

Action 4.3.5 Influence des pratiques agricoles et des caractéristiques pédologiques sur les flux, le bilan et la solubilité de Cd, Cu, Pb et Zn dans les sols cultivés

Cambier Philippe¹, Azimi Sam², Cetaku Duresa¹, et Thévenot Daniel²

¹ Science du Sol, INRA, RD 10, 78 026, Versailles CEDEX, <mailto:cambier@versailles.inra.fr>

² Cereve, Université Paris XII-Val-de-Marne, <mailto:thevenot@univ-paris12.fr>

PIREN-Rapport-435-2004-01-29.doc

1. Introduction	1
2. Flux de Cd, Cu, Pb et Zn dans les sols cultivés. Influence des pratiques agricoles.....	2
2.1. Sites, matériels et méthodes.....	2
2.1.1 Site du SCDI-IDF et systèmes de culture	2
2.1.2 Flux considérés et échantillonnages (retombées, intrants, récoltes, eaux).....	2
2.1.3 Analyses chimiques	3
2.2. Résultats sur les teneurs et les flux dans les parcelles du site expérimental.....	4
2.2.1 Retombées atmosphériques, teneurs dans les intrants agricoles et les récoltes	4
2.2.2 Eaux du sol et drainage.....	5
2.2.3 Flux, bilans et discussion.....	5
2.3. Rapprochement avec les données acquises sur les flux d'ETM liés aux épandages de boues dans le Vexin Français.....	7
2.4. Conclusions sur les flux.....	8
3. Solubilité de Cd, Cu et Zn dans les sols cultivés.....	8
3.1. Lois de solubilité des ETM dans les sols.....	8
3.2. Comparaison de données expérimentales sur la solubilité des ETM dans des sols du Vexin Français et de Versailles aux valeurs prédites par les modèles d'adsorption	9
3.2.1 Matériel et méthodes d'étude en batch de la solubilité des ETM en fonction du pH.....	10
3.2.2 Résultats et discussion	10
4. Bibliographie	12

1. Introduction

Le premier objectif de cette étude est d'identifier et de hiérarchiser les différentes sources et les principaux flux verticaux d'éléments-traces métalliques (ETM), soit ici Cd, Cu, Pb et Zn, dans des parcelles cultivées représentatives du Bassin de la Seine dans la région Ile-de-France. Les pratiques agricoles, les choix culturaux, ont un effet certain sur les flux hormis les retombées atmosphériques. Cette influence est analysée ici en s'appuyant d'abord sur l'existence d'un site expérimental de l'INRA, celui du programme « Systèmes de Cultures Durables et Intégrés en Ile-de-France » (SCDI-IDF), dont l'objectif général est d'évaluer l'intérêt et de comparer différents systèmes de culture conformes ou alternatifs par rapport au modèle de la grande culture intensive. Un programme particulier sur les ETM a été engagé sur ce site avec le soutien de l'ADEME en 2001-2002 (Cambier *et al*, 2003 ; Azimi *et al*, 2004). Nous avons poursuivi l'étude en complétant les analyses, notamment pour le compartiment "eau du sol", et reprenons ici les conclusions de ce travail. En seconde partie, l'influence des épandages de produits résiduels urbains est examinée en reprenant et réinterprétant les données rassemblées durant un programme faisant partie d'une action intégrée de l'INRA (AGREDE), sur l'impact des ETM apportés par les boues d'épuration sur les sols agricoles du Vexin Français (Gaultier *et al*, 2002, 2003).

Le second objectif de l'étude est de mieux connaître les déterminants de la solubilité et donc en bonne partie de la mobilité des ETM dans les sols cultivés. Nous considérons les facteurs physico-chimiques du milieu sol et donc ne cherchons pas à prédire les transferts à l'échelle d'une parcelle ou

supérieure. Il s'agit toujours de décrire, et de prédire, les flux verticaux au niveau du compartiment "horizon cultivé", qui est le récepteur des contaminations diffuses en ETM.

2. Flux de Cd, Cu, Pb et Zn dans les sols cultivés. Influence des pratiques agricoles

2.1. Sites, matériels et méthodes

2.1.1 Site du SCDI-IDF et systèmes de culture

Le programme sur les Systèmes de Cultures Durables et Intégrés a pour objectif général de développer des systèmes de culture alternatifs au système intensif et de les comparer d'un point de vue économique, agronomique et environnemental. En Ile-de-France, une grande parcelle cultivée par l'INRA depuis plusieurs décennies de manière semblable à ce qui est pratiqué dans les exploitations céréalières de la région lui a été dédiée en 1997. Cette parcelle qui repose sur un sol brun légèrement lessivé sur loess, représentatif des sols de grande culture du Nord de la France, a été divisée en 1997 en 16 sous-parcelles de 0,5 ha environ, et des rotations selon 4 systèmes de culture différents y ont été lancées. Ces systèmes ne sont pas définis par des protocoles constants mais par des ensembles de règles de décisions qui répondent chacun à une logique propre. Ils sont rapidement définis ci-dessous :

- le système productif (PRO) vise à obtenir les rendements maximaux permis par les facteurs agro-pédoclimatiques locaux, et sert de référence dans le programme SCDI ;
- le système intégré (IN) vise à maintenir le revenu économique tout en limitant les impacts environnementaux, par la diminution des intrants et des objectifs de rendement moindres ;
- le système biologique (BiO) se conforme à la Charte Française de l'Agriculture Biologique ;
- le système de non-travail du sol (NTS) recherche la rentabilité et le respect de l'environnement par la limitation du temps de travail et de certains intrants (énergie, fertilisants) ; il vise aussi à protéger ou restaurer les sols (lutte contre l'érosion, augmentation de la matière organique).

