seuls minéraux sodiques identifiés (TRUPHEME-MAISONNAVE, 2000).

Le titane est l'élément dont les teneurs présentent les plus faibles variations, de l'ordre de 5%, à l'échelle du profil (Figure 32). Les teneurs les plus élevées (0,81 à 0,83 % de Ti₂O) sont mesurées en surface, en relation avec la présence de minéraux lourds particulièrement résistants de type rutile et ilménite (TRUPHEME-MAISONNAVE, 2000). Ces minéraux présentent des caractéristiques proches des limons quartzeux (taille, résistance à l'altération) mais contrairement au silicium, le titane ne s'accumule pas dans les horizons LE et E. Le titane est présent au sein de minéraux particulièrement stables et résistants dans les sols : cette situation lui confère une faible réactivité dans les environnements pédologiques (TARDY, 1969 ; HUTTON, 1982).

Concernant le phosphore, les teneurs s'avèrent toujours proches de la limite de détection, d'où l'importance des écart-types (Figure 33). Cependant, les valeurs les plus élevées se rencontrent dans l'horizon labouré (P₂O₅=0,13 %), reflétant ainsi l'importance de la fertilisation phosphatée. Cet élément est réduit à l'état de traces dans la partie supérieure de l'horizon BT (P₂O₅<0,08 %) mais sa concentration tend à réaugmenter à la base de ce même horizon.

La perte au feu (Pf) correspond à la perte de poids de l'échantillon après calcination à 1100°C (Figure 34). Cette perte comprend l'élimination de l'humidité résiduelle, la destruction de la matière organique; la libération de l'eau de constitution des argiles et la destruction des carbonates. Dans les échantillons de Poucharramet, la faible teneur en matière organique et l'absence de carbonates permettent de conclure que l'essentiel de cette perte est liée à l'eau de constitution des argiles. Cette hypothèse est confirmée par le profil de la perte au feu qui coïncide parfaitement avec les profils des éléments qui entrent dans la composition des argiles (Al, Mg, K) (Figure 25, Figure 28, Figure 29) ainsi qu'avec le profil de la fraction inférieure à 2 µm (Figure 9).

Si l'on s'intéresse à la partition des éléments entre zones oxydées et réduites, le fer est l'élément qui est le plus affecté par les conditions d'oxydo-réduction du milieu. Les zones réduites sont appauvries en fer, en raison de la mobilité de la forme ferreuse, alors que les zones oxydées apparaissent comme des lieux d'accumulation. Ce phénomène s'observe également pour le manganèse mais de manière beaucoup moins prononcée. Pour les éléments qui entrent dans la composition des argiles (Al, Mg, Ca, K), la teneur est plus toujours plus élevée dans les zones réduites, celles-ci étant plus riches en argile que les zones oxydées (MARTY, 1969). Par ailleurs, la composition du matériau cimentant la grave présente une composition relativement proche de la partie inférieure de l'horizon BT. De même, l'affinité des éléments pour les milieux réduits ou oxydés au sein du profil est respectée dans le ciment de la grave.

2.7 - Spéciation du fer et du manganèse

Le fer et le manganèse ne sont pas les éléments les plus abondants dans les sols mais ils présentent l'avantage de refléter assez facilement les conditions physico-chimiques qui règnent dans le profil. Dans les sols, le principal obstacle à l'étude de ces 2 éléments réside dans le fait qu'ils sont le plus souvent présents sous forme de familles de minéraux néoformés plus ou bien cristallisés et de formule chimique complexe (substitutions). Ces minéraux sont donc difficiles à identifier et à caractériser. A cela, il convient d'ajouter que bon nombre de ces minéraux sont métastables dans les sols et que de modestes modifications physico-chimiques (pH, Eh) du milieu peuvent suffire pour induire une transformation de ces composés. La forme mobile de manganèse (Mn^{2+}) est stable dans une gamme de pH et d'Eh beaucoup plus vaste que Fe^{2+} : le manganèse reste donc plus facilement en solution que le fer (Figure 35). Cette différence de comportement explique que ces 2 métaux puissent migrer indépendamment l'un de l'autre dans certains solums (TARDY, 1969). Le Tableau 5 et le Tableau 6 présentent la liste des principaux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse rencontrés dans les sols et rendent compte de leur complexité.

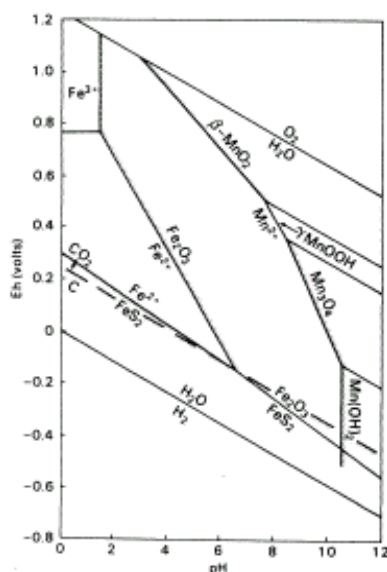


Figure 35 : Diagramme de stabilité des oxydes de fer et manganèse (ALLOWAY, 1995)

Le fer tend à donner des oxydes et des hydroxydes mieux cristallisés, donc plus facilement identifiables, que le manganèse. L'hématite et la goéthite sont les oxydes de fer les plus courants dans les sols, à ces minéraux peuvent venir s'ajouter des formes accessoires en fonction des conditions locales. Selon DUCHAUFOR (1983), l'association goéthite-lépidocrocite-ferrihydrate est caractéristique des sols hydromorphes. En plus de ces 3 minéraux, BOURRIE *et al.* (1998) et TROLLARD *et al.* (1998) mentionnent la présence d'un hydroxyde mixte de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (rouille verte ou fougérite) qui contrôlerait la solubilité du fer dans des sols hydromorphes bretons.

A ce jour, seule la goéthite ainsi que la magnétite ont pu être identifiées dans ces bouldiers (HUBSCHMAN, 1975 ; TRUPHEME-MAISONNAVE, 2000). Pour le manganèse, la pyrolusite est la forme la plus stable dans les sols mais elle n'est pas un minéral typique des environnements pédologiques. Les oxydes de manganèse les plus souvent recensés dans les sols sont la lithoporphite et la birnessite qui sont 2 constituants majeurs des concrétions ferro-manganiques (SCHWERMANN et FANNING, 1976 ; MC KENZIE, 1982 ; SANZ *et al.*, 1996 ; LOZET et MATHIEU, 1997).

Comme leur composition chimique le laisse présager, ces oxydes de fer et de manganèse peuvent contenir des éléments traces en quantités non négligeables. L'importance de ces oxydes dans la fixation des éléments traces est confirmée par les extractions séquentielles. Dans la majorité des sols non pollués, les éléments traces associés aux oxydes de fer et de manganèse constituent une des fractions les plus importantes après la fraction dite résiduelle (SHUMAN, 1985 ; BARONA *et al.*, 1994 ; ARUNACHALAM *et al.*, 1996 ; BELLANCA *et al.*, 1996). De nombreux travaux ont été menés afin d'évaluer les effets de conditions réductrices sur ces oxydes de fer et de manganèse : les milieux réducteurs favorisent la dissolution de ces oxydes et la libération des éléments traces qu'ils contiennent (CHARLATCHKA *et al.*, 1995 ; CAMBIER *et al.*, 1998). Dans des situations extrêmes, les conditions peuvent être suffisamment réductrices pour permettre la formation de sulfures métalliques insolubles (GUO *et al.*, 1997). Dans les oxydes de fer et de manganèse, les

Tableau 5 : Principaux oxydes et hydroxydes de manganèse identifiés dans les sols (MC KENZIE, 1982 ; SMITH et PATERSON ,1995)

Minéral	Formule	Abondance	Structure
Birnessite	$(\text{Na}_{0,7}, \text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$	++	feuillet
Vernadite	δMnO_2	++	feuillet
Lithiophorite	$(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2 (\text{OH})_2$	++	feuillet
Hollandite	$\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	++	tunnel
Coronadite	$\text{Pb}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	+	tunnel
Cryptomelane	$\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	+	tunnel
Romanechite	$(\text{Ba}, \text{K}, \text{Mn}, \text{Ca})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$	+	tunnel
Manganite	γMnOOH	-	
Hausmannite	Mn_3O_4	-	
Pyrolusite	βMnO_2	-	tunnel
Todorokite	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Mn})_2\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	tunnel

Tableau 6 : Principaux oxydes et hydroxydes de fer identifiés dans les sols (SCHWERTMANN et TAYLOR, 1982 ; HERBILLON, 1994)

Minéral	Formule	Abondance	Conditions de formation
Hématite	$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	++	Couleur : rouge. Se forme surtout en climats chauds et à saisons contrastées (saisons sèches). Résulte d'une cristallisation rapide en milieu non ou peu acide, pauvre en matière organique et aéré.
Maghemite	$\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$	+	Se rencontre dans les sols très altérés des régions tropicales, parfois en grandes quantités en association avec l'hématite, la magnétite ou la goethite. Se forme sur roche mère magmatique basique.
Magnétite	Fe_3O_4	+	Le plus souvent minéral hérité de la roche mère. Fréquemment associée à la maghemite.
Ferrihydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+	Forme commune transitoire et instable. Minéral précurseur de l'hématite en climat chaud et de la goethite en climat humide. Se rencontre dans les podzols et les sols hydromorphes. Rôle important de la matière organique dans la formation de ce minéral.
Goethite	αFeOOH	++	Couleur : jaune-brun, ocre. Minéral ubiquiste. Se forme en conditions de pédoclimat peu contrastées. Résulte d'une cristallisation progressive en présence de matière organique et en milieu acide.
Lépidocrocite	γFeOOH	+	Minéral commun dans les sols mal drainés des régions tempérées humides. Sa formation est favorisée en condition acide, à basse température et en l'absence de Fe^{3+} . Résulte de la précipitation de Fe^{2+} dans la zone de battement de nappes phréatiques. Typique des sols hydromorphes. Peut se transformer lentement en goethite.

éléments traces peuvent être insérés au sein du réseau cristallin par substitution ou bien être adsorbés à la surface de ces minéraux.

Lors de leur formation dans les sols, les oxydes de fer et de manganèse sont susceptibles d'emprisonner dans leur réseau cristallin des éléments traces. Les éléments pouvant coprécipiter avec les oxydes de fer sont le manganèse, le vanadium, le nickel, cuivre, le zinc et le molybdène. Pour les oxydes de manganèse, cette coprécipitation concerne le fer, le cobalt, le nickel, le zinc et le plomb (ALLOWAY, 1995). Pour que ces substitutions s'opèrent, les éléments doivent avoir des valences et des rayons atomiques proches de ceux du métal qui constitue l'oxyde.

Le second mécanisme de capture des éléments traces par les oxydes de fer et manganèse met en jeu des phénomènes de surface. Ces oxydes, qui sont le plus souvent néoformés, sont présents sous forme de particules submicroniques et ont donc une surface spécifique importante. Ils possèdent des charges variables à leur surface qui sont générées par l'ionisation des groupements hydroxyles : cette ionisation dépend en grande partie du pH et de la force ionique du milieu environnant. Selon les conditions, ils peuvent être chargés négativement, positivement ou être électriquement neutre (point de charge nulle ou point isoélectrique). Le mécanisme qui génère ces charges est donc différent de celui observé dans les argiles qui développent surtout des charges constantes destinées à compenser le déficit de charge issu des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin (SPARKS, 1995). Le Tableau 7 compare les propriétés des oxydes de fer et de manganèse aux propriétés de l'illite qui est le minéral argileux le plus abondant dans les boubènes étudiées.

Tableau 7 : Comparaison des caractéristiques de quelques minéraux (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992 ; HERBILLON, 1994)

Minéral	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	CEC ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$)	Point isoélectrique
Illite	65 - 100	20 - 50	-
Goethite	41 - 81	-	7,6 - 8,9
Oxydes de manganèse	32 - 300	150	2 - 4

Pour les oxydes de fer, le point de charge nulle est atteint pour des pH de 7,6 à 8,9 : pour des pH inférieurs, donc dans la majorité des sols, les oxydes de fer portent des charges positives qui vont interagir avec les anions du milieu (phosphate, arséniate, vanadate, molybdate...). Pour les oxydes de manganèse, le point de charge nulle est atteint pour des pH de 2 à 4 environ, dans la majorité des sols ces minéraux sont donc des échangeurs de cations. Une fois adsorbés à la surface des oxydes, certains éléments traces ont la possibilité de diffuser dans le cristal hôte et de s'insérer au sein même du réseau cristallin ou au sein de cavités.

Les oxydes de manganèse jouent un rôle important dans les réactions d'oxydo-réduction du sol : ils sont impliqués dans l'oxydation de As^{3+} en As^{5+} , de Cr^{3+} en Cr^{6+} , des polyphénols en semiquinones et quinones (humification) (MCLEAN et BLEDSOE, 1992 ;

BONNEAU et SOUCHIER, 1994). A ce jour, les seuls composés identifiés dans les sols comme étant capables d'oxyder le chrome trivalent en chrome hexavalent sont les oxydes de manganèse (FENDORF *et al.*, 1998). Toutes ces réactions aboutissent à la réduction de la forme oxydée Mn^{4+} et donc à la solubilisation de Mn^{2+} . En dépit de conditions thermodynamiquement favorables, la réaction inverse, l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} , est très lente et nécessite un catalyseur : surface d'oxydes préformés, oxydation biologique impliquant des champignons ou des bactéries.

Bien que quantitativement peu importants dans les sols (quelques % au maximum), les oxydes de fer et de manganèse sont qualitativement très importants puisqu'ils constituent une des fractions les plus réactives du sol, tout particulièrement en ce qui concerne la fixation des éléments traces.

2.7.1 - Spéciation du fer

2.7.1.1 - *Fer extractible au DTPA ou fer supposé biodisponible*

Pour le diagnostic des formes de fer supposées biodisponibles, l'utilisation de l'EDTA n'a pas été retenue car cette technique implique une charge en sel considérable dans les extraits ($> 80 \text{ g.l}^{-1}$). Les dosages devant s'effectuer par spectrométrie de masse de plasma induit (ICP-MS), les solutions à analyser doivent impérativement avoir une charge en sel inférieure à 1 g.l^{-1} afin de minimiser les interférences. La dilution massive nécessaire avant le dosage associée aux faibles teneurs en éléments traces de ce sol font qu'un très grand nombre d'éléments ne sont pas détectables dans cet extrait à l'EDTA. Pour toutes ces raisons, l'extraction au DTPA a été préférée à l'extraction à l'EDTA. Cette fraction est qualifiée de "supposée biodisponible" car il n'y pas nécessairement identité entre la fraction biodisponible et la fraction extractible au DTPA : la fraction extractible au DTPA n'est qu'un indicateur de la biodisponibilité.

En plus du fer, le manganèse et 43 éléments traces seront analysés simultanément dans l'extrait au DTPA. Cet agent complexant extrait les éléments traces présents sous forme échangeable ainsi qu'une partie des éléments liés à la matière organique (JUSTE et SOLDA, 1988). Il serait également capable de dissoudre partiellement certains oxydes de manganèse et de fer (URE, 1995). Le pouvoir d'extraction du DTPA est intermédiaire entre les solutions salines et les acides dilués. Son utilisation est recommandée dans le cas des sols neutres à alcalins (LEBOURG *et al.*, 1996). Cette technique est donc plus adaptée pour les horizons profonds du profil que pour les horizons de surface. L'étude des horizons profonds a été privilégiée car ce sont ces horizons qui ont les plus fortes teneurs en éléments traces et qui stockent tous les éléments entraînés par le lessivage.

La norme NF X 31-121 a été utilisée comme indicateur de la biodisponibilité des divers éléments étudiés. Ce protocole est issu des travaux de LINDSAY et NORVELL (1978) et était initialement destiné à des fins agronomiques : ce test avait pour but d'identifier les seuils de carence des sols en fer, manganèse, cuivre et zinc extrait au DTPA. Par la suite, l'utilisation de ce protocole a été étendue à d'autres métaux tels que le cadmium, le plomb et

le nickel (MOREL et GUCKERT, 1984 ; SINGH et NARWAL, 1984 ; MOREL *et al.*, 1988 ; KUO, 1990). La solution d'extraction se compose de triéthanolamine (TEA à 0,1 M), de chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ à 0,01M), d'acide diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA à 0,005 M) et est ajustée à $\text{pH}=7,30$. Lors de l'extraction le pH optimum de 7,3 est maintenu par le pouvoir tampon de la TEA alors que le chlorure de calcium limite la dissolution de la calcite en sol calcaire. Les extractions sont réalisées dans des tubes à centrifuger de 50 ml en polypropylène, à raison de 10 g de sol pour 20 ml d'extractant. Après deux heures d'agitation, la suspension est centrifugée, filtrée à $0,2 \mu\text{m}$, diluée et acidifiée à hauteur de 2 % (avec HNO_3 bidistillé) avant d'être dosée par spectrométrie de masse de plasma induit (ICP-MS, Elan 6000, Perkin Elmer) au laboratoire de Géochimie de l'Université Paul Sabatier. Pour les échantillons d'avril 2000, seuls les nodules, les plombs de chasse et le ciment de la grave ont fait l'objet d'une extraction au DTPA. Pour les plombs de chasse et les concrétions, cette extraction a été réalisée sur l'échantillon broyé à $100 \mu\text{m}$ et sera donc à interpréter avec précaution car le broyage a augmenté artificiellement la surface réactionnelle.

Parmi les différentes formes étudiées, le fer extrait au DTPA constitue la fraction minoritaire puisqu'elle n'excède jamais 1 % du fer total (Figure 42). Bien que quantitativement négligeable, cette fraction du fer du sol n'en demeure pas moins qualitativement très importante puisque LINDSAY et NORVELL (1978) ont démontré qu'elle peut être utilisée pour proposer des seuils de carence en fer pour les végétaux. Ainsi selon ces auteurs, des teneurs supérieures à $4,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ permettraient d'exclure tout risque de carence. Les teneurs en fer extrait au DTPA sont maximales en surface (150 mg.kg^{-1}) et chutent au sein de l'horizon BT (10 à 20 mg.kg^{-1}) (Figure 36). En dépit d'une faible teneur en fer total, l'horizon labouré présente une teneur en fer extractible au DTPA conséquente, de l'ordre de 150 mg.kg^{-1} . Toutefois, les fortes teneurs en fer extraites au DTPA ($>150 \text{ mg.kg}^{-1}$) sont, selon LOUE (1993), indicatrices d'un problème de structure et d'hydromorphie, ce qui est le cas des bouldiers. Cette hydromorphie, liée à un engorgement saisonnier, fait temporairement chuter le potentiel redox et favorise l'apparition de la forme de fer réduite, beaucoup plus mobile. A cette hydromorphie, s'ajoute le fer séquestré par la matière organique de l'horizon labouré et qui constitue un pool de fer mobilisable, au moins partiellement, par le DTPA. Dans cet horizon, un effet rhizosphère est également possible : les exsudats racinaires acides peuvent jouer un rôle important dans les phénomènes de dissolution/précipitation des métaux (MENCH et MARTIN, 1991). En surface, l'acidité du milieu et la présence de matière organique peuvent contrarier la formation des germes cristallins d'hydroxydes de fer : ces conditions favorisent l'apparition de formes mal cristallisées qui sont facilement extractibles par le DTPA. En profondeur l'acidité et la teneur en matière organique chutent et contrarient beaucoup moins les processus de cristallisation : le fer y est donc présent sous des formes mieux cristallisées donc moins extractibles au DTPA.

2.7.1.2 - Fer libre et fer silicaté

Le fer libre est extrait avec une solution de dithionite de sodium (1,7 %) et de citrate de sodium (17 %) préconisée par HOLMGREN (1967). Cette solution est préparée le jour

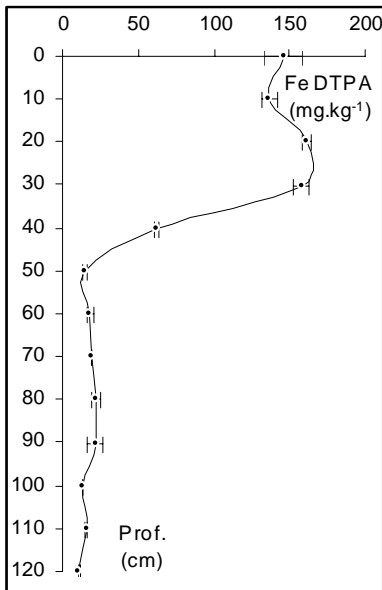


Figure 36 : Fer DTPA

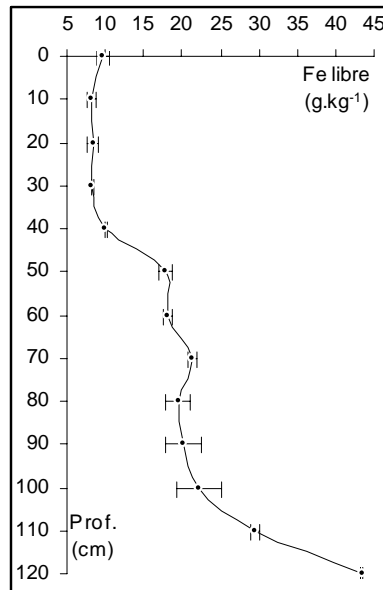


Figure 37 : Fer libre

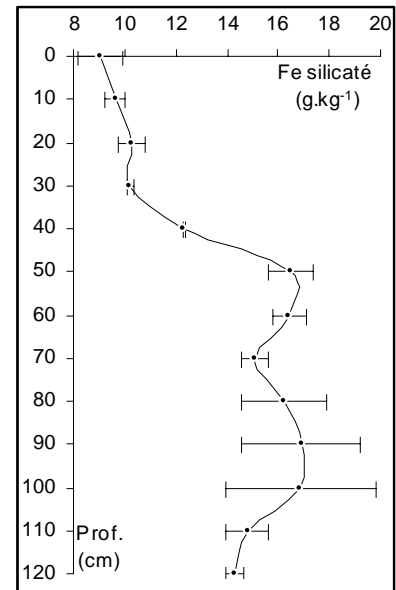


Figure 38 : Fer silicaté

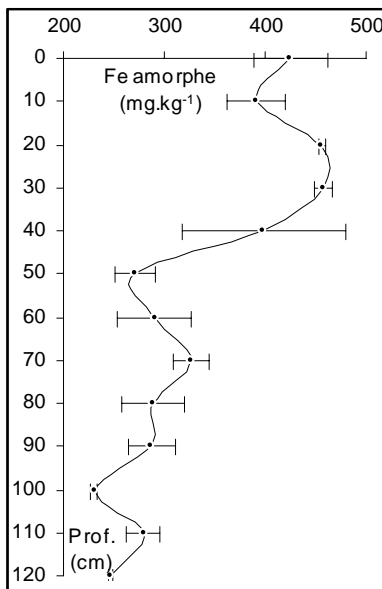


Figure 39 : Fer amorphe

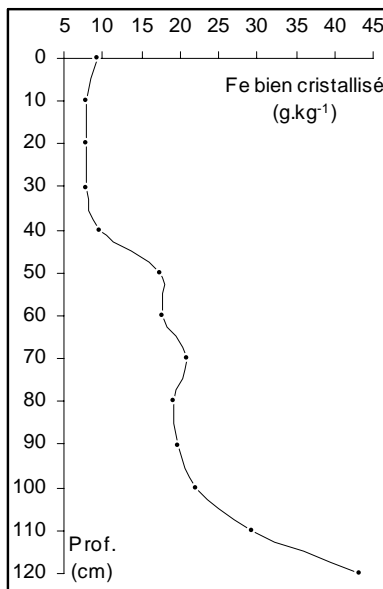


Figure 40 : Fer bien cristallisé

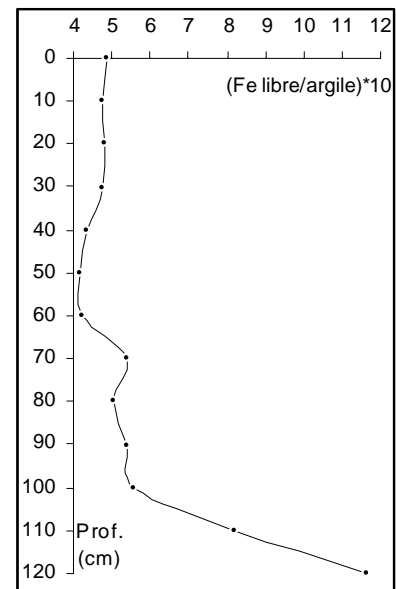


Figure 41 : Fer libre/argile

même de l'analyse. Dans un erlenmeyer de 100 ml, 1g de sol et 60 ml d'extractant sont agités pendant une nuit à température ambiante. La suspension est filtrée et dosée par absorption atomique en flamme air/acétylène. Ce protocole est une version simplifiée du protocole de MEHRA et JACKSON (1960) et permet de déterminer simultanément le manganèse libre. Les dilutions des échantillons et les solutions étalons sont réalisées de manière à obtenir des matrices identiques (BUURMAN *et al.*, 1996). Ces teneurs mesurées en fer libre sont ensuite soustraites au fer total pour déduire les teneurs en fer silicaté.

Selon JEANROY *et al.* (1984), le dithionite est un puissant réducteur qui provoque la dissolution des oxydes (hématite, ferrhydrite) et oxyhydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite). Ce réactif dissout toutes les formes cristallines et amorphes de fer situées hors des réseaux silicatés, seul le fer des silicates et des humines est donc épargné. Une exception concerne la magnétite qui semble être un des rares minéraux non silicatés insensible au dithionite (JEANROY *et al.*, 1983).

Les teneurs en fer libre sont faibles dans l'horizon de surface (8700 mg.kg^{-1}) et sont comprises entre 18000 et 22000 mg.kg^{-1} dans la partie supérieure de l'horizon BT avant d'augmenter fortement à l'approche de la grave (43500 mg.kg^{-1}) (Figure 37). Cette fraction du fer du sol représente, en moyenne, 45 % du fer total dans les horizons superficiels et devient majoritaire dans l'horizon d'accumulation où elle peut représenter jusqu'à 75 % du fer total (Figure 42): il s'agit d'une forme majeure du fer contenu dans ces sols. En considérant le rapport fer libre/argile (Figure 41) il est également possible d'étudier les relations entre ces 2 composés lors du lessivage. Ce rapport qui varie très peu jusqu'à 60 cm, suggère que le fer et l'argile demeurent liés lors de leur migration. Au-delà, l'alternance de conditions réductrices et oxydantes conduit à la séparation du couple fer-argile. Ce relargage de fer se matérialise par une augmentation conséquente du nombre de plombs de chasse. Dans la zone de battement de la nappe (100 à 120 cm), le fer se désolidarise de l'argile et s'accumule toujours au sein des plombs de chasse mais aussi au sein de concrétions ferro-manganiques pluricentimétriques. Le lessivage du fer s'est donc effectué en 2 étapes : dans un premier temps le milieu aéré a permis la migration de l'association fer-argile (lessivage primaire) puis l'alternance de conditions réductrices et oxydantes en profondeur a provoqué la migration séparée du fer et de l'argile (lessivage secondaire) et la redistribution de cet élément (BOCQUIER, 1973).

Le fer silicaté est la forme de fer dominante dans l'horizon E (9800 mg.kg^{-1}) alors qu'elle devient minoritaire dès que le sommet de l'horizon BT est atteint pour finalement ne représenter plus que 25 % du fer total, soit $14\,300 \text{ mg.kg}^{-1}$, à la base de cet horizon (Figure 38 et Figure 42). Une part non négligeable du fer qui a migré en profondeur est donc du fer inclus dans le réseau cristallin des argiles. Toutefois comme cette forme de fer est plus abondante en surface, elle semble moins sensible au lessivage que les formes de fer libre. Contrairement au fer libre, le fer silicaté ne s'accumule pas dans la zone de battement de la nappe : cette forme de fer est donc beaucoup moins réactive au changement de potentiel d'oxydo-réduction que le fer libre

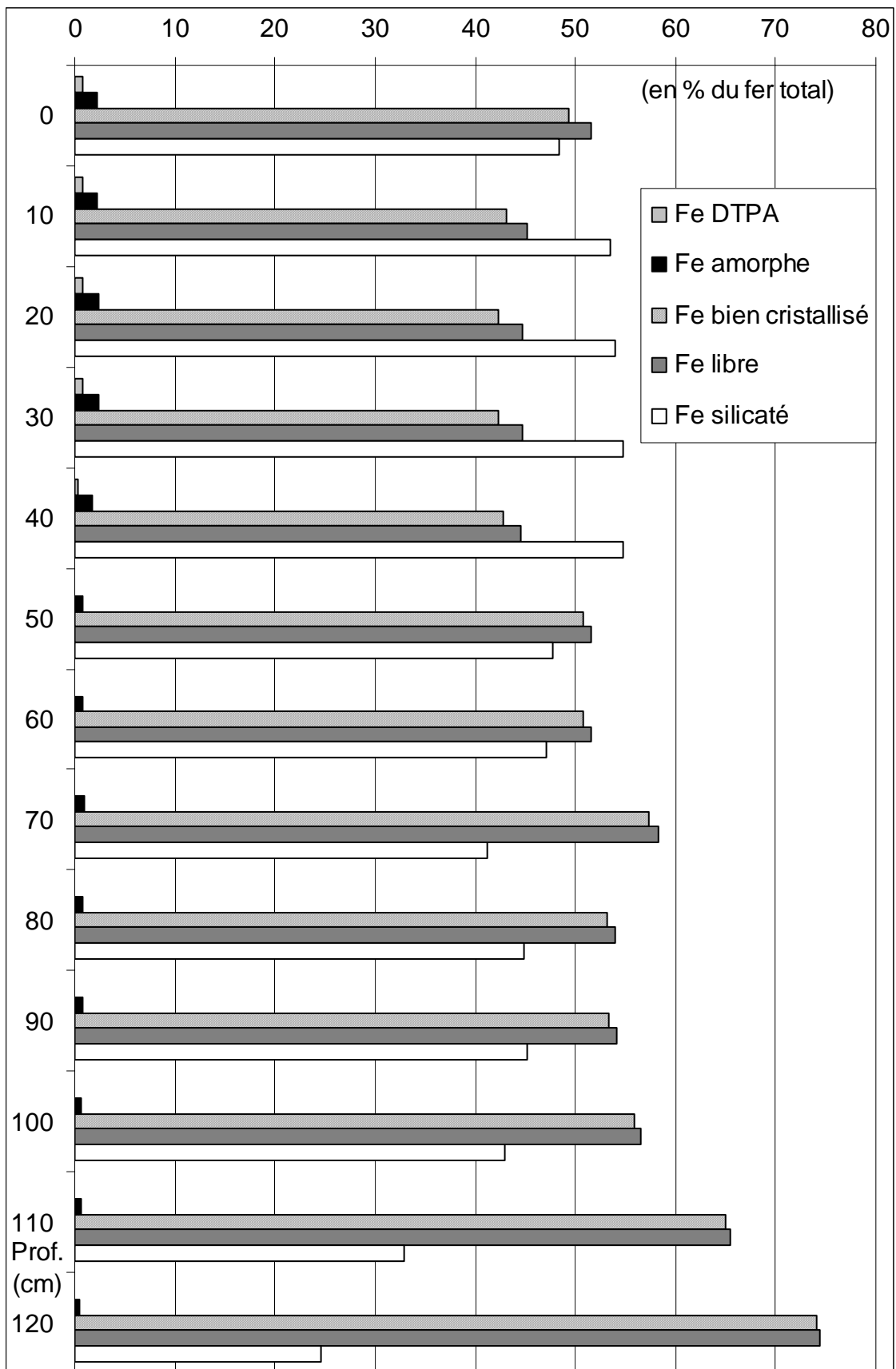


Figure 42 : Importance relative des différentes formes de fer

2.7.1.3 - Fer amorphe et fer bien cristallisé

La méthode de TAMM (BUURMAN *et al.*, 1996) a été mise en œuvre pour apprécier les formes amorphes du fer du sol. Ces composés sont aussi parfois qualifiés de fer actif. L'extraction est réalisée à l'aide d'une solution d'oxalate d'ammonium à 16,2 g.l⁻¹ et d'acide oxalique 10,8 g.l⁻¹ ajustée à pH=3 avec l'un des 2 composants. L'extraction est conduite en erlenmeyer de 100 ml et met en contact 1 g de sol et 50 ml d'extractant pendant 4 heures dans l'obscurité. La suspension est filtrée et dosée par absorption atomique.

L'oxalate contenu dans ce réactif est un agent complexant utilisé pour extraire les phases ferriques amorphes. Le faible degré d'ordre de ces produits ne permet pas d'y déceler les caractères cristallins avec les techniques classiques (Diffraction X) mais des techniques très modernes ont permis d'identifier des produits crypto-cristallins dont le degré de cristallinité est intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallisé. Selon JEANROY *et al.* (1984), le réactif oxalique permet de dissoudre les cristallites d'oxyhydroxydes d'une centaine d'Angströms mais il peut aussi dissoudre partiellement les plus petits cristallites de magnétite et de lépidocrocite.

Le réactif de Tamm devrait permettre de distinguer une éventuelle différence entre "le fer résiduel" qui est encore présent dans l'horizon de surface et le fer qui a migré dans les horizons profonds pour donner naissance à des minéraux néoformés (oxydes et hydroxydes) plus ou moins bien cristallisés. Selon JEANROY *et al.* (1983), une forme supplémentaire de fer peut être définie : il s'agit du fer bien cristallisé qui est obtenu par différence entre le fer libre et le fer amorphe. Au sein du fer libre, il est donc possible de distinguer le fer amorphe et le fer bien cristallisé. Ces auteurs proposent aussi d'exprimer le degré de désordre du fer libre par le rapport fer amorphe/fer libre, plus cet indice est faible plus le fer libre est bien cristallisé.

Le fer amorphe représente moins de 5 % du fer libre et moins de 3 % du fer total : il s'agit donc d'une forme de fer minoritaire (Figure 42) dont le profil (Figure 39) est assez proche du profil du fer extrait au DTPA (Figure 36). La teneur en fer amorphe est maximale dans l'horizon LE, en moyenne 430 mg.kg⁻¹, alors qu'elle fluctue de 250 à 350 mg.kg⁻¹ au sein de l'horizon BT. En surface, le fer se trouve dans des phases qui sont moins bien cristallisées qu'en profondeur. Le rapport fer amorphe/fer libre permet de visualiser cette évolution de la cristallinité du fer libre. En réalité, l'oxalate est aussi capable de mobiliser une partie du fer complexé par la matière organique : la relative abondance du fer amorphe en surface est donc à mettre en relation avec la forte teneur en matière organique et l'acidité de cet horizon. En complexant le fer, la matière organique freine la formation des germes cristallins qui sont à l'origine des futurs cristallites d'oxyhydroxydes. En contrariant le processus de cristallisation dans l'horizon LE, l'acidité et la matière organique favorisent l'apparition des formes de fer amorphes au détriment des formes mieux cristallisées.

Quant au fer bien cristallisé, il représente 95 à 100 % du fer libre (Figure 40 et Figure 42). Le fer situé hors des réseaux silicatés a donc migré en profondeur où il a été incorporé dans des phases minérales relativement bien cristallisées de type oxyhydroxydes.

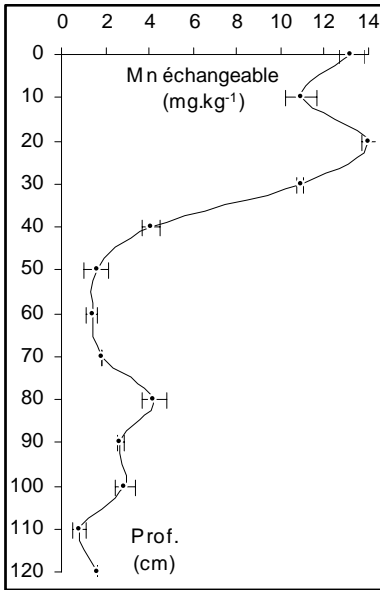


Figure 43 : Mn échangeable

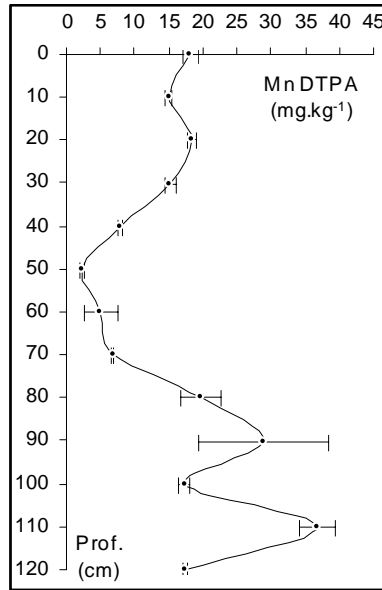


Figure 44 : Mn DTPA

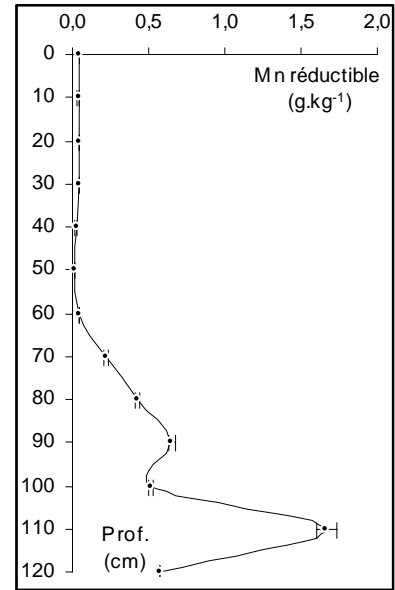


Figure 45 : Mn réductible

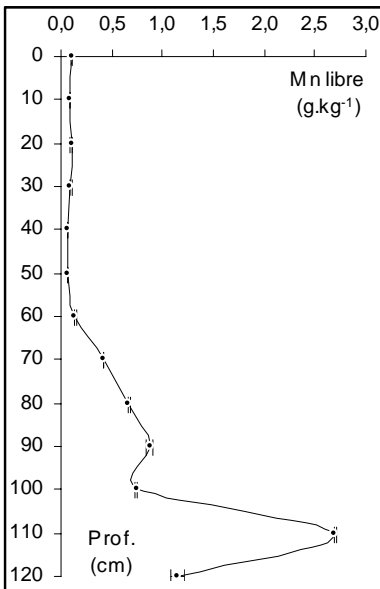


Figure 46 :Mn libre

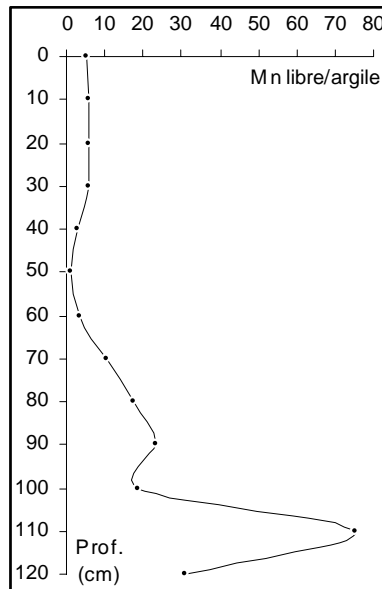


Figure 47 : Mn libre/argile

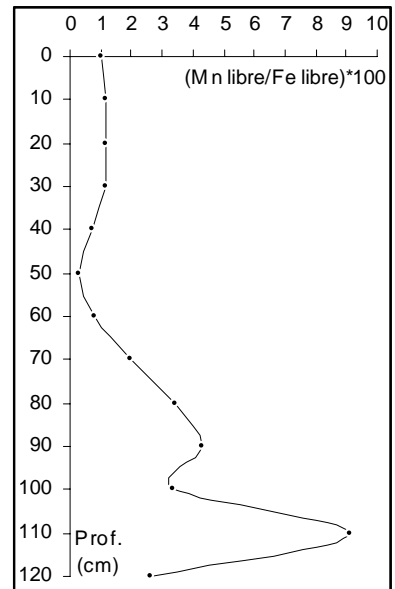


Figure 48 : Mn libre/Fe libre

Ces résultats viennent confirmer ceux de JEANROY *et al.* (1984) qui ont mis en évidence qu'un milieu peu acide et peu organique favorise la néoformation d'oxyhydroxydes bien ou mal cristallisés.

2.7.2 - Spéciation du manganèse

2.7.2.1 - Manganèse échangeable

Le manganèse échangeable a été déterminé lors de l'extraction des bases échangeables avec l'acétate d'ammonium 1M à pH=7 et dosé par absorption atomique. Cet extractant permet de mobiliser le manganèse soluble à l'eau et le manganèse adsorbé.

Parmi les différentes fractions étudiées, le manganèse échangeable constitue la forme minoritaire et il s'agit de la seule forme de manganèse qui décroît avec la profondeur. Les teneurs les plus élevées, 12 mg.kg⁻¹ soit environ 7 % du manganèse total, se rencontrent dans l'horizon LE (Figure 43 et Figure 49). Cette teneur est divisée par 7 dans l'horizon E_{2g} et se stabilise entre 1 et 4 mg.kg⁻¹ au sein de l'horizon d'accumulation où elle représente moins de 2 % du manganèse total. L'acidité des horizons de surface et la présence de la matière organique peuvent expliquer cette répartition. Certains auteurs proposent d'utiliser cette fraction pour quantifier le manganèse supposé biodisponible. Compte tenu des données bibliographiques relatives à cet extractant (Tableau 8), les sols de boubènes "semblent à l'abri" d'une carence en manganèse.

Tableau 8 : Seuil de carence en manganèse relatif à différents extractants (en mg.kg⁻¹)

Fraction considérée	Horizon labouré	Seuil de carence	Source
Mn échangeable	12	1 (si pH>6)	BONNEAU et SOUCHIER (1994)
		0,5	LOUE (1993)
Mn DTPA	17	1,2	LINDSAY et NORVELL (1978)
		<4	LOUE (1993)
Mn réductible	39	20	LOUE (1993)

2.7.2.2 - Manganèse extractible au DTPA ou fer supposé biodisponible

Le manganèse extractible au DTPA a été déterminés selon le protocole analogue à celui décrit pour le fer. Le manganèse extrait au DTPA présente un profil très différent de celui du manganèse échangeable alors que ces 2 formes sont censées être des indicateurs de la biodisponibilité du manganèse (Figure 44). Ces 2 extractants ne mobilisent donc pas les mêmes formes de manganèse. Compte tenu de l'étroite corrélation (R = 0,933) qui existe entre le manganèse extrait au DTPA et le manganèse total (Figure 27), il est vraisemblable que le DTPA est en mesure de dissoudre partiellement les oxydes de manganèses. Dans l'horizon labouré, la teneur en manganèse extrait au DTPA est de 17 mg.kg⁻¹ et représente 7 % du manganèse total. En profondeur cette teneur augmente pour atteindre près de 40 mg.kg⁻¹ mais elle représente moins de 1 % du manganèse total (Figure 49). Selon LOUE (1993), les

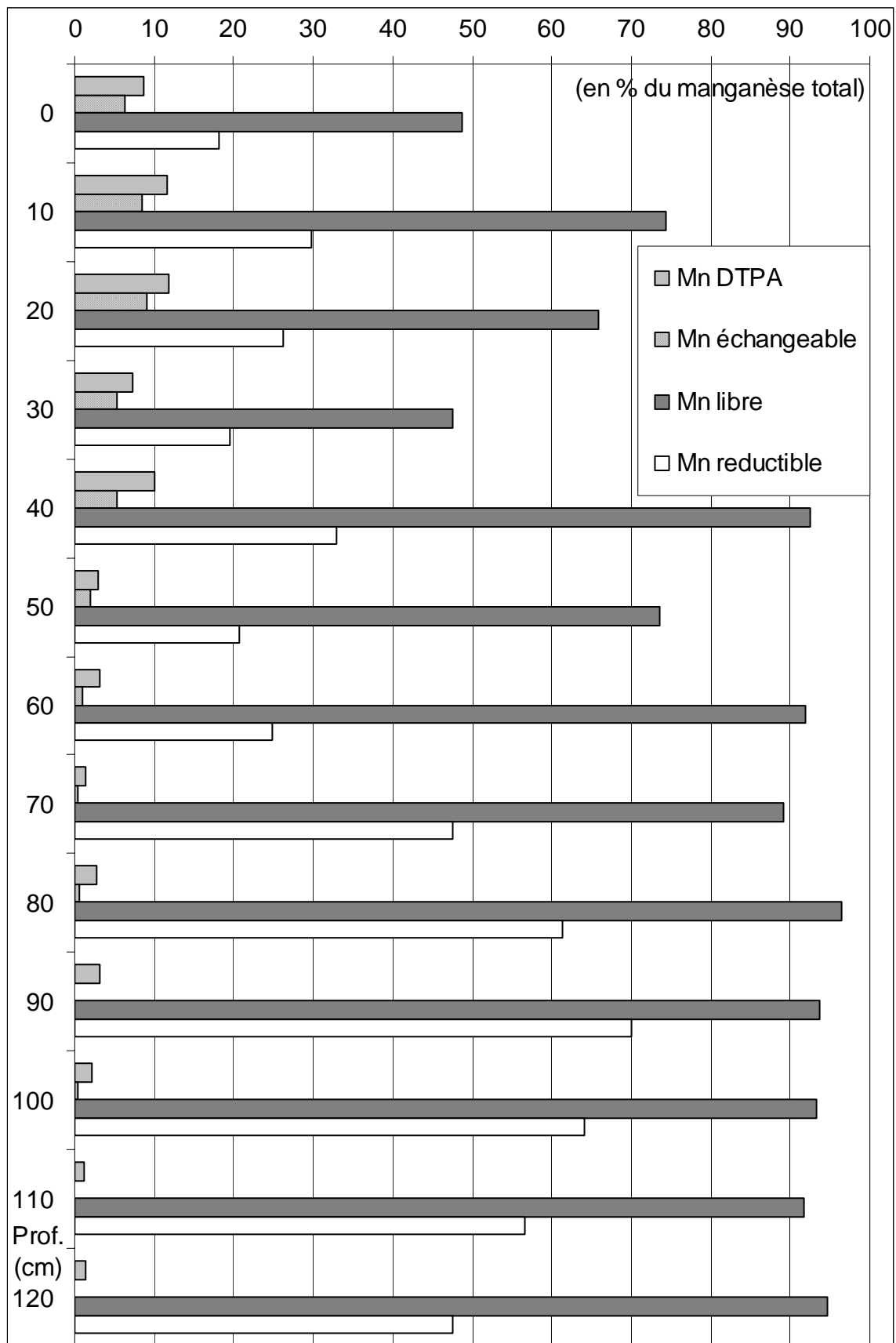


Figure 49 : Importance relative des différentes formes de manganèse

teneurs comprises entre 8 et 80 mg.kg⁻¹ peuvent être considérées comme satisfaisantes, le seuil de carence variant de 1,2 à 4 mg.kg⁻¹ selon les auteurs (Tableau 8). Bien qu'ayant des profils différents, les diagnostic effectués à partir de la fraction échangeable et de la fraction extraite au DTPA sont donc convergents.

2.7.2.3 - Manganèse facilement réductible

Le manganèse facilement réductible a été extrait à l'aide d'une solution d'acétate d'ammonium 1M contenant 0,2 % d'hydroquinone. Dans un erlenmeyer, 10 g de sol et 100 ml d'extractant sont agités en continu pendant 30 minutes puis de manière intermittente pendant 6 heures. La suspension est filtrée et le manganèse est dosé par absorption atomique.

Quantitativement, le manganèse réductible constitue la seconde fraction de cet élément après la forme libre : elle représente 18 à 33 % du manganèse total dans les horizons éluviaux et 21 à 70 % du manganèse total dans les horizons illuviaux (Figure 49). La distribution du manganèse réductible est très proche de celle du manganèse total ($R = 0,991$) (Figure 45). L'horizon de surface contient 39 mg.kg⁻¹ de manganèse facilement réductible, soit 23 % du manganèse total. Il est également possible d'utiliser cette fraction de manganèse comme indicateur de la biodisponibilité de cet élément dans les sols. LOUE (1993) fixe le seuil de carence à 20 mg.kg⁻¹ de manganèse réductible : il est donc inférieur de moitié à la teneur de l'horizon labouré (Tableau 8).

2.7.2.4 - Manganèse libre

Le manganèse libre a été extrait et dosé selon des protocoles analogues à ceux décrits pour le fer. Tout comme pour le fer, le manganèse libre regroupe toutes les formes de manganèse contenues hors des réseaux cristallins des silicates. Dans l'horizon labouré, le manganèse libre constitue 48 à 74 % du manganèse total, contre 74 à 95 % dans les horizons illuviaux (Figure 46 et Figure 49). Ces forts pourcentages expliquent l'étroite relation observée entre le manganèse libre et le manganèse total ($R = 0,999$). Une grande partie du manganèse encore présent dans l'horizon labouré est donc contenu dans des silicates qui ont préservé partiellement le manganèse du lessivage. En profondeur, l'essentiel du manganèse qui a migré se trouve sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

Avec les rapports manganèse libre/argile (Figure 47) et manganèse libre/fer libre (Figure 48) il est également possible d'étudier les relations entre le manganèse, le fer et l'argile lors du lessivage. Comme le manganèse demeure soluble dans une gamme de pH et d'Eh plus vaste que le fer, ces 2 éléments se sont dissociés lors d'une redistribution en profondeur. Dans les horizons profonds, l'accumulation du manganèse s'accompagne également de la dissociation du couple manganèse/argile.

2.7.3 - Cas des concrétions ferro-manganiques : plombs de chasse et nodules

Dans l'horizon d'accumulation, 2 types de concrétions ont été observés : les plombs de chasse et les nodules. Les plombs de chasse sont des concrétions indurées sphériques à

Tableau 9 : Composition des plombs de chasse et des nodules

Plombs de chasse					Nodules						
Majeurs (%)			Eléments traces (mg.kg ⁻¹)		Majeurs (%)			Eléments traces (mg.kg ⁻¹)			
Teneurs totales	Teneurs DTPA		Teneurs totales	Teneurs DTPA	Teneurs totales	Teneurs DTPA		Teneurs totales	Teneurs DTPA		
Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.	S.E.	Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.	S.E.	Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.		
SiO ₂	60,1 ± 1,3		As	140 ± 9	non détecté	SiO ₂	59,2 ± 0,2		As	53,5 ± 2,7	non détecté
Al ₂ O ₃	10,9 ± 0,2		Ba	701 ± 55,3	0,48 ± 0,03	Al ₂ O ₃	9,38 ± 0,02		Ba	6649 ± 245	0,46 ± 0,02
Fe ₂ O ₃	15,4 ± 1,0	0,01	Be	4,05 ± 0,03	non détecté	Fe ₂ O ₃	12,9 ± 0,10	<0,01	Be	4,08 ± 0,34	non détecté
MnO	0,84 ± 0,08	<0,01	Bi	0,36 ± 0,02	non détecté	MnO	6,41 ± 0,06	0,02	Bi	0,24 ± 0,01	non détecté
MgO	0,68 ± 0,01		Cd	0,52 ± 0,22	0,02 ± 0,00	MgO	0,49 ± 0,00		Cd	6,12 ± 0,40	0,54 ± 0,02
CaO	0,49 ± 0,00		Co	100 ± 17,3	1,43 ± 1,15	CaO	0,47 ± 0,01		Co	520 ± 11	11,6 ± 0,5
Na ₂ O	0,50 ± 0,01		Cr	77,4 ± 4,8	non détecté	Na ₂ O	0,33 ± 0,01		Cr	55,2 ± 1,1	non détecté
K ₂ O	1,51 ± 0,04		Cs	4,54 ± 0,15	non détecté	K ₂ O	1,38 ± 0,02		Cs	3,64 ± 0,01	non détecté
TiO ₂	0,73 ± 0,01		Cu	37,9 ± 0,1	1,09 ± 0,31	TiO ₂	0,65 ± 0,01		Cu	37,9 ± 1,8	0,62 ± 0,09
P ₂ O ₅	0,13 ± 0,02		Ga	15,5 ± 0,2	0,02 ± 0,00	P ₂ O ₅	0,15 ± 0,01		Ga	14,9 ± 0,3	0,01 ± 0,00
Pf	8,97 ± 0,07		Ge	1,75 ± 0,04	0,07 ± 0,01	Pf	9,20 ± 0,03		Ge	1,93 ± 0,06	0,09 ± 0,00
Terres rares (mg.kg⁻¹)			Hf	8,83 ± 0,14	non détecté	Terres rares (mg.kg⁻¹)			Hf	8,58 ± 1,12	non détecté
Teneurs totales	Teneurs DTPA		Mo	4,14 ± 0,51	non détecté	Teneurs totales	Teneurs DTPA		Mo	5,93 ± 0,10	0,01 ± 0,00
Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.		Nb	14,0 ± 0,2	non détecté	Moy. ± S.E.	Moy. ± S.E.		Nb	12,3 ± 0,1	non détecté
La	144 ± 2	36,9 ± 2,0	Ni	45,1 ± 2,3	0,37 ± 0,06	La	187 ± 2	42,4 ± 1,5	Ni	165 ± 9	5,71 ± 0,03
Ce	347 ± 24,6	7,86 ± 1,65	Pb	438 ± 36,6	5,06 ± 0,95	Ce	828 ± 31	33,0 ± 0,8	Pb	65,7 ± 1,6	0,01 ± 0,00
Pr	32,4 ± 0,3	9,18 ± 0,57	Rb	78,0 ± 4,0	0,02 ± 0,00	Pr	39,7 ± 0,5	13,1 ± 0,4	Rb	74,4 ± 2,2	0,01 ± 0,00
Nd	125 ± 2	35,8 ± 2,4	Sb	5,48 ± 0,78	0,03 ± 0,01	Nd	142 ± 2	50,2 ± 1,3	Sb	2,79 ± 0,14	0,01 ± 0,00
Sm	22,2 ± 0,0	6,09 ± 0,39	Sn	3,08 ± 0,27	non détecté	Sm	26,5 ± 0,6	8,63 ± 0,10	Sn	2,96 ± 0,07	non détecté
Eu	4,33 ± 0,01	1,18 ± 0,08	Sr	76,9 ± 0,0	2,57 ± 0,14	Eu	5,37 ± 0,06	1,70 ± 0,03	Sr	95,6 ± 7,1	3,13 ± 0,21
Gd	17,3 ± 0,6	5,49 ± 0,35	Ta	1,26 ± 0,00	non détecté	Gd	21,8 ± 0,9	8,04 ± 0,15	Ta	1,10 ± 0,03	non détecté
Tb	2,41 ± 0,08	0,67 ± 0,04	Th	14,7 ± 0,1	non détecté	Tb	2,97 ± 0,02	1,00 ± 0,02	Th	10,4 ± 0,3	non détecté
Dy	11,9 ± 0,3	2,97 ± 0,20	U	4,63 ± 0,27	non détecté	Dy	15,4 ± 0,2	4,38 ± 0,08	U	4,87 ± 0,13	non détecté
Ho	2,47 ± 0,14	0,52 ± 0,03	V	167 ± 9,13	non détecté	Ho	3,09 ± 0,16	0,75 ± 0,02	V	110 ± 2	non détecté
Er	5,85 ± 0,04	1,29 ± 0,09	W	2,83 ± 0,20	non détecté	Er	7,07 ± 0,06	1,83 ± 0,04	W	2,10 ± 0,07	non détecté
Tm	0,89 ± 0,04	0,15 ± 0,01	Y	64,3 ± 1,15	16,3 ± 0,96	Tm	1,01 ± 0,04	0,21 ± 0,00	Y	76,4 ± 2,8	21,8 ± 1,4
Yb	5,38 ± 0,18	0,92 ± 0,06	Zn	98,4 ± 2,43	1,18 ± 0,10	Yb	6,41 ± 0,15	1,19 ± 0,01	Zn	200 ± 2	4,93 ± 0,03
Lu	0,86 ± 0,01	0,12 ± 0,01	Zr	346 ± 15,1	non détecté	Lu	0,90 ± 0,00	0,16 ± 0,00	Zr	335 ± 64	non détecté

Teneurs totales : minéralisation par fusion alcaline et dosage par ICP-AES (éléments majeurs) et ICP-MS (éléments traces)

Plombs de chasse : moyenne de 2 analyses pratiquées sur 2 lots de 100 plombs de chasse

Nodules : moyenne de 2 analyses pratiquées sur 2 lots de 50 g de nodules

Tableau 10 : Comparaison de la composition des plombs de chasse et des nodules avec les compositions de concrétions relevées dans la bibliographie

	Poucharramet		HILLER <i>et al</i>	ARSHAD et ARNAUD	BAIZE (1997)		KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992)		
	1	2	(1988) ³	(1980) ⁴	5	6	7	8	9
Majeurs (%)									
SiO ₂	60,1	59,2	5,35 à 89,7	49,0 à 59,4					
Al ₂ O ₃	10,9	9,38	0,57 à 18,9	9,26 à 12,8					
Fe ₂ O ₃	15,4	12,9	8,43 à 40,6	14,6 à 19,2	17,3 à 28,7	12,2 à 13,3	11,4 à 42,28	5,5899 à 25,2	
MnO	0,84	6,41	0,01 à 6,84	1,15 à 5,20	6,26 à 12,1	0,99 à 1,82	0,10 à 2,17	7,84 à 19,4	0,51 à 10,3
MgO	0,68	0,49		0,83 à 1,35					
CaO	0,49	0,47	0,03 à 11,4	1,36 à 1,92					
K ₂ O	1,51	1,38		2,10 à 2,50					
TiO ₂	0,73	0,65	0,05 à 3,36						
P ₂ O ₅	0,13	0,15	0,02 à 9,79	0,24 à 2,60					
Pf	8,97	9,20		7,35 à 8,28					
Eléments traces (mg.kg⁻¹)									
Ba	701	6649					890 à 1790	5730 à 28640	140 à 2300
Cd	0,52	6,12	<9 à 430		8,0 à 40,0	0,14 à 0,26			
Co	100	520	<10 à 830		159 à 235	86 à 147	400 à 700	5400 à 24400	82 à 380
Cr	77,4	55,2			97,7 à 145	25,8 à 62,4			30 à 120
Cu	37,9	37,9	<10 à 980		73,6 à 91,1	8,9 à 14,1	40 à 720	390 à 960	
Ni	45,1	165	<11 à 680		451 à 705	21,8 à 29,2	260 à 630	860 à 487	39 à 67
Pb	438	65,7	<10 à 5690		390 à 3200	12,1 à 61,0	460 à 1390	2600 à 20400	34 à 100
V	167	110							88 à 110
Zn	98,4	200	<10 à 1790		2609 à 5828	50 à 52	720 à 2570	320 à 5540	30 à 33

¹ Moyenne de 2 analyses pratiquées sur 2 lots de 100 plombs de chasse (minéralisation : fusion au métaborate de lithium ; dosage : ICP-MS)

² Moyenne de 2 analyses pratiquées sur 2 lots de 50 g de nodules (minéralisation : fusion au métaborate de lithium ; dosage : ICP-MS)

³ Concrétions Fe-Si(-Mn) issues d'horizons A de sols mal drainés (Allemagne) (analyses par micro-sonde)

⁴ Concrétions de 0,1 à 2 mm de diamètre issues d'horizons A d'un Luvisol gris orthique et d'un Luvisol gris gleyifié (Saskatchewan, Canada) (minéralisation : fusion au Na₂CO₃ ; dosage : gravimétrie pour Si, colorimétrie pour Fe, Al, P, absorption atomique pour Mn, Ca, Mg)

⁵ Plombs de chasse issus de sols de la plateforme sinémurienne en Auxois (Bourgogne) (minéralisation : HF+HClO₄ ; dosage : ICP-AES et absorption atomique)

⁶ Nodules issus d'horizons Eg des Luvisols dégradés du sud-est du Bassin parisien (minéralisation : HF+HClO₄ ; dosage : ICP-AES et absorption atomique)

⁷ Concrétions riches en fer d'un horizon de surface (minéralisation : non précisée ; dosage : non précisé)

⁸ Concrétions riches en manganèse d'un horizon de surface et constituées de lithiophorite, birnessite et hollandite (minéralisation : non précisée ; dosage : non précisé)

⁹ Nodules riches en manganèse constitués de psilomélane, cryptomélane, lithiophorite et pyrolusite (minéralisation : non précisée ; dosage : non précisé)

sub-sphériques brun-noir dont le diamètre n'excèdent pas 3 à 4 mm et qui sont disséminées dans tout l'horizon BT. Leur nombre augmente avec la profondeur et ils se caractérisent par une teneur en fer élevée (15 % Fe_2O_3) et contiennent peu de manganèse (0,8 % MnO) (Tableau 9). Les nodules sont des amas noirs pluricentimétriques, parfois très friables, qui se rencontrent aussi dans l'horizon BT mais exclusivement à proximité de la grave. Ils se caractérisent par une teneur élevée en fer (13 % Fe_2O_3) et en manganèse (6,4 % MnO). Ces résultats sont en accord avec les travaux de SCHWERTMANN et FANNING (1976) qui ont constaté que les concrétions les plus sombres sont les plus riches en manganèse. Ces auteurs ont également démontré que les concrétions riches en fer ne sont pas nécessairement riches en manganèse alors que les concrétions riches en manganèse sont systématiquement riches en fer.

Pour ce qui est des autres éléments majeurs, les 2 types de concrétions observés ont des compositions très proches. GURY (1990) a observé des concrétionnements similaires dans des pseudogleys podzoliques développés sur des terrasses alluviales de l'est de la France. Selon cet auteur, le fer se trouve présent dans ces concrétions essentiellement sous forme d'hydroxydes de fer bien cristallisés et plus exactement de goethite affectées de quelques substitutions alumineuses. Si la présence et l'importance de la goethite au sein des concrétions a été fréquemment reportée, l'identification des phases minérales contenant le manganèse demeure beaucoup plus rare (SCHWERTMANN et FANNING 1976 ; MITSUCHI, 1976 ; SANZ *et al.*, 1996).

Dans des Luvisols canadiens, ARSHAD et ARNAUD (1980) ont observé que la teneur en manganèse est directement liée au calibre des concrétions alors que la teneur en fer varie en sens inverse du diamètre des concrétions. Dans les sols, les concrétions ferromanganiques peuvent contenir des éléments traces en quantités très importantes (Tableau 10) : HILLER *et al.* (1988) ont détecté dans des concrétions des teneurs en métaux qui peuvent atteindre plusieurs centaines ou milliers de fois les teneurs mesurées dans le sol environnant ces concrétions. Bien que présentant des facteurs de concentrations plus modestes, de l'ordre de la dizaine de fois, les concrétions issues du profil de Poucharramet contiennent des quantités considérables d'éléments traces. Par ailleurs, il convient de remarquer que les éléments traces associés aux plombs de chasse (As, Co, Pb, Sb) sont différents de ceux associés aux nodules (Ba, Cd, Co, Ni, Zn).

2.8 - Teneurs totales et extractibles au DTPA en éléments traces dans le profil et comparaison avec les données bibliographiques

Les éléments traces totaux ont été déterminés sur la perle de fusion qui a permis le dosage des éléments majeurs totaux : le protocole de fusion est donc identique à celui décrit pour les éléments majeurs. L'extraction au DTPA, qui a été mise en œuvre pour le fer, a été également utilisée afin de collecter des indications sur la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces. Cette fraction extractible au DTPA est qualifiée de fraction supposée biodisponible. Les éléments traces, totaux et extractibles au DTPA, ont été dosés par spectrométrie de masse de plasma induit (ICP-MS). Cette technique d'analyse "multi-élémentaires" a permis de doser les 6 éléments traces classiquement étudiés (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) ainsi que 22 autres éléments traces sans générer de surcoût analytique. En dépit de la sensibilité de cette technique, un certain nombre d'éléments traces n'ont pas pu être détectés dans l'extrait au DTPA. Par la suite, le terme d'extractibilité sera employé pour désigner la fraction de la teneur totale, en %, qui est mobilisable par le DTPA.

En matière d'éléments traces, la majeure partie des données bibliographiques disponibles concernent le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc et l'arsenic. En revanche, les travaux concernant tous les autres éléments sont beaucoup plus rares et se limitent le plus souvent à quelques teneurs totales isolées : les informations sur la spéciation, la biodisponibilité et la toxicologie de ces éléments sont quasi inexistantes. Avec la généralisation des techniques analytiques "multi-élémentaires" et à faibles limites de détection (ICP-AES et surtout ICP-MS), ce décalage tend à se combler. Toujours pour ces mêmes éléments, la fraction extraite au DTPA est donnée à titre indicatif car les travaux susceptibles d'établir un lien entre cette fraction et la fraction biodisponible sont beaucoup trop rares pour affirmer que l'extraction au DTPA est un indicateur pertinent de leur biodisponibilité.

La liste des éléments traces dosés ainsi que leur symbole et quelques-unes de leurs caractéristiques (charge, rayon ionique, rôle vis-à-vis du vivant) figure dans le Tableau 11. Six éléments majeurs figurent également dans ce tableau et leurs caractéristiques (rayon, charge) seront comparées à celles des éléments traces afin d'établir des affinités entre éléments majeurs et éléments traces. Dans ce tableau, seul l'état d'oxydation le plus courant pour un élément donné est mentionné. A ces 28 éléments, il convient d'ajouter le groupe des terres rares ou lanthanides (14 éléments) qui ne figurent pas dans ce tableau. Dans cette partie, les éléments traces sont étudiés par ordre alphabétique de leur symbole chimique et les teneurs du solum étudié sont comparées à celles recensées dans la bibliographie. Pour un élément donné, le seuil de phytotoxicité est donné à titre indicatif car il dépend en partie de la teneur totale mais aussi et surtout de l'environnement pédologique (spéciation de l'élément, pH, présence de phases adsorbantes,.....)

Tableau 11 : Liste des éléments traces analysés et leurs principales caractéristiques
(AUBOUIN *et al.*, 1975 ; ALLOWAY, 1995)

Élément trace	Ion	Rayon ionique	Oligo-élément pour les animaux	Oligo-élément pour les végétaux
Arsenic	As ⁵⁺	0,48	#	
Barym	Ba ²⁺	1,34		
Béryllium	Be ²⁺	0,35		
Bismutn	Bi ³⁺	0,86		
Cadmium	Cd ²⁺	0,97		
Cobalt	Co ²⁺	0,72	#	#
Chrome	Cr ³⁺	0,63	#	
Césium	Cs ⁺	1,67		
Cuivre	Cu ²⁺	0,72	#	#
Gallium	Ga ³⁺	0,62		
Germanium	Ge ⁴⁺	0,53		
Hafnium	Hf ⁴⁺	0,78		
Molybdène	Mo ⁶⁺	0,7	#	#
Niobium	Nb ⁵⁺	0,69		
Nickel	Ni ²⁺	0,69	#	#
Plomb	Pb ²⁺	0,84		
Rubidium	Rb ⁺	1,47		#
Antimoine	Sb ⁵⁺	0,62		
Etain	Sn ²⁺	0,71	#	
Strontium	Sr ²⁺	1,12		
Tantale	Ta ⁵⁺	0,68		
Thorium	Th ⁴⁺	1,02		
Uranium	U ⁴⁺	0,97		
Vanadium	V ⁵⁺	0,59	#	#
Tungstène	W ⁶⁺	0,62		
Yttrium	Y ³⁺	0,92		
Zinc	Zn ²⁺	0,74	#	#
Zirconium	Zr ⁴⁺	0,79		

Élément majeur	Ion	Rayon ionique
Aluminium	Al ³⁺	0,51
Calcium	Ca ²⁺	0,99
Fer	Fe ³⁺	0,64
	Fe ²⁺	0,74
Potassium	K ⁺	1,33
Manganèse	Mn ²⁺	0,80
	Mn ⁴⁺	0,60
Silicium	Si ⁴⁺	0,42

2.8.1 - Arsenic (As)

L'image négative que véhicule cet élément ne doit pas faire oublier qu'il est un oligo-élément pour le règne animal. Dans les sols, l'arsenic se rencontre sous 2 états d'oxydation : As^{3+} qui donne l'ion arsénite (AsO_3^{3-}) et As^{5+} qui donne l'ion arséniate (AsO_4^{3-}). En condition aérée, donc dans la majorité des sols, l'arsenic est présent sous forme d'arséniate dont le comportement est très proche de celui de l'anion phosphate. H_3AsO_4 ($\text{pH} < 9$), H_2AsO_4^- ($2 < \text{pH} < 9$) et HAsO_4^{2-} ($\text{pH} > 7$) sont les espèces les plus stables dans les environnements pédologiques. Comme l'ion phosphate, l'arséniate tend à donner des composés insolubles avec l'aluminium et le fer d'où l'existence d'une certaine compétition entre ces anions (O'NEILL, 1995). Les composés phosphatés étant plus stables que les composés à base d'arsenic, cette compétition est défavorable à l'arsenic et peut aboutir à son relargage dans le milieu. Contrairement à l'ion phosphate qui est stable dans une très large plage de pH et de Eh, l'ion arséniate n'est pas stable en condition réductrice (hydromorphie) et tend à donner l'ion arsénite qui est beaucoup plus mobile. Cet arsénite forme des composés 5 à 10 fois plus solubles que les formes oxydées homologues (JUSTE *et al.*, 1995). Par ailleurs, dans cet oxy-anion arséniate, l'arsenic se trouve à l'état d'oxydation +III qui est considéré comme une des formes les plus toxiques et des plus facilement assimilable (FERGUSSON, 1990). Toutefois l'arsenic, contrairement aux métaux, présente l'avantage d'être assez facilement éliminé par les organismes vivants et de ce fait s'accumule peu au sein de la chaîne alimentaire (BOURRELIER et BERTHELIN, 1998). En plus de l'arsenic issu du fond géochimique, peut venir s'ajouter l'arsenic contenu, parfois en quantités non négligeables, dans certains intrants agricoles (insecticides, chaux, phosphates, engrais azotés) (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992 ; CHARTER *et al.* 1995, PERYEA, 1998).

La teneur en arsenic de l'horizon LE, $10,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ correspond aux valeurs moyennes supérieures relevées dans la bibliographie (Tableau 13). Toutefois cette valeur n'apparaît pas excessive pour des sols développés sur alluvions dont les teneurs naturelles en arsenic sont fréquemment élevées (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Selon ces auteurs la phytotoxicité peut survenir dans des sols contenant de 15 à 50 mg.kg^{-1} d'arsenic total. Dans le cas de l'arsenic et de tous les autres éléments traces, ces valeurs sont données à titre indicatif car la phytotoxicité est conditionnée par la teneur totale mais aussi et surtout par la spéciation de l'élément ainsi que par l'environnement pédologique (acidité, importance des phases susceptibles d'immobiliser l'éléments,...). A l'échelle du profil, l'arsenic est un des éléments qui présente la plus forte variation de teneurs puisqu'un facteur 5 existe entre la teneur maximale ($49,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) et minimale ($10,0 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Figure 50). Ce facteur est supérieur à 16 si l'on compare les valeurs extrêmes rencontrées dans les zones réduites ($4,21 \text{ mg.kg}^{-1}$) et oxydées ($68,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Les zones oxydées sont systématiquement plus riches que les zones réduites, l'horizon global se situant en position intermédiaire. Avec la profondeur, les conditions sont de plus en plus réductrices et la partition de plus en plus marquée : au sommet de l'horizon BT les zones oxydées sont 3 fois plus riches que les zones réduites, ce facteur d'enrichissement est de 7 à la base de cet horizon et de 16 au sein de la grave. Les zones oxydées, de part leur richesse en fer et en favorisant l'apparition d'arséniate, sont des

Tableau 12 : Gamme de teneurs en éléments traces observées dans les sols et la croûte terrestre

	Poucharramet	FOUCAULT et RAOULT (1988)	KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992)	BOWEN <i>in</i> FRINK (1996)	
	Valeurs extrêmes du profil	Croûte terrestre	Sol	médiane	valeurs extrêmes
As	10,6 à 49,7	5	4,4 à 9,3	6	0,1 à 40
Ba	269 à 735	250	175 à 520	500	100 à 3000
Be	1,20 à 3,01	6	0,70 à 4,28	0,3	0,01 à 40
Bi	0,19 à 0,37	0,2	0,13 à 1,52	0,2	0,01 à 13
Cd	0,12 à 0,89	0,15	0,06 à 1,1	0,35	0,02 à 2
Co	3,39 à 46,7	23 à 25	2 à 27	8	0,05 à 65
Cr	49,0 à 76,8	100 à 200	7 à 221	70	5 à 1500
Cs	3,30 à 6,92	7	0,3 à 26	4	0,3 à 20
Cu	11,3 à 26,6	55 à 70	13 à 24	30	2 à 250
Ga	9,6 à 18,4	15	11 à 29,5	20	2 à 100
Ge	1,59 à 2,14	1,5 à 7,0	0,8 à 1,6	1	0,1 à 50
Hf	8,85 à 14,5	3 à 4	1,8 à 18,7	6	0,5 à 34
Mo	0,65 à 3,76	1,5	1,3 à 2,8	1,2	0,1 à 40
Nb	14,8 à 15,9	20 à 24	8 à 24	10	6 à 30
Ni	11,8 à 46,8	75 à 80	4 à 51	50	2 à 750
Pb	18,3 à 39,9	16	10 à 67	35	2 à 300
Rb	61,8 à 108	90 à 300	30 à 120	150	20 à 1000
Sb	1,01 à 2,25	0,2	0,19 à 0,99	1	0,2 à 10
Sn	2,84 à 4,14	2 à 3	1,10 à 4,6	4	1 à 200
Sr	67,3 à 89,1	300 à 375	87 à 210	250	4 à 2000
Ta	1,38 à 1,70	2	0,42 à 3,87	2	0,4 à 6
Th	12,6 à 14	9,6 à 12	3,4 à 10,5	9	1 à 35
U	3,29 à 4,54	2,7	0,79 à 11	2	0,7 à 9
V	70,6 à 126	135 à 150	18 à 115	90	3 à 500
W	2,12 à 2,87	1,5	0,68 à 2,7	1,5	0,5 à 83
Y	29,7 à 37,7	33	16 à 33	40	10 à 250
Zn	43,6 à 114	70 à 132	17 à 125	90	1 à 900
Zr	509 à 311	165 à 720	140 à 305	400	6 à 2000

lieux d'accumulation de l'arsenic. La mobilité de l'arsenic dans les sols est donc étroitement dépendante des conditions d'oxydo-réduction (GUO *et al.*, 1997).

2.8.2 - Baryum (Ba)

Les teneurs mesurées en baryum varient de 269 à 735 mg.kg⁻¹, les valeurs les plus faibles se rencontrant dans l'horizon de surface et les plus élevées au-dessus de la grave, à 110 cm de profondeur (Figure 51). Cette gamme de valeur couvre la plage de teneurs proposée par la bibliographie. Par ailleurs, la répartition du baryum ne semble pas affectée par les conditions d'oxydo-réduction. Quant à l'extractibilité du baryum, elle apparaît comme très restreinte puisque la quantité extractible au DTPA n'excède jamais 0,6 mg.kg⁻¹, soit moins de 0,3 % du baryum total (Figure 59). Ces résultats sont en accord avec KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) qui considèrent le baryum, libéré par les processus d'altération, comme un élément peu mobile car il peut donner des composés insolubles (sulfates et carbonates) et être fixé par les argiles et les concrétions de fer et manganèse.

2.8.3 - Béryllium (Be)

Les données bibliographiques concernant le béryllium sont peu abondantes car il est le plus souvent présent en faible quantité et les cas de pollution recensés sont rares puisque l'utilisation industrielle de cet élément est relativement récente (industries spatiale et nucléaire). Selon KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992), le béryllium peut se substituer à l'aluminium ou à d'autres cations bivalents et se lier fortement à des argiles de type montmorillonite. Ces auteurs considèrent cet élément comme peu mobile et proposent un seuil de phytotoxicité de 10 mg.kg⁻¹. La teneur moyenne de l'horizon labouré est de 1,43 mg.kg⁻¹ et paraît conforme à la gamme de valeurs disponible dans la bibliographie (Tableau 12). Au sein de l'horizon BT, les teneurs sont comprises entre 1,96 et 3,01 mg.kg⁻¹ et tendent à augmenter avec la profondeur (Figure 52). Le comportement du béryllium vis-à-vis des conditions d'oxydo-réduction rappelle celui de l'arsenic puisqu'il s'accumule dans les zones oxydées et fuit les zones réduites. Toutefois cette partition, contrairement à l'arsenic, tend à s'estomper avec la profondeur.

2.8.4 - Bismuth (Bi)

Tout comme pour le béryllium, les données bibliographiques relatives au bismuth sont relativement rares. Les ouvrages de synthèse de KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) et de FERGUSSON (1990) ne recensent que 2 études susceptibles de fournir des indications sur les teneurs naturelles en bismuth des sols. Une première étude concerne des sols cultivés écossais dont la teneur varie de 0,13 à 0,42 mg.kg⁻¹ (moyenne : 0,25 mg.kg⁻¹) et la seconde étude porte sur des sols maraîchers canadiens qui contiennent de 1,33 à 1,55 mg.kg⁻¹ de bismuth total. Pour le profil de Poucharramet, les teneurs sont comprises entre 0,19 et 0,37 mg.kg⁻¹ et varient très peu au sein d'un horizon donné (Figure 53). Le comportement de cet élément en fonction des conditions d'oxydo-réduction semble ambigu : l'accumulation se fait dans les zones oxydées de l'horizon BT et dans les zones réduites de la grave. Des mesures

Tableau 13 : Teneurs en éléments traces des sols de divers pays

	FRANCE				EUROPE ³										USA			
	Pouch. 1	HENIN 2	FRINCK 3	BAIZE 4	Autriche	Belgique	Danemark	Allemagne	Italie	Pays-Bas	Norvège	Espagne	Suède	Angleterre	Ecosse	HOMGREN 5	et al. (1993) 6	(1993) 7
As	10,5	40		1 - 25					16		4,4		4,0	17,5	8,4			
Be	1,43						8											
Cd	0,30	0,70	0,74	0,05 - 0,45	0,20	0,33	0,24	0,52	0,53	1,76	0,95	1,70	0,23	0,7	0,47	0,27	0,20	0,11
Co	3,56	30	8	2 - 23		14,0	2,35	6,7	16		13	0,6	6,4	11,5	13			
Cr	50,8	150	29	10 - 90	20	90	21	55	100	25,4	110	38	20,5	44	150			
Cs	3,32												2,5					
Cu	11,6	100	13	2 - 20	17	17	11,1	22,0	51	18,6	19	14	14,6	15,6	17	29,6	18,5	10,9
Ga	9,75						14											
Mo	0,70	4				2,6			0,9			1,4	1,28		1,50			
Ni	12,1	80	35	2 - 60	20	33	6,9	15	46	15,6	61	28	12,5		37,7	23,9	18,2	12,6
Pb	19,1	100	30	9 - 50	15	38	16	56,0	21	60,2	61	35	17,1	48,7	19	12,3	11,0	9,6
Rb	62,3					75								94				
Sn	2,95	10				5			5,5									
Sr	68,0					830	75					155	26	85				
V	69,8	200				148		37	87		37,9		36		76,5			
Y	31,4							20						25				
Zn	45,4	300	16	10 - 100	65	57	7	83	89	72,5	60	59	59	78,2	58,0	56,5	53,0	31,3
Zr	500							240						275				

¹ Teneurs moyennes mesurées dans l'horizon LE de Poucharramet (minéralisation : fusion au métaborate de lithium ; dosage : ICP-MS)

² HENIN (1983) (minéralisation : non précisée ; dosage non précisé)

³ FRINK (1996) Teneurs moyennes. Travail de synthèse : collecte bibliographique de données (minéralisation : non précisée ; dosage non précisé)

⁴ BAIZE (1997) Gamme de valeurs courantes dans les sols hors anomalies naturelles (minéralisation : HF+HClO₄ ; dosage : ICP-AES et absorption atomique)

⁵ Moyenne arithmétique de 3045 horizons de surface (minéralisation : HNO₃, dosage : ASV, absorption atomique, ICP-AES)

⁶ Médiane de 3045 horizons de surface (minéralisation : HNO₃, dosage : ASV, absorption atomique, ICP-AES)

⁷ Moyenne géométrique de 514 horizons de surface appartenant à la classe des Alfisols (minéralisation : HNO₃, dosage : ASV, absorption atomique, ICP-AES)

complémentaires seraient nécessaires pour mieux cerner le comportement de cet élément.

