

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Synthèse Bibliographique.....	11
1 Les éléments étudiés : le Cuivre et le Zinc	11
1.1 Notion d'éléments traces métalliques et de métaux lourds	11
1.2 Généralités	11
1.3 Toxicité	12
1.4 Cu, Zn et pollution dans le système eau-sol-plante	13
2 La spéciation des éléments traces métalliques.....	19
2.1 Définition de la spéciation	19
2.2 Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu	19
2.3 Les facteurs influençant la spéciation	21
2.4 Les phases porteuses d'ETM	24
2.5 L'action des microorganismes	32
3 Le lisier de porc	34
3.1 Propriétés physiques du lisier de porc	35
3.2 Composition en éléments majeurs et pouvoir fertilisant du lisier de porc	35
3.3 Composition du lisier de porc en éléments traces métalliques	37
4 Impacts de l'épandage de lisier de porc sur les sols.....	39
4.1 Impacts sur les propriétés physico-chimiques du sol	39
4.2 Impacts liés aux éléments majeurs	39
4.3 Impacts du lisier de porc liés aux éléments traces métalliques	41
4.4 La spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc	44
4.5 Bilan	46
 Bibliographie	 47
Liste des Tableaux	56
Liste des Figures	57

Chapitre II. Matériel et méthodes.....61

Partie 1 : Méthodes pour l'étude du comportement de Cu et Zn provenant du lisier de porc dans le sol.....61

1.1	Station des Colimaçons	61
1.2	Parcelle cultivée	63
1.3	Instrumentation de la parcelle	67
1.4	Epandage de lisier de porc	69
1.5	Mesure des concentrations en Cu et Zn du sol	73
1.6	Calcul de la masse exogène de Cu et Zn dans le sol	76
1.7	Mesure des concentrations en Cu et Zn des végétaux	80
1.8	Calcul de la masse de Cu et Zn prélevée par les plantes	81
1.9	Etude de la solution de sol	81
1.10	Modélisation des flux d'eau et de solutés	84
1.11	Modèle HYDRUS-1D	90
1.12	Calcul des flux de solutés	95

Partie 2 : Méthodes pour la caractérisation chimique et minéralogique du lisier de porc et l'étude de la spéciation96

2.1	Lisier de porc étudié	98
2.2	Diffraction des rayons X (DRX)	100
2.3	Microscope électronique à balayage (MEB-EDX)	101
2.4	Micro-spectroscopie de fluorescence X (μ -XRF)	102
2.5	Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	105
2.6	CODE DE SPECIATION GEOCHIMIQUE.....	117

Bibliographie 122

Liste des Tableaux125

Liste des Figures126

Chapitre III. Comportement de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante après épandage de lisier de porc 131

1	Apport de Cu et Zn avec le lisier de porc.....	133
2	Prélèvement de Cu et Zn par le couvert végétal.....	136
3	Etude de Cu et Zn dans le sol.....	138
3.1	Comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et de la parcelle Témoin	138
3.2	Masse exogène de Cu et Zn par la méthode 1	141
3.3	Comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et du fond pédogéochimique estimé par la méthode typologique	145
3.4	Masse exogène de Cu et Zn par la méthode typologique	147
4	Flux d'eau et bilan Hydrique	151
4.1	Données climatologiques	151
4.2	Évolution de l'humidité et du potentiel hydrique dans le sol	153
4.3	Simulation des flux d'eau à 60 cm de profondeur avec HYDRUS	158
5	Flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur	164
5.1	Concentration en Cu et Zn de la solution du sol	164
5.2	Flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur	166
6	Synthèse.....	168
	Bibliographie	169
	Liste des Tableaux	171
	Liste des Figures	172

Chapitre IV. Etude de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc 175

1 Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry 177

1.1	Abstract177
1.2	Introduction178
1.3	Experimental section179
1.4	Results and discussion182
1.5	Conclusion190
1.6	Supporting information191

2 Investigation of copper speciation in pig slurry by a multi-technical approach: size fractionation, X-ray micro-spectroscopy, X-ray Near Edge Structure spectroscopy and thermodynamic modelling 201

2.1	Abstract201
2.2	Introduction202
2.3	Experimental section.....	204
2.4	Results and discussion208
2.5	Supporting Information217

Bibliographie221
---------------	----------

Liste des Tableaux227
--------------------	----------

Liste des Figures228
-------------------	----------

Conclusion générale et perspectives 231

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

Selon l'Organisation des Nations-Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO en anglais), la production mondiale de porcs (Figure 1) est passée d'environ 830,6 millions d'animaux en 1997 à environ 989,9 millions d'animaux en 2007, soit une progression de 19 %. En 2007, l'Asie est le plus gros producteur de porcs et produit 611,6 millions d'animaux, suivi par l'Europe avec 197,7 millions, l'Amérique du Nord avec 75,6 millions, l'Amérique du Sud avec 53,6 millions et enfin l'Afrique-Océanie avec 27,5 millions (FAO, 2007).

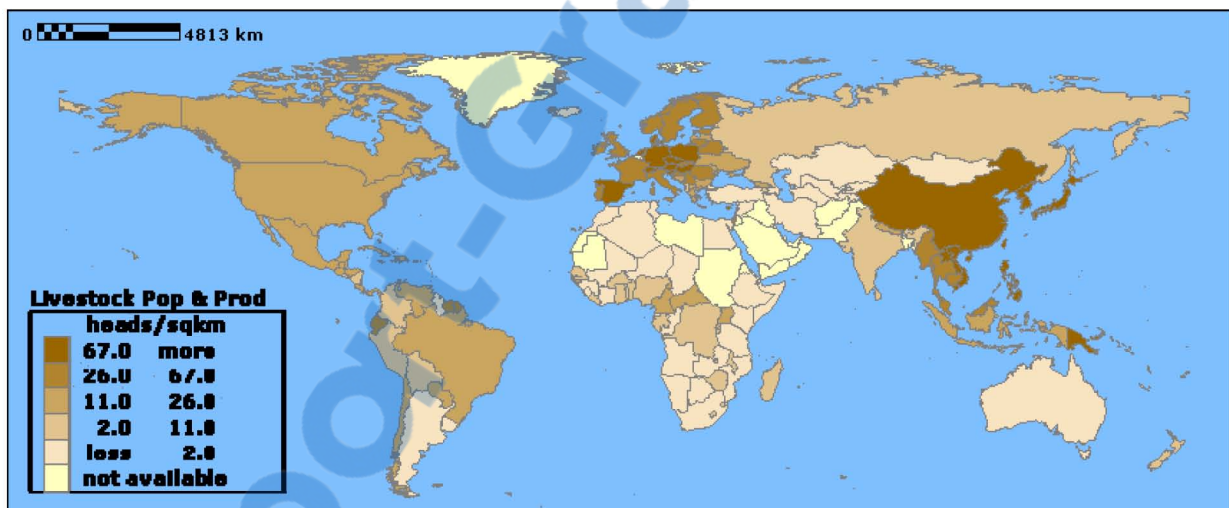


Figure 1 : Densité de la production porcine mondiale en nombre d'animaux par km²
(<http://faostat.fao.org/>)

Avec une production de plus de 14 millions de porcs en 2000, la France est le 3^e pays producteur de porcs en Europe derrière l'Allemagne et l'Espagne. Sa production est majoritairement concentrée dans l'ouest de la France, notamment en Bretagne, qui représente 55 % de la production porcine française (Marouby, 2003). Cette production intensive de porcs a pour conséquence directe la production d'une grande quantité de lisier de porc.

Le lisier de porc est un mélange de déjections (urine et matières fécales) et d'eau dans lequel domine l'élément liquide. Il peut également contenir des résidus de litière (paille) en faible

quantité. Il est produit principalement par les élevages de porcs qui n'emploient pas, ou peu, de litière pour l'évacuation des déchets (dans le cas contraire, ils produisent du fumier). Le lisier est conservé dans des fosses qui peuvent être couvertes ou non couvertes. Ainsi, le lisier de porc est un matériau complexe, constitué de liquide et de solide, d'origine organique et minérale.

Le volume de lisier de porc produit varie en fonction du stade physiologique de l'animal. Il peut aller de 2,3 litres par animal et par jour en moyenne au stade de post-sevrage à 21,5 litres par animal et par jour en moyenne pour des truies allaitantes. Un élevage naisseur-engraisseur de 100 truies produit ainsi entre 1656 et 2032 m³ de lisier par an (Levasseur, 1998).

Devant cette production massive de lisier de porc, il est important de trouver des solutions de gestion. L'épandage de lisier de porc sur les terres cultivées est la pratique la plus courante depuis plusieurs décennies (L'Herroux et al., 1997; Martinez and Peu, 2000). En effet, le lisier de porc possède des caractéristiques de fertilisant organique avec de fortes concentrations en azote, phosphates et potassium.

Néanmoins, cette pratique doit être gérée avec attention, car elle peut aussi avoir des conséquences sur l'environnement, parmi lesquelles on peut citer la contamination des eaux souterraines par les nitrates (Peu et al., 2007) et le phosphore (Smith et al., 2004). Le lisier de porc possède également de fortes concentrations en Cuivre (Cu) et Zinc (Zn) (Levasseur, 1998) parce qu'ils sont ajoutés dans l'alimentation du porc pour leur propriété de facteur de croissance (Cu) et d'antibiotique (Zn). Cu et Zn sont des éléments traces métalliques (ETM) qui peuvent être toxiques pour les animaux et les végétaux (Alloway, 1995; Kabala and Singh, 2001). Dans la littérature, la majorité des auteurs observent une augmentation de la concentration en Cu et Zn dans le sol après des épandages de lisier de porc (Martinez and Peu, 2000; Novak et al., 2004). Cette accumulation de Cu et Zn dans le sol entraîne des risques de contamination des végétaux (Singh and Agrawal, 2007) et des risques de lessivage vers les nappes phréatiques (Hao et al., 2008; Martinez and Peu, 2000).

Cependant, ces études ont été réalisées dans des systèmes eau-sol-plante en milieu tempérés. Les systèmes tropicaux sont peu étudiés, or ils sont très différents des systèmes tempérés en terme de climat mais aussi en terme de nature des sols. Dès lors, le comportement des systèmes eau-sol-plante tropicaux suite à l'épandage de lisier sont encore mal connus.

De plus, même dans les systèmes tempérés, les causes de l'accumulation de Cu et Zn dans le sol sont encore indéterminées. En effet, il est maintenant bien connu que l'étude du comportement d'éléments traces métalliques dans un milieu nécessite de prendre en compte la quantité d'éléments mis en jeu mais également la forme sous laquelle se trouvent ces éléments, c'est-à-dire leur spéciation (Alloway, 1995; Kabala and Singh, 2001). Or, les études sur la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc sont peu nombreuses et contradictoires (Hao et al., 2008; L'Herroux et al., 1997; Robel and Ross, 1975).

Dans le cadre de cette thèse, l'étude de l'impact de l'épandage de lisier de porc sur le sol a été réalisée sur l'île de La Réunion (21°07'47S; 55°18'19E), située dans l'océan Indien, à 800 Km à l'Est de Madagascar. Le lisier de porc représente l'une des fractions les plus importantes du gisement de matière organique de l'île (Chabalier et al., 2006; Doelsch, 2004). La densité de production de porcs par rapport à la surface cultivée de La Réunion est très élevée avec 180 porcs au km² de surface agricole contre 67 porcs au km² pour la Chine qui selon la FAO est le plus gros producteur de porcs au niveau mondial.

Le contexte réunionnais présente plusieurs particularités par rapport à un contexte tempéré : Tout d'abord, l'île de La Réunion est une île tropicale sous l'influence d'un climat tropical humide à deux saisons : une saison fraîche et sèche (hiver) de mai à octobre et une saison chaude et humide de novembre à avril (été) pendant laquelle des dépressions de type cyclonique peuvent affecter l'île. L'occurrence de ces dépressions de type cyclonique (où les pluies peuvent être très intenses) peut présenter des risques de lixiviation des éléments (notamment Cu et Zn) apportés par le lisier de porc.

Station expérimentale
des Colimaçons

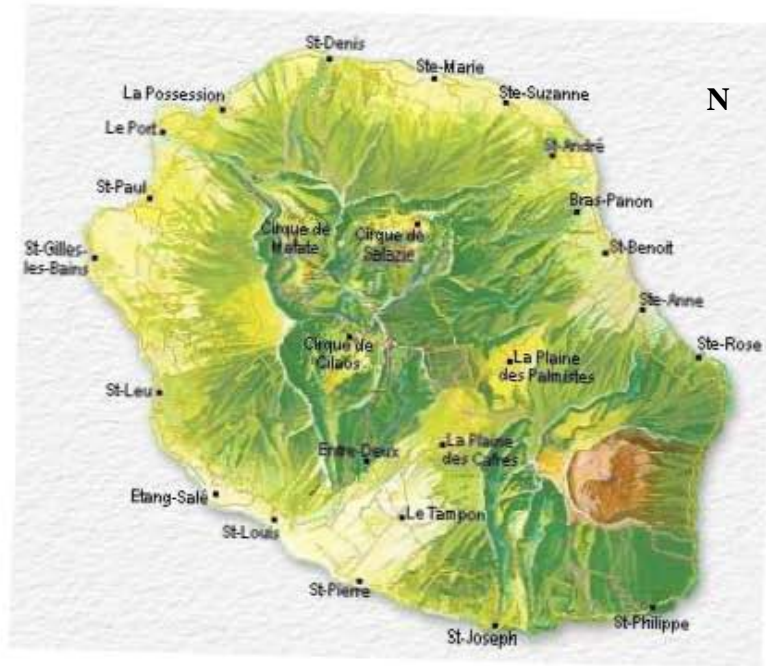


Figure 2: Carte de l'île de La Réunion

Ensuite, l'insularité est synonyme de surfaces cultivables limitées et donc de surfaces épanrables limitées. La superficie de La Réunion n'est que de 2512 Km² et la surface agricole utilisée ne représente que le cinquième du territoire (48000 ha). Cela s'explique essentiellement par l'importance du massif montagneux qui occupe la majeure partie de l'île. Le territoire non agricole est en augmentation constante avec l'extension des surfaces bâties liée à la forte croissance démographique de l'île.