Le tableau 1 résume les caractéristiques de l'horizon cultivé, analysées sur plusieurs prélèvements répartis dans le site avant la différenciation des cultures en 1998. Compte tenu de la relative homogénéité de la parcelle, le programme d'analyses des ETM a considéré une rotation sur les 2 répétitions, soit 4 sous-parcelles correspondant aux 4 systèmes de culture, mises en blé d'hiver l'année 2001-2002, et les 4 sous-parcelles correspondantes sous culture de pois en 2002.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'horizon de surface (0-25 cm) avant la différenciation des systèmes de culture (moyennes \pm écart-type ; n=12)

Argile %	Limon %	Sable %	C organique %	pH eau	CEC (meq kg ⁻¹)
16.7 \pm 0.7	58.4 \pm 6.6	24.9 \pm 7.2	0.96 \pm 0.12	7.3 \pm 0.2	111 \pm 7
Fe total (g kg ⁻¹)		Mn (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
16,9 \pm 1,4		511 \pm 64	0.23 \pm 0.02	44.3 \pm 10.0	55.0 \pm 6.0

CEC : Capacité d'échange cationique par la Cobaltihexamine
Tous les métaux dosés en "total", après attaque HF-HClO₄

2.1.2 Flux considérés et échantillonnages (retombées, intrants, récoltes, eaux)

On considère l'horizon 0-30 cm des parcelles, qui est labouré, donc homogénéisé, sauf dans le système NTS. Les flux sont alors définis par tout ce qui entre dans et sort de ce volume. L'unité de temps est l'année. Les flux entrants sont liés aux retombées atmosphériques et aux différents apports (fertilisants, semences, pesticides). Les flux sortants correspondent principalement aux récoltes et au drainage naturel sous l'horizon 0-30 cm. Les autres flux sont négligés (translocation d'élément par les racines en dessous de 30 cm, transport par les vers de terre, etc.). Les flux latéraux (érosion, drainage latéral, déplacement de terre par les techniques culturales) sont négligés dans la mesure où le site est

plat et les parcelles sont vastes. En outre, ils peuvent être positifs ou négatifs, se compensant d'une parcelle à l'autre.

Echantillonnages. Les retombées totales, intégrant dépôts secs et précipitations humides, sont recueillies par le même dispositif que sur d'autres sites intéressant le PIREN-Seine (Azimi et al, 2003), constitué d'une bouteille en PEHD de 5 L et d'un entonnoir en Téflon® de section 113 cm². L'ensemble est fixé à 190 cm de hauteur pour éviter au mieux la contamination par des envolées de poussière des parcelles mêmes. De plus, au moment des récoltes et d'autres travaux soulevant beaucoup de poussière, les collecteurs sont recouverts d'un sac plastique. La bouteille est remplie avant sa mise en place de 50 ml d'acide nitrique à 10 %. Chaque semaine, le contenu de la bouteille est récupéré, et un rinçage avec 100 ml d'acide dilué (1% v/v) entraîne les retombées adhérant à l'entonnoir vers une autre bouteille. Aussitôt au laboratoire, elles sont agitées efficacement et des aliquotes de 50 ml sont filtrés à 0,45µm et stockés à 4°C avant analyse. Des blancs d'expérience sont obtenus avec du matériel identique, ouvert sur le terrain au même moment que les prélèvements pour recevoir une solution d'acide dilué.

Les fertilisants ou amendements utilisés sur le dispositif SCDI ont été prélevés manuellement dans les conditionnements où ils sont vendus et conservés. Trente-trois produits phytosanitaires différents ont été employés sur les différents systèmes de culture entre 1998 et 2002 mais leur formulation ne contient pas d'ETM. Cependant, des additifs peuvent ne pas être mentionnés et après consultation d'experts, nous avons prélevé un fongicide et un limacicide susceptibles d'en contenir. Les semences ont été aussi considérées comme intrants, certaines étant enrobées de produits phytosanitaires et répulsifs. Pour les récoltes, nous avons prélevé des échantillons de grains de chaque parcelle tels qu'ils sont conservés quelque temps après récolte.

Eaux des sols. Nous l'avons extraite par centrifugation, en disposant dans chaque pot environ 0,7 kg de terre fraîchement prélevée vers 25-30 cm de profondeur à des moments où le sol se ressuie (pratiquement en février-mars 2002). La centrifugation à 1700 g durant 20 min amène l'échantillon de sol à une teneur en eau de 22%, correspondant à une succion d'environ 10 kPa (pF 2) par comparaison avec les courbes de rétention d'eau établies par D. Tessier (INRA, Versailles) pour les mêmes horizons de sol. Le surnageant est filtré à 0,2 µm avant analyse. D'autres extractions ont été réalisées en 2003 pour compléter les analyses notamment de Zn, mais en partant de terre remaniée et humectée dans des conditions contrôlées. Le principe est d'homogénéiser par tamisage à 2 mm un échantillon représentatif d'un horizon, juste séché à l'air, et de constituer des pots de 2 kg de terre re-agrégée entre les doigts avec des gants de laboratoire et de l'eau déminéralisée ajoutée progressivement jusqu'à une teneur donnée (10% d'eau en masse pour un sol limoneux) (Bataillard *et al*, 2002 ; 2003). Les pots ensuite amenés à 85% de leur capacité de rétention en eau sont laissés incubés à 20°C plus d'une semaine. Après la période voulue, la teneur en eau est légèrement augmentée et on recueille entre 50 et 100 mL de lixiviat qui est considéré proche de l'eau en équilibre avec le sol et susceptible de drainer (Lorenz *et al*, 1997). Les lixiviats sont filtrés comme les surnageants de la centrifugation.

2.1.3 Analyses chimiques

Retombées. L'analyse des échantillons acidifiés est faite en salle blanche par spectrométrie d'émission induite en plasma d'argon. L'appareil (ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000) est muni d'un nébuliseur ultrasonique et d'une fente axiale, ce qui améliore significativement la sensibilité et la limite de détection (Azimi *et al*, 2003).

Minéralisations des grains et des intrants. Elles sont conduites dans des réacteurs en Téflon, à raison de 0,5 g dans 2 ml d'HNO₃ concentré, dans lesquels on ajoute après 1 h à température et pression ambiante 8 ml d'eau ultrapure. Les réacteurs sont alors fermés et chauffés dans un four à micro-ondes à 200°C durant 10 min. La montée en température dure 15 min et la pression atteint environ 2 MPa. La solution obtenue après refroidissement et plusieurs rinçages du réacteur sont entraînés vers une fiole de 50 ml à travers un filtre papier, préalablement rincé avec de l'acide nitrique dilué. Des blancs et des échantillons certifiés subissent les mêmes manipulations (Cambier *et al*, 2003).

Analyses chimiques par SAA. Les solutions obtenues par attaque acide et les eaux de sol recueillies acidifiées sont analysées par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), en flamme acétylène-air pour le zinc, et en four graphite pour Cd, Cu, Pb (Varian SAA 220, GTA 110). La validation des analyses a été assurée par des échantillons certifiés ou de référence (eau naturelle dopée en ETM et minéralisats de poudre de maïs ou de feuilles de chênes).