2.8.5 - Cadmium (Cd)

La contamination des sols par le cadmium est un phénomène relativement récent puisque l'utilisation industrielle de cet élément date des années 1960 : plus de 50 % du cadmium utilisé par l'industrie a été produit dans les 25 dernières années. A partir de cette période, l'utilisation du cadmium dans de multiples secteurs d'activités a conduit à sa dissémination dans l'environnement. En dépit de faibles teneurs, le cadmium est probablement un des éléments traces qui a suscité le plus grand nombre de travaux. Cet intérêt s'explique en grande partie par le fait que ce métal cumule de nombreux inconvénients : il est considéré comme un des métaux les plus mobiles (TYLER et MCBRIDE, 1982 ; LEGRET *et al.*, 1988 ; ASAMI *et al.*, 1995), les plus toxiques et les plus facilement bioaccumulables (BOURRELIER et BERTHELIN, 1998). De nombreuses études portent sur le contenu en cadmium des engrais phosphatés (POPOVA, 1991 ; CHARTER *et al.*, 1993 ; SOLER SOLER et SOLER ROVIRA, 1996 ; MERMUT *et al.*, 1996) et la contamination des sols agricoles par ce même intrant (WILLIAMS et DAVID, 1976 ; HE et SINGH, 1994a et b ; MCLAUGHLIN *et al.*, (1996) ; UBAVIC *et al.*, 1996 ; ERIKSSON *et al.*, 1998). ALLOWAY (1995) et MCLAUGHLIN *et al.* (1996) recensent des teneurs dans les gisements de phosphates qui s'échelonnent de 1 mg Cd.kg⁻¹ de P (phosphates originaires de Russie) à plus de 500 mg Cd.kg⁻¹ de P (phosphates originaires du Sénégal). Si toutes ces études semblent démontrer que les engrais phosphatés représentent une source de contamination non négligeable, en revanche les avis divergent fortement quant à leur contribution relative à l'enrichissement des sols. Pour GODIN (1983), les engrais phosphatés représentent 80 % des apports en cadmium aux sols cultivés alors que JUSTE *et al.* (1995) évaluent à 2 % la contribution de cette source à l'enrichissement de l'ensemble des terres émergées.

Au sein du profil étudié de Poucharramet, les teneurs dans l'horizon labouré varient de 0,24 à 0,34 mg.kg⁻¹ : le cadmium est l'élément trace qui a le coefficient de variation le plus élevé (30 %) (Tableau 24). Excepté pour le béryllium, ce coefficient est inférieur à 10% pour tous les autres éléments traces analysés. Dans ces boubènes, 46 % du cadmium est associé à la fraction 0–20 µm (TRUPHEME-MAISONNAVE, 2000). En outre les extractions réalisées à l'eau régale sur l'horizon labouré de ce même sol ont permis d'extraire 0,14 mg.kg⁻¹ de cadmium (c.f. partie 2) sur une quantité totale de 0,30 mg.kg⁻¹. Près de 50 % du cadmium total est donc contenu dans des phases minérales qui ne sont pas détruites par des acides concentrés et chauffés : à court terme cette fraction de métal, soit 0,16 mg.kg⁻¹, peut donc être considérée comme inerte tant du point de vue chimique que du point de vue biologique. Dans l'horizon BT, les teneurs sont comprises entre 0,12 et 0,89 mg.kg⁻¹, les valeurs maximales étant observées dans la partie inférieure de cet horizon (Figure 54). Pour les sols français, BAIZE (1997) a établi une médiane de 0,22 mg.kg⁻¹ pour 516 horizons labourés (Tableau 14). Dans cette population, 80 % des sols ont une teneur comprise entre 0,08 et 0,76 mg.kg⁻¹. Pour les sols limoneux, cet auteur propose une gamme de valeur s'échelonnant de 0,02 à 0,25 mg.kg⁻¹. Les teneurs totales sont considérées comme suspectes lorsqu'elles excèdent 0,35 mg.kg⁻¹. Sur le même principe, il propose une plage de teneurs pour les horizons argileux qui

varie de 0,04 à 1,50 mg.kg⁻¹. Cette approche granulométrique ne permet donc pas de conclure à une contamination de l'horizon de surface. En outre, cette même étude intègre un ensemble de sols développés sur les formations limoneuses quaternaires du nord de la France (sols issus de limons de plateaux) assez proche des boubènes. Dans cet ensemble, figurent des Luvisols dégradés issus de limons anciens du sud-est du Bassin parisien qui présentent de très grandes similitudes (texture limoneuse, acidité, hydromorphie temporaire, lessivage important) avec les sols de boubènes. Pour cette famille de sols, l'auteur propose un fond géochimique naturel maximal de 0,10 mg.kg⁻¹ pour les horizons éluviés et illuviés. Pour ces mêmes horizons et dans les sols issus de limons de plateaux, ces valeurs sont respectivement de 0,30 et 0,20 mg.kg⁻¹. Toutefois et en dépit des similitudes granulométriques, morphologiques et pédogénétiques, la comparaison des boubènes avec ces Luvisols est délicate puisque ces 2 sols se développent dans des matériaux de nature et d'origine très différentes. En effet les boubènes se développent dans des alluvions issues du démantèlement de la chaîne pyrénéenne qui renferme des gisements de Zn-Pb dans les formations primaires ainsi que des roches basiques (ophites) et ultrabasiques (lherzolites) riches en Ni et Cr alors que les Luvisols du sud-est du Bassin parisien se sont développés au sein de vieux limons éoliens loessiques initialement très pauvres en éléments traces. Les stations expérimentales destinées à l'étude des éléments traces dans le sol sont relativement rares dans le sud-ouest de la France : l'unité la plus proche se situe à l'INRA de Bordeaux et concerne des sols de nature différente. Un des objectifs de cette étude est donc de caractériser le fond géochimique des boubènes de la région toulousaine afin de pallier, au moins partiellement, au manque de données en la matière. La recherche d'une contamination par comparaison verticale est délicate puisque l'horizon LE présente une teneur moyenne de $0,30 \pm 0,06$ mg.kg⁻¹ contre $0,23 \pm 0,01$ mg.kg⁻¹ pour l'horizon E2g sous-jacent : l'horizon labouré semble présenter une tendance à l'enrichissement. Toutefois cette richesse relative semble commune à la majorité des sols de la Haute-Garonne (Tableau 14) (HARDY, 1999 ; DESLAIS, 2001) et pourrait aussi trouver son origine dans une source naturelle de cadmium située en amont. Si les différentes approches utilisées ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer une éventuelle contamination de l'horizon LE, en revanche tout risque de phytotoxicité semble écarté puisque les teneurs critiques dans les sols répertoriées dans la bibliographie varient de 3 à 8 mg.kg⁻¹ selon KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) et de 1 à 5 mg.kg⁻¹ selon BOURRELIER et BERTHELIN (1998).

Le profil du cadmium extractible au DTPA diffère considérablement de celui du cadmium total puisque les teneurs maximales sont localisées dans l'horizon labouré et cette fraction représente près de 25 % du cadmium total, contre moins de 10 % dans l'horizon illuvial (Figure 60). Cette importante extractibilité du cadmium dans l'horizon de surface est vraisemblablement entretenue par la relative acidité qui règne dans cet horizon, la mobilité et la biodisponibilité de cet élément étant étroitement liées au pH du sol (KUO *et al.*, 1985 ; BRALLIER *et al.*, 1996 ; RAMACHANDRAN et D'SOUZA., 1997 ; GOULDING et BLAKE, 1998 ; KREBS *et al.*, 1998). Ainsi pour des sols dont le pH est compris entre 4 et 8, l'augmentation d'une unité pH peut multiplier par 3 la quantité de métal adsorbée par le sol (JUSTE *et al.*, 1995). NICHOLSON *et al.* (1995) estiment que la chute d'une unité pH du sol peut réduire d'un facteur 10 le temps de résidence du cadmium dans les sols.

Tableau 14 : Teneur en cadmium des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg⁻¹)

	1er décile	médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				0,05 - 0,45	
Horizons labourés ⁴	0,08	0,22	0,76		
Horizons limoneux ⁵	0,02	0,1	0,25		>0,35 ⁶
Horizons argileux ⁷	0,04	0,21	1,5		
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	0,04	0,1	0,24	0,02 - 1,75	0,3
Horizons illuviaux ¹⁰	0,03	0,07	0,17	0,02 - 0,36	0,2
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		0,07		0,02 - 0,15	0,10 ⁸
Horizons illuviaux		0,03		0,02 - 0,15	0,10
<i>Sols de la Haute-Garonne</i> ¹¹	<i>0,10</i>	<i>0,20</i>	<i>0,40</i>	<i>0,01 - 0,95</i>	
Poucharramet					
Horizon labouré		0,30		0,24 - 0,34	
Horizon illuvial		0,30		0,12 - 0,89	

¹ Valeurs minimales et maximales² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable³ Gamme de valeurs courantes dans les sols ordinaires de toutes granulométries hors anomalies naturelles et pollutions⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile⁸ Horizons peu humifères⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile¹¹ Eléments statistiques obtenus pour 901 horizons de surface

2.8.6 - Cobalt (Co)

Le peu d'études qui sont consacrées au cobalt et le fait qu'il ne soit pas dans la liste des éléments à surveiller dans la réglementation des épandages de boues laissent supposer que cet élément pose peu de problèmes en termes agronomiques et environnementaux. A ce jour, la principale thématique de recherche concerne des teneurs insuffisantes dans le fourrage qui induisent des carences chez le bétail qui le consomme (KUBOTA, 1968). Selon LOUE (1993), ces carences semblent survenir lorsque les teneurs totales du sol en cobalt sont inférieures ou égales à 2 – 5 mg.kg⁻¹. Quant au seuil de phytotoxicité du cobalt, KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) recensent des valeurs qui varient de 25 à 50 mg.kg⁻¹. Ils considèrent cet élément comme mobile en milieu oxydant acide. Dans les sols, le cobalt est étroitement lié aux oxydes de manganèse sur lesquels il s'adsorbe rapidement et de manière peu réversible (HERBILLON, 1994 ; SMITH et PATERSON, 1995).

A Poucharramet, la teneur de l'horizon labouré est de 3,69 mg.kg⁻¹ et la valeur maximale (46,7 mg.kg⁻¹) est observée à la base de l'horizon BT (Figure 55). Par rapport à l'étude synthétique de BAIZE (1997) (Tableau 15), la teneur moyenne en cobalt de l'horizon labouré (3,56 mg.kg⁻¹) apparaît comme relativement faible alors que la celle de l'horizon illuvial est plus proche des valeurs médianes proposées par cet auteur. Ponctuellement, la teneur au sein de l'horizon d'accumulation excède les valeurs seuils proposées par BAIZE : cette situation résulte d'une anomalie naturelle qui met en évidence l'importante mobilité du cobalt dans cet environnement pédologique puisque le cobalt ainsi que le manganèse et le

cadmium ont migré à travers tout le solum pour venir s'accumuler à proximité de la grave. Toutefois ces valeurs seuils ont été établies pour des Luvisols qui ne présentaient pas d'horizon d'accumulation de fer et/ou manganèse alors qu'un tel horizon existe dans le profil étudié et qu'il coïncide fréquemment avec les teneurs maximales en éléments traces : ces valeurs seuils ne peuvent donc pas être considérées comme des références absolues. En sol de boubène, la grande mobilité du cobalt explique qu'un facteur proche de 14 sépare la valeur minimale mesurée en surface et la valeur maximale mesurée en profondeur : aucun élément ne présente d'aussi fortes variations de teneur. Quant à la partition du cobalt entre zone réduite et zone oxydée, elle n'est perceptible que pour des conditions d'oxydo-réduction particulièrement contrastées qui règnent à la base de l'horizon BT et dans la grave. Dans ces niveaux, les zones réduites ont des teneurs de l'ordre de 5 mg.kg⁻¹ contre 29 mg.kg⁻¹ dans les zones oxydées.

Tableau 15 : Teneur en cobalt des sols français (BAIZE, 1997) (en mg.kg⁻¹)

	1er décile	médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				2 - 23	
Horizons labourés ⁴	3,6	13,9	33,5		
Horizons limoneux ⁵	2,1	6,2	11,6		>14 ⁶
Horizons argileux ⁷	8,2	19	42,1		>32
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	2,4	6,3	11,2	1,6 - 14,3	15
Horizons illuviaux ¹⁰	6,4	12,6	17,6	3,4 - 36	25
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		5,7		2,7 - 14,3	14 ⁸
Horizons illuviaux		9,9		6,1 - 36,0	40
Poucharramet					
Horizon labouré		3,59		3,39 - 3,66	
Horizon illuvial		18,4		6,30 - 46,7	

¹ Valeurs minimales et maximales

² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable

³ Gamme de valeurs couramment observées dans les sols « ordinaires » de toutes granulométries

⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface

⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile

⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile

⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile

⁸ Horizons peu humifères

⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile

¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile

Le cobalt est un des rares éléments à présenter un profil similaire pour les teneurs totales et extractibles au DTPA. La teneur en cobalt extractible au DTPA s'échelonne de 0,04 à 0,68 mg.kg⁻¹ et représente, quel que soit l'horizon, moins de 3 % du cobalt total (Figure 61). L'horizon LE a la plus faible teneur en cobalt extractible au DTPA tout en présentant l'extractibilité la plus élevée. AUBERT et PINTA (1977) proposent une gamme de valeurs comprises entre 0,05 et 1 mg.kg⁻¹ de cobalt assimilable pour des extractions réalisées avec divers acides dilués et sur de multiples sols.

2.8.7 - Chrome (Cr)

Tout comme le cobalt, le chrome est un oligo-élément indispensable pour le règne animal. Il est peu mobile en condition oxydante et acide et sa biodisponibilité dans les sols est

très limitée (AUBERT et PINTA, 1977 ; MCGRATH, 1995). Dans les sols et selon les conditions d'oxydo-réduction et du pH, ce métal peut se rencontrer à l'état trivalent (Cr^{3+} , CrO_2^-) ou hexavalent ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}), sous forme anionique ou cationique. Le chrome trivalent constitue la forme la plus stable et prédomine dans la majorité des sols. Son rayon ionique et sa charge lui permettent de se substituer au fer et à l'aluminium dans le réseau cristallin des minéraux : il forme des oxydes mixtes avec le fer (spinelles) qui sont très résistants à l'altération (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Des 2 états d'oxydation, le chrome trivalent est la forme la moins toxique et tend à donner des composés peu mobiles et peu biodisponibles. Par contre, la forme oxydée de cet élément est considérée comme hautement biodisponible et très toxique (BOURRELIER et BERTHELIN, 1998). Toutefois la "présence naturelle" du chrome hexavalent dans les sols demeure relativement rare puisque sa réduction en chrome trivalent s'opère facilement et rapidement en présence de matière organique ou de soufre et en milieu acide. La réaction inverse, à savoir l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent, semble être possible au contact des oxydes de manganèse. (JUSTE *et al.*, 1995).

Pour ce qui est du profil étudié, la teneur moyenne de l'horizon labouré ($50,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) correspond à la limite supérieure des valeurs fournies par BAIZE pour des sols ayant subi la même pédogenèse (Tableau 16). Toutefois, cette teneur en chrome ne doit pas susciter une inquiétude particulière puisque d'une part aucune trace de chrome extractible au DTPA n'a été détectée et que d'autre part le seuil de phytotoxicité répertorié pour cet élément varie de 75 à 100 mg.kg^{-1} (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). De plus, les extractions réalisées à l'eau régale sur l'horizon labouré ont permis d'extraire 16 mg.kg^{-1} de chrome (c.f. partie 2) sur une quantité totale de 51 mg.kg^{-1} . Plus des deux tiers du chrome total sont donc contenus dans des phases minérales qui ne sont pas détruites par des acides concentrés à chaud : cette fraction de métal particulièrement stable, soit 35 mg.kg^{-1} ou 69 % du chrome total, est donc inaccessible à tout processus biologique à court terme. Les boubènes se développant sur des alluvions issues du démantèlement de la chaîne pyrénéenne, la présence de roches basiques (types ophites) au sein de ce massif pourrait être à l'origine de cette légère anomalie, cette hypothèse est d'autant plus probable que des galets d'ophites ont été observés au sein de la grave (GUIRESSE, 1989). Si telle est l'origine de cette concentration, il est vraisemblable qu'une même anomalie devrait être constatée pour le nickel. En plus de la richesse de la roche mère, il est également possible d'évoquer un processus d'enrichissement relatif en minéraux lourds (riches en chrome) de l'horizon de surface suite au lessivage du profil : compte tenu de la taille de ces minéraux et de leur résistance à l'altération cette hypothèse paraît fort probable. Au sein de ce cortège de minéraux lourds, TRUPHEME-MAISONNAVE (2000) a identifié de la staurotite, de l'ilménite, de la magnétite et du rutile et a relevé des teneurs de 1850 mg.kg^{-1} de chrome dans le cas du rutile. Pour la fraction granulométrique 20-2000 μm , le chrome contenu dans les minéraux lourds contribuerait au fond géochimique pour 5 à 7 mg.kg^{-1} alors que 91 % du chrome serait contenu dans la fraction 0-20 μm . Tout comme pour l'horizon de surface, la teneur de l'horizon d'accumulation correspond aux limites supérieures rencontrées dans des horizons similaires par BAIZE (1997) sans revêtir un caractère anomal (Tableau 16). La comparaison du profil du chrome avec celui d'autres éléments traces permet de constater que ce métal a peu

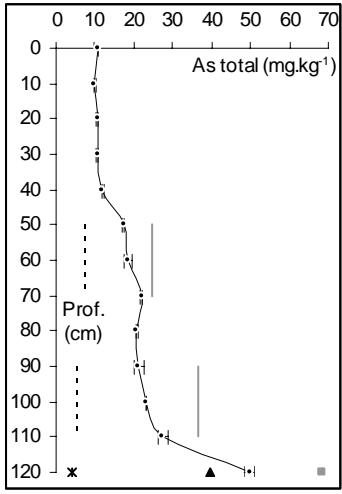
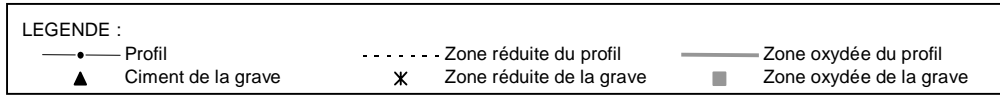


Figure 50 : Arsenic total

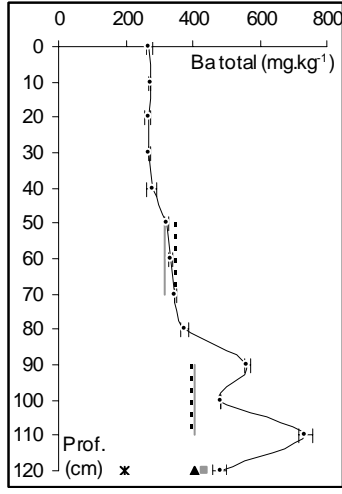


Figure 51 : Baryum total

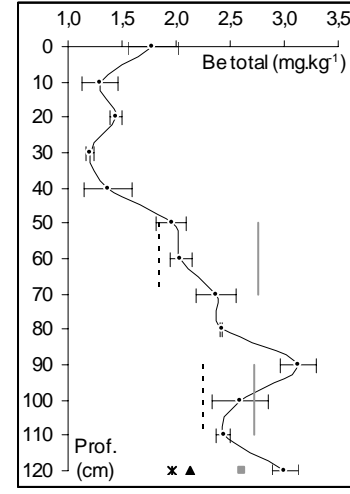


Figure 52 : Béryllium total

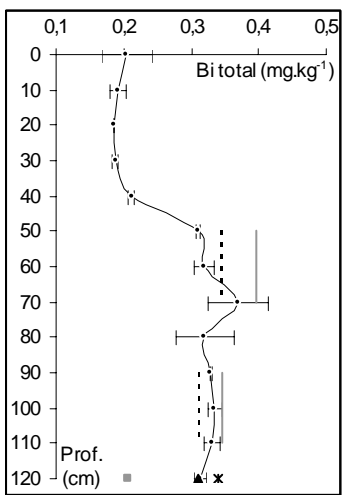


Figure 53 : Bismuth total

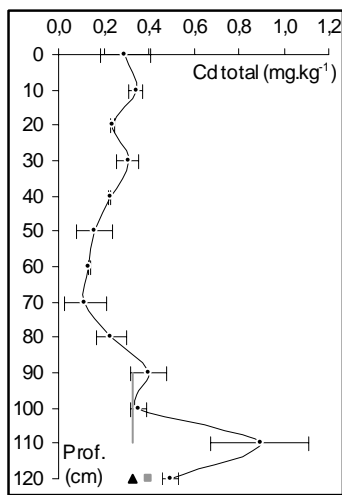


Figure 54 : Cadmium total

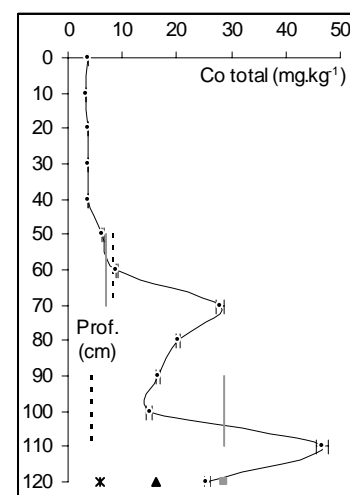


Figure 55 : Cobalt total

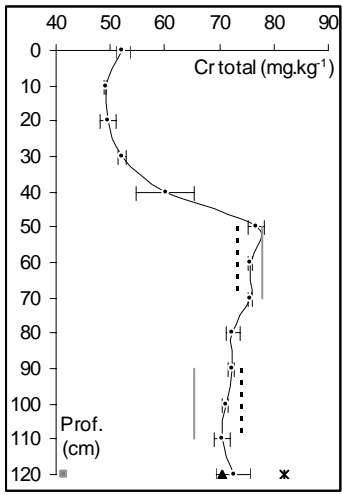


Figure 56 : Chrome total

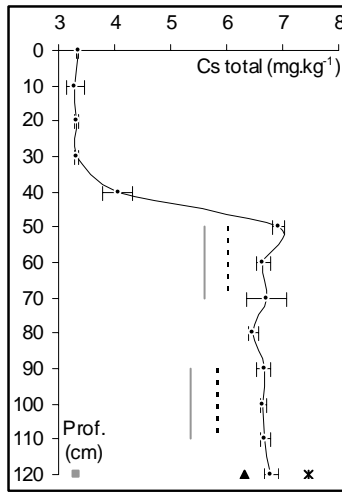


Figure 57 : Césium total

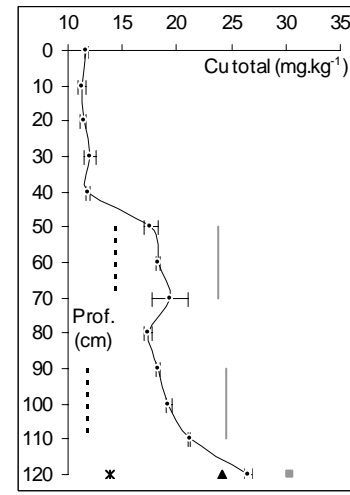


Figure 58 : Cuivre total

migré en profondeur, la différence entre les concentrations mesurées dans les niveaux éluviés et illuviés n'étant que de l'ordre de 50 %. Pour ce qui est de la sensibilité du chrome aux conditions d'oxydo-réduction, il semble que ce métal tende à s'accumuler dans les zones réduites de la grave et de la partie inférieure de l'horizon d'accumulation (Figure 56). Ce comportement paraît atypique car le chrome est décrit dans la bibliographie comme un élément présentant une grande affinité pour les oxydes de fer (AUBERT et PINTA, 1977 ; BAIZE, 1997) et de ce fait devrait présenter des teneurs plus élevées en zones oxydées.

Tableau 16 : Teneur en chrome des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg⁻¹)

	1er décile	52,5 médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				10 – 90	
Horizons labourés ⁴	25	52,5	98		
Horizons limoneux ⁵	21,9	37,9	55,4		>60 ⁶
Horizons argileux ⁷	60,8	76	123		>95
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	30,3	40,7	50,7	24,6 - 59,0	60
Horizons illuviaux ¹⁰	51,2	62,5	69,9	42,6 - 82,7	90
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		39,1		24,6 - 55,1	50 ⁸
Horizons illuviaux		63,6		49,8 - 78,8	80
Sols de la Haute-Garonne ¹¹	13,8	20,8	30,6	2,6 - 544	
Poucharramet					
Horizon labouré		50,9		49,0 - 53,3	
Horizon illuvial		72,6		70,5 - 76,8	

¹ Valeurs minimales et maximales

² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable

³ Gamme de valeurs courantes dans les sols ordinaires de toutes granulométries hors anomalies naturelles et pollutions

⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface

⁸ Horizons peu humifères

⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile

⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile

⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile

¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile

⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile

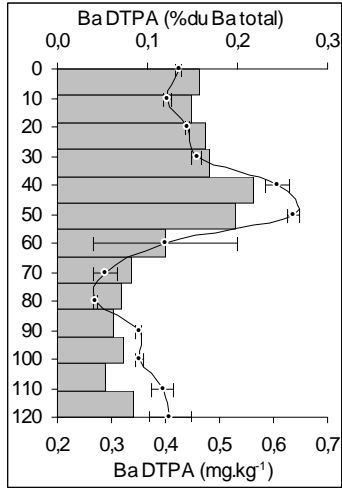
¹¹ Eléments statistiques obtenus pour 986 horizons de surface

2.8.8 - Césium (Cs)

A ce jour la majeure partie des études réalisées sur le césium concerne le comportement dans les sols de l'isotope radiogénique ¹³⁷Cs issu des retombées de l'accident de Tchernobyl et des essais nucléaires atmosphériques réalisés dans les années 1960-1970 (CHAMARD *et al.*, 1993 ; OWENS *et al.*, 1996 ; GIANI et HELMERS, 1997). De ces travaux, il ressort que cet isotope est très peu mobile puisque plusieurs mois voire plusieurs années après les retombées l'essentiel du césium demeure dans les premiers centimètres du sol, la migration étant un peu plus importante dans le cas de sols cultivés. En dehors de ce type d'étude, les données bibliographiques concernant le césium sont relativement rares. SHEPPARD et THIBAUT (1992) reportent une assez grande affinité du césium pour les oxydes de fer et manganèse. L'horizon LE contient en moyenne 3,32 mg.kg⁻¹ de césium alors que le contenu de l'horizon d'accumulation varie de 6,48 à 6,92 mg.kg⁻¹ (Figure 57). Ces valeurs sont proches de celles fournies par la bibliographie qui propose des teneurs moyennes

LEGENDE :
 ■ % de la teneur totale - - - teneur DTPA (mg.kg⁻¹)

As DTPA :
Interférences



Béryllium DTPA :
Non détecté

Bismuth DTPA :
Non détecté

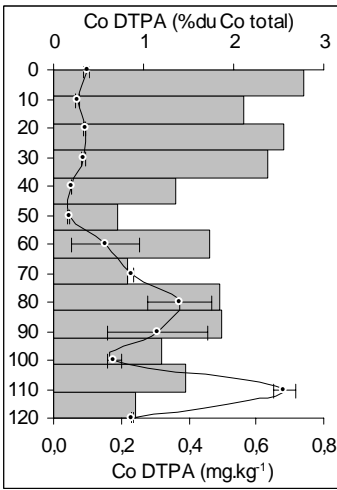
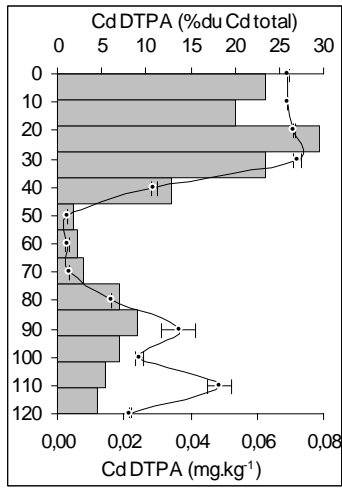


Figure 60 : Cadmium DTPA

Figure 61 : Cobalt DTPA

Cr DTPA :
Non détecté

Cs DTPA :
Non détecté

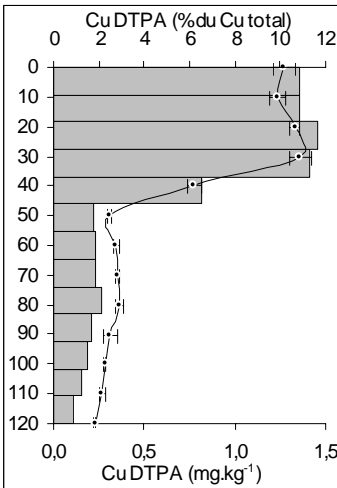


Figure 62 : Cuivre DTPA

comprises entre 4 et 7 mg.kg⁻¹ (Tableau 12). Une des particularités de cet élément est son accumulation systématique sans les zones réduites, quel que soit l'horizon considéré, au détriment des zones oxydées. A ce propos, la valeur maximale observée à l'échelle du profil (7,48 mg.kg⁻¹) se situe dans la zone réduite de la grave.

2.8.9 - Cuivre (Cu)

Comparé à ceux des autres éléments traces, les flux de cuivre intégrant les sols et générés par les activités humaines sont apparus relativement tôt dans l'histoire. Avec le développement de l'agriculture et l'emploi de fumiers et lisiers, ces flux ont fini par concerner des surfaces considérables sur des échelles de temps pouvant atteindre plusieurs siècles. En dépit de leurs teneurs modestes du moins jusqu'à une récente période, les apports cumulés liés à ce type d'intrant pourraient constituer une part non négligeable du fond géochimique de cet élément dans certains sols cultivés. Cette situation s'est encore aggravée avec le développement de la viticulture et l'emploi de la bouillie bordelaise à partir de 1885 (10 à 15 kg de Cu.ha⁻¹.an⁻¹). Au début du siècle, le vignoble français couvrait 2000000 d'hectares contre 850000 hectares actuellement : ces sols ont dans la majorité des cas des teneurs comprises entre 80 et 500 mg.kg⁻¹ (CELARDIN *et al.*, 1989 ; FLORES-VELEZ *et al.*, 1996 ; BESNARD *et al.*, 1998 ; BOURRELIER et BERTHELIN, 1998). Bien qu'inquiétante, cette situation est tempérée par la faible mobilité du cuivre dans les sols (TYLER et MCBRIDE, 1982) due à sa fixation énergétique par presque tous les constituants du sol : matière organique, argiles, oxydes de fer et manganèse, hydroxydes de fer et d'aluminium (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Le cuivre est considéré comme l'un des métaux qui présente la plus forte affinité pour la matière organique des sols et les interactions entre cet élément et les substances humiques ont fait l'objet de nombreuses études (PICCOLO ET STEVENSON, 1982 ; BIZRI *et al.*, 1985 ; FISCHER, 1986 ; APLINCOURT *et al.*, 1988 ; HATIRA *et al.*, 1990 ; CHESHIRE *et al.*, 1994 ; LOGAN *et al.*, 1997).

A Poucharramet, la teneur en cuivre de l'horizon LE (11,6 mg.kg⁻¹) est près de 2 fois supérieure aux teneurs proposées par BAIZE pour des sols ayant subi la même pédogenèse (Tableau 17). Bien que de nombreuses vignes aient été implantées dans la vallée du Touch jusque dans les années 1960, la reconstitution de l'historique parcellaire exclut tout apport de cuivre lié à une activité viticole sur les parcelles étudiées. Il se peut que la contribution des apports de fumier, actuellement 35 tonnes tous les 3 ans, soient en partie responsable de ces fortes teneurs. Toutefois FEKETE *et al.* (1998) ont démontré que le fumier issu du domaine de Borret est relativement pauvre en cuivre puisqu'il en contient en moyenne 26 mg.kg⁻¹. Ce sol de boulbène a donc un fond géochimique en cuivre relativement élevé pour un Luvisol . Toutefois selon KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) les risques de phytotoxicité ne surviennent que pour des teneurs comprises entre 60 et 125 mg. Ce cuivre est essentiellement contenu dans les fractions granulométriques 0-20 µm (69 %) et 50 - 100µm (18 %) (TRUPHEME-MAISONNAVE, 2000). Parmi les minéraux lourds particulièrement riches en cuivre, cet auteur a identifié la magnétite (700 mg.kg⁻¹) et le rutile (200 mg.kg⁻¹) : le seul cuivre contenu dans l'ensemble des minéraux lourds représenterait 2,5 à 4 mg.kg⁻¹. Le fait qu'une part non négligeable du cuivre soit contenu dans des minéraux résistants est confirmé

par la confrontation des teneurs totales avec les teneurs issues de l'attaque à l'eau régale : l'attaque acide extrait en moyenne 7 mg.kg^{-1} de cuivre soit environ 60 % du cuivre total. Près de 40% du cuivre, soit 5 mg.kg^{-1} , est contenu dans des minéraux non solubilisés par la minéralisation acide à chaud : cette valeur est du même ordre de grandeur que la quantité de cuivre contenue dans les minéraux lourds. La comparaison de la teneur en cuivre de l'horizon BT avec les valeurs fournies par BAIZE (1997) conduit aux mêmes conclusions que pour l'horizon de surface : les teneurs en cuivre sont relativement élevées pour un horizon d'illuviation d'un Luvisol (Tableau 17). Le schéma de répartition du cuivre en fonction des conditions d'oxydo-réduction rappelle celui de l'arsenic et suggère une fixation du métal par les oxydes de fer accumulés en zone oxydée : ces zones sont 1,3 fois plus riches que le sol total et de 1,5 à 2 fois plus riches que les zones réduites (Figure 58).

Tableau 17 : Teneur en cuivre des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})

	1er décile	médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				2 - 20	
Horizons labourés ⁴	7	15	40		
Horizons limoneux ⁵	3,4	6,2	15,6		>18 ⁶
Horizons argileux ⁷	8,7	14,5	36,3		>30
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	3,9	6,2	12,3	2,1 - 18,3	15
Horizons illuviaux ¹⁰	7,1	11,9	14,7	4,0 - 22,9	20
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		5,8		2,2 - 10,0	10 ⁸
Horizons illuviaux		10,5		4,6 - 15,1	16
Sols de la Haute-Garonne ¹¹	7,0	12,0	30,5	2,1 - 192	
Poucharramet					
Horizon labouré		11,5		11,3 - 12,1	
Horizon illuvial		18,8		17,4 - 26,6	

¹ Valeurs minimales et maximales

² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable

³ Gamme de valeurs courantes dans les sols ordinaires de toutes granulométries hors anomalies naturelles et pollutions

⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface

⁸ Horizons peu humifères

⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile

⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile

⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile

¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile

⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile

¹¹ Eléments statistiques obtenus pour 987 horizons de surface

La teneur en cuivre extractible au DTPA est maximale dans l'horizon LE avec $1,30 \text{ mg.kg}^{-1}$, où elle représente 10 à 11 % du cuivre total (Figure 58), et semble mettre ces sols à l'abri de tout risque de carence (Tableau 18). Cette extractibilité est favorisée par les conditions acides qui contrarient les phénomènes d'adsorption du cuivre (VAN BLADEL *et al.*, 1988 ; GODFRIN et VAN BLADEL, 1990). En profondeur et en dépit de l'augmentation de la teneur totale, cette fraction n'excède pas $0,36 \text{ mg.kg}^{-1}$ et ne représente que 2 à 3 % du cuivre total. Cette faible extractibilité en profondeur permet de conclure que le cuivre qui a migré en profondeur est fixé, de manière assez stable, probablement par les oxydes de fer.

Tableau 18 : Seuil de carence en cuivre relatif à divers extractants (en mg.kg⁻¹)

Fraction considérée	Horizon labouré	Seuil de carence	Source
Cu total	11,6	7 - 8 ¹	DUVAL et MAURICE (1970)
		7 - 8	AUBERT et PINTA (1977)
Cu DTPA	1,3	0,2	LINDSAY et NORVELL (1978)
		0,35	LOUE (1993)
		0,1 - 2,5	JUSTE <i>et al</i> (1995)
Cu biodisponible ²		0,5 - 3	AUBERT et PINTA (1977)

¹ minéralisation nitro-perchlorique² extractant non précisé

2.8.10 - Gallium (Ga)

Jusqu'à présent, il n'a jamais été démontré que le gallium soit un oligo-élément et aucun cas de pollution de sol ou de toxicité n'a été reporté : de ce fait, les données bibliographiques concernant cet élément sont relativement rares. Dans les sols, le gallium se rencontre sous forme de Ga³⁺ et est considéré comme assez peu mobile en conditions oxydantes et acides (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Ces auteurs, ainsi que AUBERT et PINTA (1977) reportent une grande affinité de cet élément pour la fraction argileuse des sols au sein de laquelle il peut se substituer à l'aluminium. La teneur de l'horizon labouré (9,75 mg.kg⁻¹) ainsi que celle de l'horizon BT (17,1 à 18,4 mg.kg⁻¹) correspondent aux valeurs recensées dans la bibliographie (Figure 63 et Tableau 12). Pour ce qui est de son comportement vis-à-vis des conditions d'oxydo-réduction, cet élément s'accumule dans les zones réduites, tout comme le césium. Cette partition s'accroît avec la profondeur et les zones réduites de la grave contiennent 2 fois plus de gallium que les zones oxydées. Quant à la fraction extractible au DTPA, elle est extrêmement réduite puisque, quel que soit l'horizon considéré, cette fraction représente moins de 0,02 mg.kg⁻¹ et moins de 0,15 % du gallium total (Figure 72).

2.8.11 - Germanium (Ge)

Tout comme pour le gallium, les références bibliographiques relatives au germanium sont peu abondantes. La distribution du germanium tend à suivre la distribution du silicium auquel il peut se substituer (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). La teneur moyenne des sols semble osciller autour de 1 à 1,5 mg.kg⁻¹ et est proche des valeurs mesurées dans le profil (1,59 à 2,12 mg.kg⁻¹) (Tableau 12). A l'image du gallium, le germanium s'accumule préférentiellement dans les zones réduites (Figure 64). Ces mêmes auteurs considèrent cet élément comme peu mobile en milieu réducteur et en milieu oxydant acide, comportement qui est confirmé par la faible accumulation de cet élément en profondeur. Il semble que cet élément soit facilement assimilable et assez toxique pour les plantes. Pour le profil étudié, la teneur mesurée en germanium extractible au DTPA, toujours inférieure à 0,02 mg.kg⁻¹ soit moins de 1 % du germanium total, paraît exclure ce type de risque (Figure 73). Ce métal se

distingue des éléments traces précédemment étudiés par le profil de sa fraction extractible au DTPA : les teneurs maximales ne sont plus observées en surface mais au sein des zones de l'horizon BT qui ont les plus fortes teneurs en argiles.

2.8.12 - Hafnium (Hf)

Les rares teneurs en hafnium disponibles dans la bibliographie sont comprises entre 0,5 et 34 mg.kg⁻¹ (Tableau 12), le contenu en hafnium du profil étudié s'inscrit dans cette plage de valeurs (Figure 65). L'hafnium est un des 3 éléments traces, avec l'uranium et le zirconium, dont la teneur totale décroît avec la profondeur : la similitude des profils de ces 3 éléments suggère qu'ils pourraient être associés au sein de la même phase minérale. Il est vraisemblable que ce minéral soit le zircon (Zr[SiO]₄) au sein duquel l'hafnium peut se substituer au zirconium. Par ailleurs, il existe une variété de zircon riche en hafnium dénommée alvite. HUTTON (1982) confirme cette association Hf-Zr et constate que le rapport Hf/Zr est proche de 1/50 dans de nombreux minéraux. Dans le profil étudié, ce ratio est du même ordre de grandeur puisqu'il est compris entre 1/35 et 1/40. Cette hypothèse est d'autant plus probable que TRUPHEME-MAISONNAVE (2000) a identifié des zircons parmi le cortège de minéraux lourds de ces sols. En supposant que tout le zirconium et tout l'hafnium soient contenus dans le zircon, les zircons du profil étudié contiendraient 13 à 15 % d'hafnium. Suite au départ de matière induit par le lessivage, l'horizon de surface a subi un enrichissement relatif en minéraux inaltérables et dont la taille empêchait toute migration en profondeur : ce néosilicate, de part ses caractéristiques, a subi ce type de processus. Le DTPA étant incapable d'extraire l'hafnium d'un minéral aussi stable et résistant, il est logique que la fraction extractible au DTPA soit inexistante.

2.8.13 - Molybdène (Mo)

Le molybdène, qui est un oligo-élément pour le règne végétal et animal, constitue un cas particulier puisqu'il est un des rares métaux dont la mobilité et la biodisponibilité augmentent en milieu alcalin et chutent en milieu acide. Cette singularité est imputable à la spéciation de cet élément qui se trouve sous la forme d'anion molybdate MoO₄²⁻ dans la majorité des sols ou d'anion HMoO₄⁻ dans les sols acides (pH<4,2) : plus le milieu est alcalin et plus la compétition avec l'ion OH⁻ est défavorable à l'anion molybdate dans les processus de fixation. Les états d'oxydation +IV et +VI sont les plus fréquents dans les sols. Bien que très mobile, l'anion molybdate est facilement fixé par la matière organique et par les oxydes de fer (EDWARDS *et al.*, 1995). Cette association peut aboutir à la formation de composés semi-cristallisés de type ferri-molybdite ([Fe₂MoO₄]₃8H₂O) peu solubles. Ces molybdates de fer contrôlèrent la solubilité du molybdène dans les sols. Selon KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992), la mobilité de cet élément serait très faible en conditions réductrices, modérée en milieu oxydant acide et maximale en milieu alcalin. Le comportement de ce métal dans les sols dépend donc beaucoup des conditions d'oxydo-réduction et du pH.

La gamme de teneurs moyennes la plus fréquemment citée dans la bibliographie est comprise entre 1 et 4 mg.kg⁻¹ alors que le seuil de toxicité, selon les conditions, varie de 2 à 10 mg.kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992) (Tableau 12 et Tableau 13). Avec une

teneur totale de $0,70 \text{ mg.kg}^{-1}$, l'horizon cultivé semble donc assez pauvre en cet élément. La teneur maximale, $3,76 \text{ mg.kg}^{-1}$, est observée au contact de la grave (Figure 66). Une forte sensibilité du molybdène aux conditions d'oxydo-réduction est observée dans le profil : les zones oxydées sont 1,4 fois plus riches que les zones réduites et ce coefficient est supérieur à 8 dans la grave. La forme du profil de cet élément ainsi que son accumulation dans les zones oxydées laissent penser que la distribution de cet élément est étroitement liée à celle du fer, ce qui est en accord avec la bibliographie.

Concernant la fraction extractible au DTPA, les quantités mesurées sont très faibles ($<0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$) et représentent au maximum 1,5 à 2 % du molybdène total (Figure 74). Comme pour de nombreux éléments, le profil du molybdène extrait au DTPA présente un tracé inverse de celui des teneurs totales : les teneurs extractibles au DTPA les plus élevées correspondent aux teneurs totales minimales. Le lessivage a donc conduit à une accumulation de cet élément en profondeur mais sous une forme relativement peu assimilable.

2.8.14 - Nickel (Ni)

Dans les processus géologiques et pédologiques, le nickel est un métal sidérophile fréquemment associé au cobalt. Lors des phénomènes d'altération, le nickel est considéré comme un élément mobile en raison de la relative stabilité de l'ion Ni^{2+} en milieu aqueux, cette mobilité étant accrue en milieu acide mais limitée en conditions réductrices. Les oxydes de fer et de manganèse sont susceptibles de fixer d'importantes quantités de nickel mais cette fixation est réversible : parmi les métaux, le nickel est un de ceux qui est le moins énergiquement retenu par les argiles et les oxydes de fer (GAO *et al.*, 1997). Les phénomènes d'adsorption qui surviennent à la surface de ces composés sont sous l'étroite dépendance du pH (MACGRATH, 1995). Par ailleurs, il convient de distinguer le nickel du fond géochimique (endogène) et celui d'origine exogène (boues, sels,..), la mobilité et la biodisponibilité de cette dernière forme étant plus importante. Ainsi BUATIER et WIART (1995) ont démontré qu'en dépit de fortes teneurs ($> 100 \text{ mg.kg}^{-1}$), le nickel endogène des sols du Pays de Gex est très peu biodisponible. Par contre MENCH *et al.* (1992) ont démontré que l'apport de boues riches en nickel pouvait induire une phytotoxicité sur le maïs ainsi qu'une augmentation de la teneur en nickel dans le grain. JUSTE *et al.* (1995) et WANG *et al.* (1997) confirment que le nickel peut être aussi facilement transporté vers les graines des céréales lors de la sénescence. Lors des épandages de boues de station d'épuration, le nickel est, après le cadmium et le zinc, le métal le plus mobile dans le sol (MATTIGOD *et al.*, 1985).

La teneur en nickel de l'horizon labouré ($12,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) est très proche des valeurs proposées par BAIZE (1997) (Tableau 19). Contrairement au chrome, le nickel ne présente pas de teneurs élevées. Une anomalie simultanée en chrome et en nickel aurait pu trahir la contribution au fond géochimique de matériaux issus du démantèlement de roches basiques. Cette hypothèse, bien que n'étant pas confirmée, ne doit pas être écartée. Sur ce même sol, l'attaque à l'eau régale permet d'extraire 8 mg.kg^{-1} sur les 12 mg.kg^{-1} de nickel total. Un tiers du nickel est donc inclus dans le réseau cristallin de minéraux résistants aux attaques acides :

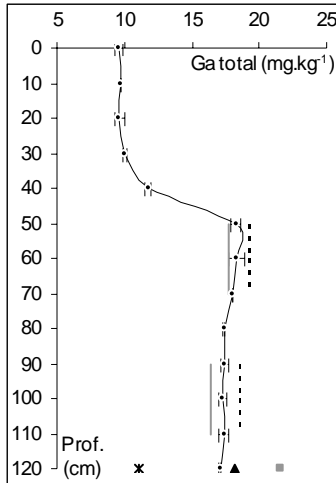
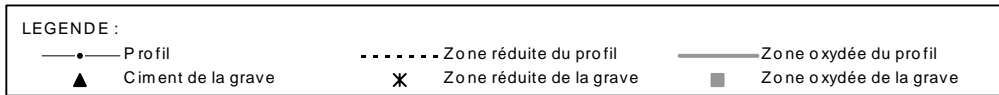


Figure 63 : Gallium total

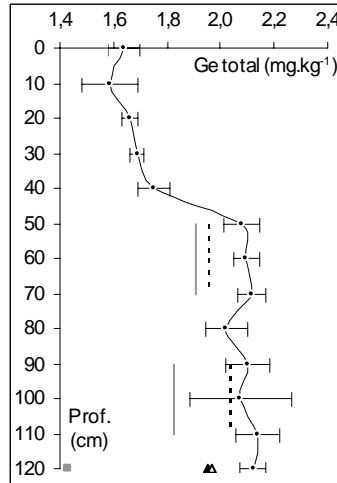


Figure 64 : Germanium total

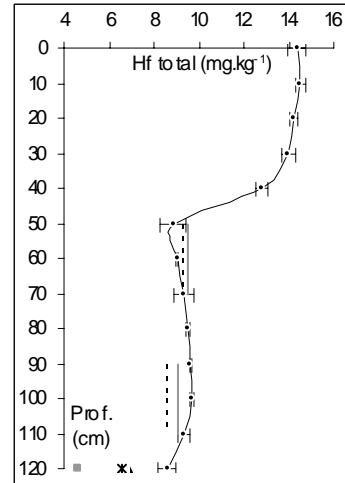


Figure 65 : Hafnium total

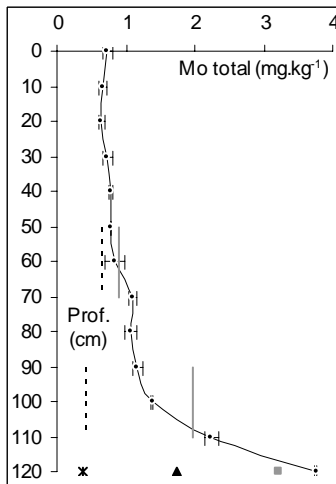


Figure 66 : Molybdène total

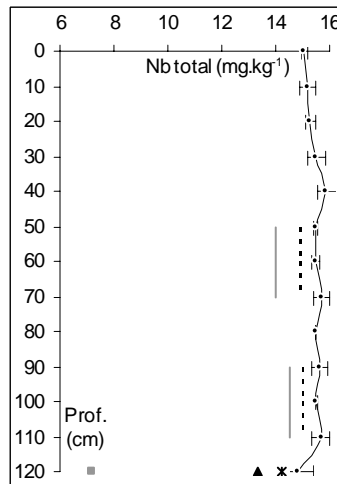


Figure 67 : Niobium total

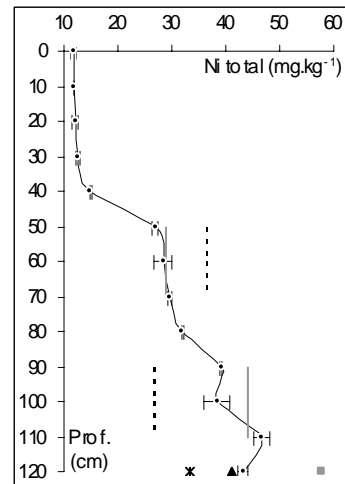


Figure 68 : Nickel total

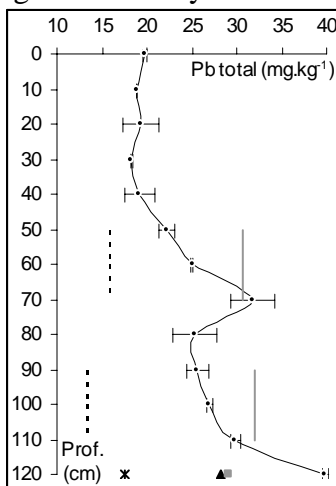


Figure 69 : Plomb total

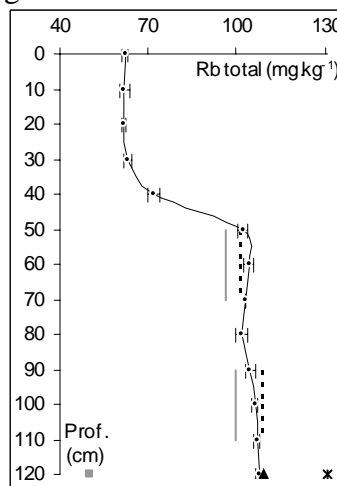


Figure 70 : Rubidium total

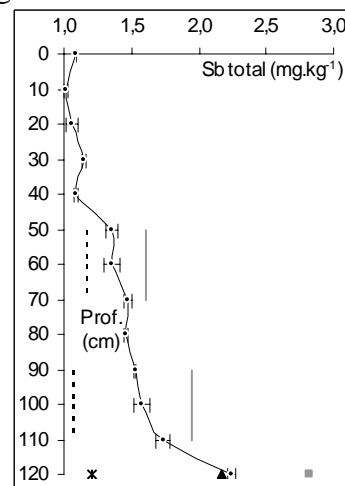


Figure 71 : Antimoine total

cette fraction est donc inaccessible à court terme à tout processus chimique ou biologique pouvant survenir à court terme dans les sols. Selon TRUPHEME-MAISONNAVE (2000), 94 % du nickel est associé à la fraction granulométrique 0-20 μm et la magnétite présente dans ces sols contient en moyenne 800 mg.kg^{-1} nickel. Au sein de l'horizon d'accumulation, la teneur augmente régulièrement avec la profondeur et excède ponctuellement certaines valeurs seuils proposées par BAIZE (1997) (Tableau 19). Comme pour le cobalt les valeurs anormales correspondent à l'horizon d'accumulation en fer et/ou manganèse qui était absent dans les Luvisols étudiés par BAIZE pour définir ces valeurs seuils : ces seuils sont donc difficilement applicables à ce type d'horizon très particulier. Cette anomalie, qui n'est en rien une pollution, résulte vraisemblablement de la migration du nickel en profondeur et de son accumulation dans les niveaux les plus riches en manganèse et en fer. Quel que soit l'horizon considéré, la teneur n'excède jamais le seuil de phytotoxicité de 100 mg.kg^{-1} proposé par KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992). Exception faite de la partie supérieure de l'horizon BT, les zones oxydées sont nettement plus enrichies en nickel que les zones réduites, confirmant ainsi l'affinité de cet élément pour le fer (Figure 68).

Tableau 19 : Teneur en nickel des sols français (BAIZE, 1997) et dans les sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})

	1er décile	médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				2 – 60	
Horizons labourés ⁴	9,5	24,5	68		
Horizons limoneux ⁵	6,4	12,5	25,3		>25 ⁶
Horizons argileux ⁷	25	38,4	121		>65
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	7,7	11,7	22,4	2,8 – 36,1	30
Horizons illuviaux ¹⁰	19,3	29,9	34,9	9,9 – 39,8	45
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		10,7		7,7 – 16,0	16 ⁸
Horizons illuviaux		24,1		15,3 - 37,0	35
<i>Sols de la Haute-Garonne</i> ¹¹	9,9	19,8	32,2	1,1 - 109	
Poucharramet					
Horizon labouré		12,0		11,8 - 12,5	
Horizon illuvial		35,2		14,9 - 46,8	

¹ Valeurs minimales et maximales

² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable

³ Gamme de valeurs courantes dans les sols ordinaires de toutes granulométries hors anomalies naturelles et pollutions

⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface

⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile

⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile

⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile

⁸ Horizons peu humifères

⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile

¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile

¹¹ Eléments statistiques obtenus pour 989 horizons de surface

Selon les horizons, la quantité de nickel extractible au DTPA est comprise entre 0,04 et 0,66 mg.kg^{-1} et représente, au maximum, 3 % du nickel total (Figure 75). Elle semble être sous la dépendance des oxydes de manganèse et du pH (Tableau 28). Les valeurs les plus élevées sont mesurées en profondeur mais elles y représentent moins de 2 % du nickel total. Proportionnellement, le nickel de l'horizon labouré a une extractibilité supérieure à celui des horizons profonds. L'extractibilité du nickel dans le profil de Poucharramet est faible par

LEGENDE :
 % de la teneur totale --- teneur DTPA (mg.kg^{-1})

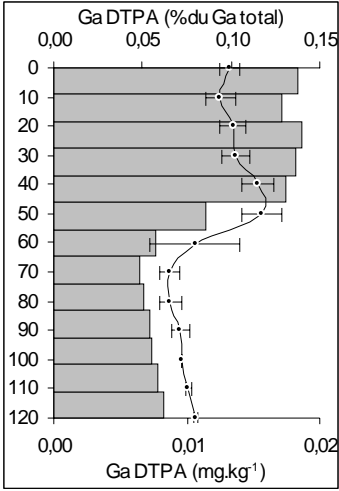


Figure 72 : Gallium DTPA

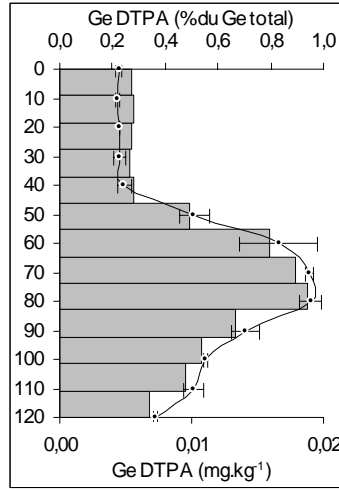


Figure 73 :Germanium DTPA

Hafnium DTPA :
Non détecté

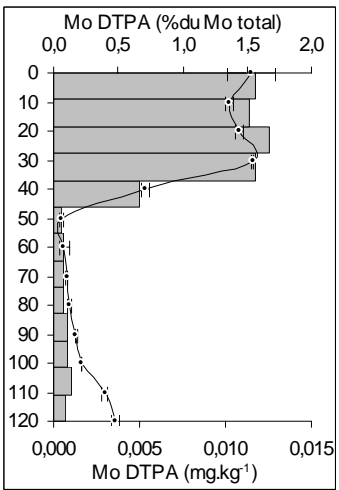


Figure 74 : Molybdène DTPA

Niobium DTPA :
Non détecté

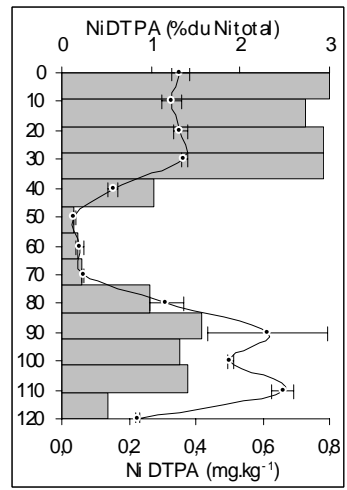


Figure 75 : Nickel DTPA

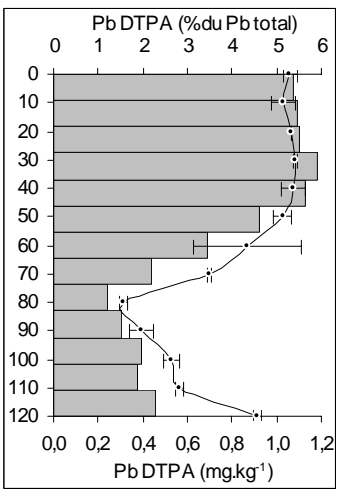


Figure 76 :Plomb DTPA

Rubidium DTPA :
Non détecté

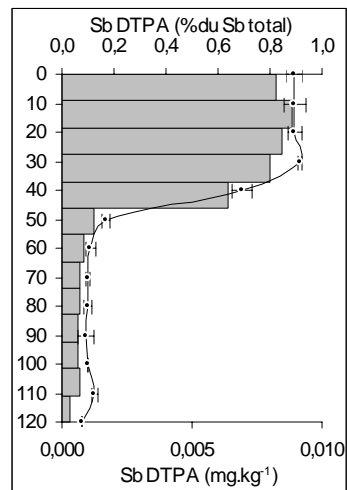


Figure 77 : Antimoine DTPA

rapport aux résultats de JUSTE *et al.* (1995) qui trouvent que dans la majorité des sols la fraction extraite par les agents chélatants représente 15 à 30 % du nickel total. A l'aide du marquage isotopique, ECHEVARRIA *et al.* (1998) ont démontré que le prélèvement des végétaux et l'extraction au DTPA s'adressaient au même réservoir de nickel du sol.

2.8.15 - Niobium (Nb) et Tantale (Ta)

Le niobium et le tantale font l'objet d'une discussion commune en raison du peu de données disponibles pour ces 2 éléments et de l'étroite relation qui relie ces 2 métaux dans les processus géochimiques. Ces 2 éléments sont fréquemment associés au fer, au titane et au zirconium. Dans les sols, les formes les plus stables de ces éléments sont constituées par l'état d'oxydation +V. Le niobium est modérément mobile en milieu humide et réducteur. Le tantale est moins mobile que le niobium : il présente une plus grande affinité pour la matière organique et ses composés sont moins solubles (KABATA-PANDIAS et PENDIAS, 1992).

Au sein du solum étudié, la teneur en niobium varie de 14,8 à 15,9 mg.kg⁻¹ et la teneur en tantale est comprise entre 1,38 et 1,70 mg.kg⁻¹ (Figure 67 et Figure 80). Ces teneurs sont assez proches des rares valeurs disponibles dans la bibliographie (Tableau 12). Les teneurs de ces 2 éléments varient très peu au sein du profil : cette variation est de l'ordre de 20 % pour le tantale et de 10 % pour le niobium. Ce type de profil rappelle celui du titane auquel ces 2 éléments pourraient être associés sous forme d'ilméno-rutile. Ces métaux tendent à s'accumuler dans les zones réduites. L'absence de fraction extractible au DTPA suggère que ces métaux sont inclus dans des minéraux relativement stables.

2.8.16 - Plomb (Pb)

Le plomb est probablement l'élément pour lequel la contribution des retombées atmosphériques à l'enrichissement des sols est la plus importante. Une grande partie de ce métal (75 à 98 %) provient du tétraéthyle de plomb incorporé au carburant automobile. En dehors de pollutions localisées, la quantité de plomb provenant de la contamination atmosphérique diffuse est de l'ordre de 100 à 150 g.ha⁻¹.an⁻¹, pour le sud ouest de la France elle est estimée à 125 g.ha⁻¹.an⁻¹ (BOURRELIER et BERTHELIN, 1998). Pour ce qui est du site étudié, il est probable que la proximité de l'agglomération toulousaine induise une augmentation non négligeable de cette valeur. Selon JUSTE (1990), ces seules retombées représenteraient 68 % de la quantité annuelle de plomb entrant dans les sols. Le danger lié à des teneurs élevées en plomb est fortement limité par la très faible mobilité de ce métal dans les sols. A concentration molaire identique et pour des pH compris entre 5 et 9, le plomb est 100 fois moins mobile que le cadmium (JUSTE *et al.*, 1995) et sa concentration dans la solution du sol est extrêmement faible (10⁻⁸ à 10⁻⁹M). Par ailleurs et compte tenu de ses caractéristiques chimiques, le plomb est en mesure de se substituer à K, Ba, Sr et Ca dans les réseaux cristallins des minéraux (feldspaths) ou peut entrer en compétition avec ces mêmes éléments dans les phénomènes d'adsorption (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Les teneurs les plus élevées se rencontrent fréquemment dans les horizons de surface et traduisent

l'affinité du plomb pour la matière organique (HATIRA *et al.*, 1990 ; DAVIES, 1995). Selon MCLAUGHLIN *et al.* (1996), les roches phosphatées utilisées pour la fabrication des engrais peuvent contenir de 15 à plus 150 mg de Pb.kg⁻¹ de P, ces teneurs peuvent atteindre plusieurs centaines de mg de Pb.kg⁻¹ de P après traitement du minerai et concentration du phosphore.

La teneur en plomb de l'horizon limoneux des boubènes est très proche des valeurs proposées par BAIZE (1997) (Tableau 20). Des minéraux lourds particulièrement riches en plomb ont été identifiés dans ces sols parmi lesquels figurent le rutile (200 mg.kg⁻¹), la magnétite (600 mg.kg⁻¹) et des silicates de fer et d'alumine (1000 mg.kg⁻¹). Le contenu en plomb de ces minéraux lourds contribuerait pour 5 à 7 mg.kg⁻¹ au fond géochimique. En terme de granulométrie, 69 % du plomb est associé à la fraction 0-20 µm (TRUPHEME-MAISONNAVE, 2000). La minéralisation à l'eau régale permet d'extraire 11 mg.kg⁻¹ sur les 19 mg.kg⁻¹ de plomb total de l'horizon labouré : cette faible extractibilité (58 %) confirme donc qu'une quantité importante de ce métal est incluse dans des minéraux non solubilisés par l'attaque acide à chaud. Pour ce qui est de l'horizon illuvial, la teneur varie de 22,2 à 39,9 mg.kg⁻¹ et dépasse donc localement certaines valeurs seuils proposées par BAIZE (1997) (Tableau 20). Cette forte teneur résulte d'une concentration naturelle et ne doit pas susciter d'inquiétudes particulières d'autant que les problèmes de phytotoxicité ne surviennent que pour des teneurs de l'ordre de 100 à 400 mg.kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Concernant l'influence des conditions d'oxydo-réduction, le plomb s'accumule systématiquement dans les zones oxydées, traduisant l'affinité probable de cet élément pour les oxydes de fer et manganèse (Figure 69).

Tableau 20 : Teneur en plomb des sols français (BAIZE, 1997) et dans les sols de la Haute-Garonne (DESCLAIS, 1999) (en mg.kg⁻¹)

	1er décile	médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				9 – 50	
Horizons labourés ⁴	19,2	30,4	70		
Horizons limoneux ⁵	13,7	23,1	37,6		>45 ⁶
Horizons argileux ⁷	20,2	40,7	127		>55
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	16,4	23,1	31,3	10,7 – 42,1	35
Horizons illuviaux ¹⁰	18,7	23,5	31,1	17,2 – 45,3	30
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		23,6		16,5 – 31,3	30 ⁸
Horizons illuviaux		24,8		20,0 – 37,7	35
Sols de la Haute-Garonne ¹¹	14,0	21,7	33,0	0,6 - 116	
Poucharramet					
Horizon labouré		19,1		18,3 - 19,7	
Horizon illuvial		26,3		19,2 - 39,9	

¹ Valeurs minimales et maximales

² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable

³ Gamme de valeurs courantes dans les sols ordinaires de toutes granulométries hors anomalies naturelles et pollutions

⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface

⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile

⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile

⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile

⁸ Horizons peu humifères

⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile

¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile

¹¹ Eléments statistiques obtenus pour 985 horizons de surface

Sur l'ensemble du profil, les teneurs en plomb DTPA sont comprises entre 0,31 et 1,08 mg.kg⁻¹ et représentent au plus 5 à 6 % du plomb total (Figure 76). La quantité de plomb extractible au DTPA diminue très progressivement avec la profondeur alors que pour de nombreux éléments le passage de l'horizon éluvial à l'horizon illuvial se traduit par une très forte diminution, voire une disparition, de la fraction extraite au DTPA.

2.8.17 - Rubidium (Rb)

Les horizons du solum étudié ont des teneurs comprises entre 61,8 et 108 mg.kg⁻¹ qui sont conformes aux valeurs recensées dans la bibliographie (Tableau 12). Au sein d'un même horizon, les variations de cette teneur sont minimales et n'excèdent pas 10 %. Lors des phases d'altération, le rubidium suit étroitement le potassium et son affinité pour les silicates est supérieure à cet élément si bien que le rapport K/Rb décroît au fur et à mesure de l'évolution des sols. En milieu oxydant et acide, le rubidium est considéré comme peu mobile (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Comme la majorité des alcalins et des alcalino-terreux, le rubidium s'accumule préférentiellement dans les zones réduites (Figure 70).

2.8.18 - Antimoine (Sb)

Les données concernant l'antimoine sont rares. La teneur moyenne des sols la plus fréquemment citée dans la bibliographie est de l'ordre de 1 mg.kg⁻¹ (Tableau 12) et correspond à la teneur mesurée dans l'horizon labouré (Figure 71). Quant aux manifestations de phytotoxicité, elles ne surviendraient qu'au-delà de 5 à 10 mg.kg⁻¹. L'antimoine, qui est le plus souvent à l'état d'oxydation +III dans les sols, est considéré comme un élément relativement mobile en conditions réductrices (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). En terme géochimique, les caractéristiques de l'antimoine sont proches de celles de l'arsenic et dans une moindre mesure de celles du bismuth. Tout comme pour l'arsenic, la teneur en antimoine croît avec la profondeur parallèlement à la teneur en fer (Figure 71). De même, les zones les plus riches en fer (zones oxydées) coïncident avec les plus fortes teneurs en antimoine. HAMMEL *et al.* (1995) ont étudié la biodisponibilité de l'antimoine sur d'anciens sites miniers et ont conclu que l'antimoine libéré lors de l'oxydation du minerai sulfuré était piégé par les oxydes de fer et manganèse et la matière organique. En dépit de fortes teneurs totales sur ce site, jusqu'à 500 mg.kg⁻¹, la teneur en antimoine extractible au DTPA est extrêmement faible puisqu'elle représente 0,06 à 0,59 % des teneurs totales. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus sur le site de Poucharramet où la fraction extraite au DTPA est toujours inférieure à 0,01 mg.kg⁻¹ et représente moins de 1% de la teneur totale (Figure 77).

2.8.19 - Etain (Sn)

La plage de teneurs dans le solum étudié (2,84 à 4,14 mg.kg⁻¹) s'inscrit dans la gamme de valeurs répertoriées dans la bibliographie et est très en deçà du seuil de phytotoxicité de 50 mg.kg⁻¹ proposé par KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) (Tableau 12 et Tableau 13). AUBERT et PINTA (1977) mentionnent une affinité particulière de cet élément pour la matière organique et la fraction argileuse. Pour ce qui est de la partition de cet

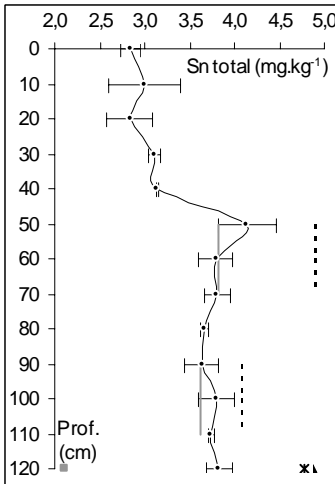
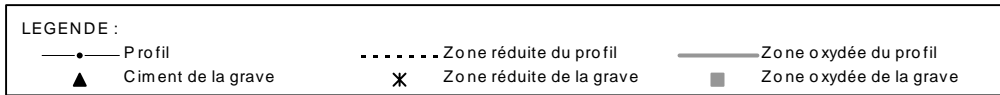


Figure 78 : Etain total

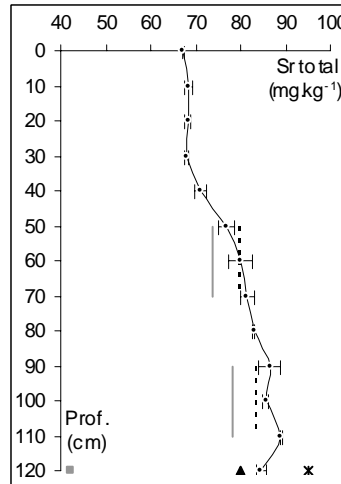


Figure 79 : Strontium total

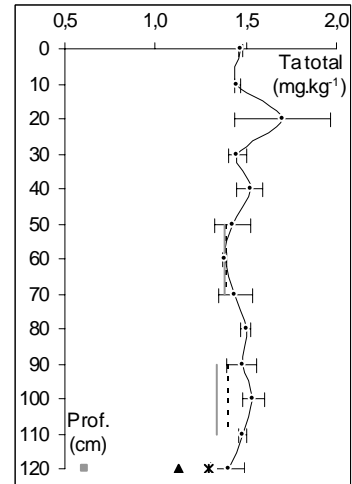


Figure 80 : Tantale total

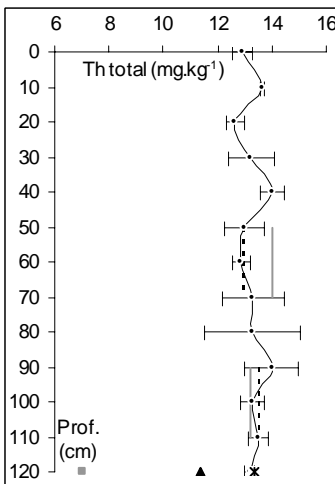


Figure 81 : Thorium total

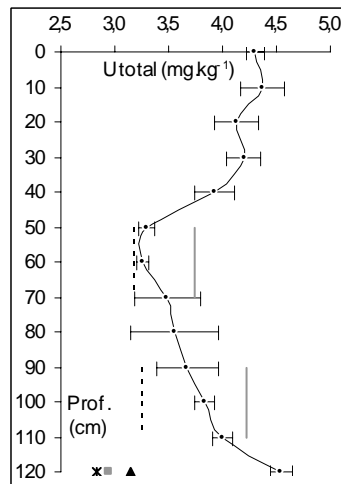


Figure 82 : Uranium total

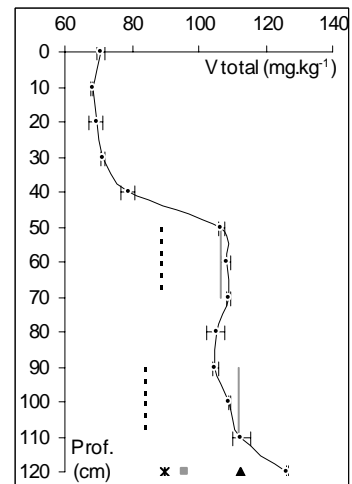


Figure 83 : Vanadium total

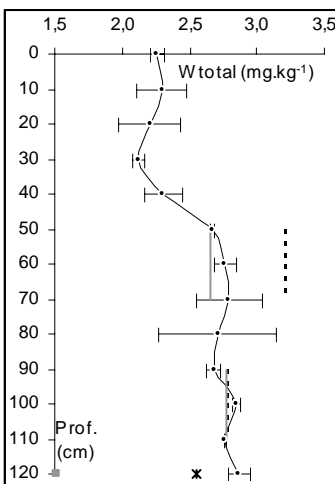


Figure 84 : Tungstène total

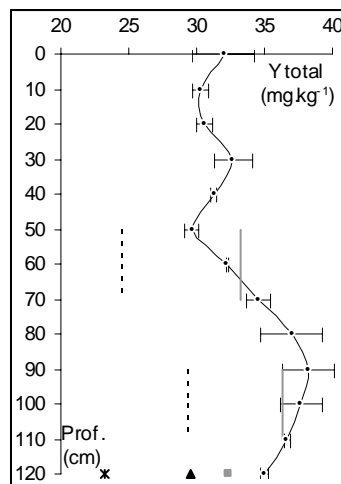


Figure 85 : Yttrium total

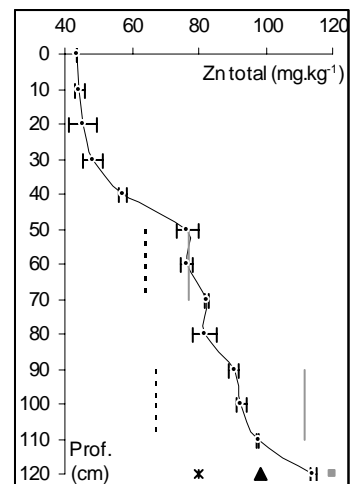


Figure 86 : Zinc total

élément en fonction des conditions d'oxydo-réduction, l'étain se distingue des autres métaux par son accumulation dans les zones réduites (Figure 78).

2.8.20 - Strontium (Sr)

Dans les processus géochimiques et biologiques, le strontium est étroitement associé au calcium et dans une moindre mesure au magnésium. Dans les sols, le strontium se rencontre surtout sous forme Sr^{2+} . Lors de l'altération, le strontium est facilement libéré et sa mobilité est d'autant plus grande que le milieu est oxydant et acide. De telles conditions, associées à une pluviométrie suffisante, peuvent conduire à une évacuation assez rapide de cet élément hors du profil (TARDY, 1969). Selon AUBERT et PINTA (1977) les conditions hydromorphes favorisent la fixation et l'accumulation de cet élément.

Au sein du solum étudié, la teneur en strontium varie peu et est comprise entre 67,3 et 89,1 mg.kg^{-1} . Bien que s'inscrivant dans la gamme de valeurs fournie par la bibliographie, le contenu en strontium de ce sol paraît faible (Tableau 12 et Tableau 13). Comme les autres alcalins et alcalino-terreux, le strontium s'accumule dans les zones réduites (Figure 79). La particularité de cet élément réside dans la distribution de sa fraction supposée biodisponible : il s'agit du seul élément dont la fraction extraite au DTPA augmente en profondeur et cela parallèlement à l'extractibilité. Le strontium extractible au DTPA représente de 1,42 à 3,92 mg.kg^{-1} , soit 2 à 5 % du strontium total (Figure 87).

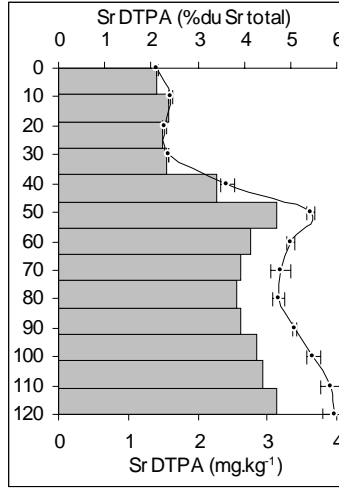
2.8.21 - Actinides : Uranium (U) et Thorium (Th)

L'intérêt pour cette famille d'éléments, dont le plutonium fait partie, s'est considérablement accru au fil du temps avec le développement croissant de la technologie nucléaire. Parmi les actinides naturels, seul l'uranium et le thorium ont de longues périodes et existent en quantités relativement importantes. Ces 2 éléments se rencontrent sous 2 états d'oxydation, +IV et +VI, et sont fréquemment associés dans les processus géochimiques et pédologiques. La mobilité de l'uranium est maximale en milieu neutre à alcalin alors que celle du thorium est forte en condition oxydante acide (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Des traces d'uranium et de thorium sont fréquentes dans des minéraux comme l'apatite et le zircon. Les engrais phosphatés peuvent contenir de l'uranium en quantités non négligeables et leur application répétée peut conduire à une augmentation de la teneur en uranium des sols (EDWARDS *et al.*, 1995).

Au sein du solum étudié, les teneurs en uranium (3,25 à 4,54 mg.kg^{-1}) et en thorium (12,6 à 14,0 mg.kg^{-1}) ne présentent pas de caractère anomal et n'offrent qu'une très faible variation : 30 % pour l'uranium (Figure 82) et seulement 10 % pour le thorium (Figure 88) (Tableau 12). Toutefois, au vu des profils, ces 2 métaux doivent être contenus dans des phases minérales différentes. La teneur élevée en uranium de l'horizon labouré (4,25 mg.kg^{-1}) résulte probablement de l'accumulation relative du minéral hôte (zircon ou autre) dans l'horizon éluvial mais une contribution des engrais phosphatés ne doit pas être écartée. La répartition de ces 2 éléments en fonction des conditions d'oxydo-réduction n'est pas flagrante bien que l'uranium s'accumule en zone oxydée.

LEGENDE :
 % de la teneur totale teneur D TPA (mg.kg⁻¹)

Etain DTPA :
Non détecté



Tantale DTPA :
Non détecté

Figure 87: Strontium DTPA

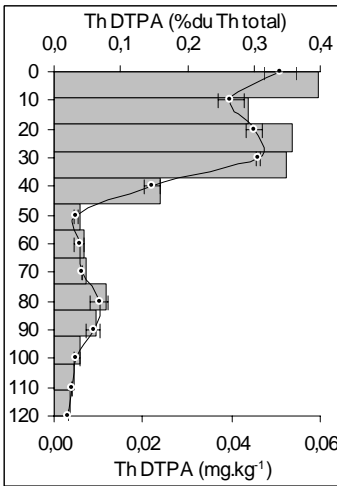


Figure 88 : Thorium DTPA

Uranium DTPA :
Non détecté

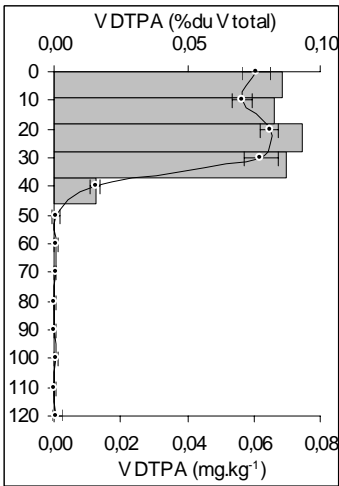


Figure 89 : Vanadium DTPA

Tungstène DTPA :
Non détecté

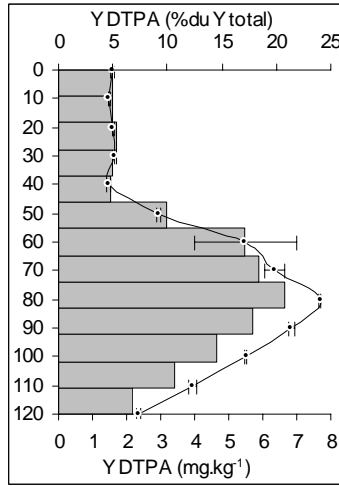


Figure 90 : Yttrium DTPA

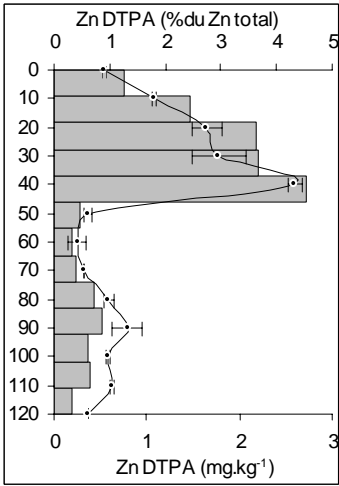


Figure 91 : Zinc DTPA

Seul le thorium extractible au DTPA a pu être détecté mais les teneurs sont très faibles : moins de $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ soit moins de 0,4 % du thorium total en surface (Figure 88).

2.8.22 - Vanadium (V)

Dans la lithosphère le vanadium se rencontre sous de multiples états d'oxydation : +II, +III, +IV et +V mais les états +III et +V sont les plus fréquents dans les sols. Il ne forme pas de minéraux propres mais ses caractéristiques chimiques lui permettent de se substituer au fer, au titane et à l'aluminium au sein des réseaux cristallins. Tout comme pour le molybdène, la mobilité du vanadium est maximale en condition neutre à alcaline.

Les teneurs en vanadium du profil étudié ($68,1$ et 126 mg.kg^{-1}) s'intègrent dans la plage de valeurs fournie par la bibliographie (Tableau 12 et Tableau 13). L'accumulation de ce métal dans les zones oxydées confirme l'affinité de ce métal pour les oxydes de fer (Figure 83). Le vanadium extractible au DTPA n'est détecté que dans l'horizon de surface où il représente $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$, soit moins de 0,1 % du vanadium total (Figure 89).

2.8.23 - Tungstène (W)

Très peu de données sont disponibles sur le tungstène. Dans les sols, l'ion WO_4^{2-} aurait un comportement semblable à celui de l'ion molybdate MoO_4^{2-} . Tout comme pour le molybdène, la mobilité de cet élément serait maximale en conditions neutres à alcalines. La comparaison des teneurs mesurées au sein de ce profil ($2,12$ à $2,87 \text{ mg.kg}^{-1}$) avec les valeurs présentes dans la bibliographie ne permet pas de relever une quelconque anomalie (Figure 84).

2.8.24 - Yttrium (Y)

Les caractéristiques chimiques de l'yttrium induisent un comportement de cet élément très proche de celui des terres rares dans les processus pédo-géochimiques. Le contenu en yttrium de ce solum correspond à la plage de valeurs fournies par la bibliographie (Tableau 11 et Tableau 12). Quel que soit l'horizon considéré, cet élément s'accumule dans les zones oxydées (Figure 85). Pour ce qui est de la fraction extractible au DTPA, le profil de l'yttrium est similaire à celui du germanium mais avec une fraction extractible beaucoup plus importante. Après le cadmium, l'yttrium est l'élément qui a l'extractibilité la plus élevée puisque celle-ci peut atteindre près de 25 % (Figure 90).