De plus, La Réunion est une île volcanique composée de deux massifs volcaniques : le massif du Piton des Neiges culminant à 3069 m qui n'est plus en activité depuis 12 000 ans, et le massif de la Fournaise, actif et culminant à 2631 m. Ces volcans sont récents (moins de 3 millions d'années) et le taux d'érosion est très important dans l'île, elle présente donc des reliefs tourmentés avec de fortes pentes.

Enfin, La Réunion présente des sols de type particulier. En effet, les sols à caractère andique sont les plus répandus : ils couvrent près de 50 % de la surface de l'île et représentent 80 % des terres cultivables. Ces sols conditionnent en partie l'agriculture des « hauts » de l'île. Ils se développent sur les projections cendreuses issues du piton des Neiges et du Piton de la Fournaise. Dans un andosol, l'horizon de surface qui peut être très épais (jusqu'à 50 cm), est généralement riche en matière organique (plus de 5%). Une des principales caractéristiques des andosols est leur faible densité apparente : elle est généralement inférieure à 0,9 et peut

même descendre jusqu'à 0,3 (Quantin, 1972 ; Shoji et al., 1993). De plus, les andosols ont une capacité de rétention en eau très élevée et la capacité au champ peut dépasser 100 % du poids de sol sec (à 105°C) et peut même atteindre 300 % pour des andosols perhydratés (Raunet, 1991).

L'objectif de ce travail est d'évaluer les risques de pollution du système eau-sol-plante par le cuivre et le zinc associés à l'épandage de lisier de porc sur un sol cultivé de La Réunion. Pour atteindre cet objectif, nous avons adopté une démarche multi-échelle :

- A l'échelle de la parcelle expérimentale, nous avons choisi :
 - (i) de suivre au cours du temps la composition de la solution du sol afin de quantifier les flux de Cu et Zn solubles,
 - (ii) de quantifier l'accumulation de Cu et Zn dans le sol suite à l'épandage de lisier de porc,
 - (iii) de quantifier le prélèvement de Cu et Zn par le couvert végétal (traînage *Stenotaphrum dimidiatum*).

- A l'échelle moléculaire, nous avons étudié la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc afin de mieux comprendre les facteurs qui gouvernent le comportement de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes physiques *in situ*, parmi lesquelles on peut citer la microfluorescence X, la microscopie électronique, la spectroscopie d'absorption des rayons X, etc ... L'utilisation et la combinaison de ces méthodes physiques permet de comprendre de manière précise la spéciation des éléments traces métalliques dans des matrices complexes comme le lisier de porc. De plus, nous avons complété cette démarche par l'utilisation de la modélisation thermodynamique, afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus avec des calculs théoriques.

Ce document est articulé en quatre parties principales :

- Dans le chapitre 1, nous rappelons les processus gouvernant la spéciation des ETM dans un milieu naturel. Nous présentons ensuite une synthèse bibliographique sur les caractéristiques du lisier de porc et l'état des connaissances sur son impact environnemental.

- Le chapitre 2 présente le site d'étude ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre pour mesurer le prélèvement de Cu et Zn par les plantes, mesurer leur accumulation dans le sol et suivre les flux d'eau et de solutés dans le sol. Ensuite, il présente les méthodes expérimentales qui ont permis la détermination de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc.

- Le chapitre 3 présente une étude du comportement de Cu et Zn dans un sol suite à l'épandage de lisier à l'échelle du terrain.

- Le chapitre 4 présente l'étude de la spéciation de Zn dans le lisier de porc puis l'étude de la spéciation de Cu.

Bibliographie

Alloway, B. J., **1995**. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 368p.

Chabalier, P., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., **2006**. Guide de la fertilisation organique à La Réunion, édition CIRAD, Saint Denis, 302p.

Doelsch, E., **2004**. Elements traces métalliques, inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets et végétaux), rapport CIRAD, Saint Denis, 125p.

FAO, **2007**. FAO statistical yearbook, FAO Statistics Division, 305p.

Hao, X.-Z., Zhou, D.-M., Chen, H.-M. and Dong, Y.-H., **2008**. Leaching of Copper and Zinc in a Garden Soil Receiving Poultry and Livestock Manures from Intensive Farming. *Pedosphere* 18, 69-76.

Kabala, C. and Singh, B. R., **2001**. Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. *Journal of Environment Quality* 30, 485-492.

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

Levasseur, P., **1998**. Composition et volume de lisier produit par le porc : données bibliographiques. *techni-porc* 21 (4), 17-24.

Marouby, H., **2003**. Le cheptel porcin en France : 1988 -2000, d'un recensement à l'autre. *Techni-Porc* 26, 3-4.

Martinez, J. and Peu, P., **2000**. Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use and Management* 16, 100-107.

Novak, J. M., Watts, D. W. and Stone, K. C., **2004**. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *Transactions of the ASAE* 47, 1513-1522.

Peu, P., Birgand, F. and Martinez, J., **2007**. Long term fate of slurry derived nitrogen in soil: A case study with a macro-lysimeter experiment having received high loads of pig slurry (Solepur). *Bioresource Technology* 98, 3228-3234.

Raunet, M., **1991**. Le milieu physique et les sols de l'île de La Réunion ; conséquences pour la mise en valeur agricole, CIRAD, 515 p.

Robel, E. J. and Ross, W. C., **1975**. Simplified Spectrophotometric Analysis of Copper from Cupric Sulfide Synthesized in Porcine Fecal Matter. *J. Agric. Food Chem.* 23, 973-974.

Singh, R. P. and Agrawal, M., **2007**. Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of Beta vulgaris plants. *Chemosphere* 67, 2229-2240.

Smith, D. R., Moore, P. A., Jr., Maxwell, C. V., Haggard, B. E. and Daniel, T. C., **2004**. Reducing Phosphorus Runoff from Swine Manure with Dietary Phytase and Aluminum Chloride. *Journal of Environmental Quality* 33, 1048-1054.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Table des matières

Chapitre I. Synthèse Bibliographique.....	11
1 Les éléments étudiés : le Cuivre et le Zinc	11
1.1 Notion d'éléments traces métalliques et de métaux lourds.....	11
1.2 Généralités	11
1.3 Toxicité.....	12
1.4 Cu, Zn et pollution dans le système eau-sol-plante.....	13
1.4.1 Apports naturels en Cu et Zn dans le système eau-sol-plante.....	14
1.4.2 Apports anthropiques en Cu et Zn dans le système eau-sol-plante.....	15
1.4.2.1 Comportement de Cu et Zn suite dans le système eau-sol-plante aux apports anthropiques	15
1.4.2.2 Influence de la nature du système eau-sol-plante.....	16
1.4.2.3 Influence de la spéciation de Cu et Zn dans les apports anthropiques..	17
2 La spéciation des éléments traces métalliques.....	19
2.1 Définition de la spéciation	19
2.2 Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu.....	19
2.2.1 Précipitation et co-précipitation	20
2.2.2 L'adsorption	20
2.2.3 La complexation.....	21
2.2.4 L'absorption	21
2.3 Les facteurs influençant la spéciation.....	21
2.4 Les phases porteuses d'ETM.....	24
2.4.1 La matière organique.....	25
2.4.2 Les argiles	26
2.4.3 La silice	28
2.4.4 Les oxydes et hydroxydes	28
2.4.5 Les carbonates	29
2.4.6 Les phosphates	31
2.4.7 Les sulfures	31
2.5 L'action des microorganismes	32
3 Le lisier de porc	34
3.1 Propriétés physiques du lisier de porc.....	35
3.2 Composition en éléments majeurs et pouvoir fertilisant du lisier de porc.....	35
3.3 Composition du lisier de porc en éléments traces métalliques	37
4 Impacts de l'épandage de lisier de porc sur les sols.....	39
4.1 Impacts sur les propriétés physico-chimiques du sol.....	39
4.2 Impacts liés aux éléments majeurs	39
4.2.1 Les nitrates	39
4.2.2 Le phosphore et le potassium	40
4.2.3 La salinité	40

4.3	<i>Impacts du lisier de porc liés aux éléments traces métalliques</i>	41
4.3.1	Accumulation dans le sol	41
4.3.2	Flux vers les nappes	43
4.3.3	Prélèvement par les plantes	43
4.4	<i>La spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc</i>	44
4.5	<i>Bilan</i>	46

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

1 Les éléments étudiés : le Cuivre et le Zinc

1.1 *Notion d'éléments traces métalliques et de métaux lourds*

Le cuivre (Cu) et le Zinc (Zn) sont à la fois des éléments traces métalliques et des métaux lourds. Le terme "éléments traces" (ET) désigne les 80 éléments chimiques, métaux et non-métaux, présents à l'état de traces (<0,1%) dans la croûte terrestre (Baize, 1997). S'il s'agit de métaux, ce sont des éléments traces métalliques (ETM).

L'appellation "métaux lourds" est le plus souvent utilisée dans le langage courant pour caractériser les éléments ayant une toxicité avérée pour l'Homme. La Convention de Genève désigne par le terme "métaux lourds", les métaux et leurs composés qui sont stables et ont une masse volumique supérieure à $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments, c'est-à-dire qu'ils ont des effets bénéfiques à faibles doses, mais ont des caractères toxiques à doses trop élevées. C'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du manganèse (Mn) et du sélénium (Se). En revanche, d'autres sont toxiques au-delà d'une certaine quantité dans l'organisme et n'ont pas de caractère indispensable pour son fonctionnement. C'est le cas du cadmium (Cd), du plomb (Pb), du mercure (Hg), du chrome (Cr), du nickel (Ni), du titane (Ti) et de l'étain (Sn) (Baize, 1997).

1.2 *Généralités*

Le Zn (numéro atomique 30) est le dernier élément de la première série de métaux de transition de la classification périodique des éléments et appartient au groupe II B. Sa masse molaire atomique est de $65,39 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Du fait du remplissage complet de ses couches électroniques de valence, le zinc métal possède un état d'oxydation 0, mais dans les systèmes naturels il possède généralement un état d'oxydation

+II. Les coordinences peuvent varier de 2 à 8, mais les environnements tétraédriques et octaédriques sont les plus communément rencontrés (Bruce King, 1994).

Le Cu (numéro atomique 29) est également un élément de la première série de métaux de transition de la classification périodique des éléments, mais appartient au groupe I B. Sa masse molaire atomique est de 63,55 g.mol⁻¹. Sa configuration électronique est [Ar]3d¹⁰4s¹. Comme tous les éléments de la première série de transition (notamment le Zn), l'atome de Cu perd facilement deux électrons pour former l'ion Cu²⁺ (degré d'oxydation de +II). L'ion Cu²⁺ est relativement stable dans l'eau. Cependant, le deuxième potentiel d'ionisation de Cu est assez fort (1957,9 kJ.mol⁻¹) pour permettre l'existence d'espèces où Cu a un degré d'oxydation +I dans l'environnement (Alloway, 1995). Les coordinences de Cu peuvent être 2, 3, 4 ou 6 (Kau et al., 1987).

1.3 Toxicité

Le zinc est un oligo-élément essentiel à toutes les espèces vivantes. Il entre dans la composition de métalloprotéines impliquées dans de multiples réactions physiologiques (Bruce King, 1994). Cependant, à forte concentration, le zinc peut devenir toxique. Une surconsommation de zinc chez les plantes entraîne divers symptômes tels qu'un ralentissement de la croissance, des malformations des feuilles et des tiges, et une chlorose (taches sombres sur les feuilles) (Kabata-Pendias, 2001). Chez l'Homme, l'ingestion de zinc d'une quantité de 150 à 600 mg est toxique et une quantité de 6 g est létale (Emsley, 1991; Panfili et al., 2005).

Le cuivre est également un oligo-élément essentiel qui à haute concentration devient toxique. Les ovins sont particulièrement sensibles aux excès de cuivre. Par exemple pour les moutons, un apport de 1,5 g de cuivre par jour et par animal est létal au bout de 30 jours. Pour l'Homme, le cuivre est toxique pour des prises supérieures à 250 mg (Semlali, 2000).

En France, le Décret n° 2001 – 1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration seuil en cuivre de 2 mg.l⁻¹. Ce décret ne concerne pas le zinc, car il n'existe pas de problèmes de santé pour les concentrations habituellement rencontrées dans les eaux de boisson (Pichard et al., 2005b; Pichard et al., 2005).

1.4 Cu, Zn et pollution dans le système eau-sol-plante

Le système eau-sol-plante est, comme son nom l'indique, composé de 3 compartiments, le compartiment « sol », le compartiment « plante » et le compartiment « eau » qui sont reliés les uns aux autres (Figure I-1). C'est un système ouvert, il subit donc des apports de l'extérieur mais aussi des pertes. La présence de métaux (e.g Cu et Zn) dans ce système est liée à ces apports extérieurs. Ces apports de métaux peuvent être naturels, c'est principalement l'altération de la roche mère qui entraîne la présence de métaux dans le compartiment sol. Ces apports peuvent être anthropiques (e.g. engrais, pesticides ...) et entraînent également la présence de métaux dans le compartiment sol. Ces métaux peuvent alors migrer dans les autres compartiments du système. En effet, ils peuvent être prélevés par les plantes ou être lessivés. Ils peuvent également « sortir » du système par érosion ou par volatilisation. Ces différents aspects du comportement des métaux dans le système eau-sol-plante vont être développés dans les paragraphes suivants.