2.2. Résultats sur les teneurs et les flux dans les parcelles du site expérimental

2.2.1 Retombées atmosphériques, teneurs dans les intrants agricoles et les récoltes

Les concentrations en ETM dans les eaux acidifiées recueillant hebdomadairement les retombées étaient nettement supérieures à la limite de détection pour Cu, Pb et Zn, sauf pour quelques collectes durant l'année de collecte 2001-2002. Les concentrations en Cd étaient par contre plus proches de la limite de détection. Les flux ont été calculés à partir des masses collectées et des concentrations mesurées même lorsqu'elles étaient inférieures à la limite de quantification (Azimi *et al*, 2004). Le Tableau 2 résume les résultats obtenus pour les flux annuels, l'incertitude étant évaluée à partir des incertitudes sur toutes les mesures. Ces valeurs font partie des résultats sur les retombées atmosphériques obtenus dans le cadre du PIREN-Seine et ont donc déjà été discutées en tant que telles parmi d'autres données concernant d'autres sites.

Tableau 2 : Flux entrant de Cd, Cu, Pb et Zn dus aux retombées atmosphériques sur le site SCDI-IDF de l'INRA à Versailles.

	Cd	Cu	Pb	Zn
Flux (g km ⁻² an ⁻¹)	47 ± 5	3 900 ± 415	2 200 ± 230	15 600 ± 1 600

Le Tableau 3 résume les résultats obtenus sur les teneurs en ETM des intrants. Les incertitudes indiquées sont les écarts-types calculés à partir des répétitions (à partir de la prise d'échantillon). L'échantillon d'ammonitrate (nitrate d'ammonium) a posé des problèmes analytiques pour la SAA et nous n'avons retenu pour Cd, Cu et Zn que des valeurs établies par le Laboratoire d'Analyses des Matières Fertilisantes de Laon sur un échantillon représentatif.

Au niveau des teneurs, on voit que l'engrais PK est le plus chargé en Cd, Cu et Pb. La teneur en Zn la plus forte est dans l'engrais organique utilisé en agriculture Bio (farine de plume). Les engrais phosphatés sont connus pour être chargés en cadmium par rapport à d'autres intrants minéraux, leur teneur en Cd variant quand même beaucoup selon leur origine minière et leur préparation (Mench, 1998). Le Tableau 3 montre que l'engrais PK est également chargé en Cu et que sa teneur en Zn n'est pas éloignée de celle de l'engrais organique. Enfin, les teneurs en Pb sont du même ordre partout, et assez faibles par rapport à l'abondance de cet élément dans l'environnement.

Tableau 3 : Teneurs en ETM des principaux intrants utilisés sur le site durant la période suivie (moyenne ± écart-type ; n=5 ou 3, sauf ammonitrate)

mg/kg brut	Cd	Cu	Pb	Zn
Engrais PK (n=5)	10.3 ± 1.2	18.3 ± 0.7	5.9 ± 0.2	87 ± 1.7
"ammonitrate" (n=1 ou 3)	0.03	3.6	1.5 ± 0.5	7.2
Sulfate de Mg (n=5)	0.15 ± 0.03	0.95 ± 0.16	0.9 ± 0.2	6.9 ± 1.3
Farine de Plume (n=3)	1.02 ± 0.16	1.95 ± 0.05	1.79 ± 0.35	120 ± 4

Les semences présentent des teneurs en ETM comparables aux grains récoltés et leur densité d'apport est faible. Les analyses de 2 produits phytosanitaires ont donné des résultats inférieurs ou proches de la limite de détection. Au vu aussi de la densité d'apport des pesticides, ces 2 types intrants peuvent être négligés dans la quantification des flux de Cd, Cu, Pb et Zn.

Pour l'analyse des produits récoltés, nous avons prélevé avec 3 répétitions tous les échantillons qui se distinguaient, soit par le système de culture, soit par la variété de blé ou de pois, et effectué les minéralisations et analyses. Cependant, ni les variétés ni les systèmes n'ont donné de

résultats significativement différents selon cette méthode, sauf pour certains ETM et pour le système biologique par rapport aux autres systèmes de culture. Nous avons donc finalement regroupé les analyses des 3 systèmes Productif, Intégré, et Non Travail du Sol, et considéré à part le système Bio. Le Tableau 4 résume ainsi les résultats d'analyses des grains de blé et pois récoltés, et ce sont ces valeurs, avec les rendements exprimés de la même manière en poids sec à 105°C, qui ont servi à calculer les exportations d'ETM.

Tableau 4 : Teneurs en ETM des produits récoltés retenues pour le calcul des exportations (les teneurs en Pb sont toutes < LD, soit 0.05 µg/g, et les teneurs en Cd des pois proches de LD)

µg/g sec 105°C	Cd	Cu	Zn
Blé, non BiO	0,033 ± 0,011 (n=23)	3,322 ± 0,89 (n=28)	19,60 ± 2,02 (n=27)
Blé BiO	0,045 ± 0,013 (n=12)	5,160 ± 1,02 (n=12)	33,02 ± 2,40 (n=12)
Pois non BiO	0,0070 ± 0,0017 (n=8)	6,388 ± 0,46 (n=9)	31,40 ± 2,78 (n=9)
Pois BiO	0,0086 ± 0,0009 (n=3)	7,484 ± 0,473 (n=3)	28,12 ± 2,34 (n=3)

2.2.2 Eaux du sol et drainage.

Le Tableau 5 résume les résultats obtenus sur la composition de l'eau du sol en ETM. La méthode de centrifugation de terre humide fraîchement prélevée vers 25-30 cm aux moments de ressuyage des parcelles s'est révélée la plus sûre pour éviter des artefacts, mais le recueil de volumes suffisants n'a été possible que durant le mois de mars et ces volumes étaient encore insuffisants pour le dosage de Zn par SAA en flamme. Des analyses du zinc dans l'eau estimée en équilibre avec des échantillons des horizons cultivés (déplacée de pots de terre maintenus à la capacité de rétention en eau durant 1 à 4 semaines) ont donné les dernières valeurs du Tableau 5. On voit que les limites analytiques, et sans doute la variabilité naturelle, entraînent une grande incertitude sur les concentrations en Cd, Pb et Zn. Les concentrations en Cu sont par contre quantifiables, assez constantes, et nettement supérieures aux blancs.