2.8.25 - Zinc (Zn)

Selon JUSTE *et al.* (1995) les seules retombées atmosphériques de zinc sont supérieures aux exportations de ce métal par les récoltes et le lessivage. Selon BOURRELIER et BERTHELIN (1998), la contamination atmosphérique diffuse dans le sud ouest de la France représenterait un flux de l'ordre de $30 \text{ g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Le zinc est présent en quantités non négligeables dans tous les intrants agricoles : fumiers, lisiers, phosphates, chaux (FEKETE *et al.*, 1998)... Pour les sols du Pays de Galles et d'Angleterre, NICHOLSON *et al.* (1998)

estiment que les fumiers et lisiers représentent 45 % des apports annuels de zinc et les retombées atmosphériques 35 %. Le zinc est un élément mobile en milieu oxydant et acide. Une des formes les plus fréquentes de ce métal dans les sols est l'ion Zn^{2+} . Avec des teneurs comprises entre 20 et 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$ le zinc est l'un des métaux qui a la teneur la plus élevée dans la solution du sol (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Dans les sols, une fraction importante du zinc est associée aux oxydes de fer (SHUMAN, 1979 ; ASAMI *et al.*, 1995 ; MCLEAN et BLEDSOE, 1992).

Tableau 21 : Teneur en zinc des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})

	1er décile	médiane	9ème décile	Gamme rencontrée ¹	Seuil de suspicion ²
Tous types de sols ³				9 – 50	
Horizons labourés ⁴	19,2	30,4	70		
Horizons limoneux ⁵	13,7	23,1	37,6		>45 ⁶
Horizons argileux ⁷	20,2	40,7	127		>55
Sols issus des limons de plateaux :					
Horizons éluviaux ⁹	16,4	23,1	31,3	10,7 – 42,1	35
Horizons illuviaux ¹⁰	18,7	23,5	31,1	17,2 – 45,3	30
Luvisols du S.E. du Bassin Parisien :					
Horizons éluviaux		23,6		16,5 – 31,3	30 ⁸
Horizons illuviaux		24,8		20,0 – 37,7	35
Sols de la Haute-Garonne ¹¹	14,0	21,7	33,0	0,6 – 116	
Poucharramet					
Horizon labouré		19,1		18,3 - 19,7	
Horizon illuvial		26,3		19,2 - 39,9	

¹ Valeurs minimales et maximales

² Fond pédo-géochimique naturel maximal ou seuil au delà duquel une contamination est très probable

³ Gamme de valeurs courantes dans les sols ordinaires de toutes granulométries hors anomalies naturelles et pollutions

⁴ Eléments statistiques obtenus pour 516 horizons de surface

⁸ Horizons peu humifères

⁵ Horizons non sableux contenant moins de 20 % d'argile

⁹ Horizons contenant moins de 23 % d'argile

⁶ Horizons contenant 12 à 20% d'argile

¹⁰ Horizons contenant plus de 23 % d'argile

⁷ Horizons contenant 35 à 50 % d'argile

¹¹ Eléments statistiques obtenus pour 985 horizons de surface

La teneur en zinc de l'horizon labouré (44,9 mg.kg^{-1}) est très proche des valeurs fournies par BAIZE (1997) (Tableau 21). Dans cet horizon, la minéralisation à l'eau régale extrait seulement 28 mg.kg^{-1} sur les 45 mg.kg^{-1} de zinc total : près de 40 % du zinc est donc inaccessible à tout processus chimique ou biologique à court terme. Ce résultat est conforté par TRUPHEME-MAISONNAVE (2000) qui relève des teneurs en zinc élevées dans des minéraux susceptibles de résister à une attaque acide : staurotide (3500 mg.kg^{-1}), magnétite (1300 mg.kg^{-1}), ilménite (400 mg.kg^{-1}) et rutilite (200 mg.kg^{-1}). La contribution de l'ensemble de ces minéraux lourds au fond géochimique représenterait 10 à 16 mg.kg^{-1} . Selon cet auteur, 81% du zinc est contenu dans la fraction granulométrique 0-20 μm . Les premiers symptômes de phytotoxicité surviendraient pour des teneurs comprises entre 70 et 400 mg.kg^{-1} (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992). Dans l'horizon BT, la teneur en zinc est comprise entre 77 et 114 mg.kg^{-1} : elle peut donc dépasser ponctuellement les valeurs seuils retenues par BAIZE pour des Luvisols dépourvus d'un horizon d'accumulation en fer et/ou manganèse (1997) (Tableau 21). Cette accumulation n'est pas le résultat d'une pollution mais plutôt la

conséquence du lessivage qui a concentré dans les niveaux profonds le zinc contenu dans l'ensemble du solum. Au cours de cette migration, le zinc s'est accumulé préférentiellement dans les zones oxydées, confirmant l'affinité de cet élément pour les composés du fer (Figure 86).

La fraction de métal extraite au DTPA représente 0,25 à 1,78 mg.kg⁻¹ et représente moins de 5 % du zinc total (Figure 91). La teneur de l'horizon labouré (1,26 mg.kg⁻¹) est du même ordre de grandeur que les seuils de carence relevés par différents auteurs (Tableau 22). Toutefois cette teneur n'est pas uniforme au sein de l'horizon cultivé car elle augmente avec la profondeur, le maximum étant atteint au niveau de l'horizon E2g et de la semelle de labour. Cette variation se traduit par un très fort coefficient de variation (43 %) dans l'horizon labouré. Bien qu'il soit abondant en profondeur, le zinc est peu extractible au DTPA.

Tableau 22 : Seuil de carence en zinc relatif à divers extractants (en mg.kg⁻¹)

Fraction considérée	Horizon labouré	Seuil de carence	Source
Zn total	45,4	40 ¹	DUVAL et MAURICE (1970)
Zn DTPA	1,26	0,8	LINDSAY et NORVELL (1978) LOUE (1993)
		0,2 - 2,0	JUSTE <i>et al</i> (1995)
Zn HCl dilué		1 - 3	AUBERT et PINTA (1977)

¹ minéralisation HCl concentré

2.8.26 - Zirconium

Avec le titane, le zirconium est l'un des éléments du sol les moins réactifs et est quasiment inerte du point de vue pédologique (HUTTON, 1982). Ceci s'explique par le fait que la principale source de zirconium dans les sols est un minéral très stable et résistant : le zircon (Zr[SiO]₄). Cette résistance, associée à l'incapacité de migrer en profondeur, a abouti à une forte concentration de ce métal dans l'horizon éluvial. La distribution de cet élément n'est pas influencée par les conditions d'oxydo-réduction et la fraction extractible au DTPA se limite à des traces (Figure 92 et Figure 101). Si l'on considère, en première approximation, que la totalité du zirconium se trouve dans le zircon alors le zircon représente 0,1 % de la terre fine de l'horizon labouré.

2.8.27 - Lanthanides

Le groupe des lanthanides, ou terres rares, comprend 15 éléments aux propriétés chimiques très voisines et dont l'élément type est le lanthane. Parmi ces éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71, seul le prométhium n'existe pas naturellement dans la croûte terrestre. L'abondance de ces éléments obéit à 2 grandes règles : les éléments sont d'autant plus rares que leur masse atomique est élevée et pour 2 éléments situés côte à côte dans la classification, l'élément à numéro atomique pair est toujours plus abondant. Pour gommer cette répartition en dents de scie, les teneurs en terres rares sont

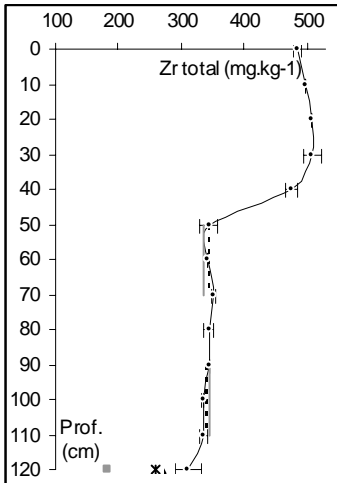
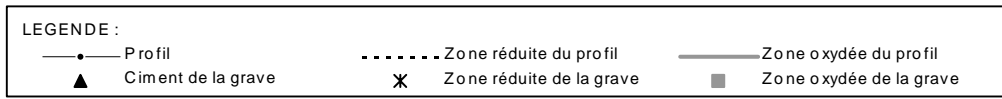


Figure 92 : Zirconium total

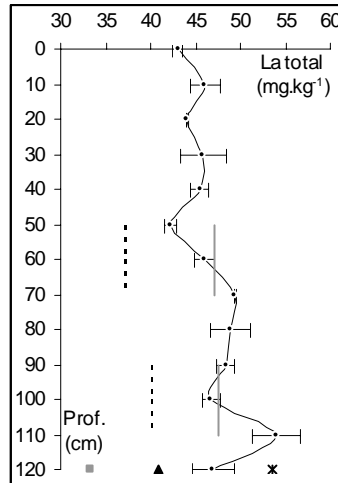


Figure 93 : Lanthane total

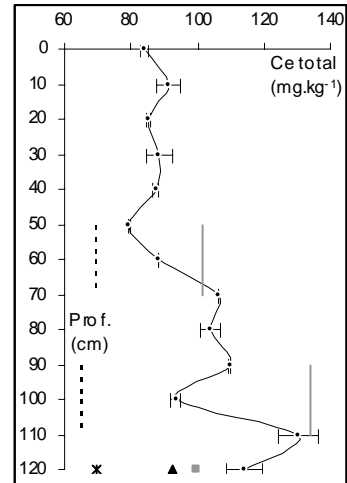


Figure 94 : Cérium total

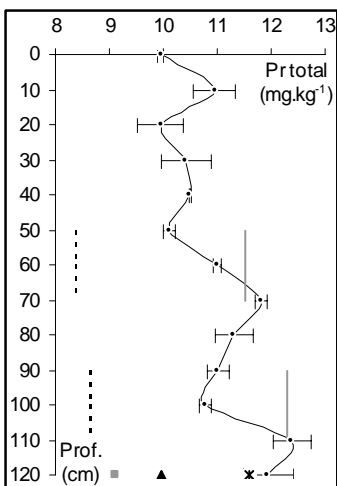


Figure 95 : Praséodyme total

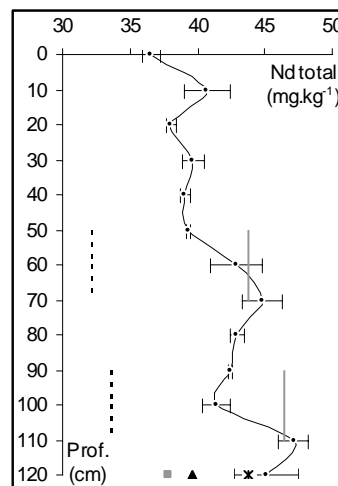


Figure 96 : Néodyme total

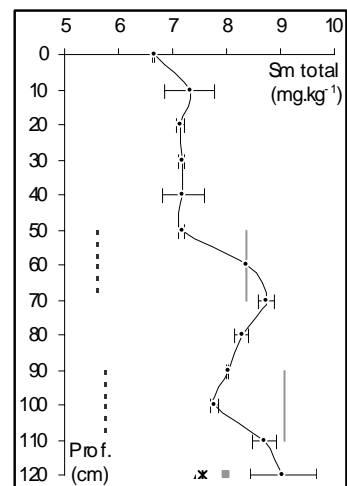


Figure 97 : Samarium total

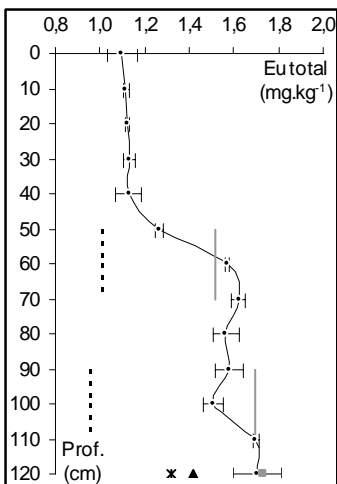


Figure 98 : Europium total

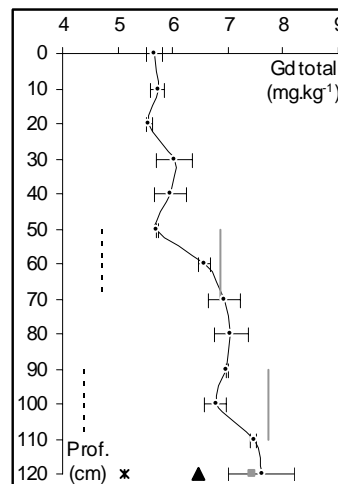


Figure 99 : Gadolinium total

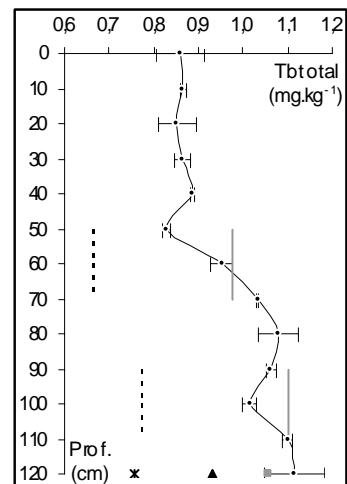


Figure 100 : Terbium total

LEGENDE :
 % de la teneur totale $\text{---}\bullet\text{---}$ teneur DTPA (mg.kg^{-1})

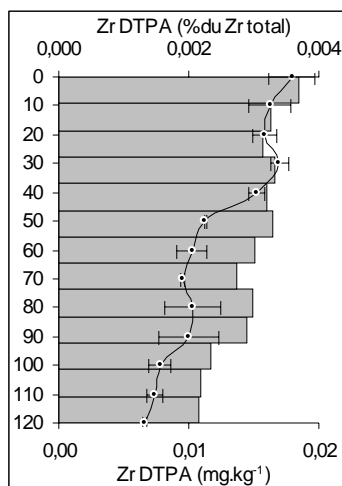


Figure 101 : Zirconium DTPA

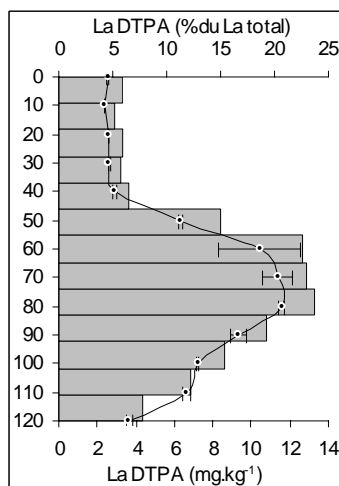


Figure 102: Lanthane DTPA

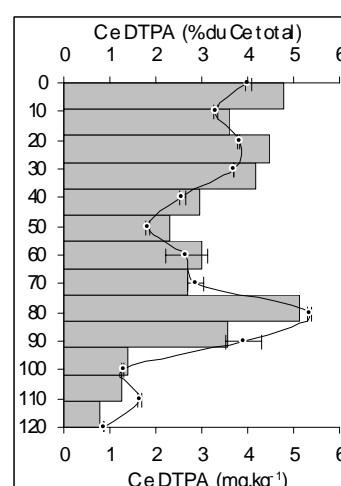


Figure 103 : Cérium DTPA

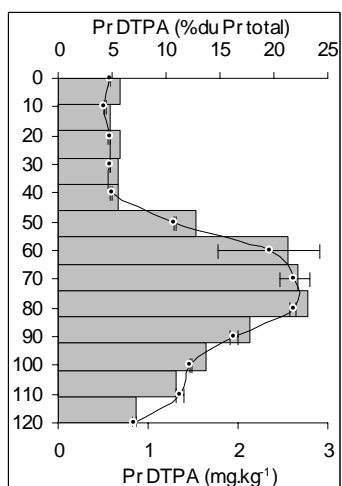


Figure 104 : Praséodyme DTPA

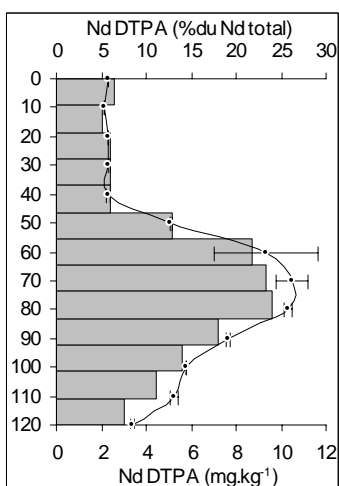


Figure 105 : Néodyme DTPA

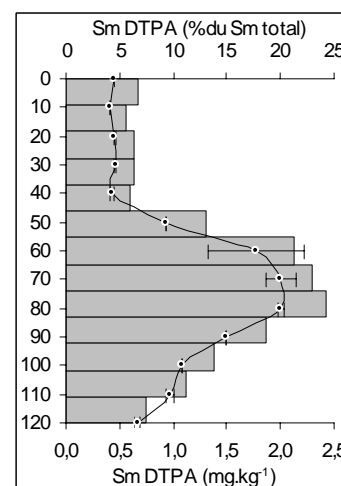


Figure 106 : Samarium DTPA

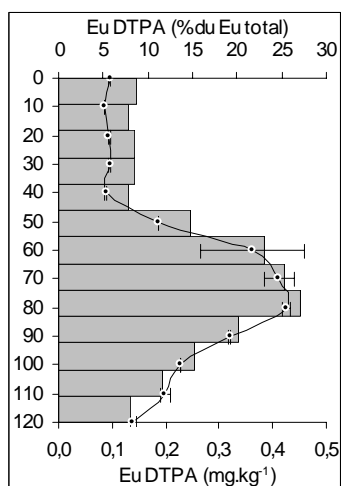


Figure 107 : Europium DTPA

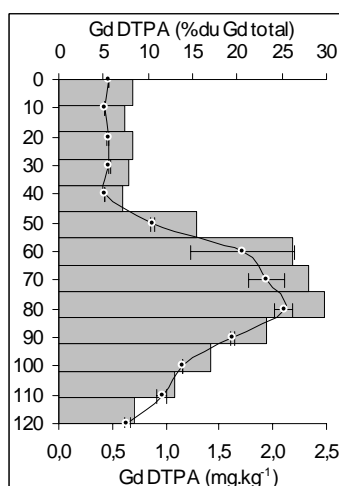


Figure 108 : Gadolinium DTPA

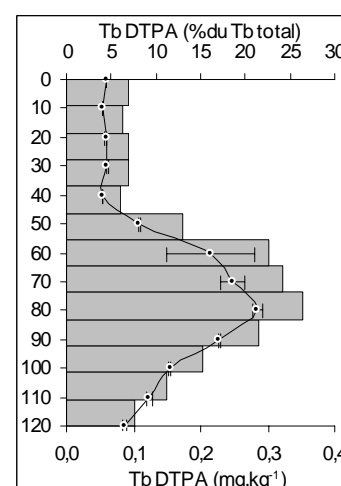


Figure 109 : Terbium DTPA

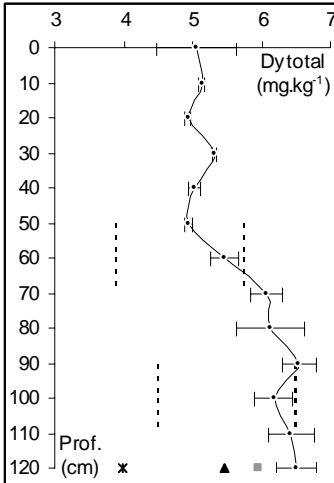
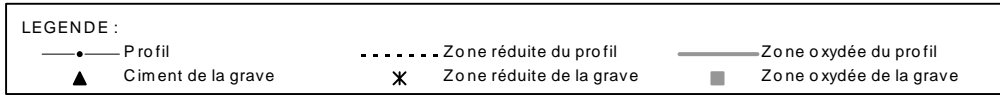


Figure 110 : Dysprosium total

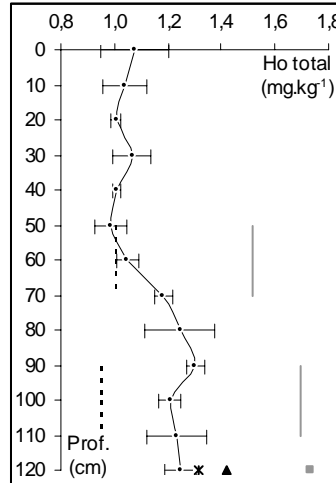


Figure 111 : Holmium total

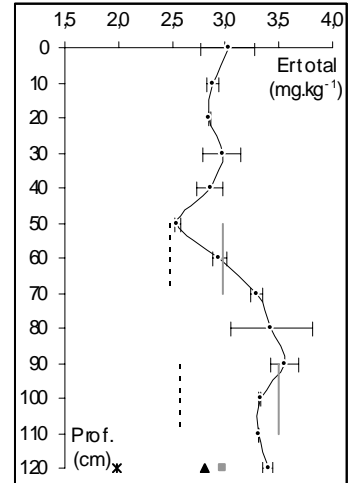


Figure 112 : Erbium total

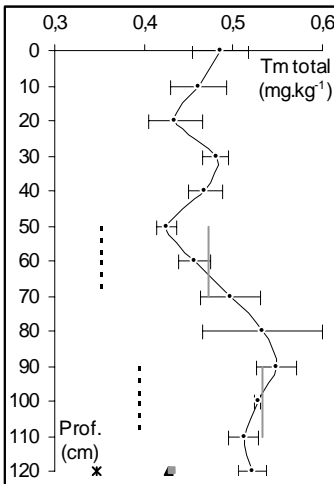


Figure 113 : Thulium total

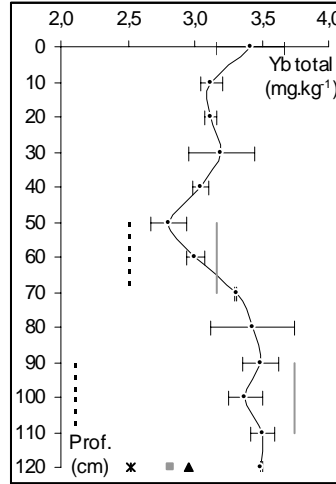


Figure 114 : Ytterbium total

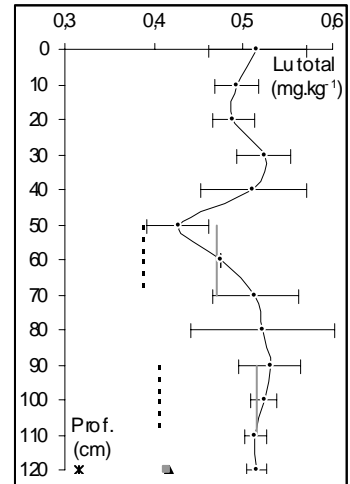


Figure 115 : Lutétium total

LEGENDE :
 % de la teneur totale $\text{---}\cdot\text{---}$ teneur D TPA (mg.kg⁻¹)

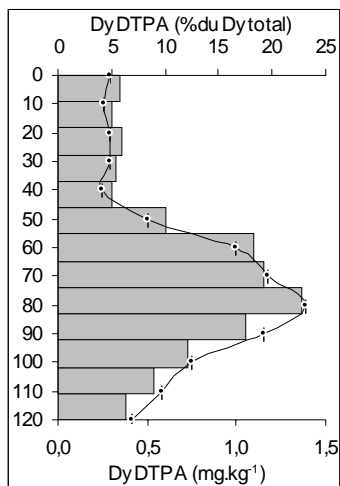


Figure 116 :Dysprosium DTPA

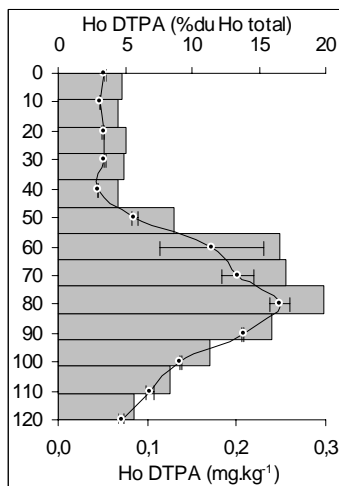


Figure 117: Holmium DTPA

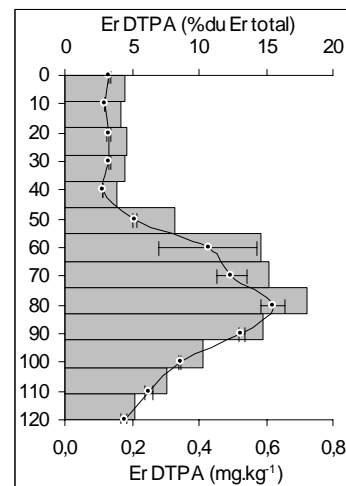


Figure 118 : Erbium DTPA

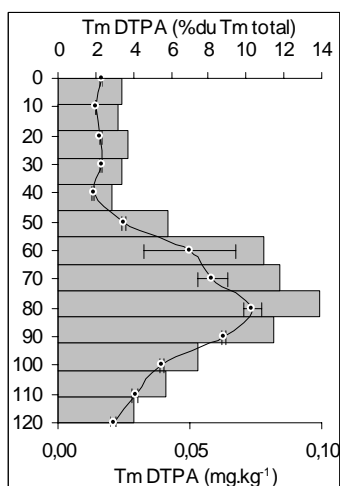


Figure 119 : Thulium DTPA

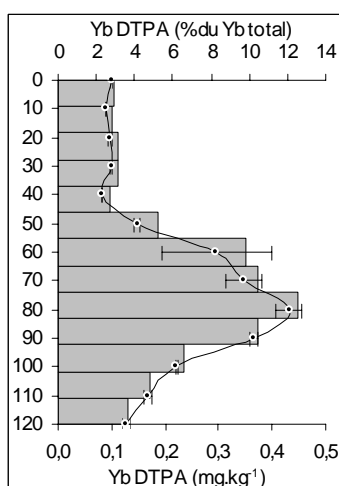


Figure 120 : Ytterbium DTPA

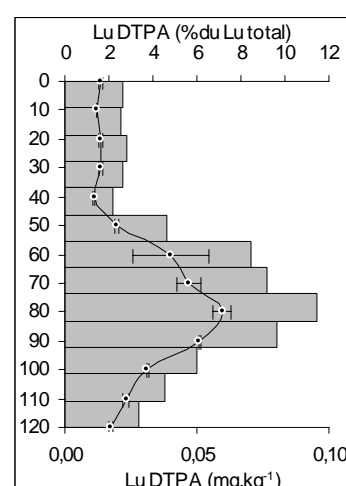


Figure 121 : Lutétium DTPA

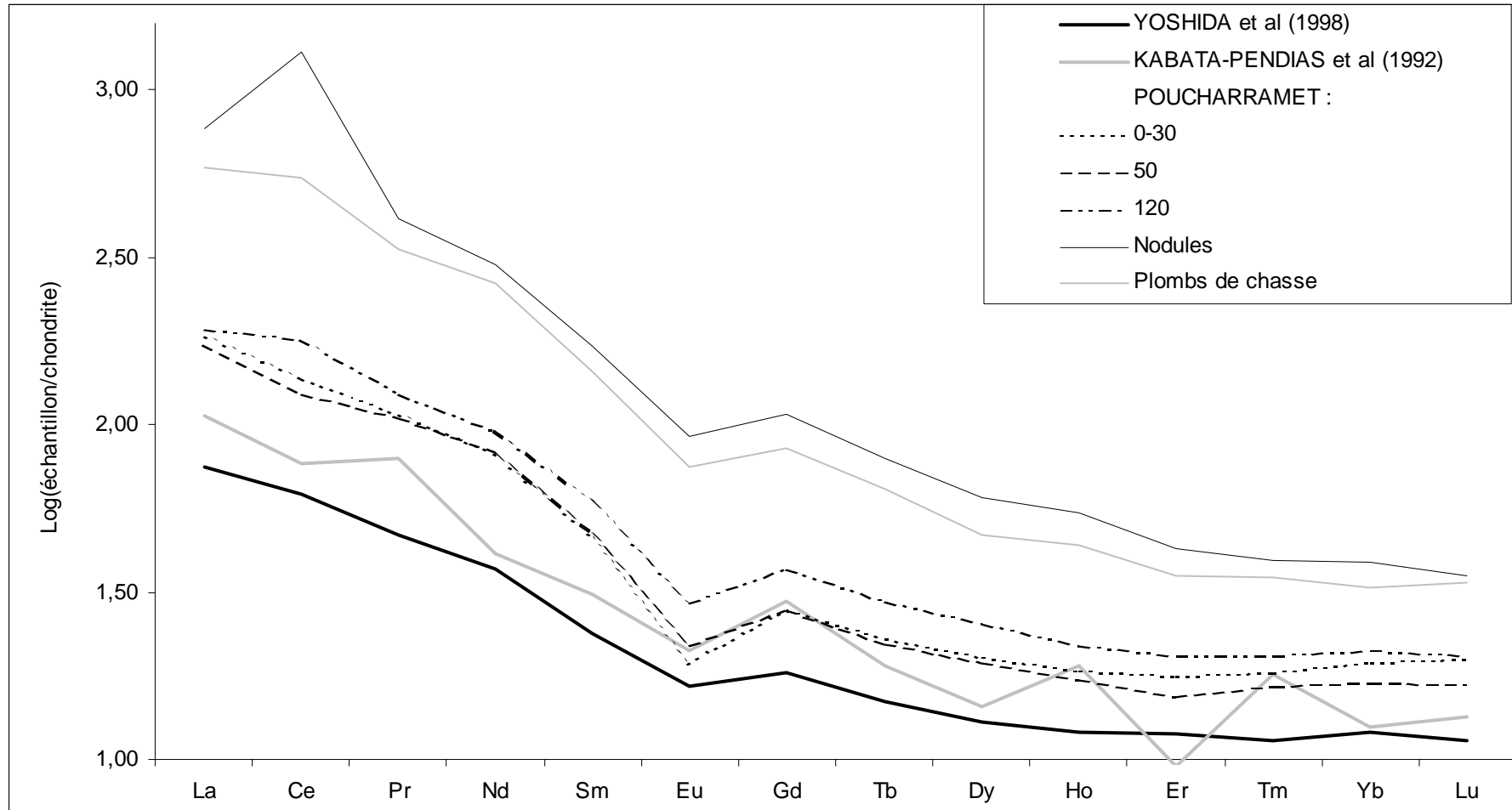


Figure 122 : Comparaison des teneurs en terres rares des concrétions et de divers horizons de Poucharramet avec les teneurs moyennes relevées dans la bibliographie (teneurs normalisées sur chondrite CI ; EVEN *et al.*, 1978).

Tableau 23 : Teneurs en terres rares des sols (en mg.kg⁻¹)

	Poucharramet		BOWEN in FRINCK (1996) ³	KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) ⁴	YOSHIDA <i>et al</i> (1998) ⁵	LI <i>et al</i> (1998) ⁶	LI <i>et al</i> (1998) ⁶	MINARIK <i>et al</i> (1998) ⁷	OHLANDER <i>et al</i> (1996) ⁸					
	1	2												
La	42,3 - 54,1	187	2 - 180	1,4 - 55,3	<i>26,1</i>	1,20 - 51,1	<i>18,2</i>	22,1 - 40,5	<i>27,6</i>	19,1 - 23,9	<i>21,3</i>	11,6 - 46,5	7,04 - 28,8	6,89 - 23,5
Ce	79,4 - 130	828	3 - 170	2,1 - 146	<i>48,7</i>	2,46 - 116	<i>39,8</i>	46,7 - 73,7	<i>56,2</i>	44,2 - 53,2	<i>49,0</i>	35,4 - 88,6	15,3 - 64,0	15,2 - 52,4
Pr	10,0 - 12,4	39,7	3 - 12	1,4 - 15,0	<i>7,6</i>	0,28 - 11,7	<i>4,53</i>	5,20 - 8,90	<i>6,47</i>	4,60 - 6,07	<i>5,39</i>	2,63 - 8,27	-	1,84 - 6,13
Nd	36,6 - 47,1	142	4 - 63	1 - 57	<i>19,5</i>	1,08 - 43,5	<i>17,6</i>	20,5 - 32,6	<i>24,4</i>	18,1 - 23,9	<i>21,6</i>	8,34 - 26,9	7,86 - 29,4	7,52 - 24,0
Sm	6,67 - 9,05	26,5	0,6 - 23	0,2 - 14,4	<i>4,8</i>	0,21 - 8,73	<i>3,67</i>	3,37 - 6,33	<i>4,72</i>	3,96 - 4,86	<i>4,33</i>	1,99 - 6,19	1,29 - 4,77	1,48 - 4,63
Eu	1,10 - 1,71	5,37	0,1 - 3,2	0,03 - 4,40	<i>1,23</i>	0,05 - 2,57	<i>0,96</i>	0,89 - 1,54	<i>1,19</i>	0,86 - 1,13	<i>1,00</i>	0,68 - 1,37	0,24 - 1,04	0,31 - 1,14
Gd	5,57 - 7,61	21,8	2 - 6	0,7 - 11,0	<i>6,03</i>	0,23 - 8,71	<i>3,71</i>	3,76 - 5,33	<i>4,41</i>	3,46 - 4,65	<i>3,96</i>	1,60 - 5,15	1,30 - 4,25	1,26 - 3,56
Tb	0,83 - 1,10	2,97	0,1 - 1,6	0,04 - 1,4	<i>0,71</i>	0,03 - 1,4	<i>0,56</i>	0,55 - 0,95	<i>0,72</i>	0,52 - 0,65	<i>0,57</i>	0,23 - 0,70	0,22 - 0,59	0,21 - 0,58
Dy	4,93 - 6,54	15,4	2 - 12	0,8 - 11	<i>3,65</i>	0,19 - 8,21	<i>3,29</i>	2,70 - 4,55	<i>3,54</i>	2,71 - 3,62	<i>3,12</i>	1,05 - 3,72	1,32 - 3,32	1,33 - 3,45
Ho	0,99 - 1,30	3,09	0,4 - 2	0,19 - 2	<i>1,08</i>	0,04 - 1,80	<i>0,68</i>	0,65 - 0,92	<i>0,78</i>	0,47 - 0,72	<i>0,61</i>	0,20 - 0,65	0,27 - 0,68	0,28 - 0,70
Er	2,55 - 3,55	7,07	0,6 - 6	0,26 - 4,8	<i>1,58</i>	0,13 - 5,10	<i>1,99</i>	1,75 - 2,71	<i>2,16</i>	1,67 - 2,03	<i>1,89</i>	0,75 - 1,80	0,85 - 2,02	1,12 - 2,23
Tm	0,42 - 0,55	1,01	0,3 - 1,2	0,38 - 0,8	<i>0,46</i>	0,02 - 0,77	<i>0,29</i>	0,21 - 0,37	<i>0,27</i>	0,22 - 0,31	<i>0,26</i>	0,08 - 0,24	-	0,16 - 0,33
Yb	2,81 - 3,51	6,41	0,0 - 12	0,07 - 4,51	<i>2,06</i>	0,12 - 4,99	<i>2,00</i>	1,47 - 2,59	<i>2,00</i>	1,66 - 2,06	<i>1,88</i>	0,54 - 1,81	0,90 - 1,82	1,21 - 2,35
Lu	0,47 - 0,53	0,90	0,1 - 0,7	0,01 - 0,66	<i>0,34</i>	0,02 - 0,78	<i>0,29</i>	0,23 - 0,32	<i>0,27</i>	0,24 - 0,31	<i>0,27</i>	0,09 - 0,29	0,14 - 0,24	0,21 - 0,35

Valeur en italique : moyenne ou médiane

¹ Valeurs extrêmes mesurées dans le profil de Poucharramet (minéralisation : fusion au métaborate de lithium ; dosage : ICP-MS)

² Teneurs des nodules (minéralisation : fusion au métaborate de lithium ; dosage : ICP-MS)

³ Teneurs pour tous types de sols (minéralisation : non précisée ; dosage non précisé)

⁴ Teneurs pour tous types de sols (minéralisation : non précisée ; dosage non précisé)

⁵ Série d'analyses portant sur 77 sols japonais (minéralisation : HF+HNO₃+HClO₄ ; dosage : ICP-MS)

⁶ Série d'analyses portant sur 9 sols cultivés chinois (minéralisation : HF+HNO₃+HClO₄ ; dosage : ICP-MS)

⁷ Valeurs extrêmes mesurées dans un même profil - Sol développé sur granite (République Tchèque) (minéralisation : HF+HNO₃+HCl ; dosage : ICP-MS)

⁸ Valeurs extrêmes mesurées dans un même profil - Sols développés sur granitoïdes (Suède) (minéralisation : fusion au métaborate de lithium ; dosage : ICP-AES)

fréquemment normalisées sur un matériel de référence qui est le plus souvent une chondrite (variété de météorite). Dans la lithosphère, tous les lanthanides se rencontrent le plus souvent à l'état d'oxydation +III à l'exception du cérium qui est présent à l'état d'oxydation +IV. Dans les sols, cette valence confère au cérium une biodisponibilité restreinte par rapport aux autres terres rares. Les terres rares sont classiquement divisées en 2 catégories : la première comprend les terres rares légères, du lanthane au gadolinium, qui sont les plus basiques et les plus solubles alors que la seconde comprend les terres rares lourdes, du terbium au lutécium. Selon TODOROVSKY *et al.* (1997), les engrais phosphatés peuvent être une source importante de lanthanides pour les sols.

Les variations des teneurs en lanthanides du solum étudié sont minimales puisqu'elles sont comprises entre 20 et 35 % et cela quel que soit l'élément considéré (Figure 93 à Figure 100 et Figure 110 à Figure 115). Au vu des teneurs moyennes en terres rares des sols, le sol étudié semble assez riche : ces teneurs sont nettement supérieures à celles recensées par KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) et près de deux fois plus élevées que celles proposées par YOSHIDA *et al.* (1998) pour 77 sols japonais (Tableau 23). Cette anomalie se retrouve aussi dans les concrétions qui contiennent des quantités considérables de terres rares : les nodules contiennent plus de 180 mg.kg⁻¹ de lanthane et plus de 800 mg.kg⁻¹ de cérium (Figure 122). Au sein de l'horizon BT, l'accumulation des terres rares dans les zones oxydées est systématique et s'accroît avec la profondeur. Au sein de la grave, cette partition, bien que moins marquée, est respectée par la majorité des éléments à l'exception du lanthane, du praséodyme et du néodyme.

A l'exception du cérium, la distribution de la fraction extractible au DTPA de ces éléments obéit toujours au même schéma : les teneurs minimales sont rencontrées dans les horizons éluviés et à proximité de la grave (2 à 6 % du métal total) alors que les teneurs maximales sont localisées à 80 cm (10 à 30 % du métal total). Ce type de profil rappelle celui du germanium et de l'yttrium extractibles au DTPA. Comparée à celle des autres éléments traces, l'extractibilité des lanthanides est relativement importante. Parmi ces lanthanides, l'extractibilité est beaucoup plus importante dans le cas des terres rares légères que dans le cas des terres rares lourdes (Yb et Lu). Conformément aux données bibliographiques, la fraction supposée biodisponible de cérium, qui représente moins de 6 % du cérium total, est peu importante et présente un profil très différent de celui rencontré pour les autres lanthanides. Dans les concrétions, les teneurs en lanthanides extractibles au DTPA représentent 15 à 35 % des teneurs totales sauf dans le cas du cérium pour lequel ce pourcentage n'excède pas 5 %. Toutefois ces teneurs extractibles au DTPA sont probablement surestimées car l'extraction au DTPA a été réalisée sur des concrétions broyées (poudre < 100 µm) : l'efficacité de l'extraction a été considérablement accrue par le broyage qui a augmenté les surfaces de contact entre l'échantillon et le DTPA.

2.9 - Conclusion

Le lessivage a provoqué l'individualisation de 2 groupes d'horizons aux caractéristiques et aux propriétés très différentes. Dans les horizons de surface, les matériaux limono-quartzeux prédominent en raison de leur insensibilité au lessivage et à l'altération. Ces horizons éluviés se caractérisent par des pH acides et par de faibles teneurs en argiles, en fer et en manganèse (Tableau 24) alors que la teneur en matière organique est plus élevée dans l'horizon cultivé que dans le reste du profil (Tableau 24). Ces caractéristiques peuvent expliquer que l'extractibilité des éléments traces soit plus forte dans l'horizon de surface que dans les horizons profonds. Toutefois, même si l'horizon labouré contient davantage de composés humiques que les horizons sous-jacents, il n'en demeure pas moins très pauvre en matière organique par rapport à d'autres sols cultivés. La faible teneur en colloïdes qui s'en suit et l'absence de carbonates confèrent à ces sols un très faible pouvoir tampon et expliquent leur sensibilité à l'acidification.

Les teneurs totales en éléments traces de ces sols sont peu élevées au regard des gammes de valeurs proposées dans la bibliographie pour tous les types de sols. Toutefois si ces teneurs sont comparées à celles d'autres Luvisols (Luvisols du nord de la France), quelques éléments (Cd, Cu, Cr) ont des teneurs relativement élevées (Tableau 24) qui reflètent la probable contribution de certaines sources géologiques pyrénéennes (roches vertes, zones minéralisées en Pb-Zn,.....).

En surface et en profondeur, les effets de l'hydromorphie viennent se superposer aux effets du lessivage. Cette hydromorphie résulte de la présence de 2 nappes : une nappe perchée hivernale située au-dessus de l'horizon BT et une nappe permanente profonde située au sein de la grave (nappe du Touch). En période humide, ces 2 nappes peuvent se rejoindre et envoyer la quasi-totalité du profil. Cette anoxie temporaire favorise la solubilisation et la redistribution de certains éléments (fer et manganèse) qui s'étaient accumulés en profondeur par le biais du lessivage.

Les horizons profonds sont le siège de l'accumulation des particules et des éléments lessivés et renferment des quantités de fer, de manganèse et d'argiles considérables. Tout un cortège d'éléments traces a suivi ces éléments majeurs dans leur migration si bien que des teneurs importantes sont relevées dans ces horizons illuviés : les teneurs totales maximales se rencontrent au sommet de l'horizon BT ou à proximité de la grave. En dépit de ces fortes teneurs totales, la fraction extractible au DTPA dans ces horizons profonds est le plus souvent extrêmement réduite. Les teneurs maximales en fer, argile et manganèse coïncident le plus souvent avec les teneurs totales maximales en éléments traces : ce sont ces affinités que nous allons maintenant préciser et qui nous permettront de mieux appréhender le comportement des éléments traces dans le profil.

3 - ESSAI DE MODELISATION DE LA REPARTITION DES ELEMENTS TRACES DANS LE PROFIL

Pour trouver des relations entre les éléments traces et les autres composants du profil (éléments majeurs, principaux minéraux), il est impératif de connaître au mieux la composition minéralogique de chaque horizon. Après avoir identifié les principaux minéraux du solum, nous tenterons de calculer leurs proportions respectives à partir des teneurs totales en éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, K) et des formules chimiques des principaux silicates identifiés (argiles, quartz, feldspath). La composition minérale globale est considérée comme juste lorsqu'elle est en cohérence avec la composition élémentaire globale du même horizon. Ces compositions minérales calculées, ainsi que les autres caractéristiques physico-chimiques, sont ensuite confrontées aux teneurs en éléments traces de manière à trouver quels sont les paramètres pédologiques qui expliquent le mieux la variation des teneurs en éléments traces dans le profil.

3.1 - Reconstitution de la composition minéralogique

Pour pouvoir reconstituer de façon globale la composition minéralogique du sol aux treize profondeurs, seuls les éléments majeurs ont été pris en compte puisque les éléments mineurs ne s'intègrent qu'à l'état de traces dans les minéraux.

3.1.1 - Hypothèses et principales étapes du calcul

3.1.1.1 - Hypothèse 1: Identification des minéraux présents.

Parmi les sables et les limons, l'observation à la loupe binoculaire a permis d'identifier les principaux minéraux dans ces sols : le quartz et les feldspaths. Des minéraux accessoires sont également présents, il s'agit essentiellement de minéraux lourds : grenats, zircons, rutile et staurolite (TRUPHEME-MAISONNAVE 2000). Au sein de la fraction argileuse, les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur lames orientées ont permis de mettre en évidence la présence de quartz, de kaolinite, d'illite et d'interstratifiés illite-smectite. Cette diversité minérale représente un obstacle considérable à la reconstitution minéralogique des échantillons à partir des compositions chimiques de ces derniers. Pour s'affranchir de ce problème, seuls les minéraux les plus importants quantitativement ont été intégrés dans les calculs, il s'agit du quartz, des feldspaths (albite, anorthite, orthose), de l'illite, de la kaolinite et de la smectite.

3.1.1.2 - Hypothèse 2 : Composition minéralogique des argiles

La composition minéralogique de l'argile granulométrique a également fait l'objet d'une simplification. Cette fraction granulométrique a été considérée comme constituée d'illite, de kaolinite et de la smectite. L'analyse semi-quantitative des diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur lames orientées a permis d'évaluer la proportion relative de chacun des constituants de cette fraction. Cette évaluation a servi de point de départ aux calculs.

3.1.1.3 - Hypothèse 3 : Formule des argiles

Les formules des minéraux argileux sont issues des formules classiquement fournies dans la bibliographie. Pour ce qui est de l'illite et de la smectite, ces formules ont été adaptées aux présents calculs par la méthode essai-erreur jusqu'à ce que la composition minéralogique de l'horizon donné soit compatible avec sa composition élémentaire, qui elle est déterminée avec une grande précision. A une profondeur donnée, la composition des sites octaédriques de l'illite et la smectite est identique alors qu'elle varie avec la profondeur. Pour la smectite, le déficit de charge est compensé par du calcium et du magnésium : la proportion relative de ces 2 éléments est calculée sur le ratio Ca/Mg mesuré dans les bases échangeables de chaque échantillon. Pour les minéraux dont la formule chimique demeure constante au sein du profil, les formules suivantes ont été utilisées (AUBOUIN *et al.*, 1975) :

- Albite (feldspath sodique) : $[\text{Si}_3\text{AlO}_8]\text{Na}$
- Orthose (feldspath potassique) : $[\text{Si}_3\text{AlO}_8]\text{K}$
- Anorthite (feldspath calcique) : $[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_8]\text{Ca}$
- Kaolinite : $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{Al}_4(\text{OH})_6$

3.1.1.4 - Principales étapes du calcul

Pour Si, Al, Ca, Mg, K et Na les calculs sont effectués à partir des teneurs totales alors que pour le fer les calculs sont effectués à partir du seul fer silicaté.

ℵ Le nombre de moles d'illite et de smectite est obtenu en divisant la masse d'illite et de smectite déterminée par l'analyse semi-quantitative des diagrammes de diffraction des rayons X par la masse molaire atomique moyenne de ces 2 minéraux.

℥ Le nombre de moles de smectite à créer est obtenu en divisant la masse de smectite déterminée par l'analyse semi-quantitative des diagrammes de diffraction des rayons X par la masse molaire atomique moyenne de ce minéral. Le calcium est utilisé en priorité pour la création de cette smectite, l'excédent étant incorporé au sein de l'anorthite.

℘ Le nombre de moles d'illite à créer est obtenu par différence entre le nombre de moles d'illite+smectite et le nombre de moles de smectite. Le potassium est utilisé en priorité pour la création de cette illite, l'excédent étant incorporé au sein de l'orthose.

ϕ Le magnésium est affecté en position échangeable au sein de la smectite, la quantité restante est répartie entre la smectite et l'illite de manière à avoir des sites octaédriques identiques.

⊗ Le fer silicaté est partagé entre la smectite et l'illite de manière à avoir des sites octaédriques identiques.

⊕ Tout le sodium est incorporé dans l'albite, le sodium échangeable représentant moins de 5 % du sodium total.

∅ Après création des feldspaths, de l'illite et de la smectite, l'aluminium restant détermine la quantité de kaolinite à former.

∩ Après création des divers aluminosilicates, le silicium restant est assimilé au quartz.

3.1.2 - Résultats et discussion

La composition de l'illite et de la smectite montre d'assez faibles variations : les coefficients des éléments présents dans le site octaédrique varient de 20 à 30 % (Tableau 26). Les formules calculées montrent un appauvrissement en fer et un enrichissement en magnésium de ces 2 minéraux argileux.

Les quantités d'illite et de smectites calculées coïncident avec les quantités mesurées d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 123 et Figure 124). Les variations de compositions de ces 2 minéraux dans le profil sont modestes (Tableau 26). De plus grands écarts sont observés entre la kaolinite calculée et mesurée (Figure 125). Ces différences tiennent au fait que la quantité de la kaolinite à former est calculée de manière à épuiser l'aluminium restant : cet aluminosilicate est calculé en dernier et cumule donc toutes les imperfections de la méthode. La reconstitution de la fraction argileuse en additionnant l'illite, la kaolinite et la smectite calculée est très proche de la teneur en argile granulométrique mesurée expérimentalement (Figure 126).

Les bases échangeables mesurées et calculées présentent quelques différences mais sont du même ordre de grandeur (Figure 127). Le modèle tend à surestimer les bases échangeables dans l'horizon éluvial et à les sous-estimer dans les l'horizon illuvial. Ce modèle attribue toutes les bases échangeables aux minéraux argileux : il ne prend pas en compte la contribution d'autres phases (matière organique, oxydes de fer et manganèse) d'où les écarts observés.

Les quantités d'anorthite et d'albite calculées varient peu dans le profil alors que la quantité d'orthose diminue avec la profondeur (Tableau 25). Ces résultats sont en désaccord avec l'observation des sables qui montre une quantité croissante de feldspaths avec la profondeur.

En revanche pour le quartz, les quantités calculées montrent une accumulation du quartz dans l'horizon éluvial qui est accord avec l'observation des sables (Tableau 25). Le principal inconvénient de ce modèle est qu'il exclut le quartz de la fraction argileuse alors que certains auteurs considèrent que ce minéral comme un constituant majeur de l'argile granulométrique des boubènes (BERNOT, 1961). Inversement, ce modèle attribue toutes les particules de nature illitique (illite, muscovite) à la fraction argileuse or des particules de muscovite sont identifiables parmi les sables. Parmi ces minéraux illitiques, il est donc nécessaire de distinguer ceux associés à la fraction fine de ceux associés aux fractions

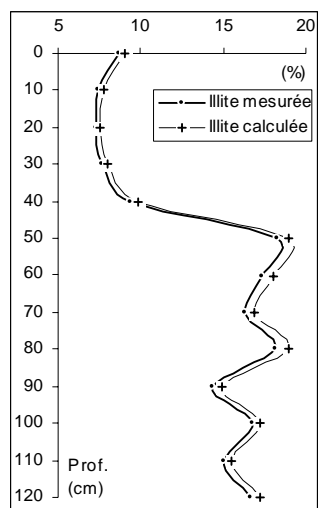


Figure 123 : Teneur en illite

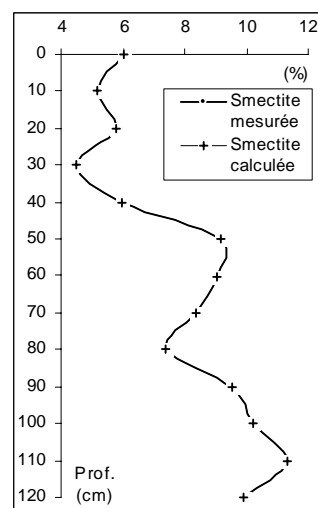


Figure 124 : Teneur en smectite

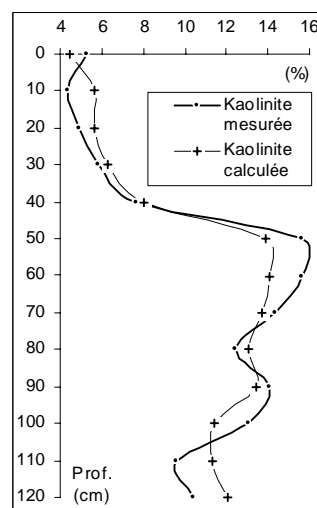


Figure 125 : Teneur en kaolinite

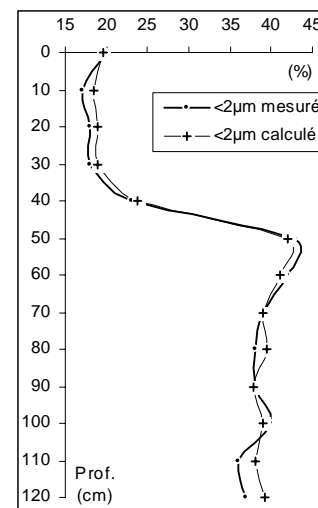


Figure 126 : Argiles granulométriques

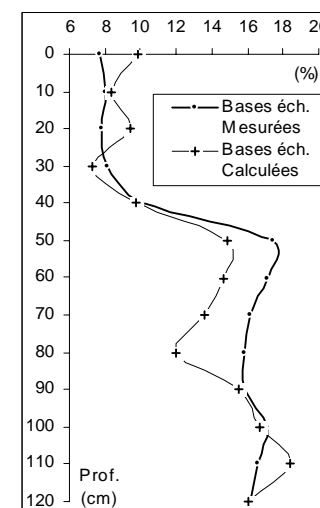


Figure 127 : Bases échangeables

Tableau 25 : Composition minéralogique calculée des différents horizons

Prof (cm)	Quartz (%)	Felds K (%)	Felds. Na (%)	Felds. Ca (%)	Illite mesurée (%)	Illite calculée (%)	Smectite mesurée (%)	Smectite calculée (%)	Kaolinite mesurée (%)	Kaolinite calculée (%)	<math><2\mu\text{m}</math> mesuré (%)	<math><2\mu\text{m}</math> calculé (%)	Bases éch. Mesurées (cmol+.kg ⁻¹)	Bases éch. calculées (cmol+.kg ⁻¹)
0	66,1	2,2	3,3	1,2	8,7	9,0	6,0	6,0	5,2	4,5	20	20	7,7	9,8
10	66,3	2,6	3,3	1,4	7,5	7,8	5,1	5,1	4,4	5,6	17	19	8,0	8,4
20	65,5	2,7	3,3	1,3	7,3	7,6	5,8	5,8	4,9	5,6	18	19	7,8	9,4
30	66,0	2,6	3,3	1,6	7,7	8,1	4,5	4,5	5,8	6,3	18	19	8,1	7,3
40	61,7	2,1	3,3	1,3	9,4	9,8	6,0	6,0	7,6	8,0	23	24	10,1	9,7
50	44,3	0,0	3,2	1,2	18,2	18,9	9,2	9,2	15,6	13,9	43	42	17,4	14,9
60	44,3	0,0	3,3	1,3	17,3	18,0	9,1	9,1	15,6	14,1	42	41	17,1	14,7
70	45,4	0,3	3,3	1,3	16,3	16,9	8,4	8,4	14,4	13,8	39	39	16,2	13,6
80	46,2	0,0	3,3	1,5	18,2	19,0	7,4	7,4	12,4	13,0	38	39	15,8	12,0
90	45,8	1,2	3,2	1,3	14,4	14,9	9,5	9,5	14,1	13,4	38	38	15,8	15,5
100	46,1	0,2	3,1	1,2	16,7	17,3	10,2	10,2	13,1	11,4	40	39	17,1	16,6
110	44,3	1,0	3,1	1,1	15,1	15,5	11,3	11,3	9,6	11,4	36	38	16,6	18,4
120	42,3	0,3	3,0	1,2	16,6	17,2	9,9	9,9	10,4	12,1	37	39	16,2	16,1

Tableau 26 : Formules chimiques calculées pour l'illite et la smectite

	ILLITE			SMECTITE		
	TETRAEDRE	OCTAEDRE		TETRAEDRE	OCTAEDRE	
0	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,376} Mg _{0,205} Fe _{0,421})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,376} Mg _{0,205} Fe _{0,421})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,25} Mg _{0,05}
10	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,247} Mg _{0,226} Fe _{0,536})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,247} Mg _{0,226} Fe _{0,536})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,25} Mg _{0,05}
20	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,234} Mg _{0,227} Fe _{0,548})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,234} Mg _{0,227} Fe _{0,548})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,25} Mg _{0,05}
30	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,193} Mg _{0,243} Fe _{0,579})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,193} Mg _{0,243} Fe _{0,579})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,25} Mg _{0,05}
40	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,234} Mg _{0,218} Fe _{0,553})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,234} Mg _{0,218} Fe _{0,553})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,23} Mg _{0,07}
50	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,382} Mg _{0,199} Fe _{0,419})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,382} Mg _{0,199} Fe _{0,419})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,21} Mg _{0,09}
60	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,354} Mg _{0,211} Fe _{0,439})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,354} Mg _{0,211} Fe _{0,439})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,20} Mg _{0,10}
70	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,361} Mg _{0,220} Fe _{0,425})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,361} Mg _{0,220} Fe _{0,425})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,19} Mg _{0,11}
80	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,346} Mg _{0,214} Fe _{0,445})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,35} Mg _{0,214} Fe _{0,445})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,18} Mg _{0,12}
90	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,297} Mg _{0,219} Fe _{0,491})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,297} Mg _{0,219} Fe _{0,491})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,17} Mg _{0,13}
100	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,373} Mg _{0,190} Fe _{0,434})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,373} Mg _{0,190} Fe _{0,434})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,17} Mg _{0,13}
110	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,403} Mg _{0,192} Fe _{0,402})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,403} Mg _{0,192} Fe _{0,402})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,17} Mg _{0,13}
120	(Si _{3,400} Al _{0,600})	(Al _{1,410} Mg _{0,208} Fe _{0,385})	O ₁₀ (OH) ₂ K _{0,80}	(Si _{3,600} Al _{0,400})	(Al _{1,410} Mg _{0,208} Fe _{0,385})	O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,17} Mg _{0,13}

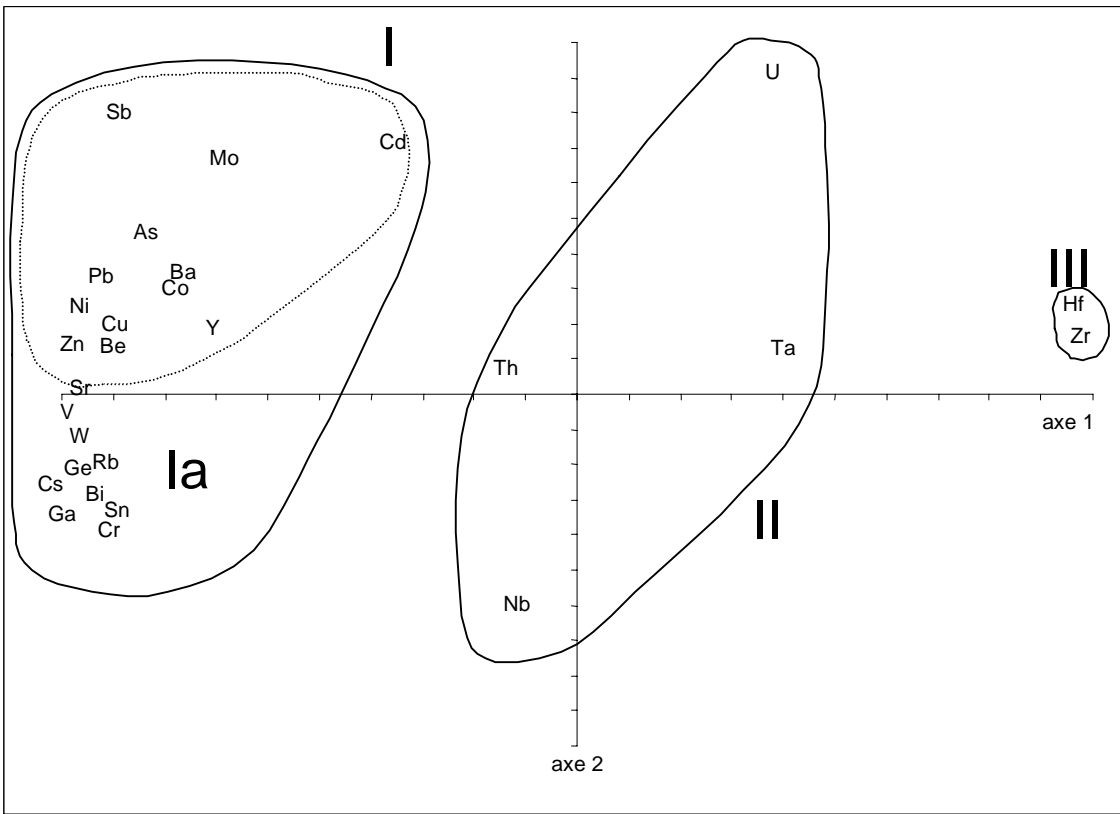


Figure 128 : ACP sur les teneurs 28 éléments traces des 13 échantillons

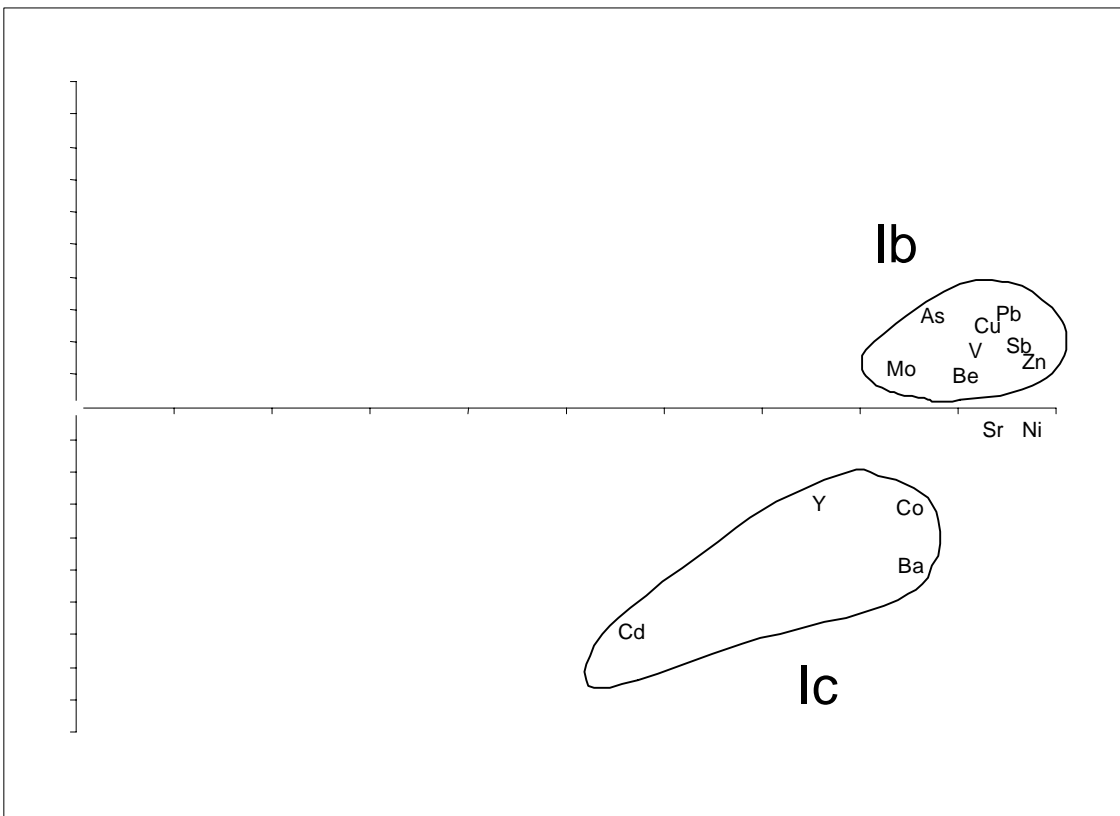


Figure 129 : ACP sur les éléments traces du groupe I

grossières. La sous-estimation du quartz et la surestimation du matériel illitique associés aux argiles tendraient à se compenser et pourraient expliquer la faible différence observée entre la teneur en argile mesurée et calculée. L'amélioration de ce modèle pourrait passer par l'intégration du quartz à la fraction argileuse et par une intégration plus sélective des minéraux illitiques à la fraction argileuse.

3.2 - Comportement des éléments traces dans le profil

Afin de pouvoir comprendre le comportement des éléments traces dans le profil, les données ont fait l'objet d'un traitement statistique qui comporte 3 grandes étapes. La première phase consiste à visualiser et à identifier les principaux groupes d'éléments en traitant les concentrations avec une analyse en composante principale (ACP). Dans la seconde étape, nous avons recherché les relations entre les éléments traces et les autres caractéristiques du profil en intégrant les teneurs totales en éléments majeurs (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5), les caractéristiques physico-chimiques (C, N, C/N, pH_{eau} , pH_{KCl} , Ca Mg K Na et Mn échangeables, bases échangeables, CEC, taux de saturation, granulométrie, P_{BRAY}) ainsi que les différentes phases minérales (argiles et feldspaths calculés, Fe libre, Fe amorphe, Fe silicaté, Mn libre, Mn facilement réductible) dans une nouvelle ACP. Pour finir, ces observations seront confrontées aux matrices de corrélation afin de proposer une équation, issue d'une régression linéaire simple ou multiple, reliant chaque élément trace à sa phase porteuse. Les ACP sont toujours réalisées sur des données centrées réduites afin de s'affranchir de la différence d'ordre de grandeur qui existe entre les unités propres à chaque variable. Cette démarche sera effectuée pour les teneurs totales en éléments traces ainsi que pour les teneurs extractibles au DTPA. Au terme de cette étude, la nature de la phase porteuse sera utilisée afin d'établir une classification et les caractéristiques majeures des divers groupes qui en résulteront seront mises en évidence.

3.2.1 - Etude préliminaire : ACP sur les teneurs totales en éléments traces (28 variables actives)

Préalablement, seules les teneurs totales des 28 éléments traces issues des 13 échantillons du profil, soit 28 variables actives et 13 individus, ont fait l'objet d'une ACP. Les résultats (Figure 128 et Figure 129) montrent que la grande majorité des éléments traces étudiés est proche du cercle de coordonnées (1,1), ce qui signifie que les 2 premiers axes suffisent pour expliquer la grande majorité de la variance de chaque variable. Plus précisément, le plan principal porte 82,5 % de l'information qui se répartit comme suit : 69,4 % pour l'axe 1 et 13,1 % pour l'axe 2. Pour les axes 3, 4 et 5 la contribution à la variance totale est respectivement de 7,8 %, 3,7 % et 2,3 %. Les éléments traces sont, en majorité, bien représentés dans le plan principal puisque ce dernier rend compte de 70 à 100 % de la variation des teneurs totales. Toutefois, cette représentation est peu satisfaisante pour 5 éléments pour lesquels elle ne permet d'expliquer qu'une faible part des variations observées : Cd 63 %, Y 53 %, Nb 38 % et Th 2 %. Dans le cas du cadmium, une éventuelle contamination par des apports anthropogènes pourrait expliquer ce comportement marginal.

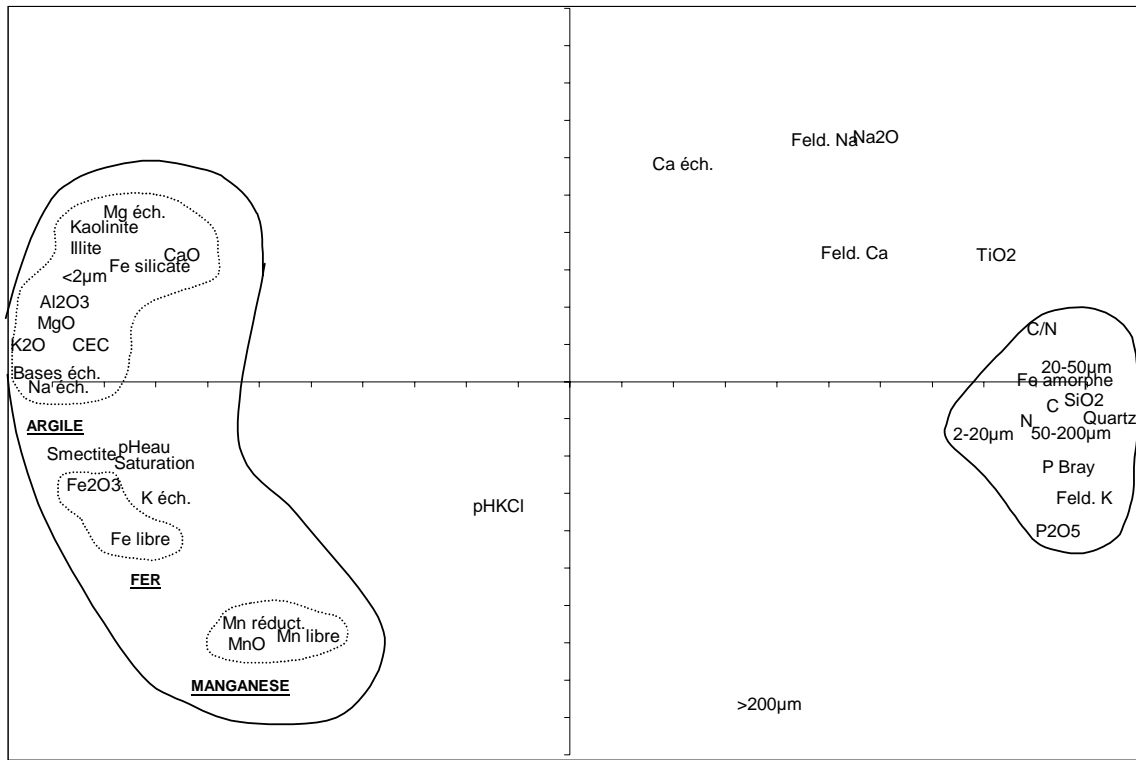


Figure 130 : ACP sur les caractéristiques physico-chimiques des 13 échantillons (40 variables actives)

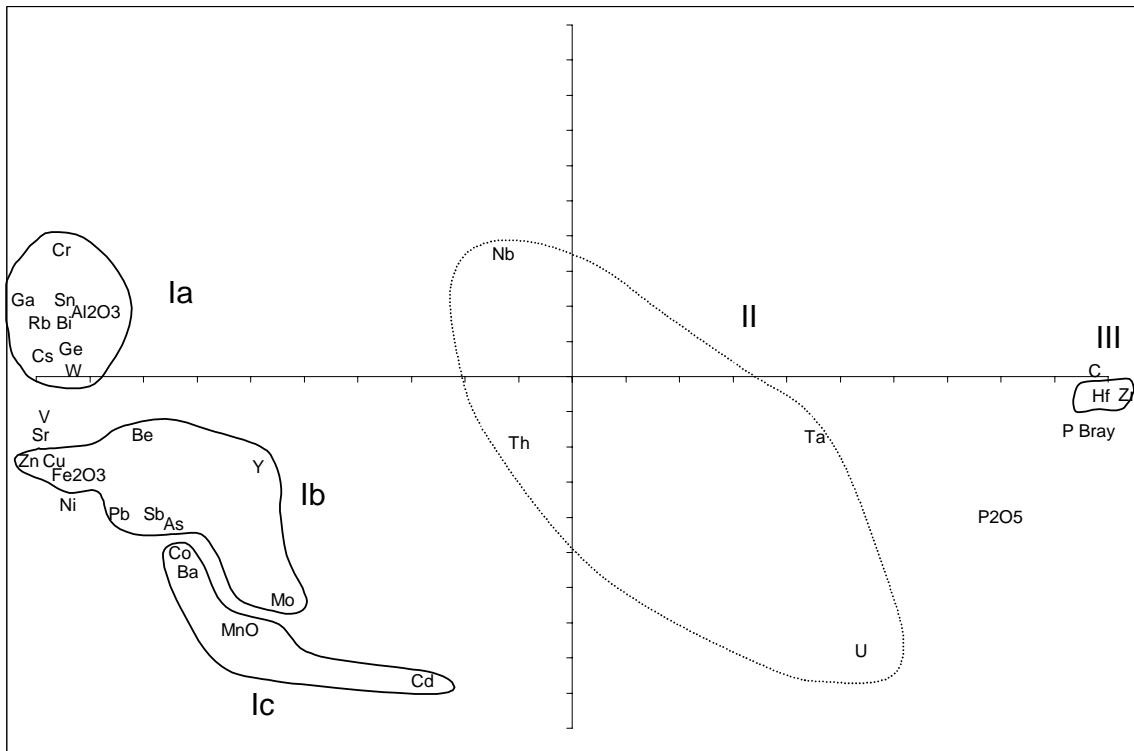


Figure 131 : ACP sur les caractéristiques physico-chimiques (40 variables actives) et sur les éléments traces (28 variables supplémentaires)

Seuls 2 éléments (Groupe III : Zr et Hf) contribuent positivement et de manière importante à la formation de l'axe 1, ils se caractérisent par des teneurs qui diminuent avec la profondeur. En position centrale se trouvent 4 éléments (Groupe II : Nb, Ta, U, Th) dont les teneurs varient peu dans le profil. Tous les éléments dont la teneur croît avec la profondeur, donc sujets au lessivage, ont une contribution négative dans la formation de l'axe principal (Groupe I). Parmi ce groupe d'éléments, le zinc, le vanadium, le rubidium, le germanium et nickel sont les éléments qui pèsent le plus dans la définition de l'axe principal. Au sein du groupe I, il est possible de distinguer 2 sous-familles d'éléments en fonction de leur contribution à la définition de l'axe 2 : un premier groupe est constitué par un noyau qui pèse négativement dans la formation de l'axe 2 (Groupe Ia : W, Ge, Rb, Cs, Ga, Bi, Cr, Sn) alors que le second groupe, beaucoup plus disparate, participe positivement à la définition de ce même axe (Zn, Cu, Ni, Be, Y, Pb, Co, Ba, As, Mo, Cd, Sb). Le vanadium et le strontium apparaissent comme des éléments de transition entre ces 2 sous-groupes. Une nouvelle ACP a été réalisée sur ces derniers 14 éléments. Cette seconde analyse permet de distinguer très clairement 2 nouveaux sous-ensembles en fonction de leur contribution au nouvel axe 2 : contribution positive pour As, V, Cu, Zn, Pb, Mo, Sb et Be (Groupe Ib) et contribution négative pour Y, Co, Cd et Ba (Groupe Ic) alors que Sr et Ni s'affichent en position intermédiaire.

3.2.2 - ACP sur tous les paramètres pédologiques (40 variables actives) et les teneurs totales en éléments traces (28 variables supplémentaires)

L'étape suivante de cette analyse consiste à traduire cette partition en terme de spéciation : il s'agit de rechercher et d'identifier la phase porteuse qui est supposée être le facteur commun à tous les éléments d'un groupe. La nouvelle ACP porte sur les 13 mêmes individus mais les variables actives ne sont plus les teneurs en éléments traces mais les teneurs totales en éléments majeurs, les caractéristiques physico-chimiques et les diverses phases minérales identifiées, parmi lesquelles figurent les "argiles calculées", soit 40 variables actives. Les teneurs en éléments traces sont introduites en tant que variables supplémentaires (ou variables à expliquer) et de ce fait n'interviennent pas dans le calcul des axes. Toutefois, l'analyse fournit leurs coordonnées dans le système d'axes calculé à partir des variables actives. Pour rendre plus lisible l'analyse des résultats, les variables actives sont représentées sur la Figure 130 alors que les éléments traces sont présentés sur un autre graphique (Figure 131) mais tous ces résultats proviennent d'une seule et même ACP.

Dans cette nouvelle représentation (Figure 130), le plan principal porte 84,5 % de l'information qui se répartissent ainsi : 71,7 % pour l'axe principal et 13,2 % pour l'axe 2. Seules 3 variables actives sont mal représentées dans le plan principal, il s'agit de Ca éch. (38 %), Felds. Ca (32 %) et pH_{KCl} (13 %). Toutes ces variables concernant le calcium et le pH, il est vraisemblable que pour ces dernières l'anthropisation (chaulage) prenne le pas sur la pédogenèse et de ce fait marginalise ces variables. Comme pour les éléments traces, ces nouvelles variables s'organisent en 2 groupes : toutes les variables qui diminuent avec la profondeur contribuent positivement à l'axe principal alors que celles sensibles au lessivage ont une contribution négative. Dans cette dernière population, les variables s'agencent autour

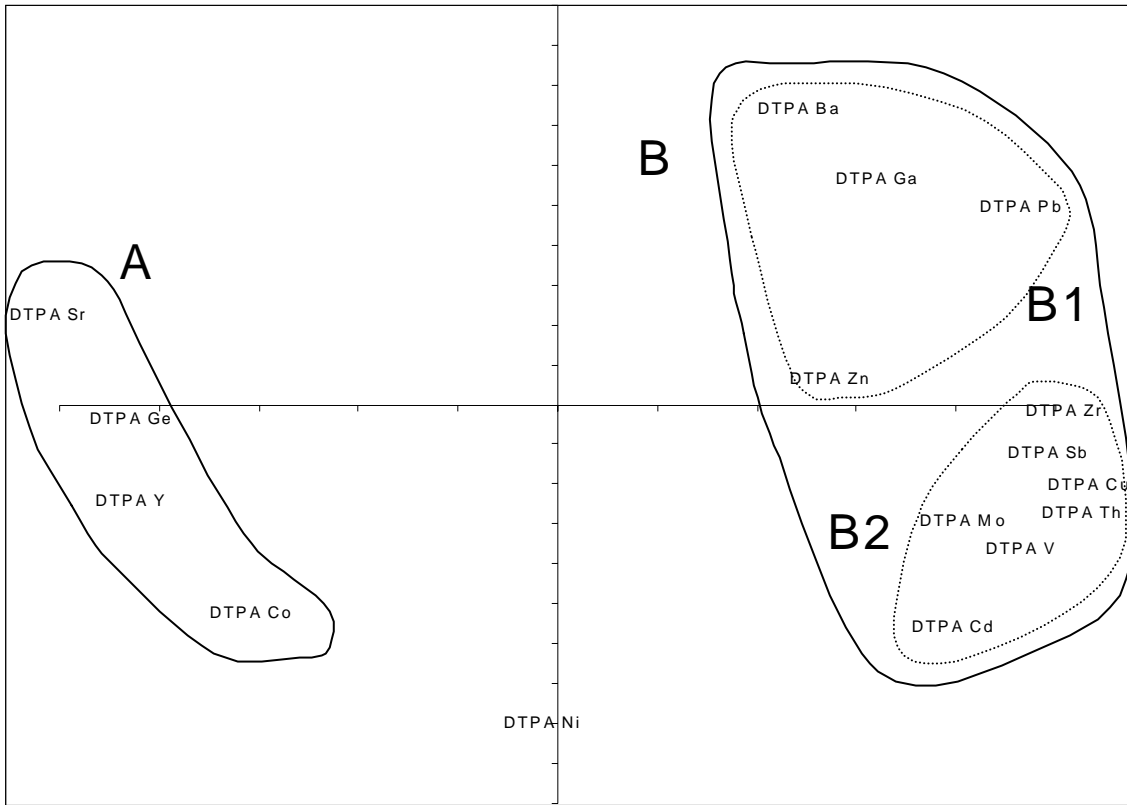


Figure 132 : ACP sur les teneurs en éléments traces extractibles au DTPA (16 variables actives)

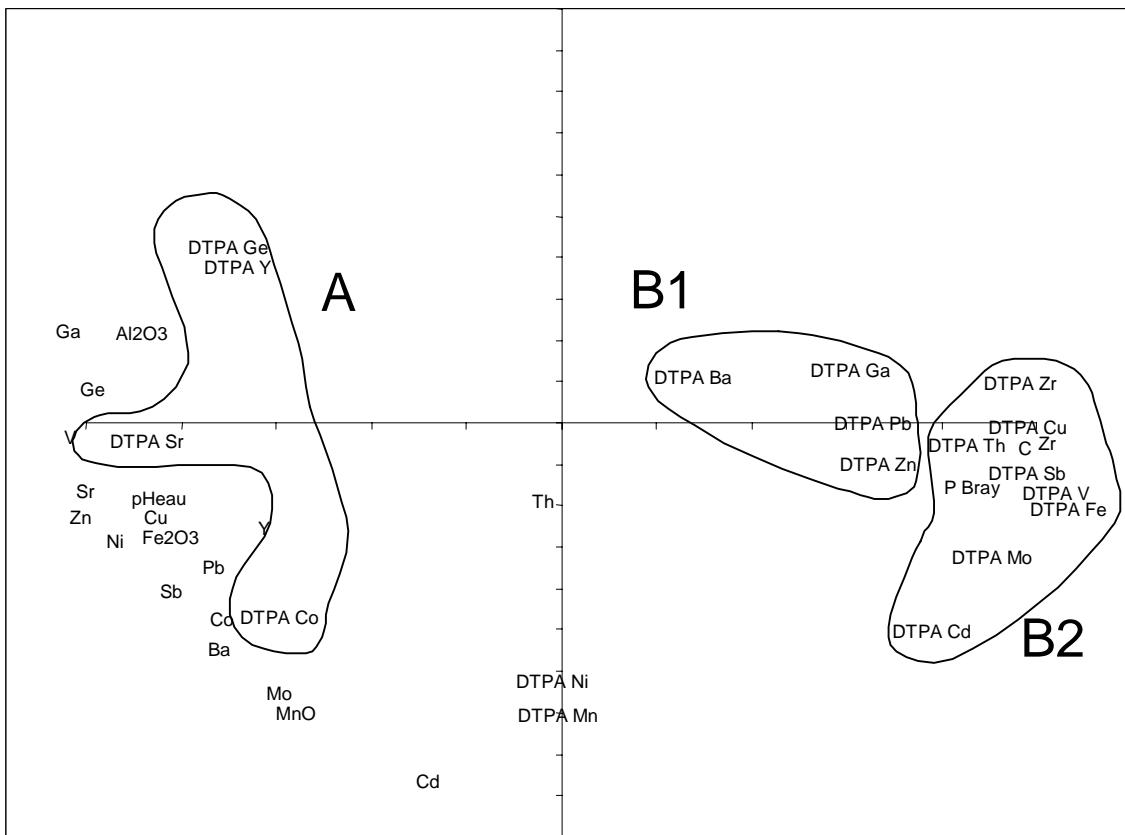


Figure 133 : ACP sur les caractéristiques physico-chimiques (variables actives), les teneurs totales en éléments et les teneurs extractibles au DTPA (variables supplémentaires)

de 3 noyaux : un pôle argile, un pôle fer et un pôle manganèse. Les variables du pôle argile jouent un rôle prépondérant dans l'équation de l'axe principal alors que celles du pôle manganèse contribuent fortement à la définition de l'axe 2. Dans le plan principal ainsi défini, il est possible de positionner les 28 variables supplémentaires et d'étudier leurs relations avec les variables actives.