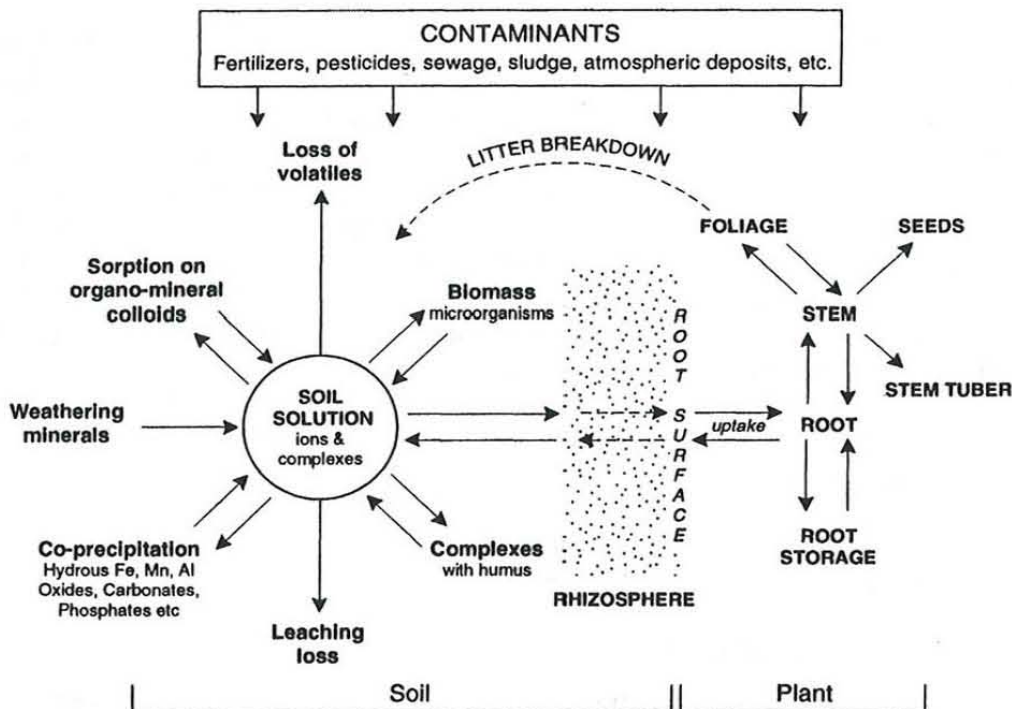


Figure I-1 : Les composantes clés de la dynamique des ETM dans le système eau-sol-plante, adapté de (Alloway, 1995)

1.4.1 Apports naturels en Cu et Zn dans le système eau-sol-plante

L'origine naturelle de Cu et Zn est essentiellement liée à l'altération de la roche mère. Donc, la composition en Cu et Zn du sol dépend directement de la composition de la roche mère (Alloway, 1995). La composition de la roche mère en éléments traces et notamment en Cu et Zn (Tableau I-1) est très variable, ce qui entraîne que les sols peuvent avoir des concentrations plus ou moins fortes en Cu et Zn. Les concentrations en Cu des sols mondiaux sont en moyenne de 30 mg.kg⁻¹ et varient de 2 à 250 mg.kg⁻¹. Pour Zn, les concentrations varient entre 10 et 300 mg.kg⁻¹ et sont en moyenne de 50 mg.kg⁻¹ (Adriano, 1986; Bowen, 1979; Semlali, 2000).

Les roches basiques contiennent les concentrations les plus élevées en Cu et Zn, ce qui entraîne que les sols qui se développent sur ce type de roches ont des concentrations élevées en ces éléments (He et al., 2005). Cependant, même dans le cas de sol très riche en ETM, à l'état naturel, Cu et Zn sont très peu mobiles dans le sol puisqu'ils se trouvent sous des formes très peu mobiles. L'étude de Néel et al. (2007) sur un sol basaltique naturellement riche en Cr, Ni, Cu, et Zn, montre que la très grande majorité de Cu et Zn est retenue à la surface du sol (jusqu'à 97 %). Dans cette étude, le prélèvement par les plantes n'a jamais dépassé 3 %.

Le cuivre et le zinc sont des éléments essentiels, ils sont donc naturellement prélevés par les plantes. Une concentration en Cu dans les tissus comprise entre 5 et 20 mg.kg⁻¹ est nécessaire pour une croissance normale (Adriano, 1986) et les plantes peuvent supporter une concentration allant jusqu'à 40 mg.kg⁻¹ (Gräber et al., 2005).

Tableau I-1 : Concentration moyenne en Cu et Zn des principaux types de roches (mg.kg⁻¹), adapté de Alloway (1995)

	Croûte terrestre	Roches ignées			Roches sédimentaires		
		ultra-basiques	basiques	granitiques	Limestone	Sandstone	Shales
Cu	50	42	90	13	5.5	30	39
Zn	75	58	100	52	20	30	120

Les concentrations en zinc dans les tissus végétaux sont, elles, comprises entre 10 et 100 mg.kg⁻¹ en conditions normales (Gräber et al., 2005).

1.4.2 Apports anthropiques en Cu et Zn dans le système eau-sol-plante

Le système eau-sol-plante est soumis à des entrées anthropiques de métaux très divers telles que les impuretés dans les engrais phosphatés, les amendements calcaires, les fumiers, les lisiers, les épandages divers, les boues de station d'épuration, les composts urbains, les produits de traitement phytosanitaires, etc. On notera que dans le cas de Cu et Zn, les principaux apports anthropiques résultent d'une activité agricole dite "normale" (e.g. engrais, pesticides), d'une activité recyclage agricole (e.g. lisiers), ou bien d'une activité urbaine ou industrielle (e.g. boues de station d'épuration, composts urbains) (Baize, 1997). Le cuivre et le zinc issus de ces apports peuvent potentiellement s'accumuler dans le sol ou contaminer les autres compartiments du système, c'est-à-dire les eaux souterraines ou de surface et les plantes. Il existe une très grande diversité de contamination des systèmes eau-sol-plante, donc nous allons discuter ici des 3 types de contamination, très différents entre eux et représentatifs des principaux apports anthropiques : l'épandage de boues de station d'épuration, la contamination par les mines Cu et/ou de Zn, le traitement avec des fongicides.

1.4.2.1 Comportement de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante suite aux apports anthropiques

De nombreuses études démontrent que Cu et Zn issus de ces contaminations s'accumulent à la surface du sol. Joshua et al (1998) étudient l'application de 1230 tonnes de boues de station d'épuration d'une concentration de 3060 mg.kg⁻¹ de Zn et de 1257 mg.kg⁻¹ de Cu sur un sol. Ils démontrent que les concentrations en Cu et Zn augmentent respectivement de 3-12 mg.kg⁻¹ à 57-155 mg.kg⁻¹ entre 0 et 10 cm de profondeur, de 2-9 à 15-60 mg.kg⁻¹ entre 10 et 20 cm, et de 3-10 à 8-32 mg.kg⁻¹ entre 20 et 30 cm de profondeur. Kabala et Singh (2001) étudient la contamination de sols localisés à proximité d'une mine de cuivre. Ils démontrent que les horizons de surface (entre 0 et 18-27 cm) des sols autour de la mine possèdent des concentrations en cuivre variant de 97 à 426 mg.kg⁻¹, alors que les horizons profonds (45-100 cm) ont des concentrations comprises entre de 5,6 à 17 mg.kg⁻¹.

La contamination en Cu et Zn des sols peut également entraîner des pertes par lessivage à travers le sol vers les eaux souterraines et ainsi entraîner une pollution de ces eaux. Plusieurs auteurs ont observé cette perte par lessivage : Ashworth et Alloway (2004) étudient le cas d'une colonne de sol argilo-sableux ayant reçu des apports de Cu, Zn et matière organique

dissoute provenant d'une boue de station d'épuration. Ils démontrent que le zinc est complètement adsorbé par la phase solide du sol alors que Cu est relativement mobile en relation avec la matière organique dissoute. En effet, la concentration en Cu de la solution de sol peut atteindre des valeurs de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans le cas du sol ayant reçu des apports de boues alors qu'elle ne dépasse pas $18 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans le sol témoin. Degryse et Smolders (2006) ont étudié un podzol (pH 3.2-4.5) contaminé par des dépôts atmosphériques provenant d'une mine de zinc. Ils montrent que la concentration en Zn dans la solution du sol ayant été contaminé est de $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ par rapport à la concentration dans un sol non contaminé qui est de $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$. Aldrich et al (2002) étudient l'impact de l'apport de fongicide riche en Cu et Zn et de lisier (porc et bovin) sur un sol. Ils constatent que seulement 2 à 3 % de Cu apporté et moins de 1 % de Zn sont retrouvés dans les eaux de drainage.

La contamination en Cu et Zn des sols n'a pas forcément d'impact sur la concentration en Cu et Zn des plantes qui poussent dessus. En effet, l'étude de Shober et al (2003) sur l'épandage de boues sur 18 sites cultivés différents montre que l'application de boues de station d'épuration n'entraîne pas d'augmentation de la concentration de Cu et Zn pour le Maïs (*Zea mays*), le soja (*Glycine spp*), la luzerne (*Medicago stiva*), le dactyle (*Dactylis spp*), et le sorgho (*Sorghum bicolar*). Sherrell and Rawnsley (1982) démontrent, eux, que l'application d'engrais chimique (CuSO_4) sur un sol augmente la concentration en Cu de 5 à 12 mg kg^{-1} des herbes qui poussaient dessus. De la même manière, Khan et al. (1966) observent que l'application de ce type d'engrais augmentait la concentration en Cu de pâturage de 4,8 à $15,9 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Ainsi, la contamination par Cu et Zn du système eau-sol-plante peut se traduire par 3 phénomènes : accumulation dans le sol, lessivage ou prélèvement par les plantes. L'occurrence de l'un ou l'autre de ces phénomènes dépend de la nature du système, c'est-à-dire le type de sol et le type de plante, mais aussi de la nature de la contamination, c'est-à-dire de la spéciation de Cu et Zn dans l'apport anthropique.

1.4.2.2 Influence de la nature du système eau-sol-plante

La nature du système eau-sol-plante influence le comportement de Cu et Zn. Dans les sols, les minéraux argileux et les oxydes ont la capacité d'adsorber Zn. Cu se fixe préférentiellement sur la matière organique, les oxydes de fer, de manganèse, les carbonates et les argiles minéralogiques. Strawn et Backer (2008) étudient la contamination d'un sol ayant reçu des

apports de Cu sous forme de CuSO_4 par l'application de fongicide. Ils démontrent que la totalité de Cu apportée s'est complexée à la matière organique du sol. En conséquence, la plus grande partie du cuivre reste fortement adsorbée dans les quelques centimètres supérieurs du sol et migre donc peu en profondeur, sauf dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide (Juste et al., 1995). La distribution du cuivre dans la solution de sol est moins affectée par le pH que celle des autres métaux. Néanmoins, le cuivre est plus soluble et plus mobile à des pH inférieurs à 5 (Adriano, 1986; Kabata-Pendias, 2001). Le Zn provenant de contamination minière peut être adsorbé par la matière organique du sol (Sarret et al., 2004) ou incorporé dans les phyllosilicates (Scheinost et al., 2002) et dans une moindre mesure sur les oxy-hydroxydes de Fe ou de Mn (Manceau et al., 2000). Dans les sols ayant reçu des boues de station d'épuration, Zn est surtout adsorbé sur les oxy-hydroxydes de fer présents dans le sol (Hseu, 2006). En général, le zinc est plus mobile et disponible dans les sols sous conditions oxydantes et acides (Baize, 1997).

On peut noter que certaines plantes dites hyper-accumulatrices sont capables de résister à de très fortes concentrations en ETM dans leurs tissus. C'est le cas par exemple de *Arabidopsis halleri* dont la concentration en Zn peut aller jusqu'à 10000 mg.kg^{-1} (Sarret et al., 2002).

1.4.2.3 Influence de la spéciation de Cu et Zn dans les apports anthropiques

La forme sous laquelle le polluant est introduit dans le système influence son comportement. Nous avons vu que l'apport de boues de station d'épuration n'avait en général que peu d'effet sur la concentration des plantes alors que l'apport d'engrais chimique (CuSO_4) pouvait entraîner une augmentation de concentration de ces plantes. De même, il a été démontré que l'absorption de zinc par les plantes est plus faible par un traitement aux boues que pour une quantité équivalente de zinc apportée sous forme ZnSO_4 (fertilisant) en solution (Giordano et al., 1975). Cette différence de comportement peut être attribuée au fait que Cu et Zn sont sous des formes différentes dans les deux types de contamination. En effet, les engrais chimiques sont sous forme de sulfate de Cu et Zn qui sont facilement solubles. Pour les boues de station d'épuration, la spéciation de Cu et Zn est sujet à controverse dans la littérature. Cependant, les phases porteuses de Cu et Zn les plus souvent rencontrées sont la matière organique, les oxy-hydroxydes. Le cas d'une contamination de sol par les mines est différent, le zinc est apporté sous formes minérales ZnS et ZnFe_2O_4 . Ces formes minérales peuvent persister dans les sols.

Cependant, la libération de Zn de ces phases minérales n'a pu être observée que dans des conditions acides (Scheinost et al., 2002).