Tableau 5 : Concentrations en ETM de l'eau des sols vers 25-30 cm de profondeur (obtenue par centrifugation de terre humide fraîche ou déplacement d'eau de pots de terre re-humectée)

µg/L	Cd	Cu	Pb	Zn
gamme de valeurs	0,2 ± 0,2	13,7 ± 1,7	3 ± 3	10 ± 7
méthode de recueil	centrifugation	centrifugation	centrifugation	déplacement

2.2.3 Flux, bilans et discussion

Les données précédentes et celles établies pour l'ensemble des utilisateurs du site, telles que densités d'apports, rendements des récoltes, permettent de calculer des flux. Les données climatiques, agronomiques (densités de semis, variétés, fertilisation azotée, etc.), la connaissance de certains paramètres physiques des parcelles (densité apparente des horizons, conductivité hydraulique...) permettent d'évaluer à l'aide d'un modèle les flux d'eau à différentes profondeurs. Ce modèle, dérivé de CERES (Jones and Kiniry, 1986), vise surtout à évaluer les flux d'azote et donne *a fortiori* le flux d'eau drainant sous 30 cm. Il a été validé sur ce type de cultures et de parcelles (Gabrielle *et al*, 1995), sauf pour le système de Non Travail du Sol où les conditions de transfert diffèrent sensiblement de celles des parcelles labourées. La hauteur d'eau drainant dans ces dernières apparaît très peu varier selon le système, malgré les différences de rendement, car le drainage a lieu majoritairement lorsque le sol est faiblement couvert. Nous avons finalement adopté pour les 4 parcelles la moyenne des hauteurs obtenues avec les 3 systèmes où le sol est labouré, soit 240 mm durant l'année 2001-2002. Le Tableau 6 donne les résultats des calculs de flux d'ETM.

Rapport PIREN Seine 2003 : Action 4.3.5

Tableau 6 : Principaux flux d'ETM et bilans au niveau de l'horizon cultivé des parcelles du site expérimental, selon la culture de l'année et le système de culture

Culture Système	Flux (g km ⁻² an ⁻¹)	Cd	Cu	Pb	Zn
Tous	Retombées	47 ± 5	3900 ± 415	2200 ± 230	15 600 ± 1 600
Blé PRO	Intrants	311 ± 36	772 ± 21	270 ± 32	3056 ± 51
Blé IN	Intrants	207 ± 24	506 ± 14	176 ± 20	2020 ± 34
Blé NTS	Intrants	207 ± 24	517 ± 14	181 ± 21	2042 ± 34
Blé BiO	Intrants	41 ± 6	78 ± 2	72 ± 14	4800 ± 160
Pois PRO	Intrants	309 ± 36	549 ± 21	177 ± 6	2610 ± 51
Pois IN	Intrants	206 ± 24	366 ± 14	118 ± 4	1740 ± 34
Pois NTS	Intrants	206 ± 24	366 ± 14	118 ± 4	1740 ± 34
Pois BiO	Intrants	0	0	0	0
Blé PRO	Récolte	33,7 ± 11,5	3352 ± 918	25 ± 25	19771 ± 2135
Blé IN	Récolte	20,2 ± 8,9	2009 ± 761	15 ± 15	11853 ± 2520
Blé NTS	Récolte	17,0 ± 11,0	1695 ± 983	13 ± 13	9996 ± 4141
Blé BiO	Récolte	6,0 ± 3,8	682 ± 369	3 ± 3	4362 ± 1812
Pois PRO	Récolte	2,24 ± 1,06	2045 ± 607	8 ± 8	10053 ± 3147
Pois IN	Récolte	1,57 ± 0,65	1432 ± 343	6 ± 6	7041 ± 1803
Pois NTS	Récolte	2,21 ± 0,83	2015 ± 400	8 ± 8	9906 ± 2125
Pois BiO	Récolte	2,30 ± 0,39	2012 ± 243	7 ± 7	7559 ± 1064
Tous	Drainage	48 ± 48	3300 ± 400	720 ± 720	2400 ± 1700
Blé PRO	BILAN	276 ± 61	-1980 ± 1080	1725 ± 760	-3515 ± 3153
Blé IN	BILAN	186 ± 55	-903 ± 955	1640 ± 755	3367 ± 3425
Blé NTS	BILAN	189 ± 55	-578 ± 1140	1650 ± 755	5246 ± 4747
Blé BiO	BILAN	34 ± 49	-4 ± 680	1550 ± 755	13638 ± 2948
Pois PRO	BILAN	306 ± 60	-896 ± 837	1649 ± 756	5757 ± 3910
Pois IN	BILAN	203 ± 54	-466 ± 671	1592 ± 756	7899 ± 2938
Pois NTS	BILAN	203 ± 54	-1049 ± 702	1590 ± 756	5034 ± 3146
Pois BiO	BILAN	-3. ± 48	-1412 ± 626	1473 ± 756	5641 ± 2552

En ce qui concerne les flux entrant, les retombées atmosphériques dominent nettement pour Pb, moins nettement pour Cu et Zn. Les intrants agricoles peuvent aller jusqu'à ajouter 20% au flux atmosphérique de Cu, l'engrais PK étant le principal vecteur, et 30% au flux de Zn, du fait de l'engrais organique ou des phosphates minéraux, selon le système de culture. Le vecteur de Cd le plus important est l'engrais PK, lorsqu'il est utilisé. Retombées atmosphériques et engrais organique appliqué sur le blé Bio apportent des quantités de Cd semblables, et moindres que les phosphates. A ce stade, il faut souligner que les pratiques varient d'une année à l'autre selon la culture et l'historique. Ainsi l'engrais PK est finalement apporté sur les parcelles du site environ 1 année sur 2, préférentiellement sur le blé. Le pois en agriculture Bio se passe très bien de toute fertilisation. Par ailleurs, il faut rappeler que les teneurs en ETM, qui sont des impuretés, varient pour chaque type d'intrant, selon sa provenance et son traitement.

En ce qui concerne les flux sortant, les incertitudes relatives sont fortes sur certaines exportations par les récoltes et sur les flux par le drainage. Pour Pb notamment, ces incertitudes relatives n'empêchent pas de conclure que les sorties sont faibles par rapport aux entrées et donc que l'accumulation de Pb dans ce type d'horizon cultivé est toujours actuelle, bien que la pollution atmosphérique par le plomb soit en diminution. Les incertitudes n'empêchent pas non plus de conclure que les fortes variations de rendements pour le blé selon le système de culture font passer les bilans de Cu et Zn pratiquement de situations d'équilibre à d'autres de déplétion, ou d'accumulation pour Zn. Les incertitudes sur le flux de Zn par le drainage se reportent quand même sur le bilan de cet élément. Les incertitudes importantes aussi sur la lixiviation de Cd entraînent une incertitude sur le bilan donc sur la vitesse d'accumulation de cadmium dans les horizons étudiés.