Les teneurs totales en éléments traces (variables à expliquer) sont bien représentées (> 75 % de leur variance) dans le plan principal à l'exception, encore une fois, de l'yttrium (46 %), du tantale (19%), du niobium (15 %) et du thorium (5%). La plupart des éléments traces ont des coordonnées très proches d'au moins une variable active, ce qui signifie que la variance des teneurs en éléments traces dans le profil peut être expliquée dans sa grande majorité par une des caractéristiques pédologiques liées soit aux argiles (groupe Ia) soit au fer (groupe Ib) soit au manganèse (groupe Ic) (Figure 131). L'hafnium et le zirconium (groupe III), eux ont des coordonnées très différentes et très proches de celles du silicium, du quartz et des limons indicateurs de l'horizon éluvial. Ce comportement laisse supposer que ces éléments sont présents sous une forme peu altérable et résiduelle. Parmi les 28 éléments traces étudiés, seul le niobium, le tantale, l'uranium et le thorium (groupe II) ont des coordonnées trop éloignées de celles des variables actives pour que leur variance soit expliquée dans cette ACP. Ces 4 éléments semblent indépendants de toutes les variables mesurées mais également les uns des autres. Seul l'uranium semble associé à la fraction des sables grossiers. Il est possible que ces éléments soient contenus dans des phases très stables qui s'expriment minéralogiquement (oxydes ou autres), les rendant ainsi peu sensibles aux processus pédogénétiques. Toutefois une telle hypothèse devrait s'accompagner, pour ces éléments, d'un profil proche de celui du zirconium et de l'hafnium.

Le même type de traitement de données a été effectué avec les teneurs en éléments traces extractibles au DTPA. Dans un premier temps, les teneurs des 16 éléments qui ont pu être détectés dans l'extrait au DTPA sont introduites comme variables actives et font l'objet d'une nouvelle ACP (16 variables actives et 13 individus). Le plan principal qui en résulte explique 83,5 % de la variation des teneurs (Figure 132). Toutes les variables sont bien représentées (74 à 98 %) dans ce plan à l'exception des teneurs extractibles au DTPA en cobalt (66 %), nickel (65 %) et zinc (45%). Dans cette représentation, un premier groupe d'éléments (Groupe A) se distingue par une contribution négative à l'axe 1, il comprend : le strontium, le germanium, l'yttrium et le cobalt : il s'agit des éléments dont l'extractibilité croît avec la profondeur. Le second groupe (Groupe B) comprend 12 éléments sur les 16 détectés et intervient positivement dans la construction de l'axe 1 indiquant que les teneurs extractibles au DTPA augmentent en même temps que les traits de l'horizon éluvial sont de plus en plus marqués : appauvrissement en argile et en fer, enrichissement en quartz et matière organique. Les éléments traces qui ont migré en profondeur ont donc contracté des liens suffisamment puissants avec le fer, le manganèse et les argiles pour ne pas être extrait par le DTPA. Les éléments du groupe B peuvent être subdivisés en 2 groupes en fonction de leur contribution à

Tableau 27 : Synthèse des différents types de comportements des éléments traces identifiés d'après l'analyse en composantes principales

TENEURS TOTALES					
Eléments à teneurs croissantes avec la profondeur				Eléments à teneurs constantes avec la profondeur	Eléments à teneurs décroissantes avec la profondeur
GROUPE I					
GROUPE Ia associés aux argiles	GROUPE Ib associés au fer	GROUPE Ic associés au manganèse	GROUPE Id associés à 2 phases ou +	Phase porteuse non identifiée	associés à des minéraux résiduels détritiques
W, Ge, Rb, Cs, Ga, Bi, Cr, Sn	As, Cu, Zn, Pb, Mo, Sb, Be	Y, Co, Cd, Ba	V, Sr, Ni	U, Th, Nb, Ta	Zr, Hf
TENEURS BIODISPONIBLES					
Eléments à teneurs croissantes avec la profondeur			Eléments à teneurs décroissantes avec la profondeur		
GROUPE A			GROUPE B		
Groupe dont la teneur biodisponible dépend des teneurs totales			GROUPE B1 phase porteuse non identifiée	GROUPE B2 associés à la matière organique	
Y, Sr, Ge, Co			Ba, Ga, Pb, Zn	Zr, Sb, Cu, Th, Mo, V, Cd	

l'axe 2 : un ensemble dont la contribution est positive (Groupe B1 : Ba, Ga, Pb et Zn) et un ensemble B2 dont la contribution est positive (Groupe B2 : Zr, Sb, Cu, Th, Mo, V, Cd).

L'étape suivante consiste à refaire une ACP avec comme variables actives les teneurs totales en éléments majeurs, les caractéristiques physico-chimiques et les diverses phases minérales identifiées, ces 40 variables étant actives. Les teneurs totales des 28 éléments traces sont conservées comme variables supplémentaires mais à ces dernières viennent s'ajouter les teneurs extractibles au DTPA des 16 éléments traces détectés ainsi que celles du fer et du manganèse. Le but de cette nouvelle représentation est de préciser les relations qui existent entre les teneurs extractibles au DTPA et les différents paramètres mesurés, parmi lesquels figurent les teneurs totales.

Dans ce nouveau système (Figure 133), les teneurs extractibles au DTPA s'éloignent du cercle de coordonnées (1,1), ce qui signifie que la part de variation expliquée par le plan principal est relativement faible : 52 % pour Mn, 46 % pour Zn, 44 % pour Pb, 39 % pour Ni, 38 % pour Ga et 9 % pour Ba. Par contre, une très forte dispersion est observée entre les teneurs totales et les teneurs extractibles au DTPA pour 12 éléments sur 16 : il s'agit des éléments du groupe B pour lesquels les teneurs extractibles au DTPA seront d'autant plus fortes que les teneurs totales seront faibles. Pour ce qui est des éléments du groupe B2, leur répartition autour du carbone fait apparaître la matière organique comme le principal agent susceptible d'influer l'extractibilité. Par ailleurs, il est également possible de s'interroger sur la proximité du pôle phosphore, les engrais phosphatés pouvant contenir des quantités d'éléments traces non négligeables. Pour le groupe B1, cette analyse ne permet pas d'identifier clairement les facteurs qui régulent l'extractibilité de ces éléments.

A l'issue de ces 2 premières étapes, il est possible de dresser un premier bilan des différentes familles d'éléments répertoriées ainsi que de la phase porteuse qui leur est associée (Tableau 27).

3.2.3 - Corrélations entre les éléments traces métalliques et les autres caractéristiques pédologiques

L'ultime étape de cette étude consiste à valider et à préciser la classification établie à partir de l'analyse des différentes ACP. A cette fin, chaque élément a fait l'objet d'une fiche synthétique qui regroupe toutes les données le concernant et acquises lors de cette étude (Annexe 1). En outre, les teneurs totales et extractibles au DTPA de chacun des éléments ont été corrélées avec 4 groupes de données qui sont les majeurs totaux, les propriétés physico-chimiques, les différentes phases minérales identifiées et les autres éléments traces. Pour chacun de ces groupes, seules les meilleures corrélations sont reportées dans cette fiche. Ce jeu de données permet d'une part de vérifier la validité de la classification établie et d'autre part de sélectionner les paramètres à tester lors du calcul de la régression linéaire qui lie l'élément trace à la phase porteuse. Pour ce calcul, les variables actives qui se superposent aux variables supplémentaires dans les ACP réalisées sont testées en premier lieu. Cette démarche est effectuée pour les teneurs totales et les teneurs extractibles au DTPA.

Tableau 28 : Synthèse des résultats

	Coefficient de corrélation		Indice d'entraînement	Facteur d'enrichissement			Equation		R
	Teneurs totales Phase porteuse	Teneurs totales Teneurs DTPA		des zones oxydées	des plombs de chasse	des concrétions	Teneurs totales	Teneurs biodisponibles	
Eléments traces associés au FER									
Fe ₂ O ₃	/	-0,843	3,2	1,8 à 2,8	3,1	2,2	/	/	
Fe libre	/	/	5,3	/	/	/	/	/	
Cu	0,993	-0,862	2,3	1,7 à 2,2	2,1	1,9	Cu = 4,397 + 2,653 * Fe ₂ O ₃	Cu = 0,157 * C	R=0,997
Zn	0,984	-0,574	2,6	1,2 à 1,7	1,3	2,1	Zn = 13,046 + 13,037 * Fe ₂ O ₃	Absence de régression satisfaisante	
Sb	0,992	-0,767	2,2	1,4 à 2,4	3,9	1,7	Sb = 0,780 + 3,367.10 ⁻⁵ * Fer libre	Sb = -1,027.10 ⁻³ + 1,230.10 ⁻³ * C	R=0,997
As	0,985	/	5,0	3,4 à 16	7,3	2,2	As = 1,068.10 ⁻³ * Fer libre	non détecté	
Pb	0,924	-0,444	2,2	1,7 à 2,4	17	2,4	Pb = 13,848 + 6,007.10 ⁻⁴ * Fer libre	Pb = -4,321 + 0,142 * C + 0,715 pHeau	R=0,878
Mo	0,926	-0,288	5,8	1,4 à 8,3	4,5	3,7	Mo = 7,088.10 ⁻⁵ * Fer libre	Mo = -4,165.10 ⁻³ + 1,697.10 ⁻³ * Mo _{total} + 1,703.10 ⁻³ * C	R=0,987
Be	0,872	/	2,6	1,2 à 1,4	1,9	1,5	Be = 0,610 + 0,319 * Fe ₂ O ₃	non détecté	
Eléments traces associés au MANGANESE									
MnO	/	-0,443	38	non détecté	28	32	/	/	
Mn libre	/	/	47	/	/	/	/	/	
Mn red	/	/	104	/	/	/	/	/	
Ba	0,961	-0,333	2,7	0,5 à 1,0	2,1	11	Ba = 287,683 + 0,294 * Mn red.	Absence de régression satisfaisante	
Cd	0,915	0,324	7,6	non détecté	3,7	11	Cd = 0,179 + 1,815 * MnO	Cd = 0,127 - 2,219.10 ⁻² * pHeau + 6,069.10 ⁻³ * C + 7,823.10 ⁻² * Cd _{total}	
Co	0,913	0,917	14	0,9 à 7,1	6,9	20	Co = 5,264 + 1,616.10 ⁻² * Mn libre.	Co = 1,333.10 ⁻² * Co _{total}	R=0,912
Eléments traces associés aux ARGILES (Al ₂ O ₃)									
Al ₂ O ₃	/	/	1,9	0,5 à 0,9	0,8	0,7	/	/	
Ga	0,998	-0,593	1,9	0,5 à 0,9	0,9	0,9	Ga = 1,347 * Al ₂ O ₃	Absence de régression satisfaisante	
Cs	0,996	non détecté	2,1	0,4 à 0,9	0,7	0,5	Cs = -1,023 + 0,590 * Al ₂ O ₃	non détecté	
Cr	0,989	non détecté	1,6	0,5 à 1,1	1,0	0,8	Cr = 22,595 + 3,898 * Al ₂ O ₃	non détecté	
Rb	0,987	non détecté	1,7	0,4 à 1,0	0,8	0,7	Rb = 8,062 * Al ₂ O ₃	non détecté	
Ge	0,982	0,751	1,3	0,7 à 1,0	0,8	0,9	Ge = 1,071 + 7,801.10 ⁻² * Al ₂ O ₃	Ge = 1,471.10 ⁻² - 1,116.10 ⁻³ * pHeau + 3,449.10 ⁻² * Ge _{total}	R=0,871
Sn	0,965	non détecté	1,5	0,4 à 0,8	0,8	0,8	Sn = 1,828 + 0,151 * Al ₂ O ₃	non détecté	
Bi	0,964	non détecté	2,0	0,6 à 1,2	1,1	0,7	Bi = 2,517.10 ⁻² * Al ₂ O ₃	non détecté	
W	0,955	non détecté	1,4	0,6 à 1,0	1,0	0,8	W = 1,529 + 9,395.10 ⁻² * Al ₂ O ₃	non détecté	
Eléments associés à des MINERAUX RESIDUELS INALTERABLES (zircon)									
Zr	/	0,955	1,6	0,7 à 1,0	1,0	1,0	Absence de régression satisfaisante	Zr = -6,774.10 ⁻³ + 4,688.10 ⁻⁵ * Zr _{total}	R=0,958
Hf	/	0,983	1,7	0,7 à 1,1	1,0	0,9	Hf = -1,215 + 3,044.10 ⁻² * Zr total	non détecté	
Eléments associés à 2 phases									
V	0,998	-0,908	1,9	1,1 à 1,3	1,5	1,0	V = 26,249 + 6,178 * Fe ₂ O ₃ + 3,698 * Al ₂ O ₃	V = -1,806.10 ⁻² + 9,318.10 ⁻³ * C	R=0,984
Ni	0,993	0,319	4,0	0,8 à 1,7	1,6	4,0	Ni = -1,021 + 5,372 * Fe ₂ O ₃ + 9,080.10 ⁻³ * Mn red. - 0,322 * pHeau		R=0,997
Sr	0,993	0,931	1,3	0,4 à 0,9	1,0	1,1	Sr = 53,288 + 1,990 * Al ₂ O ₃ + 7,681.10 ⁻³ * Mn	Sr = -1,012 + 1,178 * pHeau + 7,009.10 ⁻² * Sr _{total}	R=0,981
Eléments sans phase porteuse identifiée									
Ta	/	/	1,2	0,5 à 1,0	0,9	0,7	Absence de régression satisfaisante	non détecté	
Th	/	-0,218	1,1	0,5 à 1,1	1,1	0,8	Absence de régression satisfaisante	Th = -6,163.10 ⁻² + 4,997.10 ⁻³ * C - 9,812.10 ⁻³ * pHeau	R=0,989
U	/	/	1,4	1,0 à 1,3	1,4	1,3	Absence de régression satisfaisante	non détecté	
Nb	/	/	1,1	0,7 à 1,1	0,9	0,8	Absence de régression satisfaisante	non détecté	
Y	/	/	1,3	1,2 à 1,4	2,0	2,0	Absence de régression satisfaisante		

Cette approche complémentaire aboutit à la même classification que précédemment, à quelques rares exceptions près (Tableau 27). Elle permet de vérifier la relation entre les teneurs totales en Bi, Cr, Cs, Ga, Ge, Rb, Sn, W et les argiles (Annexe 1-Ia), entre As, Be, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn et le fer (Annexe 1-Ib) et entre Co, Cd, Ba et le manganèse (Annexe 1-Ic). En outre, elle confirme la nécessité de faire intervenir 2 phases pour expliquer la distribution de V, Sr et Ni (Annexe 1-Id). Cette nouvelle analyse n'a pas permis d'identifier une phase porteuse pour U, Th, Nb et Ta (Annexe 1-II) et confirme le lien existant entre Hf et Zr (Annexe 1-III). Pour les teneurs totales, la relation entre l'yttrium et le manganèse n'a pas pu être confirmée : cet élément a donc été classé avec les éléments pour lesquels aucune phase porteuse n'a été mise en évidence (Groupe II : Y, U, Th, Nb, Ta). Pour ce qui est des teneurs extractibles au DTPA, le résultat est plus nuancé. La fraction extractible au DTPA des éléments du groupe A (Y, Sr, Ge, Co) est effectivement sous la dépendance des teneurs totales mais le pH_{eau} intervient également dans le cas du germanium et du strontium. Pour les éléments du groupe B1 (Ba, Ga, Pb, Zn), aucune régression satisfaisante n'a pu être trouvée, à l'exception du plomb pour lequel une équation reliant la fraction supposée biodisponible à la matière organique et le pH_{eau} peut être proposée. Les éléments du groupe B2 (Zr, Sb, Cu, Th, Mo, V, Cd) ont des teneurs extractibles au DTPA étroitement corrélées à la teneur en matière organique, comme le laissait présager l'analyse des diverses ACP. Toutefois et selon les éléments considérés, il a parfois été nécessaire d'intégrer des paramètres supplémentaires afin de parfaire la régression : c'est ainsi qu'intervient fréquemment le pH_{eau} et plus rarement la teneur totale de l'élément. Le zirconium fait exception au sein de ce groupe puisque sa fraction supposée biodisponible est aussi bien corrélée à la teneur totale en Zr qu'à la teneur en matière organique.

Cette dernière phase de traitement des données a donc permis d'une part de confirmer la classification initialement proposée et d'autre part de mieux appréhender les facteurs qui contrôlent l'extractibilité des différents éléments étudiés.

3.2.4 - Synthèse – Discussion des résultats

Les 28 éléments traces analysés peuvent être classés en 6 groupes en fonction de la nature de la phase porteuse à laquelle ils sont associés : éléments liés au fer, au manganèse, aux argiles, aux minéraux résiduels et à deux de ces phases simultanément. Un sixième groupe inclut les éléments pour lesquels le traitement statistique n'a pas permis d'identifier le minéral ou l'élément hôte avec certitude. Les résultats des ACP et des régressions qui ont permis d'établir cette classification ont été synthétisés (Tableau 28) et comparés à d'autres critères pédologiques tels que l'indice d'entraînement et des facteurs d'enrichissement afin de valider les résultats issus du traitement statistique des données. Pour un élément donné, l'indice d'entraînement est obtenu en divisant la teneur la plus forte du profil par la teneur la plus faible : plus l'indice d'un élément est fort, plus cet élément est mobile dans le solum étudié. Au sein d'un horizon, le facteur d'enrichissement des zones oxydées a été obtenu en faisant le ratio de la teneur d'un élément dans la zone oxydée sur celle mesurée dans la zone réduite. Plus le ratio concernant un élément est fort et plus cet élément est sensible aux conditions d'oxydo-réduction. Enfin, le facteur d'enrichissement des plombs de chasse et des

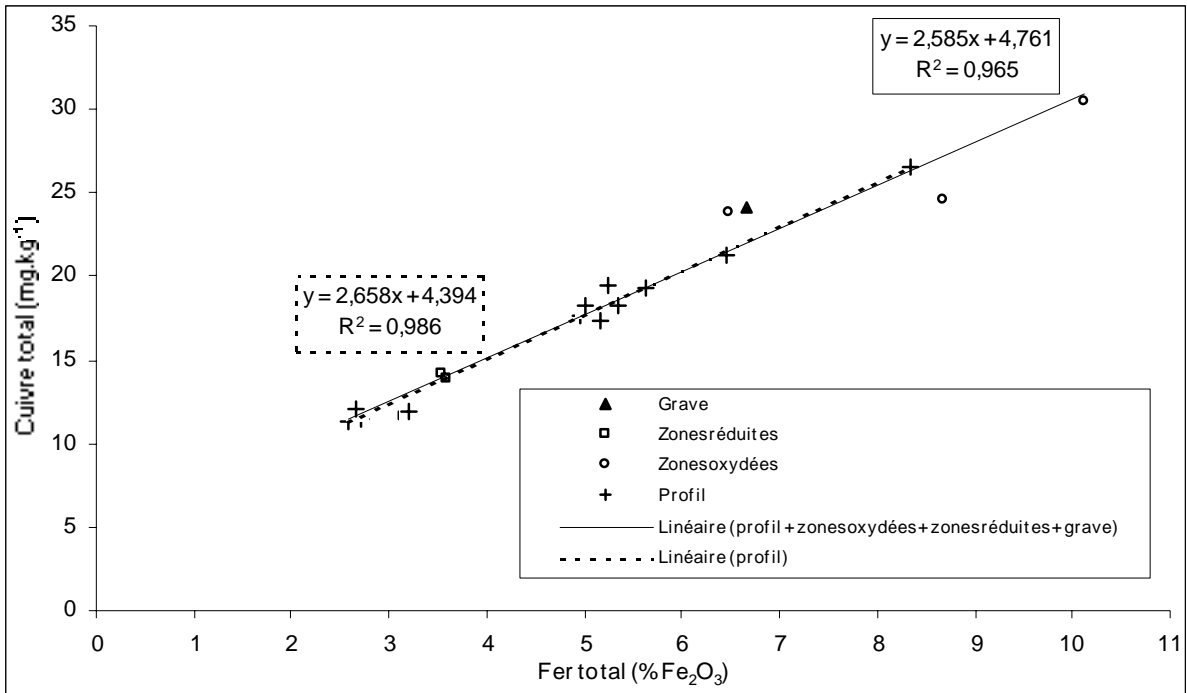


Figure 134 : Relation cuivre total – fer total

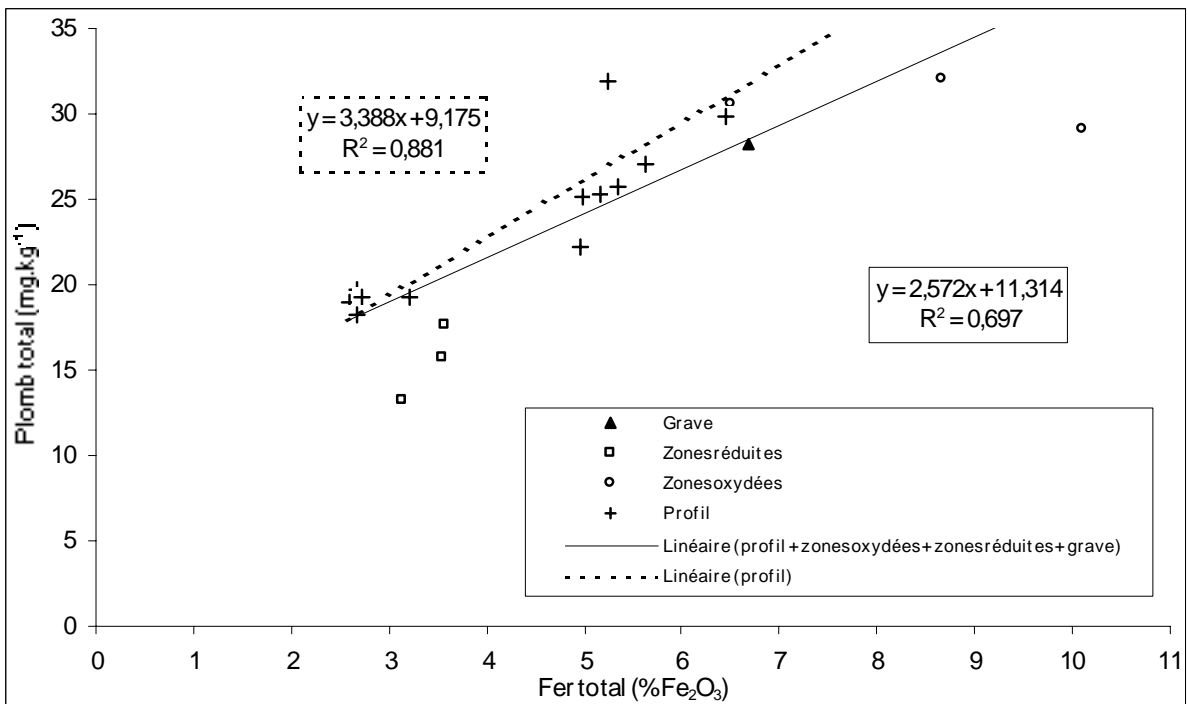


Figure 135 : Relation plomb total – fer total

concrétions est issu du rapport de la teneur en un élément donné dans ces 2 formations sur la teneur mesurée dans l'horizon au sein duquel elles ont été prélevées. Ce facteur est un indice supplémentaire de l'affinité d'un élément avec le fer et le manganèse. Les résultats, concernant le comportement des différents groupes d'éléments traces dans le profil, obtenus par le traitement statistique des données sont confirmés par ces nouveaux critères pédologiques.

3.2.4.1 - *Eléments associés au fer (Groupe Ib) : Cu, Zn, Sb, As, Pb, Mo et Be*

Sept éléments traces sont majoritairement associés au fer : le cuivre, le zinc, l'antimoine, l'arsenic, le plomb, le molybdène et le béryllium. Les coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées entre les teneurs totales de ces éléments et le fer varient de 0,87 à 0,99 (1-Ib). Selon les éléments, cette relation peut être étendue aux échantillons provenant de la grave et des zones réduites et oxydées. Dans le cas du cuivre, l'incorporation de ces échantillons supplémentaires ne modifie que très peu la pente de la droite de régression et son coefficient de corrélation : la relation fer-cuivre se vérifie donc aussi dans la grave et les zones réduites et oxydées (Figure 134). Pour le plomb et le zinc, l'ajout de ces nouvelles données modifie de près de 30 % le coefficient directeur de la droite et fait chuter le coefficient de corrélation : la relation de ces 2 éléments avec le fer semble donc changer de nature dans la grave et les zones réduites et oxydées (Figure 135 et Figure 136). Avec un indice d'entraînement compris entre 2,3 et 5,8 (Tableau 28), l'accumulation de ces éléments en profondeur apparaît comme relativement importante. Les éléments présents sous forme cationique dans les sols (Cu, Zn, Pb, Sb, Be) ont un indice d'entraînement proche de celui du fer total qui est de 3,2. Pour les éléments se trouvant à l'état anionique (As et Mo), cet indice est supérieur à 5 et est plus proche de celui du fer libre (5,2), cette affinité avec le fer libre est confirmée par un coefficient de corrélation avec le fer libre supérieur à celui observé avec le fer total. La formation d'arséniates et de molybdates de fer est une hypothèse qui peut expliquer cette association.

Les éléments associés au fer sont ceux qui présentent les facteurs d'enrichissement des zones oxydées les plus importants, ce qui prouve leur forte sensibilité au potentiel d'oxydo-réduction. Ce potentiel influence le comportement des éléments traces mais aussi et surtout peut favoriser l'accumulation ou la destruction de la phase porteuse, le comportement du fer étant étroitement dépendant des conditions d'oxydo-réduction du milieu. Parmi les 28 éléments traces étudiés, l'arsenic et le molybdène sont les éléments qui présentent les plus forts taux d'accumulation dans les zones oxydées : ces dernières peuvent être jusqu'à 16 fois plus riches en arsenic que les zones réduites, ce facteur étant supérieur à 8 dans le cas du molybdène.

Si les plombs de chasse apparaissent plus riches en éléments traces que les concrétions, c'est en grande partie en raison d'une teneur en fer plus importante. Dans ces 2 formations, le plomb, le molybdène et l'arsenic sont les 3 éléments qui ont le taux d'enrichissement le plus élevé. Le facteur d'enrichissement maximal est observé pour le plomb dans les plombs de chasse au sein desquels cet élément est 17 fois plus concentré que

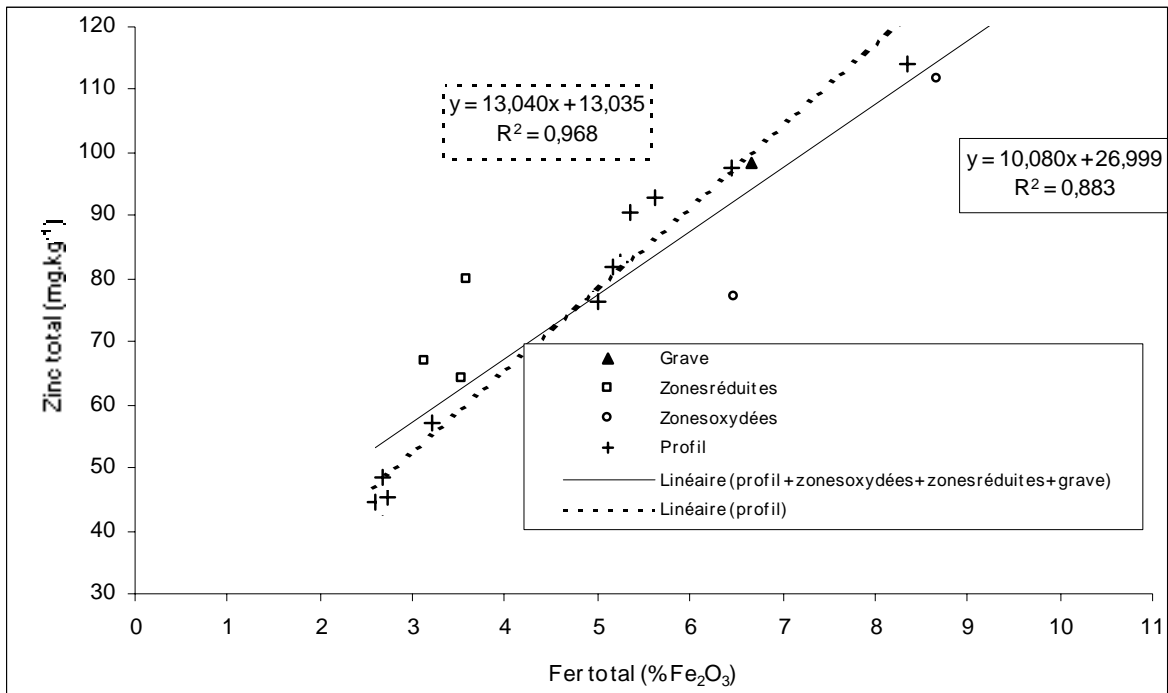


Figure 136 : Relation zinc total – fer total

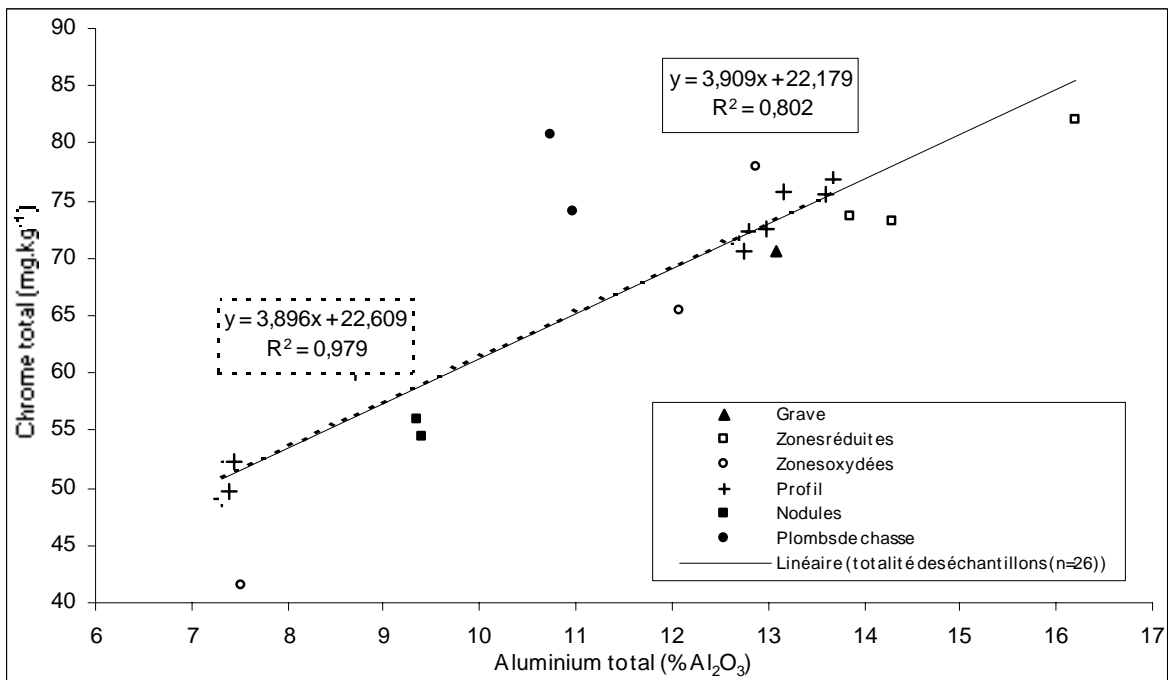


Figure 137 : Relation chrome total – aluminium total

dans le sol environnant. A l'exception de ce dernier cas, les éléments traces ont des taux d'enrichissement proche de celui du fer dans ces 2 types de formations.

Pour ce qui est de l'extractibilité des éléments du groupe Ib, elle est relativement forte dans l'horizon labouré puisque la fraction disponible représente, selon les éléments, 2 à 11 % des teneurs totales. La matière organique, l'acidité et l'appauvrissement en fer sont autant de facteurs qui peuvent expliquer l'extractibilité des éléments traces dans l'horizon labouré. La contribution des éléments traces exogènes à cette extractibilité n'est pas à écarter : la fertilisation (engrais, fumier, lisier) de l'horizon labouré implique des apports d'éléments traces (Cu, Zn) dont la mobilité est, en règle générale, supérieure à celle des métaux initialement présents dans le sol. Ces apports tendent donc à accroître préférentiellement le stock d'éléments traces extractibles au DTPA. En revanche et en dépit de l'augmentation des teneurs totales avec la profondeur, cette même fraction disponible décroît considérablement dans les horizons profonds et illustre l'absence de relation entre teneurs totales et teneurs extractibles au DTPA. Même dans le cas des plombs de chasse et des concrétions, pourtant très riches en éléments traces, la fraction assimilable de ces éléments n'excède pas 5 %.

L'affinité du cuivre, du zinc, du plomb, de l'arsenic et du molybdène pour les oxydes de fer est fréquemment citée dans la bibliographie (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992 ; BAIZE, 1997). Dans un ouvrage de synthèse, SPARKS (1995) recense les séquences de sélectivité des cations métalliques divalents pour différentes formes de fer : le cuivre, le zinc et le plomb sont parmi les éléments qui ont la plus grande affinité pour le fer, et cela quelle que soit la forme de fer considérée (Tableau 29).

Tableau 29 : Affinité de différents métaux pour les oxydes et hydroxydes de fer.
(SPARKS, 1995)

Séquence de fixation	Oxydes
Pb>Zn >Cd	Fe gel
Zn>Cd>Hg	Fe gel
Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Fe gel
Cu>Zn>Co>Mn	Goethite
Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Goethite
Cu>Zn>Ni>Mn	Magnétite

Deux types de mécanismes sont évoqués pour expliquer l'association de ces 4 éléments avec le fer : les éléments traces peuvent se substituer au fer dans le réseau cristallin de l'oxyde de fer lors de sa cristallisation (co-précipitation avec les oxydes de fer : V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo) ou bien être fixés à la surface des cristallites de ces mêmes oxydes de fer (adsorption et précipitation en surface). Une fois adsorbés, certains ions sont également capables de diffuser vers l'intérieur du cristal afin de rejoindre des cavités au sein du réseau cristallin (absorption). Dans les phénomènes d'adsorption, il convient de distinguer l'adsorption non spécifique de l'adsorption spécifique. L'adsorption non spécifique relève du simple échange ionique : il s'agit d'une réaction rapide, stœchiométrique, le plus souvent réversible et qui met en jeu des forces

électrostatiques. Elle est destinée à compenser les déficits de charge induits par les substitutions isomorphiques et la nature des ions adsorbés dépend surtout de leur taille, de leur charge et de leurs concentrations respectives dans la solution du sol. Le complexe ion adsorbé-adsorbant est de type "outer-sphère" : une molécule d'eau est présente entre l'adsorbant et l'ion adsorbé. En raison de la nature des forces impliquées, ce type de d'interaction est également désigné par le terme de "physisorption". Dans ce type d'interaction, tous les sites de fixation à la surface du colloïde sont équivalents en terme énergétique : ce mécanisme de fixation est donc un processus peu sélectif. Dans le cas de l'adsorption spécifique, il s'établit une liaison chimique (liaison covalente ou hydrogène) entre le l'adsorbant et le ligand si bien que le ligand peut être un anion, un cation ou une molécule neutre. Ce type d'interaction est aussi appelé "chimisorption" et conduit à la formation de complexe "inner-sphère" : le ligand et l'adsorbant sont en contact direct, sans molécule d'eau interposée. Une fois adsorbés, certains ions sont capables de diffuser vers l'intérieur du cristal afin de rejoindre des cavités au sein du réseau cristallin (absorption). Si la quantité d'ions adsorbés est suffisamment importante, des phénomènes de précipitation peuvent prendre le relais à la surface de l'adsorbant. L'adsorption spécifique est le mécanisme le plus souvent évoqué pour expliquer l'aptitude des oxydes de fer à fixer les éléments traces (SCHWERMANN et TAYLOR, 1982 ; HERBILLON, 1994 ; ALLOWAY, 1995). L'efficacité des oxydes de fer dans le piégeage des éléments traces est telle que certains auteurs envisagent de les utiliser pour réduire la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols pollués (JUSTE *et al.*, 1988 ; BOISSON *et al.*, 1998).

3.2.4.2 - *Éléments associés au manganèse (Groupe Ic : Ba, Cd, Co)*

Le baryum, le cadmium et le cobalt sont les 3 éléments qui s'associent de manière privilégiée au manganèse. Les coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées entre les teneurs totales de ces éléments et le manganèse varient de 0,91 à 0,96 (Annexe 1-Ic). Ils présentent de nombreux points communs avec les éléments associés au fer.

Le comportement de ces éléments vis-à-vis du potentiel oxydo-réduction n'a pas pu être clairement mis en évidence.

Par contre, l'accumulation dans l'horizon BT est considérable pour les 3 éléments, l'indice d'entraînement atteint la valeur maximale, tout élément trace confondu, de 14 pour le cobalt (Tableau 28). Contrairement au groupe du fer, il existe une grande différence entre le facteur d'enrichissement de la phase porteuse et celui des éléments traces qu'elle renferme. En effet l'indice d'entraînement du cadmium, du cobalt et du baryum est compris entre 2,1 et 14 alors que celui du manganèse varie de 38 à 107 selon la forme de manganèse considérée. De même, les facteurs d'enrichissement en éléments traces sont compris entre 2,1 et 6,9 dans les plombs de chasse et entre 11 et 20 dans les concrétions alors que ce facteur est proche de 30 pour le manganèse dans ces 2 formations. A quantité égale, les oxydes de fer semblent donc capables de fixer une quantité plus importante d'éléments traces que les oxydes de manganèse. Dans tous les cas, le cobalt est l'élément qui a systématiquement le taux d'accumulation le plus élevé puis vient le cadmium et enfin le baryum.

Comme pour les éléments associés au fer, la fraction supposée biodisponible des éléments liés au manganèse est, à l'exception du baryum, non négligeable : elle représente 2 % du cobalt total et près de 24 % du cadmium total dans l'horizon labouré. En profondeur cette fraction, qui représente moins de 10 % du cadmium total et moins de 2 % du cobalt total, décroît moins rapidement que dans le cas des éléments associés au fer. Le cobalt est un des rares éléments dont les teneurs extractibles au DTPA sont corrélées aux teneurs totales. Les composés du manganèse peuvent donc piéger de manière très efficace ces 3 éléments, limitant ainsi considérablement leur extractibilité.

Comparés aux oxydes de fer, les oxydes de manganèse sont moins abondants, moins bien cristallisés et donc plus difficilement identifiables : les oxydes de manganèse ont donc suscité beaucoup moins de travaux que les oxydes de fer. La majorité des travaux concernant le manganèse ont été effectués sur des nodules ou des concrétions ferro-manganiques dont la teneur élevée en manganèse permet de lever un certain nombre d'obstacles analytiques.

A la différence des oxydes de fer, les oxydes de manganèse ont un point isoélectrique très bas (pH = 2 à 4) et se comportent donc comme des échangeurs cationiques dans la majorité des sols. Les oxydes de manganèse fixent les éléments traces selon des processus identiques à ceux évoqués pour les oxydes de fer : co-précipitation, adsorption spécifique et non spécifique....Le fer, le cobalt, le nickel, le zinc et le plomb sont les principaux éléments susceptibles d'être piégés par co-précipitation. Une des particularités des oxydes de manganèse réside dans leur structure cristalline : les octaèdres $Mn^{+IV}O_6$ peuvent s'organiser selon une structure bidimensionnelle (en feuillet) ou tridimensionnelle (en tunnel) (Tableau 5). Les espaces interfoliaires et les tunnels peuvent contenir des cations étrangers dans des sites cristallographiques facilement accessibles. Les tunnels peuvent accueillir de gros cations étrangers (K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , ...) destinés à compenser les substitutions de Mn^{4+} par des cations de moindre valence (HERBILLON, 1994). SPARKS (1995) recense les séquences de sélectivité des cations métalliques divalents et des cations alcalino-terreux pour différentes formes de manganèse et met en évidence l'étroite relation qui existe entre le baryum, le cobalt et le manganèse (Tableau 30 et Tableau 31). Cette relation se retrouve également dans la composition des oxydes de manganèse.

Tableau 30 : Affinité de différents éléments pour les oxydes de manganèse (SPARKS, 1995)

Séquence de fixation	Oxydes
Ba>Sr>Ca>Mg	δ MnO ₂
Ba>Sr>Ca>Mg	MnO ₂
Cu>Co>Zn>Ni	MnO ₂
Co>Cu>Ni	MnO ₂
Pb>Zn>Cd	MnO ₂
Co=Mn>Zn>Ni	MnO ₂
Cu>Zn>Co>Ni	δ MnOOH
Co>Cu>Zn>Ni	α MnO ₃
Co>Zn	δ MnO ₂

Tableau 31 : Composition de quelques oxydes de manganèse (MCKENZIE, 1982)

Element	Lithiophorite	Birnessite	Hollandite
Mn ₃ O ₄ (%)	73,2	83,2	65,3
Al ₂ O ₃ (%)	11,5	1,0	5,7
SiO ₂ (%)	3,8	1,4	6,7
Fe ₂ O ₃ (%)	4,7	0,94	6,6
Co (mg.kg ⁻¹)	19050	7240	17780
Ba (mg.kg ⁻¹)	40320	50400	67200
Ni (mg.kg ⁻¹)	1650	5460	2670

Les relations baryum-manganèse et cobalt-manganèse sont fréquemment citées dans la bibliographie (TARDY, 1969 ; PULFORD *et al.* , 1982 ; KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992 , SMITH et PATERSON, 1995). Selon MC KENZIE (1982), le cobalt a la possibilité de se substituer très facilement au manganèse et peut atteindre des teneurs considérables dans les oxydes de manganèse : cette affinité est telle que la quantité de cobalt biodisponible dans la majorité sols est sous la dépendance des oxydes de manganèse (Tableau 31).

3.2.4.3 - *Eléments associés aux argiles (Groupe Ia) : Ga, Cs, Cr, Rb, Ge, Sn, Bi et W*

Huit éléments (Ga, Cs ,Cr, Rb, Ge, Sn, Bi et W) sont associés aux argiles ou à Al_2O_3 . Les coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées entre les teneurs totales de ces éléments et l'aluminium total varient de 0,96 à 1 (Annexe 1-Ia). Cette corrélation reste valable quels que soient les échantillons considérés (zones oxydées et réduites, concrétions, plomb de chasse) (Figure 137). Ce groupe présente des caractéristiques très différentes des 2 groupes précédents. L'indice d'entraînement de ces éléments est compris entre 1,3 et 2,1 et reflète une accumulation en profondeur relativement faible mais qui est du même ordre de grandeur que la phase porteuse. Les zones oxydées sont appauvries en ces éléments, ce phénomène s'explique par une teneur en argiles plus importante dans les zones réduites. D'après les facteurs d'enrichissement calculés dans le Tableau 28, aucun de ces éléments ne se concentre dans les plombs de chasse et les concrétions, ces formations apparaissent même appauvries par rapport au sol environnant.

La majorité des éléments traces associés à la fraction argileuse sont en mesure de se substituer aux éléments majeurs constitutifs de ces argiles : ils sont donc emprisonnés au sein même du réseau cristallin de ces silicates. La substitution est possible si le rayon de l'élément trace ne diffère pas de plus de 15 % du rayon de l'élément majeur (règles de Goldschmidt ou règles de diadochie) et elle sera d'autant plus facilitée que l'ion sera petit et fortement chargé. En fonction de ces règles, 3 types de substitutions sont possibles : le camouflage, la capture et l'admission. Il y a camouflage quand l'élément trace remplace un élément majeur de même valence : Rb^+ est camouflé par K^+ dans les micas et les feldspaths, Ge^{4+} est camouflé par Si^{4+} dans les silicates....Il y a capture quand l'élément trace possède une valence supérieure à celle de l'élément majeur : Pb^{2+} peut être capté par K^+ dans les silicates potassiques et Bi^{3+} par Ca^{2+} dans les silicates calciques. Il y a admission si l'élément trace possède une valence inférieure à celle de l'élément majeur (AUBOUIN *et al.*, 1975). Les principales substitutions observées sont synthétisées dans le Tableau 32. La situation des éléments du groupe Ia explique que ces éléments ne soient que peu ou pas mobilisables par le DTPA : leur situation intra-cristalline les exclue de tout cycle biologique. De ce fait, ces éléments ne sont que très rarement mis en causes dans des problèmes environnementaux et ont donc fait l'objet de peu de travaux, exception faite du chrome.

Tableau 32 : Exemples de substitutions possibles entre éléments majeurs et éléments traces.
(PEDRO et DELMAS, 1970)

Eléments majeurs	Substitutions possibles	
	avec charge identique (camouflage)	avec charge différente (capture ou admission)
K ⁺	Rb ⁺ Cs ⁺	Ba ²⁺ Sr ²⁺ Pb ²⁺
Na ⁺		Ca ²⁺
Ca ²⁺	Sr ²⁺ Mn ²⁺	Na ⁺
Mg ²⁺	Fe ²⁺ Mn ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺	Li ⁺ Al ³⁺ Fe ³⁺ Cr ³⁺ V ³⁺
Al ³⁺	Bi ³⁺ Ga ³⁺ Mn ³⁺ Fe ³⁺ V ³⁺	Si ⁴⁺
Si ⁴⁺	Ge ⁴⁺ Ti ⁴⁺	Al ³⁺
P ⁵⁺	V ⁵⁺ As ⁵⁺	Si ⁴⁺

3.2.4.4 - Eléments associés à 2 phases (Groupe Id) : V, Ni et Sr

Comme la seule caractéristique commune du vanadium, du nickel et du strontium réside dans la nécessité de faire intervenir 2 variables pour expliquer leur répartition dans le profil, la constitution de ce groupe apparaît quelque peu artificielle. Cette situation se traduit par un comportement très différent pour ces 3 éléments. L'indice d'entraînement est maximal pour le nickel : il se situe en position intermédiaire entre l'indice d'entraînement des éléments liés au fer et celui des éléments liés au manganèse (Tableau 28). De ces 3 éléments, le nickel est également celui qui apparaît le plus sensible aux conditions d'oxydo-réduction du milieu et celui qui s'accumule le plus facilement dans les concrétions et les plombs de chasse. Le comportement du nickel, qui est similaire à celui des éléments associés au fer et au manganèse, est un argument supplémentaire qui confirme l'association nickel-fer-manganèse. Pour le vanadium et le strontium, la valeur de l'indice d'entraînement, le peu de sensibilité aux conditions d'oxydo-réduction et la faible accumulation dans les plombs de chasse et les concrétions sont autant d'arguments qui justifient le lien qui existe entre ces éléments et la phase argileuse.

Dans l'horizon labouré et pour les 3 éléments de ce groupe, la fraction supposée biodisponible représente de 0 à 3 % de la teneur totale. En profondeur, la fraction extractible au DTPA évolue très différemment d'un élément à l'autre. Pour le vanadium, cette fraction est réduite à néant dans l'horizon BT. Pour le strontium, la teneur extractible au DTPA augmente parallèlement à la teneur totale d'où une bonne corrélation entre ces 2 paramètres. Pour le nickel, la fraction extractible au DTPA diminue dans la partie supérieure du BT puis augmente à sa base. En dépit de ces diverses fluctuations et pour les 3 éléments de ce groupe, la fraction supposée biodisponible ne représente jamais plus de 6 % de la teneur totale. Quel que soient les phases impliquées dans la rétention de ces 3 éléments, elles sont capables de les fixer et de limiter considérablement leur extractibilité.

L'association strontium-manganèse est confirmée par la bibliographie puisque cet élément est, après le baryum, le cation alcalino-terreux qui s'associe le plus facilement aux oxydes de manganèse. PEDRO et DELMAS (1970) évoquent la possibilité d'une substitution

strontium/potassium qui peut expliquer la relation établie entre le strontium total, le potassium total et la phase argileuse dans ce profil : une fraction importante du strontium serait donc contenue dans les matériaux de nature illitique. Pour le nickel, l'association avec le fer et le manganèse est fréquemment citée dans la bibliographie (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 1992 ; JUSTE *et al.*, 1995 ; BAIZE, 1997) le nickel ayant un rayon atomique et une charge proches de Fe^{2+} et de Mn^{2+} il peut se substituer à ces 2 éléments dans les édifices cristallins des oxydes. Dans les processus d'adsorption, le nickel un des métaux qui est le moins énergiquement retenu (MCGRATH, 1997). Ce comportement peut expliquer que le nickel soit un des rares éléments traces métalliques dans le profil dont la fraction extractible au DTPA augmente avec la profondeur. La faculté du vanadium à se substituer à l'aluminium et au fer peut expliquer son association avec les oxydes de fer et les argiles.

3.2.4.5 - *Eléments associés aux minéraux résiduels détritiques (Groupe III) : Hf et Zr*

L'hafnium et le zirconium constituent un groupe d'éléments marginal qui se caractérise par une teneur décroissante avec la profondeur. La migration des éléments lessivables des horizons superficiels vers les horizons profonds, a provoqué une accumulation relative dans l'horizon labouré des minéraux inaltérables et trop volumineux pour migrer verticalement : c'est ainsi que le zircon s'est concentré dans les horizons superficiels. Pour ces 2 éléments, la fraction supposée biodisponible est inexistante ou très limitée.

3.2.4.6 - *Eléments sans phase porteuse identifiée (Groupe II) : Th, Nb, Ta, Y et U*

Le niobium, le tantale et le thorium semblent immobiles et inertes dans le profil : aucune zone d'accumulation ou aucune zone enrichissement significative n'est détectable. La pédogenèse ne semble avoir aucune prise sur ces éléments. Pour l'uranium, une accumulation en surface est perceptible. Comme ce métal est fréquemment présent à l'état de traces dans certains minéraux résiduels détritiques (zircon, apatite, ...), le lessivage peut être responsable de cet enrichissement superficiel tout comme dans le cas du zirconium et de l'hafnium. Une autre voie possible d'enrichissement est constituée par les engrais phosphatés qui peuvent contenir des quantités non négligeables d'uranium. Quant à l'yttrium, il se singularise par un profil atypique : les teneurs sont maximales au milieu de l'horizon BT et diminuent de part et d'autre cette zone.

3.2.5 - Conclusion

Les oxydes de fer sont en mesure de fixer de nombreux éléments traces et cela en grandes quantités mais une très faible partie de ces éléments demeure extractible au DTPA. En outre cette fixation n'est pas irréversible puisque des modifications du milieu (anaérobie) peuvent aboutir à la dissolution de ces oxydes et à la libération des éléments qu'ils renferment. Il est toutefois peu probable que de tels changements de Eh et de pH se produisent *in-situ* dans l'horizon BT à l'échelle du siècle. Les oxydes de manganèse ne sont capables de piéger qu'un nombre limité d'éléments traces dans ces sols et en quantités moindres que les oxydes de fer. Ces oxydes de manganèse peuvent être également solubilisés si des conditions suffisamment réductrices apparaissent. Les éléments traces associés aux argiles sont les plus nombreux et sont

surtout présents dans le réseau cristallin des silicates en tant qu'éléments substitués. Cette situation leur confère une très faible extractibilité. Ces phyllosilicates sont essentiellement des minéraux primaires beaucoup plus stables que les oxydes de fer et de manganèse néoformés dans les horizons profonds : le relargage des éléments traces associés aux argiles est donc très peu probable. Pour les argiles, il n'a pas été possible d'évaluer les contributions respectives de l'illite, de la kaolinite et de la smectite au fond géochimique : seule la contribution de la phase argileuse dans son ensemble a pu être approchée. Pour finir, il convient de remarquer que les teneurs totales en éléments traces ne sont en rien indicatrices des quantités d'éléments supposés biodisponibles : la teneur extractible au DTPA ne dépend que très rarement de la teneur totale. La matière organique semble être le principal facteur impliqué dans l'extractibilité des éléments.

Il apparaît également intéressant d'envisager les modifications que peut induire pour ces éléments l'implantation d'un réseau de drainage, pratique très courante dans ce type de sol. Cette opération en limitant l'engorgement va favoriser l'oxygénation du milieu et donc l'accumulation du fer et du manganèse. La pose d'un réseau de drainage ne devrait donc pas aboutir, *a priori*, à un relargage des éléments traces contenus dans le profil mais à l'effet inverse, à savoir la fixation de ces éléments au sein du solum.

Finalement, tout le cortège des traits pédologiques de ces sols de boubènes semble concourir à la fixation des éléments traces en profondeur : l'ensemble des matériaux lessivés (argiles, fer et manganèse) et accumulés au sein de l'horizon BT fonctionne comme un filtre à éléments traces. La diminution de l'extractibilité au DTPA avec la profondeur des éléments traces et les faibles teneurs relevées dans les eaux de drainage (c.f. partie 2) seraient 2 conséquences directes de la présence de ce filtre. En outre le fer, le manganèse et l'argile ont un rôle parfaitement complémentaire puisque chacun de ces éléments est capable de fixer un groupe d'éléments traces différent. Cette diversité des matériaux piège est garante de l'efficacité de ce filtre pédologique.

Il apparaît donc raisonnable d'envisager d'épandre des boues de station d'épuration dans ce type de sol, d'autant plus que ces sols présentent un très faible taux de matière organique qui concourt à une faible stabilité structurale.

Une nouvelle expérimentation a donc été menée in situ, sur le même site, pour suivre l'impact d'un épandage de boue sur la mobilité des éléments métalliques traces et apprécier l'intérêt agronomique des boues : il s'agit de la deuxième partie de ce travail.

Deuxième partie :

**SUIVI DE L'IMPACT D'UN EPANDAGE
DE BOUE GRANULEE SECHEE**

A - INTRODUCTION

L'enfouissement des boues de station d'épuration dans les sols agricoles présente des contraintes technico-économiques, sociales, réglementaires, agronomiques et environnementales. Les boues étant généralement très riches en eau et très fermentescibles, leur épandage génère fréquemment des nuisances olfactives ainsi que des problèmes techniques lors de leur reprise *in-situ*. Qui plus est, leur utilisation agronomique induit, de la part des agriculteurs, des exigences de qualité qui sont légitimes. L'ensemble de ces problèmes conduit les gestionnaires de la filière boue à trouver de nouveaux traitements permettant l'obtention d'un produit homogène, stable, facile à stocker, à transporter, à épandre, et qui génère un minimum de nuisances olfactives.

La déshydratation quasi totale peut être obtenue par chauffage intense mais très bref. Ce procédé appelé " séchage thermique " est assez séduisant car il permet de produire des granulés qui peuvent être manipulés avec les outils agricoles classiques (épandeur d'engrais). Des sècheurs sont déjà utilisés en Suisse, et la ville de Toulouse met en place une filière de séchage thermique qui devrait permettre, à terme de traiter la moitié de ses boues résiduelles domestiques. La mise en place d'un tel appareil est complexe et a soulevé des difficultés plus importantes que prévues. Toutefois, il était pertinent de démarrer des expérimentations agronomiques sans attendre que les granulés soient produits en routine. C'est dans ce contexte de mise au point du sècheur que se placent les essais présentés dans ce chapitre.

La première partie de ce travail a clairement mis en évidence que l'horizon labouré est pauvre en phases capables de fixer les éléments traces (argiles, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) alors que cet horizon est le plus riche en matière organique. C'est aussi dans cet horizon que les teneurs biodisponibles en éléments traces sont les plus élevées. Etant donné que dans les boues de station d'épuration, les éléments traces sont apportés avec une quantité importante de matière organique, il nous fallait vérifier que la mobilité des éléments traces contenus dans les boues ne soit pas supérieure à celle des métaux endogènes. Pour répondre à cette question, trois indicateurs environnementaux ont été suivis : le sol, les récoltes et les eaux de drainage. Ceci a été possible en utilisant le site expérimental de l'E.N.S.A.T. qui est muni d'un réseau de drainage souterrain. Pour alléger le dispositif expérimental, seuls les éléments métalliques traces (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb et Cd) ont été suivis ainsi que le fer et le manganèse. En même temps, un suivi de la valeur agronomique a été réalisé dans la mesure où de telles opérations ne peuvent être viables que si elles présentent un intérêt pour les productions agricoles.

B – DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1 - SITE EXPERIMENTAL

Cette expérimentation a été mise en œuvre sur des parcelles qui font partie du domaine de Borret. Elles se situent à environ 30 mètres au sud de la fosse qui a été creusée afin de recueillir les échantillons étudiés dans la partie précédente (Figure 4) : les sols rencontrés sur ces 2 sites ont donc des caractéristiques physico-chimiques très proches. Pour mémoire, nous rappelons que le domaine de Borret se localise dans le grand couloir alluvial de la Garonne à 35 km au sud-ouest de Toulouse, à Poucharramet. Sur ce site, la vallée secondaire du Touch a entaillé la moyenne terrasse de la Garonne. Situés en rive gauche, sur les dépôts les plus anciens du Touch, les sols des parcelles expérimentales ont les mêmes propriétés que celles des sols des terrasses anciennes de la Garonne.

Les parcelles utilisées dans cet essai font partie d'un réseau expérimental de drainage et ont fait l'objet d'expériences antérieures par l'ENSAT (GUIRESSE, 1989 ; GUIRESSE *et al.*, 1989 ; GUIRESSE *et al.*, 1995). L'ensemble du champ est relativement homogène. La pente régulière et constante est de l'ordre de 1%. Initialement, les premiers objectifs de ce réseau étaient de comparer les différents écartements de drains les plus couramment utilisés dans la région. Ainsi, dans la partie sud du site, l'horizon E va jusqu'à 65 cm de profondeur, les drains ont été placés à 10 m d'écartement (parcelle 1) et à 25 m (parcelle 2). Le même schéma fut répété dans la partie Nord du site où l'horizon E ne va que jusqu'à 45 cm de profondeur (parcelles 3 et 4). Finalement, quatre grandes parcelles d'un hectare environ chacune ont été isolées hydrauliquement et une cinquième parcelle a été conservée sans drainage.

In situ, un seul champ cultivé regroupe les cinq parcelles qui sont cultivées de la même façon. La monoculture de maïs y a été maintenue depuis 1972 pour l'alimentation du troupeau de vaches laitières du domaine. Les parcelles reçoivent 35 tonnes par hectare de fumier de bovins tous les trois ans. La fertilisation minérale du maïs dépend de la date du dernier apport de fumier (entre 150 et 250 kg N.ha⁻¹ et entre 85 et 100 kg P₂O₅.ha⁻¹). La fertilisation potassique dépend du type de récolte pratiquée sur le maïs de l'année précédente. Si le maïs a été récolté au stade ensilage, toute la biomasse produite a été exportée hors de la parcelle et le maïs suivant reçoit environ 180 kg K₂O.ha⁻¹. En revanche si la récolte a été effectuée au stade grain, la restitution à la parcelle de tout le potassium contenu dans les feuilles et les tiges permet de réduire les apports potassiques à 85 kg K₂O.ha⁻¹. Lorsque les conditions climatiques le permettent, la récolte au stade ensilage permet de libérer les parcelles suffisamment tôt pour pouvoir implanter un ray-grass en culture dérobée.

Les rendements oscillent entre 95 et 115 quintaux de maïs grain par hectare, avec des résultats toujours très proches dans les parcelles 2 et 3. Dans ces parcelles, les derniers apports de fumier datent d'avril 1986 et janvier 1993. La parcelle 3 avait déjà fait l'objet d'un épandage de boue liquide en mai 1994 (7,15 tonnes MS.ha⁻¹). Trois ans plus tard, la diminution rapide des teneurs en azote nitrique des eaux de drainage indique que cet apport de boue liquide n'a plus d'effet sur le niveau de fertilité des sols (GUIRESSE *et al.*, 1995). En outre, les analyses de sol effectuées sur cette parcelle n'ont pas permis de déceler un éventuel effet résiduel lié à cet épandage.

Finalement, parmi ces 5 parcelles drainées, seule la partie la plus homogène tant d'un point de vue hydraulique et hydrodynamique que pédologique et agronomique (GUIRESSE *et al.*, 1989) a été retenue pour cette expérimentation : il s'agit des parcelles 2 et 3, bien que les drains n'y aient pas le même écartement. Sur les dix dernières années, leurs rendements en maïs sont très proches mais la parcelle 2 tend à donner des rendements en maïs grain de 2 à 3 % supérieurs à ceux de la parcelle 3. Cette différence de niveau de fertilité peut s'expliquer par un ressuyage du sol légèrement plus rapide sur la parcelle 2 où l'horizon limoneux atteint en moyenne 65 cm d'épaisseur contre 50 cm sur la parcelle 2.

Dans cette expérimentation, la parcelle 2 a reçu une fertilisation chimique classique en maïsiculture et la parcelle 3 a été fertilisée exclusivement à l'aide de boues granulées. Une fois ces 2 traitements appliqués, toutes les parcelles ont subi exactement le même travail du sol. La variété Dunia (indice 400) a été semée le 20 mai 1997 à une densité de 87 000 pieds/ha sur l'ensemble du site.

2 - APPLICATION DES TRAITEMENTS

2.1 - Application de l'engrais

Sur la parcelle 2, un premier apport d'engrais a été effectué le 19 mai 1997. Il se compose de 85 kg.ha⁻¹ d'azote, 85 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ et 85 kg.ha⁻¹ unités de K₂O apportées sous forme de 500 kg d'engrais NPK 17-17-17. Un complément d'azote a été apporté (155 kg.ha⁻¹ d'azote) sous forme de perlurée à 46 % le 13 juillet 1997. Une bande témoin (bande 20) qui n'a pas reçu d'engrais est conservée sur la parcelle.

2.2 - Epandage des boues

Au début du mois de mai 1997, environ 15 tonnes de boues granulées produites par l'usine de Ginestou ont été transportées au domaine de Borret. Stockées momentanément sur une aire bétonnée abritée, les boues ont été épandues sur la parcelle 3 après le labour, juste avant le semis, le 15 mai 1997. Les dernières précipitations datant de 10 jours (22 mm), aucun excès d'eau n'a perturbé le passage des engins. L'épandeur utilisé était un prototype qui a été préalablement testé avec 2,77 tonnes de boues granulées pour vérifier la répartition des granulés au sol qui s'est avérée très homogène (GUIRESSE *et al.*, 1999). Conçu sur le même principe qu'un épandeur d'engrais, ce prototype pèse 11 tonnes à vide et à une capacité de 10 tonnes. Il est muni de deux disques à l'arrière qui distribuent les granulés sur une bande de 9 m de large.

L'arrêt de l'un des disques permet de réduire la largeur de la bande épanchée à 4,5 m. L'épandeur a sillonné la parcelle 3 sur 24 bandes de 105 m de long et 9 m de large. Comme au cours de l'essai préalable, les granulés ont été répartis de façon homogène à la surface du sol. Afin de quantifier la part d'éléments nutritifs provenant de la boue seule, une bande de 10 m de large située dans la parcelle 3 n'a reçu ni boue ni engrais (bande 30). Cependant ce témoin n'a pas été prévu suffisamment large et les conditions d'épandage n'ont pas permis de conserver un témoin correct sur cette parcelle comme il sera dit plus loin. Immédiatement après l'épandage, la boue a été enfouie à l'aide d'un cultivateur équipé de dents vibrantes et d'un rouleau.

Sur les 10360 m² de la parcelle 3, 12 760 kg de boues granulées, exprimé en poids de matière brute, ont été épanchés. La fertilisation de cette parcelle est assurée par cet unique apport de boues. Lors de l'épandage, la teneur en matière sèche (MS) a été déterminée sur 5 échantillons d'environ 500 g, prélevés à différents niveaux du tas de granulés lors du chargement. La teneur en matière sèche de ces boues atteint 90,5±0,3 % et est particulièrement homogène. Si l'on tient compte de l'humidité résiduelle (9,5 %), la dose effectivement épanchée a été de 11,1 tonnes MS.ha⁻¹. La boue utilisée dans cette expérimentation n'a donc pas été totalement déshydratée contrairement aux boues granulées produites en Suisse et qui ont une teneur de 98 % de MS.

La dégradation des granulés a été suivie visuellement à la surface du sol de la parcelle 3. Les granulés sont restés visibles jusqu'à la mi-août 1997. La dégradation massive et rapide des granulés s'est effectuée sur une période relativement courte de mi-août à fin août. Simultanément, une prolifération de turricules noirâtres de vers de terre a été observée. Il semblerait que les lombrics aient eu une part prépondérante dans la décomposition des granulés de boue. Quelques granulés ont subsisté jusqu'à la mi-septembre mais ils ont totalement disparu lors de la récolte du maïs en octobre (GUIRESSE *et al.*, 1999).

3 - CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS

3.1 - Plan de prélèvement

Suite à l'épandage et au semis, le suivi des parcelles a été conçu de manière à répondre à plusieurs objectifs :

- obtenir un maillage régulier couvrant la totalité du site
- posséder des répétitions pour chaque traitement
- disposer de points de prélèvement parfaitement repérés géographiquement et situés en position inter-drain.

Le site comprend 2 parcelles d'un hectare environ : la parcelle 2 fertilisée avec un engrais minéral et la parcelle 3 fertilisée avec la boue. Chacune de ces parcelles contient 4 bandes (Figure 138):

- une bande témoin n'ayant reçu aucun intrant et désignée par le code 20 pour la parcelle 2 et 30 pour la parcelle boue.
- trois bandes fertilisées (pseudo-répétitions) par l'engrais ou la boue selon la parcelle. Pour la parcelle 2, ces bandes sont désignées par les codes 21, 22 et 23. Sur le même principe, la parcelle 3 renferme les bandes 31, 32 et 33. Chaque bande mesure environ 100 m de long et 20 m de large.

Chacune de ces bandes contient 3 points de prélèvements désignés par les lettres a, b et c. Ainsi donc chaque point d'échantillonnage est identifié par le code suivant :

N° de parcelle - N° de bande - lettre positionnant le point au sein de la bande

Finalement, ce plan de prélèvement comprend donc 24 points d'échantillonnage, répartis sur 2 hectares, et sera utilisé aussi bien pour les échantillonnages de sols que de maïs.

3.2 - Prélèvement de sol

L'étude réalisée dans la première partie a clairement démontré que les plus fortes teneurs en éléments métalliques traces biodisponibles se rencontrent dans l'horizon labouré. En outre c'est dans ce même horizon que les boues ont été enfouies et que le maïs prélève l'essentiel des éléments nutritifs nécessaires à son développement. Par conséquent, seul l'horizon LE a été suivi au cours de cette expérimentation par des prélèvements effectués à la tarière (0 – 35 cm) au cours de 2 campagnes de prélèvement :

- Avril 1997 : avant travail du sol et avant épandage
- Octobre 1997 : après moisson

Chaque prélèvement de sol est un échantillon composite : il est constitué de 3 sous-échantillons. Deux prélèvements intermédiaires ont été effectués en juillet et en septembre en vue de quantifier le stock d'azote nitrique du sol.

3.3 - Prélèvement de maïs

Pour le maïs ensilage, 3 pieds de maïs ont été récoltés à chaque point de prélèvement, feuilles et tiges ont été séparées des épis. Ces échantillons composites permettront de déterminer des biomasses moyennes par pied ainsi que les teneurs en éléments majeurs et traces. Pour le maïs grain, chaque bande a été récoltée individuellement à l'aide d'une moissonneuse. Un échantillon de grains (2 kg environ) a été prélevé pour chaque bande en sortie de moissonneuse.

Les dosages réalisés sur le maïs ont pour but de contrôler la qualité du maïs et son état nutritionnel. Toutefois, le choix des organes à analyser a été aussi guidé par la volonté de quantifier les exportations d'éléments qui correspondent aux 2 types de récolte pratiqués sur cette culture : maïs grain et maïs ensilage. Pour cela, il est indispensable de posséder simultanément la teneur en un élément donné de l'organe étudié et le rendement de ce même organe.

3.4 - Prélèvement des eaux de drainage et mesure des débits

Les échantillons d'eau de drainage sont recueillis à la sortie du collecteur de chaque parcelle à l'aide d'un préleveur automatique EPIC 1011. Les prélèvements sont effectués à pas de temps fixe : chaque échantillon journalier est un échantillon composite qui est constitué de 4 sous-échantillons de 125 ml prélevés à 3h, 9h, 15h et 21h. Ce système de prélèvements automatiques permet d'obtenir des échantillons journaliers moyens et donne des résultats qui peuvent être corrélés aux débits des drains mesurés au pas de temps horaires, transformés en valeur de débits journaliers.

Ces débits sont obtenus à la sortie du collecteur de drains de chaque parcelle, à l'aide de débitmètres à déversoir triangulaire adaptés à la mesure des faibles débits. L'eau transite dans un bac muni d'une sonde à ultrason qui permet de mesurer la hauteur d'eau. A l'aide d'une courbe d'étalonnage qui décrit la relation hauteur d'eau-débit, la hauteur d'eau mesurée est convertie en débit. Chaque sonde est connectée à un boîtier électronique qui déclenche une mesure par heure et stocke les données ainsi recueillies.

4 - TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES

La comparaison des données recueillies a été effectuée à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA) et du test de Tuckey. Deux jeux de données qui présentent des lettres différentes sont significativement différents au seuil de 5 % ($P < 0,05$). Les écart-types associés aux histogrammes sont uniquement donnés afin de visualiser la dispersion des données.

5 - QUALITE DES BOUES ET ELEMENTS FERTILISANTS

Sur le plan quantitatif, la matière organique ne semble pas ou peu affectée par le processus thermique puisque le produit séché conserve un fort taux de matière organique (>80 %) et de matières azotées (4,5 %) (Tableau 33). Par ailleurs et en dépit de sa sensibilité à la chaleur, l'azote ammoniacal représente près de 1 % de la matière sèche. Quant à la teneur phosphatée de ces boues, elle demeure élevée puisqu'elles renferment 4,4 % de P_2O_5 . En première approche, ce séchage thermique modéré, puisqu'il subsiste près de 10% d'eau, semble un bon compromis puisqu'il permet d'une part d'obtenir le conditionnement solide souhaité et d'autre part de conserver les éléments fertilisants qui font l'intérêt agronomique des boues.

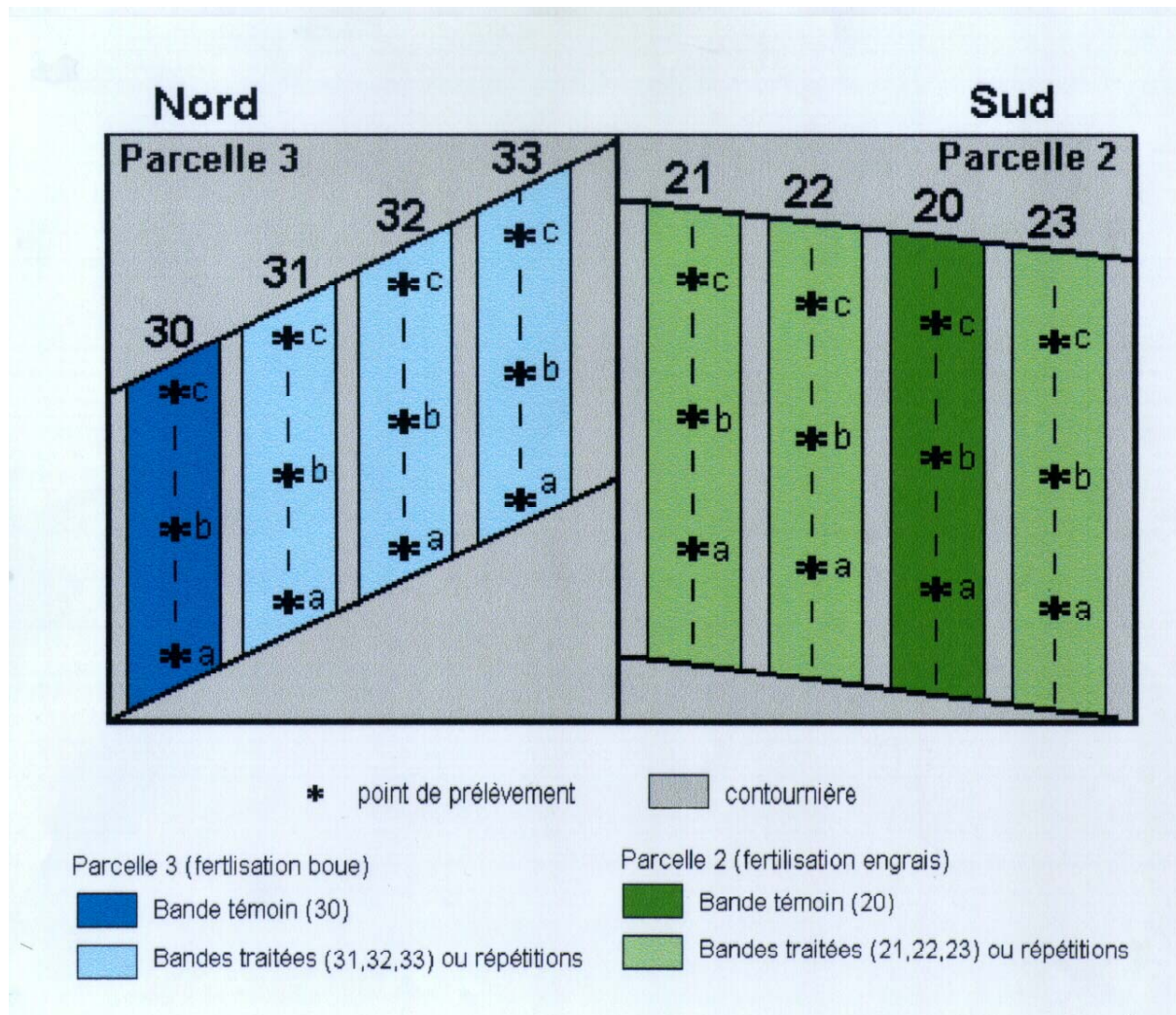


Figure 138 : Dispositif et plan de prélèvement

Tableau 33 : Composition des boues granulées épandues

Composition des boues granulées		
Humidité	9,5	%MB
Matière minérale	20,1 ± 0,5	%MS
Matière organique		
par voie sèche	79,9 ± 0,5	%MS
par voie humide	86,6 ± 1,9	%MS
Carbone total	48,1 ± 1,1	%MS
Azote total	4,49 ± 0,2	%MS
Azote N-NH ₄ ⁺	0,84 ± 0,04	%MS
C/N	10,7	
P ₂ O ₅	4,35 ± 0,39	%MS
CaO	2,50 ± 0,08	%MS
MgO	0,51 ± 0,01	%MS
K ₂ O	0,39 ± 0,03	%MS
Zinc	330 ± 48	mg.kg ⁻¹ MS
Cuivre	188 ± 27	mg.kg ⁻¹ MS
Plomb	49,5 ± 6,5	mg.kg ⁻¹ MS
Chrome	24,9 ± 3,8	mg.kg ⁻¹ MS
Nickel	16,1 ± 2,0	mg.kg ⁻¹ MS
Cadmium	1,57 ± 0,25	mg.kg ⁻¹ MS

Moyenne de 6 analyses réalisées sur 6 lots de boues

Teneurs en métaux : dosage après minéralisation à l'eau régale

Le Tableau 34 récapitule les quantités d'éléments fertilisants apportés par les 2 traitements. En fait, l'épandage de boues a représenté un apport d'azote total de 500 kg N.ha.⁻¹ Si l'on admet, en première approximation, un taux de libération de l'azote apporté par la boue de l'ordre de 35 % pour la première année (BOURGEOIS *et al.*, 1996), 175 kg d'azote seraient disponibles pour le maïs cultivé en 1997. En ce qui concerne le phosphore, les quantités apportées sont considérables (488 kg de P₂O₅.ha⁻¹) et semblent faire de cet élément, le principal facteur limitant de la valorisation agricole des boues. Si la fertilisation chimique est prise comme référence et si l'on s'en tient aux seules quantités totales d'éléments apportés par les 2 traitements, l'apport de boues est en mesure de couvrir les besoins de la culture pour ce qui est de l'azote et du phosphore mais est insuffisant pour le potassium. Si la valorisation de ce type de boues se généralise, l'apport d'un complément potassique sera nécessaire. Compte tenu des quantités de phosphore et d'azote apportées par les boues, l'étude de la biodisponibilité revêt un double intérêt : il s'agit d'adapter les quantités de boues épandues aux besoins des récoltes afin de prévenir tout risque de carence et de limiter la lixiviation de ces 2 éléments hors du profil. L'analyse de la composition et du rendement de la récolte de maïs devraient permettre de quantifier la fraction assimilable de ces 2 éléments dans ce nouveau type de boue.

Tableau 34 : Quantités d'éléments traces apportés par la boue et l'engrais

Parcelle	Traitement	Date d'application	Quantité d'élément apportés (en kg.ha ⁻¹)			
			Matière organique	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Témoin	aucun	/	0	0	0	0
Parcelle 2	engrais	19/5/97: 500 kg de NPK 17-17-17	0	85	85	85
		13/6/97: 340 kg de perlurée à 46 %	0	156	0	0
		Total :	0	241	85	85
Parcelle 3	boue	15/5/97: Epandage et enfouissement de 11,1 t Ms/ha de boues granulées	9600	500	488	43

Les concentrations en éléments métalliques traces dans les boues sont nettement inférieures aux seuils imposés par l'Arrêté du 8 janvier 1998 (Tableau 35). L'élément le plus limitant est le cuivre mais sa teneur (188 mg.kg⁻¹) est plus de 5 fois inférieure à la teneur limite autorisée (1000 mg.kg⁻¹). L'engrais NPK a des teneurs en cadmium et en chrome 2 à 3 fois plus élevées que celles des boues. Si l'on raisonne en terme de flux, les boues génèrent des flux de métaux qui sont inférieurs aux flux limites autorisés mais qui sont, pour tous les métaux, supérieurs aux flux induits par l'engrais NPK. Ces flux sont calculés pour un apport de 11,1 t MS.ha⁻¹ de boue et pour un apport de 500 kg d'engrais NPK 17-17-17 (Tableau 35).

Tableau 35 : Teneurs en éléments traces métalliques dans la boue et l'engrais minéral et comparaison des flux de métaux générés par ces 2 intrants.

	Teneur dans les granulés (mg.kg ⁻¹)	Teneur dans l'engrais NPK (mg.kg ⁻¹)	Teneur limite autorisée (mg.kg ⁻¹)	Flux induit par les granulés (mg.m ⁻²)	Flux induit par l'engrais NPK (mg.m ⁻²)	Flux maximum autorisé sur 10 ans (mg.m ⁻²)
Zinc	330	96,4	3000	366	5	4500
Cuivre	188	34,8	1000	209	2	1500
Plomb	49,5	0,44	800	55	0,02	1500
Chrome	24,9	57,7	1000	28	3	1500
Nickel	16,1	9,32	200	18	0,5	300
Cadmium	1,57	5,53	20	2	0,3	30

C – BOUE ET QUALITE DES SOLS

L'horizon de surface a été suivi pendant la première année qui fait suite à l'épandage des boues, jusqu'à la récolte du maïs.

1 - MATERIEL ET METHODE

Le séchage, l'émottage et le tamisage à 2 mm des sols ont été effectués conformément à la norme AFNOR NF ISO 11464 afin d'obtenir les échantillons pour analyse physico-chimique. Les caractéristiques physico-chimiques du sol, ainsi que les teneurs en éléments traces métalliques extraits à l'eau régale, ont été suivies au cours de la première année (Tableau 36).

Tableau 36 : Paramètres suivis dans les différents prélèvements de sol

DATE	AVRIL	JUILLET	SEPTEMBRE	OCTOBRE
DE PRELEVEMENT :	1997	1997	1997	1997
pH _{eau}	#			#
pH _{KCl}	#			#
C total	#			#
N total	#			#
N-NO ₃		#	#	#
P Olsen	#			#
Granulométrie	#			
Bases échangeables	#			#
Cu DTPA	#			#
Zn DTPA	#			#
P total	#			#
Fe total	#			#
Mn total	#			#
Cu total	#			#
Zn total	#			#
Cr total	#			#
Ni total	#			#
Pb total	#			#
Cd total	#			#

1.1 - Carbone total, azote total et azote nitrique

Le carbone total et l'azote total ont été déterminés par voie humide. L'absence de composés réduits dans l'horizon de surface a permis de doser le carbone organique total par le bichromate de potassium en milieu sulfurique à froid (Méthode Anne). L'azote a été déterminé selon la méthode Kjeldahl (AFNOR X 31-111).