Ainsi, une évaluation réaliste de risques potentiels dus à la contamination du système eau-sol-plante par les métaux nécessite de prendre en compte la forme sous laquelle ces métaux sont apportés dans le système, c'est-à-dire étudier leur spéciation de Cu et Zn dans l'apport anthropique.

2 La spéciation des éléments traces métalliques

2.1 Définition de la spéciation

Le terme «spéciation» au sens strict recouvre la distribution des espèces chimiques d'un élément au sein d'un système solide ou liquide. Par espèce chimique, on entend la forme spécifique de cet élément qui est définie par sa structure moléculaire, électronique ou nucléaire. Chaque espèce est caractérisée par un comportement spécifique dans un milieu naturel donné (rétention, mobilité, biodisponibilité etc.). Ainsi, la spéciation des ETM est une donnée plus appropriée que la concentration totale pour comprendre les mécanismes de pollution dans un milieu naturel (Alloway, 1995; Burnol et al., 2004; Collinet, 2003; Kabata-Pendias, 2001; L'Herroux et al., 1997; Ure and Davidson, 2001).

Dans notre étude, le terme "spéciation" sera considéré comme la détermination de l'environnement atomique, de l'état d'oxydation et des phases porteuses d'un élément dans une matrice.

La spéciation des ETM dépend de l'interaction entre l'élément et le milieu dans lequel il se trouve. En effet, en fonction des conditions du milieu, les phases porteuses d'ETM sont différentes. Dans cette interaction entre l'élément et son milieu, plusieurs mécanismes physico-chimiques entrent en jeu et ces mécanismes sont sous le contrôle des conditions physico-chimiques du milieu.

2.2 Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu

Plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent dans les transferts des cations métalliques (et des oxyanions) entre la phase liquide et la phase solide dans les milieux naturels : l'adsorption non spécifique et spécifique, l'absorption, la précipitation et la coprécipitation.

Ces différents mécanismes peuvent intervenir simultanément avec une plus ou moins grande importance relative. Selon la nature du cation et les conditions physico-chimiques du milieu, un mécanisme peut être prédominant, mais la nature complexe des milieux naturels fait qu'il est généralement difficile de distinguer les mécanismes mis en jeu, de sorte que le terme « sorption » ou « rétention » est souvent employé pour décrire la séquestration des ions à l'interface liquide/solide. Les différents mécanismes de fixation sont développés dans les paragraphes suivants.

2.2.1 Précipitation et co-précipitation

La précipitation correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (c'est l'inverse de la dissolution). Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité. Dans le cas d'une espèce M_nL_m , ils s'expriment sous la forme :

$$M_nL_m = (M)^n \cdot (L)^m$$

Où (M) et (L) représentent les activités des espèces en solution et n et m leurs stœchiométries respectives. L'espèce formée précipite lorsque le produit de solubilité est dépassé.

La co-précipitation est le processus par lequel une espèce a priori soluble (c'est-à-dire pour laquelle le produit de solubilité n'est pas dépassé) dans les conditions du milieu est « piégée » avec une autre espèce lorsque cette dernière précipite.

2.2.2 L'adsorption

L'adsorption est définie par l'accumulation d'une molécule à l'interface solide/liquide ou à l'interface solide/air. Le terme adsorption est souvent utilisé en référence au processus réversible mettant en jeu l'attraction et la rétention d'une substance chimique par une surface. Dans les milieux naturels, les ETM peuvent être adsorbés sur les surfaces réactives présentes dans le milieu (appelées complexe adsorbant). Il existe deux types d'adsorption selon l'énergie mise en jeu : (i) l'adsorption physique (physisorption) lorsque l'ion et la surface ont des interactions électrostatiques ; (ii) l'adsorption chimique (chimisorption) qui entraîne la formation de liaison chimique entre l'ion et la surface (Blanchard, 2000; Burnol et al., 2004; Duchaufour, 2001; Joussein et al., 2005; Sastre et al., 2006).

2.2.3 La complexation

La complexation est le phénomène par lequel un ETM forme un complexe stable avec un ligand organique ou inorganique. Les ligands sont constitués d'atomes singuliers ou de molécules dans lesquelles un des atomes, l'atome ligand, contient une paire d'électrons non liés comme NH_3 (Stumm and Morgan, 1981). Les ligands inorganiques qui complexent les métaux sont les anions les plus courants : OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- etc ...

Chaque ETM a une constante de complexation (K) pour un composé donné dans des conditions données. Plus cette constante K est élevée, plus le complexe est stable (Joussein et al., 2005). En général, les complexes entre les métaux et les ligands inorganiques sont plus stables que ceux formés par les ligands organiques.

2.2.4 L'absorption

L'absorption est le phénomène d'incorporation d'un ETM dans un solide. Elle peut se faire par diffusion du soluté à l'intérieur de la phase solide dans des micro-fracturations ou par incorporation du métal dans la maille cristalline (c'est le phénomène de substitutions isomorphiques).

La spéciation d'un élément dans les milieux naturels est régie par les mécanismes décrits ci-dessus. Ces mécanismes sont eux même sous l'influence des facteurs physico-chimiques du milieu.

2.3 Les facteurs influençant la spéciation

La spéciation des ETM est dépendante de nombreux facteurs, parmi lesquels le pH, le potentiel redox (Eh), la force ionique, la température, etc. Cependant, le pH et le potentiel redox (Eh) sont généralement les facteurs physico-chimiques les plus importants. Ce sont les facteurs qui régissent la formation ou la dissolution des phases minérales dans le milieu et qui conditionnent leur capacité de sorption vis-à-vis des ETM. Ainsi, ces paramètres contrôlent le comportement géochimique des ETM.

Pour illustrer notre propos, nous prenons ici le cas de systèmes simples Cu-H₂O (Figure I-2a) et Zn-H₂O (Figure I-2b), où seule la précipitation des oxydes et hydroxydes sont pris en compte. Toute chose égale par ailleurs, dans les deux cas, la solubilité diminue lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente lorsque l'élément se retrouve sous forme anionique (Figure I-2).

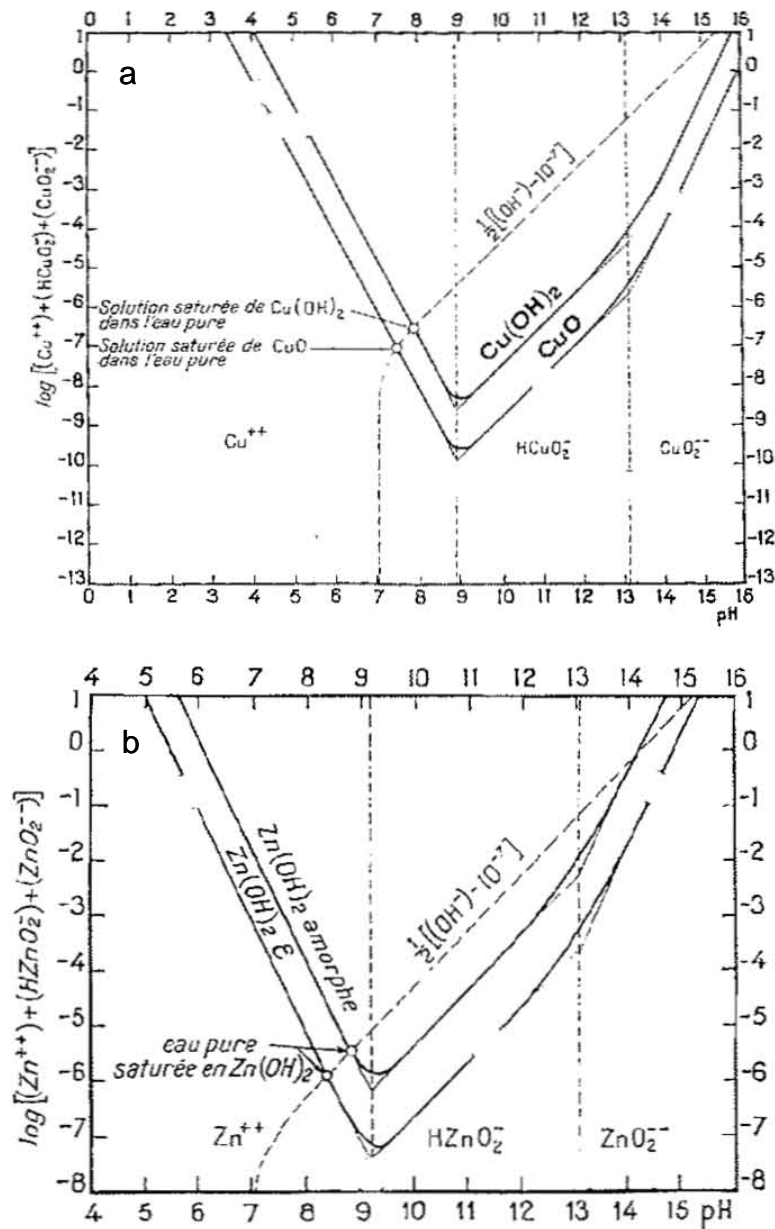


Figure I-2 : Influence du pH sur la solubilité des hydroxydes (a) de cuivre (b) de zinc, à 25°C, adapté de (Pourbaix, 1963)

Le pH est en étroite relation avec le changement de potentiel redox (Eh). En général, les conditions réductrices entraînent une augmentation du pH et des conditions oxydantes

entraînent une diminution du pH (Alloway, 1995). Donc, les changements de conditions d'Eh et de pH peuvent entraîner des précipitations ou des dissolutions qui influent sur le comportement chimique des ETM (Figure I-3). Par exemple dans un système simple Cu-H₂O, le cuivre est sous la forme Cu²⁺ dans des conditions acides et oxydantes et précipite sous la forme de Cu₂O dans des conditions à la fois plus réductrices et plus basiques.

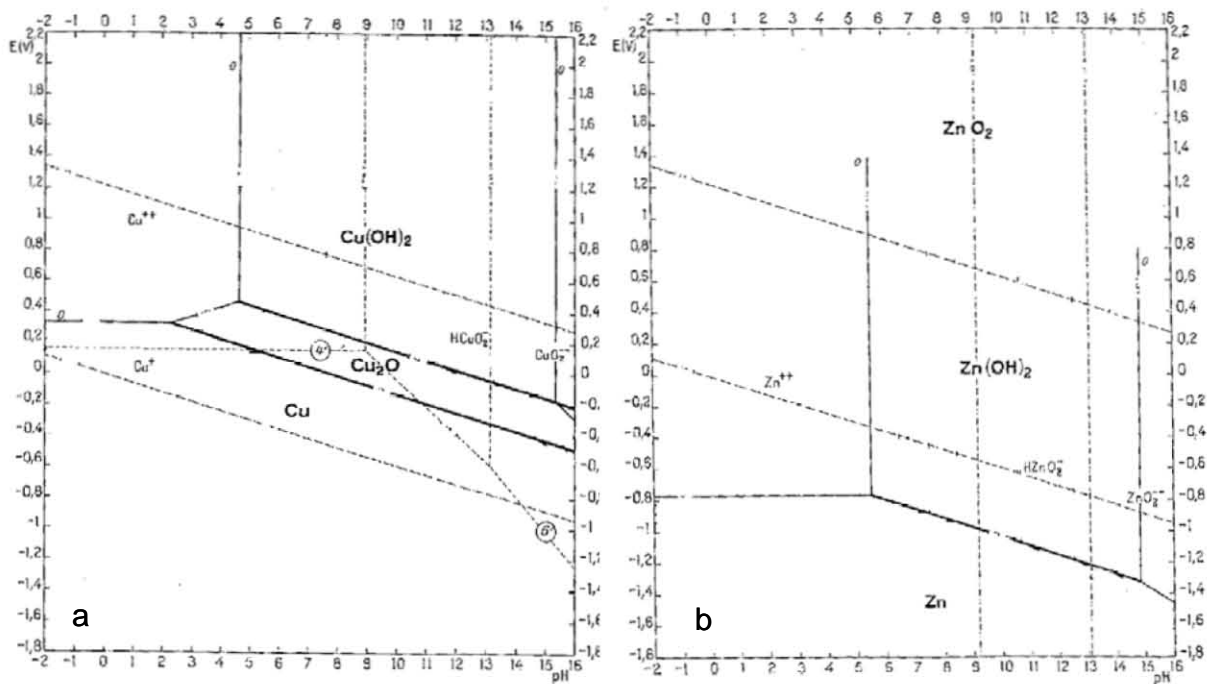


Figure I-3 : Diagramme d'équilibre Eh-pH (a) du système cuivre-H₂O (b) du système zinc-H₂O, à 25°C, adapté de (Pourbaix, 1963)

Dans les systèmes naturels, les interactions sont plus complexes en raison de la présence d'autres composés. En effet, il est important de noter que le pH et l'Eh influencent également les autres composés présents dans le milieu. Les relations entre les ETM et ces composés sont donc aussi dépendantes de ces conditions physico-chimiques (Blanchard, 2000). Les conditions Eh-pH peuvent entraîner la formation ou la dissolution de différentes phases porteuses d'ETM tels que les oxydes, les carbonates, ou encore les phosphates.

Prenons l'exemple du système Zn-C-S-O-H (Figure I-4b), à pH d'environ 8, le Zn est sous la forme ZnS (sphalérite) dans des conditions réductrices alors qu'il précipite sous forme de smithsonite (ZnCO₃) dans des conditions plus oxydantes. Dans le système Cu-C-S-O-H (Figure I-4a), à pH = 8, le cuivre est sous la forme Cu₂S à Eh = -0,4 V, sous la forme Cu₂O à Eh = 0 V, et sous la forme Cu₂(OH)₂CO₃ à Eh = 0.6 V.