Il faut *in fine* rapprocher ces bilans des stocks d'ETM présents dans ces horizons. Par une estimation courante de la masse de l'horizon labouré et la connaissance des teneurs en ETM mesurées sur ces parcelles (Tableau 1) ou d'autres voisines sur le même sol, nous avons calculé que les bilans annuels les plus contrastés, ceux obtenus sur les parcelles de Blé Productif, représentaient 0,33% du

Cd, -0,024% du Cu, 0,01% du Pb et -0.01% du Zn total présent dans l'horizon. Donc avec l'hypothèse schématique d'un état stationnaire où les métaux seraient mélangés à l'horizon cultivé sans changer aucun flux en moyenne durant une longue période, les teneurs en ETM ne seraient pas sensiblement affectées, hormis le cas de Cd à l'échelle de la centaine d'années. Il convient cependant de se pencher un peu plus sur les déterminants de la mobilité des ETM, les métaux issus de la pollution diffuse étant réputés plus mobiles que ceux issus de la roche-mère, et des paramètres du sol, tel que le pH qui a une grande influence sur cette mobilité, pouvant varier assez rapidement avec les pratiques et l'usage des sols. C'est ce qui sera abordé dans la partie 3.

2.3. Rapprochement avec les données acquises sur les flux d'ETM liés aux épandages de boues dans le Vexin Français.

Dans le cadre de l'action incitative de recherches AGREDE (Agriculture et Epandage des Déchets urbains et agro-industriels) lancée par l'INRA en 1997, achevée en 2002, Gaultier *et al* (2003) ont réalisé une base de données sur les épandages de boues d'épuration urbaine dans une petite région naturelle et agricole, le Vexin Français, soumise à une tradition, ou à une certaine pression, en matière de recyclage de déchets urbains. En effet, cette région est située au Nord d'Achères et à l'Est de la ville nouvelle de Cergy-Pontoise. Les données étaient destinées entre autres choses à évaluer l'impact des épandages sur les teneurs en ETM des sols agricoles. Par exemple, Gaultier *et al* ont calculé l'augmentation prévisible des teneurs en ETM dans l'horizon labouré de quelques 40 parcelles, reposant sur le même type de sol et présentant un historique des épandages suffisamment renseigné sur plus de 20 ans, et ont comparé cette augmentation prédite au résultat de nouvelles analyses de sols. La comparaison confirme l'impact significatif des épandages de boues sur la teneur en cadmium du sol et une relation au moins qualitative existe aussi entre les accumulations prédites de Cu et Zn et les teneurs trouvées pour ces éléments en 2001.

Parmi d'autres enseignements, l'exemple de l'impact des épandages de boues d'Achères effectivement pratiqués vers 1999 a été développé. Les flux d'ETM correspondant à des apports de 20 t/ha (11 tonnes de Matière Sèche) avec les teneurs moyennes de 1999, sont conformes à la réglementation dans la mesure où les épandages sur une même parcelle sont espacés de plusieurs années, mais apparaissent beaucoup plus élevés que ceux présentés dans le § 2.2 (Tableau 7 et Tableau 6).

Tableau 7 : Flux correspondant à un épandage moyen de boues d'Achères dans le Vexin Français en 1999 (d'après Gaultier *et al*, 2002)

kg km ⁻²	Cd	Cu	Pb	Zn
Apport d'un épandage de 20 t/ ha (11 t MS)	11	942	470	2480
Flux limite réglementaire (sur 10 ans)	15	1500	1500	4500

Pour hiérarchiser plus justement les sources et les flux d'ETM à l'échelle régionale ou du Bassin de la Seine, il convient de rapporter ces flux certes à l'année d'abord, mais ensuite à la surface totale ou à la somme des surfaces cultivées de la région étudiée puisque ce sont ces surfaces qui sont touchées par les retombées atmosphériques ou la fertilisation courante. Le Tableau 8 montre les résultats de cette autre approche, d'après les estimations des quantités totales d'ETM épandues durant la période couverte (Gaultier *et al*, 2002) et la surface du Vexin Français (environ 650 km²). On voit alors que ces flux dus aux épandages passés de boues résiduelles urbaines sont légèrement inférieurs à ceux liés aux retombées atmosphériques sur le site de l'INRA de Versailles en 2001-2002 pour Cu, Pb et Zn, et qu'ils sont inférieurs pour Cd au flux lié à la fertilisation phosphatée d'un blé productif (Tableau 6).

Tableau 8 : Estimation des flux d'ETM à l'échelle du Vexin Français liés aux épandages de boues résiduaires urbaines durant la période 1975-1999

	Cd	Cu	Pb	Zn
Quantités (t) épandues (Gaultier <i>et al</i> , 2002)	1,3	44	29	141
Flux moyen rapporté à la région (g km ⁻² an ⁻¹)	83	2830	1840	9040

2.4. Conclusions sur les flux

Les teneurs dans les boues urbaines et les flux d'ETM liés aux épandages ont régulièrement diminué durant les décennies passées (mêmes références ; ADEME, 2001) et il faudrait donc actualiser les données et conserver les plus récentes pour une dernière comparaison avec les flux mesurés en 2001-2002 des ETM arrivant par l'atmosphère et les intrants agricoles ordinaires. Cette comparaison accentuerait la conclusion suivante : les flux de Cu, Pb et Zn entrant sur les sols cultivés sont dominés par les retombées atmosphériques, et ceux de Cd par les apports via les engrais phosphatés. D'autres intrants, organiques, apportent des quantités importantes de Zn notamment, mais sur une proportion faible des surfaces cultivées (agriculture biologique) donc globalement peu. Les épandages de déchets passent au second plan pour la même raison. Des rapprochements avec les déchets de l'élevage, qui sont en tonnage bien plus importants en France que les déchets urbains (Juste & Robert, 2000), restent à faire dans les régions qui nous intéressent.

Par ailleurs, les flux sortant de Cu et Zn ne peuvent pas être ignorés lorsqu'il s'agit d'évaluer les bilans à grande échelle et les tendances qui s'en suivent pour les teneurs en ETM des horizons de surface des parcelles agricoles.

3. Solubilité de Cd, Cu et Zn dans les sols cultivés

Parmi les flux quantifiés, ceux liés au drainage apparaissent relativement faibles pour les éléments Cd, Pb et Zn, et en fait difficiles à déterminer dans des conditions de faible contamination et de sols possédant un pouvoir de rétention des ETM assez fort (pH neutre ou légèrement alcalin, texture fine...). Même si les concentrations de ces éléments dans la phase aqueuse sont faibles, il convient de poursuivre leur évaluation car elles concernent directement l'impact des sols sur la qualité des eaux et en grande partie sur les organismes. La charge des eaux en particules n'est pas abordée ici, mais les équilibres (ou pseudo-équilibres) sol-solution. Ce sont eux qui déterminent au moins le fond de la composition de l'eau du sol et des eaux de surface en contact avec les particules issues du sol. Cette question est examinée ci-dessous en faisant appel aux modèles d'adsorption des ETM existant dans la littérature, confrontés à de nombreuses données expérimentales acquises par l'unité de Science du Sol de l'INRA de Versailles, dans le cadre du présent programme ou dans d'autres programmes.