L'azote minéral du sol frais est extrait avec une solution diluée de KCl (N/2). 50 g de sol sont mis en contact avec 50 ml de KCl et la suspension est agitée pendant 30 minutes. Après filtration, le dosage des nitrates est effectué à l'aide d'une chaîne colorimétrique à 520 nm selon la méthode Technicon 32-69W (KAMPHAKE *et al.*, 1967).

1.2 - pH_{eau} , pH_{KCl} , granulométrie, manganèse et bases échangeables, cuivre et zinc biodisponibles

Le pH_{eau} et le pH_{KCl} (AFNOR NF ISO 10390), la granulométrie (AFNOR NF X31-107), le manganèse et les bases échangeables à l'acétate d'ammonium (AFNOR NF X31-108), le cuivre et le zinc biodisponibles (AFNOR NF X31-121) ont été déterminés selon les protocoles décrits dans la première partie. Pour le cuivre et le zinc extrait au DTPA, le dosage a été effectué par absorption atomique de flamme : seuls ces 2 métaux sont détectables dans l'extrait au DTPA. En outre, ces 2 éléments ont été également choisis car ils sont les 2 métaux les plus abondants dans les boues. De plus le zinc figure parmi les métaux les plus mobiles et les plus facilement assimilables lors des épandages de boue (DOWDY et VOLK, 1983).

1.3 - Phosphore Olsen

Contrairement à la première partie, c'est la méthode Olsen qui a été retenue pour évaluer le stock de phosphore assimilable du sol. Cette méthode a été choisie car elle utilise comme extractant un agent alcalin qui est en mesure de mobiliser une partie du phosphore lié à la matière organique. L'étude de cette forme de phosphore est particulièrement intéressante dans le cas d'un épandage de boue puisque des quantités considérables de phosphore associé à la matière organique sont apportées.

L'extraction et le dosage par colorimétrie sont réalisés selon le protocole proposé par BUURMAN *et al.* (1996). Dans un erlenmeyer de 250 ml, 5 g de sol sont mis en contact avec 100 ml d'une solution de $NaHCO_3$ 0,5M à $pH=8,5$. Après une agitation de 30 minutes, la suspension est filtrée. Le phosphore est dosé par colorimétrie à 882 nm après formation d'un complexe phospho-molybdique bleu à froid.

1.4 - Teneurs totales en éléments traces et phosphore

Pour la détermination des teneurs totales en éléments métalliques traces (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd) dans cette expérimentation, la minéralisation à l'eau régale a été préférée à la fusion alcaline. Contrairement à la fusion alcaline, le protocole de minéralisation à l'eau régale est parfaitement normalisé (NF ISO 11466) et autorise des prises d'essai importantes (3 grammes) qui limite les problèmes de représentativité de l'échantillon. Ce type de

minéralisation est réalisée en routine au sein du laboratoire de pédologie de l'ENSAT. Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas d'accéder aux teneurs totales mais à des teneurs pseudo-totales puisqu'un certain nombre de minéraux résiste aux attaques acides : zircon, tourmaline, axinite, béryl, disthène, rutile, spinelle....(VERNET et GOVINDARAJU, 1985). Certains de ces minéraux sont relativement communs dans les sols et peuvent contenir des quantités non négligeables d'éléments traces. Compte tenu des objectifs de cette étude, la fraction d'éléments traces associés aux minéraux résistants ne présente que peu d'intérêt. En effet, si une attaque acide à chaud n'est pas capable de mobiliser ces éléments, il semble peu probable qu'un quelconque processus pédologique ou biologique soit en mesure d'accéder à ces éléments, du moins à moyen terme.

Pour chaque échantillon de sol, un sous échantillon est isolé par quartage à partir de l'échantillon tamisé à 2 mm. Ce sous échantillon est broyé dans un mortier en porcelaine afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 200 μm . Trois grammes de cette poudre sont introduits dans un tube à minéralisation et 21 ml d'acide chlorhydrique et 7 ml d'acide nitrique sont ajoutés. Le mélange est laissé à température ambiante pendant une nuit. Après une élévation progressive de la température, le mélange est porté à ébullition pendant 2 heures. Toute la minéralisation est réalisée sous réfrigérant à reflux. Après refroidissement, la suspension est filtrée et le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée de 100 ml. Le réfrigérant, le tube de minéralisation et le résidu solide présent sur le filtre sont rincés avec de l'acide nitrique 0,5 M qui est ajouté au premier filtrat. Cette extraction est conduite selon la norme AFNOR ISO 11466. Après dilution, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd et P sont dosés par ICP-MS.

2 - ETAT DES SOLS AVANT EPANDAGE

Les principales caractéristiques physico-chimiques et les teneurs en éléments métalliques traces relevées avant l'épandage sont synthétisées dans le Tableau 37. En dépit de la surface concernée, près de 2 hectares, le sol est relativement homogène puisque seuls quelques paramètres ont un coefficient de variation supérieur à 10 %. Avant épandage, la parcelle 3 présente un pH_{eau} et un pH_{KCl} significativement supérieurs à ceux mesurés sur la parcelle 2 et sur la parcelle témoin (Figure 139 et Figure 140). La parcelle 3 possède également des teneurs en phosphore, total et olsen, supérieures à celles relevées sur la parcelle témoin (Figure 145 et Figure 146). Des différences significatives sont également observées entre les parcelles 2 et 3 : elles ne concernent que le manganèse échangeable et les bases échangeables (Figure 143 et Figure 144).

Pour ce qui est des teneurs totales en éléments métalliques traces, seules des différences minimales sont relevées : la parcelle 3 a une teneur en plomb inférieure à celle de la parcelle 2 (Figure 156) et la parcelle 3 a une teneur en manganèse total inférieure aux parcelles 2 et témoin (Figure 151). Les teneurs "pseudo-totales" issues des extractions à l'eau régale représentent, selon les métaux, 30 à 70 % des teneurs totales obtenues par fusion alcaline. Le cadmium est l'élément trace métallique qui a le plus fort coefficient de variation : la grande variabilité spatiale de la teneur en cadmium observée dans la première partie est donc confirmée par ces mesures.

Tableau 37 : Caractéristiques de l'horizon LE du dispositif avant épandage

	Moy.	± S.E.	CV (%)
pH _{eau}	5,94	± 0,21	4
pH _{KCl}	5,39	± 0,22	4
C (%)	7,23	± 0,76	11
N (%)	0,79	± 0,04	5
Base éch. (cmol+.kg ⁻¹)	6,01	± 0,73	12
P total (mg P.kg ⁻¹)	238	± 24	10
(P ₂ O ₅ en %)	0,055	± 0,006	10
P olsen (mg P.kg ⁻¹)	27	± 5,1	19
(P ₂ O ₅ en %)	0,006	± 0,001	19
>200µm (%)	17	± 2	9
50-200µm (%)	15	± 1	6
20-50µm (%)	29	± 2	6
2-20µm (%)	24	± 1	6
<2µm (%)	15	± 1	9
Fe total (mg.kg ⁻¹)	16165	± 1115	7
Mn total (mg.kg ⁻¹)	261	± 51	20
Cu total (mg.kg ⁻¹)	7,43	± 0,61	8
Zn total (mg.kg ⁻¹)	28,4	± 1,5	5
Ni total (mg.kg ⁻¹)	8,24	± 0,54	7
Cr total (mg.kg ⁻¹)	15,7	± 0,6	4
Pb total (mg.kg ⁻¹)	11,3	± 1,1	9
Cd total (mg.kg ⁻¹)	0,14	± 0,02	11

Moyenne de 24 analyses pratiquées sur 24 échantillons prélevés sur les 2 hectares du dispositif
Teneurs totales : dosage après minéralisation à l'eau régale

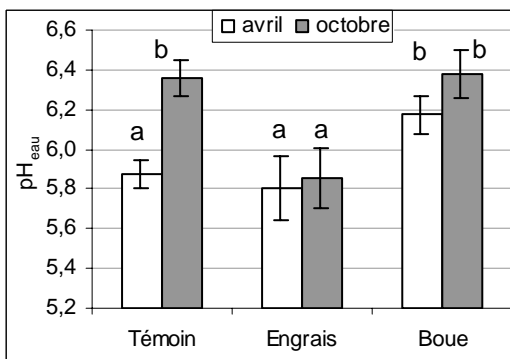
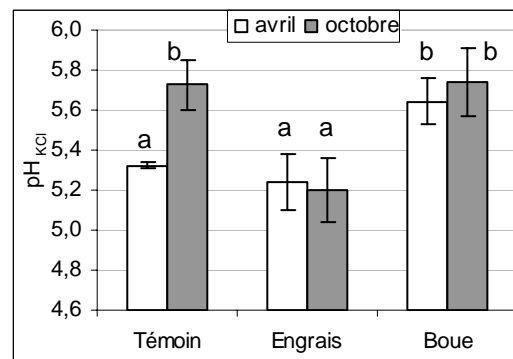
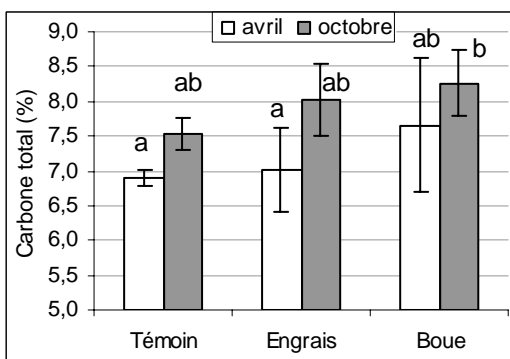
Figure 139 : Evolution du pH_{eau}Figure 140 : Evolution du pH_{KCl}

Figure 141 : Evolution du carbone total

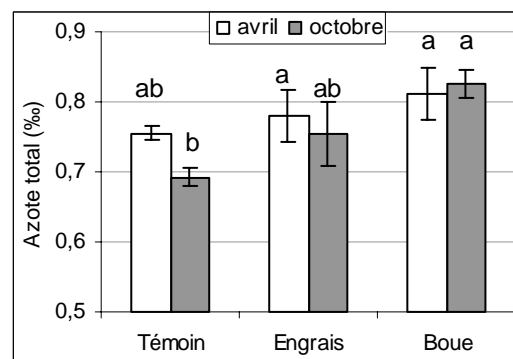


Figure 142 : Evolution de l'azote total

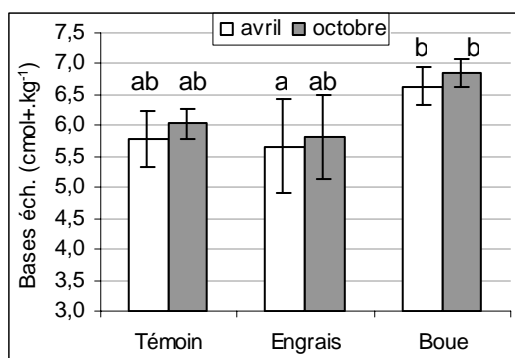


Figure 143 : Evolution des bases échangeables

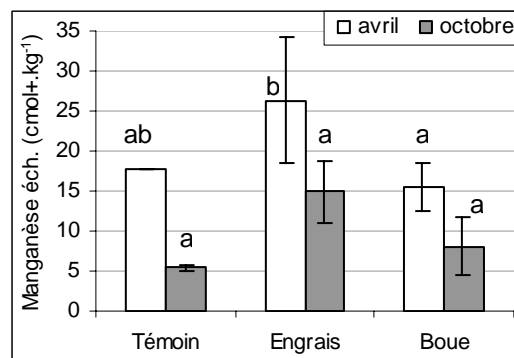


Figure 144 : Evolution du manganèse échangeable

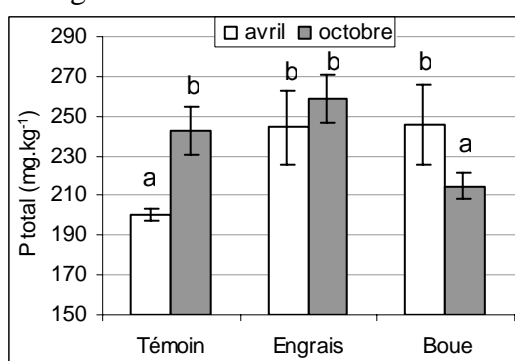


Figure 145 : Evolution du phosphore total*

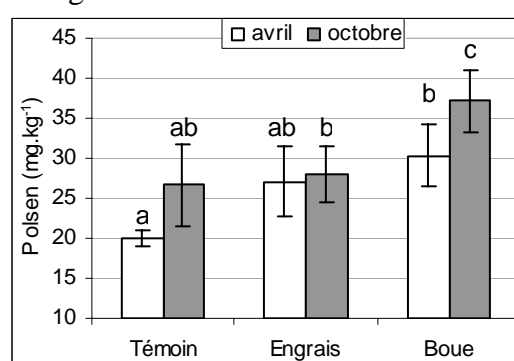


Figure 146 : Evolution du phosphore Olsen

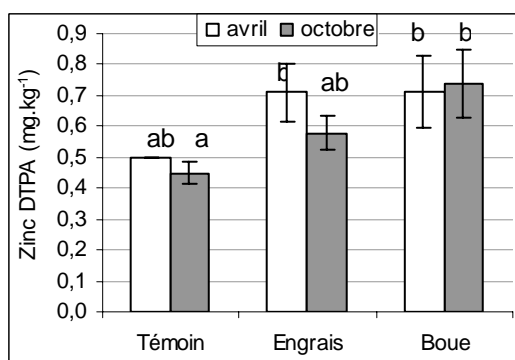


Figure 147 : Evolution du cuivre biodisponible

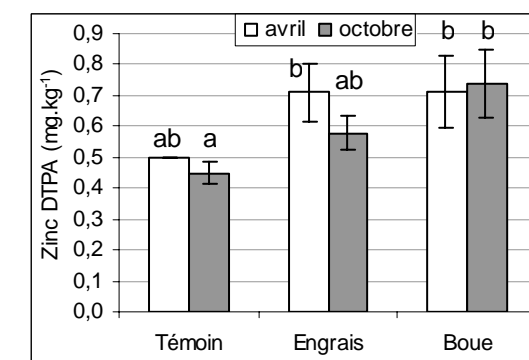


Figure 148 : Evolution du zinc biodisponible

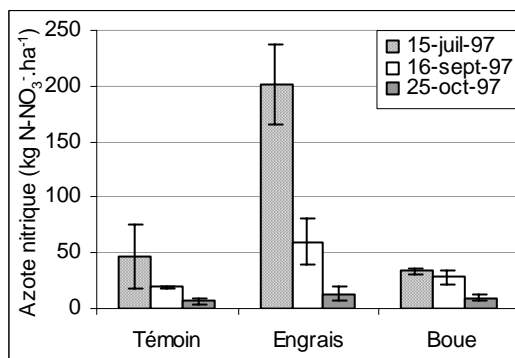


Figure 149 : Evolution du stock d'azote nitrique

* teneurs obtenues après minéralisation à l'eau régale

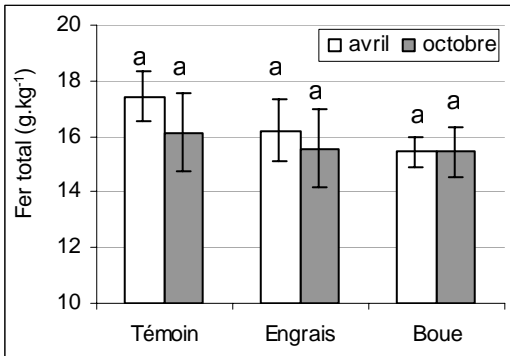


Figure 150 : Evolution de la teneur en fer total*

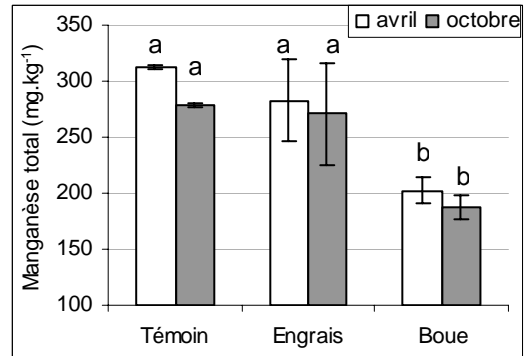


Figure 151 : Evolution du manganèse total*

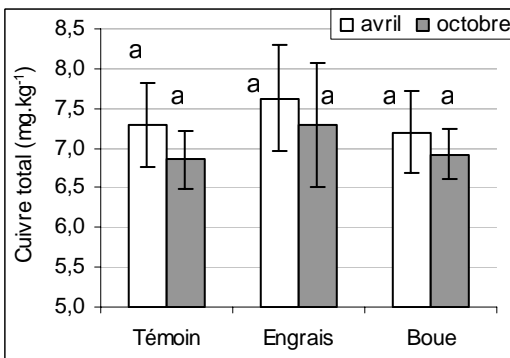


Figure 152 : Evolution du cuivre total*

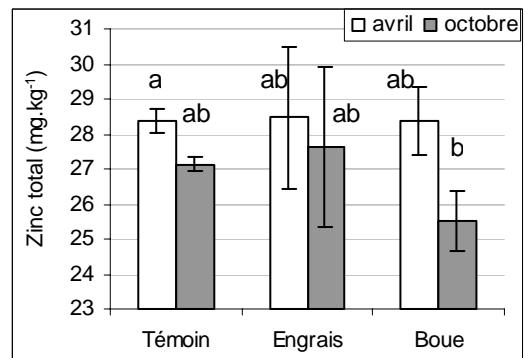


Figure 153 : Evolution du zinc total*

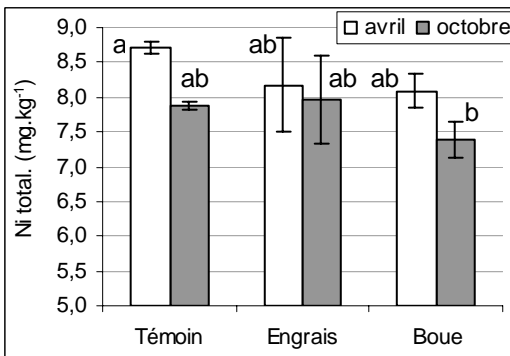


Figure 154 : Evolution du nickel total*

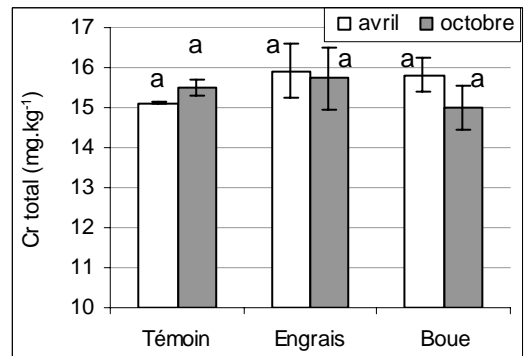


Figure 155 : Evolution du chrome total*

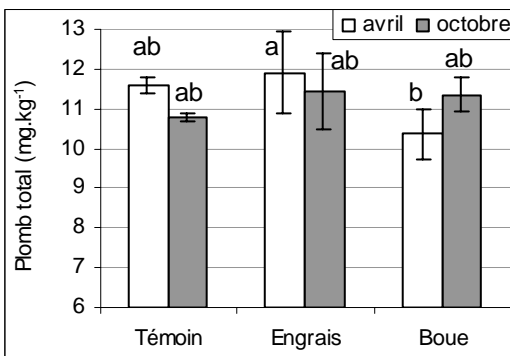


Figure 156 : Evolution du plomb total*

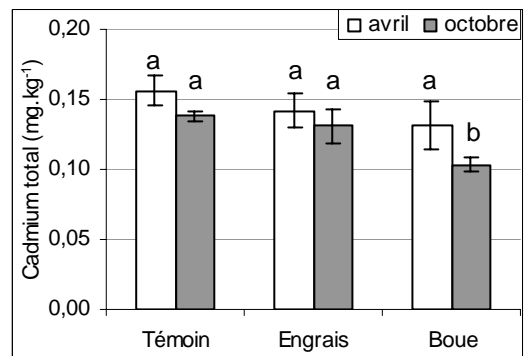


Figure 157 : Evolution du cadmium total*

* teneurs obtenues après minéralisation à l'eau régale

Compte tenu des hétérogénéités relevées, les effets d'un traitement seront appréciés en comparant les variations entre avril et octobre des différents paramètres mesurés et non par comparaison avec le témoin. Si un paramètre donné varie de manière identique entre avril et octobre sur les parcelles boue, engrais et témoin alors cette variation sera attribuée à un effet saison.

3 - ETAT DES SOLS APRES EPANDAGE ET APRES RECOLTE DE LA PREMIERE CULTURE DE MAÏS

3.1 - Cas de la parcelle témoin

Sur la parcelle témoin, une augmentation du pH_{eau} , du pH_{KCl} et du phosphore total est enregistrée (Figure 139, Figure 140 et Figure 145). Aucune modification n'est observée en ce qui concerne les éléments traces métalliques (Figure 147 à Figure 157).

3.2 - Cas de la parcelle engrais

Sur la parcelle engrais, les seuls paramètres qui ont enregistré des variations significatives sont la teneur en azote nitrique (Figure 149) et de la teneur en manganèse échangeable (Figure 144). Un mois après le dernier apport d'engrais, le stock d'azote nitrique de cette parcelle demeure important puisqu'il représente plus de $200 \text{ kg N-NO}_3.\text{ha}^{-1}$. A la même période et sur les parcelles boue et témoin, ce stock n'excède pas $50 \text{ kg N-NO}_3.\text{ha}^{-1}$. Or cette période correspond aux premiers cycles d'irrigation de la culture de maïs, si l'irrigation est mal maîtrisée le risque de lessivage de ces nitrates est donc considérable. Cette parcelle enregistre également une diminution significative de la teneur en manganèse échangeable. Cette tendance, bien que non significative, est également observée sur la parcelle 3 et sur le témoin. Ce phénomène semble donc plus être la conséquence d'un effet saison que d'un effet traitement. Aucune modification n'est observée en ce qui concerne les éléments traces métalliques (Figure 147 à Figure 157).

3.3 - Cas de la parcelle boue

En dépit de l'importante quantité de matière organique apportée, les teneurs en carbone total et azote total ne montrent aucune variation significative sur cette parcelle (Figure 141 et Figure 142). Le phosphore est l'élément qui a été le plus influencé par l'épandage de boues : la teneur en phosphore total diminue (Figure 145) alors que la teneur en phosphore assimilable augmente (Figure 146). La diminution de la teneur en phosphore total est vraisemblablement liée à un problème d'hétérogénéité et/ou d'échantillonnage. L'apport de boues a donc eu comme principal effet d'augmenter le stock de phosphore biodisponible dans le sol. Le stock en azote nitrique de ces sols n'excède jamais $50 \text{ kg N-NO}_3.\text{ha}^{-1}$ et reste toujours du même ordre de grandeur que celui de la parcelle témoin (Figure 149). Les teneurs en cuivre et zinc biodisponibles ne subissent aucune modification (Figure 147 et Figure 148). Une diminution du cadmium total est également observée sur cette parcelle : cette variation est à mettre en relation avec la grande variabilité de cet élément et avec les problèmes d'échantillonnage qui lui sont associés (Figure 157).

3.4 - Conclusion

Si l'on excepte les variations liées à des problèmes d'échantillonnage et celles liées à un effet saison, les différents traitements testés n'induisent que peu de modifications significatives des caractéristiques physico-chimiques du sol. Pour ce qui est du contenu en éléments traces métalliques, aucune tendance significative n'est observée : les variations détectées concernent avant tout les éléments fertilisants qui sont amenées en bien plus grandes quantités par les 2 types d'intrants testés. Dans une expérimentation similaire (quantité de boue épandue, qualité de la boue,...), PETRUZZELLI *et al.* (1991) n'ont enregistré aucune modification dans les différentes fractions de métaux du sol isolées à l'aide d'une extraction séquentielle. Toutefois ce type d'expérimentation reste rare dans la bibliographie car la majorité des travaux publiés reposent sur des apports massifs de boue, les apports cumulés de boue dépassent fréquemment plusieurs centaines de tonnes par hectare. La valorisation agricole de boue à faible charge métallique et dont l'épandage est effectué en accord avec la législation ne modifie donc pas significativement le contenu en éléments traces de ces sols.

En terme de fertilisation, l'épandage a augmenté le stock de phosphore assimilable du sol tout en limitant le stock d'azote nitrique du sol. A la mi-juillet, le stock d'azote nitrique présent dans le sol de la parcelle boue est 4 fois inférieur à celui de la parcelle engrais. Cependant il reste à vérifier si le faible stock d'azote nitrique présent dans la parcelle boue est suffisant pour prévenir tout risque de carence chez le maïs.

D – BOUE ET QUALITE DE LA PREMIERE CULTURE DE MAÏS APRES EPANDAGE

Les macro-éléments et les micro-éléments ont été analysés dans la première culture de maïs aussi bien au stade ensilage que dans les grains récoltés.

1 - MATERIEL ET METHODE

Le Tableau 38 récapitule les diverses analyses réalisées sur les échantillons de maïs.

Tableau 38 : Analyses pratiquées sur les échantillons de maïs

	MAÏS ENSILAGE		MAÏS GRAIN
	Feuilles et tige	Grain	
Biomasse	#	#	#
N	#	#	#
Ca	#		#
Mg	#		#
K	#		#
P	#		#
Fe	#		#
Mn	#		#
Cu	#		#
Zn	#		#
Cr	#		#
Ni	#		#
Pb	#		#
Cd	#		#

1.1 - Azote

La teneur en azote des grains et des parties aériennes végétatives a été déterminée par la méthode Kjeldahl.

1.2 - Phosphore, calcium, magnésium et potassium

Le phosphore, le calcium, le magnésium et le potassium sont déterminés après calcination de la poudre végétale à 550°C dans des creusets en porcelaine. La quantité de poudre végétale est de 1 g dans le cas des feuilles et de 3 g dans le cas des grains. Les cendres sont reprises avec 2 ml d'acide nitrique concentré puis évaporé à sec. Le résidu est alors dissous dans 5 ml d'acide nitrique 1/10, filtré et jaugé à 50 ml.

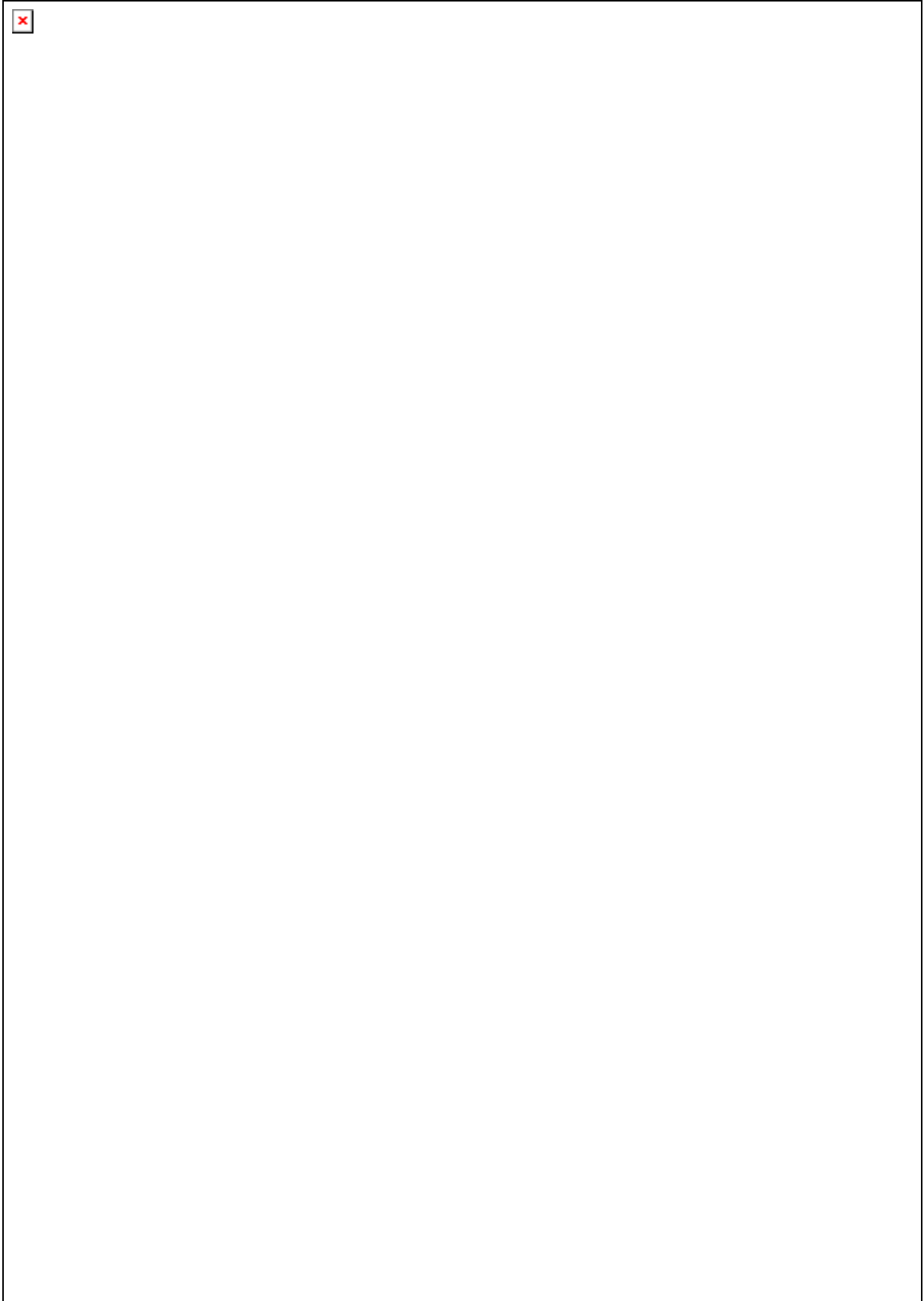


Figure 158 : Photographie en proche infra-rouge de la culture de maïs

Le calcium, le magnésium et le potassium sont déterminés par chromatographie ionique (DIONEX DX-100). Le phosphore est déterminé par colorimétrie à 882 nm après formation d'un complexe vanado-phosphomolydique (CHARLOT, 1961).

1.3 - Eléments métalliques traces (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd)

Les éléments métalliques traces sont déterminés sur la reprise de calcination utilisée pour doser les macro-éléments. Après filtration à 0,2 µm, les métaux sont dosés par ICP-MS.

2 - SUIVI DE LA CULTURE

Dès le début de la culture, le maïs des deux bandes témoins (20 et 30) montre rapidement des carences en azote qui vont bien sûr se répercuter sur le rendement final. L'Association Climatologique de la Moyenne Garonne (ACMG) a réalisé des photographies en proche infrarouge du site (Figure 158). Elles permettent d'accéder à l'indice de végétation et de visualiser l'état du maïs sur l'ensemble du dispositif. A cette longueur d'onde, la réflectance est maximale pour la chlorophylle. Schématiquement, on peut considérer que plus l'indice de végétation est élevé plus la culture est d'un vert intense et plus sa nutrition azotée est satisfaisante. Sur le cliché du 28 juillet 1997, le maïs de la parcelle 3 a un indice de végétation légèrement plus faible que celui de la parcelle 2. Cette différence persiste le 31 août 1997 et explique sans doute les différences observées *in fine* sur la récolte. Sur ce dernier cliché, les zones non fertilisées (contournières et bandes témoins) se distinguent très clairement des zones ayant reçu des apports d'engrais ou de boues.

3 - PRODUCTION DE BIOMASSE ET RENDEMENT

3.1 - Biomasse produite au stade ensilage

La biomasse a été mesurée au stade ensilage le 18 septembre 1997. Le prélèvement des pieds de maïs a été effectué conformément au protocole précédemment établi. Pour chaque point de prélèvement, 3 pieds de maïs sont récoltés et tige et feuilles sont séparées de l'épi. Chacun de ces échantillons composites permet de reconstituer, après division par 3, la biomasse d'un pied de "maïs moyen".

En dépit des multiples précautions prises, la bande non fertilisée de la parcelle 3 a manifestement bénéficié d'un apport latéral d'éléments fertilisants. Il se peut aussi qu'au moment de l'épandage, le vent ait entraîné des poussières de granulés dans la bande 30. La largeur de cette bande (10 m) n'a donc pas suffi pour s'affranchir des effets de bordure puisque même les rangs situés au milieu de cette bande ont eu accès à ces apports. Dans un premier temps, cette contamination a été observée sur le terrain puis a été confirmée par les mesures de rendement et les analyses effectuées sur le maïs. Cette contamination nous a conduit à exclure cette bande témoin (30) lors de l'interprétation des résultats et seule la bande 20 sera utilisée comme référence témoin.

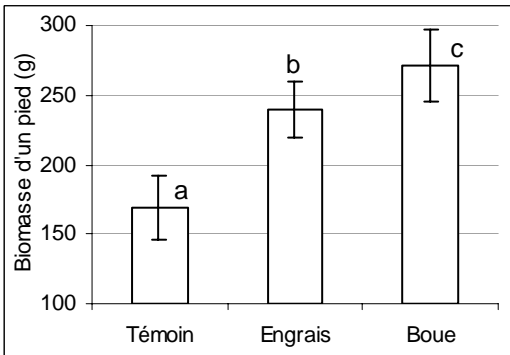


Figure 159 : Biomasse d'un pied

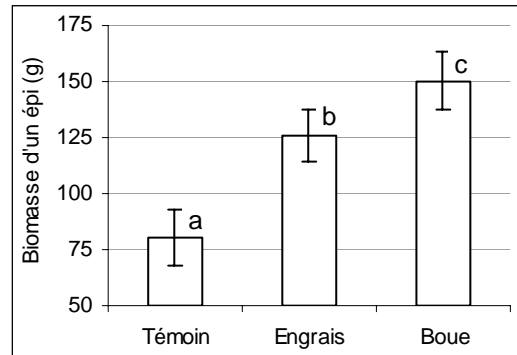


Figure 160 : Biomasse d'un épi

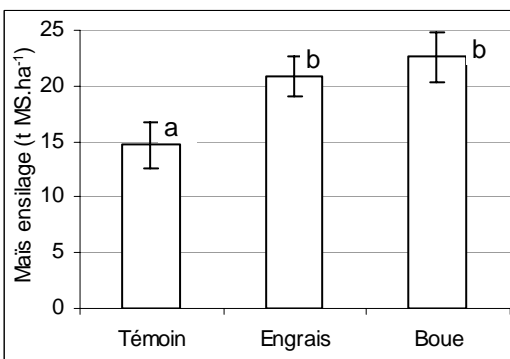


Figure 161 : Rendement du maïs ensilage

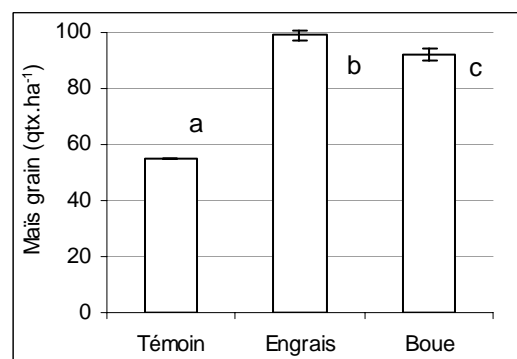


Figure 162 : Rendement du maïs grain

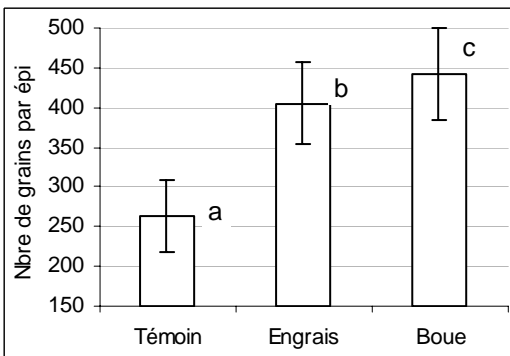


Figure 163 : Nombre de grains par épi

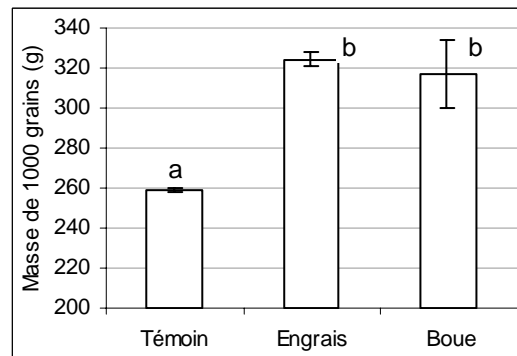


Figure 164 : Masse de 1000 grains

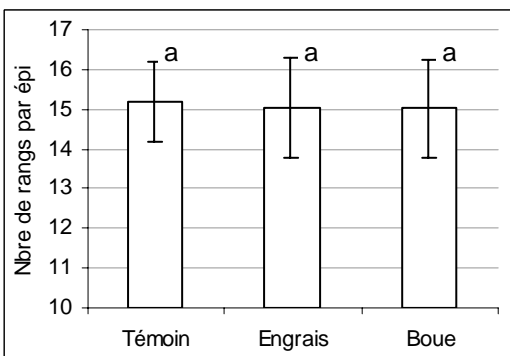


Figure 165 : Nombre de rangs par épi

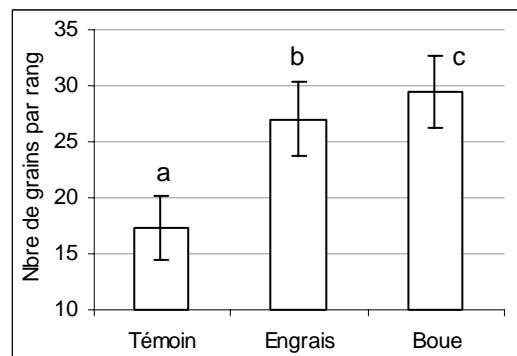


Figure 166 : Nombre de grains par rang

La biomasse totale d'un pied (ou la biomasse d'épi produite par pied), dans le témoin de la parcelle 2 donne des résultats significativement inférieurs aux 2 bandes fertilisées (Figure 159 et Figure 160). La parcelle "boue" donne une biomasse par pied significativement plus importante que celle obtenue sur la parcelle "engrais".

Le nombre de pieds à l'hectare est une composante du rendement essentielle. La densité théorique donnée par le réglage du semoir (87000 pieds) a été vérifiée sur le terrain. In situ, cette densité a été mesurée en comptant le nombre de pieds présents sur une longueur de rang de 10 m. Cette opération a été répétée 10 fois sur chaque parcelle et a permis de compter en moyenne 69,5 pieds/10m sur la parcelle 2 et 66,7 pieds/10m sur la parcelle 3. En couplant ces valeurs moyennes à l'inter-rang, qui est de 80 cm, il est possible de reconstituer la densité réelle de chaque parcelle : cette densité est de 86875 pieds/ha dans la parcelle 2 et de 83400 pieds/ha dans la parcelle 3. La densité de pieds plus faible sur la parcelle "boue" peut provenir d'une moins bonne germination et/ou d'une moins bonne levée. Ces différences ne sont pas obligatoirement imputables au type de fertilisant, mais peuvent aussi être liées à la variabilité du sol. L'horizon BT étant plus superficiel sur la parcelle 3, le sol se ressuie moins vite sur cette parcelle, ce qui peut affecter le développement du maïs pendant les stades sensibles de la germination et de la levée.

En multipliant la biomasse moyenne d'un pied par le nombre de pieds à l'hectare, il est possible d'accéder à la biomasse totale produite par hectare. Les résultats ainsi obtenus confirment ceux obtenus sur un seul pied, à savoir que le témoin 20 a produit moins de biomasse que les parcelles fertilisées (Figure 161). La production de biomasse mesurée sur la parcelle "boue" dépasse, mais de façon non significative celle mesurée sur la parcelle "engrais".

3.2 - Rendement du maïs grain

Parmi les composantes du rendement, le poids de mille grains et le nombre de grains par épi sont beaucoup plus faibles sur le témoin (Figure 163 et Figure 164). Les épis du témoin se distinguent par un nombre de grains par rang nettement inférieur à celui des épis issus des parcelles fertilisées alors que le nombre de rang par épi est identique pour les 3 traitements (Figure 165 et Figure 166). Le poids de 1000 grains n'est pas significativement différent entre les 2 types de fertilisation. Il semblerait que la boue ait légèrement favorisé le développement végétatif des pieds de maïs au détriment du remplissage des grains.

La récolte a été effectuée à la moissonneuse le 17 octobre 1997. Les surfaces récoltées varient entre 300 m² et 4000 m². Ramenés aux normes (15 % d'humidité), les rendements sont en moyenne de 115 ± 2 qtx.ha⁻¹ pour la parcelle 2, de 108 ± 2 qtx.ha⁻¹ pour la parcelle 3 et de 64 qtx.ha⁻¹ pour le témoin (Tableau 39). Exprimés en poids de matière sèche ces résultats donnent en moyenne 99 qtx.ha⁻¹ sur la parcelle "engrais", 92 qtx.ha⁻¹ sur la parcelle "boue" et 55 qtx.ha⁻¹ sur la parcelle témoin (Figure 162). La parcelle fertilisée en boue donne un rendement significativement inférieur à la parcelle fertilisée en engrais Cette différence de

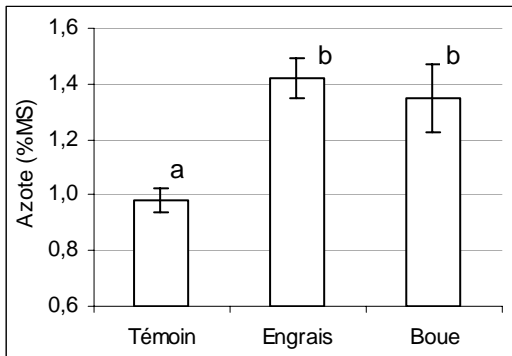


Figure 167 : Teneur en azote du grain

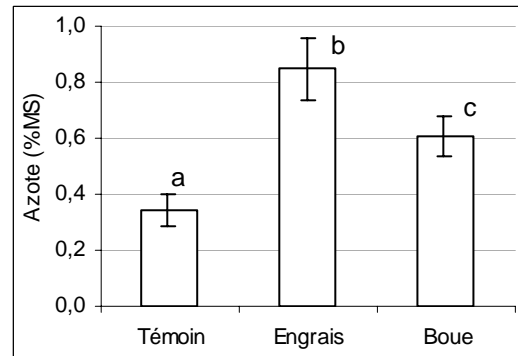


Figure 168 : Teneur en azote des tiges et feuilles

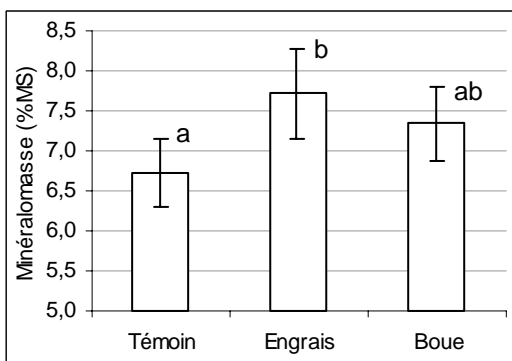


Figure 169 : Minéralomasse des tiges et des feuilles

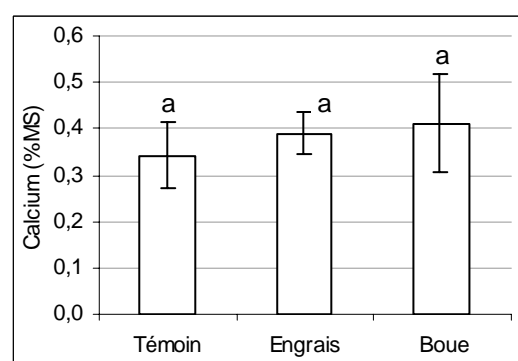


Figure 170 : Teneur en calcium des tiges et des feuilles

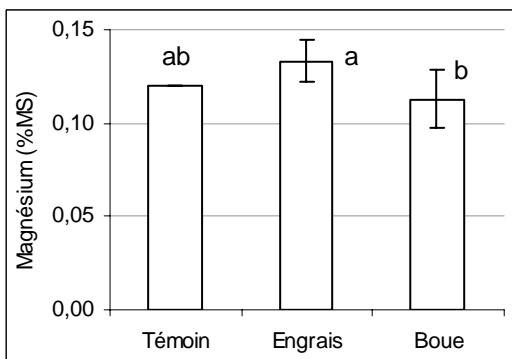


Figure 171 : Teneur en magnésium des tiges et des feuilles

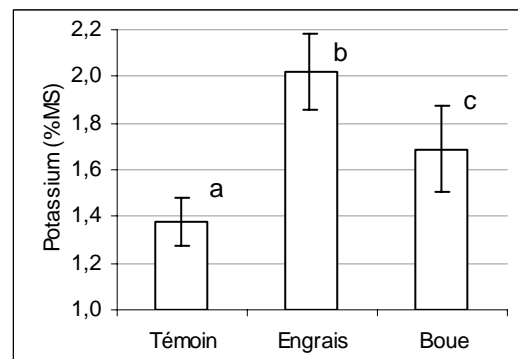


Figure 172 : Teneur en potassium des tiges et des feuilles

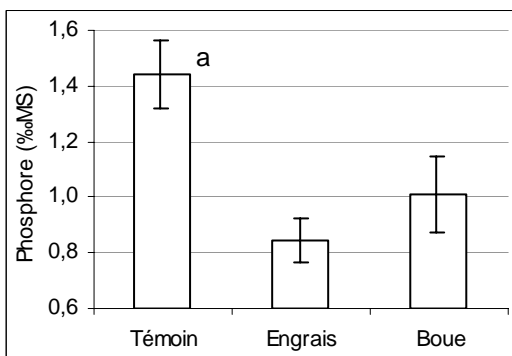


Figure 173 : Teneur en phosphore des tiges et des feuilles

7 qtx.ha⁻¹ ne représente que 6 % du rendement obtenu avec des fertilisants exclusivement minéraux.

Tableau 39 : Rendement du maïs grain

	Surface récoltée (m ²)	Masse humide de grains récoltée (kg)	Humidité du grain (%)	RENDEMENT (Humidité à la récolte) qtx grains.ha ⁻¹	RENDEMENT (Humidité 15%) qtx grains.ha ⁻¹	RENDEMENT (Grain sec) qtx grains.ha ⁻¹
2.0	428	320	26,5	75	64	55
2.1	3952	5340	25,5	135	118	101
2.2	4099	5400	25,9	132	114	98
2.3	2237	2980	26,8	133	114	98
3.1	2045	2540	25	124	109	93
3.2	1394	1740	24,6	125	110	94
3.3	1410	1680	24,3	119	106	90

La différence de rendement entre le traitement “ boue ” et “ engrais ” n’étant pas imputable ni au poids de 1000 grains, ni au nombre de grains par épi, le nombre de pieds à l’hectare pourrait être à l’origine de cette différence. A cette densité plus faible sur la parcelle boue, peut venir s’ajouter une verse légèrement plus forte sur un maïs dont la masse végétative était très développée, et dont la teneur en azote était plus faible que sur la parcelle “ engrais ”.

4 - COMPOSITION DU MAÏS

4.1 - Composition du maïs au stade ensilage

Les macro et micro éléments ont été analysés dans la partie végétative du maïs prélevé le 18 septembre 1997 au stade ensilage et seul l’azote a été dosé dans les grains. Les tiges et les feuilles de trois pieds de maïs ont été broyées ensemble de manière à obtenir des échantillons homogènes. Ceci a été répété trois fois dans chacune des bandes. Les teneurs en macro et micro éléments sont donc des moyennes de 9 échantillons pour les parcelles “boue” et “engrais” et de 3 échantillons pour le témoin.

4.1.1 - Teneurs en macro-éléments du maïs ensilage (Figure 167 à Figure 173)

L’azote a été dosé dans les parties végétatives du maïs ensilage mais également dans le grain issu de ce même prélèvement. Quels que soient les organes considérés, le témoin montre une profonde carence en azote. Les teneurs en azote sont significativement plus faibles sur la parcelle fertilisée en boue que sur la parcelle fertilisée en engrais dans le cas des parties aériennes mais cette différence n’est pas perceptible dans le grain (Figure 167 et Figure 168). Ce léger déficit en azote se traduit par une couleur des feuilles un peu moins verte, qui pourrait expliquerait la réflectance légèrement plus faible sur la parcelle “boue” (Figure 158).

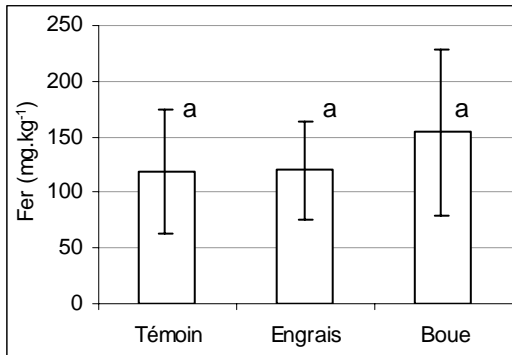


Figure 174 : Teneur en fer des feuilles et des tiges

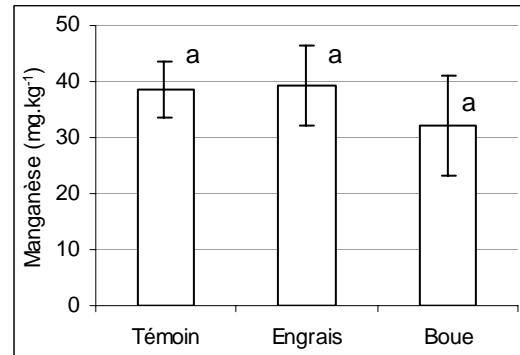


Figure 175 : Teneur en manganèse des tiges et feuilles

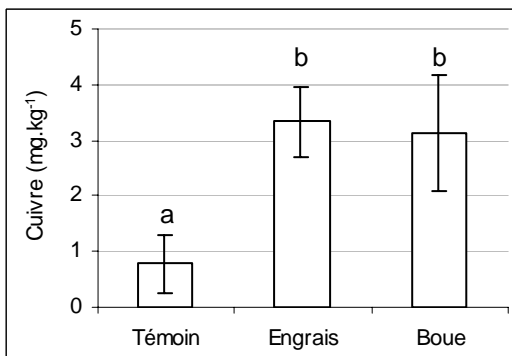


Figure 176 : Teneur en cuivre des tiges et des feuilles

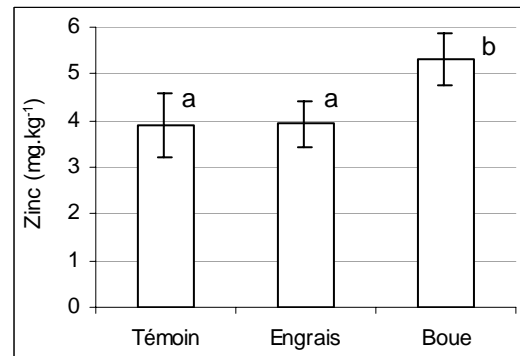


Figure 177 : Teneur en zinc des tiges et des feuilles

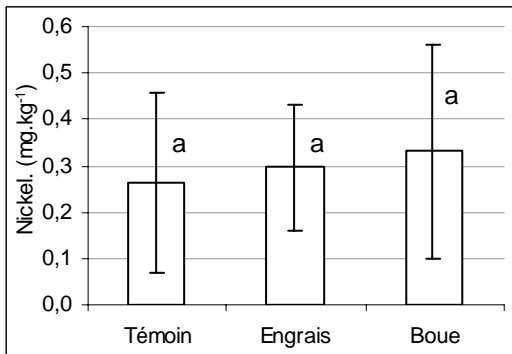


Figure 178 : Teneur en nickel des tiges et des feuilles

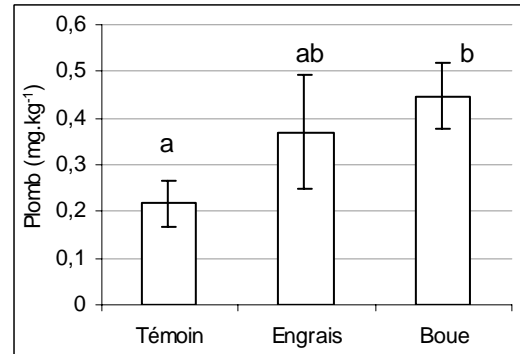


Figure 179 : Teneur en plomb des tiges et des feuilles

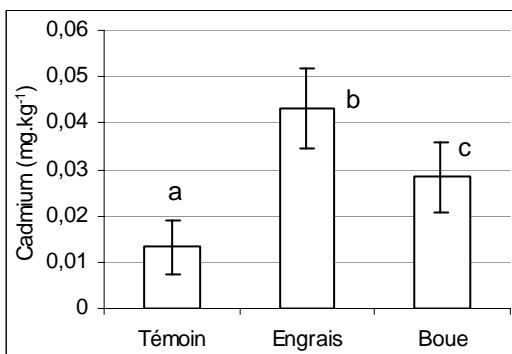


Figure 180 : Teneur en cadmium des tiges et des feuilles

Cependant, il est difficile de parler véritablement de carence puisque les répercussions sur le rendement ne représentent qu'une baisse de 6 %.

Le maïs issu de la parcelle témoin à la plus faible minéralomasse alors que le maïs issu de la fertilisation chimique présente la plus forte teneur en éléments minéraux (Figure 169). Aucune différence significative n'est enregistrée pour le contenu en calcium du maïs (Figure 170). La teneur en magnésium est légèrement plus forte dans le maïs issu de la parcelle engrais que dans celui issu de la parcelle boue (Figure 171). Cette différence se retrouve, de manière plus prononcée, pour le potassium et confirme l'intérêt que pourrait avoir l'apport d'un complément minéral potassique lors d'une fertilisation avec des boues (Figure 172). La faible offre potassique de ces sols est confirmée par la teneur en potassium du maïs témoin, qui est près de 2 fois inférieure à celle du maïs engrais. Pour le phosphore, la teneur est la plus élevée dans le maïs témoin puis viennent ensuite le maïs boues puis le maïs engrais (Figure 173). Dans le cas du maïs témoin, cette forte teneur peut s'expliquer par le fait que le phosphore prélevé par le témoin se trouve "dilué" dans une faible biomasse : un prélèvement minime suffit donc pour observer une forte concentration dans le végétal. Ces données confirment la valeur phosphatée de ces boues. Par ailleurs, elles démontrent que cet élément est assez abondant dans ces sols et que sans fertilisation, le phosphore n'est pas un facteur limitant la production, au moins pour la première année. Produisant moins de biomasse, les pieds carencés en azote ont concentré le phosphore dans leur biomasse.

4.1.2 - Teneurs en micro-éléments du maïs ensilage (Figure 174 à Figure 180)

Concernant le fer (Figure 174), le manganèse (Figure 175), le nickel (Figure 178), aucune différence significative n'est observée entre le maïs issu des 3 traitements. Le témoin engrais présente des teneurs en cuivre (Figure 176) et cadmium (Figure 180) plus faibles que les bandes traitées. Ce type de constat est relativement gênant car il laisse supposer que la carence (manque d'azote pour les témoins) peut être considérée comme un facteur susceptible de modifier l'absorption de certains métaux par la plante : la carence pourrait donc être assimilée à un traitement. En revanche, les teneurs en zinc sont plus élevées sur le traitement boue (Figure 177) mais des teneurs identiques ont été observées sur le témoin boue (résultats non présentés) : cette différence doit donc plus résulter d'un effet parcelle que d'un effet traitement. En effet si une légère contamination peut apporter des quantités d'azote non négligeables puisque l'azote se chiffre en % dans la boue, il est peu probable que cette même contamination puisse apporter des quantités importantes d'un élément dont les teneurs sont de l'ordre du mg.kg^{-1} . Pour le plomb (Figure 179), les teneurs du maïs issu des boues sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans le maïs issu de l'engrais. L'interprétation des teneurs en métaux traces du maïs est relativement délicate puisque ces teneurs sont la résultante de facteurs extrinsèques (traitements testés, teneurs en métaux du sol, pH,...) et de facteurs intrinsèques (variété de maïs, antagonisme ou synergie intervenant lors du prélèvement racinaires de 2 éléments,...)

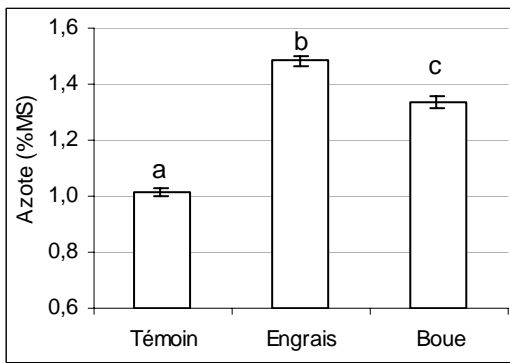


Figure 181 : Teneur en azote du grain

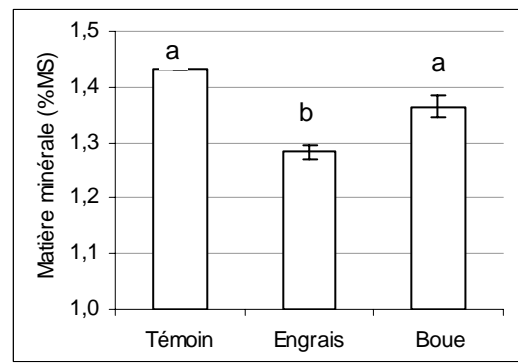


Figure 182 : Minéralomasse des grains

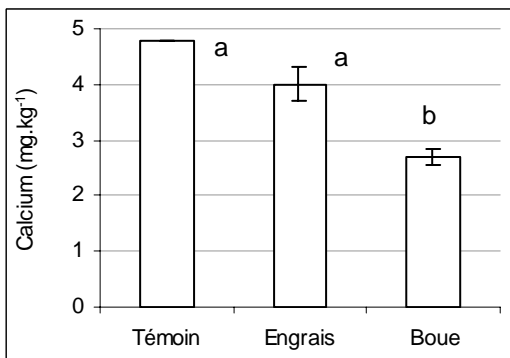


Figure 183 : Teneur en calcium des grains

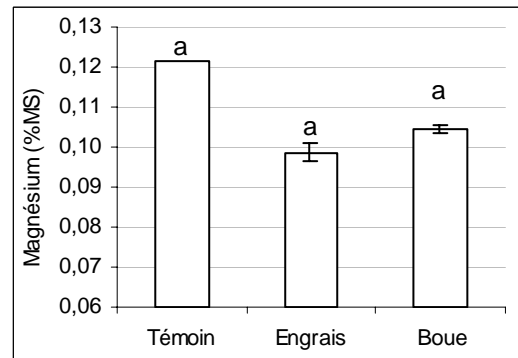


Figure 184 : Teneur en magnésium des grains

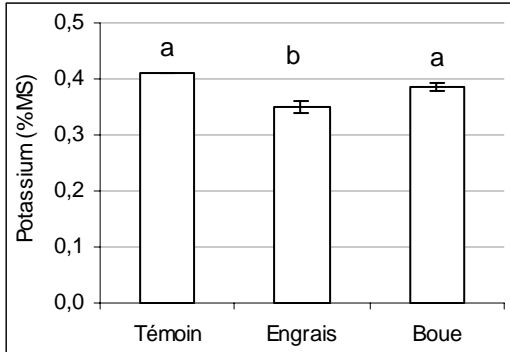


Figure 185 : Teneur en potassium des grains

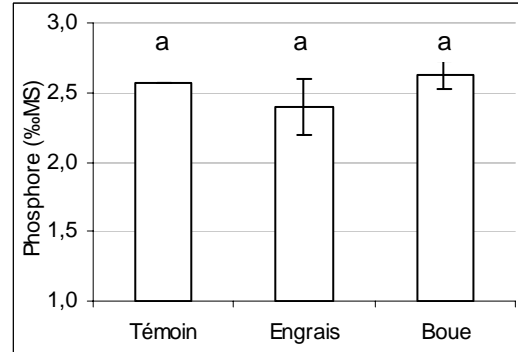


Figure 186 : Teneur en phosphore des grains

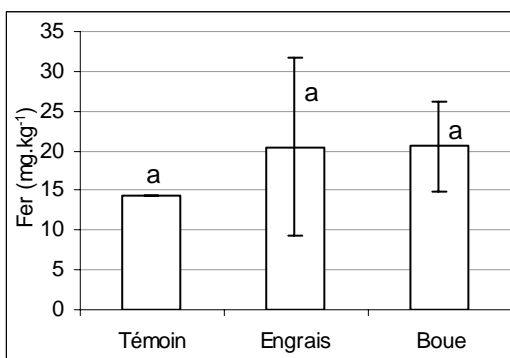


Figure 187 : Teneur en fer des grains

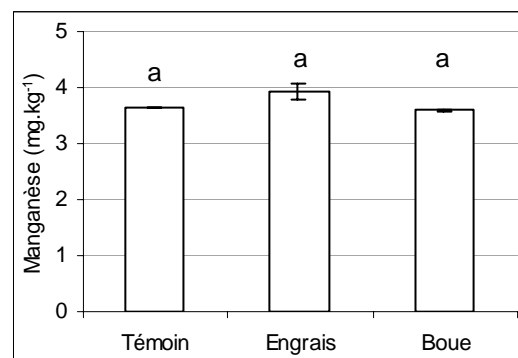


Figure 188 : Teneur en manganèse des grains

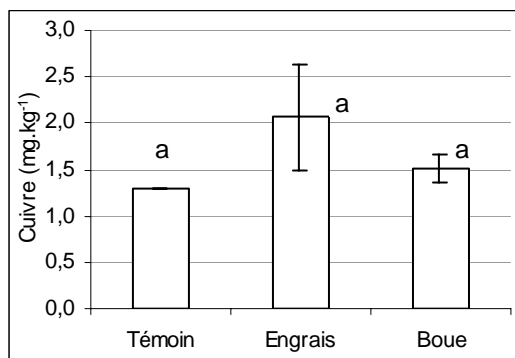


Figure 189 : Teneur en cuivre des grains

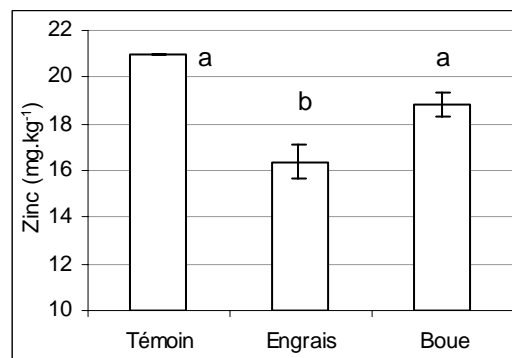


Figure 190 : Teneur en zinc des grains

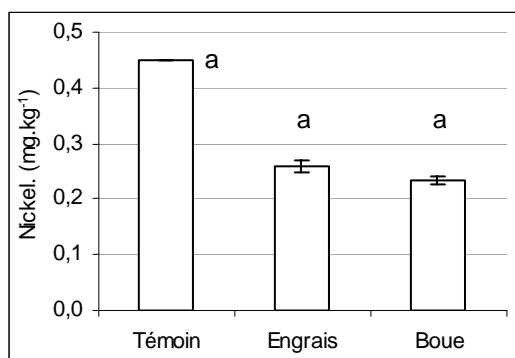


Figure 191 : Teneur en nickel des grains

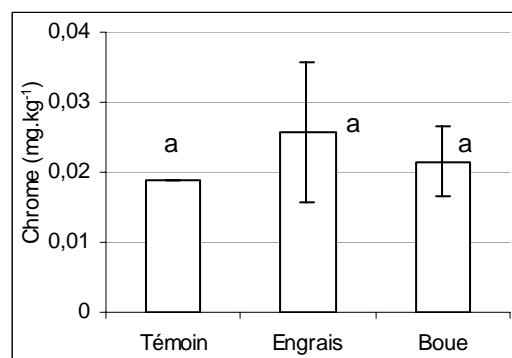


Figure 192 : Teneur en chrome des grains

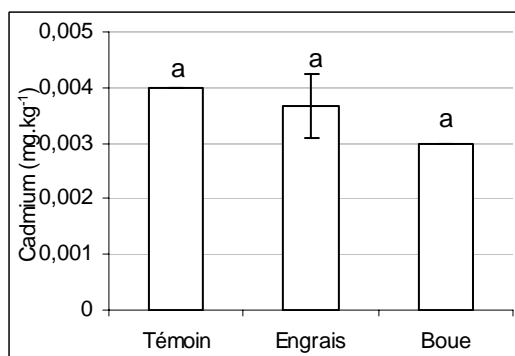


Figure 193 : Teneur en cadmium des grains

4.2 - Composition du maïs grain

Les teneurs en macro et micro éléments des grains au stade moisson sont issues d'un échantillon moyen pour les témoins et de trois échantillons pour les parcelles "boue" et "engrais".

4.2.1 - Teneurs en macro-éléments du maïs grain (Figure 181 à Figure 186)

Les teneurs en azote des grains récoltés dans le témoin et les deux parcelles traitées sont toutes significativement différentes les unes des autres (Figure 181). Ces teneurs sont maximales sur la parcelle "engrais" (1,49 %), viennent ensuite les parcelles "boue" (1,33 %) et "témoin engrais" (1,02 %). Ces résultats confirment le léger déficit en azote observé pour les parties aériennes végétales (Figure 168).

Les teneurs des grains en magnésium (Figure 184) et en phosphore (Figure 186) ne sont pas significativement différentes sur les 3 parcelles. L'excès de phosphore, précédemment observé, dans les feuilles et les tiges du maïs issu de la parcelle témoin ne se répercute pas au niveau des grains. De même, le déficit en potassium des feuilles et des tiges du maïs issu de la parcelle témoin n'est plus perceptible dans les grains. Le maïs issu de la parcelle boue se distingue du maïs fertilisé chimiquement par une minéralomasse (Figure 182) et une teneur en potassium plus élevées (Figure 185). Quel que soit le traitement considéré, les teneurs en calcium des grains apparaissent comme extrêmement faibles (Figure 183).

4.2.2 - Teneurs en micro-éléments du maïs grain

Le contenu en fer (Figure 187), en manganèse (Figure 188), en cuivre (Figure 189), en nickel (Figure 191), en chrome (Figure 192) et en cadmium (Figure 193) des grains de maïs n'est pas significativement différent pour les 3 traitements. Une seule différence significative est observée : il s'agit de la teneur en zinc du maïs issu de la parcelle engrais qui est inférieure à celle du maïs issu des parcelles boues et témoin (Figure 190).

4.3 - Conclusion

La teneur en azote est le paramètre le plus sensible aux différents types de fertilisations testées. Le maïs grain issu de la parcelle boue présente une teneur en azote qui est inférieure de 10 % à celle du maïs issu de la parcelle engrais. Toutefois cette différence apparaît comme relativement faible si l'on garde en mémoire la différence, d'un facteur 4, qui existait entre les stocks d'azote nitrique du sol sur la parcelle boue et la parcelle engrais. En outre, ce léger déficit azoté s'accompagne d'une perte minime de rendement (6 %).

Les effets de la fertilisation phosphatée (engrais ou boues) sont difficilement perceptibles dans la composition du maïs. L'offre en phosphore du sol témoin, qui n'a reçu aucune fertilisation, est suffisante pour obtenir une teneur en phosphore dans les grains identique à celle du grain issu des parcelles fertilisées. Par conséquent, les bénéfices de la fertilisation phosphatée sont occultés par l'apport en phosphore du sol. De plus la quantité de boues à épandre pour couvrir les besoins azotés d'une culture de maïs induit une sur-fertilisation phosphatée. Compte tenu du décalage qui existe entre la quantité de phosphore apportée par l'épandage de boues (près de 500 kg.ha⁻¹ de P₂O₅) et les besoins de la culture de maïs (50 à 100 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ selon le type de récolte pratiquée), le phosphore apparaît comme le principal facteur limitant lors de la valorisation agricole des boues sur ces sols. Il semble donc particulièrement intéressant d'étudier et de suivre le devenir de cette quantité considérable de phosphore (80 à 90 % de l'apport) qui n'est pas utilisée par la culture.

Pour ce qui est de l'influence de la nature de la fertilisation sur le contenu en métaux du maïs, aucune tendance ne se dégage clairement. Les coefficients de variations élevés de chaque élément rendent compte de la grande variabilité des teneurs mesurées dans le maïs, en particulier dans le cas du maïs ensilage (Tableau 40). Cette forte hétérogénéité, déjà identifiée par le passé (WALLACE *et al.*, 1977 ; BOURRIE *et al.*, 1998), est un obstacle considérable qui tend à masquer les éventuels effets des traitements.

Tableau 40 : Coefficient de variation (en %) des différents éléments métalliques dosés dans le maïs

		Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd
Maïs ensilage	Parcelle engrais	36	18	19	12	45		34	19
	Parcelle boue	48	28	34	10	70		16	23
Maïs grain	Parcelle engrais	55	4	28	4	4	39		16
	Parcelle boue	28	1	10	3	3	23		0

Comparées aux valeurs fournies par la bibliographie, le contenu en métaux de feuilles et des tiges apparaît comme très faible (Tableau 41) alors que la teneur en métaux des grains est très proches des valeurs proposées par KABATA-PENDIAS et PENDIAS (1992) (Tableau 42). Toutefois ce type de comparaison est extrêmement délicat puisque pour une espèce donnée, la teneur varie fortement en fonction de la variété. Ainsi la teneur en Fe, Mn, Zn et Cu de la feuille de l'épi peut varier d'un facteur 1,7 (cas du fer) à 8,7 (cas du zinc) selon la variété (LOUE, 1993). En fonction de la variété de maïs, MENCH (1993) reporte des teneurs en cadmium qui peuvent varier de 0,1 à 3,9 mg.kg⁻¹ dans le grain et de 2,5 à 63 mg.kg⁻¹ dans les feuilles. De plus pour une variété donnée, les teneurs vont varier en fonction de l'organe considéré : les racines sont considérées comme l'organe le plus riche en éléments métalliques traces puis viennent ensuite les feuilles et le grain (KIRKHAM, 1975 ; JUSTE *et al.*, 1995). Pour un organe donné d'une variété donnée, la teneur en éléments traces peut également varier en fonction du stade de la plante : des remobilisations vers certains organes peuvent survenir et le prélèvement d'un élément donné peut se faire préférentiellement à un stade végétatif donné. MENCH (1993) note que la minéralomasse de Cu, Cd, Ni et Mn dans les parties aériennes du maïs présente une phase d'accroissement exponentielle entre le 30^{ème} et le 60^{ème} jour de végétation, tandis que celle de Fe ou Pb augmente linéairement.

Tableau 41 : Comparaison des teneurs en éléments métalliques des feuilles et des tiges du maïs de Poucharramet (tout traitements confondus) avec les teneurs des parties aériennes végétatives de végétaux relevées dans la bibliographie.

	MAÏS POUCHARRAMET (feuilles et tiges)	TOUT TYPE DE VEGETAUX			MAÏS		
		KABATA PENDIAS et al (1992)		MENCH (1993)	CHAPMAN (1973)		LOUE (1993)
		Risque de carence	Gamme de teneurs	Gamme de teneurs	Risque de carence	Gamme de teneurs	Gamme de teneurs
Fe	119 - 154			50 - 200	24 - 56	56 - 178	100 - 150
Mn	29 - 39	10 - 30	30 - 300	50 - 150		120	25 - 50
Cu	0,8 - 3,4	2 - 5	5 - 30	5 - 15		9	3 - 6
Zn	3,9 - 5,3	10 - 20	27 - 150	25 - 50	9 - 23	15 - 105	20 - 40
Ni	0,2 - 0,3		0,1 - 5	0,1 - 3			
Cr			0,1 - 0,5	0,2 - 1		0,2 - 2	
Pb	0,03 - 0,04		5 - 10			8	
Cd	0,02 - 0,04		0,05 - 0,2				

Tableau 42 : Comparaison des teneurs en éléments métalliques du maïs grain de Poucharramet (tout traitements confondus) avec les teneurs relevées dans la bibliographie.

	MAÏS POUCHARRAMET	KABATA-PENDIAS et al (1992)	LOUE (1993)	CHAPMAN (1973)
Fe	14 - 21	17	25 - 35	
Mn	3,6 - 3,9	3,6	10 - 20	
Cu	1,3 - 2,1	1,4 - 2,1	2 - 5	
Zn	13 - 21	25 - 36	20 - 40	
Ni	0,24 - 0,45	0,22 - 0,34		0,14
Cr	0,02 - 0,03			0,48
Pb		<0,3 - 3		
Cd	0,003 - 0,004	0,06 - 0,10		

L'étude des coefficients de transfert sol-plante permet de constater que le transfert des éléments métalliques du sol vers le maïs est extrêmement limité (Tableau 43). Ce coefficient de transfert, qui est calculé comme le rapport de la concentration dans le végétal à celle dans le sol, est toujours inférieur à 0,8 et cela quel que soit l'élément considéré. Bien que très faible, ce coefficient est encore surestimé puisqu'il est calculé à partir des teneurs pseudo-totales (extraction à l'eau régale) du sol et non à partir des teneurs totales réelles.

Tableau 43 : Coefficients de transfert sol-plante des éléments métalliques traces mesurés sur le site de Poucharramet

Elt	Traitement	Coefficient de transfert			plante sol (ALLOWAY, 1995)
		<u>tige+feuilles</u> sol Poucharramet	<u>grain</u> sol Poucharramet	<u>grain</u> tige+feuilles Poucharramet	
Fe	Témoin	0,007	0,001	0,12	
	Engrais	0,008	0,001	0,17	
	Boue	0,010	0,001	0,13	
Mn	Témoin	0,138	0,013	0,09	
	Engrais	0,145	0,015	0,10	
	Boue	0,172	0,019	0,11	
Cu	Témoin	0,113	0,188	1,66	0,1 à 10
	Engrais	0,457	0,283	0,62	
	Boue	0,453	0,218	0,48	
Zn	Témoin	0,143	0,774	5,40	1 à 10
	Engrais	0,142	0,592	4,16	
	Boue	0,209	0,739	3,54	
Ni	Témoin	0,033	0,057	1,71	0,1 à 1
	Engrais	0,037	0,033	0,88	
	Boue	0,045	0,032	0,71	
Cr	Témoin		0,001		0,01 à 0,1
	Engrais		0,002		
	Boue		0,001		
Pb	Témoin	0,020			0,01 à 0,1
	Engrais	0,032			
	Boue	0,039			
Cd	Témoin	0,096	0,029	0,30	1 à 10
	Engrais	0,331	0,028	0,08	
	Boue	0,275	0,029	0,11	

Les coefficients de transfert mesurés correspondent aux valeurs inférieures proposées par ALLOWAY (1995) (Tableau 43). Selon ce même auteur, Mn, Zn et Cd sont les métaux qui sont le plus facilement transportés du sol vers les parties aériennes des végétaux. A l'inverse, Cr et Pb sont des éléments qui sont difficilement transportés vers les parties aériennes et qui tendent à s'accumuler dans les racines. Cu et Ni ont un comportement intermédiaire entre ces 2 groupes d'éléments. Les mesures effectuées sur le site de Poucharramet sont en accord avec cette classification : Cu, Zn, Mn et Cd sont les métaux les plus facilement transférés du sol vers les tiges et les feuilles alors que Pb, Cr et Ni ont des coefficients de transfert inférieurs à 0,05. A l'exception du zinc, les coefficients de transfert du sol vers les organes de réserve sont encore plus faibles que les coefficients de transfert du sol vers les tiges et les feuilles : en plus de la barrière physiologique qui limite le transfert des métaux vers les parties aériennes il existe donc une seconde barrière qui limite l'accumulation de ces mêmes métaux dans les graines. Zn, et dans une moindre mesure Cu, sont les 2 métaux les plus facilement transportés vers les graines. Il semble également que le nickel des parties aériennes végétatives puisse être remobilisé vers les graines. Cette accumulation préférentielle du zinc et du nickel dans les organes de réserve est mentionnée par JUSTE *et al.* (1995) et BOURRIE *et al.* (1998)

5 - EXPORTATION DES ELEMENTS METALLIQUES TRACES PAR LA CULTURE

En multipliant les teneurs en macro et micro-éléments du maïs avec le rendement, il est possible d'accéder aux quantités d'éléments exportés par les récoltes. Ces exportations sont du même ordre de grandeur que celles répertoriées dans la bibliographie (Tableau 44). Exception faite du fer et du manganèse, ces flux sortants sont faibles puisqu'ils représentent au maximum 273 g de métal.ha⁻¹ dans le cas du zinc et seulement moins de 6 g de métal.ha⁻¹ dans le cas du nickel, du chrome, du plomb et du cadmium.

Tableau 44 : Exportation des macro et micro-éléments par une culture de maïs

BIOMASSE	POUCHARRAMET						JUSTE (1988)	LOUE (1993)		
	MAÏS ENSILAGE			MAÏS GRAIN			MAÏS ENSILAGE	MAÏS GRAIN	Parties végétaives correspondantes	TOTAL
	Témoin	Engrais	Boue	Témoin	Engrais	Boue				
	14,6 tMS.ha ⁻¹	21,1 tMS.ha ⁻¹	22,7 tMS.ha ⁻¹	55 qtx.ha ⁻¹	99 qtx.ha ⁻¹	92 qtx.ha ⁻¹	18,5 tMS.ha ⁻¹	85 qtx.ha ⁻¹		
Macro-éléments (en kg.ha ⁻¹)										
N	89	233	226	56	147	123				
P ₂ O ₅	63	74	92	32	54	56	70			
K ₂ O	174	321	285	27	42	43	255			
MgO	29	41	41	11	16	16	50			
CaO	42	63	66	37	55	35				
Micro-éléments (en g.ha ⁻¹)										
Fe	1127	1576	1994	79	203	190				
Mn	360	491	410	20	39	33	530	35 - 90	250 - 600	285 - 690
Cu	14	58	53	7	20	14	60	5 - 30	20 - 60	25 - 90
Zn	158	201	273	116	162	174	410	150 - 250	150 - 350	300 - 600
Ni	5	6	6	2	3	2				
Cr	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2				
Pb	2	4	5							
Cd	0,2	0,5	0,4	0,02	0,04	0,03				

Dans le cas de la fertilisation engrais, une à deux récoltes suffisent pour exporter une quantité de cuivre, zinc, nickel et plomb équivalente ou supérieure à celle apportée par l'engrais. Dans le cas d'une fertilisation de type boue, l'exportation d'une récolte ne permet

au mieux d'exporter que 7 % de la quantité de métal introduite par les boues (cas du zinc) (Tableau 45). Dans les 2 types de fertilisation, les exportations en chrome par les récoltes apparaissent comme négligeables. Dans le dispositif anglais de longue durée de Woburn, les cultures ont exporté en 20 ans entre 0,03 % (cas du chrome) et 0,6% (cas du zinc) de la quantité de métal apportée par les épandages successifs de boues contaminées (MCGRATH, 1987). Pour ce dispositif et toujours selon ce même auteur, il faut compter entre 3700 ans (cas du zinc) et 70 000 ans (cas du chrome) pour exporter une quantité de métal avec les récoltes équivalente à la quantité de métal apportée par les boues, à raison d'une récolte par an. Dans le cas de l'essai de Couhins (INRA de Bordeaux), GOMEZ et *al.* (1992) qualifient les exportations par les récoltes d'insignifiantes : 25 années de récolte ne permettent pas d'exporter plus de 1 % de la quantité totale de métal apportée par des épandages successifs de boues.

Tableau 45 : Expression des exportations de la récolte en % de la quantité d'éléments apportée par les intrants

	Quantité de métal exportée par la récolte (exprimée en % de la quantité de métal apportée par l'intrant)			
	cas de la boue		cas de l'engrais	
	récolte ensilage	récolte grain	récolte ensilage	récolte grain
Cu	3	1	334	117
Zn	7	5	417	336
Ni	4	1	126	55
Cr	0	0	1	1
Pb	1	0	1959	-
Cd	2	0	19	1

6 - DETERMINATION DE LA VALEUR FERTILISANTE DE LA BOUE

La valeur fertilisante azotée de la boue a été déterminée en calculant les coefficients apparents d'utilisation de l'azote de l'engrais ($CAUN_{\text{ENGRAIS}}$) et de la boue ($CAUN_{\text{BOUE}}$) qui permettent d'obtenir un coefficient d'équivalence engrais de l'azote de la boue. La même démarche a été suivie pour la valeur fertilisante phosphatée.