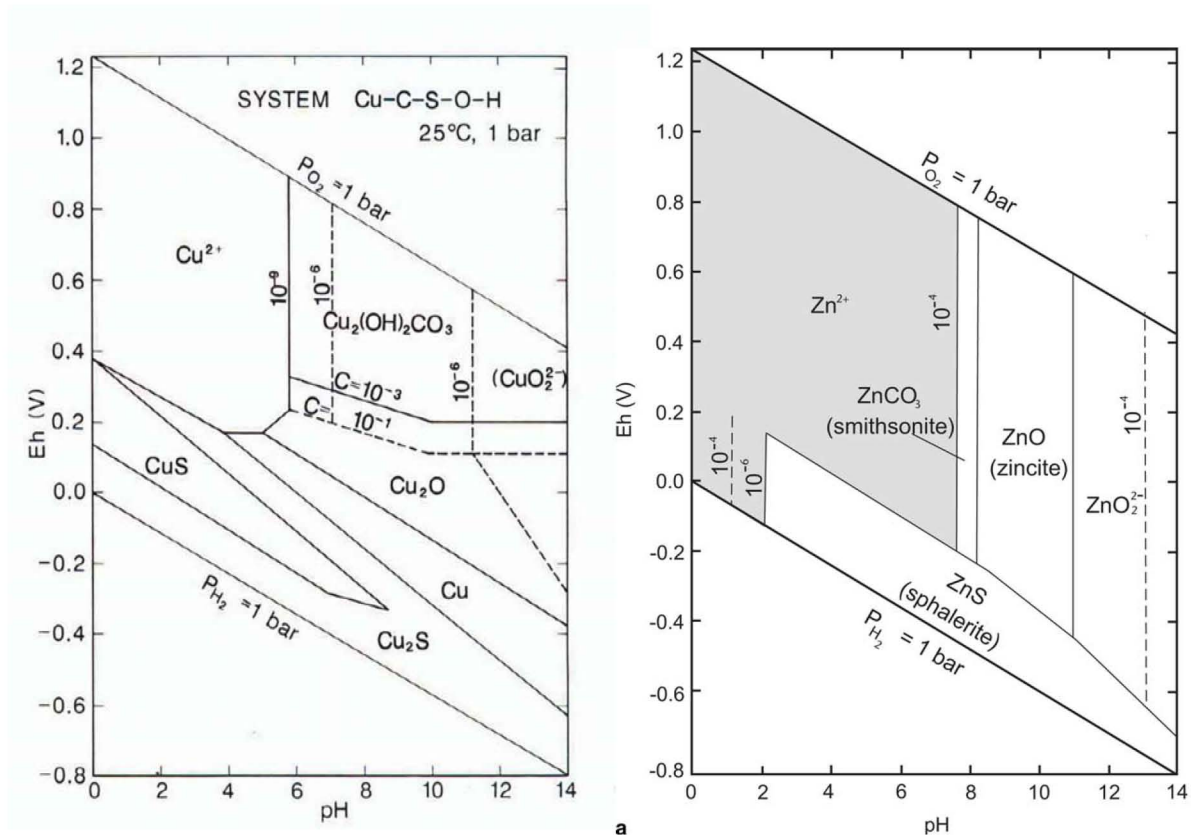


Figure I-4 : Diagramme d'équilibre Eh-pH (a) du système Cu-C-S-O-H, à 25 °C, adapté de (Sullivan, 2001) (b) du système Zn-C-S-O-H, à 25°C, adapté de (Hitchon, 2006)

La diversité des espèces ioniques des ETM, leurs affinités différentes à se complexer avec les ligands inorganiques et organiques, et la grande gamme de pH et Eh retrouvée dans les milieux naturels, rendent possible la dissolution de la plupart des ETM. Cependant, une très faible variation des conditions physico-chimiques peut entraîner leur précipitation (Kabata-Pendias, 2001)

2.4 Les phases porteuses d'ETM

Dans les milieux naturels, il existe différents types de phases porteuses d'ETM, en fonction des conditions du milieu, mais aussi en fonction des processus physico-chimiques mis en jeu. Tout d'abord, les ETM peuvent précipiter sous la forme de minéraux individuels tels que des oxy-hydroxydes ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, Cu_2O etc.), des carbonates (ZnCO_3 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ etc.) ou encore des sulfures (ZnS , Cu_2S etc.). Ensuite, ils peuvent être adsorbés à la surface d'autres minéraux

tels que des hydroxydes de fer ou la calcite, etc. Ils peuvent être incorporés dans des minéraux, par exemple les argiles. Enfin, ils peuvent être complexés à la matière organique. Nous allons décrire plus précisément ces phases porteuses dans les paragraphes qui suivent.

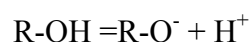
2.4.1 La matière organique

Définition

La matière organique (MO) peut être divisée en deux catégories : les substances humiques et "non humiques". Les substances non humiques sont constituées par des composés qui n'ont pas, ou partiellement, été dégradés depuis leur synthèse par les organismes vivants (molécules biologiques) ; on peut citer les acides aminés, les lipides, les lignines, les carbohydrates (Alloway, 1995). La décomposition chimique et biochimique ultime de la matière organique végétale et animale et leur re-polymérisation aboutissent à la formation des substances humiques, qui sont des polymères organiques naturels. Elles se classent en trois catégories selon leur solubilité : les humines insolubles en milieu alcalin et acide, les acides humiques (AH) solubles en milieu alcalin, et les acides fulviques (AF) solubles à la fois en milieu acide et alcalin. Le degré de décomposition ou d'humification de ces composés est le suivant : humines > AH > AF. Généralement, plus le processus d'humification est avancé, plus ces polymères ont des masses molaires élevées (Chenu and Bruand, 1997; Panfili et al., 2005).

Interaction avec les ETM

L'interaction entre la matière organique et les ETM met en jeu le phénomène de complexation. La matière organique possède de nombreux groupements fonctionnels tels que des groupements carboxyles (R-COOH), phénols et/ou alcools (R-OH), carbonyles (R-C=O), thiols (-SH), phosphates (R-PO₄H₃), ainsi que des groupements amines (R-NH₂) (Campbell et al., 2006; Sarret et al., 1998). En fonction du pH du milieu, certains groupes fonctionnels peuvent s'ioniser. Cette ionisation conduit à l'apparition de charges négatives qui donnent aux substances humiques la capacité à complexer les cations et donc les métaux. L'équilibre correspondant est le suivant :



La liaison métallique à la matière organique peut être vue comme un processus d'échange ionique entre H⁺ et les ions métalliques sur les groupes fonctionnels acides (Blanchard, 2000).

Les ETM ont des affinités différentes pour la matière organique. Le cuivre est connu pour avoir une grande affinité pour la matière organique (Kabata-Pendias, 2001). Karlsson et al. (2006) mettent en évidence des complexes de sphère interne entre le cuivre et la matière organique dissoute. Ils suggèrent que Cu est complexé par une combinaison de groupes amines, carboxyles et carbonyles. L'affinité de Cu pour la matière organique est plus grande lorsque le pH augmente (Nierop et al., 2002). L'affinité du zinc pour la matière organique est moindre (Kabata-Pendias, 2001). Karlsson et Skyllberg (2007) démontrent que Zn fait des complexes de sphère interne avec la matière organique des sols. Ils suggèrent la liaison avec des sites SH mais également une combinaison indéterminée de sites OH, COOH et/ou NH₂. Les substances humiques ont donc la propriété de complexer les métaux, toutefois, ce comportement peut conduire à la formation de complexes solubles alors que dans d'autre cas, ces complexes sont insolubles et contribuent au maintien des métaux dans la phase solide (Varrault et al., 2001). L'effet de la MO sur la mobilité des métaux est difficile à prévoir, il dépend évidemment des conditions physico-chimiques du milieu, de l'élément complexé, mais également de la nature et de la quantité de la MO présente dans le milieu.

2.4.2 Les argiles

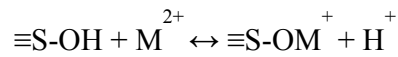
Définition

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets composés de couches tétraédriques à base de Si-O et de couches octaédriques à base de Al-OH entre lesquelles peuvent se placer divers cations tels que K⁺, Na⁺ et Ca²⁺ (Alloway, 1995; Blanchard, 2000). Les argiles sont très répandues dans les sols et également très réactives avec une capacité d'échange de cations qui peut aller jusqu'à 1 meq.l⁻¹ et une surface spécifique jusqu'à 700 m².g⁻¹ (Alvarez-Puebla et al., 2005; Manceau et al., 2000).

Interaction avec les ETM

La « rétention » des ETM sur les argiles peut avoir lieu selon divers mécanismes (Figure I-5). Elle peut se faire par absorption. La charge de surface des argiles est composée d'une part de charges permanentes dues à des substitutions isomorphiques dans les feuillets. Ces substitutions confèrent à l'ensemble du feuillet une charge négative et créent des sites d'échange avec les cations de la solution. Les charges permanentes des argiles peuvent ainsi retenir les cations métalliques par des forces électrostatiques non-spécifiques (Majone et al., 1996). Ces réactions

d'échange sont rapides et réversibles. Dans l'échange cationique, il n'y a aucun changement dans la charge de surface des argiles ou dans le pH de la solution. Ainsi, les métaux tels que Cu et Zn peuvent se substituer à Al, Mg, Fe²⁺ et Fe³⁺ dans le réseau cristallin de ces argiles (D) (Alloway, 1995). Les ETM peuvent également occuper les sites vacants dans les octaèdres. Cependant, c'est surtout leur capacité d'adsorption de cations qui conditionne leur influence sur la spéciation des ETM. En effet, la charge de surface des argiles est également constituée par des charges variables ayant pour origine la présence de groupements hydroxyles en bordure des argiles de type silanols (R-SiOH) et aluminols (R-AlOH). Ces groupements ont un caractère amphotère. Ils sont capables de réagir de manière spécifique avec les métaux traces, avec pour conséquence une libération de protons selon l'exemple de réaction suivant :



où $\equiv\text{S-OH}$ représente le site de surface présent en bordure des feuillets d'argile.

Ainsi, ils peuvent faire des complexes de sphère interne (A et B) et des complexes multinucléaires de surface (C).

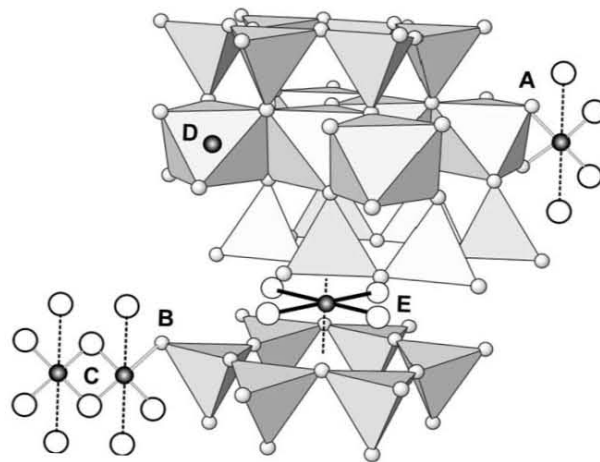


Figure I-5 : Illustration des différents sites de fixation de Cu possibles sur une argile, adapté de (Furnare et al., 2005)

Lee et al (2004) ont mis en évidence la sorption de Zn sur les argiles de type montmorillonite. La présence de phyllosilicate zincifère a été observée dans divers sols et sédiments pollués (Isaure et al., 2002; Kirpichtchikova et al., 2006; Manceau et al., 2000). La sorption de Cu sur les argiles tels que la vermiculite a été aussi démontrée (Furnare et al., 2005).

2.4.3 La silice

Définition

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels, à l'état cristallin (Quartz, cristobalite etc.) ou amorphe. Cependant, sous forme cristalline, elle présente une surface spécifique nettement plus faible que les argiles ou les oxydes qui masquent son rôle dans la sorption des ETM.

Interaction avec les ETM

L'hydratation de la silice entraîne la formation de groupements hydroxyles à sa surface, ce qui permet la fixation d'ETM par adsorption. Pivovarov (2008) a démontré la sorption de Zn sur la silice amorphe. Il démontre également qu'elle est plus importante pour des pH alcalins (environ 8). Par ailleurs, Cheah et al (2000) montrent l'adsorption de Cu^{2+} sur de la silice amorphe.

2.4.4 Les oxydes et hydroxydes

Définition

Un oxyde est un composé chimique qui contient au moins un atome d'oxygène et au moins un autre élément. Les oxydes sont très fréquents dans les milieux naturels, ils précipitent surtout dans les milieux oxydants sur une très large gamme de pH (Figure I-6).

Interaction avec les ETM

Les oxydes influencent la spéciation des ETM de différentes façons. D'abord, les ETM peuvent précipiter sous forme d'oxy-hydroxydes individuels. Par exemple, Chang et al (2005) montrent la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pour un pH supérieur à 5,6 et Ducker et al (1995) montrent la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pour un pH supérieur à 6. Les ETM peuvent également co-précipiter à la surface des oxydes (Citeau, 2004; Martinez and McBride, 1998). Ensuite, les oxy-hydroxydes de Fe de Mn et d'Al jouent un rôle dans la spéciation des ETM. Il a été démontré que Al_2O_3 peut adsorber Cu^{2+} (Cheah et al., 2000), et Ducker et al (1995) montrent l'adsorption de Zn sur la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$). Les oxy-hydroxydes de Fe et Al précipitent dans des conditions relativement acides (pH 3-5).