3.1. Lois de solubilité des ETM dans les sols

Les lois de solubilité proprement dites (équilibres précipitation-dissolution) peuvent parfois expliquer les concentrations en ETM dans l'eau du sol et c'est l'approche suivie notamment par Lindsay et collaborateurs (Lindsay, 1979 ; Ma & Lindsay, 1990 ; El-Falaky *et al*, 1991 ; etc.). Mais beaucoup de chimistes du sol s'accordent à dire que les phénomènes d'adsorption sur des constituants réactifs (argiles, oxydes, substances humiques) déterminent plus sûrement ces concentrations (Sposito, 1989 ; Ponthieu, 2003). Des équations et modèles d'adsorption sont de plus en plus intensément proposés dans la littérature pour décrire et prédire ces concentrations en ETM en fonction de variables des sols plus aisées à mesurer : pH du sol ou d'une eau issue, teneurs en matière organique, en argile, capacité d'échange cationique, et teneur en ETM. Pour cette dernière variable, il peut s'agir de la teneur totale ou, plus justement, de la teneur en métal adsorbé définie par une expérience conduite en laboratoire ou par une méthode d'extraction plus ou moins énergique appliquée à un échantillon tel qu'il est prélevé (revue dans Laurent & Cambier, 2003).

La Figure 1 montre un exemple de validation de certains de ces modèles par des ensembles de relevés analytiques sur plusieurs sites équipés de plaques lysimétriques. Ces données ont été acquises

en majeure partie par Citeau *et al* (2002 ; 2003) à Versailles. Le "modèle" de Sauvé *et al* (2000) prédit la concentration en Cd dissous total à partir de la teneur en Cd totale de l'échantillon de sol, de sa teneur en C organique et du pH de la solution. Il a été établi en pratique par régressions statistiques sur un grand nombre de données publiées (pour Cd, n=750) mais possède une certaine justification théorique (Mc Bride *et al*, 1997). Le modèle de Tipping *et al* (2003), plus précis théoriquement, est basé sur un équilibre entre le métal libre en solution et le métal adsorbé, la complexation en solution étant prise en compte à l'aide du modèle WHAM (Win-Humic Acid model). En pratique, les paramètres entrant dans l'équation de Tipping sont le pH, le C organique dissous, la teneur du sol en matière organique et celle en Cd adsorbé, évaluée par une extraction dans HNO₃ 0,4 M. La Figure 1 et l'étude complète de Laurent (2003) testant 7 modèles pour Cd, 4 modèles pour Cu et Zn, et 3 pour Pb, montrent que le modèle simple de Sauvé est généralement le plus satisfaisant pour prédire les concentrations des ETM dans les eaux gravitaires de sites très différents de par leur contamination métallique, leurs propriétés physico-chimiques et leur usage.

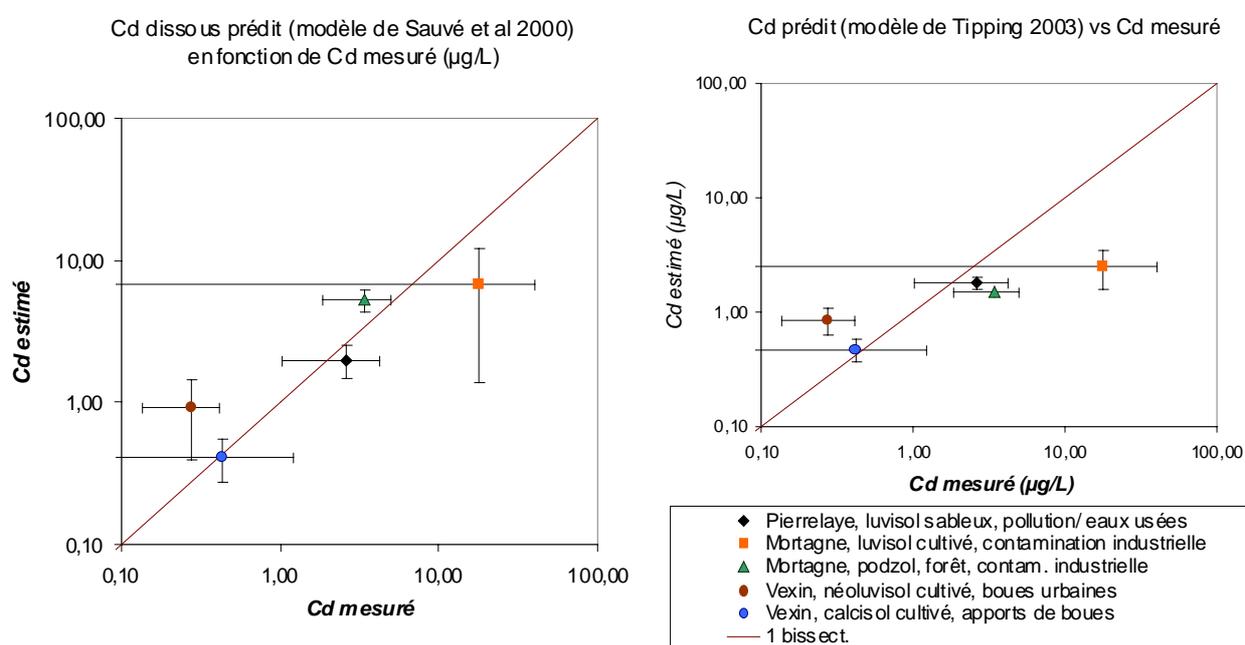


Figure 1 : exemples de comparaisons entre résultats d'analyses d'eaux gravitaires et concentrations prédites par des modèles d'adsorption (Laurent, 2003)

3.2. Comparaison de données expérimentales sur la solubilité des ETM dans des sols du Vexin Français et de Versailles aux valeurs prédites par les modèles d'adsorption

Cette étude a pour objectif d'évaluer l'importance du rôle d'un facteur souvent jugé déterminant vis à vis de la solubilité des ETM, à savoir l'origine du métal, en relation avec sa spéciation chimique dans les sols. Ce rôle attribué est en fait mal connu, et non quantifié, contrairement à l'influence du pH ou de l'abondance de certains constituants, comme il ressort des travaux cités ci-dessus sur les modèles d'adsorption. Nous avons voulu faire varier ce facteur en sélectionnant des systèmes en rapport avec le présent programme, ce qui était possible en retenant des sols du Vexin diversement contaminés ou pas du tout, l'origine des ETM variant donc entre le fond géochimique, les boues urbaines, et la contamination diffuse issue d'autres sources (la plus difficile à caractériser).