6.1 - Exportation d'azote par le maïs

Il est possible de quantifier l'efficacité de l'engrais en déterminant précisément comment l'azote des fertilisants a été utilisé par le maïs pour élaborer sa matière végétale. On calcule ainsi le coefficient apparent d'utilisation de l'azote ($CAUN$) pour les 2 types d'intrant utilisés :

$$CAUN_{\text{ENGRAIS}} = ((N_{\text{EXP. ENGRAIS}} - N_{\text{EXP. TEMOIN}}) / N_{\text{TOT. ENGRAIS}}) \times 100$$

$$CAUN_{\text{BOUE}} = ((N_{\text{EXP. BOUE}} - N_{\text{EXP. TEMOIN}}) / N_{\text{TOT. BOUE}}) \times 100$$

Avec : $N_{\text{EXP. ENGRAIS}}$: quantité (en kg) de N exporté par le maïs fertilisé par l'engrais

$N_{\text{EXP. BOUE}}$: quantité (en kg) de N exporté par le maïs fertilisé par la boue

$N_{\text{EXP. TEMOIN}}$: quantité (en kg) de N exporté par le maïs non fertilisé (témoin)

$N_{\text{TOT. ENGRAIS}}$: quantité (en kg) de N apporté par l'engrais

$N_{\text{TOT. BOUE}}$: quantité (en kg) de N apporté par la boue

Comme l'on pouvait s'y attendre, le $CAUN_{\text{ENGRAIS}}$ est supérieur, de près du double, au $CAUN_{\text{BOUE}}$ (Tableau 46). Les détails des calculs figurent dans l'annexe 2. Ce fait s'explique aisément par la spéciation de l'azote dans les 2 types d'intrants : il est présent sous forme de sels très solubles dans l'engrais alors qu'il se trouve principalement sous forme de protéines microbiennes dans les boues.

Tableau 46 : Calcul du CAUN de l'engrais et de la boue

	$N_{\text{EXP PAR LE MAÏS}}$ kg.ha ⁻¹	$N_{\text{TOT INTRANT}}$ kg.ha ⁻¹	$N_{\text{EXP PAR LE MAÏS}} - N_{\text{EXP TEMOIN}}$ kg.ha ⁻¹	CAUN (%)
		PARCELLE	TEMOIN	
20	89	0	-	
		PARCELLE	ENGRAIS	
21	239	240	150	63
22	220	240	131	55
23	240	240	151	63
Moyenne	233	240	144	60
		PARCELLE	BOUE	
31	233	500	144	29
32	190	500	101	20
33	255	500	166	33
Moyenne	226	500	137	27

Le Coefficient d'Equivalent Engrais Azoté (ou CEEN) permet d'évaluer le nombre de kilos d'azote de boue qu'il faut fournir pour obtenir l'effet équivalent (d'un point de vue du gain de la production de maïs) à un kilo d'azote d'engrais. Concrètement, ce coefficient est le rapport entre la quantité d'azote apporté par l'engrais et la quantité d'azote apporté par la boue pour la même exportation d'azote dans la biomasse du maïs fertilisé avec l'engrais et la boue. Ce coefficient est obtenu en faisant le rapport suivant :

$$CEEN = CAUN_{\text{BOUE}} / CAUN_{\text{ENGRAIS}} = 0,45$$

Cette valeur est relativement élevée par rapport à ce que l'on peut trouver dans la littérature pour ce type de boue (BOURGEOIS *et al.*, 1996). Ayant fait l'objet d'un séchage thermique modéré, puisqu'il reste 10 % d'humidité, ces boues contiennent encore une importante fraction d'azote ammoniacal ce qui peut expliquer le coefficient d'équivalent engrais relativement élevé et qui confère à ces boues une valeur azotée appréciable.

6.2 - Exportation du phosphore par le maïs

Par un raisonnement analogue au précédent, il est également possible de calculer les coefficients apparents d'utilisation du phosphore (CAUP) de l'engrais et de la boue (Tableau 47). Les détails des calculs figurent dans l'annexe 2.

Tableau 47: Calcul du CAUP de l'engrais et de la boue

	$P_{\text{EXP PAR LE MAÏS}}$ kg P_2O_5 .ha ⁻¹	$P_{\text{TOT INTRANT}}$ kg P_2O_5 .ha ⁻¹	$P_{\text{EXP PAR LE MAÏS}} - P_{\text{EXP TEMOIN}}$ kg P_2O_5 .ha ⁻¹	CAUP (%)
		PARCELLE	TEMOIN	
20	63	0	-	
		PARCELLE	ENGRAIS	
Moyenne	74	85	11	13
		PARCELLE	BOUE	
Moyenne	92	488	29	6

Contrairement au CAUN de l'engrais, le CAUP de ce même engrais est faible ce qui suggère que le phosphore issu de cet engrais a été très peu sollicité par la culture. Le phosphore de l'engrais étant sous forme de sels solubles, sa biodisponibilité est donc importante et ce paramètre devrait garantir un CAUP de l'engrais beaucoup plus élevé. Une des explications les plus probables expliquant la faiblesse de CAUP peut se trouver au niveau de l'important stock de phosphore présent dans le sol. Cet important pool de phosphore, qui résulte en partie d'une surfertilisation phosphatée liée à l'agriculture intensive, entre en concurrence directe avec le phosphore de l'engrais. Dans ce type de sol, le phosphore n'est donc pas un facteur limitant pour la culture de maïs. Comme précédemment, il est également possible de calculer un Coefficient d'Equivalent Engrais Phosphaté (CEEP) :

$$\text{CEEP} = \text{CAUP}_{\text{BOUE}} \backslash \text{CAUP}_{\text{ENGRAIS}} = 0,46$$

Cette valeur élevée du CEEP illustre la forte valeur phosphatée de ces boues.

7 - CONCLUSION

Cette étude a démontré qu'un apport de boue est en mesure de répondre aux besoins d'une culture de maïs. Les quantités d'azote et de phosphore, ainsi que les CAU élevés qui leur sont associées, ont permis d'obtenir un rendement et des teneurs en azote dans le grain satisfaisants mais légèrement inférieurs à ceux de la fertilisation chimique. Aucune dégradation de la qualité de la récolte n'a été enregistrée suite à l'apport de boue.

Après la récolte du maïs, une culture de ray-grass destinée à piéger les nitrates a été implantée sur l'ensemble du dispositif. L'important développement de cette culture sur la parcelle engrais laisse supposer que le reliquat d'azote présent sur cette parcelle est nettement supérieur à celui présent sur la parcelle boue. Cette observation pourrait être confirmée par l'analyse des quantités d'azote exporté par les eaux de drainage.

E – BOUE ET QUALITE DES EAUX DE DRAINAGE

L'année 1997-1998 a été particulièrement sèche (Figure 3) mais deux épisodes de drainage ont permis d'étudier la qualité des eaux de percolation.

1 - MATERIEL ET METHODE

L'épisode de drainage de décembre 1997 et celui de janvier 1998 (Figure 194), sont les premiers survenant après de long mois de sécheresse où seule l'irrigation a contribué à humidifier le sol. Les granulés de boues s'étant fortement dégradés à la fin de l'été 1997, ces premiers épisodes pluvieux, qui étaient susceptibles d'entraîner des éléments issus de la minéralisation des granulés, ont donc fait l'objet d'un suivi méticuleux : les concentrations en éléments majeurs et éléments traces métalliques ont été analysées au pas de temps journalier parallèlement aux mesures débitométriques (c.f. Chapitre B, paragraphe 3.4). Les teneurs des eaux de drainage en éléments métalliques traces étant très faibles, leur détermination est difficile et nécessite obligatoirement des analyses par ICP-MS. En effet, les deux éléments les plus abondants sont le cuivre et le zinc dont les concentrations restent de l'ordre du ppb ($\mu\text{g.l}^{-1}$). Il était donc impossible de réaliser un suivi continu de ces paramètres, nous avons donc décidé de ne suivre qu'un seul épisode de drainage, en l'occurrence le premier qui fait suite à la dégradation des granulés. Durant cet épisode, la lame d'eau drainée sur la parcelle a été de 41 mm sur la parcelle engrais et de 40 mm sur la parcelle boue : dans les 2 cas cette lame d'eau représente près de 50 % du volume drainé lors de cette saison. En terme de débit, les 2 parcelles donnent des réponses très proches (Figure 194). Pour une question de lisibilité des graphiques, seule la courbe débitométrique de la parcelle 3 a donc été retranscrite sur les figures où sont répertoriées les concentrations en éléments majeurs et mineurs.

Les drains étant situés entre 85 et 115 cm de profondeur, la composition des eaux de drainage analysées est la résultante de la contribution de l'horizon labouré mais aussi des horizons profonds. La contribution des drains (matières plastiques) à la composition des eaux de drainage est supposée négligeable car d'une part les eaux drainées sont peu agressives (pH proche de la neutralité) et d'autre part le système de drains est en fonction depuis plus de 15 ans. Si des éléments solubles à l'eau existaient au sein des drains ils ont vraisemblablement été entraînés depuis longtemps par les quantités d'eau considérables qui ont circulé dans ces drains durant ces 15 années.

Les échantillons d'eau ont été filtrés à $0,2 \mu\text{m}$ afin de distinguer les métaux présents sous forme soluble et sous forme particulaire. Toutefois le volume des échantillons (500 ml) n'a pas permis de recueillir suffisamment de matière particulaire pour procéder à des analyses.

1.1 - Dosage des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) et des anions majeurs (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-})

Après filtration à 0,2 μm , les cations et les anions majeurs ont été dosés par chromatographie ionique (DIONEX DX-100). Les teneurs en phosphate et en ammonium étaient inférieures au seuil de détection de l'appareil ($<1 \text{ mg.l}^{-1}$), dans tous les échantillons.

1.2 - Dosage des éléments métalliques traces (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd)

Après filtration et acidification (2 % HNO_3 bidistillé), les éléments métalliques traces ont été dosés par ICP-MS.

2 - LIXIVIATION DES CATIONS ET DES ANIONS MAJEURS

Toutes les études menées précédemment sur ce site ont montré que l'élément qui pose le plus de problème de pollution à l'exutoire des parcelles drainées est l'azote nitrique (GUIRESSE et al., 1995). Il était donc impératif de surveiller l'évolution de la teneur en nitrates longtemps après l'épandage.

2.1 - Lixiviation de l'azote nitrique

Les concentrations en nitrates des eaux ont été suivies pendant l'été 1997, l'hiver 1997-1998, l'été 1998 et le début de l'hiver 1998-1999, toutes les mesures sont consignées dans l'annexe 3.

Deux jours après l'épandage, une pluie de 18 mm a donné lieu aux premiers écoulements qui ont été entretenus par des épisodes pluvieux successifs jusqu'au début du mois de juin 1997. Les concentrations en nitrates fluctuent entre 50 et 60 mg.l^{-1} . Jusqu'au 22 mai 1997, les eaux issues de la parcelle boue sont légèrement moins chargées en NO_3^- que celles issues de la parcelle engrais. La tendance s'inverse au début du mois de juin, avec un pic sur la parcelle boue jusqu'à 70 mg.l^{-1} durant 24 heures.

Au cours de l'hiver 1997-1998, les très faibles précipitations et la présence d'une culture piège à nitrates (ray-grass) expliquent les très faibles volumes drainés. La saison de drainage intense s'est réduite à un seul grand épisode de drainage intense, du 24 décembre au 16 janvier, au cours duquel la teneur en azote nitrique fluctue toujours de 40 à 65 mg.l^{-1} (Figure 199). Durant cet épisode, les concentrations en nitrates dans les eaux de drainage de la parcelle engrais sont significativement supérieures à celles mesurées pour la parcelle boue. Cette différence se retrouve également dans le développement de la culture de ray-grass destinée à piéger les nitrates : le ray-grass s'est beaucoup mieux développé sur la parcelle 2 que sur la parcelle 3, indiquant la présence d'un reliquat azoté plus important sur la parcelle 2.

En 1998, les parcelles 2 et 3 sont cultivées en maïs et reçoivent toutes les deux une fertilisation chimique identique. Les orages de l'été 1998 ajoutés à l'irrigation ont déclenché plusieurs épisodes de drainage en juillet et en août. Pendant toute la période de mesure (du 17 juillet au 15 août 1998) les teneurs en nitrates sont plus fortes dans les eaux de la parcelle

engrais où elles fluctuent entre 30 et 45 mg.l⁻¹ que dans celles de la parcelle boue où elles varient de 25 à 40 mg.l⁻¹.

Cette différence de comportement se poursuit pendant l'hiver 1998-1999 au cours duquel la courbe d'évolution des nitrates de l'eau de la parcelle engrais reste toujours au-dessus de celle de la parcelle boue, l'écart moyen entre les deux courbes étant de 5 mg.l⁻¹. Cette différence s'estompe à partir du 10 janvier 1999.

En cumulant les produits des débits journaliers par les concentrations journalières en N-NO₃⁻, il est possible d'obtenir les quantités d'azote nitrique perdu par lixiviation. Le résultat de ces calculs donne entre 2 et 5 kg de N-NO₃ perdu par hectare au cours de chaque saison étudiée (été 1997, hiver 1997-1998, été 1998, hiver 1998-1999) sans qu'il n'y ait aucune différence significative entre les parcelles (Tableau 48).

Tableau 48 : Lixiviation de l'azote nitrique dans les eaux de drainage

Période	Parcelle	Lame d'eau drainée (mm)	N-NO ₃ ⁻ lixivié (kg.ha ⁻¹)	Concentration moyenne pondérée (mg de NO ₃ ⁻ .l ⁻¹)
Eté 1997 (1/06/97 - 1/09/97)	Engrais	39	5	56
	Boue	45	6	57
Hiver 1997-1998 (9/12/97 - 27/04/98)	Engrais	41	5	55
	Boue	40	5	52
Eté 1998 (18/05/98 - 27/09/98)	Engrais	59	3	24
	Boue	62	3	20
Hiver 1998-1999 (3/12/98 - 5/02/99)	Engrais	32	2	22
	Boue	32	2	30

Ces quantités d'azote perdu par drainage sont négligeables au vu des quantités apportées par les engrais, mais également au vu des pertes mesurées les années antérieures (10 et 60 kg N/ha selon le climat). Les très faibles quantités d'azote lixivié en 1997 et 1998 sont essentiellement dues au climat sec ainsi qu'à l'implantation du ray-grass comme culture piège.

Le rapport entre N-NO₃⁻ lixivié et la lame d'eau drainée pendant la même période, donne une concentration en azote nitrique moyenne pondérée sur la saison (Tableau 48) : ces teneurs moyennes varient entre 20 et 60 mg NO₃⁻.l⁻¹.

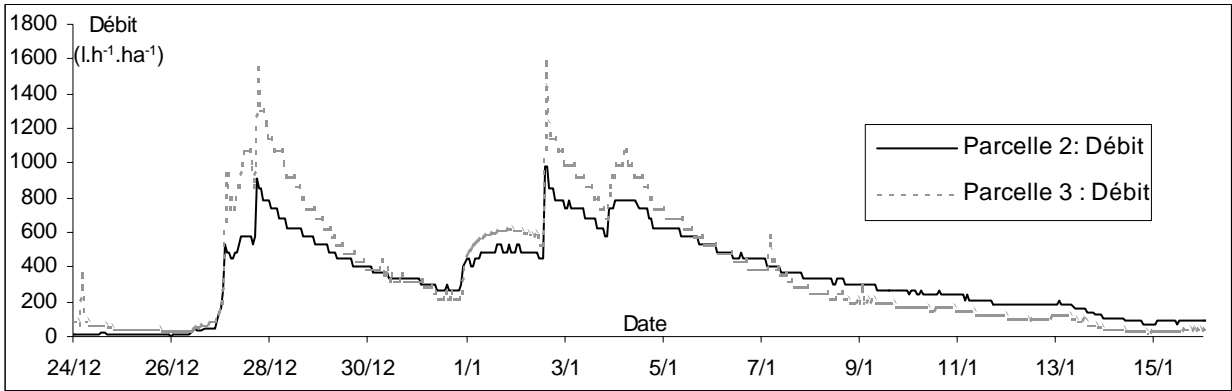


Figure 194 : Evolution des débits sur les parcelles 2 et 3

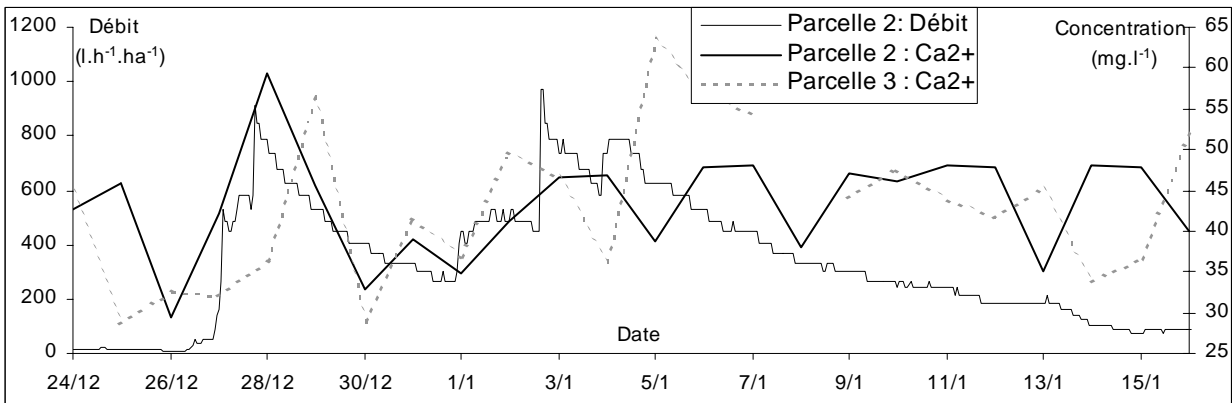


Figure 195 : Concentration en calcium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

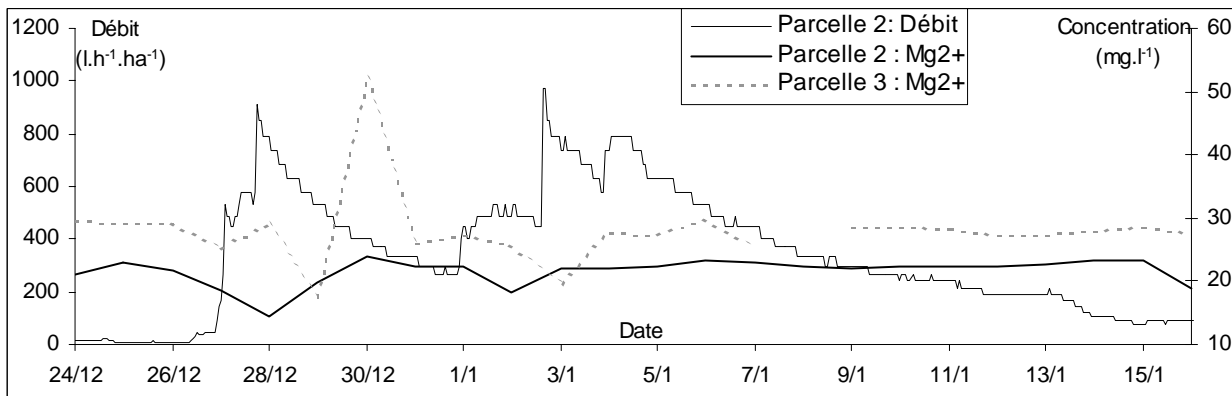


Figure 196 : Concentration en magnésium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

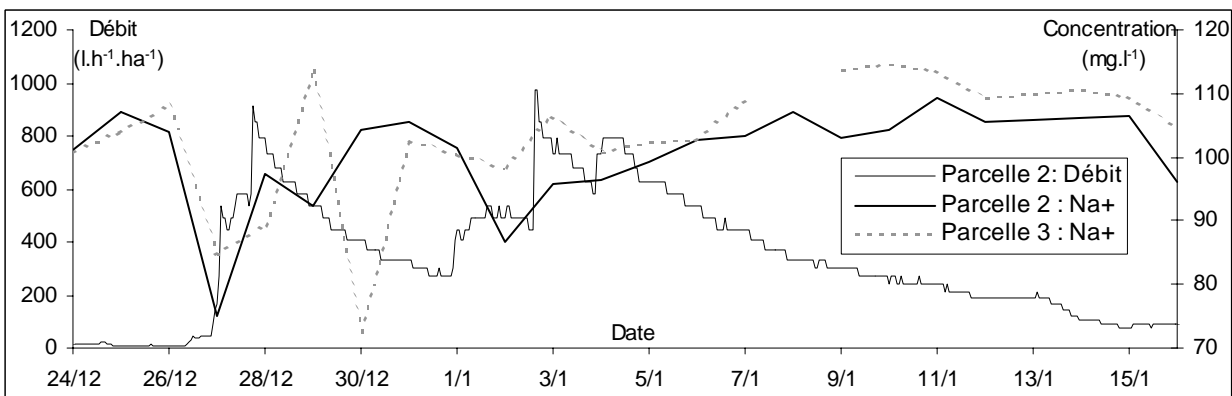


Figure 197 : Concentration en sodium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

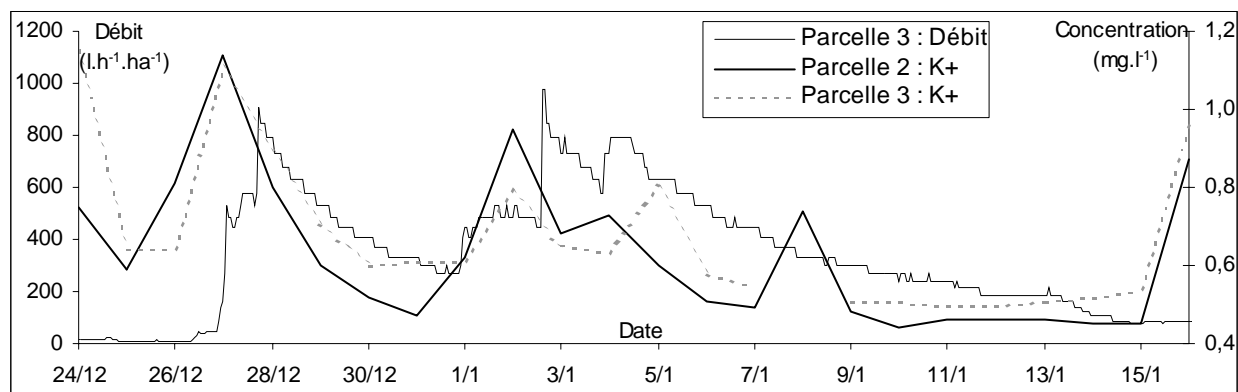


Figure 198 : Concentration en potassium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

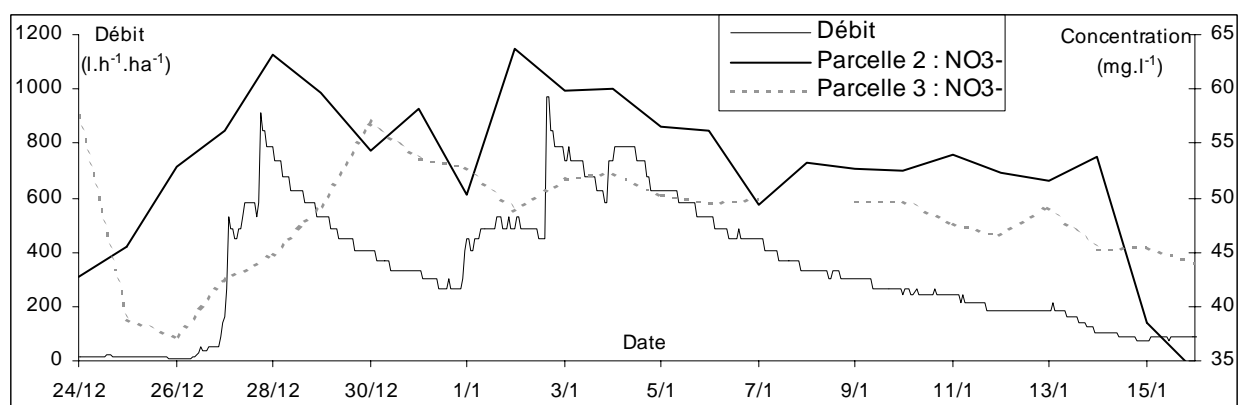


Figure 199 : Concentration en nitrate dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

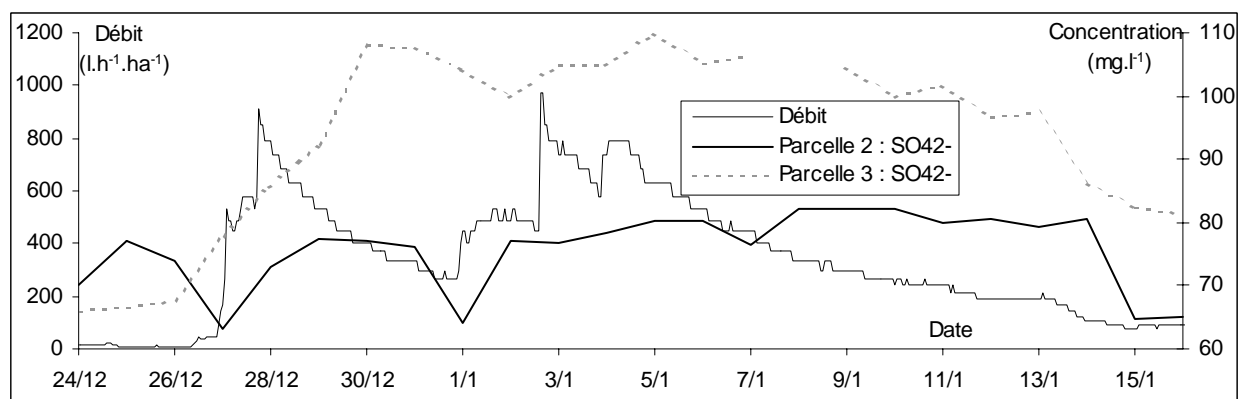


Figure 200 : Concentration en sulfate dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

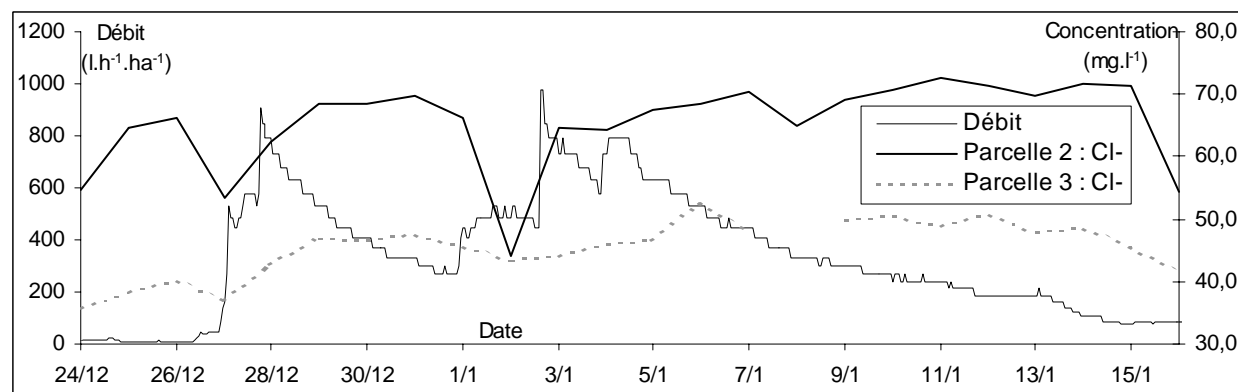


Figure 201 : Concentration en chlorure dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

Finalement, qu'il s'agisse des concentrations ou des flux d'azote lixivié, ces niveaux de pollution nitrique sont très faibles par rapport à ceux mesurés les années précédentes (GUIRESSE et al., 1995 ; RAKOTONANDRASANA, 2000) ou sur d'autres sites expérimentaux (ARLOT, 1999).

2.2 - Lixiviation des autres ions majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-})

Le drainage n'est pas un écoulement continu : lorsque intervient une pluie, le débit des drains augmente brutalement jusqu'à une valeur maximale appelée débit de pointe. Quand la pluie cesse, le débit diminue lentement jusqu'à des valeurs très faibles dites de tarissement qui peuvent s'annuler si une nouvelle pluie ne survient pas (GUIRESSE *et al.*, 1989 ; ZIMMER *et al.*, 1991).

La circulation de l'eau qui transite jusqu'au drain varie tout au long d'un épisode de drainage : pendant la montée de crue, l'eau de pluie interceptée par la surface va saturer le sol et emprunter les voies de circulation les plus rapides – c'est à dire les plus perméables – que sont l'horizon de surface et la tranchée de drainage. Quand la pluie cesse, le sol se ressuie et les horizons de plus en plus profonds vont successivement se vidanger jusqu'à ce que le niveau de la nappe passe en dessous du niveau des drains ou atteignent un horizon trop peu perméable pour conduire l'eau jusqu'aux drains.

Une des conséquences de ce fonctionnement hydrologique est la variation de la composition chimique des eaux de drainage au cours d'un épisode en fonction du compartiment du profil qui se vidange. Ainsi le sodium et le magnésium, qui sont présents sous forme échangeable et en grandes quantités dans les horizons profonds du profil, présentent un pic de concentration qui est différé par rapport au pic du débit (Figure 196 et Figure 197). Ces 2 éléments arrivent donc tardivement dans les eaux de drainage, lors de la contribution au drainage des horizons profonds. Inversement, les pics de concentration en nitrate et en potassium surviennent avant ou pendant le pic de débit (Figure 198 et Figure 199). Ces 2 éléments sont typiques des horizons de surface, ils sont véhiculés par l'écoulement rapide qui emprunte des voies de circulation préférentielle vers les drains (tranchée de drainage, fissures,...). Le calcium et les chlorures semblent se rattacher à ce groupe (Figure 195 et Figure 201). Selon la parcelle considérée, les sulfates se conduisent différemment si bien qu'il est difficile de caractériser le comportement de cet anion (Figure 200). Les autres ions (Si, Al) sont consignés dans l'annexe 4.

La comparaison de la composition des eaux de drainage issues des parcelles boues et engrais permet de relever un certain nombre de différences significatives : les eaux de la parcelle engrais sont plus riches en nitrate et chlorure mais plus pauvres en magnésium et en sulfate que les eaux de la parcelle boue (Tableau 49). Ces différences ne sont pas obligatoirement imputables aux traitements : la différence d'espacement et de profondeur des drains, les épaisseurs variables des divers horizons d'une parcelle à l'autre sont également des facteurs qui peuvent expliquer ces différences. L'analyse d'échantillons d'eau prélevés avant épandage pourrait permettre de lever cette incertitude : si les mêmes différences sont

observées avant épandage alors ces différences ne sont pas liées aux traitements mais plutôt à un effet parcelle. Ces quelques variations de concentration observées dans les eaux de drainage pour un même élément entre la parcelle 2 et la parcelle 3 peuvent être négligées si l'on se place à l'échelle des normes de potabilité. Les eaux de drainage recueillies sur les deux parcelles sont de bonne qualité, à l'exception de la teneur en nitrate qui est très proche de la teneur limite autorisée (Tableau 49). En additionnant les produits du débit journalier par la concentration journalière, il est possible de quantifier les exportations des divers éléments durant l'épisode étudié. Sur les 2 parcelles, ces exportations sont maximales pour le sodium, les chlorures et les sulfates. Il semble que globalement les deux parcelles répondent de la même façon aux deux types d'intrants appliqués : engrais et boues.

Tableau 49 : Synthèse des données acquises lors de l'épisode de drainage du 24/12/97 au 16/01/98 – Cas des éléments majeurs

	Norme de potabilité (mg.l ⁻¹)	Concentration moyenne (mg.l ⁻¹)			Concentration moyenne pondérée (mg.l ⁻¹)		Exportation (kg.ha ⁻¹)	
		Parc. 2	Parc. 3	Différence ¹	Parc. 2	Parc. 3	Parc. 2	Parc. 3
Ca²⁺		43,3	43,1	NS	44,2	43,8	8,53	9,32
Mg²⁺	50	21,6	28,1	*	21,0	27,0	4,06	5,75
Na⁺	150	101	104	NS	97,7	99,6	18,9	21,2
K⁺	12	0,63	0,67	NS	0,67	0,73	0,13	0,16
NO₃⁻	50	53,0	48,4	*	56,3	49,2	10,9	10,5
SO₄²⁻	250	75,8	93,8	*	75,9	97,5	14,7	20,8
Cl	200	65,4	45,5	*	64,2	44,9	12,4	9,6

¹ NS : différence non significative

* : différence significative P<0,05

2.3 - Lixiviation des éléments métalliques (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd)

Tout comme pour les éléments majeurs, des différences sont également observables dans les concentrations : les eaux de la parcelle engrais se distinguent par des concentrations plus fortes en chrome et en plomb et plus faibles en zinc et en cadmium que celles de la parcelle boue (Tableau 52). Là encore, ces différences paraissent difficilement attribuables aux traitements : le chrome et le plomb sont amenés en faibles quantités par les boues et ces 2 éléments sont considérés comme les 2 métaux les moins mobiles dans les sols. Sur les 2 parcelles, les concentrations mesurées dans les eaux de drainage sont nettement inférieures aux teneurs limites des eaux destinées à la consommation humaine. A l'exception du fer et pour l'épisode étudié, les exportations des différents métaux sont extrêmement faibles puisqu'elles sont inférieures à 0,6 g.ha⁻¹. Les exportations de métaux liées aux eaux de drainage sont donc un phénomène mineur (COMERFORD et FISKELL, 1983 ; GRETER-DOMERGUE et VEDY, 1989 ; PLANQUART *et al.*, 1999), même dans le cas de sols pollués (HOLM *et al.*, 1998)

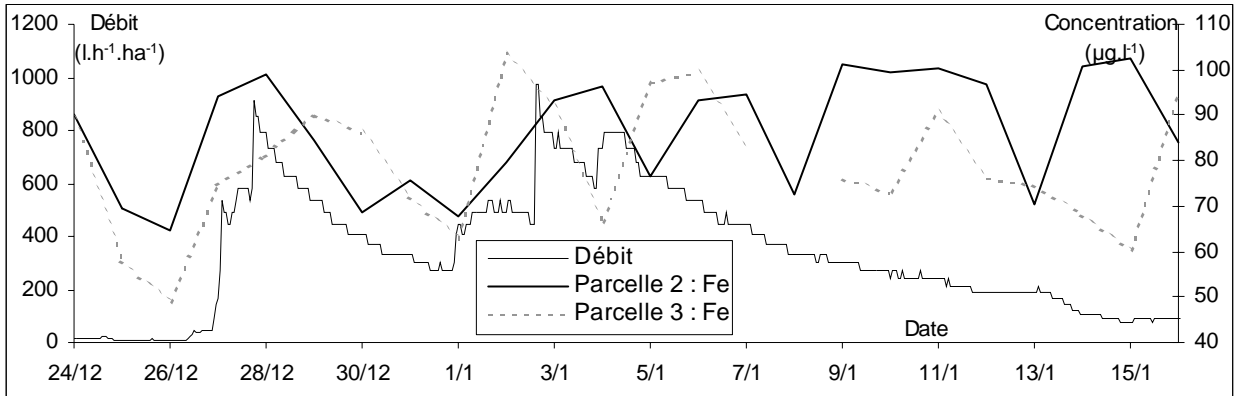


Figure 202 : Concentration en fer dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

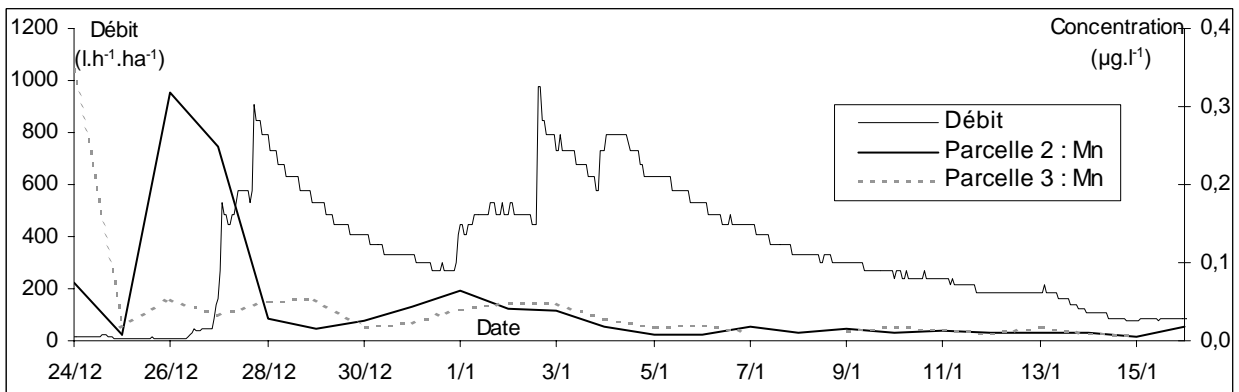


Figure 203 : Concentration en manganèse dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

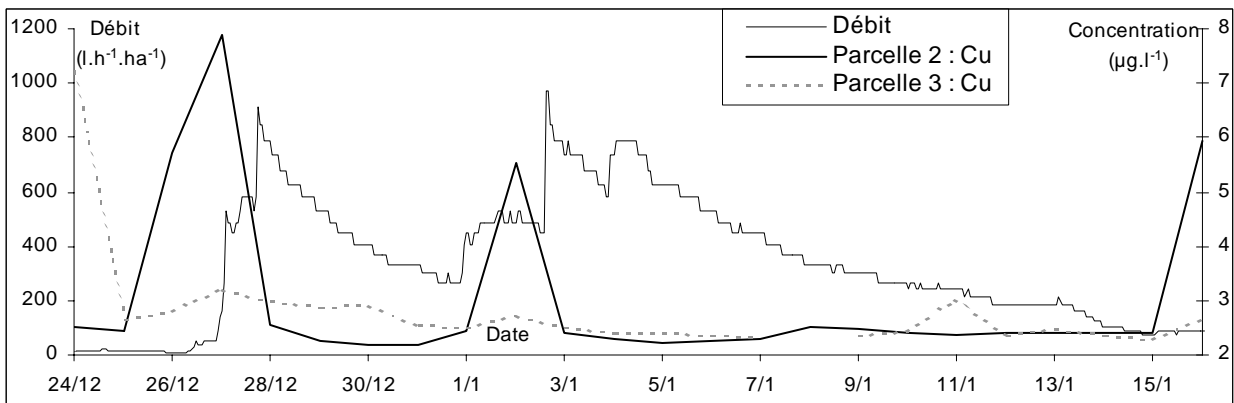


Figure 204 : Concentration en cuivre dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

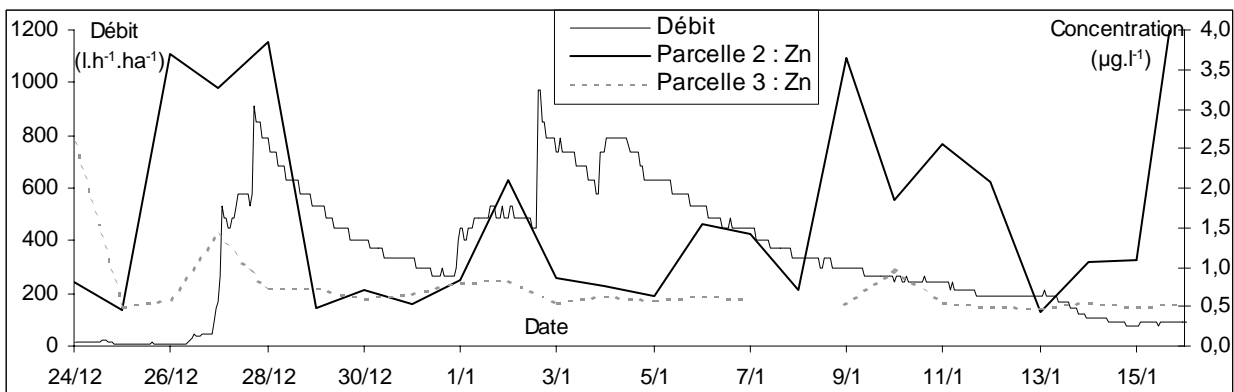


Figure 205 : Concentration en zinc dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

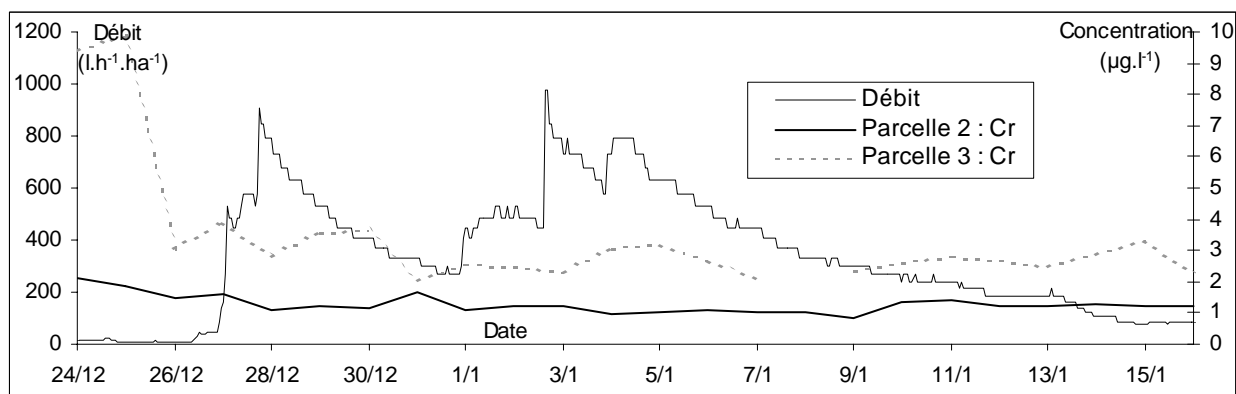


Figure 206 : Concentration en chrome dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

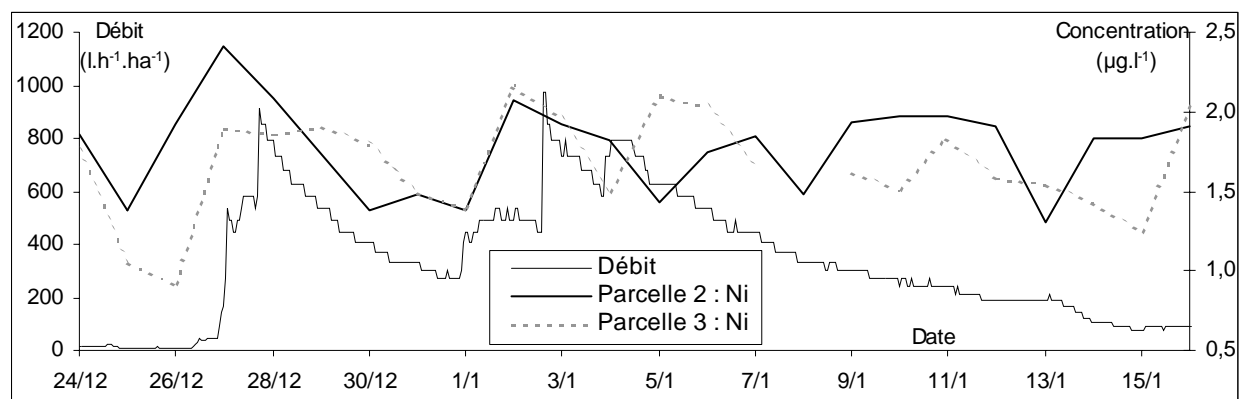


Figure 207 : Concentration en nickel dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

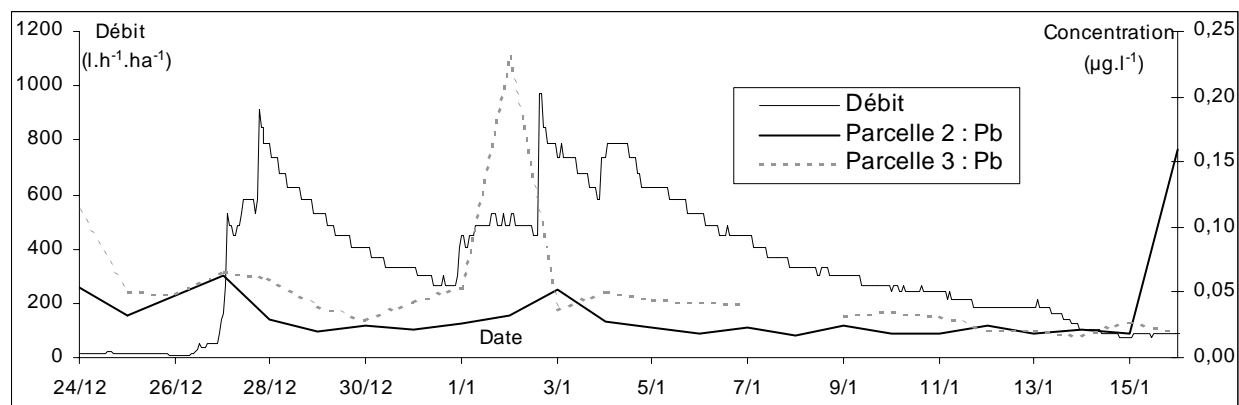


Figure 208 : Concentration en plomb dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

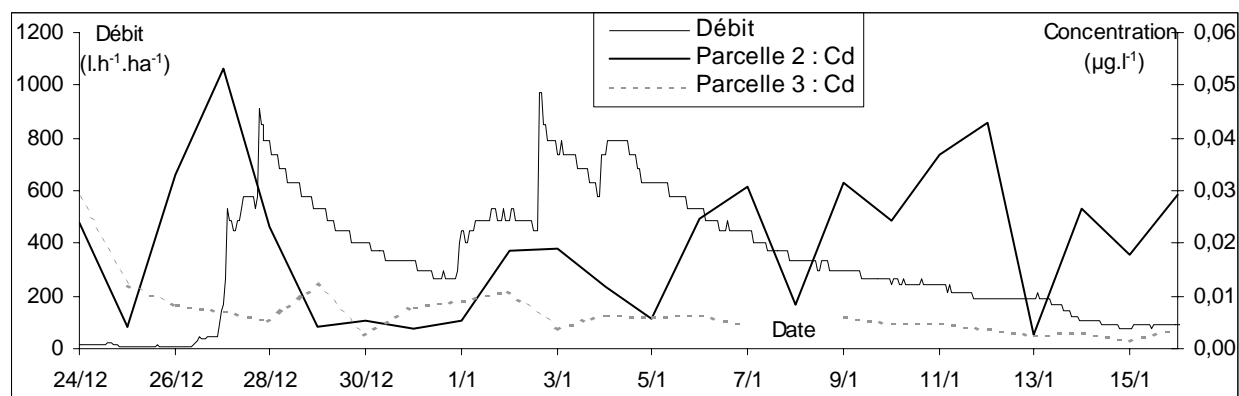


Figure 209 : Concentration en cadmium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3

Tableau 50 : Matrice de corrélations entre les différents éléments dosés dans les eaux de la parcelle 2 (24/12/97-16/1/98)

	Débit	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd
Débit	1,00															
Ca ²⁺	0,21	1,00														
Mg ²⁺	-0,38	-0,32	1,00													
Na ⁺	-0,60 **	-0,04	0,65 ***	1,00												
K ⁺	0,36	-0,15	-0,70 ***	-0,80 ***	1,00											
NO ₃ ⁻	0,73 ***	0,16	-0,27	-0,33	0,13	1,00										
SO ₄ ²⁻	0,04	0,14	0,36	0,43 *	-0,51 *	0,46 *	1,00									
Cl ⁻	-0,25	0,11	0,64 ***	0,72 ***	-0,87 **	-0,03	0,44 *	1,00								
Mn	-0,05	-0,43	-0,23	-0,41	0,59 **	0,07	-0,42 *	-0,31	1,00							
Fe	0,12	0,83 ***	-0,14	-0,09	-0,16	0,03	0,07	0,15	-0,26	1,00						
Cu	0,04	-0,29	-0,51 *	-0,70 ***	0,82 ***	-0,08	-0,52 **	-0,69 ***	0,72 **	-0,12	1,00					
Zn	-0,08	0,15	-0,58 **	-0,28	0,44 *	-0,17	-0,30	-0,33	0,38	0,26	0,64 ***	1,00				
Ni	0,19	0,48 *	-0,56 **	-0,56 **	0,49 *	0,14	-0,23	-0,40	0,39	0,68 ***	0,57 **	0,66 ***	1,00			
Cr	-0,49 *	-0,13	-0,02	-0,02	0,19	-0,28	-0,29	-0,27	0,35	-0,17	0,21	-0,12	0,05	1,00		
Pb	-0,14	-0,15	-0,40	-0,37	0,55 **	-0,50 *	-0,55 **	-0,55 **	0,25	-0,06	0,63 ***	0,63 ***	0,30	0,19	1,00	
Cd	-0,10	0,32	-0,25	-0,28	0,28	-0,10	-0,17	-0,15	0,43	0,59 **	0,53 **	0,68 ***	0,84 ***	0,08	0,30	1,00

Significatif au seuil de * : P<0,05 ** P<0,01 ***P<0,001

Tableau 51 : Matrice de corrélations entre les différents éléments dosés dans les eaux de la parcelle 3 (24/12/97-16/1/98)

	Débit	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd
Débit	1,00															
Ca ²⁺	0,10	1,00														
Mg ²⁺	-0,22	-0,43 *	1,00													
Na ⁺	-0,48 *	0,40	-0,62 **	1,00												
K ⁺	0,37	0,06	-0,10	-0,47 *	1,00											
NO ₃ ⁻	0,18	0,29	0,23	-0,20	-0,02	1,00										
SO ₄ ²⁻	0,32	0,42 *	0,07	0,01	-0,50 *	0,60 **	1,00									
Cl ⁻	-0,15	0,36	0,04	0,39	-0,79 ***	0,28	0,76 ***	1,00								
Mn	-0,05	0,04	-0,03	-0,10	0,61 **	0,37	-0,45 *	-0,55 **	1,00							
Fe	0,32	0,72 ***	-0,06	-0,14	0,31	0,43 *	0,15	0,16	0,16	1,00						
Cu	-0,10	-0,04	0,08	-0,19	0,66 ***	0,32	-0,50 *	-0,59 **	0,97 ***	0,18	1,00					
Zn	0,07	0,00	-0,01	-0,23	0,71 ***	0,34	-0,42 *	-0,56 **	0,91 ***	0,16	0,92 ***	1,00				
Ni	0,52 *	0,63 ***	-0,10	-0,27	0,42 *	0,39	0,41	0,10	0,09	0,95 ***	0,12	0,17	1,00			
Cr	-0,24	-0,28	0,13	-0,13	0,40	-0,07	-0,66 ***	-0,63 **	0,62 **	-0,16	0,67 ***	0,57 **	-0,26	1,00		
Pb	0,38	0,10	-0,10	-0,25	0,43 *	0,11	-0,11	-0,39	0,40	0,34	0,36	0,43 *	0,31	0,20	1,00	
Cd	-0,02	0,07	-0,14	-0,04	0,58 **	0,24	-0,46 *	-0,57 **	0,89 ***	0,11	0,86 ***	0,83 ***	0,02	0,73 ***	0,53 *	1,00

Significatif au seuil de * : P<0,05 ** P<0,01 ***P<0,001

Tableau 52 : Synthèse des données acquises lors de l'épisode de drainage du 24/12/97 au 16/01/98 – Cas des éléments métalliques traces.

	Norme de potabilité ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentration moyenne ($\mu\text{g.l}^{-1}$)			Concentration moyenne pondérée ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		Exportation (mg.ha^{-1})	
		Parc. 2	Parc. 3	Différence ¹	Parc. 2	Parc. 3	Parc. 2	Parc. 3
Fe	200	86,5	79,1	NS	87,5	82,8	16889	17619
Mn	50	0,04	0,04	NS	0,04	0,04	8	8
Cu	1000	3,02	2,81	NS	3,06	2,72	590	579
Zn	5000	1,69	0,74	*	1,62	0,77	314	163
Ni	50	1,78	1,66	NS	1,81	1,80	349	383
Cr	50	1,28	3,40	*	1,18	3,01	228	641
Pb	50	0,03	0,05	*	0,03	0,06	6	14
Cd	5	0,02	0,01	*	0,02	0,01	4	1

¹ NS : différence non significative* : différence significative $P < 0,05$

3 - CONCLUSION

Les données recueillies lors de l'épisode du 24/12/97 au 16/1/98 n'ont pas permis de mettre en évidence un effet des différents intrants testés sur la composition des eaux de drainage. En revanche, le suivi couplé des concentrations et des débits permet de quantifier les flux d'éléments exportés par le biais du drainage (Tableau 53).

Tableau 53 : Exportation d'éléments minéraux en fonction des divers types de saisons de drainage possible.

	Année sèche Lame d'eau drainée : 40 mm		Année médiane Lame d'eau drainée : 150 mm		Année humide Lame d'eau drainée : 350 mm	
	Parc. 2	Parc. 3	Parc. 2	Parc. 3	Parc. 2	Parc. 3
Exportation des éléments majeurs ($\text{kg.ha}^{-1}\text{.an}^{-1}$)						
Ca²⁺	18	18	66	66	155	153
Mg²⁺	9	11	32	41	74	95
Na⁺	40	40	147	149	342	349
K⁺	0,3	0,3	1,0	1,1	2,3	2,6
NO₃⁻	23	20	85	74	197	172
SO₄²⁻	31	39	114	146	266	341
Cl⁻	26	18	96	67	225	157
Exportation des éléments traces métalliques ($\text{g.ha}^{-1}\text{.an}^{-1}$)						
Fe	36	33	131	124	306	290
Mn	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	1,3	1,1	4,6	4,1	10,7	9,5
Zn	0,7	0,3	2,4	1,1	5,7	2,7
Ni	0,7	0,7	2,7	2,7	6,3	6,3
Cr	0,5	1,2	1,8	4,5	4,1	10,5
Pb	0,01	0,03	0,05	0,10	0,11	0,22
Cd	0,008	0,003	0,029	0,010	0,068	0,024

Le cumul des produits des concentrations par les volumes d'eau drainée donnent des quantités d'éléments exportés qui sont très faibles par rapport au stock permanent du sol. Compte tenu que le suivi des eaux de drainage implique des moyens techniques et financiers relativement lourds, il a été choisi d'extrapoler les résultats de l'épisode étudié à l'échelle de l'année. Les concentrations moyennes pondérées obtenues dans le cas de l'épisode étudié, ont été extrapolées de manière à estimer l'exportation en métaux au cours de la saison de drainage entière (41 mm dans la parcelle 2 et 40 dans la parcelle 3) aux cours d'une année plutôt humide (350 mm) et d'une année normale (150 mm) (Tableau 53).

Les flux d'éléments traces exportés par les eaux peuvent être combinés aux flux exportés par les récoltes et aux flux induits par les intrants afin d'estimer leurs impacts respectifs sur le stock d'éléments traces du sol et de réaliser un bilan.

F – BILAN DES FLUX

Au cours de l'année 1997, les éléments métalliques traces ont été suivis au sein du système sol – plante - eau. Cette phase d'acquisition des données a permis de quantifier deux types de flux au sein de l'agrosystème :

- des flux entrants avec les intrants (boue, engrais)
- des flux sortants (maïs grain ou ensilage, eau)

Ce jeu de données a été complété en y intégrant des données sur les retombées atmosphériques d'origine diffuse fournies par la bibliographie. Compte tenu que du fumier est régulièrement apporté sur les parcelles étudiées, cet intrant a également pris en compte lors de la réalisation des bilans. L'objectif de ces bilans est d'identifier et de quantifier les principaux flux aux quels les sols sont soumis.

Pour finir, ces données acquises durant une année seront extrapolées à l'échelle du siècle tout en restant dans un cadre légal et en se référant à des pratiques agricoles courantes afin de dégager une tendance sur le moyen terme. Bien que très grossière, cette approche devrait permettre de préciser les compartiments de l'écosystème au sein duquel les métaux sont susceptibles de s'accumuler et de comparer les flux induits. Dans le cas d'une accumulation au sein du sol, il s'agit de savoir si cette augmentation du stock sera aisément détectable ou si elle sera noyée dans le bruit de fond de la variabilité des mesures et passera donc inaperçue pour l'expérimentateur.

1 - HYPOTHESES NECESSAIRES A LA REALISATION DES BILANS

Pour réaliser un bilan sur 100 ans, des hypothèses simplificatrices ont été nécessaires.

1.1 - Hypothèses concernant le sol

Seul l'horizon labouré a été pris en compte (0 - 35 cm = 5250 tonnes de sol par hectare), son stock en éléments métalliques traces a été calculé à partir des teneurs obtenues par minéralisation à l'eau régale. Le stock est donc calculé par défaut à partir de teneurs pseudo-totales : la fraction résiduelle non extractible à l'eau régale peut être considérée comme biologiquement inaccessible à court terme et les risques environnementaux qui lui sont associés sont minimes. L'horizon labouré joue un rôle particulièrement important puisqu'il constitue une interface qui se situe à la croisée de nombreux flux de matière. Dans ce modèle, la migration des éléments traces au sein du profil n'est pas prise en compte. En effet dans le cas d'apports de boues, même massifs, de nombreuses études semblent

démontrer que longtemps après l'épandage l'essentiel de la charge métallique apportée reste concentrée dans l'horizon de surface et migre peu en profondeur (WILLIAMS *et al.*, 1980 ; WILLIAMS *et al.*, 1985 ; MCGRATH, 1987 ; WILLIAMS *et al.*, 1987 ; DOWDY *et al.*, 1991). Toutefois, il est difficile de savoir dans quelle mesure ces résultats sont transposables à des sols limoneux acides comme les boubènes.

Pour chaque élément, le stock de l'horizon LE a été systématiquement couplé au concept de variabilité. Cette dernière est assimilable à un bruit de fond au-delà duquel une augmentation des teneurs sera décelable ou non. Ce bruit de fond est la résultante de la variabilité spatiale, temporelle, et des conditions opératoires (minéralisation, dosage). A partir des teneurs totales obtenues à l'eau régale sur l'ensemble des échantillons de sols prélevés en avril 1997, la variabilité est calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{Variabilité (en \%)} = \frac{(\text{Teneur maximale} - \text{Teneur minimale})/2}{\text{Teneur moyenne}} * 100$$

1.2 - Hypothèses concernant les intrants

Trois types d'intrants sont pris en compte dans la réalisation de ces bilans : la boue, le fertilisant chimique NPK et le fumier. Chacun de ces intrants est appliqué pendant 100 ans selon les modalités suivantes :

Cas des boues : les boues (analogues à celle de l'étude) sont épandues à raison de 30t.ha⁻¹ tous les 10 ans pendant 100 ans soit au final une quantité cumulée de 300t.ha⁻¹.

Cas des engrais : un engrais analogue à celui de l'étude est utilisé dans des conditions identiques à celles rencontrées dans cette étude, et cela pendant 100 ans (5000 kg.ha⁻¹ d'un engrais complet 17%N, 17% P₂O₅ et 17%K₂O).

Cas du fumier : les apports sont réalisés sur la base d'un fumier contenant 5,5 kg d'azote par tonne de matière fraîche (25 % M.S.). La quantité à épandre est calculée de manière à apporter la quantité maximale autorisée par la directive nitrate en zone vulnérable soit un apport de fumier équivalent à 170 kg d'azote organique.ha⁻¹.an⁻¹. La quantité ainsi calculée correspond à 7,7 tonnes de fumier (M.S.) par hectare et par an. Sur un siècle, les apports cumulés représentent donc 770 tMS.ha⁻¹. Selon JUSTE *et al.* (1995), les teneurs moyennes en éléments métalliques traces du fumier sont de 28 mg.kg⁻¹MS de cuivre, 150 mg.kg⁻¹MS de zinc, 21 mg.kg⁻¹MS de nickel, 11 mg.kg⁻¹MS de chrome, 10 mg.kg⁻¹MS de plomb et de 0,7 mg.kg⁻¹MS de cadmium.

Le principal inconvénient de cette série d'hypothèses réside dans le fait que les intrants sont supposés avoir une teneur constante en métaux, ce qui dans la réalité n'est pas le cas : la composition des boues varie d'une station d'épuration à l'autre et pour une station donnée des variations sont enregistrées en fonction du temps et de la contribution relative de différentes sources (domestiques et industrielles). Pour l'engrais, l'origine des matières

premières entrant dans sa composition est une source importante de variation des teneurs en métaux : l'origine des phosphates va conditionner en grande partie la teneur finale en cadmium de l'engrais. Pour le fumier, la teneur en métaux peut varier d'une exploitation à l'autre et pour une exploitation donnée des modifications peuvent survenir en fonction du temps et d'un éventuel changement de la ration alimentaire.

1.3 - Hypothèses concernant les exportations par les cultures

Pour le maïs grain ou le maïs ensilage, l'exportation annuelle prise en compte est la moyenne des exportations obtenues dans les parcelles 2 et 3 en 1997. Ces valeurs seront utilisées pour les 3 intrants testés. La teneur en métaux du grain au stade ensilage est supposée identique à celle du maïs grain. GOMEZ et al. (1992) ont démontré que le transfert des métaux s'interrompt à la fin du cycle végétatif du maïs : la teneur en métaux du grain varie peu entre la récolte ensilage et la récolte grain.

1.4 - Hypothèses concernant les eaux de drainage

L'exportation annuelle retenue dans ces calculs est la moyenne des exportations issues de la parcelle 2 et 3 pour une année médiane qui draine 150 mm selon les données de GUIRESSE *et al.* (1989). L'exportation par les eaux de drainage ne tient pas compte des éléments exportés par le biais des matières en suspension : les volumes d'échantillonnage (500 ml au maximum) n'ont pas permis de recueillir des quantités suffisantes de matières en suspension pour procéder à des analyses. En réalité comme les drains sont enterrés à près de 1 m de profondeur, l'exportation par les eaux de drainage rend compte de l'exportation de matière issue de la totalité du profil et non du seul horizon LE.

1.5 - Hypothèses concernant les retombées atmosphériques diffuses

Les retombées atmosphériques ont été estimées à partir des données fournies par BOURRELIER et BERTHELIN (1998) qui proposent les valeurs suivantes, issues de calculs et non de mesures directes, pour le sud-ouest de la France : 60 g.ha⁻¹.an⁻¹ de cuivre, 30 g.ha⁻¹.an⁻¹ de zinc, 35 g.ha⁻¹.an⁻¹ de nickel, 125 g.ha⁻¹.an⁻¹ de plomb et de 3 g.ha⁻¹.an⁻¹ de cadmium. L'intégration dans un bilan de données bibliographiques concernant les retombées atmosphériques est un exercice délicat puisque ce type de source présente une très grande variabilité spatiale et temporelle : selon les études prises en compte les flux générés pour un élément donné varient couramment d'un facteur 10 à 100. Ainsi en zone rurale, les retombées atmosphériques peuvent varier de 0,8 à 250 g.ha⁻¹.an⁻¹ pour le plomb et de 0,7 à 3,6 g.ha⁻¹.an⁻¹ pour le cadmium (BAIZE, communication personnelle) : les valeurs proposées par BOURRELIER et BERTHELIN correspondraient donc aux estimations supérieures. En fonction des valeurs retenues, les résultats et les conclusions des bilans peuvent varier considérablement, en particulier dans le cas des intrants qui génèrent de faibles flux de métaux (engrais) et vis-à-vis desquels les apports des retombées ne sont pas négligeables.

Tableau 54 : Quantification des principaux flux annuels à l'échelle de la parcelle

	Stock de l'horizon LE			FLUX ENTRANTS (g.ha ⁻¹)				FLUX SORTANTS (g.ha ⁻¹)		
	Moyenne ±	S.E.	CV	Retombées atmosphériques	Type d'intrant			Exportation par la récolte		Eaux de drainage
	(g.ha ⁻¹)	(g.ha ⁻¹)	(%)		Boue	NPK	Fumier bovin	Maïs ensilage	Maïs grain	
Cu	39008 ± 3203		8	60	2088	17	216	56	17	4
Zn	149100 ± 7875		5	30	3658	48	1155	237	168	2
Ni	43260 ± 2835		7	35	178	5	162	6	2	3
Cr	82425 ± 3150		4	-	277	29	85	0,2	0,2	3
Pb	59325 ± 5775		10	125	549	0,2	77	5	-	0,07
Cd	735 ± 105		14	3	17	3	5	0,4	0,03	0,02

Tableau 55: Variations du stock de métaux du sol après 100 ans de fertilisation à base de boue, engrais chimique et fumier.

	Stock du sol			Variation du stock du sol pour une fertilisation de type boue				Variation du stock du sol pour une fertilisation de type NPK				Variation du stock du sol pour une fertilisation de type fumier			
	(g.ha ⁻¹)	CV (%)	Variabilité (%)	pour une récolte en maïs ensilage		pour une récolte en maïs grain		pour une récolte en maïs ensilage		pour une récolte en maïs grain		pour une récolte en maïs ensilage		pour une récolte en maïs grain	
				en g.ha ⁻¹	en %	en g.ha ⁻¹	en %	en g.ha ⁻¹	en %	en g.ha ⁻¹	en %	en g.ha ⁻¹	en %	en g.ha ⁻¹	en %
Cu	39008	8	16	+ 56444	+ 145	+ 60279	+ 155	+ 1753	+ 4	+ 5588	+ 14	+ 21573	+ 55	+ 25408	+ 65
Zn	149100	5	10	+ 77960	+ 52	+ 84878	+ 57	- 16081	- 11	- 9163	- 6	+ 94599	+ 63	+ 101517	+ 68
Ni	43260	7	12	+ 7429	+ 17	+ 7809	+ 18	+ 3078	+ 7	+ 3458	+ 8	+ 18782	+ 43	+ 19162	+ 44
Cr	82425	4	7	+ 7140	+ 9	+ 7142	+ 9	+ 2545	+ 3	+ 2547	+ 3	+ 8131	+ 10	+ 8133	+ 10
Pb	59325	10	18	+ 26872	+ 45	+ 27343	+ 46	+ 12043	+ 20	+ 12515	+ 21	+ 19721	+ 33	+ 20193	+ 34
Cd	735	14	25	+ 726	+ 99	+ 767	+ 104	+ 530	+ 72	+ 571	+ 78	+ 792	+ 108	+ 834	+ 113

2 - ANALYSES DES RESULTATS

2.1 - Bilan à l'échelle de l'année (Tableau 54)

A l'échelle de l'année, il est aisé de constater que tous les flux, entrants ou sortants, sont inférieurs à l'écart-type qui est associé au stock de chaque élément dans le sol. Sur une année et compte tenu de la charge métallique apportée par les 3 intrants, les variations imputables aux traitements sont du même ordre de grandeur que les variations du fond géochimique.

Les flux sortants sont extrêmement réduits : les seules retombées atmosphériques, exception faite pour le zinc, sont supérieures ou égales à la somme de tous les flux sortants. Les flux entrants les plus importants sont générés par les boues puis le fumier. Les retombées atmosphériques apportent plus de métaux que l'engrais chimique NPK.

2.2 - Bilan à l'échelle du siècle (Tableau 55)

L'extrapolation des résultats précédents sur 100 ans fait clairement ressortir une accumulation des métaux dans le sol. Le chrome constitue une exception car il s'agit du seul élément dont le stock ne connaît pas une augmentation significative. A l'opposé, le cadmium est le seul métal dont la teneur augmente très fortement pour les 3 types de fertilisation. La fertilisation boue et la fertilisation fumier conduisent à un enrichissement similaire des sols en zinc, chrome, plomb et cadmium : pour ces éléments le facteur d'enrichissement est très supérieur à la variabilité du fond géochimique. La fertilisation boue se distingue par une forte augmentation des teneurs en cuivre du sol alors que la fertilisation fumier se distingue par une augmentation des teneurs en nickel du sol. La fertilisation engrais est la seule à conduire à une stabilité du système, les flux entrants s'équilibrent avec les flux sortants sauf dans le cas du cadmium. Dans le cas du zinc, qui est l'oligo-élément qui bénéficie de la plus forte exportation par la récolte après le fer et le manganèse, une diminution de 11 % du stock du sol est observé. Il s'agit de la seule fertilisation où une diminution du stock de métal du sol est observée. Le type de récolte pratiqué influe très peu sur le bilan final.

3 - CONCLUSION

Le cumul des exportations par l'eau et les récoltes constitue un flux du même ordre de grandeur que le flux imputable aux retombées atmosphériques diffuses. En revanche, les flux générés par la boue et le fumier sont en moyenne un à deux ordres de grandeur supérieurs aux flux précédents. La contribution des retombées atmosphériques pourrait représenter un flux qui n'est pas négligeable, tout particulièrement dans le cas du nickel, du plomb et du zinc. Compte tenu de la valeur élevée retenue pour les retombées atmosphériques de cadmium, il est vraisemblable que cette source a été surestimée au détriment de la contribution des engrais : les engrais constitueraient donc la principale source de cadmium dans le cas des sols cultivés.

Sur 100 ans et pour les 3 intrants testés, l'engrais chimique est le seul mode de fertilisation qui ne provoque pas une augmentation du stock de métaux du sol, exception faite pour le cadmium. Dans les 3 modes de fertilisation testés, le chrome s'accumule très peu dans les sols alors que le cadmium est un des éléments qui connaît les plus fortes augmentations de teneurs dans les sols. Dans le cas du cadmium, il serait souhaitable d'étudier si une baisse des valeurs limites est envisageable tout en restant dans un cadre techniquement réaliste et réalisable. Les fertilisations fumier et boue conduisent à un enrichissement du sol en cuivre, zinc, plomb et cadmium ainsi qu'en nickel dans le cas des apports de fumier.

Un certain nombre de critiques peuvent être émises concernant ce bilan à long terme. Tout d'abord, seul l'aspect purement quantitatif a été abordé or avec les éléments métalliques traces ce type d'étude devrait être systématiquement accompagné d'une approche qualitative. En effet, tout le problème est de savoir sous quelles formes vont s'accumuler ces métaux exogènes et s'ils vont avoir un comportement différent des métaux initialement présents. Cette première critique est d'un point de vue théorique facile à formuler mais concrètement et pratiquement beaucoup plus difficile à élucider.

Une seconde critique peut porter sur le fait que certains flux n'ont pas été pris en compte : migration des métaux vers les horizons profonds, apport de métaux avec l'eau d'irrigation, entraînement de métaux, ou plutôt de particules de sol contenant des métaux, par érosion mécanique, hydrique ou éolienne..... Là encore, il est évident que l'estimation de ces flux pose de gros problèmes techniques. Les estimations de ces flux disponibles dans la littérature concernent souvent des sites pollués et sont difficilement extrapolables.

Dans la pratique, la réalisation de ce type de bilan pour les essais à long terme se heurte toujours au même problème : en moyenne 30 à 70 % de la quantité de métal théoriquement apportée est effectivement retrouvée dans les sols (GOMEZ *et al.*, 1992 ; JUSTE *et al.*, 1995). Plus le dernier apport de boue est éloigné dans le temps et plus ce taux de recouvrement diminue. Selon MCGRATH (1987), la migration des éléments en profondeur et l'exportation par les eaux de percolation représentent des flux de matière beaucoup trop faibles pour pouvoir expliquer la différence observée. MCGRATH (1987) et LANE et MCGRATH (1994) imputent cette différence à des mouvements latéraux de matière provoqués par le travail du sol ainsi qu'à des problèmes d'échantillonnage. Compte tenu de ce phénomène, GOMEZ *et al.* (1992) remettent en question la possibilité d'effectuer des essais de longue durée sous forme de placettes de quelques m² puisque la charge polluante apportée se trouve très vite diluée dans le sol environnant le dispositif.

Enfin, il est intéressant de constater qu'à ce jour, très peu d'études ont fourni simultanément, pour un même site et à l'échelle de la parcelle, des données concernant l'eau, les cultures et le sol. Il ne faut pas perdre de vue que l'objectif de ce bilan sur 100 ans était de donner des ordres de grandeur sans rentrer dans le détail des quantifications précises de phénomènes annexes.

CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Largement répandus dans le sud-ouest de la France, les sols de boubènes ou luvi-rédoxisols se caractérisent par un important lessivage (argiles, fer, manganèse, ...) de l'horizon de surface ainsi que par une hydromorphie temporaire qui se développe au-dessus de l'horizon d'accumulation BT. Si les contraintes agronomiques (acidité, instabilité structurale, engorgement,...) imputables aux boubènes sont clairement identifiées depuis plusieurs décennies, il n'en est pas de même pour ce qui est de la caractérisation du fond géochimique en éléments traces de ces sols. Compte tenu du peu de données disponibles et devant l'intérêt et le souci grandissant pour la protection de l'environnement, il apparaissait nécessaire de réaliser un premier état des lieux en la matière. Cet état des lieux est d'autant plus nécessaire que ces sols sont amenés à recevoir des quantités non négligeables de déchets agricoles (fumiers, lisiers) ou de déchets urbains (boues de station d'épuration) issus des agglomérations avoisinantes. En plus des éléments fertilisants apportés (N et P), ces résidus sont susceptibles de générer des flux d'éléments traces non négligeables qui vont venir s'ajouter au fond géochimique. La réalisation d'une base de données destinée à étudier le contenu, les variations et l'évolution des teneurs totales en éléments traces permettra d'acquérir des critères simples d'évaluation des propriétés fixatrices de ces sols vis à vis des éléments traces métalliques venant des boues.

Sur le terrain, une application de boue de station d'épuration a permis de quantifier les flux d'éléments métalliques traces mis en jeu dans ces opérations d'épandage et de tester également leur intérêt agronomique. Les boues épandues ont été séchées thermiquement et conditionnées sous forme de granulés. Il faut préciser au préalable que les granulés de boue testés dans cette étude sont très peu chargés en éléments métalliques traces et que la dose épandue respectait le cadre réglementaire (11,1 tonnes de matière sèche.ha⁻¹). Le cuivre est l'élément dont la teneur (188 mg.kg⁻¹) s'approche le plus de la valeur limite imposée par la législation (1000 mg.kg⁻¹), il reste tout de même plus de 5 fois inférieur à cette limite. De manière plus générale, la fertilisation exclusive en boue n'a engendré aucune différence significative dans les teneurs en métaux du sol, de l'eau et du maïs. Pour le végétal cultivé, aucune différence n'a été observée quelque soit les organes considérés : tiges et feuilles ou grain. En revanche pour des teneurs totales en cadmium similaires dans tous les sols du dispositif, le maïs présente des teneurs en cadmium différentes dans les tiges et les feuilles d'un traitement à l'autre. La prise en compte des seules teneurs totales d'un élément donné est donc un critère insuffisant pour rendre compte de son aptitude à contaminer une récolte et à pénétrer dans la chaîne alimentaire. Il serait donc souhaitable que la future réglementation en matière de protection des sols et d'épandage des boues intègre d'autres critères, plus sélectifs, que les seules teneurs totales.

En terme de fertilisation, les boues ont su répondre aux besoins de la culture de maïs puisque le rendement du maïs grain est inférieur de seulement de 6 % à celui de parcelle engrais et présente une teneur en azote dans le grain inférieure de 10 % à celle du grain issu de la parcelle 2. Cette valeur azotée de la boue se traduit par un coefficient d'équivalence engrais de 45 %. Un des aspects les plus positifs lié à la valorisation agricole des boues, réside dans le fait que cet intrant limite la quantité d'azote nitrique présent sans le sol : il se crée un équilibre entre la minéralisation de la boue et le prélèvement de cet azote par le maïs. De ce fait, la quantité d'azote nitrique stockée dans le sol est toujours faible et les risques de lessivage sont minimes.

La valeur phosphatée des granulés de boue est évidente, mais le coefficient d'équivalence engrais de 46 % trouvé pour la première année est critiquable car le stock de phosphore de ces sols est tel qu'il ne fait pas de cet élément un facteur limitant pour la culture. Concrètement, ce fait se traduit par des coefficients apparents d'utilisation du phosphore des intrants inférieurs à 15 % aussi bien pour l'engrais que pour la boue. Le stock de phosphore est un héritage de la sur-fertilisation phosphatée liée à l'agriculture intensive. L'épandage a provoqué une augmentation de la teneur en phosphore assimilable du sol. Finalement, plus que l'azote, le phosphore devrait être pris en compte pour le calcul des doses de boues épandables. Avant d'introduire des restrictions concernant cet élément, des expérimentations complémentaires sont nécessaires notamment sur des sols pauvres en phosphore et sur lesquels la valeur phosphatée des boues sera plus facile à apprécier.

Le principal obstacle rencontré dans cette étude, et de manière plus générale dans toutes les études portant sur la valorisation agronomique des boues en accord avec la législation, réside dans la variabilité des teneurs mesurées aussi bien dans le sol que dans les végétaux. Cette variabilité est le plus souvent nettement supérieure aux effets du traitement. Dans le cas des boues granulées, la situation est quelque peu différente. En effet contrairement aux autres types de boues, la boue granulée n'est pas intimement mélangée au sol et les granulés demeurent plusieurs mois directement accessibles pour la faune du sol. Durant la période de dégradation des granulés, de nombreux turricules noirâtres de vers de terre ont été observés, indiquant une préférence très nette de ces organismes pour les granulés de boue. Les vers de terre, en ingérant directement ce type de boue, pourrait être des indicateurs de la qualité du milieu particulièrement sensibles. Toutefois ce type d'approche ne relève plus de la seule chimie du sol mais plutôt d'une approche multidisciplinaire. Des végétaux tests plus sensibles que le maïs (laitue, choux,...) pourraient être utilisés pour tester la biodisponibilité des métaux apportés.

Finalement, le suivi des éléments métalliques traces dans le système sol – plante – eau après l'enfouissement de 11,1 tonnes matière sèche.ha⁻¹, n'a permis de déceler aucun effet. Ce résultat est toutefois insuffisant car ces éléments sont susceptibles de s'accumuler dans les agro-systèmes, et c'est la répétition des épandages de boue à long terme qui doit être testée. Cette opération a également permis de quantifier les principaux flux aux quels étaient soumis les sols durant une année. Ces flux sont relativement faibles et leur contribution est masquée par la variabilité des teneurs mesurées dans le sol et les végétaux. Les résultats obtenus dans

cette expérimentation à l'échelle d'une année ont été extrapolés à l'échelle du siècle de façon à préciser l'effet cumulatif des épandages de boue. Dans ces bilans réalisés à l'échelle du siècle, les boues testées, bien que très pauvres en métaux, provoquent une augmentation importante du stock de cuivre et de zinc du sol, et dans une moindre mesure du stock de cadmium. Ces augmentations sont nettement inférieures à celles observées pour le zinc, le nickel et le cadmium dans le cadre d'une fertilisation fumier. Il est cependant impossible de prédire quelles seront les répercussions de ces augmentations dans la mesure où ces conséquences seront en grande partie dictées par la spéciation de ces mêmes métaux. Toutefois, il est possible d'étudier la répartition naturelle de ces métaux dans le profil afin d'identifier les phases susceptibles de fixer ces éléments.

L'étude de la distribution de 43 éléments traces au sein d'un profil a permis de mettre en évidence des teneurs totales assez faibles comparées à celles relevées dans la bibliographie, seules les terres rares présentent des valeurs relativement élevées. Les diverses analyses statistiques pratiquées ont permis d'associer chaque élément trace à une phase porteuse. Le bismuth, le chrome, le césium, le gallium, le germanium, le rubidium, l'étain et le tungstène sont associés aux argiles. L'arsenic, le béryllium, le cuivre, le molybdène, l'antimoine, le plomb et le zinc sont associés au fer. Le cobalt, le cadmium et le baryum sont associés au manganèse. Pour le vanadium, le strontium et le nickel, il a été nécessaire de faire intervenir simultanément 2 des 3 phases porteuses précédentes. Les éléments associés au fer sont ceux qui présentent la plus grande sensibilité au changement de conditions d'oxydo-réduction du milieu : ils s'accumulent systématiquement dans les zones oxydées qui sont favorables à l'immobilisation et à l'individualisation du fer. Inversement les éléments associés aux argiles présentent des teneurs plus élevées en zones réduites, ces dernières étant les zones les plus riches en argile. Tous ces éléments ont des teneurs totales qui augmentent avec la profondeur à l'image de leur phase porteuse qui s'accumule dans l'horizon BT. La présence d'importantes quantités de fer, de manganèse et d'argile dans l'horizon d'accumulation rend cet horizon apte à piéger la majorité des éléments traces du profil. Deux types de concrétions ont été isolés dans l'horizon BT : des plombs de chasse, riches en fer, et des nodules, riches en fer et manganèse. Ces concrétions peuvent contenir plusieurs centaines de mg.kg^{-1} d'éléments traces.

L'hafnium et le zirconium sont associés au zircon et tendent à s'accumuler dans les horizons de surface avec les matériaux les plus résistants. Ces 2 éléments ont des teneurs totales qui diminuent avec la profondeur.

Pour l'uranium, le thorium, le niobium, le tantale et l'yttrium aucune phase porteuse n'a pu être identifiée et ces 4 éléments montrent de faibles variations de teneurs à l'échelle du profil.

Chacun des éléments étudiés a fait l'objet d'une fiche synthétique au sein de laquelle sont répertoriées toutes les données qui le concernent et qui ont été acquises lors de l'analyse du profil. Avec ces fiches, un modèle simple à utiliser (régression linéaire) est proposé pour expliquer la distribution observée de l'élément dans le profil. Cette méthodologie pourrait être

mise en place dans d'autres sols afin d'acquérir des références sur l'évaluation des niveaux de contamination des sols de boubènes.

Cette étude a également démontré qu'à l'exception du cobalt, du germanium, du strontium et de l'yttrium, les teneurs extractibles à l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA) ne sont pas corrélées aux teneurs totales : les teneurs totales ne préjugent donc rien de la mobilité ou de la biodisponibilité des éléments traces dans ces sols. Dans la majorité des cas, les teneurs biodisponibles les plus élevées sont observées dans l'horizon labouré. La matière organique semble être le principal facteur susceptible d'expliquer la distribution de la fraction biodisponible des éléments traces. La fixation des métaux dans ce sol est particulièrement efficace car seule une faible partie des éléments traces est mobilisable par l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA).