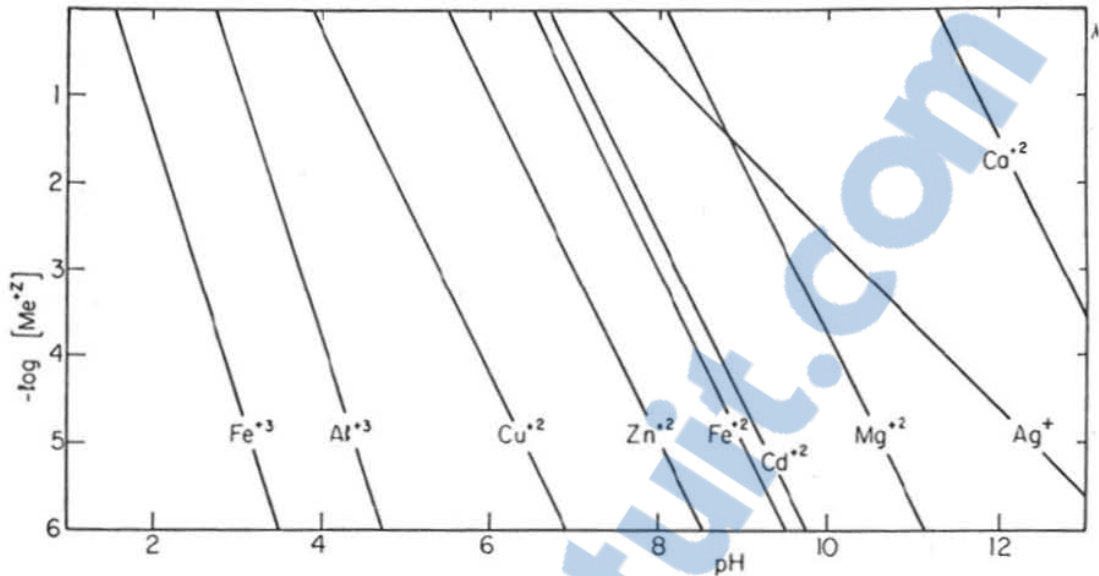


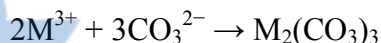
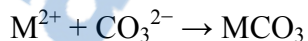
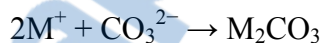
Figure I-6 : Concentration des ions métalliques libres en équilibre avec les oxydes et hydroxydes, les hydroxo-complexes ne sont pas pris en compte, adapté de (Stumm and Morgan, 1981)

Ils possèdent des groupes fonctionnels hydroxyles à leur surface. Ces groupes fonctionnels permettent la fixation des ETM (Kirpichtchikova et al., 2006). Les ETM peuvent être adsorbés à leur surface ou faire une liaison covalente avec le minéral (Kabata-Pendias, 2001).

2.4.5 Les carbonates

Définition

Le terme carbonate est employé pour définir les composés contenant le groupe CO_3 . Certains de ces composés sont des minéraux et le plus fréquent est la calcite (CaCO_3). Les carbonates se forment lorsqu'un ion chargé positivement se lie à l'oxygène chargé négativement de l'anion carbonate :



Les carbonates précipitent en milieu alcalin et leur solubilité au voisinage de la neutralité et en milieu acide est élevée (Figure I-7).

Interaction avec les ETM

Les métaux peuvent précipiter sous forme de carbonates individuels. Ainsi, la formation de carbonates tels que l'octavite (CdCO_3), la cérusite (PbCO_3) ou la smithsonite (ZnCO_3) peut

réduire la mobilité des métaux dans des milieux alcalins riches en CO_2 dissout. Cependant, ces phases minérales peuvent être facilement solubilisées lors d'une acidification du milieu.

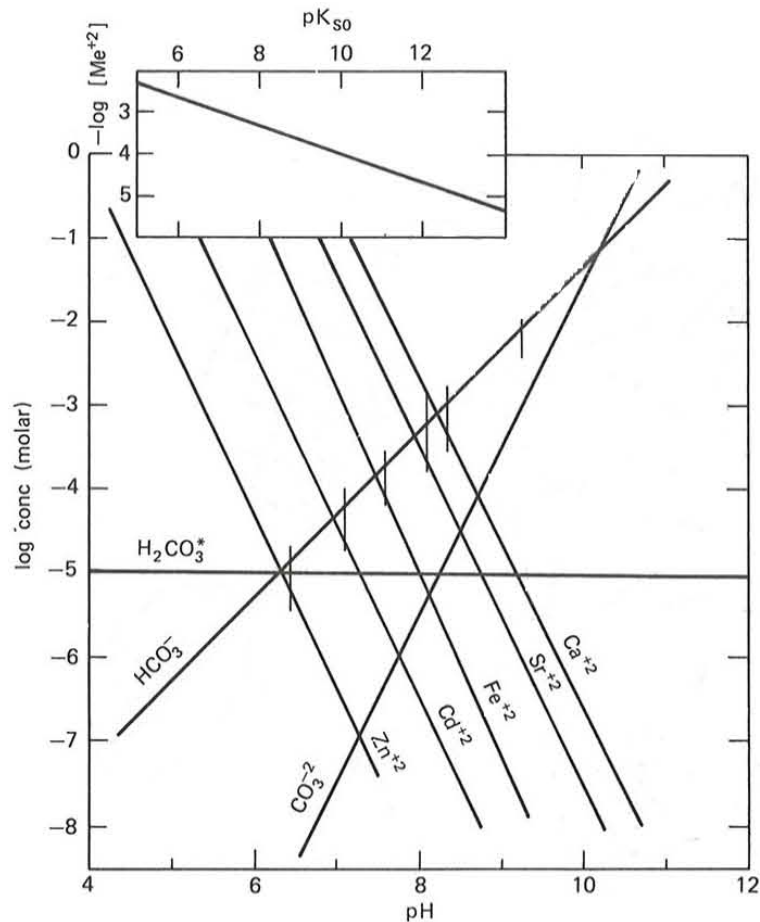


Figure I-7 : Concentration des ions métalliques libres en équilibre avec les carbonates, adapté de (Stumm and Morgan, 1981)

Plus fréquemment, les métaux peuvent être associés à d'autres carbonates et surtout à la calcite (CaCO_3) (Alloway, 1995). Le zinc et le cuivre peuvent être adsorbés sur ce minéral en conditions expérimentales (Jurinak and Bauer, 1956; Kitano et al., 1976). Reeder et al. (1999) ont montré que le zinc peut être également incorporé dans la structure cristalline de la calcite. Il se substitue aux ions Ca^{2+} dans les sites octaédriques de la calcite lors de la croissance du minéral.

2.4.6 Les phosphates

Définition

Les phosphates sont des composés dérivés du phosphore. Ils sont présents dans le sol à l'état de minerais et dans le corps des êtres vivants (os, dents, urines...). L'ion phosphate PO_4^{3-} possède 3 charges négatives. Sa base conjuguée est l'ion HPO_4^{2-} . Les phosphates se forment lorsqu'un ion chargé positivement se lie à l'oxygène chargé négativement d'un des anions phosphate. La plupart des phosphates sont solubles dans les eaux naturelles, notamment les plus fréquents c'est-à-dire le phosphate de sodium, le phosphate de calcium, et le phosphate de potassium.

Interaction avec les ETM

La relation entre les phosphates et les métaux a été observée dans des milieux très divers tels que les sols (Manceau et al., 2004) ou les plantes (Sarret et al., 2002).

Les phosphates métallifères sont des phases minérales rares dans les sols et dans les sédiments (Nriagu, 1984). En effet, la précipitation de phosphate de zinc dans les conditions naturelles est peu fréquente, car le milieu doit être très riche en phosphates. Néanmoins, la précipitation de l'hopéïte ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a pu être observée dans une gamme de pH allant de 4 à 7,5 (Panfili et al., 2005).

Le mécanisme de rétention des métaux par les phosphates est l'adsorption. Par exemple, les roches phosphatées sont susceptibles d'adsorber le cuivre et le zinc (Prasad et al., 2008). Les apatites peuvent également retenir les métaux par adsorption (Domínguez et al., 2008).

2.4.7 Les sulfures

Définition

Le terme sulfure désigne les composés chimiques contenant l'atome de soufre à son degré d'oxydation $-II$. Les sulfures précipitent dans les milieux réducteurs ou les milieux très basiques.

Interaction avec les ETM

Cu et Zn forment des sulfures assez stables dans les milieux réducteurs (Figure I-8). Ils peuvent également co-précipiter avec les sulfures de Fer (Alloway, 1995). Les conditions

physico-chimiques particulières qui prévalent durant la formation des sédiments (diagenèse précoce) peuvent aboutir à la formation de sulfures métalliques et ainsi séquestrer efficacement les métaux (Di Toro et al., 1990).

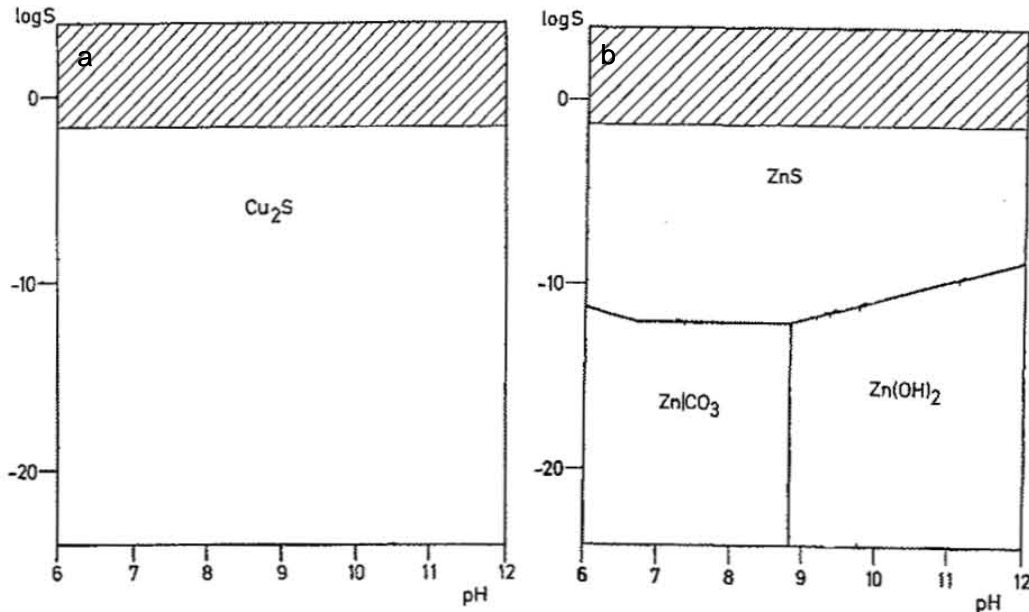


Figure I-8 : Domaine de stabilité des sulfures de Cu (a) et de zinc (b) dans les milieux réducteurs, adapté de (Michard and Allègre, 1969)

2.5 L'action des microorganismes

Le rôle de ces microorganismes peut être significatif aussi bien dans la mobilité des ETM que dans leur fixation. Les microorganismes fixent les métaux de différentes façons : adsorption, précipitation, complexation et transport actif dans la cellule. Les paramètres physicochimiques comme le pH et la composition ionique, aussi bien que les facteurs biologiques ont une influence sur la fixation (Ledin, 2000).

Les microorganismes ont un ratio surface sur volume élevé en raison de leur petite taille, ils peuvent donc présenter une large interface de contact qui peut interagir avec les ETM (Zouboulis et al., 2004). De plus, la paroi cellulaire des bactéries est composée d'un grand nombre de polymères contenant des groupements fonctionnels qui, suivant le pH, peuvent se déprotoner. Les principaux groupements fonctionnels sont les groupements carboxyliques (R-COOH), phosphomonoesters (R-OPO₃H₂), phosphodiesteres ((RO)₂-P(OH)₂), amines (R-NH₃) et hydroxyles (R-OH) (Guine et al., 2006). Ainsi, les métaux peuvent se fixer sur la surface des microorganismes (Figure I-9), soit de manière dite passive (si le métabolisme du

microorganisme n'intervient pas), soit de manière dite active (si le métabolisme intervient) (Ledin, 2000). L'étude de Fein et al (1997) sur les sites de surface de *Bacillus subtilis* et de leur interaction avec Cu, Cd, Pb et Al, montre que les sites carboxyliques et les sites phosphatés participent à la rétention de ces métaux à la surface des microorganismes. De plus, ces auteurs montrent que les complexes de surfaces ainsi formés sont assez stables pour influencer la mobilité des métaux dans n'importe quel milieu aqueux.