3.2.1 Matériel et méthodes d'étude en batch de la solubilité des ETM en fonction du pH

Trois sols du Vexin Français ont été sélectionnés, de même type (Luvisol) et de propriétés assez proches, hormis le niveau de contamination en ETM, différent du fait d'historiques d'épandages différents. Nous parlerons ensuite du "sol contaminé" (par les ETM des boues), du sol peu contaminé, et de celui qui n'a pas reçu de boues ou "non contaminé". Les petites différences de propriétés physico-chimiques, de pH notamment, peuvent influencer sur la solubilité et compliquer l'interprétation, ce qui nous a amené à balayer artificiellement un certain intervalle de pH, et d'autre part à comparer les échantillons entre eux en termes d'ETM dissous, mais aussi à comparer les valeurs expérimentales aux valeurs prédites par un modèle qui prend en compte au moins le pH et la teneur en matière organique (Sauvé *et al.*, 2000).

Les expériences ont été menées durant une semaine dans des fioles cylindro-coniques, avec 50 g de terre dans 125 mL d'eau déminéralisée, agitées au contact de l'air à 20°C, l'évaporation étant compensée plusieurs fois. En plus des contacts avec de l'eau pure, d'autres ont été faits avec ajouts progressifs d'acide nitrique, pour atteindre une série de valeurs de pH comprises entre le pH naturel et environ 5. Quatre répétitions pour chaque pH, une fiole servant aux contrôles de pH à l'aide d'une paire d'électrodes, l'électrode de référence plongeant dans un pont de NaCl 0,01M. Les 3 autres répétitions sont réservées pour les analyses finales. Au bout de 8 jours (aucun ajout d'acide n'ayant lieu durant les 2 derniers jours), les suspensions sont centrifugées et des aliquotes filtrés à 0,2 µm.

Le même jour, le pH est mesuré sur une partie de chaque surnageant, des aliquotes filtrés servent aux analyses de carbone organique et inorganique (Dohrman DC 190). Les anions majeurs sont analysés le lendemain par électrophorèse capillaire (CIA Waters) et les cations (ETM en particulier) un peu plus tard par SAA sur des aliquotes acidifiés.

3.2.2 Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux sur les métaux Cu et Zn dissous, en équilibre avec les échantillons des sols du Vexin sont présentés sur la Figure 2, avec les droites calculées selon l'équation de Sauvé *et al.* (2000). D'autres modèles peuvent s'approcher mieux d'une partie des points expérimentaux, mais il s'agit ici d'interpréter les différences entre échantillons, de séparer l'effet du pH et d'autres facteurs, par les écarts entre échantillons et par rapport aux modèles, et non de rechercher à nouveau le "meilleur" d'entre eux.

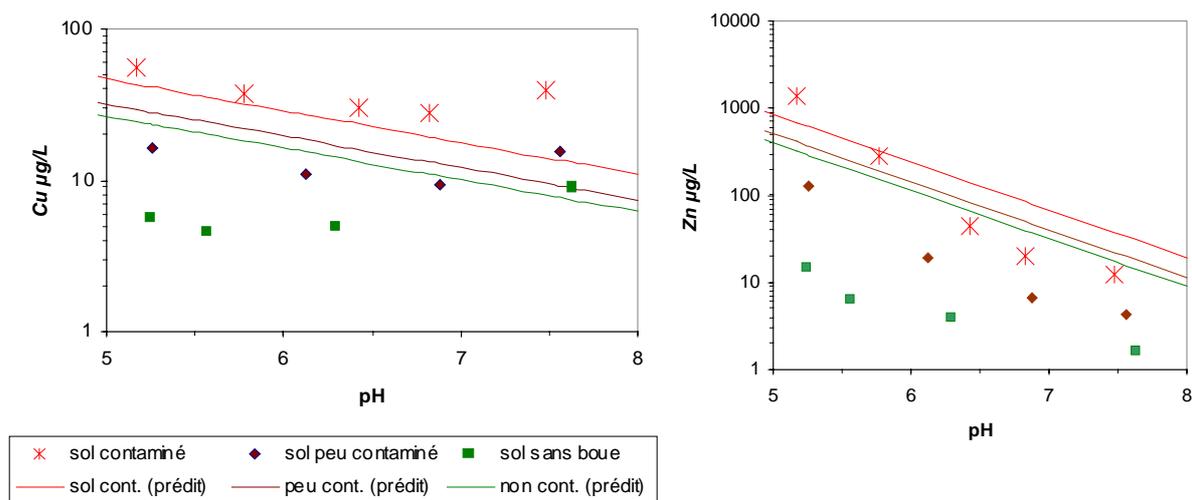


Figure 2 : comparaisons expérimental/ théorique (modèle de Sauvé) pour les concentrations en Cu et Zn en équilibre avec des échantillons du Vexin, avec ajouts d'acide ± importants

Les horizons contaminés par des ETM des boues donnent davantage de Cu et Zn dissous, en conformité avec les modèles d'adsorption et en toute logique, mais il apparaît que les écarts entre échantillons sont plus importants que prédits (Figure 2). On peut interpréter cela en estimant que les ETM apportés par les boues sont intrinsèquement plus solubles que ceux de l'échantillon n'ayant pas reçu de boues, qui contient proportionnellement plus de métaux du fond géochimique. L'effet du pH est assez bien décrit par le modèle pour Zn et moins bien pour Cu. Il est souvent constaté que le Cu dissous passe par un minimum en fonction du pH, la remontée vers les pH alcalins étant due à l'affinité de Cu avec les molécules organiques dissoutes qui augmentent dans ce sens (Temminghoff *et al*, 1994). Plus généralement, l'influence du pH sur la solubilité de Cu dans les sols est moins grande, dans un certain intervalle, que pour Zn ou Cd. Ceci est bien contenu dans les coefficients du modèle. L'influence du C organique dissous ne peut être prise en compte que par le modèle de Tipping parmi les modèles simples testés, et ses prédictions donnent effectivement des variations non monotones avec le pH ; cependant elles sont absolument éloignées des concentrations expérimentales de Cu pour le sol contaminé (Laurent, 2003).

Les comparaisons pour Cd montrent les mêmes tendances que pour Zn, avec une pente plus forte pour les points expérimentaux de Cd dissous en fonction du pH. En conséquence, les points surpassent les valeurs prédites par le modèle aux pH les plus acidifiés, ou en sont proches même pour le sol non contaminé. Peut-être la solubilité du cadmium ne provenant pas des boues est-elle accrue à pH environ 5 au contraire du Zn géochimique, du fait d'une localisation et spéciation différentes pour ces 2 éléments.