Cette étude a donc permis d'établir une "relation statistique" entre un élément trace et une phase porteuse. Des mesures directes (microsonde, EDAX,...) devraient permettre de confirmer une relation physique et de préciser la nature de la relation observée par le traitement statistique. La caractérisation poussée des oxydes de fer et de manganèse présents dans l'horizon d'accumulation revêt un grand intérêt dans la mesure où ces minéraux sont capables de fixer un nombre important d'éléments traces et en grandes quantités. A terme, il serait possible d'envisager la synthèse en laboratoire de ces minéraux ainsi que leur incorporation dans des sols pollués afin de fixer les micro-polluants métalliques. Il serait également intéressant d'étudier le "taux de saturation en éléments traces" de l'horizon d'accumulation afin de savoir si ce filtre pédologique est encore en mesure de fixer de grandes quantités d'éléments traces ou si, au contraire, il est proche de la saturation. En fonction de ces résultats, la gestion des sols pourrait s'en trouver modifiée notamment en matière d'épandage de boue de station d'épuration.

Contrairement à ce qui est couramment admis, l'hydromorphie ne remet donc pas en cause l'aptitude des boubènes à recevoir des boues d'épuration. Certes durant les mois d'hiver, l'engorgement temporaire lié à la nappe superficielle limite la minéralisation de la matière organique. Cependant c'est cette même hydromorphie liée à la nappe permanente, en association avec le lessivage, qui a permis l'individualisation de composés (hydroxydes de fer et oxydes de manganèse) particulièrement efficaces dans la fixation des éléments traces au sein de l'horizon BT. Sous réserve de ne pas procéder à des épandages en période hivernale, les sols de boubènes sont donc aptes à recevoir des boues puisqu'ils sont en mesure de tirer profit d'un apport de matière organique, d'azote et de phosphore tout en limitant considérablement les risques de migration des métaux grâce à la présence du filtre pédologique constitué par l'horizon BT. Toutefois l'efficacité de ce filtre naturel serait remise en question si des modifications importantes et durables du couple pH-Eh survenaient dans le profil.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1994) : Qualité des sols. Recueil de normes. 250 p.
- AFNOR (1999) : Qualité des sols. Recueil de normes. Volume 1, 566 p.
- AFNOR (1999) : Qualité des sols. Recueil de normes. Volume 2, 408 p.
- ALLOWAY B.J (1995) : Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 368 p.
- APLINCOURT M., BEE-DEBRAS A., PRUDHOMME J.C. (1988) : Complexes du cuivre (II) avec des molécules. Modèles de synthèse et implications pour l'interaction du cuivre avec la matière organique des sols, *Science du Sol*, 26, 157-168.
- ARLOT M.P. (1999) : Nitrates dans les eaux : drainage acteur, drainage témoin. Les enseignements d'une approche hydrologique et hydraulique : 1 sur l'influence du drainage agricole sur la contamination diffuse des eaux par les nitrates, 2 sur les possibilités d'utiliser les parcelles drainées pour l'analyse de la dite contamination, Thèse Université Paris VI.
- ARSHAD M.A., ARNAUD R.J.S.T.(1980) : Occurrence and characteristics of ferromanganiferous concretions in some Saskatchewan soils, *Can. J. Soil Sci.*, 60, 685-695.
- ARUNACHALAM J., EMONS H., KRASNODEBSKA B., MOHL C. (1996) : Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples, *The Science of the Total Environment*, 181, 147-159.
- ASAMI T., KUBOTA M., ORIKASA K.(1995) : Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead and copper in unpolluted and polluted soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 83, 187-194.
- AUBERT H., PINTA M. (1977) : Trace elements in soils - Collection Developments in Soil Sciences, Volume 7, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam / Oxford / New York, 395 p.
- AUBOUIN J, BROUSSE R, LEHMAN J.-P. (1975) : Précis de géologie, Dunod Université, Paris, 717 p.
- BAIZE D. (1988) : Guide des analyses courantes en pédologie, INRA, 172 p.
- BAIZE D. (1997) : Teneur totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA, 408 p.
- BARONA A., ROMERO F., ELEJALDE C. (1994) : Speciation of selected heavy metals in soils and plant availability, *Journal of Hazardous Materials*, 37, 233-239.
- BEGON J.C. (1990) : Les sols de boubènes du Toulousain, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'Etude du Sol.
- BELLANCA A., HAUSER S., NERI R., PALUMBO B. (1996) : Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility, *The Science of the Total Environment*, 193, 57-67.
- BERNOT J. (1961) : Contribution à l'étude des sols lessivés des terrasses de la Garonne, Thèse Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, 107 p.
- BESNARD A., CHENU C., ROBERT M. (1998) : Distribution du cuivre dans les sols du vignoble champenois. Influence d'amendements organiques. Enregistrement scientifique n°1966, Symposium n°6, 16 ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier, France.

- BIZRI Y., CROMER M., LAMY I. (1985) : Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acide cafféique et tiron) et naturels (substances humiques), *Analisis*, 13, 128-133.
- BOCQUIER (1973) : Genèse et évolution de deux toposéquences de sols tropicaux du Tchad, Mémoires ORSTOM n°62, 350p.
- BOISSON J., MENCH M., CHARTIER S. (1998) : Limitation du transfert d'arsenic sol-plante par l'utilisation d'additifs immobilisants. Enregistrement scientifique n°2550 - Symposium n°38, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.
- BOURGEAT F., VALLES V., GUIRESSE M., BELAUD A. (1990) : Qualité chimique des eaux drainées et impact sur l'environnement, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'Etude du Sol.
- BOURGEOIS S., MICHELIN J., FUMERY H., WIART J. (1996) : La valeur azotée des boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, INRA – ADEME.
- BOURRELIER P.-H., BERTHELIN J. (Coordinateurs) (1998) : Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion - Rapport n°42 - Août 1998, Lavoisier Technique & Documentation, Londres / Paris / New York, 440 p.
- BOURRIE B., TOURLIERE P.Y., BERNHARD-BITAUD C. (1998) : Etude au champ de la mobilisation par le maïs de Cd, Pb, Cu et Zn : résultats de 4 années d'expérimentation. Enregistrement scientifique n°1621 - Symposium n°28, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.
- BOURRIE G., TROLARD F., JAFFREZIC A., ROBERT J.-M.R., ABDELMOULA M. (1998) : Contrôle du fer dans les sols hydromorphes par l'équilibre avec la rouille verte "fougérite" . Enregistrement scientifique n°994 - Symposium n°8, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.
- BOUZIGUES R., CHOSSAT J.C. (1990) : Le drainage en sols de boubènes; apports de la méthode secteurs de référence-drainage, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'Etude du Sol.
- BRALLIER S., HARRISON R.B., HENRY C.L., 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.
- BUATIER C., WIART J. (1995) : Caractérisation et analyse de la mobilité et de la biodisponibilité du nickel dans les sols agricoles : Le cas du Pays de Gex, Ain, France, Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris,
- BUURMAN P., LAGEN B.V., VELTHORST E.J. (1996) : Soil and water analysis, Backuys Publishers, Leiden, 291 p.
- CAMBIER P., CHARLATCHKA R., BOURGEOIS S. (1998) : Influence de conditions réductrices sur la solubilité de métaux-traces divalents dans des sols pollués. Enregistrement scientifique n°1970 - Symposium n°25, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.
- CELARDIN F., CHATENOUX L., d'ERSU P.h. (1989) : Métaux lourds dans les sols du Bassin Genevois : état de la question (II), *Archs Sci. Genève*, 42, 493-498.
- CHAMARD P., VELASCO R.H., BELLI M., DI SILVESTRO G., INGRAO G., SANSONE U. (1993) : Caesium-137 and strontium-90 distribution in a soil profile, *The Science of the Total Environment*, 136, 251-258.

- CHAPMAN H.D. (1973) : Diagnostic criteria for plants and soils, 793 p.
- CHARLATCHKA R., CAMBIER P., BOURGEOIS S. (1995) : Mobilization of trace metal in contaminated soils under anaerobic conditions, Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, 159-174
- CHARLOT G. (1961) : Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale, Masson, 1024 p.
- CHARTER R.A., TABATABAI M.A., SCHAFER J.W. (1993) : Metal contents of fertilizers marketed in Iowa, *Communications in soil science and plant analysis*, 24, 961-972.
- CHARTER R.A., TABATABAI M.A., SCHAFER J.W. (1995) : Arsenic, molybdenum, selenium, and tungsten contents of fertilizers and phosphates rocks, *Communications in soil science and plant analysis*, 26, 17&18, 3051-3062.
- CHESHIRE M.V., McPHAIL D.B., BERROW M.L. (1994) : Organic matter - copper complexes in soils treated with sewage sludge, *The Science of the Total Environment*, 152, 63-72.
- COMERFORD N.B., FISKELL J.G.A. (1983) : Profile of metal movement and plant uptake of an industrial sewage sludge for a slash pine stand, *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings*, 42, 176-180.
- DAVIES B.E. (1995) : Lead in Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, 206-223.
- DECOSTERD M.C., MASBOU J., DONVILLE B., LABROUE L. (1990) : Bilan des engrais azotés dans deux cultures de maïs de la plaine alluviale de l'Ariège. Incidence sur la pollution des nappes phréatiques, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'Etude du Sol.
- DESLAIS W. (1999) : Banque ANADEME – Analyses d'éléments traces dans les sols cultivés. Programme ADEME. Non publié.
- DOWDY R.H., VOLK V.V. (1983) : Movement of heavy metals in soils in *Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems*, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 677 S. Segoe Rd, Madison, WI 53711, USA.
- DOWDY R.H., LATTERELL J.J., HINESLY T.D., GROSSMAN R.B., SULLIVAN D.L. (1991) : Trace metal movement in an aeric ochraqualf following 14 years of annual sludge applications, *Journal of Environmental Quality*, 20, 119-223.
- DUCHAUFOR P. (1983) : Pédologie. 1 Pédogenèse et classification, MASSON, Paris, 485 p.
- ECHEVARRIA G., MOREL J.-L., FARDEAU J.C. LECLERC-CESSAC E. (1998) : Assessment of phytoavailability of nickel in soils, *Journal of Environmental Quality*, 27, 1064-1070.
- EDWARDS R., LEPP N.W., JONES K.C. (1995) : Other less abundant elements of potential environmental significance in Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, 307-352.
- ERIKSSON J., ANDERSON A., ANDERSSON R. (1998) : Trace element concentration in swedish agricultural soils as affected by parent matériel and anthropogenic sources. Enregistrement scientifique n°1778, Symposium n°25, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier, France.
- FAVROT J.-C. (1991) : Le drainage des sols de boubènes du Sud-Ouest, *COURANTS*, 10, 55-58.

- FEKETE I., GUIRESSE M., MERLINA G., REVEL J.C. (1998) : Les éléments traces métalliques dans les intrants agricoles. Rapport pour la Générale des Eaux, ENSAT, 48 p.
- FENDORF S., COX M., LI G., MACKLEAN J. (1998) : Rétention d'ions et réactions rédox dans les systèmes d'adsorption compétitive : oxydation du chrome (III) dans les mélanges de suspensions birnessite-goethite. Enregistrement scientifique n°1370 - Symposium n°5, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.
- FERGUSSON J.E. (1990) : The heavy elements - Chemistry, environmental impacts and health effects, Pergamon Press, 614 p.
- FISCHER W.R. (1986) : Properties of heavy metal complexation by aqueous humic extracts, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 149, 399-410.
- FLOREZ-VELEZ L.M., DUCAROIR J., JAUNET A.M., 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.
- FOUCAULT A, RAOULT J.-F. (1988) : Dictionnaire de géologie, Masson, Paris, 352 p.
- FRINK C.R. (1996) : A perspective on metals in soils, *Journal of Soil Contamination*, 5, 329-359.
- GAO S., WALKER W.J., DAHLGREN R.A., BOLD J. (1995) : Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant, *Water, Air, and Soil Pollution*, 93, 331-345.
- GIANI L., HELMERS H. (1997) : Migration of cesium-137 in typical soils of North Germany ten years after the Chernobyl accident, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 160, 81-83.
- GODFRIN J.M., VAN BLADEL R. (1990) : Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc, *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, 73-87.
- GOMEZ A., SOLDA P., LAMBROT C., WILBERT J., 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, *Conv. Min. Env. / INRA n°89-256*, 57 p.
- GOULDING K.W.T., BLAKE L. (1998) : Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 67, 135-144.
- GRETER-DOMERGUE F.-L., VEDY J.-C. (1989) : Entrainement gravitaire de Cd, Cu, Zn dans des sols reconstitués avec des boues compostées, *Science du Sol*, 27, 227-242.
- GUIRESSE M. (1989) : Drainage en sols de boulbènes - Relation entre les caractéristiques morphologiques et les propriétés hydrodynamiques des sols, Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 176 p
- GUIRESSE M., COLLAS P., BOURGEAT F., CHOSSAT J.C. (1989) : Relation entre la conductivité hydraulique de sols drainés et leurs caractéristiques pédologiques, *Science du Sol*, 27, 257-279.

- GUIRESSE M., BOURGEAT F. (1991) : Expérimentation en sols de boubènes : efficacité d'un réseau de drainage et caractéristiques des sols, Etude du CEMAGREF, *Hydraulique Agricole*, 1991, n°10, 63-87.
- GUIRESSE M., FERRAN M.D., KAEMMERER M., REVEL J.C. (1995) : Sewage sludge land application on zea mays crop, IIIème International Congress. Energy, Environment and Technological Innovation, Caracas, Venezuela, 23-27.
- GUIRESSE M., GAVALDA D., SEYBANE L., TEMPLIER C., RICHARD B., MERLINA G., REVEL J.C. (1999) : Suivi de l'impact d'un épandage de boues granulées séchées dans un sol cultivé en maïs, site expérimental de Poucharramet, INPT-ENSAT, 91 p.
- GUO T., DELAUNE R.D., PATRICK W.H. (1997) : The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment, *Environment International*, 23, 305-316.
- GURY M. (1990) : Genèse et fonctionnement actuel des pseudogleys podzoliques sur terrasses alluviales dans l'Est de la France, Thèse Université de Nancy I, Toulouse, 331 p.
- HAMMEL W., DEBUS R., STEUBING L. (1995) : Soil pollution and crop contamination by antimony from historical mine dumping - Analysis and assessment of mobility, Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris.
- HARDY M. (2001) : Identification des minéraux porteurs d'ETM dans les sols issus de matériaux limoneux. In : « Les Eléments traces métalliques dans les sols Approches fonctionnelles et spatiales ». Coordination : D. Baize et M. Terce coord. INRA Editions. Sous presse.
- HATIRA A., GALLALI T., ROUILLER J. (1990) : Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques, *Science du Sol*, 28, 123-135.
- HE Q.B., SINGH B.R. (1994 a) : Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: I. Yield and cadmium content, *Water, Air, and Soil Pollution*, 74, 251-265.
- HE Q.B., SINGH B.R. (1994 b) : Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: II. Relationship with extractable soil cadmium, *Water, Air, and Soil Pollution*, 74, 267-280.
- HENIN S. (1983) : Les éléments traces dans le sol, *Science du Sol*, 2, 67-71.
- HERBILLON A.J. (1994) : Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques in Pédologie. 2 Constituants et propriétés du sol, MASSON, 17-45.
- HILLER D.A., BRUMMER G.W., ACKERMAN D. (1988) : Gehalte an haupt- und nebenelementen in konkretionen aus oberböden von marschen - Untersuchungen mit einer mikrosonde, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 151, 47-54.
- HOLM P.E., CHRISTENSEN T.H., LORENZ S.E., HAMON R.E., DOMINGUES H.C., SEQUEIRA E.M., McGRATH S.P. (1998) : Measured soil water concentrations of cadmium and zinc in plant pots and estimated leaching outflows from contaminated soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 102, 105-115.
- HOLMGREN G.G.S. (1967) : A rapid citrate dithionite extractable iron procedure, *Soil Science Society of America Journal Proceedings*, 31, 210-211.

- HOLMGREN G.G.S., MEYER M.W., CHANEY R.L., DANIELS R.B. (1993) : Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America, *Journal of Environmental Quality*, 22, 335-348.
- HUBSCHMAN J. (1975) : L'évolution des nappes alluviales antérisiennes de la Garonne, dans l'avant pays molassique, *Bulletin de l'Association française pour l'Etude du Quaternaire*, 3-4, 149-169.
- HUBSCHMAN J. (1990) : Eléments pour une histoire géologique des boubènes, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'Etude du Sol.
- HUTTON J.T. (1982) : Titanium and zirconium minerals in Minerals in soil environment, Soil Science Society of America, 673-688.
- JEANROY E., GUILLET B., DELCROIX P., JANOT C. (1983) : Les formes du fer dans les sols : confrontation des méthodes chimiques avec la spectrométrie Mossbauer, *Science du Sol*, 3-4, 185-194.
- JEANROY E., GUILLET B., ORTIZ R. (1984) : Applications pédogénétiques de l'étude des formes du fer par les réactifs d'extraction : cas des sols brunifiés et podzolisés sur roches cristallines, *Science du Sol*, 3, 199-211.
- JUSTE C., SOLDA 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. (1990) : Eléments pour l'établissement d'un bilan des oligo-éléments du sol, *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 76, 135-146.
- JUSTE C., CHASSIN P., GOMEZ A., LINERES M., MOCQUOT B., FEIX I., WIART J. (1995) : Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, INRA - ADEME, 207 p.
- KABATA-PENDIAS A, PENDIAS H. (1992) : Trace elements in soils and plants, CRC Press, Inc - Boca Raton, Florida, 368 p.
- KAMPHAKE L.J., HANNAH S.A., COHEN J.M. (1967) : Automated analysis for nitrate by hydrazine reduction, *Water Research*, 1, 205-216.
- KIRKHAM M.B. (1975) : Trace elements in corn growth on long-term sludge disposal site, *Environmental Science and Technology*, 9, 765-768.
- KREBS R., GUPTA S.K., FURRER G., SCHULIN R. (1998) : Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils, *Journal of Environmental Quality*, 27, 18-23.
- KUBOTA J. (1968) : Distribution of cobalt deficiency in grazing animals in relation to soils and forage plants of the united states, *Soil Science*, 106, 122-130.
- KUO S., JELLUM E.J., BAKER A.S. (1985) : Effects of soil type, liming, and sludge application on zinc and cadmium availability to swiss chard, *Soil Science*, 139, 101-109.
- KUO S. (1990) : Cadmium buffering capacity and accumulation in swiss chard in some sludge-amended soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 86-91.
- LANE P.W., McGRATH S.P. (1994) : Modelling the effect of cultivation on the dispersion of pollutants in soil, *The Statistician*, 43, 537-549.

- LEBOURG A., STERCKEMAN T., CIESIELSKI H., PROIX N. (1996) : Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces dans le sol, *Agronomie*, 16, 201-215.
- LEGRET M., DIVET L., JUSTE C. (1988) : Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni., *Water Research*, 22,, 953-959.
- LI F., SHAN X., ZHANG T., ZHANG S. (1998) : Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis, *Environmental Pollution*, 102, 269-277.
- LINDSAY W.L., NORVELL W.A. (1978) : Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper, *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421-428.
- LOGAN E.M., PULFORD I.D., COOK G.T., MACKENZIE A.B. (1997) : Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid, *European Journal of Soil Science*, 48, 685-696.
- LONGUEVAL C. (1990) : Composition des eaux de drainage de sol de brouillards en monoculture de maïs irrigué, Les sols de brouillards, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'étude du sol.
- LOUE A. (1993) : Oligo-éléments en agriculture, SCPA - Nathan, 577 p.
- LOZET J., MATHIEU C. (1997) : Dictionnaire de science du sol, Lavoisier, Technique & Documentation, Londres - Paris - New York, 488 p.
- MARTY J.-R. (1969) : Les brouillards, Thèse Station d'Agronomie - INRA, Toulouse, 135 p
- MATTIGOD S.V., PRATT P.F., SCHALSCHA B. (1985) : Trace metal speciation in a soil profile irrigated with waste waters, *Water Science and Technology*, 17, 133-142.
- MCGRATH S.P. (1995) : Behaviour of trace elements in terrestrial ecosystems, Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, 35-56
- MCKENZIE R.M. (1982) : Manganese oxides and hydroxides in Minerals in soil environment, Soil Science Society of America, 181-194.
- MCLAUGHLIN M.J., TILLER K.G., NAIDU R., STEVENS D.P. (1996) : Review : the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers, *Aust. J. Soil Res.*, 34, 1-54.
- MCLEAN J.E., BLEDSOE B.E. (1992) : Behaviour of metals in soils - EPA Ground Water Issue, Superfund Technology Support Center for Ground Water, EPA/540/S-92/018.
- MEHRA O.P., JACKSON M.L. (1960) : Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clays Clay Miner.*, 7, 317-327.
- MENCH M., MARTIN E., (1991) : Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L., *Nicotiana rustica* L., *Plant and Soil*, 132, 187-196.
- MENCH M., JUSTE C., SOLDA P. (1992) : Effets de l'utilisation de boues urbaines en essai de longue durée : accumulation des métaux par les végétaux supérieurs, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 139, *Actual. bot.*, 1, 141-156.

MENCH (1993) : Notions sur les éléments en traces pour une qualité des sols et des produits végétaux, Purpan 166, 118-127.

MERMUT A.R., JAIN J.C., SONG L., KERRICH R., KOZAK L., JANA S. (1996) : Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada, *Journal of Environmental Quality*, 25, 845-853.

MINARICK L., ZIGOVA A., BENDL J., SKRIVAN P., ST'ASTNY M. (1998) : The behavior of rare earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia, *the Science of the Total Environment*, 215, 101-111.

MITSUCHI M. (1976) : Characteristics and genesis of nodules and concretions occurring in soils of the R. Chinit area, Kompong Thom province, Cambodia, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 22, 409-421.

MOREL J.-L., GUCKERT A. (1984) : Evolution en plein champ de la solubilité dans DTPA des métaux lourds du sol introduits par des épandages de boues urbaines chaulées, *Agronomie*, 4, 377-386.

MOREL J.-L., PIERRAT J.C., GUCKERT A. (1988) : Effet et arrière effet de l'épandage de boues urbaines conditionnées à la chaux et au chlorure ferrique sur la teneur en métaux lourds d'un maïs, *Agronomie*, 8, 107-113.

MRLINA G, CALMON J.P. (1990) : Transfert de pesticides dans les boubènes. Cas des chloro-triazines, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'étude du sol.

NICHOLSON F.A., JONES K.C.J., OHNSTON A.E. (1995) : Evidence for the leaching of surface deposited cadmium in agricultural soils, Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, 159-174.

OHLANDER B., LAND M., INGRI J., WIDERLUND A. (1996) : Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden, *Applied Geochemistry*, 11, 93-99.

O'NEILL P. (1995) : Arsenic in Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, 105-121.

OWENS P., WALLING D.E., HE Q. (1996) : The behaviour of bomb-derived caesium-137 fallout in catchment soils, *J. Environ. Radioactivity*, 32, 169-191.

PEDRO G., DELMAS A.-B. (1970) : Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols, *Annales agronomiques - Numéro spécial : Les oligo-éléments en France*, 21, 483-518.

PENALVER F., BOHE P., LONGUEVAL C. (1990) : L'expérience de la CACG en matière de drainage des sols de boubènes, Les sols de boubènes, Toulouse, Journées organisées par la Section du Sud-Ouest de l'Association Française d'Etude du Sol.

PERYEA F.J. (1998) : Historical use of lead arsenate insecticides, resulting soil contamination and implications for remediation. Enregistrement scientifique n°274 - Symposium n°25, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.

PETRUZZELLI G., GUIDI G.V., LUBRANO L., CANARUTTO S., AIELLO M., SAINATO S. (1991) : Agronomic utilization of a "low metal" sewage sludge : results from field experiments, Heavy metals in the environment, Edinburgh, 383-386.

PICCOLO A., STEVENSON F.J. (1982) : Infrared spectra of Cu²⁺, Pb²⁺, and Ca²⁺ complexes of

soil humic substances, *Geoderma*, 27, 195-208.

PLANQUART P., BONIN G., PRONE A., MASSIANI C. (1999) : Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts : application to low metal loading, *The Science of the Total Environment*, 241, 161-179.

POPOVA A.A. (1991) : Effect of mineral and organic fertilizers on the status of heavy metals in soils, *Agrokhimiya*, 3, 62-67.

PULFORD I.D., KIMBER A.J., DUNCAN H.J. (1982) : Influence of pH and manganese oxides on the extraction and adsorption of trace metals in colliery spoil from the Central Scotland coalfield, *Reclamation and Revegetation Research*, 1, 19-31.

RAKOTONANDRASANA M.A.H. (2000) : Effet d'une jachère de trèfle souterrain (*Trifolium subterraneum* L.) sur le lessivage des nitrates et l'alimentation azotée du maïs, Thèse ENSAT, Toulouse, 137 p

RAMACHANDRAN V., D'SOUZA T.J. (1997) : Mobility of cadmium in contrasting Indian soils, *J. Nuclear Agric. Biol.*, 26, 133-141.

REVEL J.C. (1969) : Etude chimique des sols des domaines de Borret et du Temple (commune de Poucharramet), ENSA, Mémoire de 3^{ème} année.

REVEL J.C., GUIRESSE M (1998) : Introduction à la paléogéographie du bassin de la haute et moyenne Garonne, 16^{ème} Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier. Livre guide de l'excursion A3 à travers le sud-ouest de la France de Bordeaux à Carcassonne, 4^{ème} journée.

SANZ A., GARCIA-GONZALEZ M.T., VIZCAYNO C., RODRIGUEZ R. (1996) : Iron-manganese nodules in a semi-arid environment, *Aust. J. Soil Res.*, 34, 623-634.

SCHWERTMANN U., FANNING D.S (1976) : Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in loess in Bavaria, *Soil Science Society of America Journal*, 40, 731-738.

SCHWERTMANN U., TAYLOR R.M. (1982) : Iron oxides in Minerals in soil environment, Soil Science Society of America, 145-180.

SHEPPARD M.I., D.H. THIBAUT (1992) : Desorption and extraction of selected heavy metals from soils, *Soil Science Society of America Journal*, 56, 415-423.

SHUMAN L.M. (1979) : Zinc, manganese, and copper in soil fractions, *Soil Science*, 127, 10-17.

SHUMAN L.M. (1985) : Fractionation method for soil microelements, *Soil Science*, 140, 11-22.

SIBILLE N. (1983) : Etude pédologique de la parcelle expérimentale de drainage à Poucharramet, ENSA, mémoire de fin d'étude.

SINGH B.R., NARWAL R.P. (1984) : Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil : II. Metal extractability compared with plant metal uptake, *Journal of Environmental Quality*, 13, 344-349.

SMITH K.A., PATERSON J.E. (1995) : Manganese and cobalt in Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, 224-244.

SOLER J.S., SOLER ROVIRA J.(1996) : Cadmium in inorganic fertilizers, *Fertilizers and Environment*, 541-545.

- SPARKS D.L. (1995) : Environmental soil chemistry, Academic Press, 267 p.
- TARDY (1969) : Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique, Université de Strasbourg, 274 p.
- TODOROVSKY D.S., MINKOVA N.L., BAKALOVA D.P. (1997) : Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil, *The Science of the Total Environment*, 203, 13-16.
- TROLARD F., ABDELMOULA M., BOURRIE G., GENIN J.-M.R. (1998) : Occurrences et dynamiques saisonnières de la rouille verte "fougérite" et de la lépidocrocite dans les sols. Enregistrement scientifique n°995 - Symposium n°22, 16ème Congrès Mondial de Science du Sol, Montpellier.
- TRUPHEME-MAISONNAVE V. (2000) : Caractérisation des éléments traces métalliques dans les amendements et dans les complexes amendements-sol et étude des transferts, Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 245 p.
- TYLER L.D., McBRIDE M.B.(1982) : Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral columns, *Soil Science*, 134, 198-205.
- UBAVIC M., BOGDANOVIC D., CUVARDIC C. (1996) : Effect of different fertilization systems on soil contamination with heavy metals in long-term trials, *Fertilizers and Environment*, 551-553.
- URE A.M. (1995) : Methods of analysis for heavy metals in soils in *Heavy metals in soils*, Blackie Academic and Professional, 58-102.
- VAN BLADEL R., GODFRIN J.M., CLOOS P. (1988) : Influence des propriétés physico-chimiques des sols sur l'adsorption des métaux lourds cuivre et zinc, *Revue de l'Agriculture n°3*, 41, 729-744.
- VERNET M., GOVINDARAJU K. (1985) : Mise en solution des matériaux avant analyse in *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse chimique et Caractérisation*, P75 - Octobre 1985, 222-1 à 222-16.
- WALLACE A., ROMMEY E.M., KINNEAR J.(1977) : Frequency distribution of several trace metals in 72 corn plants grown together in contaminated soil in a glasshouse, *Communications in soil science and plant analysis*, 8, 693-697.
- WANG P., QU E., LI Z., SHUMAN L.M. (1997) : Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage sludge, *Journal of Environmental Quality*, 26, 795-801.
- WILLIAMS D.E., VLAMIS J., PUKITE A.H., COREY J.E. (1980) : Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge, *Soil Science*, 129, 119-132.
- WILLIAMS D.E., VLAMIS J., PUKITE A.H., COREY J.E. (1985) : Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition: 2.nickel, cobalt, iron, manganese, chromium, and mercury, *Soil Science*, 140, 120-125.
- WILLIAMS D.E., VLAMIS J., PUKITE A.H., COREY J.E. (1987) : Metal movement in sludge-amended soils: a nine- year study, *Soil Science*, 143, 124-131.
- YOSHIDA S. , MURAMATSU Y., TAGAMI K., UCHIDA U. (1998) : Concentrations of lanthanide elements, TH and U in 77 japanese surface soils, *Environment International*, 24, 275-286.
- ZIMMER D., BOUZIGUES R., CHOSSAT J.C, FAVROT J.C., GUIRESSE A.M (1991) : Importance et déterminisme des infiltrations profondes en luvisols-redoxisols drainés. Incidence sur les modalités

de drainage, *Science du Sol*, 29, 321-337.

ANNEXES 1

--

ANNEXE 1 – Ia

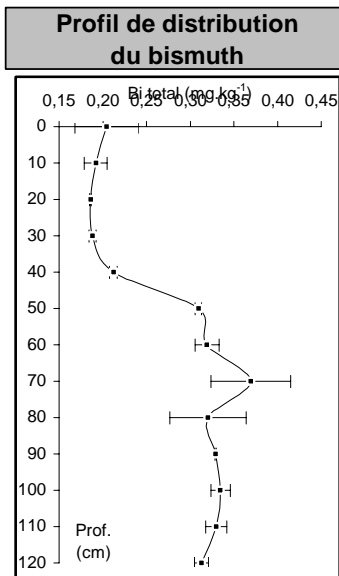
ELEMENTS ASSOCIES AUX ARGILES

BISMUTH

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total			Zone réduite	Zone oxydée	Sol total			Teneurs totales	Teneurs DTPA		
	Repet.1	Repet.2	Moy.			S.E.	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
0	0,18	0,23	0,20	± 0,04								
10	0,20	0,18	0,19	± 0,01								
20	0,19	0,19	0,19	± 0,00								
30	0,19	0,19	0,19	± 0,00								
40	0,21	0,22	0,21	± 0,00								
50	0,31	0,31	0,31	± 0,00								
60	0,31	0,33	0,32	± 0,01	0,34	0,40						Non détecté
70	0,40	0,34	0,37	± 0,05								
80	0,35	0,29	0,32	± 0,04								
90	0,33	0,33	0,33	± 0,00								
100	0,34	0,33	0,33	± 0,01	0,31	0,34						
110	0,32	0,34	0,33	± 0,01								
120	0,32	0,31	0,31	± 0,01								
Grave			0,31		0,34	0,21						

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	0,19	1,01	Non détecté
S.E.	0,01	0,04	
Minimum	0,19	0,98	
Maximum	0,20	1,07	

Bismuth total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Bases éch.	0,969
CEC	0,968
Mg éch.	0,963
<2µm	0,956
Ca éch.	0,829
Phases minérales	
Kaolinite	0,935
Illite	0,930
Fe silicate	0,914
Smectite	0,871
Fe libre	0,713
Majeurs totaux	
K ₂ O	0,972
MgO	0,968



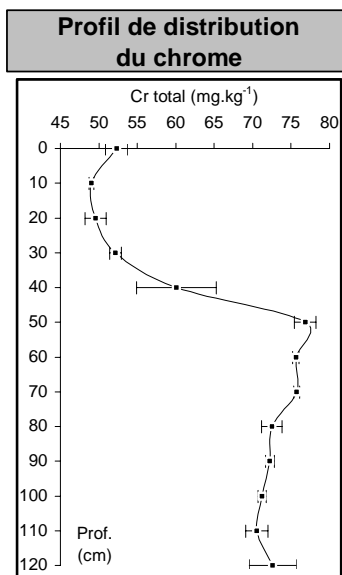
Régressions linéaires			
Bismuth total (mg.kg ⁻¹)		Bismuth DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Bi=2,517 10 ⁻² * Al ₂ O ₃	(n=13)	R=0,962	Non détecté
Bi=2,553 10 ⁻² * Al ₂ O ₃	(n=24)	R=0,825	

CHROME

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)						
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté			
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.								
0	53,3	51,3	52,3	± 1,4														
10	48,8	49,3	49,0	± 0,3														
20	48,6	50,6	49,6	± 1,4														
30	51,7	52,7	52,2	± 0,8														
40	63,7	56,4	60,1	± 5,2														
50	75,8	77,8	76,8	± 1,4														
60	75,3	75,9	75,6	± 0,4	73,2	77,9												
70	75,5	76,0	75,8	± 0,4														
80	73,4	71,6	72,5	± 1,3														
90	72,7	71,8	72,3	± 0,6														
100	70,8	71,6	71,2	± 0,6	73,7	65,4												
110	69,5	71,6	70,5	± 1,5														
120	70,5	74,7	72,6	± 3,0														
Grave			70,7															

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	50,8	267	Non détecté Risque de phytotoxicité si Cr total > 75 à 100 mg.kg ⁻¹
S.E.	1,7	9	
Minimum	49,0	258	
Maximum	52,3	275	

Chrome total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elt. traces totaux
<2µm	0,988
CEC	0,979
Bases éch.	0,970
Mg éch.	0,932
Ca éch.	0,924
Phases minérales	
Kaolinite	0,982
Illite	0,970
Fe silicate	0,951
Smectite	0,838
Fe libre	0,687
Majeurs totaux	
Al ₂ O ₃	0,989
MgO	0,967



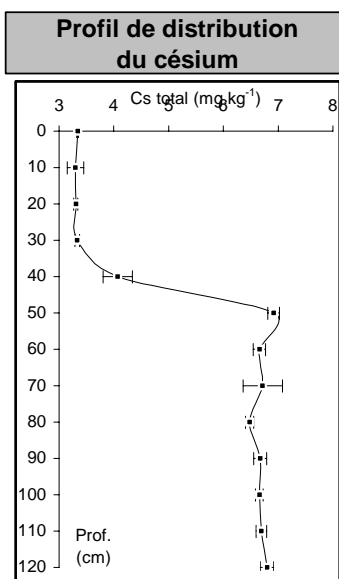
Régressions linéaires	
Chrome total (mg.kg ⁻¹)	Chrome DTPA (mg.kg ⁻¹)
Cr=22,595 + 3,898 * Al ₂ O ₃ (n=13) R=0,989	Non détecté
Cr=22,172 + 3,910 * Al ₂ O ₃ (n=24) R=0,896	

CESIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total						Sol total				Teneurs totales	Teneurs DTPA		
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)		
0	3,33	3,35	3,34 ± 0,02											
10	3,41	3,19	3,30 ± 0,15											
20	3,33	3,28	3,31 ± 0,03											
30	3,30	3,36	3,33 ± 0,04											
40	4,26	3,88	4,07 ± 0,27											
50	6,99	6,85	6,92 ± 0,10											
60	6,74	6,58	6,66 ± 0,11		6,01	5,62								
70	6,97	6,46	6,72 ± 0,36											
80	6,53	6,43	6,48 ± 0,08											
90	6,59	6,75	6,67 ± 0,12											
100	6,70	6,61	6,66 ± 0,06		5,84	5,35								
110	6,76	6,63	6,70 ± 0,10											
120	6,88	6,71	6,80 ± 0,12											
Grave			6,34		7,48	3,33								

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	3,32	17,4	Non détecté
S.E.	0,02	0,1	
Minimum	3,30	17,3	
Maximum	3,34	17,5	

Césium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Els traces totaux
CEC 0,999	Rb 0,996
Bases éch. 0,994	Ga 0,995
<2µm 0,985	Ge 0,990
Mg éch. 0,978	Cr 0,981
Ca éch. 0,886	Bi 0,971
	V 0,969
Phases minérales	W 0,967
Illite 0,967	Sn 0,962
Kaolinite 0,965	Sr 0,920
Fe silicate 0,952	Zn 0,909
Smectite 0,904	Ni 0,896
Fe libre 0,761	Cu 0,874
	Be 0,834
Majeurs totaux	Sb 0,759
Al ₂ O ₃ 0,996	Pb 0,743
MgO 0,995	



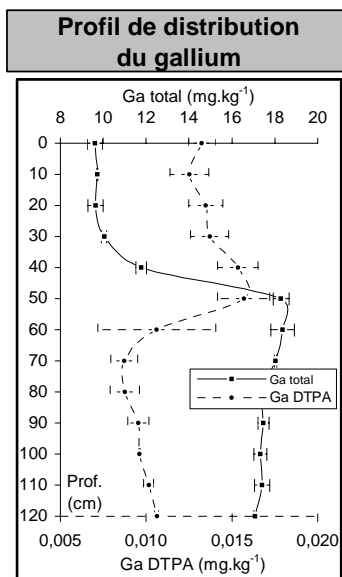
Régressions linéaires	
Césium total (mg.kg ⁻¹)	Césium DTPA (mg.kg ⁻¹)
$Cs = -1,023 + 0,590 * Al_2O_3$ (n=13) R=0,996	Non détecté
$Cs = 0,469 + 0,469 * Al_2O_3$ (n=24) R=0,940	

GALLIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)					Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.				
0	9,35	9,86	9,60 ± 0,36			0,01	0,01	0,01 ± 0,00			Moyenne	14,8	0,012	
10	9,70	9,73	9,72 ± 0,02			0,01	0,01	0,01 ± 0,00			S.E.	3,9	0,002	
20	9,39	9,89	9,64 ± 0,35			0,01	0,01	0,01 ± 0,00			Médiane	17,3	0,011	
30	10,0	10,1	10,04 ± 0,12			0,01	0,01	0,01 ± 0,00			Minimum	9,60	0,009	
40	11,6	11,9	11,77 ± 0,25			0,01	0,02	0,02 ± 0,00			Maximum	18,4	0,016	
50	18,0	18,5	18,29 ± 0,36	19,2	17,8	0,01	0,02	0,02 ± 0,00			I.E.	1,9	-	
60	18,0	18,8	18,37 ± 0,55			0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
70	18,1	18,0	18,0 ± 0,1			0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
80	17,4	17,4	17,4 ± 0,0			0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
90	17,3	17,7	17,5 ± 0,3	18,5	16,4	0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
100	17,1	17,5	17,3 ± 0,3			0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
110	17,2	17,7	17,4 ± 0,4			0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
120	17,1	17,0	17,1 ± 0,1			0,01	0,01	0,01 ± 0,00						
Grave			18,2	21,6	11,1			0,02						

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	
Moyenne	9,75	51,2	0,01	0,07	
S.E.	0,20	1,0	0,00	0,00	
Minimum	9,60	50,4	0,01	0,07	
Maximum	10,0	52,7	0,01	0,07	

Gallium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
CEC 0,995	Cs 0,995
Bases éch. 0,991	Cr 0,990
<2µm 0,991	Rb 0,987
Mg éch. 0,962	Ge 0,984
Ca éch. 0,912	Bi 0,970
	Sn 0,963
Phases minérales	W 0,951
Kaolinite 0,981	V 0,948
Illite 0,971	Sr 0,897
Fe silicate 0,963	Zn 0,871
Smectite 0,875	Ni 0,859
Fe libre 0,706	Cu 0,834
	Be 0,792
Majeurs totaux	Sb 0,703
Al ₂ O ₃ 0,998	Pb 0,697
K ₂ O 0,986	



Gallium DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
K éch. 0,717	Ba 0,925
C/N 0,676	Pb 0,839
20-50µm 0,666	Rb 0,824
C 0,597	Zr 0,684
50-200µm 0,596	Sb 0,659
	Zn 0,583
Phases minérales	Cu 0,565
Quartz 0,606	Fe 0,532
Fe amorphe 0,570	Th 0,531
Felds K 0,531	Mo 0,523
Felds. Na 0,153	V 0,505
Felds. Ca 0,035	Cd 0,333
	Ni -0,322
Majeurs totaux	Mn -0,416
TiO ₂ 0,616	Sr -0,518
SiO ₂ 0,607	

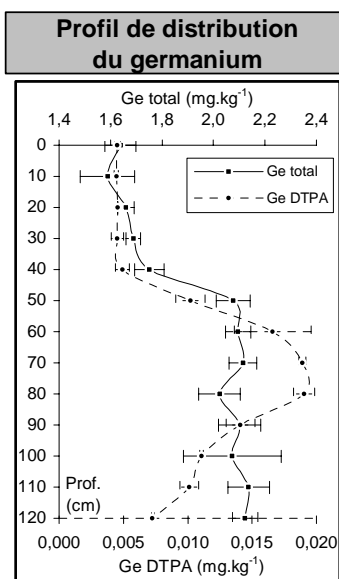
Régressions linéaires			
Gallium total (mg.kg ⁻¹)		Gallium DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Ga=1,347 * Al ₂ O ₃	(n=13) R=0,998	Absence de régression satisfaisante Corrélation Ga total-Ga DTPA : R=-0,593	
Ga=1,371 * Al ₂ O ₃	(n=24) R=0,977		

GERMANIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Moyenne	Profil (0 - 120 cm)	
	Sol total						Sol total					Teneurs totales	Teneurs DTPA
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.		(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
0	1,60	1,68	1,64 ± 0,06			0,00	0,00	0,00 ± 0,00			1,93	0,010	
10	1,51	1,66	1,59 ± 0,11			0,00	0,00	0,00 ± 0,00			S.E.	0,22	0,006
20	1,64	1,68	1,66 ± 0,03			0,00	0,00	0,00 ± 0,00			Médiane	2,07	0,010
30	1,67	1,71	1,69 ± 0,03			0,00	0,00	0,00 ± 0,00			Minimum	1,59	0,004
40	1,71	1,79	1,75 ± 0,06			0,00	0,01	0,00 ± 0,00			Maximum	2,14	0,019
50	2,12	2,03	2,08 ± 0,07			0,01	0,01	0,01 ± 0,00			I.E.	1,3	-
60	2,13	2,06	2,10 ± 0,05	1,95	1,91	0,02	0,01	0,02 ± 0,00					
70	2,08	2,15	2,11 ± 0,05			0,02	0,02	0,02 ± 0,00					
80	2,08	1,97	2,02 ± 0,08			0,02	0,02	0,02 ± 0,00					
90	2,04	2,16	2,10 ± 0,08			0,01	0,01	0,01 ± 0,00					
100	2,21	1,94	2,07 ± 0,19	2,04	1,83	0,01	0,01	0,01 ± 0,00					
110	2,19	2,08	2,14 ± 0,08			0,01	0,01	0,01 ± 0,00					
120	2,16	2,09	2,12 ± 0,05			0,01	0,01	0,01 ± 0,00					
Grave			1,95	1,96	1,43			0,01					

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)			
	Teneurs totales	Teneurs DTPA	Toxicité/carence	
	mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	(mg.kg ⁻¹)	
Moyenne	1,64	8,63	0,005	0,024
S.E.	0,04	0,22	0,000	0,000
Minimum	1,59	8,34	0,004	0,023
Maximum	1,69	8,86	0,005	0,024

Germanium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Els traces totaux
Bases éch. 0,991	Rb 0,992
CEC 0,983	Cs 0,990
Mg éch. 0,978	Ga 0,984
<2µm 0,964	V 0,973
Ca éch. 0,851	Cr 0,970
	Bi 0,968
Phases minérales	W 0,953
Kaolinite 0,952	Sn 0,943
Illite 0,935	Sr 0,934
Fe silicate 0,932	Zn 0,926
Smectite 0,917	Ni 0,916
Fe libre 0,786	Cu 0,894
	Be 0,842
Majeurs totaux	Sb 0,788
MgO 0,990	Pb 0,774
K ₂ O 0,986	



Germanium DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Els traces DTPA
<2µm 0,802	Y 0,947
CEC 0,777	Sr 0,613
Bases éch. 0,775	Co 0,428
Mg éch. 0,739	Mn -0,069
Ca éch. 0,716	Ni -0,168
	Ba -0,584
Phases minérales	Zn -0,596
Kaolinite 0,843	Zr -0,635
Illite 0,800	Th -0,708
Fe silicate 0,796	Cu -0,722
Smectite 0,522	Fe -0,724
Fe libre 0,344	V -0,726
	Ga -0,734
Majeurs totaux	Pb -0,749
Al ₂ O ₃ 0,800	Cd -0,756
K ₂ O 0,797	

Régressions linéaires			
Germanium total (mg.kg ⁻¹)		Germanium DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Ge=1,071 + 7,801 10 ⁻² * Al ₂ O ₃	(n=13) R=0,982	Ge=1,471.10 ⁻² - 1,116.10 ⁻³ * pHeau + 3,449.10 ⁻² * Ge _{total}	(n=13) R=0,871
Ge=1,207 + 6,053 10 ⁻² * Al ₂ O ₃	(n=24) R=0,811	Corrélation Ge total-Ge DTPA :	R=0,751

RUBIDIUM

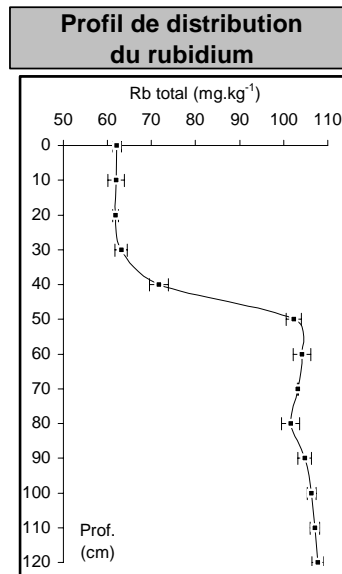
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)									
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté						
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.											
0	62,8	61,3	62,1	± 1,0																	
10	63,3	60,7	62,0	± 1,9																	
20	62,3	61,3	61,8	± 0,7																	
30	64,1	62,1	63,1	± 1,4																	
40	73,2	70,2	71,7	± 2,1																	
50	103	101	102	± 2																	
60	103	106	104	± 2	101	96,5															
70	103	103	103	± 0																	
80	103	100	102	± 2																	
90	104	106	105	± 2																	
100	106	107	106	± 1	108	100															
110	106	108	107	± 1																	
120	107	109	108	± 1																	
Grave			109																		

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹ / kg.ha ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹ / kg.ha ⁻¹)		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	62,3	327			Non détecté
S.E.	0,6	3			
Minimum	61,8	325			
Maximum	63,1	331			

Rubidium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys.-chim.	Elt. traces totaux
Bases éch. 0,997	Cs 0,996
CEC 0,992	Ge 0,992
Mg éch. 0,990	Ga 0,987
<2µm 0,971	V 0,977
Na éch. 0,855	W 0,975
	Bi 0,971
	Cr 0,967
	Sr 0,948
	Sn 0,945
	Zn 0,934
	Ni 0,927
	Cu 0,896
	Be 0,858
	Sb 0,792
	Pb 0,771

Phases minérales	
Illite 0,952	
Kaolinite 0,949	
Fe silicate 0,944	
Smectite 0,921	
Fe libre 0,791	

Majeurs totaux	
MgO 0,998	
K ₂ O 0,996	



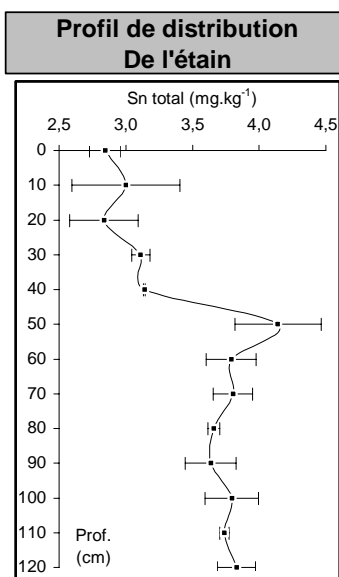
Régressions linéaires			
Rubidium total (mg.kg ⁻¹)		Rubidium DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Rb=8,062 * Al ₂ O ₃	(n=13)	R=0,981	Non détecté
Rb=7,890 * Al ₂ O ₃	(n=24)	R=0,966	

ETAIN

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)		
	Sol total						Sol total				Teneurs totales	Teneurs DTPA	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	
0	2,76	2,93	2,85 ± 0,12							Moyenne	3,49	Non détecté	
10	3,29	2,71	3,00 ± 0,40						S.E.	0,44			
20	3,02	2,65	2,84 ± 0,26						Médiane	3,66			
30	3,06	3,16	3,11 ± 0,07						Minimum	2,84			
40	3,14	3,15	3,14 ± 0,01						Maximum	4,14			
50	3,91	4,37	4,14 ± 0,32						I.E.	1,5			
60	3,66	3,92	3,79 ± 0,19	4,88	3,81	Non détecté							
70	3,70	3,91	3,81 ± 0,15										
80	3,63	3,69	3,66 ± 0,04										
90	3,77	3,50	3,64 ± 0,19										
100	3,65	3,94	3,79 ± 0,20	4,08	3,62								
110	3,76	3,71	3,74 ± 0,04										
120	3,93	3,73	3,83 ± 0,14										
Grave	4,87			4,77	2,12								

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	2,95	15,5	Non détecté Risque de phytotoxicité si Sn total > 50 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,13	0,7	
Minimum	2,84	14,9	
Maximum	3,11	16,3	

Étain total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elt. traces totaux
CEC	0,965
<2µm	0,960
Bases éch.	0,948
Ca éch.	0,939
Mg éch.	0,906
Phases minérales	
Illite	0,951
Kaolinite	0,945
Fe silicate	0,916
Smectite	0,835
Fe libre	0,702
Majeurs totaux	
Al ₂ O ₃	0,965
MgO	0,940



Régressions linéaires		
Étain total (mg.kg ⁻¹)		Étain DTPA (mg.kg ⁻¹)
Sn=1,828 + 0,151 * Al ₂ O ₃	(n=13) R=0,965	Non détecté
Sn=1,006 + 0,225 * Al ₂ O ₃	(n=24) R=0,865	

WOLFRAM

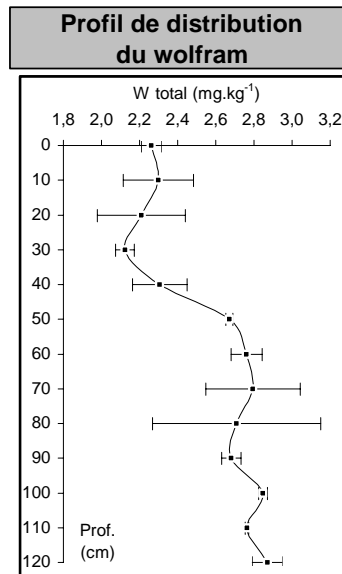
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)				
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.						
0	2,22	2,30	2,26	± 0,05												
10	2,17	2,43	2,30	± 0,18												
20	2,37	2,04	2,21	± 0,23												
30	2,16	2,09	2,12	± 0,05												
40	2,20	2,41	2,31	± 0,14												
50	2,68	2,66	2,67	± 0,02												
60	2,70	2,82	2,76	± 0,08	3,20	2,65										
70	2,97	2,62	2,79	± 0,25												
80	3,02	2,40	2,71	± 0,44												
90	2,72	2,65	2,68	± 0,05												
100	2,83	2,86	2,85	± 0,02	2,78	2,77										
110	2,77	2,76	2,76	± 0,01												
120	2,92	2,81	2,87	± 0,08												
Grave			2,57		2,55	1,51										

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹ / kg.ha ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹ / kg.ha ⁻¹)		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	2,22	11,7			Non détecté
S.E.	0,08	0,4			
Minimum	2,12	11,1			
Maximum	2,30	12,1			

Wolfram total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys.-chim.	Elts traces totaux
Mg éch. 0,975	Rb 0,975
Bases éch. 0,967	V 0,970
CEC 0,965	Cs 0,967
<2µm 0,945	Bi 0,960
Na éch. 0,833	Ge 0,953
	Ga 0,951
	Cr 0,928
	Zn 0,927
	Sr 0,924
	Cu 0,911
	Ni 0,908
	Sn 0,904
	Be 0,860
	Pb 0,827
	Sb 0,809

Phases minérales	
Illite 0,934	
Smectite 0,912	
Kaolinite 0,896	
Fe silicate 0,887	
Fe libre 0,821	

Majeurs totaux	
MgO 0,976	
K ₂ O 0,969	



Régressions linéaires			
Wolfram total (mg.kg ⁻¹)		Wolfram DTPA (mg.kg ⁻¹)	
$W = 1,529 + 9,395 \cdot 10^{-2} \cdot Al_2O_3$ (n=13) R=0,954		Non détecté	
$W = 1,349 + 10,544 \cdot 10^{-2} \cdot Al_2O_3$ (n=24) R=0,759			

ANNEXE 1 – Ib

ELEMENTS ASSOCIES AU FER

ARSENIC

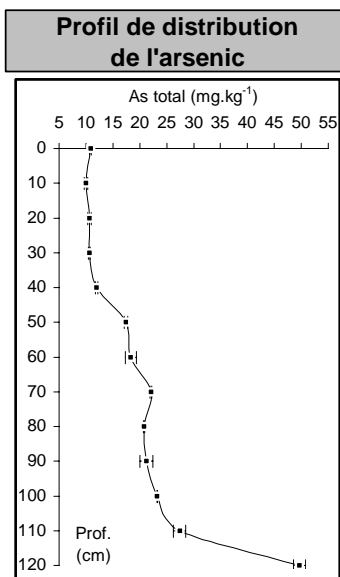
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)					
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté		
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	Moyenne	S.E.	Moyenne	S.E.			
0	10,7	11,0	10,8 ± 0,1														
10	10,2	9,8	10,0 ± 0,3														
20	10,5	10,9	10,7 ± 0,3														
30	10,5	10,8	10,6 ± 0,2														
40	12,1	11,8	12,0 ± 0,2														
50	17,2	17,6	17,4 ± 0,3														
60	17,6	19,1	18,3 ± 1,1		7,31	24,5											
70	21,9	22,2	22,1 ± 0,2														
80	20,8	20,9	20,8 ± 0,1														
90	20,4	22,1	21,2 ± 1,2														
100	23,3	23,2	23,2 ± 0,1		5,26	36,4											
110	26,6	28,2	27,4 ± 1,2														
120	48,9	50,5	49,7 ± 1,1														
Grave			39,6		4,21	68,2											

Horizon cultivé (0 - 35 cm)			
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	10,5	55,3	Non détecté Risque de phytotoxicité si As total > 15 à 50 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,4	1,9	
Minimum	10,0	52,6	
Maximum	10,8	57,0	

Arsenic total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Els traces totaux
Na éch. 0,746	Sb 0,983
pHeau 0,743	Mo 0,960
Mg éch. 0,741	Pb 0,954
Bases éch. 0,679	Cu 0,940
CEC 0,662	Zn 0,892
	V 0,833
	Ni 0,809
	Be 0,785
	W 0,751
	Sr 0,726
	Rb 0,710
	Ge 0,703
	Cs 0,678
	Co 0,669
	Bi 0,623

Phases minérales	
Fe libre 0,985	
Smectite 0,712	
Illite 0,614	
Mn libre 0,602	
Kaolinite 0,554	

Majeurs totaux	
Fe ₂ O ₃ 0,946	
MgO 0,722	



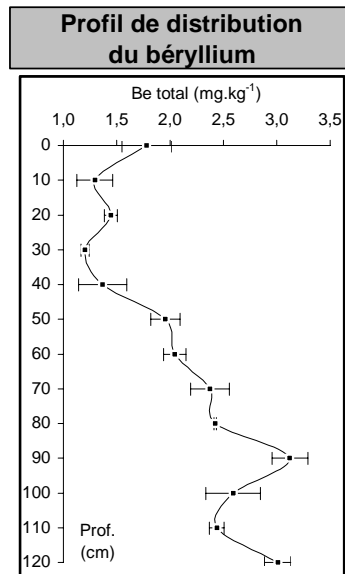
Régressions linéaires			
Arsenic total (mg.kg ⁻¹)		Arsenic DTPA (mg.kg ⁻¹)	
As=1,068 10 ⁻³ * Fer libre	(n=13)	R=0,985	Non détecté
As=-13,189 + 6,887 * Fe ₂ O ₃	(n=20)	R=0,935	

BERYLLIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)				
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	Moyenne	S.E.	Moyenne	S.E.		
0	1,62	1,95	1,78	± 0,23												
10	1,18	1,41	1,29	± 0,17												
20	1,49	1,40	1,45	± 0,06												
30	1,18	1,23	1,20	± 0,04												
40	1,21	1,53	1,37	± 0,23												
50	2,05	1,86	1,96	± 0,14												
60	1,97	2,12	2,04	± 0,10	1,83	2,50										
70	2,50	2,25	2,37	± 0,18												
80	2,43	2,42	2,42	± 0,01												
90	3,00	3,24	3,12	± 0,17												
100	2,77	2,41	2,59	± 0,26	2,24	2,72										
110	2,49	2,39	2,44	± 0,07												
120	2,92	3,10	3,01	± 0,12												
Grave			2,1													

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	1,43	7,51	Non détecté Risque de phytotoxicité si Be total > 10 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,25	1,33	
Minimum	1,20	6,32	
Maximum	1,78	9,35	

Béryllium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys.-chim.	Elt. traces totaux
Na éch. 0,943	Ni 0,907
Mg éch. 0,888	Zn 0,905
CEC 0,824	Sr 0,902
Bases éch. 0,821	Cu 0,864
<2µm 0,773	V 0,862
	W 0,860
Phases minérales	Rb 0,858
Smectite 0,836	Sb 0,846
Fe libre 0,822	Ge 0,842
Fe silicate 0,753	Bi 0,840
Illite 0,749	Cs 0,834
Kaolinite 0,736	Pb 0,816
	Y 0,812
Majeurs totaux	Ga 0,792
Fe ₂ O ₃ 0,872	As 0,785
MgO 0,867	



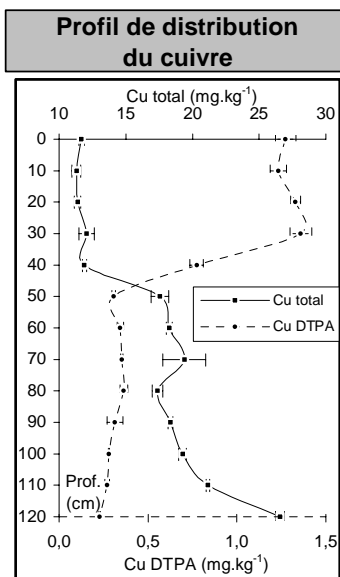
Béryllium total (mg.kg ⁻¹)		Béryllium DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Be=0,610 + 0,319 * Fe ₂ O ₃	(n=13)	R=0,872	Non détecté
Be=1,135 + 0,204 * Fe ₂ O ₃	(n=24)	R=0,916	

CUIVRE

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)	
	Sol total						Sol total					Teneurs totales	Teneurs DTPA
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.		(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
0	11,6	11,8	11,7 ± 0,2			1,23	1,31	1,27 ± 0,06			Moyenne	16,6	0,65
10	11,5	11,1	11,3 ± 0,3			1,20	1,26	1,23 ± 0,05			S.E.	4,7	0,47
20	11,2	11,6	11,4 ± 0,2			1,31	1,35	1,33 ± 0,03			Médiane	17,6	0,35
30	12,5	11,7	12,1 ± 0,6			1,32	1,40	1,36 ± 0,06			Minimum	11,3	0,23
40	12,0	11,8	11,9 ± 0,2			0,75	0,80	0,77 ± 0,04			Maximum	26,6	1,36
50	17,1	18,0	17,6 ± 0,7			0,30	0,31	0,31 ± 0,01			I.E.	2,3	-
60	18,1	18,4	18,3 ± 0,2		14,2	23,8	0,36	0,33	0,34 ± 0,02				
70	18,3	20,5	19,4 ± 1,6				0,36	0,35	0,35 ± 0,01				
80	17,1	17,7	17,4 ± 0,4				0,35	0,38	0,36 ± 0,02				
90	18,2	18,5	18,3 ± 0,2				0,28	0,35	0,31 ± 0,04				
100	19,0	19,5	19,3 ± 0,3		11,7	24,6	0,28	0,28	0,28 ± 0,00				
110	21,1	21,2	21,2 ± 0,1				0,28	0,26	0,27 ± 0,01				
120	26,8	26,3	26,6 ± 0,3				0,23	0,23	0,23 ± 0,00				
Grave			24,2		14,0	30,4			0,19				

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	11,6	61,0	1,30	6,82	Risque de phytotoxicité si Cu total > 60 à 125 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,3	1,8	0,06	0,30	
Minimum	11,3	59,4	1,23	6,47	
Maximum	12,1	63,3	1,36	7,14	

Cuivre total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Mg éch. 0,908	Zn 0,973
Bases éch. 0,880	Sb 0,971
CEC 0,863	V 0,963
Na éch. 0,843	Pb 0,953
pHeau 0,820	As 0,940
	Ni 0,923
	W 0,911
Phases minérales	Rb 0,896
Fe libre 0,974	Ge 0,894
Smectite 0,873	Sr 0,877
Illite 0,809	Cs 0,874
Kaolinite 0,773	Be 0,864
Fe silicate 0,722	Mo 0,839
Majeurs totaux	Bi 0,836
Fe ₂ O ₃ 0,993	Ga 0,834
MgO 0,902	



Cuivre DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
C 0,997	Fe 0,995
P assim. 0,993	Th 0,990
50-200µm 0,971	V 0,984
Mn éch. 0,962	Sb 0,983
N 0,960	Mo 0,963
	Zr 0,938
Phases minérales	Cd 0,848
Quartz 0,977	Rb 0,762
Fe amorphe 0,948	Pb 0,665
Felds. K 0,914	Zn 0,589
Felds. Na 0,515	Ga 0,565
Felds. Ca 0,429	Ba 0,226
Majeurs totaux	Ni 0,053
SiO ₂ 0,972	Mn -0,052
P ₂ O ₅ 0,928	Co -0,526

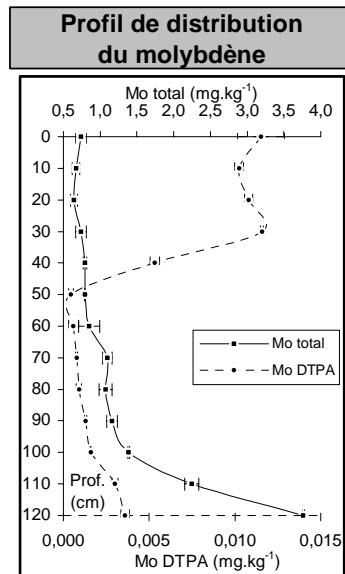
Régressions linéaires			
Cuivre total (mg.kg ⁻¹)		Cuivre DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Cu=4,397 + 2,653 * Fe ₂ O ₃	(n=13)	R=0,993	
Cu=6,329 + 2,261 * Fe ₂ O ₃	(n=24)	R=0,982	
		Cu=0,157 * C	(n=13) R=0,997
		Corrélation Cu total-Cu DTPA : R=0,862	

MOLYDENE

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)					Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.				
0	0,79	0,69	0,74	± 0,07			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Moyenne	1,23	0,005	
10	0,64	0,71	0,67	± 0,05			0,01	0,01	0,01	± 0,00	S.E.	0,87	0,005	
20	0,68	0,61	0,65	± 0,05			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Médiane	0,85	0,003	
30	0,79	0,69	0,74	± 0,07			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Minimum	0,65	0,000	
40	0,81	0,78	0,79	± 0,03			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Maximum	3,76	0,012	
50	0,79	0,79	0,79	± 0,01			0,00	0,00	0,00	± 0,00	I.E.	5,8	-	
60	0,95	0,75	0,85	± 0,14	0,63	0,90	0,00	0,00	0,00	± 0,00				
70	1,14	1,05	1,10	± 0,06			0,00	0,00	0,00	± 0,00				
80	1,14	1,01	1,07	± 0,09			0,00	0,00	0,00	± 0,00				
90	1,11	1,21	1,16	± 0,07			0,00	0,00	0,00	± 0,00				
100	1,40	1,38	1,39	± 0,01	0,41	1,97	0,00	0,00	0,00	± 0,00				
110	2,18	2,31	2,25	± 0,09			0,00	0,00	0,00	± 0,00				
120	3,75	3,77	3,76	± 0,01			0,00	0,00	0,00	± 0,00				
Grave	1,73				0,39	3,22	0,00							

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	
Moyenne	0,70	3,67	0,01	0,06	Risque de phytotoxicité si Mo total > 2 à 10 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,05	0,24	0,00	0,00	
Minimum	0,65	3,39	0,01	0,05	
Maximum	0,74	3,87	0,01	0,06	

Molybdène total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
pHeau 0,674	As 0,960
Na éch. 0,662	Sb 0,929
Mg éch. 0,582	Pb 0,878
Tx Saturat 0,531	Cu 0,839
Bases éch. 0,504	Zn 0,784
	Ni 0,719
	V 0,682
	Co 0,664
	Be 0,653
	Ba 0,632
	Cd 0,614
	Sr 0,605
	W 0,582
	Rb 0,535
	Ge 0,531
Phases minérales	
Fe libre 0,936	
Mn libre 0,674	
Smectite 0,611	
Mn red 0,609	
Illite 0,406	
Majeurs totaux	
Fe ₂ O ₃ 0,853	
MnO 0,661	



Molybdène DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
P assim. 0,979	V 0,973
C 0,958	Fe 0,971
50-200µm 0,956	Th 0,964
Mn éch. 0,935	Cu 0,963
N 0,935	Sb 0,955
	Cd 0,918
	Zr 0,844
	Rb 0,809
	Pb 0,661
	Zn 0,542
	Ga 0,523
	Ba 0,206
	Ni 0,179
	Mn 0,103
	Co -0,410
Phases minérales	
Quartz 0,937	
Felds K 0,918	
Fe amorphe 0,880	
Felds. Ca 0,305	
Felds. Na 0,290	
Majeurs totaux	
P ₂ O ₅ 0,989	
SiO ₂ 0,917	

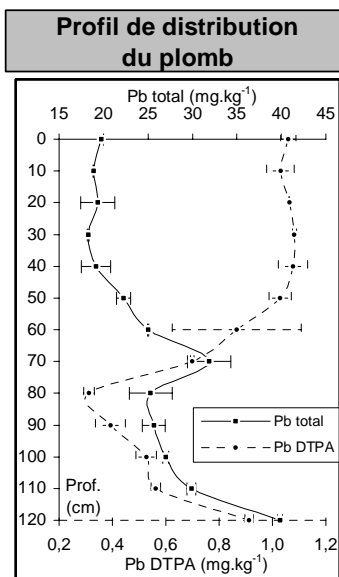
Régressions linéaires			
Molybdène total (mg.kg ⁻¹)		Molybdène DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Mo=7,088 10 ⁻⁵ * Fer libre (n=13)	R=0,926	Mo=-4,165 10 ⁻³ + 1,697 10 ⁻³ * Mo _{total} + 1,703 10 ⁻³ * C R=0,987 (n=13)	
Mo=-0,566 + 0,357 * Fe ₂ O ₃ (n=20)	R=0,858		
		Corrélation Mo total-Mo DTPA : R=-0,288	

PLOMB

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)		
	Sol total						Sol total				Teneurs totales	Teneurs DTPA	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	
0	19,6	19,9	19,7 ± 0,2			1,04	1,08	1,06 ± 0,03		Moyenne	24,8	0,82	
10	18,9	18,8	18,9 ± 0,0			0,99	1,07	1,03 ± 0,05		S.E.	6,3	0,28	
20	20,7	18,0	19,3 ± 1,9			1,06	1,06	1,06 ± 0,00		Médiane	25,1	0,91	
30	18,2	18,4	18,3 ± 0,1			1,08	1,09	1,08 ± 0,01		Minimum	18,3	0,31	
40	20,3	18,0	19,2 ± 1,6			1,04	1,12	1,08 ± 0,05		Maximum	39,9	1,08	
50	21,7	22,8	22,2 ± 0,8			1,00	1,06	1,03 ± 0,04		I.E.	2,2	-	
60	25,0	25,1	25,1 ± 0,1	15,7	30,6	0,69	1,04	0,87 ± 0,24					
70	33,6	30,1	31,9 ± 2,4			0,69	0,70	0,70 ± 0,01					
80	27,0	23,6	25,3 ± 2,4			0,30	0,33	0,31 ± 0,02					
90	26,6	24,7	25,7 ± 1,3			0,35	0,43	0,39 ± 0,06					
100	26,8	27,2	27,0 ± 0,3	13,3	32,1	0,50	0,55	0,53 ± 0,04					
110	29,5	30,2	29,9 ± 0,5			0,55	0,58	0,56 ± 0,02					
120	40,1	39,7	39,9 ± 0,3			0,90	0,92	0,91 ± 0,02					
Grave	28,2					1,30							

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	19,1 100	1,06 5,56	Risque de phytotoxicité si Pb total > 100 à 400 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,63 3,3	0,02 0,11	
Minimum	18,3 95,9	1,03 5,41	
Maximum	19,7 104	1,08 5,68	

Plomb total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Mg éch. 0,799	As 0,954
Na éch. 0,756	Cu 0,953
Bases éch. 0,750	Sb 0,950
CEC 0,726	Zn 0,899
pHeau 0,720	Mo 0,878
	V 0,870
Phases minérales	Ni 0,828
Fe libre 0,961	W 0,827
Smectite 0,748	Be 0,816
Illite 0,671	Sr 0,779
Kaolinite 0,636	Ge 0,774
Mn libre 0,603	Rb 0,771
Majeurs totaux	Co 0,764
Fe ₂ O ₃ 0,939	Bi 0,749
MgO 0,782	Cs 0,743



Plomb DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
20-50µm 0,706	Rb 0,856
C 0,700	Ga 0,839
C/N 0,680	Sb 0,723
P assim. 0,669	Ba 0,702
N 0,663	Zr 0,681
	Cu 0,665
Phases minérales	Mo 0,661
Quartz 0,657	Fe 0,642
Fe amorphe 0,653	V 0,641
Felds. K 0,568	Th 0,620
Felds. Na 0,148	Zn 0,438
Felds. Ca 0,083	Cd 0,382
Majeurs totaux	Ni -0,473
P ₂ O ₅ 0,666	Mn -0,516
SiO ₂ 0,641	Sr -0,612

Régressions linéaires			
Plomb total (mg.kg ⁻¹)		Plomb DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Pb=13,848 + 6,007 10 ⁻⁴ * Fer libre	(n=13) R=0,924	Pb=-4,321+0,142 * C + 0,715 pHeau	(n=13) R=0,878
Pb=11,309 + 2,571 * Fe ₂ O ₃	(n=20) R=0,835	Corrélation Pb total-Pb DTPA : R=-0,862	

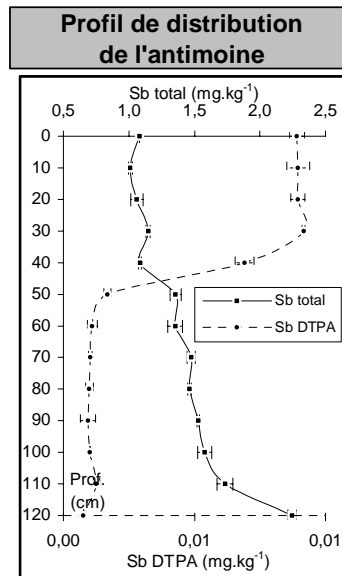
*

ANTIMOINE

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)			
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.						
0	1,08	1,08	1,08	± 0,00			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Moyenne	1,39	0,004			
10	1,00	1,02	1,01	± 0,02			0,01	0,01	0,01	± 0,00	S.E.	0,34	0,004			
20	1,10	1,03	1,06	± 0,05			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Médiane	1,36	0,001			
30	1,16	1,13	1,15	± 0,02			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Minimum	1,01	0,001			
40	1,09	1,08	1,08	± 0,01			0,01	0,01	0,01	± 0,00	Maximum	2,25	0,009			
50	1,39	1,33	1,36	± 0,04			0,00	0,00	0,00	± 0,00	I.E.	2,2	-			
60	1,39	1,31	1,35	± 0,06	1,17	1,61	0,00	0,00	0,00	± 0,00						
70	1,45	1,50	1,48	± 0,03			0,00	0,00	0,00	± 0,00						
80	1,47	1,45	1,46	± 0,01			0,00	0,00	0,00	± 0,00						
90	1,52	1,53	1,53	± 0,01			0,00	0,00	0,00	± 0,00						
100	1,54	1,62	1,58	± 0,05	1,07	1,95	0,00	0,00	0,00	± 0,00						
110	1,78	1,69	1,73	± 0,06			0,00	0,00	0,00	± 0,00						
120	2,27	2,22	2,25	± 0,03			0,00	0,00	0,00	± 0,00						
Grave			2,17		1,20	2,82			0,00							

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	
Moyenne	1,08	5,65	0,01	0,05	Risque de phytotoxicité si Sb total > 5 à 10 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,06	0,29	0,00	0,00	
Minimum	1,01	5,31	0,01	0,05	
Maximum	1,15	6,02	0,01	0,05	

Antimoine total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Na éch 0,835	As 0,983
Mg éch 0,824	Cu 0,971
Bases éch. 0,763	Pb 0,950
pHeau 0,762	Zn 0,946
CEC 0,744	Mo 0,929
	Ni 0,892
	V 0,888
	Be 0,846
	Sr 0,820
	W 0,809
	Rb 0,792
	Ge 0,788
	Cs 0,759
	Co 0,738
	Ba 0,717
Phases minérales	
Fe libre 0,992	
Smectite 0,795	
Illite 0,685	
Mn libre 0,678	
Mn red 0,636	
Majeurs totaux	
Fe ₂ O ₃ 0,976	
MgO 0,800	



Antimoine DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
50-200µm 0,986	Cu 0,983
C 0,981	Fe 0,967
P assim. 0,976	Th 0,967
20-50µm 0,972	Mo 0,955
N 0,938	V 0,948
	Zr 0,947
	Cd 0,829
	Rb 0,812
	Pb 0,723
	Zn 0,673
	Ga 0,659
	Ba 0,352
	Ni 0,027
	Mn -0,081
	Co -0,552
Phases minérales	
Quartz 0,993	
Fe amorphe 0,941	
Felds K 0,934	
Felds. Na 0,465	
Felds. Ca 0,362	
Majeurs totaux	
SiO ₂ 0,987	
P ₂ O ₅ 0,928	

Régressions linéaires			
Antimoine total (mg.kg ⁻¹)		Antimoine DTPA (mg.kg ⁻¹)	
Sb=0,780 + 3.367 10 ⁻⁵ * Fer libre	(n=13)	R=0,992	
Sb=0,437 + 0,209 * Fe ₂ O ₃	(n=20)	R=0,954	
			Sb=-1,027 10 ⁻³ + 1,230 10 ⁻³ * C (n=13) R=0,997
			Corrélation Sb total-Sb DTPA : R=-0,767

ANNEXE 1 – IC

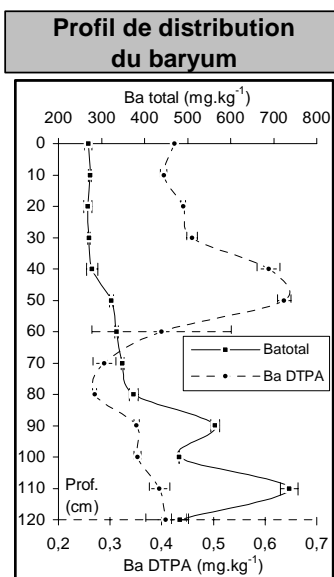
ELEMENTS ASSOCIES AU MANAGANESE

BARYUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)					Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.				
0	263	276	269 ± 9			0,43	0,42	0,42 ± 0,00			Moyenne	385	0,42	
10	276	271	273 ± 3			0,40	0,41	0,40 ± 0,01			S.E.	143	0,11	
20	274	261	268 ± 9			0,44	0,44	0,44 ± 0,00			Médiane	335	0,40	
30	273	269	271 ± 3			0,47	0,45	0,46 ± 0,01			Minimum	268	0,27	
40	287	269	278 ± 13			0,59	0,62	0,61 ± 0,02			Maximum	735	0,64	
50	326	319	323 ± 5			0,63	0,65	0,64 ± 0,01			I.E.	2,7	-	
60	338	332	335 ± 4	345	315	0,30	0,50	0,40 ± 0,13						
70	351	346	349 ± 4			0,30	0,27	0,29 ± 0,02						
80	382	367	375 ± 11			0,27	0,27	0,27 ± 0,00						
90	556	571	564 ± 10			0,35	0,35	0,35 ± 0,01						
100	481	481	481 ± 0	394	406	0,36	0,35	0,35 ± 0,01						
110	750	721	735 ± 20			0,41	0,38	0,40 ± 0,02						
120	496	468	482 ± 20			0,44	0,38	0,41 ± 0,04						
Grave	408			434	196	0,92								

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	
Moyenne	270	1 419	0,43	2,27	
S.E.	2	12	0,02	0,12	
Minimum	268	1 406	0,40	2,12	
Maximum	273	1 434	0,46	2,41	

Baryum total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Na éch. 0,898	Ni 0,889
Tx Saturat 0,747	Sr 0,857
Mg éch. 0,743	Co 0,852
Bases éch. 0,677	Cd 0,819
CEC 0,623	Zn 0,781
	Y 0,764
Phases minérales	Be 0,744
Mn red 0,961	Sb 0,717
Mn libre 0,943	Cu 0,705
Smectite 0,828	Rb 0,690
Fe libre 0,709	Ge 0,688
Fe silicate 0,554	V 0,675
	W 0,650
Majeurs totaux	Cs 0,642
MnO 0,935	Bi 0,635
Fe ₂ O ₃ 0,733	



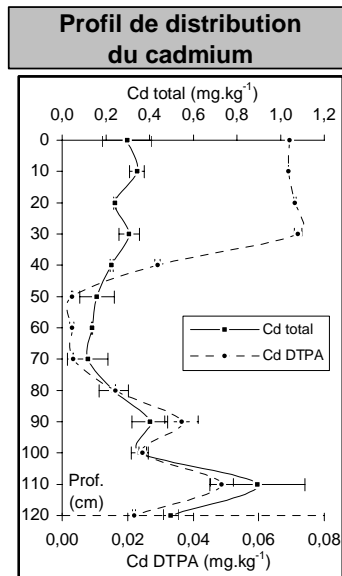
Baryum DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
K éch. 0,719	Ga 0,925
pHKCl 0,676	Pb 0,702
C/N 0,420	Rb 0,629
20-50µm 0,366	Zn 0,472
50-200µm 0,292	Zr 0,380
	Sb 0,352
Phases minérales	Cu 0,226
Quartz 0,292	Mo 0,206
Felds K 0,261	Fe 0,190
Fe amorphe 0,259	Th 0,185
Felds. Na -0,081	V 0,161
Felds. Ca -0,177	Cd 0,053
	Sr -0,170
Majeurs totaux	Ni -0,349
TiO ₂ 0,372	Mn -0,420
SiO ₂ 0,295	

Régressions linéaires	
Baryum total (mg.kg ⁻¹)	Baryum DTPA (mg.kg ⁻¹)
Ba=287,683 + 0,294 * Mn red. (n=13) R=0,961	Absence de régression satisfaisante
	Corrélation Ba total-Ba DTPA : R=-0,333

CADMIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales		Teneurs DTPA			
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)		(mg.kg ⁻¹)			
0	0,38	0,22	0,30	± 0,11			0,07	0,07	0,07	± 0,00	Moyenne	0,32	0,04			
10	0,32	0,37	0,34	± 0,03			0,07	0,07	0,07	± 0,00	S.E.	0,20	0,03			
20	0,25	0,24	0,24	± 0,01			0,07	0,07	0,07	± 0,00	Médiane	0,30	0,03			
30	0,34	0,27	0,31	± 0,05			0,07	0,07	0,07	± 0,00	Minimum	0,12	0,00			
40	0,23	0,22	0,23	± 0,01			0,03	0,03	0,03	± 0,00	Maximum	0,89	0,07			
50	0,22	0,10	0,16	± 0,08			0,00	0,00	0,00	± 0,00	I.E.	7,6	-			
60	0,14	0,13	0,14	± 0,00	Non détecté	Non détecté	0,00	0,00	0,00	± 0,00						
70	0,18	0,05	0,12	± 0,09			0,00	0,00	0,00	± 0,00						
80	0,28	0,19	0,24	± 0,07			0,02	0,02	0,02	± 0,00						
90	0,34	0,46	0,40	± 0,08			0,03	0,04	0,04	± 0,01						
100	0,33	0,38	0,36	± 0,04	Non détecté	0,33	0,03	0,02	0,02	± 0,00	Moyenne	0,30	1,56	0,07	0,37	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹) Risque de phytotoxicité si Cd total > 3 à 8 mg.kg ⁻¹
110	0,74	1,05	0,89	± 0,22			0,05	0,05	0,05	± 0,00	S.E.	0,04	0,22	0,00	0,01	
120	0,47	0,52	0,50	± 0,03			0,02	0,02	0,02	± 0,00	Minimum	0,24	1,27	0,07	0,36	
Grave			0,33						0,01	Maximum	0,34	1,80	0,07	0,38		