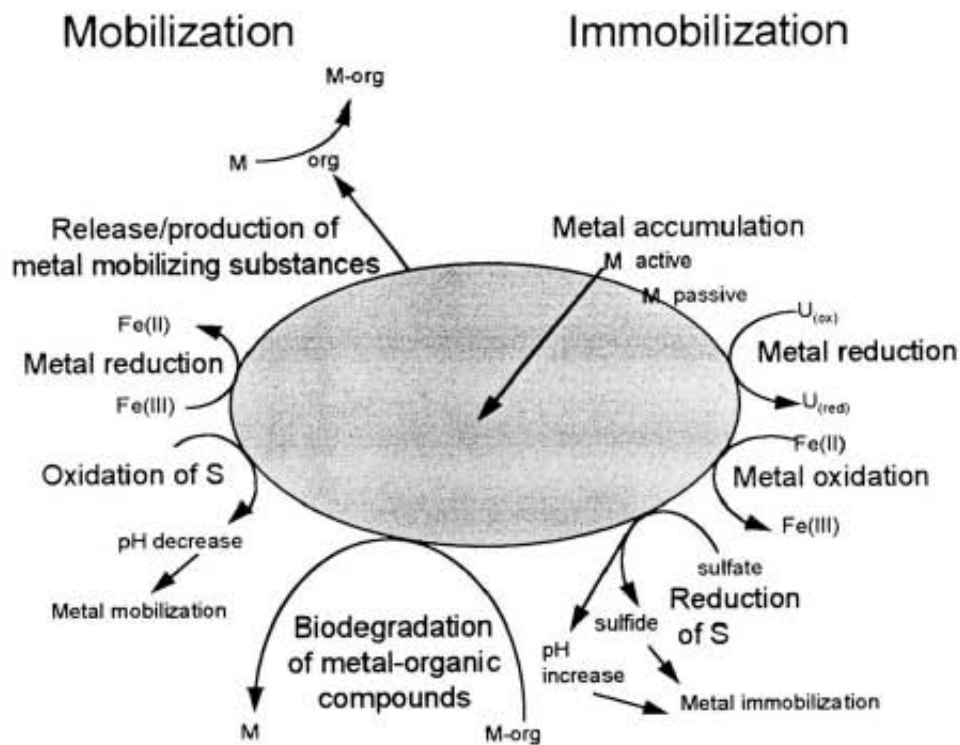


Figure I-9 : Interaction entre les métaux et les microorganismes (Ledin, 2000)

Les microorganismes peuvent servir de site de nucléation pour la formation de minéraux. Ils ont également une influence sur les propriétés du milieu telles que le pH, l'Eh, etc Ainsi, dans les milieux réducteurs, des bactéries de type sulfato-réductrice sont capables de réduire les sulfates en entraînant la précipitation de sulfures métalliques (Figure I-9). Par exemple, Azabou et al. (2007) démontrent que ces bactéries peuvent précipiter plus de 95 % du zinc sous forme de sulfures dans un milieu contenant une concentration de zinc soluble initiale de 150 mg L⁻¹. Jalali et Baldwin (2000) démontrent quant à eux, que les bactéries sulfato-réductrices peuvent diminuer la concentration de Cu en solution de 150 mg l⁻¹ à 0,1 mg.l⁻¹ par précipitation de sulfure de cuivre.

3 Le lisier de porc

Le lisier de porc est un mélange d'urine, de matières fécales et d'eau de lavage dans lequel domine l'élément liquide. D'une manière générale, dans un élevage de porcs intensif, les porcs sont séparés en fonction de leur poids, leur âge, et leur sexe (Figure I-10). Chacun de ces stades physiologiques reçoit une alimentation adaptée. De plus, ils produisent plus ou moins de fèces et d'urine, ce qui nécessite plus ou moins d'eau de lavage. Ainsi, dans chaque cas, le volume et la composition du lisier de porc varient. Ces différents lisiers de porc sont d'abord recueillis dans des préfosse séparées avant d'être mélangés et stockés dans une même fosse à lisier. C'est en général à partir de cette dernière fosse que le lisier de porc est prélevé pour être épandu sur des sols cultivés.

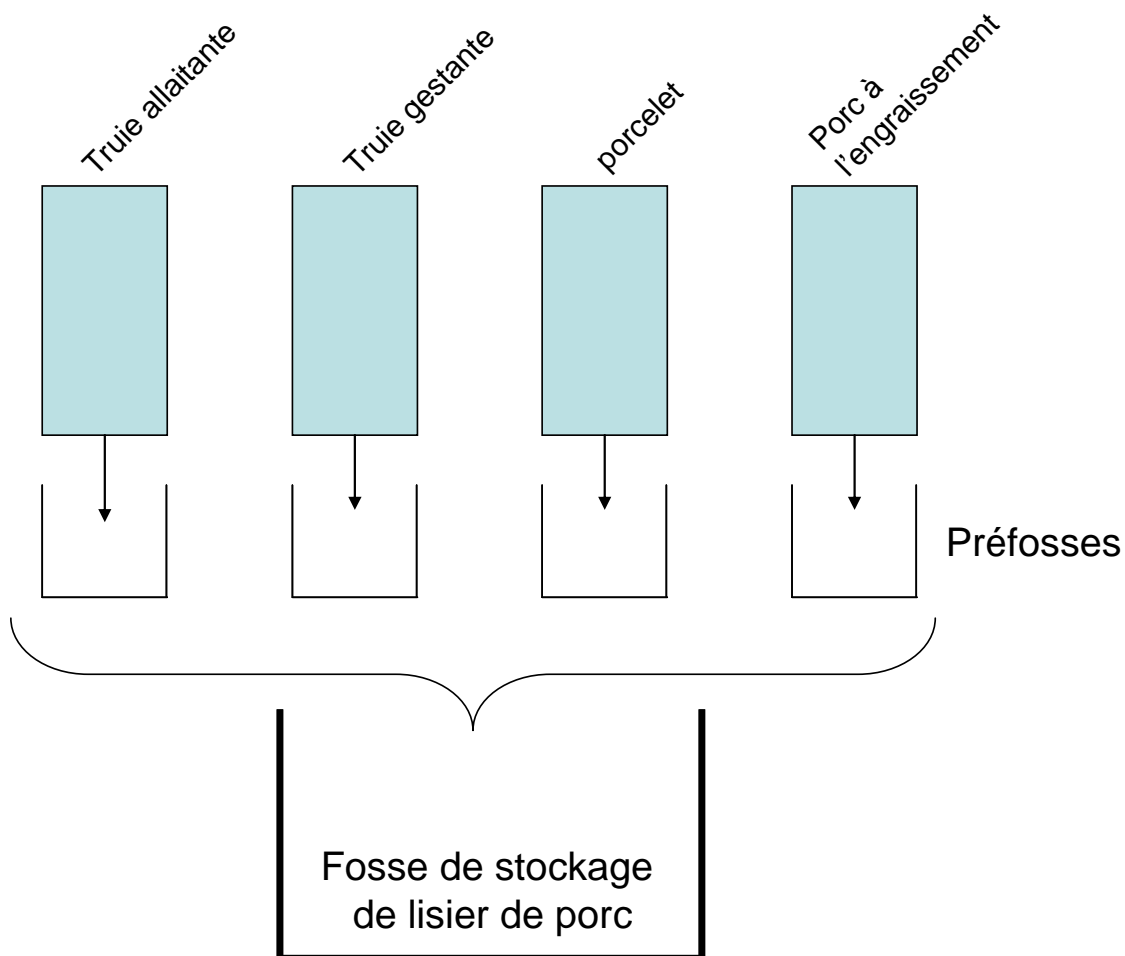


Figure I-10 : Représentation schématique d'un élevage intensif de porcs

3.1 Propriétés physiques du lisier de porc

Le volume de lisier de porc produit varie en fonction du stade physiologique de l'animal. Il peut aller de 2,3 litres/animal/jour en moyenne au stade de « porc à l'engraissement » à 21,5 litres/animal/jour en moyenne pour des « truies allaitantes ». Un élevage naisseur-engraisseur de 100 truies produit ainsi entre 1656 et 2032 m³ de lisier par an (Levasseur, 1998a).

La densité et la teneur en matière sèche du lisier de porc sont très variables, notamment à cause de la quantité d'eau utilisée pour le nettoyage des stalles et du type de fosse à lisier utilisé pour collecter les effluents. Dans les fosses ouvertes, la densité du lisier sera affectée par les précipitations pendant la période de stockage. Dans les fosses fermées, la dilution causée par le nettoyage des stalles sera le facteur le plus important de changement pour la densité (Sanchez and Gonzalez, 2005). De ce fait, la façon dont le lisier est stocké a une répercussion sur la qualité de celui-ci (Leirós et al., 1983).

En général, pour un lisier porcin en fosse de stockage, le pH est plutôt alcalin et se situe entre 7,5 et 8,5 (De la Torre et al., 2000; Sanchez and Gonzalez, 2005). Le potentiel redox est de l'ordre de -300 à -400 mV. En effet, les conditions dans lesquelles sont stockées le lisier de porc, c'est-à-dire les fosses à lisier, font que le lisier de porc se trouve dans un environnement anoxique, ce qui explique ces valeurs de potentiel redox (Moral et al., 2005).

3.2 Composition en éléments majeurs et pouvoir fertilisant du lisier de porc

Le lisier de porc constitue une source d'éléments fertilisants (Moreno-Caselles et al., 2002). Outre les apports généralement connus d'azote, phosphore et potassium, des quantités de calcium, magnésium, sodium et soufre pouvant compenser tout ou partie les exportations culturales sont retrouvées (Levasseur, 2002). La composition chimique en éléments majeurs des lisiers de porc (Tableau I-2) varie énormément d'un élevage à l'autre mais aussi en fonction du stade physiologique des porcs.

L'azote ammoniacal (NH₄⁺) représente 60 à 75 % de l'azote total du lisier. Le reste de l'azote, environ 25%, est sous forme organique. Environ 80 % du phosphore total se trouve sous forme minérale dans la fraction liquide des déjections animales. Le phosphore sous forme organique constitue 10 à 20 % du phosphore total et provient de la fraction alimentaire non digérée. Le potassium est presque exclusivement contenu dans les urines, sous forme de

sels minéraux, solubles à plus de 80 % dans l'eau. La teneur en potassium est similaire à celle des chlorures. Concernant les autres minéraux contenus dans le lisier de porc, nous pouvons signaler que les lisiers de porc contiennent aussi de grande quantité de Ca, Mg, S et Na (Levasseur, 1998b; Sanchez and Gonzalez, 2005).

Tableau I-2 : Les concentrations moyennes en macroéléments du lisier de porc (g.kg⁻¹ brut), adapté de Levasseur (2002)

	NTK*	NH₄⁺	P	K	Ca	Mg	Na	S
Porcelet	4,80	2,50	4,24	5,02	4,17	1,35	0,75	1,80
Porc à l'engraissement	5,29	3,65	3,07	5,84	4,43	1,20	1,18	1,58
Truie allaitante	2,00	1,30	0,96	1,53	1,22	0,28	0,34	0,40
Truie gestante	1,74	1,41	1,25	1,41	1,70	0,32	0,35	0,55
Moyenne	3,46	2,22	2,38	3,45	2,88	0,79	0,66	1,08

*azote total kedjhal

L'azote est l'élément nutritif qui a l'impact le plus direct sur la croissance des plantes. Après l'épandage d'un lisier, l'azote ammoniacal se nitrifie en une vingtaine de jours (Morvan, 1999). L'azote, sous forme de nitrate, peut alors être assimilé par la plante. La partie de l'azote organique du lisier va quant à elle se minéraliser lentement, les nitrates résultant de cette minéralisation seront aussi disponibles pour la plante. De ce fait, à long terme, l'azote contenu dans le lisier peut être utilisé par la plante. Il est toutefois important de noter qu'il peut également être lessivé. Nous reviendrons sur ce point dans le § 4.2.1.

Pour le phosphate, à long terme, lorsque la partie organique du lisier est totalement minéralisée, le lisier fournit autant de phosphore à la plante qu'un engrais minéral (Irañeta et al., 1999). En définitive, lorsque les doses appliquées tiennent compte des besoins des cultures, la fourniture d'azote et de phosphore par un lisier est équivalente à celle d'un engrais minéral classique (Sanchez and Gonzalez, 2005). Il est alors possible de substituer partiellement ou totalement la fertilisation minérale à l'épandage de lisier (Zebarth et al., 1996).

3.3 Composition du lisier de porc en éléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques qui sont considérés comme des polluants stricts, essentiellement le cadmium, le chrome, le mercure, le nickel et le plomb, sont présents en faible concentration (inférieur à 8 mg.kg^{-1}) dans le lisier (Levasseur, 2002). Mais, le cuivre et le zinc (Tableau I-3), malgré leur rôle d'oligo-élément, sont présents à de fortes teneurs (Nicholson et al., 1999).

Tableau I-3: Concentrations en cuivre et zinc du lisier de porc (mg.kg^{-1} Masse sèche) relevées dans la bibliographie

Auteurs	Cuivre	Zinc
Saviozzi 1997	543	1351
Menzi et Kessler 1998	30 - 376	337 - 2490
Nicholson et al 1999	18 - 215	150 - 2920
Levasseur 2002	502	1429
Jondreville 2003	175 - 914	765 - 2011

Il faut noter que la composition chimique en Cu et Zn des lisiers de porc (Tableau I-4) varie en fonction du stade physiologique du porc.

Tableau I-4 : Evolution de la concentration en Cu et Zn du lisier de porc (mg.kg^{-1} Masse sèche) en fonction du stade physiologique du porc, adapté de Levasseur (2002)

	Cu	Zn
Porcelet	742	1886
Porc à l'engraissement	837	1301
Truie allaitante	98	1185
Truie gestante	180	1414
moyenne	464	1447

Ces différences de concentrations en Cu et Zn observées dans les différents stades physiologiques des animaux (Tableau I-4) sont dues aux différents régimes alimentaires (Tableau I-5). En effet, de manière générale, il existe une corrélation positive entre les concentrations des aliments et celles des déjections (Doelsch, 2004).