Les valeurs de Pb dissous sont généralement inférieures aux limites de quantification. Les modèles pour Pb sont par ailleurs moins satisfaisants statistiquement que ceux trouvés pour les autres éléments (Sauvé *et al*, 2000 ; Bataillard *et al*, 2003). On ne peut donc que rappeler que la solubilité de Pb est très faible dans les sols à pH neutre, et que les flux dans les eaux gravitaires apparaissent alors majoritairement sous forme particulaire (Citeau *et al*, 2001 ; 2003).

Si l'on rapproche enfin les valeurs trouvées en § 2.2.2 pour les horizons *a priori* non contaminés du site SCDI-IDF de Versailles des valeurs prédites par 2 modèles d'adsorption, en utilisant les caractéristiques de l'horizon cultivé, on obtient le Tableau 9. Il est remarquable que les valeurs prédites par 2 modèles diffèrent beaucoup pour 2 éléments, Cd et Zn, mais s'accordent pour le cuivre entre elles et avec les valeurs expérimentales. Les valeurs de Cu dissous dans les horizons cultivés, trouvées assez constantes, sont confortées par la littérature scientifique au travers de ces équations ; alors que le premier modèle (Mc Bride *et al*, 1997) a été calé sur des sites contaminés en métaux. Pour les éléments Cd et Zn au contraire, les modèles ne permettent pas de réduire les incertitudes dues aux limites analytiques et peut-être à des facteurs de variations non maîtrisés.

Tableau 9 : Comparaison des concentrations trouvées dans les eaux des sols de Versailles (tableau 5) avec les concentrations prédites par 2 modèles

	Cd	Cu	Zn
Expérimental	0,2 ± 0,2	14 ± 2	10 ± 7
calculé d'après les équations de Sauvé <i>et al</i> (2000) (et les caractéristiques de l'horizon)	0,20	11	20
calculé d'après les équations de Mc Bride <i>et al</i> (1997)	0,06	12	2,6

Il semble quand même avec la Figure 2 et ce dernier tableau qu'un modèle simple peut prédire la concentration en Zn de l'eau en équilibre avec le sol, au moins dans son ordre de grandeur et dans l'ampleur de sa variation avec le pH, lorsque cet élément s'est modérément accumulé dans l'horizon de surface en tant que contaminant. Cette approche permet donc d'envisager des simulations de la dynamique de Zn et de Cu dans les parcelles agricoles, selon des hypothèses d'accumulation de ces contaminants et d'évolution de facteurs tel que le pH, en complément de modèles physiques des transferts hydriques.

4. Bibliographie

- ADEME (2001). Les boues d'épuration municipale et leur utilisation en agriculture. *Dossier Documentaire*, **3**(1). Ademe, Angers.
- Azimi S., Ludwig A., Thévenot D. and Colin J.-L. (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment* **308**:247-256.
- Azimi S., Cambier P., Lécuyer I. and Thévenot D. (2004). Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in Northern France agrosystems. *Soumis à Water Air and Soil Pollution*.
- Bataillard P. (2002). Evolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. *Thèse de doctorat ENGREF*. Paris.
- Bataillard P., Cambier P. and Picot C. (2003). Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. *European Journal of Soil Science* **54**:365-376.
- Cambier P., Azimi S. et Thévenot D. (2003). Etude de faisabilité des bilans, du suivi, et de la modélisation des flux de métaux-traces dans un dispositif expérimental agronomique de longue durée. *Rapport de contrat ADEME-INRA*. INRA, Versailles.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. (2001). Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires: une étude in situ. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes* **332**:657-663.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. (2003). Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **217**:11-19.
- El Falaky A.A., Abouloos S.A. and Lindsay W.L. (1991). Measurement of cadmium activities in slightly acidic to alkaline soils. *Soil Science Society of America Journal* **55**:974-979.
- Gaultier J.P., Cambier P., Lamy I., van Oort F., Citeau L., Isambert M., Baize D. (2002). Etude du devenir des ETM apportés par les boues dans différents sols du Vexin Français. *Rapport final AGREDE*. INRA, Versailles.
- Gaultier J.P., Cambier P., Citeau L., Lamy I., van Oort F., Isambert M., Baize D., Tercé M. (2003). Devenir des éléments traces métalliques dans les sols du Vexin français soumis à des épandages de boues. *Les dossiers de l'environnement de l'INRA* **25**:63-74. INRA, Paris.
- Gabrielle B., Menasseri S. and Houot S. (1995). Analysis and field evaluation of the CERES models water balance component. *Soil Science Society of America Journal* **59**:1403-1412.
- Jones C. A. and Kiniry J. R. (1986). Ceres-N maize: a simulation model of maize growth and development. *Texas A&M University Press*, College station
- Juste C. et Robert M. (2000). Les apports et les sources de contaminants en traces. *C.R. Acad. Agric. Fr.* **86**(3):13-24.
- Laurent C. (2003). Les modèles d'adsorption des métaux en traces (Zn, Cd, Cu et Pb) dans les sols : synthèse bibliographique et validation. *Mémoire de stage de DESS "Pollution Chimique et Environnement"*. Université d'Orsay.
- Lorenz S.E., Hamon R.E., Holm P.E., Domingues H.C., Sequeira E.M., Christensen T.H. and Mc Grath S.P. (1997). Cadmium and zinc in plants and in soil solutions from contaminated soils. *Plant and Soil* **189**: 21-31.
- Lindsay W.L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and sons, New York.
- Ma Q., Lindsay W.L. (1990). Divalent zinc activity in arid-zone soils obtained by chelation. *Soil Science Society of America Journal* **54**:719-722.
- Mc Bride M., Sauvé S. and Hendershot W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* **48**: 337-346.
- Mench M. (1998). Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy system, *Agriculture Ecosystems and Environment* **67**: 175-187.
- Ponthieu M. (2003). Spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et les solutions des sols : du modèle au terrain. *Thèse de doctorat*. Université Paris 6.

Rapport PIREN Seine 2003 : Action 4.3.5

- Sauvé S., Hendershot W. and Allen H.A. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science and Technology* **34**(7):1125-1131.
- Sposito G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Boca Raton.
- Temminghoff E.J.M., Vanderzee S.E.A.T.M. and Keizer M.G. (1994). The influence of pH on the desorption and speciation of copper in a sandy soil. *Soil Science* **158**(6):398-408.
- Tipping E., Rieuwerts J., Pan G. and Ashmore M.R. (2003). The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, *in press*.