Cadmium total (n=13) : principales corrélations (R)		Elts traces totaux	
Prop. phys-chim.			
Na éch.	0,544	Ba	0,819
>200µm	0,542	Co	0,682
Tx Saturat	0,449	Mo	0,614
pHeau	0,340	Ni	0,540
Mg éch.	0,288	Sb	0,493
		Y	0,458
Phases minérales		U	0,453
Mn libre	0,904	Sr	0,447
Mn red	0,895	As	0,444
Fe libre	0,498	Zn	0,419
Smectite	0,457	Cu	0,388
Felds K	0,065	Pb	0,368
		Be	0,339
Majeurs totaux		Th	0,293
MnO	0,915	V	0,258
Fe ₂ O ₃	0,425		



Cadmium DTPA (n=13) : principales corrélations (R)		Elts traces DTPA	
Prop. phys-chim.			
P assim.	0,876	Mo	0,918
50-200µm	0,873	V	0,880
Mn éch	0,852	Fe	0,875
N	0,834	Th	0,861
C	0,833	Cu	0,848
		Sb	0,829
Phases minérales		Zr	0,687
Felds K	0,905	Rb	0,634
Quartz	0,823	Ni	0,539
Fe amorphe	0,745	Zn	0,485
Felds. Ca	0,205	Mn	0,459
Felds. Na	0,165	Pb	0,382
		Ga	0,333
Majeurs totaux		Ba	0,053
P ₂ O ₅	0,896	Co	-0,106
SiO ₂	0,808		

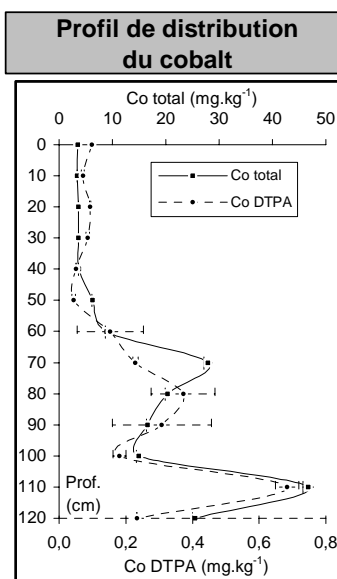
Régressions linéaires	
Cadmium total (mg.kg ⁻¹)	Cadmium DTPA (mg.kg ⁻¹)
$Cd = 0,179 + 1,815 * MnO$ (n=13) R = 0,915	$Cd = -4,327 * 10^{-2} + 0,851 P_2O_5$ (n=13) R=0,887 $Cd = -1,999 * 10^{-3} + 5,975 * 10^{-2} Cd_{total} + 1,040 * 10^{-3} P$ Bray R=0,978 $Cd = 0,127 - 2,219 * 10^{-2} * pHeau + 6,069 * 10^{-3} * C + 7,823 * 10^{-2} * Cd_{total}$ R=0,989 Corrélation Cdtotal-Cd DTPA : R=0,324

COBALT

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)	
	Sol total						Sol total				Teneurs totales	Teneurs DTPA
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
0	3,60	3,51	3,55 ± 0,06			0,09	0,10	0,10 ± 0,01	Moyenne	14,2	0,20	
10	3,40	3,38	3,39 ± 0,01			0,07	0,07	0,07 ± 0,00	S.E.	13,1	0,18	
20	3,62	3,70	3,66 ± 0,06			0,09	0,09	0,09 ± 0,00	Médiane	8,88	0,15	
30	3,61	3,65	3,63 ± 0,03			0,08	0,09	0,09 ± 0,01	Minimum	3,39	0,04	
40	3,80	3,67	3,74 ± 0,09			0,05	0,05	0,05 ± 0,00	Maximum	46,7	0,68	
50	6,40	6,21	6,30 ± 0,13			0,04	0,05	0,04 ± 0,01	I.E.	13,8	-	
60	8,73	9,02	8,88 ± 0,20	8,00	6,85	0,22	0,08	0,15 ± 0,10				
70	27,4	28,5	27,9 ± 0,8			0,22	0,24	0,23 ± 0,01				
80	20,5	20,0	20,3 ± 0,4			0,30	0,44	0,37 ± 0,10				
90	16,4	16,8	16,6 ± 0,3			0,20	0,41	0,31 ± 0,15				
100	14,6	15,2	14,9 ± 0,4	4,06	28,8	0,17	0,19	0,18 ± 0,02				
110	46,0	47,4	46,7 ± 1,0			0,71	0,66	0,68 ± 0,03				
120	25,9	25,1	25,5 ± 0,6			0,23	0,23	0,23 ± 0,00				
Grave			16,0		5,89	28,6		0,19				

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)			Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)	
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹		kg.ha ⁻¹
Moyenne	3,56	18,7	0,09	0,46	Risque de phytotoxicité si Co total > 25 à 50 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,12	0,6	0,01	0,06	
Minimum	3,39	17,8	0,07	0,38	
Maximum	3,66	19,2	0,10	0,52	

Cobalt total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Tx Saturat 0,784	Ba 0,852
Na éch. 0,745	Ni 0,828
Mg éch. 0,739	Sr 0,812
Bases éch. 0,696	Pb 0,764
CEC 0,636	Zn 0,763
	Cu 0,751
Phases minérales	Sb 0,738
Mn libre 0,913	V 0,714
Mn red 0,894	Bi 0,705
Fe libre 0,757	Ge 0,704
Smectite 0,736	Rb 0,691
Illite 0,542	W 0,690
Majeurs totaux	Cd 0,682
MnO 0,905	Y 0,677
Fe ₂ O ₃ 0,756	As 0,669



Cobalt DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
Tx Saturat 0,721	Mn 0,762
Na éch. 0,705	Ni 0,578
Mg éch. 0,631	Sr 0,562
Bases éch. 0,581	Y 0,500
CEC 0,513	Ge 0,428
	Cd -0,106
Phases minérales	Zn -0,354
Mn red 0,944	Mo -0,410
Mn libre 0,936	V -0,478
Smectite 0,635	Fe -0,489
Fe libre 0,574	Th -0,497
Illite 0,422	Ba -0,506
Majeurs totaux	Cu -0,526
MnO 0,933	Sb -0,552
K ₂ O 0,590	Rb -0,606

Régressions linéaires	
Cobalt total (mg.kg ⁻¹)	Cobalt DTPA (mg.kg ⁻¹)
Co=5,264 + 1,616 10 ⁻² * Mn libre. (n=13) R=0,913	Co=1,333.10 ⁻² *Co _{total} (n=13) R=0,912
	Corrélation Co total-Co DTPA : R = 0,933

ANNEXE 1 – Id

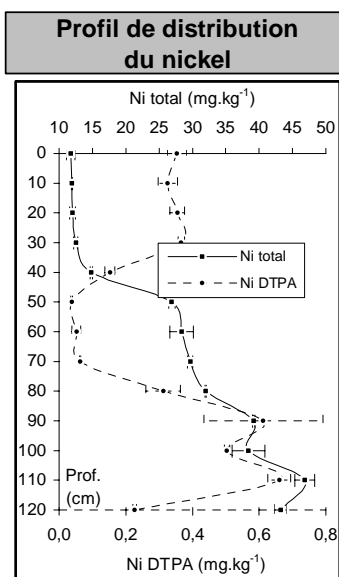
ELEMENTS ASSOCIES A 2 PHASES

NICKEL

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)	
	Sol total						Sol total					Teneurs totales	Teneurs DTPA
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.		(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
0	12,2	11,3	11,75 ± 0,60			0,33	0,37	0,35 ± 0,03			Moyenne	26,7	0,31
10	11,9	12,0	11,93 ± 0,05			0,31	0,35	0,33 ± 0,03			S.E.	12,9	0,20
20	11,7	12,4	12,06 ± 0,44			0,34	0,37	0,35 ± 0,02			Médiane	28,4	0,33
30	12,7	12,3	12,52 ± 0,32			0,36	0,37	0,37 ± 0,01			Minimum	11,8	0,04
40	14,7	15,0	14,86 ± 0,16			0,14	0,16	0,15 ± 0,02			Maximum	46,8	0,66
50	26,6	27,3	26,92 ± 0,49			0,04	0,04	0,04 ± 0,00			I.E.	4,0	-
60	27,2	29,7	28,40 ± 1,77	36,2	28,8	0,06	0,04	0,05 ± 0,01					
70	29,4	30,0	29,7 ± 0,4			0,06	0,06	0,06 ± 0,00					
80	31,9	32,0	32,0 ± 0,1			0,28	0,35	0,31 ± 0,05					
90	39,0	39,3	39,2 ± 0,2			0,49	0,74	0,61 ± 0,18					
100	36,7	40,1	38,4 ± 2,5	26,8	44,2	0,50	0,51	0,50 ± 0,01					
110	45,8	47,9	46,8 ± 1,5			0,68	0,64	0,66 ± 0,03					
120	43,8	42,6	43,2 ± 0,8			0,23	0,22	0,23 ± 0,00					
Grave			41,3	33,4	57,8			0,14					

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)			Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)	
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹		kg.ha ⁻¹
Moyenne	12,1	63,3	0,35	1,84	Risque de phytotoxicité si Ni total >100 mg.kg ⁻¹
S.E.	0,3	1,7	0,02	0,09	
Minimum	11,8	61,7	0,33	1,71	
Maximum	12,5	65,8	0,37	1,92	

Nickel total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Na éch. 0,964	Sr 0,983
Mg éch. 0,957	Zn 0,972
Bases éch. 0,909	V 0,930
CEC 0,884	Rb 0,927
<2µm 0,817	Cu 0,923
	Ge 0,916
	W 0,908
	Be 0,907
	Cs 0,896
	Sb 0,892
	Ba 0,889
	Bi 0,872
	Ga 0,859
	Pb 0,828
	Co 0,828
Phases minérales	
Smectite 0,941	
Fe libre 0,883	
Fe silicate 0,805	
Illite 0,797	
Mn red 0,791	
Majeurs totaux	
Fe ₂ O ₃ 0,938	
MgO 0,920	



Nickel DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
Na éch. 0,466	Mn 0,933
>200µm 0,401	Co 0,578
2-20µm 0,308	Cd 0,539
Mn éch. 0,140	Mo 0,179
50-200µm 0,136	V 0,115
	Y 0,109
	Fe 0,104
	Th 0,100
	Zn 0,065
	Cu 0,053
	Sb 0,027
	Sr 0,018
	Zr -0,115
	Rb -0,136
	Ge -0,168
Phases minérales	
Mn red 0,678	
Mn libre 0,618	
Felds K 0,276	
Smectite 0,206	
Fe libre 0,097	
Majeurs totaux	
MnO 0,632	
P2O5 0,173	

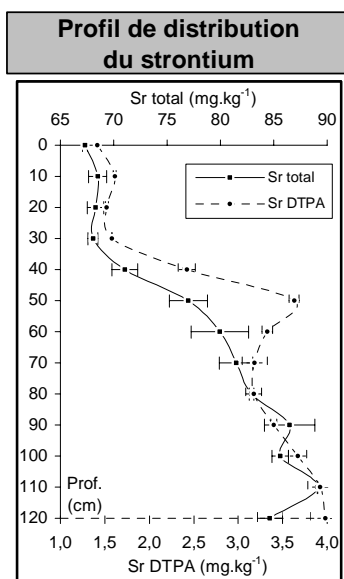
Régressions linéaires	
Nickel total (mg.kg ⁻¹)	Nickel DTPA (mg.kg ⁻¹)
Ni = -1,021 + 5,372 * Fe ₂ O ₃ + 9,080 10 ⁻³ Mn red. (n=13) R=0,993	Ni = 2,219 + 4,331 10 ⁻⁴ Mn red. - 0,322 * pHeau (n=13) R=0,997
Ni = -1,182 + 5,438 * Fe ₂ O ₃ + 35,543 MnO (n=20) R=0,969	Corrélation Ni total-Ni DTPA : R = 0,319

STRONTIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.					
0	67,5	67,2	67,3 ± 0,2			1,42	1,41	1,42 ± 0,01			Moyenne	77,7	2,83		
10	69,1	67,9	68,5 ± 0,8			1,60	1,62	1,61 ± 0,02			S.E.	8,1	0,98		
20	68,8	67,7	68,3 ± 0,8			1,51	1,54	1,52 ± 0,02			Médiane	79,9	3,19		
30	67,7	68,4	68,1 ± 0,5			1,58	1,58	1,58 ± 0,00			Minimum	67,3	1,42		
40	71,9	70,2	71,0 ± 1,2			2,35	2,49	2,42 ± 0,10			Maximum	89,1	3,98		
50	78,3	75,7	77,0 ± 1,8			3,59	3,67	3,63 ± 0,06			I.E.	1,3	-		
60	78,0	81,9	79,9 ± 2,7	79,4	73,7	3,29	3,37	3,33 ± 0,06							
70	80,4	82,6	81,5 ± 1,6			3,29	3,08	3,19 ± 0,14							
80	82,8	83,1	82,9 ± 0,2			3,24	3,11	3,17 ± 0,09							
90	84,8	88,2	86,5 ± 2,4			3,38	3,42	3,40 ± 0,03							
100	85,1	86,2	85,6 ± 0,8	83,3	78,2	3,74	3,60	3,67 ± 0,10							
110	89,1	89,1	89,1 ± 0,0			4,02	3,82	3,92 ± 0,14							
120	83,8	85,4	84,6 ± 1,2			4,10	3,86	3,98 ± 0,17							
Grave			80,2	95,1	42,3			4,61							

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	
Moyenne	68,0	357	1,53	8,05	
S.E.	0,5	3	0,09	0,45	
Minimum	67,3	353	1,42	7,45	
Maximum	68,5	360	1,61	8,46	

Strontium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Mg éch. 0,976	Ni 0,983
Na éch. 0,954	Rb 0,948
Bases éch. 0,933	Zn 0,946
CEC 0,909	Ge 0,934
<2µm 0,855	W 0,924
	V 0,921
Phases minérales	Cs 0,920
Smectite 0,923	Bi 0,918
Fe silicate 0,864	Be 0,902
Kaolinite 0,833	Ga 0,897
Illite 0,829	Cu 0,877
Fe libre 0,809	Ba 0,857
	Cr 0,850
Majeurs totaux	Y 0,821
K ₂ O 0,945	Sb 0,820
MgO 0,939	



Strontium DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
Mg éch. 0,968	Ge 0,613
Bases éch. 0,966	Y 0,604
CEC 0,959	Co 0,562
<2µm 0,927	Mn 0,122
pHeau 0,905	Ni 0,018
	Ba -0,170
Phases minérales	Ga -0,518
Smectite 0,937	Zn -0,575
Illite 0,909	Pb -0,612
Fe silicate 0,906	Rb -0,676
Kaolinite 0,900	Cd -0,773
Fe libre 0,835	Mo -0,907
	V -0,946
Majeurs totaux	Sb -0,961
MgO 0,966	Zr -0,963
K ₂ O 0,955	

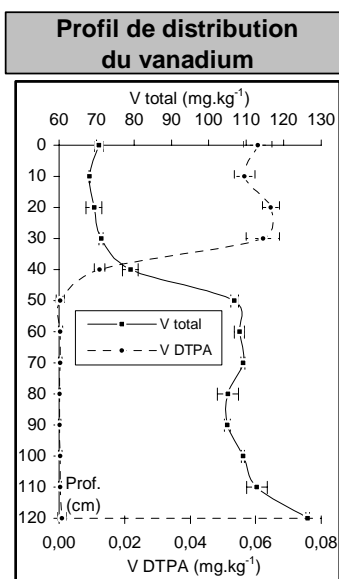
Régressions linéaires	
Strontium total (mg.kg ⁻¹)	Strontium DTPA (mg.kg ⁻¹)
Sr=53,288 + 1,990 * Al ₂ O ₃ + 7,681 10 ⁻³ Mn red. (n=13) R=0,993	Sr=-1,012+1,178*pHeau+7,009.10 ⁻² *Sr _{total} (n=13) R=0,981
	Corrélation Sr total-Sr DTPA : R = 0,931

VANADIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)				Zone réduite	Zone oxydée	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)		
	Sol total						Sol total				Teneurs totales	Teneurs DTPA	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	
0	71,4	69,7	70,6 ± 1,2			0,06	0,06	0,06 ± 0,00		Moyenne	95,5	0,02	
10	68,3	68,0	68,1 ± 0,2			0,05	0,06	0,06 ± 0,00		S.E.	20,4	0,03	
20	67,9	70,8	69,4 ± 2,1			0,06	0,07	0,06 ± 0,00		Médiane	105	0,00	
30	71,6	70,8	71,2 ± 0,6			0,06	0,07	0,06 ± 0,01		Minimum	68,1	0,00	
40	80,5	77,6	79,1 ± 2,1			0,01	0,01	0,01 ± 0,00		Maximum	126	0,06	
50	108	106	107 ± 1	88,9	106	0,00	0,00	0,00 ± 0,00		I.E.	1,9	-	
60	107	109	108 ± 1			0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
70	109	110	109 ± 1			0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
80	107	103	105 ± 3			0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
90	104	106	105 ± 1	83,8	112	0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
100	109	109	109 ± 0			0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
110	111	115	113 ± 3			0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
120	127	126	126 ± 0			0,00	0,00	0,00 ± 0,00					
Grave			113	89,9	96,0			0,00					

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Teneurs DTPA mg.kg ⁻¹ kg.ha ⁻¹	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	69,8	367	0,06
S.E.	1,4	7	0,00
Minimum	68,1	358	0,06
Maximum	71,2	374	0,06

Vanadium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Mg éch. 0,972	Rb 0,977
Bases éch. 0,968	Ge 0,973
CEC 0,962	W 0,970
<2µm 0,932	Zn 0,969
pHeau 0,849	Cs 0,969
	Cu 0,963
Phases minérales	Ga 0,948
Illite 0,927	Cr 0,937
Smectite 0,910	Bi 0,930
Kaolinite 0,903	Ni 0,930
Fe libre 0,892	Sn 0,925
Fe silicate 0,871	Sr 0,921
	Sb 0,888
Majeurs totaux	Pb 0,870
MgO 0,980	Be 0,862
K ₂ O 0,968	



Vanadium DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
P assim. 0,993	Fe 0,995
C 0,985	Cu 0,984
Mn éch. 0,977	Th 0,982
N 0,974	Mo 0,973
50-200µm 0,937	Sb 0,948
	Cd 0,880
Phases minérales	Zr 0,879
Quartz 0,933	Rb 0,765
Fe amorphe 0,896	Pb 0,641
Felds. K 0,883	Ga 0,505
Felds. Na 0,421	Zn 0,470
Felds. Ca 0,377	Ba 0,161
	Ni 0,115
Majeurs totaux	Mn 0,018
P ₂ O ₅ 0,939	Co -0,478
SiO ₂ 0,922	

Régressions linéaires	
Vanadium total (mg.kg ⁻¹)	Vanadium DTPA (mg.kg ⁻¹)
$V = 26,249 + 6,178 * Fe_2O_3 + 3,698 * Al_2O_3$ (n=13) R=0,998	$V = -1,806 * 10^{-2} + 9,318 * 10^{-3} * C$ (n=13) R=0,984
	Corrélation V total-V DTPA : R=-0,908

ANNEXE 1 – II

ELEMENTS SANS PHASE PORTEUSE IDENTIFIEE

NIOBIUM

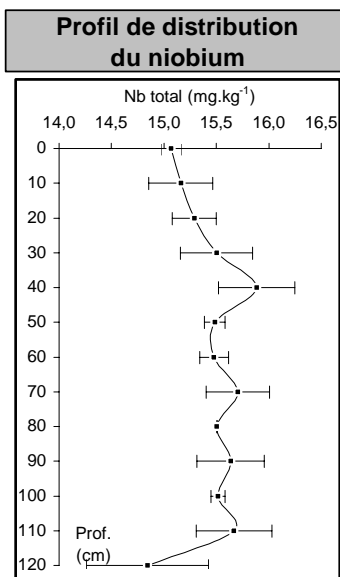
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)				
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté	
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	Moyenne	S.E.	Minimum	Maximum		I.E.
0	15,0	15,1	15,1 ± 0,1													
10	15,4	14,9	15,2 ± 0,3													
20	15,4	15,1	15,3 ± 0,2													
30	15,7	15,3	15,5 ± 0,3													
40	16,1	15,6	15,9 ± 0,4													
50	15,6	15,4	15,5 ± 0,1													
60	15,6	15,4	15,5 ± 0,1		9,26	9,55										
70	15,9	15,5	15,7 ± 0,3													
80	15,5	15,5	15,5 ± 0,0													
90	15,4	15,9	15,6 ± 0,3													
100	15,6	15,5	15,5 ± 0,1		8,57	9,06										
110	15,9	15,4	15,7 ± 0,4													
120	15,3	14,4	14,8 ± 0,6													
Grave			6,85													

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	15,3	80,1	Non détecté
S.E.	0,2	1,0	
Minimum	15,1	79,1	
Maximum	15,5	81,4	

Niobium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Els traces totaux
Tx Saturat 0,380	Th 0,476
Ca éch. 0,312	Cr 0,304
<2µm 0,238	Ga 0,284
Bases éch. 0,238	Bi 0,280
CEC 0,212	Ge 0,257
	Sr 0,234
	Cs 0,228
	Sn 0,226
	Rb 0,218
	Y 0,215
	Ba 0,177
	Co 0,176
	Ni 0,113
	Ta 0,109
	W 0,093

Phases minérales	
Fe silicate 0,392	
Kaolinite 0,335	
Felds. Na 0,308	
Illite 0,168	
Mn red 0,167	

Majeurs totaux	
Na ₂ O 0,308	
Al ₂ O ₃ 0,239	



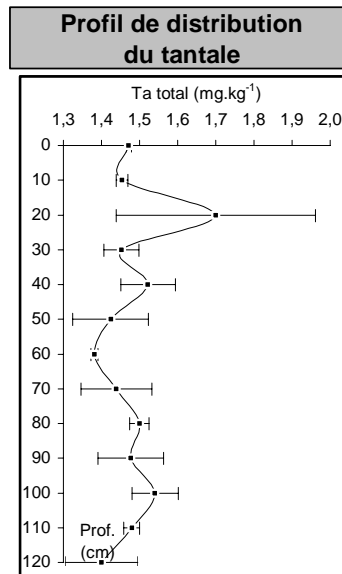
Régressions linéaires	
Niobium total (mg.kg ⁻¹)	Niobium DTPA (mg.kg ⁻¹)
Absence de régression satisfaisante	Absence de régression satisfaisante

TANTALE

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)								
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté					
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	Moyenne	S.E.	Minimum	Maximum		I.E.				
0	1,48	1,47	1,47	± 0,01																
10	1,46	1,44	1,45	± 0,02																
20	1,89	1,52	1,70	± 0,26																
30	1,42	1,49	1,45	± 0,05																
40	1,47	1,57	1,52	± 0,07																
50	1,35	1,49	1,42	± 0,10																
60	1,37	1,39	1,38	± 0,01	1,38	1,38	Non détecté													
70	1,50	1,37	1,44	± 0,09																
80	1,48	1,52	1,50	± 0,03																
90	1,54	1,42	1,48	± 0,09																
100	1,58	1,50	1,54	± 0,06	1,39	1,34														
110	1,49	1,47	1,48	± 0,02																
120	1,47	1,33	1,40	± 0,10																
Grave			1,13		1,30	0,61														

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	1,52	7,98	Non détecté
S.E.	0,12	0,63	
Minimum	1,45	7,63	
Maximum	1,70	8,93	

Tantale total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys.-chim.	Elt.s traces totaux
2-20µm	0,650
Mn ech	0,501
50-200µm	0,498
C/N	0,388
P assim.	0,385
Phases minérales	
Felds K	0,467
Quartz	0,430
Fe amorph	0,414
Felds. Na	0,222
Felds. Ca	0,017
Majeurs totaux	
SiO ₂	0,438
P ₂ O ₅	0,362
	Hf 0,450
	Zr 0,435
	U 0,204
	Nb 0,109
	Cd 0,001
	Y -0,048
	Ba -0,116
	Th -0,145
	Co -0,194
	Be -0,265
	Sr -0,270
	Mo -0,288
	Ni -0,295
	Zn -0,358
	As -0,361



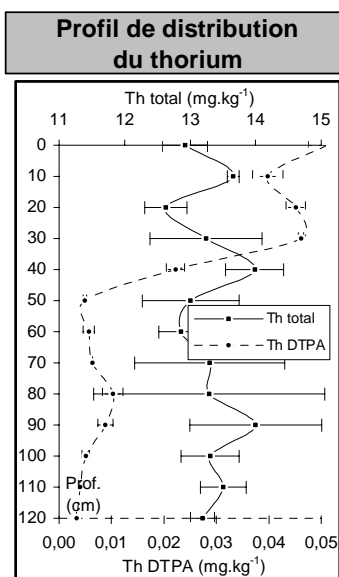
Régressions linéaires	
Tantale total (mg.kg ⁻¹)	Tantale DTPA (mg.kg ⁻¹)
Absence de régression satisfaisante	Absence de régression satisfaisante

THORIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)					Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Moyenne	Teneurs totales		Teneurs DTPA		
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.		(mg.kg ⁻¹)		(mg.kg ⁻¹)		
0	12,7	13,2	12,9 ± 0,3			0,05	0,05	0,05 ± 0,00				13,3	0,02			
10	13,7	13,6	13,7 ± 0,1			0,04	0,04	0,04 ± 0,00				0,4	0,02			
20	12,9	12,4	12,6 ± 0,3			0,04	0,05	0,05 ± 0,00				13,3	0,01			
30	13,8	12,6	13,2 ± 0,9			0,05	0,05	0,05 ± 0,00				12,6	0,00			
40	14,3	13,7	14,0 ± 0,4			0,02	0,02	0,02 ± 0,00				14,0	0,05			
50	12,5	13,5	13,0 ± 0,7			0,00	0,01	0,00 ± 0,00				1,1	-			
60	13,1	12,6	12,9 ± 0,3	12,9	14,0	0,01	0,00	0,01 ± 0,00								
70	14,1	12,5	13,3 ± 1,1			0,01	0,01	0,01 ± 0,00								
80	14,5	12,0	13,3 ± 1,8			0,01	0,01	0,01 ± 0,00								
90	14,7	13,3	14,0 ± 1,0			0,01	0,01	0,01 ± 0,00								
100	13,6	13,0	13,3 ± 0,4	13,5	13,2	0,00	0,01	0,01 ± 0,00								
110	13,8	13,3	13,5 ± 0,3			0,00	0,00	0,00 ± 0,00								
120	13,1	13,3	13,2 ± 0,2			0,00	0,00	0,00 ± 0,00								
Grave			11,4	13,3	7,06			0,00								

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)				
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	
Moyenne	13,1	68,8	0,05	0,24	
S.E.	0,4	2,3	0,00	0,02	
Minimum	12,6	66,3	0,04	0,21	
Maximum	13,7	71,7	0,05	0,27	

Thorium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
Na éch. 0,320	Nb 0,476
Tx Saturat 0,247	Y 0,364
pHeau 0,230	Ba 0,348
Mg éch. 0,143	Cd 0,293
pHKCl 0,130	Sr 0,251
	Ni 0,209
	Co 0,194
	Be 0,183
	Zn 0,178
	Rb 0,105
	Bi 0,102
	Ge 0,081
	Cs 0,080
	Cr 0,076
	Ga 0,073
Phases minérales	
Mn red 0,307	
Mn libre 0,257	
Fe silicate 0,151	
Felds K 0,111	
Kaolinite 0,103	
Majeurs totaux	
MnO 0,243	
TiO ₂ 0,185	



Thorium DTPA (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
P assim. 0,989	Cu 0,990
C 0,982	Fe 0,990
Mn éch. 0,976	V 0,982
50-200µm 0,953	Sb 0,967
N 0,950	Mo 0,964
	Zr 0,934
	Cd 0,861
	Rb 0,743
	Pb 0,620
	Zn 0,535
	Ga 0,531
	Ba 0,185
	Ni 0,100
	Mn 0,002
	Co -0,497
Phases minérales	
Quartz 0,965	
Fe amorphe 0,931	
Felds K 0,897	
Felds. Na 0,506	
Felds. Ca 0,384	
Majeurs totaux	
SiO ₂ 0,959	
P ₂ O ₅ 0,933	

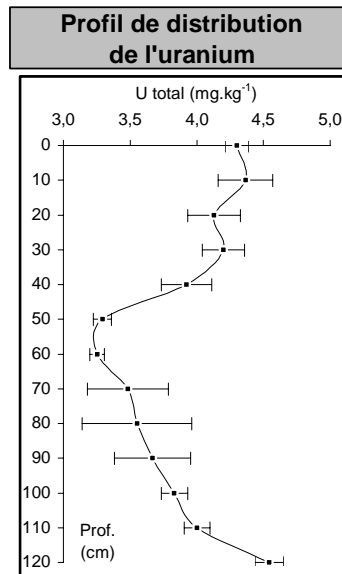
Régressions linéaires	
Thorium total (mg.kg ⁻¹)	Thorium DTPA (mg.kg ⁻¹)
Absence de régression satisfaisante	$\text{Th} = -6,163 \cdot 10^{-2} + 4,997 \cdot 10^{-3} \cdot \text{C} - 9,812 \cdot 10^{-3} \cdot \text{pHeau} \quad R=0,989$ (n=13) Corrélation Th total-Th DTPA : $R=-0,218$

URANIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)					
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté		
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	Moyenne	S.E.	Minimum	Maximum		I.E.	
0	4,36	4,24	4,30	± 0,09													
10	4,51	4,22	4,37	± 0,20													
20	4,27	3,99	4,13	± 0,20													
30	4,31	4,09	4,20	± 0,16													
40	4,06	3,79	3,92	± 0,19													
50	3,24	3,34	3,29	± 0,07													
60	3,29	3,22	3,25	± 0,06	3,17	3,74											
70	3,70	3,27	3,48	± 0,30													
80	3,84	3,26	3,55	± 0,41													
90	3,87	3,47	3,67	± 0,29													
100	3,90	3,76	3,83	± 0,10	3,23	4,22											
110	3,93	4,07	4,00	± 0,10													
120	4,47	4,62	4,54	± 0,10													
Grave			3,15														

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	4,25	22,3	Non détecté
S.E.	0,10	0,5	
Minimum	4,13	21,7	
Maximum	4,37	22,9	

Uranium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elt traces totaux
>200µm	0,947
50-200µm	0,626
P assim.	0,618
N	0,577
Mn ech	0,568
Phases minérales	
Felds K	0,645
Quartz	0,561
Fe amorph	0,426
Mn libre	0,122
Mn red	0,079
Majeurs totaux	
P ₂ O ₅	0,793
SiO ₂	0,512



Régressions linéaires	
Uranium total (mg.kg ⁻¹)	Uranium DTPA (mg.kg ⁻¹)
Absence de régression satisfaisante	Absence de régression satisfaisante

ANNEXE 1 – II

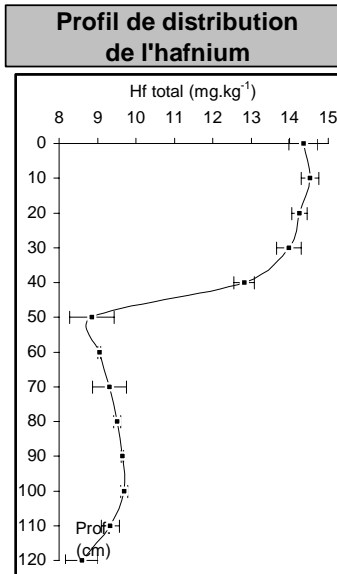
ELEMENTS ASSOCIES AU ZIRCON

HAFNIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)							
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		Non détecté				
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.	Moyenne	S.E.	Minimum	Maximum			I.E.		
0	14,6	14,1	14,4 ± 0,4																
10	14,7	14,4	14,5 ± 0,2																
20	14,4	14,1	14,2 ± 0,2																
30	13,8	14,2	14,0 ± 0,3																
40	12,6	13,0	12,8 ± 0,3																
50	8,44	9,26	8,85 ± 0,58																
60	9,02	9,07	9,05 ± 0,03	9,26	9,55	Non détecté													
70	9,63	9,00	9,31 ± 0,45																
80	9,45	9,58	9,52 ± 0,09																
90	9,62	9,67	9,64 ± 0,03	8,57	9,06														
100	9,63	9,76	9,69 ± 0,09																
110	9,16	9,50	9,33 ± 0,24																
120	8,89	8,29	8,59 ± 0,42																
Grave	6,85			6,61	4,61														

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)		
	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)	Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)	Toxicité/carence (mg.kg ⁻¹)
Moyenne	14,3	75,0	Non détecté
S.E.	0,2	1,2	
Minimum	14,0	73,4	
Maximum	14,5	76,3	

Hafnium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Els traces totaux
50-200µm	0,984
P assim.	0,973
C	0,970
20-50µm	0,958
N	0,937
Phases minérales	
Quartz	0,997
Felds K	0,945
Fe amorph	0,928
Felds. Na	0,501
Felds. Ca	0,363
Majeurs totaux	
SiO ₂	0,994
P ₂ O ₅	0,915



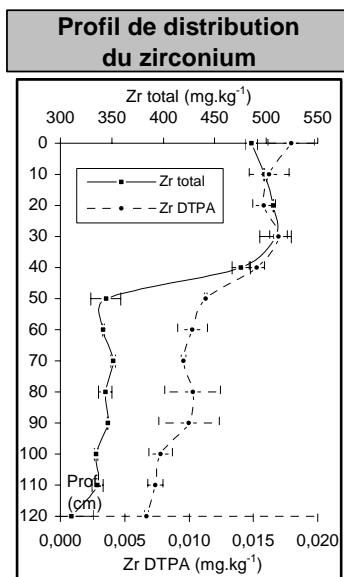
Régressions linéaires	
Hafnium total (mg.kg ⁻¹)	Hafnium DTPA (mg.kg ⁻¹)
Hf = -1,215 + 3,044 10 ⁻² * Zr total (n=24) R=0,983	Non détecté

ZIRCONIUM

	Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)							Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)				Profil (0 - 120 cm)			
	Sol total				Zone réduite	Zone oxydée	Sol total				Teneurs totales (mg.kg ⁻¹)		Teneurs DTPA (mg.kg ⁻¹)		
	Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.			Repet.1	Repet.2	Moy.	S.E.					
0	481	490	486 ± 6			0,02	0,02	0,02 ± 0,00			Moyenne	399	0,012		
10	498	498	498 ± 0			0,02	0,02	0,02 ± 0,00			S.E.	80	0,004		
20	507	507	507 ± 0			0,02	0,02	0,02 ± 0,00			Médiane	346	0,010		
30	498	520	509 ± 15			0,02	0,02	0,02 ± 0,00			Minimum	311	0,007		
40	469	482	476 ± 9			0,01	0,02	0,02 ± 0,00			Maximum	509	0,018		
50	334	355	344 ± 15			0,01	0,01	0,01 ± 0,00			I.E.	1,6	-		
60	342	341	342 ± 1	341	337	0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
70	350	353	351 ± 2			0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
80	339	348	344 ± 7			0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
90	346	346	346 ± 0			0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
100	336	333	335 ± 2	337	346	0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
110	332	340	336 ± 6			0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
120	326	296	311 ± 21			0,01	0,01	0,01 ± 0,00							
Grave			269	260	184										

	Horizon cultivé (0 - 35 cm)					
	Teneurs totales		Teneurs DTPA		Toxicité/carence	
	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mg.kg ⁻¹	kg.ha ⁻¹	(mg.kg ⁻¹)	
Moyenne	500	2 624	0,017	0,088		
S.E.	11	56	0,001	0,005		
Minimum	486	2 549	0,016	0,083		
Maximum	509	2 672	0,018	0,094		

Zirconium total (n=13) : principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces totaux
50-200µm 0,983	Hf 0,985
20-50µm 0,976	U 0,507
C 0,968	Ta 0,435
P assim. 0,953	Th -0,059
C/N 0,927	Nb -0,120
	Cd -0,213
Phases minérales	Mo -0,572
Quartz 0,993	Y -0,637
Fe amorphe 0,962	Ba -0,670
Felds K 0,938	Co -0,678
Felds. Na 0,550	As -0,745
Felds. Ca 0,416	Pb -0,795
	Sb -0,817
Majeurs totaux	Be -0,874
SiO ₂ 0,994	Cu -0,913
P ₂ O ₅ 0,882	



Zirconium DTPA (n=13): principales corrélations (R)	
Prop. phys-chim.	Elts traces DTPA
20-50µm 0,982	Sb 0,947
C 0,936	Cu 0,938
P assim. 0,913	Th 0,934
C/N 0,910	Fe 0,909
50-200µm 0,902	V 0,879
	Mo 0,844
Phases minérales	Rb 0,725
Quartz 0,950	Cd 0,687
Fe amorphe 0,930	Ga 0,684
Felds K 0,840	Pb 0,681
Felds. Na 0,657	Zn 0,614
Felds. Ca 0,421	Ba 0,380
	Ni -0,115
Majeurs totaux	Mn -0,228
SiO ₂ 0,958	Co -0,634
TiO ₂ 0,913	

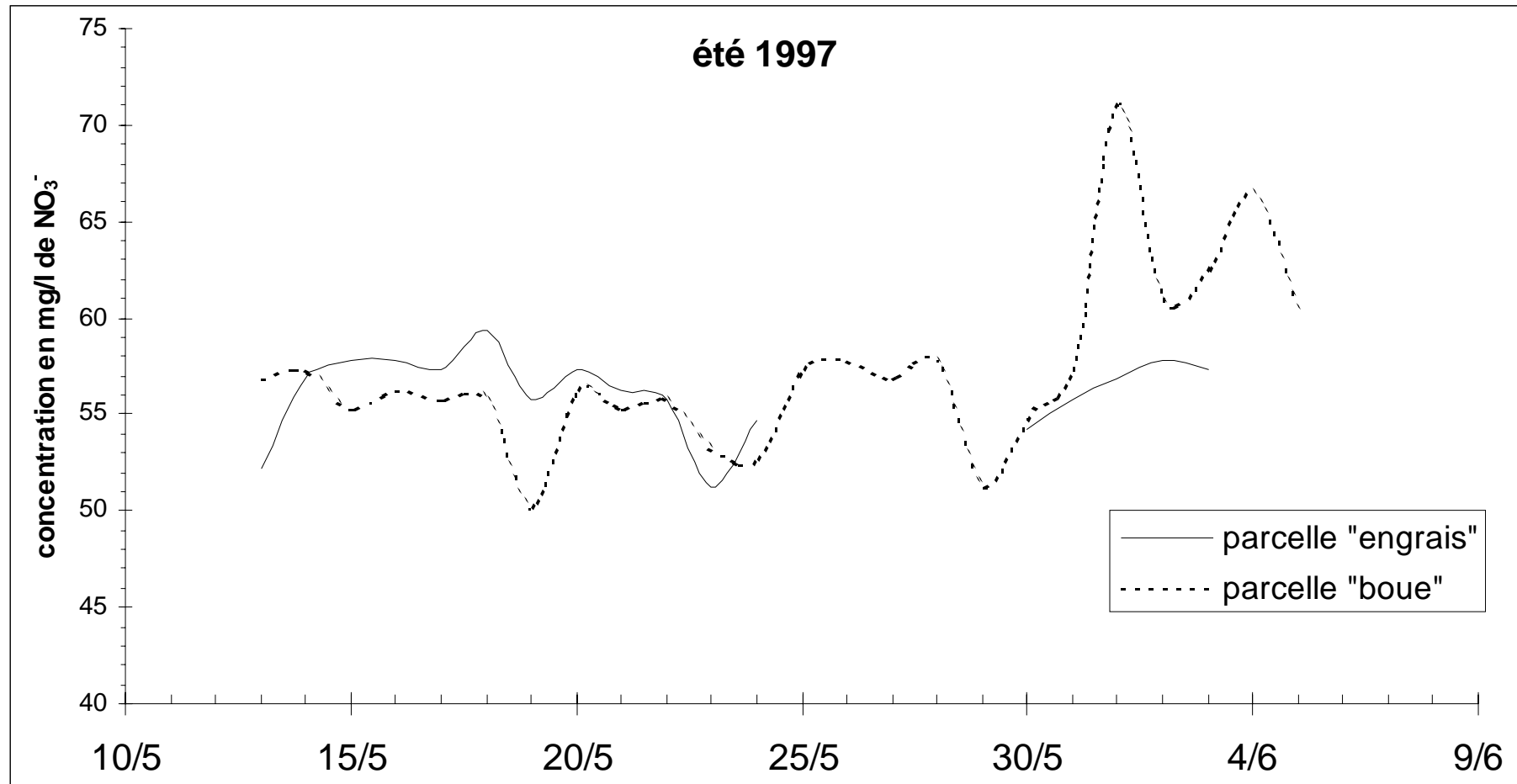
Régressions linéaires	
Zirconium total (mg.kg ⁻¹)	Zirconium DTPA (mg.kg ⁻¹)
	$Zr = -6,774 \cdot 10^{-3} + 4,688 \cdot 10^{-5} \cdot Zr_{total}$ R=0,958 (n=13)
	Corrélation Zr total-Zr DTPA : R = 0,958

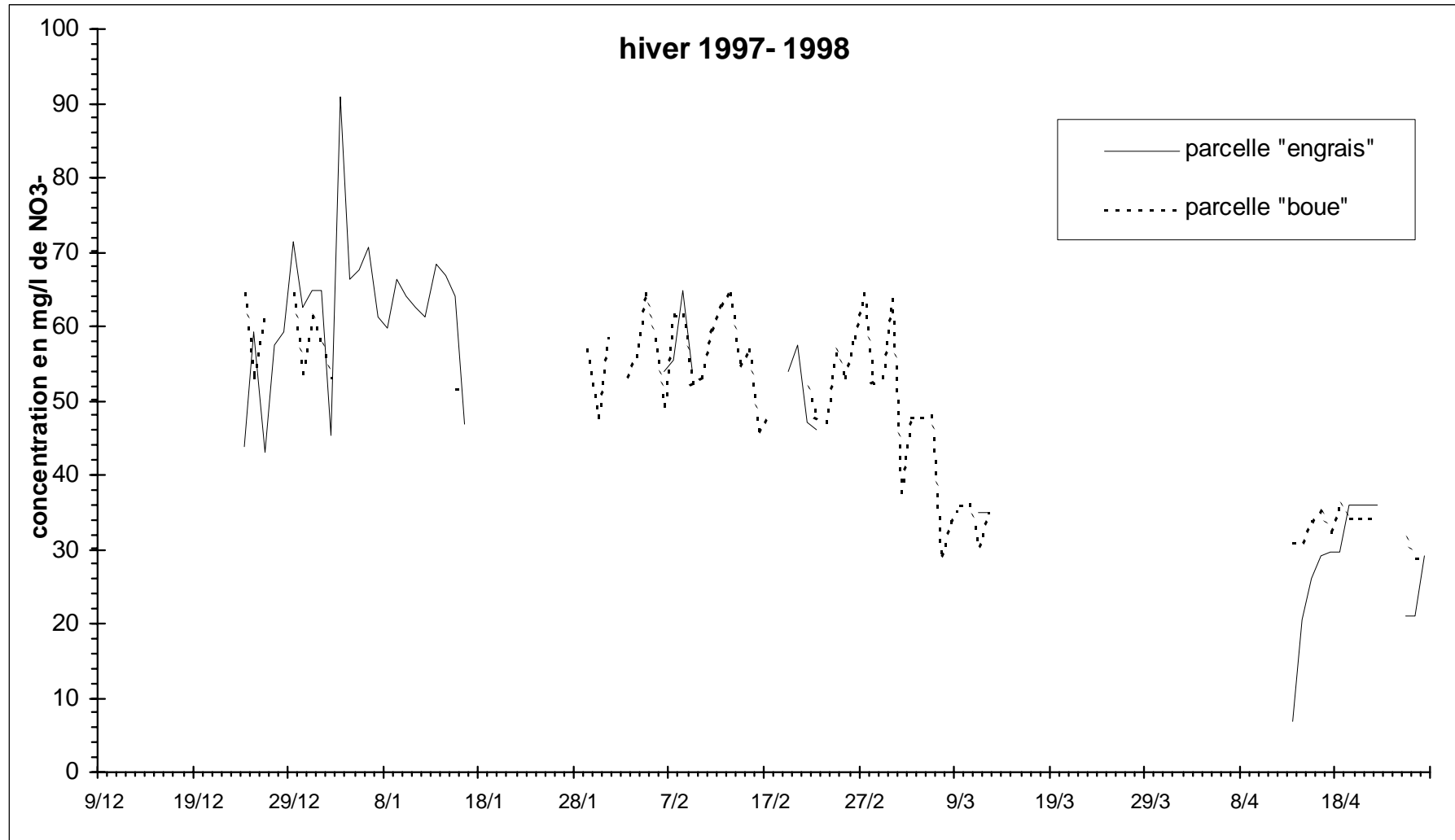
ANNEXE 2

Parcelle	%o P Grain	Masse grain par pied (en g)	Masse grain par ha (en g)	Parcelle	%o P feuilles et tiges	Masse feuilles+tiges par pied (en g)	Masse feuilles +tiges par ha (en g)	Pexporté kg de P/ha	CAUP %	Moyenne CAUP par parcelle
20a	2,57	81	7007338	20a	1,37	115	9990625	32	28	
20b	2,57	60	5241169	20b	1,58	96	8311042	27		
20c	2,57	62	5386250	20c	1,37	93	8050417	25		
21a	2,63	104	9035000	21a	0,83	121	10540833	33	13	18,8
21b	2,63	110	9556250	21b	0,72	134	11670208	34	16	
21c	2,63	120	10425000	21c	0,89	137	11930833	38	28	
22a	2,25	125	10829838	22a	0,75	150	13031250	34	17	9,6
22b	2,25	109	9495438	22b	0,83	126	10946250	30	7	
22c	2,25	100	8657963	22c	0,97	116	10106458	29	4	
23a	2,31	112	9756063	23a	0,85	142	12336250	33	14	10,8
23b	2,31	90	7844813	23b	0,86	144	12510000	29	3	
23c	2,31	116	10042750	23c	0,93	125	10830417	33	15	
30a	2,44	103	8615220	30a	1,20	119	9924600	33	31	
30b	2,44	100	8311644	30b	0,93	106	8840400	29		
30c	2,44	115	9557640	30c	0,84	123	10286000	32		
31a	2,70	135	11259000	31a	1,02	150	12537800	43	7	7,1
31b	2,70	131	10925400	31b	1,03	136	11370200	41	6	
31c	2,70	144	11976240	31c	1,14	126	10508400	44	8	
32a	2,56	118	9868722	32a	0,92	120	10035800	34	3	4,6
32b	2,56	149	12426600	32b	1,15	152	12704600	46	9	
32c	2,56	112	9312444	32c	0,79	119	9952400	32	2	
								40		
Ce tableau présente le calcul du Coefficient Apparent d'Utilisation du P pour l'année 1997.										
				CAUP Engrais		CAUP Boue				
								30,2		
				13,1		5,9				

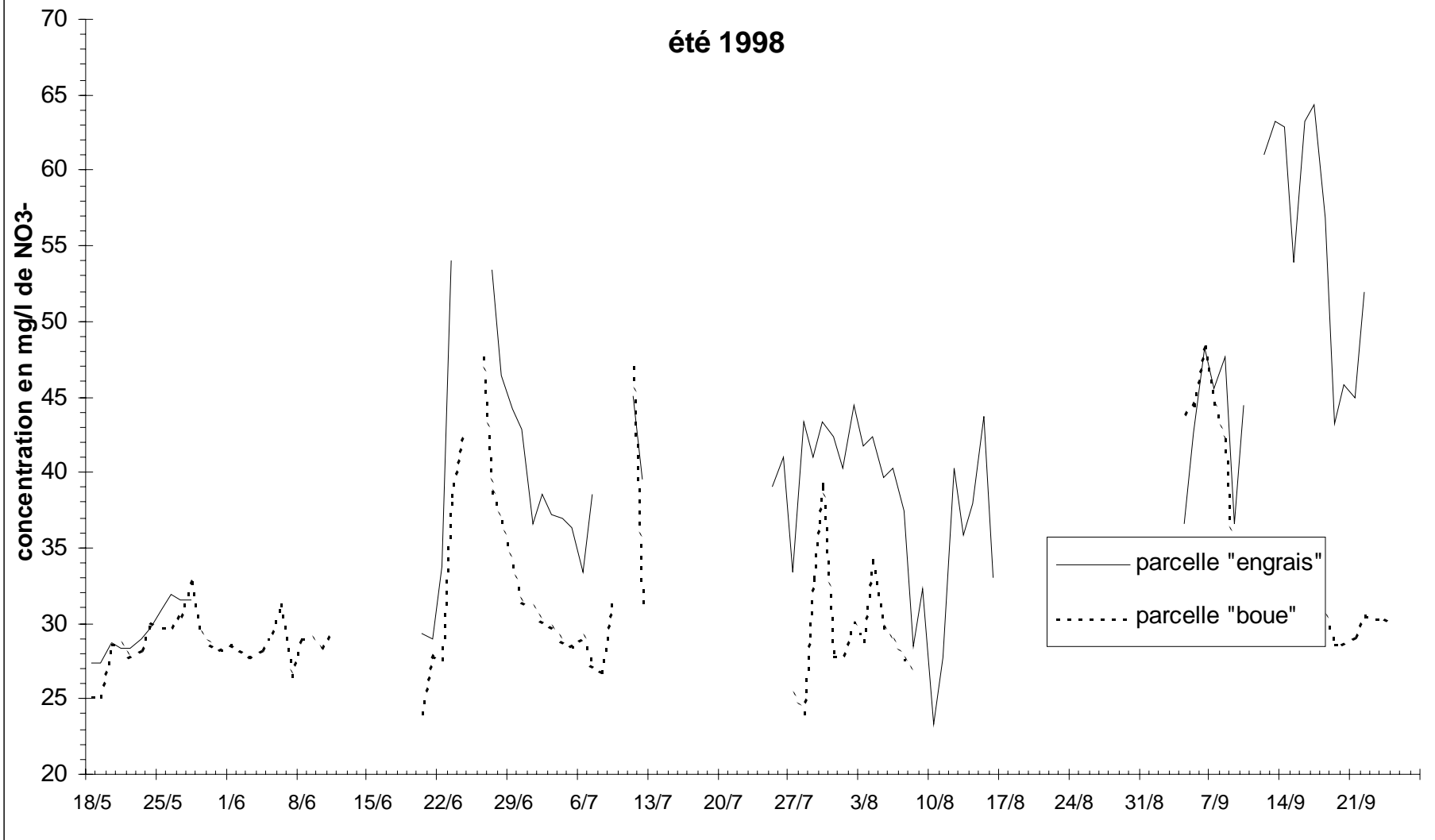
Parcelle	% N Grain	Masse grain par pied (en g)	Masse grain par ha (en g)	Parcelle	% N feuilles + tiges	Masse feuilles+tiges par pied (en g)	Masse feuilles +tiges par ha (en g)	Nexporté kg d'N/ha	CAUN %	Moyenne CAUN par parcelle
20a	1,03	81	7007338	20a	0,41	115	9990625	113	89	
20b	0,96	60	5241169	20b	0,30	96	8311042	75		
20c	0,95	62	5386250	20c	0,33	93	8050417	77		
21a	1,45	104	9035000	21a	0,87	121	10540833	222	56	63
21b	1,45	110	9556250	21b	0,80	134	11670208	231	59	
21c	1,51	120	10425000	21c	0,89	137	11930833	264	73	
22a	1,41	125	10829838	22a	0,78	150	13031250	254	69	55
22b	1,29	109	9495438	22b	0,90	126	10946250	221	55	
22c	1,44	100	8657963	22c	0,61	116	10106458	186	41	
23a	1,38	112	9756063	23a	0,98	142	12336250	256	70	63
23b	1,50	90	7844813	23b	0,85	144	12510000	224	56	
23c	1,34	116	10042750	23c	0,96	125	10830417	239	63	
30a	1,20	103	8615220	30a	0,41	119	9924600	143	167	
30b	1,08	100	8311644	30b	0,57	106	8840400	139		
30c	1,27	115	9557640	30c	0,51	123	10286000	174		
31a	1,38	135	11259000	31a	0,63	150	12537800	234	29	29
31b	1,35	131	10925400	31b	0,66	136	11370200	222	27	
31c	1,44	144	11976240	31c	0,66	126	10508400	242	31	
32a	1,12	118	9868722	32a	0,52	120	10035800	162	15	20
32b	1,27	149	12426600	32b	0,60	152	12704600	234	29	
32c	1,28	112	9312444	32c	0,56	119	9952400	174	17	
33a	1,49	134	11147244	33a	0,53	145	12065200	230	28	33
33b	1,44	158	13148844	33b	0,73	151	12565600	280	38	
Coefficient Apparent d'Utilisation de l'azote pour l'année 1997.					CAUN Engrais		CAUN Boue			
					60		27			

ANNEXE 3





été 1998



hiver 1998 - 1999



ANNEXE 4

		en mg/l						
	Q2 L j-1 ha-1	NO3	SO4	Cl	Ca	Mg	Na	K
2-24/12	386	43	70	55	43	21	101	0,75
2-25/12	260	45	77	64	46	23	107	0,59
2-26/12	820	53	74	66	29	22	104	0,81
2-27/12	13909	56	63	53	42	18	75	1,14
2-28/12	15384	63	73	62	59	14	98	0,80
2-29/12	11026	60	78	68	46	20	92	0,60
2-30/12	8461	54	77	68	33	24	104	0,52
2-31/12	7024	58	76	70	39	22	106	0,47
2-1/1	11518	50	64	66	35	22	101	0,62
2-2/1	14885	64	77	44	41	18	87	0,95
2-3/1	16614	60	77	64	47	22	96	0,68
2-4/1	17599	60	78	64	47	22	96	0,73
2-5/1	14063	56	80	68	39	22	99	0,60
2-6/1	11300	56	80	69	48	23	103	0,51
2-7/1	9234	49	77	70	48	23	103	0,49
2-8/1	7694	53	82	65	38	22	107	0,74
2-9/1	6726	53	82	69	47	22	103	0,48
2-10/1	5890	52	82	71	46	22	104	0,44
2-11/1	5050	54	80	73	48	22	109	0,46
2-12/1	4484	52	80	71	48	22	105	0,46
2-13/1	3849	52	79	70	35	23	106	0,46
2-14/1	2201	54	80	72	48	23	106	0,45
2-15/1	2067	39	65	71	48	23	107	0,45
2-16/1	2602	34	65	54	40	19	96	0,87

		en µg/l										
	Q2 L j-1 ha-1	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
2-24/12	386	1,25	1392	2,13	0,07	90,0	0,11	1,86	2,52	0,82	0,02	0,05
2-25/12	260	0,90	1421	1,89	0,01	69,4	0,08	1,38	2,44	0,46	0,00	0,03
2-26/12	820	2,37	1207	1,46	0,32	64,6	0,08	1,92	5,72	3,69	0,03	0,05
2-27/12	13909	3,15	1296	1,61	0,25	94,1	0,13	2,41	7,88	3,26	0,05	0,06
2-28/12	15384	3,04	1366	1,09	0,03	99,0	0,13	2,09	2,54	3,85	0,02	0,03
2-29/12	11026	0,60	1402	1,21	0,02	84,6	0,10	1,73	2,25	0,47	0,00	0,02
2-30/12	8461	0,69	1462	1,17	0,02	68,5	0,08	1,39	2,19	0,71	0,01	0,02
2-31/12	7024	0,71	1504	1,64	0,04	75,7	0,09	1,48	2,17	0,52	0,00	0,02
2-1/1	11518	1,03	1576	1,10	0,06	67,5	0,09	1,39	2,44	0,82	0,01	0,03
2-2/1	14885	1,60	1218	1,22	0,04	79,7	0,11	2,07	5,52	2,11	0,02	0,03
2-3/1	16614	1,74	1433	1,25	0,04	93,3	0,11	1,92	2,39	0,86	0,02	0,05
2-4/1	17599	1,22	1434	0,93	0,02	96,5	0,11	1,82	2,30	0,75	0,01	0,03
2-5/1	14063	0,86	1532	1,02	0,01	76,4	0,10	1,43	2,22	0,64	0,01	0,02
2-6/1	11300	0,80	1457	1,12	0,01	93,3	0,10	1,75	2,25	1,53	0,02	0,02
2-7/1	9234	0,93	1465	1,00	0,02	94,7	0,10	1,84	2,30	1,41	0,03	0,02
2-8/1	7694	0,55	1564	1,04	0,01	72,7	0,09	1,49	2,51	0,70	0,01	0,02
2-9/1	6726	0,38	1530	0,80	0,01	101,3	0,10	1,93	2,47	3,64	0,03	0,02
2-10/1	5890	0,56	1520	1,34	0,01	99,3	0,10	1,97	2,41	1,84	0,02	0,02
2-11/1	5050	0,46	1496	1,42	0,01	100,4	0,10	1,97	2,37	2,55	0,04	0,02
2-12/1	4484	0,27	1482	1,20	0,01	97,0	0,10	1,91	2,41	2,07	0,04	0,02
2-13/1	3849	0,53	1528	1,23	0,01	70,6	0,08	1,31	2,40	0,43	0,00	0,02
2-14/1	2201	0,77	1441	1,30	0,01	100,8	0,10	1,83	2,42	1,06	0,03	0,02
2-15/1	2067	0,36	1454	1,22	0,00	102,5	0,10	1,83	2,40	1,10	0,02	0,02
2-16/1	2602	2,45	1323	1,22	0,02	83,9	0,10	1,91	5,92	5,32	0,03	0,16

		en mg/l						
	Q3 L j-1 ha-1	NO3	SO4	Cl	Ca	Mg	Na	K
3-24/12	2074	58	66	36	45	30	101	1,15
3-25/12	1107	39	66	38	29	29	104	0,64
3-26/12	1503	37	68	40	33	29	108	0,64
3-27/12	23095	42	78	37	32	25	85	1,11
3-28/12	21575	45	86	43	36	29	89	0,89
3-29/12	12605	49	92	47	56	18	114	0,71
3-30/12	8474	57	108	47	29	52	72	0,60
3-31/12	6297	54	108	48	42	26	103	0,61
3-1/1	13938	53	104	46	37	27	101	0,61
3-2/1	19260	49	100	43	50	26	98	0,79
3-3/1	20838	52	105	44	47	20	106	0,65
3-4/1	21628	52	105	46	36	28	101	0,63
3-5/1	15013	50	110	47	64	28	103	0,80
3-6/1	10776	50	105	53	57	30	103	0,58
3-7/1	8498	50	107	48	55	25	109	0,55
3-8/1	5628							
3-9/1	4742	50	105	50	44	29	114	0,51
3-10/1	4020	50	100	50	48	29	115	0,51
3-11/1	3235	48	102	49	44	29	114	0,50
3-12/1	2601	47	97	51	42	28	109	0,50
3-13/1	2299	49	97	48	45	27	110	0,51
3-14/1	994	45	86	49	34	28	111	0,52
3-15/1	980	46	82	46	37	29	110	0,54
3-16/1	1612	44	81	41	52	28	105	0,96

	Q3 L j-1 ha-1	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
3-24/12	2074	1,81	1450	9,42	0,35	89,2	0,17	1,75	7,21	2,55	0,03	0,11
3-25/12	1107	0,91	1557	9,88	0,02	58,0	0,07	1,06	2,68	0,52	0,01	0,05
3-26/12	1503	1,34	1508	3,11	0,05	48,9	0,07	0,92	2,81	0,58	0,01	0,05
3-27/12	23095	6,57	1375	3,88	0,03	75,0	0,14	1,90	3,22	1,38	0,01	0,07
3-28/12	21575	2,83	1396	2,84	0,05	80,7	0,14	1,85	3,00	0,72	0,01	0,06
3-29/12	12605	1,55	1491	3,56	0,05	90,1	0,12	1,91	2,89	0,73	0,01	0,04
3-30/12	8474	1,39	1531	3,64	0,02	86,1	0,11	1,80	2,91	0,60	0,00	0,03
3-31/12	6297	0,94	1289	2,08	0,02	71,9	0,10	1,49	2,57	0,66	0,01	0,04
3-1/1	13938	1,35	1286	2,55	0,04	63,0	0,10	1,40	2,52	0,80	0,01	0,05
3-2/1	19260	4,34	1179	2,47	0,05	103,5	0,13	2,16	2,75	0,85	0,01	0,23
3-3/1	20838	1,65	1262	2,34	0,05	91,9	0,13	1,96	2,50	0,55	0,00	0,04
3-4/1	21628	1,32	1317	3,05	0,03	66,6	0,12	1,50	2,41	0,63	0,01	0,05
3-5/1	15013	1,44	1333	3,23	0,02	97,1	0,12	2,10	2,40	0,59	0,01	0,04
3-6/1	10776	0,98	1348	2,67	0,02	99,3	0,12	2,03	2,35	0,64	0,01	0,04
3-7/1	8498	1,30	1370	2,12	0,01	83,0	0,10	1,65	2,35	0,60	0,00	0,04
3-8/1	5628											
3-9/1	4742	2,00	1352	2,38	0,01	76,2	0,09	1,61	2,38	0,54	0,01	0,03
3-10/1	4020	1,81	1384	2,65	0,02	73,1	0,09	1,51	2,44	0,96	0,00	0,04
3-11/1	3235	1,18	1403	2,83	0,01	90,8	0,10	1,84	3,02	0,54	0,00	0,03
3-12/1	2601	0,80	1403	2,69	0,01	76,1	0,08	1,58	2,36	0,50	0,00	0,02
3-13/1	2299	3,27	1398	2,49	0,02	74,9	0,08	1,54	2,46	0,48	0,00	0,02
3-14/1	994	0,67	1444	2,86	0,01	68,2	0,08	1,43	2,36	0,55	0,00	0,02
3-15/1	980	0,61	1461	3,33	0,01	60,1	0,07	1,24	2,30	0,50	0,00	0,03
3-16/1	1612	1,24	1395	2,24	0,01	95,0	0,12	2,02	2,66	0,54	0,00	0,02

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Distribution des sols de bouldiers dans le Bassin aquitain et localisation du site expérimental de Poucharramet. (d'après ZIMMER <i>et al.</i> , 1991)	10
Figure 2 : Moyennes, établies de 1987 à 1998, des pluies mensuelles et des températures moyennes à Poucharramet.	14
Figure 3 : Précipitations annuelles à Poucharramet de 1987 à 1998 (cumul des pluies de septembre à août)	14
Figure 4 : Localisation de la fosse sur le site expérimental de Poucharramet	19
Figure 5 : Profil pédologique	20
Figure 6 : pH _{eau}	24
Figure 7 : pH _{KCl}	24
Figure 8 : Conductivité	24
Figure 9 : Teneur en argile.....	26
Figure 10 : Granulométrie.....	26
Figure 11 : Diagramme triangulaire des textures.....	26
Figure 12 : CEC	28
Figure 13 : Saturation.....	28
Figure 14 : Bases échangeables	28
Figure 15 : Ca échangeable	28
Figure 16 : Mg échangeable.....	28
Figure 17 : Garniture cationique	28
Figure 18 : Na échangeable.....	28
Figure 19 : K échangeable	28
Figure 20 : Carbone	31
Figure 21 : Azote	31
Figure 22 : P Bray	31
Figure 23 : C/N	31
Figure 24 : Silicium total	34
Figure 25 : Aluminium total.....	34
Figure 26 : Fer total.....	34
Figure 27 : Manganèse total.....	34
Figure 28 : Magnésium total	34
Figure 29 : Potassium total	34
Figure 30 : Calcium total	34
Figure 31 : Sodium total	34
Figure 32 : Titane total.....	35
Figure 33 : Phosphore total	35
Figure 34 : Perte au feu.....	35
Figure 35 : Diagramme de stabilité des oxydes de fer et manganèse (ALLOWAY, 1995)	37
Figure 36 : Fer DTPA	42
Figure 37 : Fer libre	42
Figure 38 : Fer silicaté	42
Figure 39 : Fer amorphe.....	42
Figure 40 : Fer bien cristallisé	42
Figure 41 : Fer libre/argile	42
Figure 42 : Importance relative des différentes formes de fer	44

Figure 43 : Mn échangeable	46
Figure 44 : Mn DTPA.....	46
Figure 45 : Mn réductible	46
Figure 46 : Mn libre.....	46
Figure 47 : Mn libre/argile	46
Figure 48 : Mn libre/Fe libre	46
Figure 49 : Importance relative des différentes formes de manganèse	48
Figure 50 : Arsenic total	64
Figure 51 : Baryum total.....	64
Figure 52 : Béryllium total	64
Figure 53 : Bismuth total	64
Figure 54 : Cadmium total.....	64
Figure 55 : Cobalt total.....	64
Figure 56 : Chrome total.....	64
Figure 57 : Césium total	64
Figure 58 : Cuivre total.....	64
Figure 59 : Baryum DTPA	66
Figure 60 : Cadmium DTPA	66
Figure 61 : Cobalt DTPA	66
Figure 62 : Cuivre DTPA	66
Figure 63 : Gallium total	72
Figure 64 : Germanium total	72
Figure 65 : Hafnium total	72
Figure 66 : Molybdène total	72
Figure 67 : Niobium total	72
Figure 68 : Nickel total.....	72
Figure 69 : Plomb total	72
Figure 70 : Rubidium total	72
Figure 71 : Antimoine total	72
Figure 72 : Gallium DTPA.....	74
Figure 73 : Germanium DTPA.....	74
Figure 74 : Molybdène DTPA.....	74
Figure 75 : Nickel DTPA	74
Figure 76 : Plomb DTPA.....	74
Figure 77 : Antimoine DTPA.....	74
Figure 78 : Etain total	78
Figure 79 : Strontium total	78
Figure 80 : Tantale total	78
Figure 81 : Thorium total	78
Figure 82 : Uranium total	78
Figure 83 : Vanadium total.....	78
Figure 84 : Tungstène total.....	78
Figure 85 : Yttrium total.....	78
Figure 86 : Zinc total	78
Figure 87 : Strontium DTPA	80
Figure 88 : Thorium DTPA	80
Figure 89 : Vanadium DTPA	80
Figure 90 : Yttrium DTPA	80
Figure 91 : Zinc DTPA.....	80
Figure 92 : Zirconium total.....	84

Figure 93 : Lanthane total	84
Figure 94 : Cérium total	84
Figure 95 : Praséodyme total	84
Figure 96 : Néodyme total	84
Figure 97 : Samarium total	84
Figure 98 : Europium total	84
Figure 99 : Gadolinium total	84
Figure 100 : Terbium total	84
Figure 101 : Zirconium DTPA	85
Figure 102 : Lanthane DTPA	85
Figure 103 : Cérium DTPA	85
Figure 104 : Praséodyme DTPA	85
Figure 105 : Néodyme DTPA	85
Figure 106 : Samarium DTPA	85
Figure 107 : Europium DTPA	85
Figure 108 : Gadolinium DTPA	85
Figure 109 : Terbium DTPA	85
Figure 110 : Dysprosium total	86
Figure 111 : Holmium total	86
Figure 112 : Erbium total	86
Figure 113 : Thulium total	86
Figure 114 : Ytterbium total	86
Figure 115 : Lutétium total	86
Figure 116 : Dysprosium DTPA	87
Figure 117 : Holmium DTPA	87
Figure 118 : Erbium DTPA	87
Figure 119 : Thulium DTPA	87
Figure 120 : Ytterbium DTPA	87
Figure 121 : Lutétium DTPA	87
Figure 122 : Comparaison des teneurs en terres rares des concrétions et de divers horizons de Poucharramet avec les teneurs moyennes relevées dans la bibliographie (teneurs normalisées sur chondrite CI ; EVEN <i>et al.</i> , 1978).	88
Figure 123 : Teneur en illite	96
Figure 124 : Teneur en smectite	96
Figure 125 : Teneur en kaolinite	96
Figure 126 : Argiles granulométriques	96
Figure 127 : Bases échangeables	96
Figure 128 : ACP sur les teneurs 28 éléments traces des 13 échantillons	98
Figure 129 : ACP sur les éléments traces du groupe I	98
Figure 130 : ACP sur les caractéristiques physico-chimiques des 13 échantillons (40 variables actives)	100
Figure 131 : ACP sur les caractéristiques physico-chimiques (40 variables actives) et sur les éléments traces (28 variables supplémentaires)	100
Figure 132 : ACP sur les teneurs en éléments traces extractibles au DTPA (16 variables actives)	102
Figure 133 : ACP sur les caractéristiques physico-chimiques (variables actives), les teneurs totales en éléments et les teneurs extractibles au DTPA (variables supplémentaires)	102
Figure 134 : Relation cuivre total – fer total	108
Figure 135 : Relation plomb total – fer total	108
Figure 136 : Relation zinc total – fer total	110

Figure 137 : Relation chrome total – aluminium total.....	110
Figure 138 : Dispositif et plan de prélèvement	128
Figure 139 : Evolution du pH_{eau}	134
Figure 140 : Evolution du pH_{KCl}	134
Figure 141 : Evolution du carbone total	134
Figure 142 : Evolution de l'azote total	134
Figure 143 : Evolution des bases échangeables.....	135
Figure 144 : Evolution du manganèse échangeable	135
Figure 145 : Evolution du phosphore total*	135
Figure 146 : Evolution du phosphore olsen.....	135
Figure 147 : Evolution du cuivre biodisponible	135
Figure 148 : Evolution du zinc biodisponible	135
Figure 149 : Evolution du stock d'azote nitrique	135
Figure 150 : Evolution de la teneur en fer total*	136
Figure 151 : Evolution du manganèse total*	136
Figure 152 : Evolution du cuivre total*	136
Figure 153 : Evolution du zinc total*	136
Figure 154 : Evolution du nickel total*	136
Figure 155 : Evolution du chrome total*	136
Figure 156 : Evolution du plomb total*	136
Figure 157 : Evolution du cadmium total*	136
Figure 158 : Photographie en proche infra-rouge de la culture de maïs.....	140
Figure 159 : Biomasse d'un pied.....	142
Figure 160 : Biomasse d'un épi.....	142
Figure 161 : Rendement du maïs ensilage.....	142
Figure 162 : Rendement du maïs grain.....	142
Figure 163 : Nombre de grains par épi.....	142
Figure 164 : Masse de 1000 grains.....	142
Figure 165 : Nombre de rangs par épi	142
Figure 166 : Nombre de grains par rang.....	142
Figure 167 : Teneur en azote du grain.....	144
Figure 168 : Teneur en azote des tiges et feuilles	144
Figure 169 : Minéralomasse des tiges et des feuilles	144
Figure 170 : Teneur en calcium des tiges et des feuilles.....	144
Figure 171 : Teneur en magnésium des tiges et des feuilles	144
Figure 172 : Teneur en potassium des tiges et des feuilles	144
Figure 173 : Teneur en phosphore des tiges et des feuilles.....	144
Figure 174 : Teneur en fer des feuilles et des tiges	146
Figure 175 : Teneur en manganèse des tiges et feuilles	146
Figure 176 : Teneur en cuivre des tiges et des feuilles.....	146
Figure 177 : Teneur en zinc des tiges et des feuilles.....	146
Figure 178 : Teneur en nickel des tiges et des feuilles.....	146
Figure 179 : Teneur en plomb des tiges et des feuilles	146
Figure 180 : Teneur en cadmium des tiges et des feuilles.....	146
Figure 181 : Teneur en azote du grain.....	148
Figure 182 : Minéralomasse des grains	148
Figure 183 : Teneur en calcium des grains.....	148
Figure 184 : Teneur en magnésium des grains	148
Figure 185 : Teneur en potassium des grains	148
Figure 186 : Teneur en phosphore des grains.....	148

Figure 187 : Teneur en fer des grains	148
Figure 188 : Teneur en manganèse des grains	148
Figure 189 : Teneur en cuivre des grains	149
Figure 190 : Teneur en zinc des grains	149
Figure 191 : Teneur en nickel des grains	149
Figure 192 : Teneur en chrome des grains	149
Figure 193 : Teneur en cadmium des grains	149
Figure 194 : Evolution des débits sur les parcelles 2 et 3	160
Figure 195 : Concentration en calcium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	160
Figure 196 : Concentration en magnésium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3...	160
Figure 197 : Concentration en sodium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	160
Figure 198 : Concentration en potassium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	161
Figure 199 : Concentration en nitrate dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	161
Figure 200 : Concentration en sulfate dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	161
Figure 201 : Concentration en chlorure dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	161
Figure 202 : Concentration en fer dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	164
Figure 203 : Concentration en manganèse dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3....	164
Figure 204 : Concentration en cuivre dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3	164
Figure 205 : Concentration en zinc dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	164
Figure 206 : Concentration en chrome dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3	165
Figure 207 : Concentration en nickel dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3.....	165
Figure 208 : Concentration en plomb dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3	165
Figure 209 : Concentration en cadmium dans les eaux de drainage des parcelles 2 et 3	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Evolution du pH_{eau} du sol de 1989 à 1999	24
Tableau 2 : Calcul de la CEC de la fraction argileuse.	29
Tableau 3 : Expression des bases échangeables en fonction des teneurs totales	30
Tableau 4 : Qualité des analyses	32
Tableau 5 : Principaux oxydes et hydroxydes de manganèse identifiés dans les sols	38
Tableau 6 : Principaux oxydes et hydroxydes de fer identifiés dans les sols	38
Tableau 7 : Comparaison des caractéristiques de quelques minéraux	39
Tableau 8 : Seuil de carence en manganèse relatif à différents extractants (en mg.kg^{-1})	47
Tableau 9 : Composition des plombs de chasse et des nodules	50
Tableau 10 : Comparaison de la composition des plombs de chasse et des nodules avec les compositions de concrétions relevées dans la bibliographie	51
Tableau 11 : Liste des éléments traces analysés et leurs principales caractéristiques	54
Tableau 12 : Gamme de teneurs en éléments traces observées dans les sols et la croûte terrestre.....	56
Tableau 13 : Teneurs en éléments traces des sols de divers pays	58
Tableau 14 : Teneur en cadmium des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})	61
Tableau 15 : Teneur en cobalt des sols français (BAIZE, 1997) (en mg.kg^{-1})	62
Tableau 16 : Teneur en chrome des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})	65
Tableau 17 : Teneur en cuivre des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})	68
Tableau 18 : Seuil de carence en cuivre relatif à divers extractants (en mg.kg^{-1})	69
Tableau 19 : Teneur en nickel des sols français (BAIZE, 1997) et dans les sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})	73
Tableau 20 : Teneur en plomb des sols français (BAIZE, 1997) et dans les sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})	76
Tableau 21 : Teneur en zinc des sols français (BAIZE, 1997) et des sols de la Haute-Garonne (DESLAIS, 1999) (en mg.kg^{-1})	82
Tableau 22 : Seuil de carence en zinc relatif à divers extractants (en mg.kg^{-1})	83
Tableau 23 : Teneurs en terres rares des sols (en mg.kg^{-1})	89
Tableau 24 : Caractéristiques de l'horizon labouré de Poucharramet	92
Tableau 25 : Composition minéralogique calculée des différents horizons	96
Tableau 26 : Formules chimiques calculées pour l'illite et la smectite	97
Tableau 27 : Synthèse des différents types de comportements des éléments traces identifiés d'après l'analyse en composantes principales	104
Tableau 28 : Synthèse des résultats.....	106
Tableau 29 : Affinité de différents métaux pour les oxydes et hydroxydes de fer.	111
Tableau 30 : Affinité de différents éléments pour les oxydes de manganèse (SPARKS, 1995)	113
Tableau 31 : Composition de quelques oxydes de manganèse (MCKENZIE, 1982).....	113
Tableau 32 : Exemples de substitutions possibles entre éléments majeurs et éléments traces.	115
Tableau 33 : Composition des boues granulées épandues	129
Tableau 34 : Quantités d'éléments traces apportés par la boue et l'engrais	130

Tableau 35 : Teneurs en éléments traces métalliques dans la boue et l'engrais minéral et comparaison des flux de métaux générés par ces 2 intrants.....	130
Tableau 36 : Paramètres suivis dans les différents prélèvements de sol	131
Tableau 37 : Caractéristiques de l'horizon LE du dispositif avant épandage	134
Tableau 38 : Analyses pratiquées sur les échantillons de maïs	139
Tableau 39 : Rendement du maïs grain	145
Tableau 40 : Coefficient de variation (en %) des différents éléments métalliques dosés dans le maïs.....	151
Tableau 41 : Comparaison des teneurs en éléments métalliques des feuilles et des tiges du maïs de Poucharramet (tout traitements confondus) avec les teneurs des parties aériennes végétales de végétaux relevées dans la bibliographie.	151
Tableau 42 : Comparaison des teneurs en éléments métalliques du maïs grain de Poucharramet (tout traitements confondus) avec les teneurs relevées dans la bibliographie.....	152
Tableau 43 : Coefficients de transfert sol-plante des éléments métalliques traces mesurés sur le site de Poucharramet.....	152
Tableau 44 : Exportation des macro et micro-éléments par une culture de maïs.....	153
Tableau 45 : Expression des exportations de la récolte en % de la quantité d'éléments apportée par les intrants.....	154
Tableau 46 : Calcul du CAUN de l'engrais et de la boue	155
Tableau 47 : Calcul du CAUP de l'engrais et de la boue	156
Tableau 48 : Lixiviation de l'azote nitrique dans les eaux de drainage	159
Tableau 49 : Synthèse des données acquises lors de l'épisode de drainage du 24/12/97 au 16/01/98 – Cas des éléments majeurs.....	163
Tableau 50 : Matrice de corrélations entre les différents éléments dosés dans les eaux de la parcelle 2 (24/12/97-16/1/98)	166
Tableau 51 : Matrice de corrélations entre les différents éléments dosés dans les eaux de la parcelle 3 (24/12/97-16/1/98)	166
Tableau 52 : Synthèse des données acquises lors de l'épisode de drainage du 24/12/97 au 16/01/98 – Cas des éléments métalliques traces.....	167
Tableau 53 : Exportation d'éléments minéraux en fonction des divers types de saisons de drainage possible.	167
Tableau 54 : Quantification des principaux flux annuels à l'échelle de la parcelle	172
Tableau 55: Variations du stock de métaux du sol après 100 ans de fertilisation à base de boue, engrais chimique et fumier.	172

RESUME

L'objectif premier de ce travail a été de caractériser le fond géochimique en éléments traces afin de mieux comprendre leur comportement dans un sol lessivé hydromorphe (luvi-rédoxisol ou boubène) situé dans la vallée de la Garonne. Les principales caractéristiques physico-chimiques, les teneurs totales et biodisponibles en éléments majeurs et traces (28 éléments traces et 14 terres rares) ont été déterminées sur les échantillons prélevés au sein d'un profil. L'analyse des données a permis d'identifier les zones d'accumulation pour chaque éléments (horizon illuvial ou éluvial, zones oxydées ou réduites, concrétions) et d'associer une phase porteuse à la majorité des éléments. Ainsi Bi, Cr, Cs, Ga, Ge, Rb, Sn et W sont associés aux argiles, As, Be, Cu, Mo, Pb, Sb et Zn sont associés au fer, Ba, Cd et Co sont associés au manganèse et V, Ni et Sr sont associés à 2 de ces phases. Hf et Zr sont associés au zircon. Pour Nb, Ta, Th, U et Y aucune phase porteuse n'a pu être identifiée. On aboutit à des modèles simples permettant de prévoir la variation des teneurs de chaque élément trace en fonction de la phase porteuse.

Dans la seconde partie de ce travail, les effets d'un épandage de boue sur le sol, la qualité de la récolte et des eaux de drainage ont été comparés aux effets produits par une fertilisation chimique classique. Le rendement du maïs grain de la parcelle « boue » est inférieur de 6 % à celui de la parcelle « engrais » en raison de léger déficit azoté : le grain de la parcelle « boue » a une teneur en azote 10 % inférieure à celle du maïs de la parcelle engrais. Le faible stock d'azote nitrique présent dans le sol de la parcelle « boue » explique ce léger déficit mais permet aussi de limiter le lessivage des nitrates. Dans le sol, le maïs et les eaux de drainage aucune modification significative n'est observée en ce qui concerne les métaux lourds. Cette expérimentation a permis de quantifier les flux entrants (fertilisants et retombées atmosphériques) et sortants (eaux et récolte) de la parcelle et donc d'effectuer un bilan de tous ces flux. En extrapolant ces données à sur un siècle, il ressort que le stock de Cd du sol augmente avec tous les intrants testés. Le stock de Pb et de Zn augmente avec les boues et le fumier. Cu augmente plus dans le cas d'une fertilisation de type boue que dans le cas d'une fertilisation de type fumier alors que l'inverse est observé pour Ni.