Tableau I-5 : Evolution de la concentration en Cu et Zn de l'alimentation du porc (mg.kg⁻¹ Ms) en fonction du stade physiologique du porc, adapté de (Doelsch, 2004)

	Cu	Zn
Porcelet*	150-160	100-127
Porc à l'engraissement	75	50
Truie allaitante	10	80
Tuie gestante	10	150

*l'ajout de Cu et Zn est différent en fonction du poids du porcelet

L'addition de zinc dans les compléments alimentaires est nécessaire. À titre d'exemple, un porc de 100 kg contient 1,5 à 2 g de zinc. Le zinc est un oligo-élément dit essentiel car son retrait provoque dans l'organisme des anomalies structurelles et physiologiques telles que la perte d'appétit, la diarrhée, le retard de croissance et la parakénatose. Cependant, l'addition de zinc est souvent pratiquée de façon excessive de 191 à 250 mg/kg (Levasseur, 2002; Revy et al., 2003) quelque soit l'âge des animaux. Or, le porc a une faible valeur de coefficient de rétention du zinc, et 80 à 90 % du Zn est excrété dans le lisier de porc. Donc, la réglementation actuelle (directive 70/524/EEC) qui autorise un apport alimentaire de zinc supérieur aux besoins, conduit à la production de lisiers très concentrés en cet élément. Pour ce qui est des sources minérales de supplémentation en zinc, l'oxyde de zinc (ZnO) est la source la plus utilisée en alimentation animale car les oxydes sont moins réactifs que les sels de sulfates (ZnSO₄).

Le cuivre est un oligo-élément essentiel qui participe à de nombreuses fonctions physiologiques dont le métabolisme du fer, la fonction immunitaire et la protection contre les stress oxydants. Les besoins nutritionnels en cuivre du porcelet sont inférieurs à 10 mg.kg⁻¹ d'aliment et peuvent théoriquement être couverts par les seules matières premières, sans supplémentation. Cependant, l'addition de Cu est utilisée pour ses propriétés de facteur de croissance. Il est introduit avec une concentration de 22 à 250 ppm (Jondreville C. et al., 2002; Levasseur, 2002) dans l'aliment du porc et permet d'augmenter la vitesse de croissance du porc. Le porc a également une faible capacité de rétention de Cu. 80 à 90 % du cuivre ajouté est excrété dans le lisier de porc, ce qui conduit à la production de lisiers de porc riches en Cu. Le cuivre est souvent ajouté dans les aliments sous forme de CuSO₄ mais également sous forme de CuO. (Jondreville et al., 2002).

4 Impacts de l'épandage de lisier de porc sur les sols

Les lisiers de porc sont des fertilisants complexes car ils contiennent des éléments majeurs nutritifs (azote, phosphore, potassium), mais également des éléments traces métalliques tels que Cu et Zn (Martinez and Béline, 2002). Les quantités de lisier de porc appliquées sur les sols sont en général déterminées à partir des teneurs en N, P, K sans tenir compte des éventuels autres contaminants (De la Torre et al., 2000). Ainsi, la quantité de lisier de porc apportée est calculé pour un apport d'environ 150 à 350 kg d'azote par hectare et par an (Levasseur, 2002; Mantovi et al., 2003). Généralement en France, les apports de lisier de porc sont variables entre 50 m³ et 100 m³ de lisier par hectare et par an (Coppenet et al., 1993). Ces pratiques de l'épandage de lisier de porc contribuent à plusieurs types de pollution (Plaza et al., 2004). On peut citer : la pollution des eaux de surface par ruissellement ou des eaux profondes par lixiviation, la pollution du sol qui peut conduire à des déséquilibres et à l'accumulation d'éléments chimiques tels que les ETM et une contamination des plantes cultivées.

4.1 Impacts sur les propriétés physico-chimiques du sol

Il a été démontré que le lisier de porc entraîne une diminution du pH du sol à court terme (Bernal et al., 1992; Saviozzi et al., 1997). Par ailleurs, Bernal et al. (1992) démontrent également que l'épandage de lisier de porc entraîne une augmentation de la capacité d'échange cationique (CEC) dans les sols calcaires avec peu d'argile.

4.2 Impacts liés aux éléments majeurs

4.2.1 Les nitrates

Lorsque les doses appliquées tiennent compte des besoins des cultures, la quantité de nitrate lessivée est équivalente ou plus faible à ce qui est généralement observé lors d'une fertilisation minérale (Díez et al., 2001). Cependant, il existe un risque d'augmentation du

lessivage lorsque l'épandage de lisier se fait à de trop fortes doses. En effet, un épandage trop important ou en période défavorable (e.g. forte pluviosité) entraîne des pertes d'azote par lixiviation et ruissellement (Payet, 2005). La concentration en nitrate des nappes phréatiques risque alors de dépasser le seuil de potabilité de l'eau fixé par la communauté européenne à 50 mg.l⁻¹ (Levasseur, 1998b).

4.2.2 Le phosphore et le potassium

Une étude sur 20 ans sur un sol sous prairie, menée par Chantigny et Côté (2001), a montré que l'épandage annuel de lisier de porc entraîne une augmentation importante de la teneur en phosphore dans les sols. En effet, en situation d'excédent, les phosphates s'accumulent dans le sol car ils se fixent aux particules du sol sauf si les teneurs sont très fortes (Levasseur, 1998). Suite à cette accumulation dans le sol, le phosphore peut se retrouver dans les cours d'eau du fait de l'érosion.

Contrairement au phosphore, le potassium est en général très soluble et se situe dans la phase liquide des lisiers. Après épandage, le potassium, en solution sous forme de sels, est adsorbé ou fixé aux particules d'argile ou à tout autre composé susceptible d'adsorber les cations, ce qui fait que le risque de migration du potassium dépend donc de la nature du sol mais aussi de la dose de lisier apportée (Martinez et Le Bozec, 2000).

4.2.3 La salinité

Une étude de Bernal et al (1992) montre que l'épandage de lisier de porc sur des sols calcaires entraîne une augmentation de la concentration en sels tels que Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺ après 24 mois d'une expérimentation en colonne de sol. Ceci met en évidence des risques de salinisation de ces sols après épandage de lisier de porc, qui à plus long terme peuvent conduire à une augmentation du pH du sol. Feder et Findeling (Feder and Findeling, 2007) observent également des flux de Cl⁻ à travers un cambisol andique suite à l'apport de lisier de porc avec une expérimentation en colonne de sol sur 15 mois..

4.3 Impacts du lisier de porc liés aux éléments traces métalliques

4.3.1 Accumulation dans le sol

Lors de l'épandage de lisier de porc sur un sol cultivé, plusieurs études ont mise en évidence une modification de la concentration en Cu et en Zn dans le sol. Les exemples du Tableau I-6 mettent en évidence l'impact de l'épandage de lisier de porc sur différents types de sols en climat tempéré.

Les quantités de Cu et Zn apportées par le lisier diffèrent selon les études, en fonction des concentrations en Cu et Zn dans les lisiers de porc, de la quantité de lisier apportée, et de la durée de l'expérimentation. Cependant, dans tous les cas, on observe une augmentation significative de la concentration en Cu et Zn à la surface du sol.

Il semble que plus l'apport de Cu et Zn avec le lisier est important, plus l'augmentation de leur concentration dans le sol concerne des couches plus profondes de sol. En effet, Lipoth et Schoeneau (2007) observent une augmentation significative de la concentration en Cu et Zn du sol jusqu'à 18 cm de profondeur. Martinez et Peu (2000) ainsi que Novak et al. (2004) observent une augmentation de la concentration en Cu et Zn jusqu'à 60 cm de profondeur. Ceci peut être attribué aux apports de Cu et Zn moins important dans le premier cas. Il semble donc que plus on apporte de Cu et Zn avec le lisier de porc, plus ils semblent migrer en profondeur. L'accumulation de Cu et Zn en surface ne pourrait alors qu'être un comportement à moyen terme.

Il est également important de noter que Novak et al. (2004) observent une augmentation de la concentration entre 40 et 60 cm de profondeur pour Zn et pas pour Cu. Il semble donc que Zn migre plus vite que Cu dans le sol.

Tableau I-6 : Impact d'épandages intensifs de lisier de porc sur la concentration en Cu et Zn du sol

Application de lisier	Sol	Climat	Durée de l'expérimentation	Concentration en Cu du lisier		Concentration en Zn du lisier		observations	auteurs
				mg.l ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.kg ⁻¹		
m ³ .ha ⁻¹ .an ⁻¹			année						
580-4330	loamy sand	tempéré	15	0,82		0,74		augmentation de la concentration en Cu et Zn entre 0-45 cm	Novak et al 2004
727-1436	sol brun à texture limon moyen sableux	tempéré	5	37,1	645	53,9	936	augmentation de la concentration en Cu (0-40 cm) et Zn (0-60 cm)	Martinez et Peu 2000
148	Black chernozem	tempéré	5-7	1		5,4		augmentation de la concentration en Cu et Zn entre 0-18 cm	Lipoth 2007
-	-	tempéré	12		600		1500	augmentation de la concentration en Cu et Zn entre 0-50 cm	Gräber 2005
30-100	silty clay loam	tempéré	10-15		250-800		600-1000	différence de concentration en Cu et Zn significative par rapport à une parcelle témoin	Mantovi 2003

4.3.2 Flux vers les nappes

Certains auteurs ont observé des flux de Cu et Zn suite à l'épandage de lisier de porc sur un sol.

Hao et al. (2008) ont réalisé une expérimentation en colonne de sol. La colonne de sol est constituée d'un Luvisol qui présente des concentrations de 29 mg.kg⁻¹ de Cu et 105 mg.kg⁻¹ de Zn. A ce sol, ils ajoutent 2 % en masse d'un lisier de porc qui présente des concentrations en Cu et Zn de respectivement 20 mg.kg⁻¹ et 106 mg.kg⁻¹ de matière fraîche. Ils démontrent que cet apport de lisier de porc entraîne une augmentation de la concentration Cu et Zn de la solution de sol. En effet, la concentration de la solution de sol passe de 0,25 à 2,5 mg.l⁻¹ pour le Zn et de 0,03 à 0,10 mg.l⁻¹ pour le Cu.

Martinez et al. (2000) ont réalisé une expérimentation sur le terrain. Ils ont apporté en 5 ans, 37 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Cu et 53 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Zn, ce qui représente 100 ans d'épandage de lisier de porc (pour les pratiques généralement observées). Ils ont également observé une augmentation de la concentration en Cu dans les eaux de drainage du sol suite à des épandages de lisier. Cu est passé d'une concentration de l'ordre de 1 µg.l⁻¹ à 6 µg.l⁻¹ et Zn est passé de 10 µg.l⁻¹ à 100 µg.l⁻¹. Ainsi, ils ont pu estimer le flux de Cu et Zn et démontrer que cette lixiviation de Cu et Zn ne représentait respectivement que 0,05 % et 0,6 % de l'apport total par le lisier de porc. Il semble donc que l'épandage de lisier de porc sur un sol n'entraîne que très peu de flux de cuivre et zinc. Encore une fois, les sols étudiés sont sous climat tempéré.

4.3.3 Prélèvement par les plantes

L'effet de l'application de lisier de porc sur les plantes est beaucoup moins flagrant que celui sur l'augmentation de la concentration dans les sols.

En général, on peut noter que l'apport de Cu et Zn par le lisier de porc semble assez peu biodisponible. En effet, l'apport de Cu sous forme CuSO₄ entraîne une plus grande augmentation de la concentration en Cu des plantes par rapport au Cu provenant du lisier de porc (Bolan et al., 2003). En effet, dans certains cas, l'apport de lisier de porc n'entraîne pas d'augmentation du prélèvement par la plante. Mantovi et al (2003) montrent que le taux d'application de lisier de porc n'est pas significativement corrélé aux concentrations de Cu et Zn dans les plantes telles que le maïs (*Zea mays*), la betterave (*Beta vulgaris*), ou la luzerne (*medicago sativa*).

Cependant, dans d'autres cas, l'apport de lisier de porc a un effet sur la concentration dans la plante, même si celui-ci est assez mineur. Lipoth et Schoenau (2007) montrent que l'augmentation du taux de fertilisation par le lisier de porc entraîne une augmentation de la concentration en Cu et Zn des plantes telles que le blé (*Triticum aestivum*) et l'orge (*Hordeum vulgare*). Les plantes de type herbacé peuvent également assimiler Cu et Zn provenant du lisier. Par exemple, McLaughlin (2004) montre un prélèvement de Cu et Zn de 1,4 et 4,0 % de l'apport total de lisier dans le cas de Indiangrass « lometa » (*Sorghastrum nutans*). Il montre également un prélèvement de 2,6 à 9,6 % de l'apport total de lisier dans le cas du bermudagrass commun (*Cynodon dactylon*).

Ainsi, l'effet de l'application de lisier de porc sur les plantes est difficile à appréhender puisqu'il semble dépendre du type de plante considéré.

4.4 La spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc

Les études faites sur d'autres types de déchets ont démontré que pour appréhender le comportement de Cu et Zn sur le long terme, il est nécessaire de prendre en compte leur spéciation dans le déchet (ici le lisier de porc) ainsi que leur spéciation dans le sol après épandage de lisier de porc.

A notre connaissance, peu d'études ont porté sur la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc. De plus, ces études sont contradictoires. L'Herroux et al. (1997) utilisent la méthode d'extraction chimique séquentielle de Tessier (1979) pour étudier la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc. Ils montrent que Cu est lié à la matière organique (66 %) et aux oxydes (28 %), alors que Zn est surtout présent dans la fraction oxyde (67 %) et la fraction carbonate (27 %). Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Miller et al. (1986). En effet, bien qu'ils démontrent également la relation entre la matière organique et Cu, ils soutiennent que Cu n'est pas lié aux oxydes. Enfin, Robel et Ross (1975) montrent que Cu est sous forme de sulfure de Cu, ce qui est en contradiction avec les deux études précédentes. Ces contradictions peuvent être expliquées par le fait que les méthodes chimiques utilisées sont différentes dans chacune des études. Nous rappelons ici que les extractions chimiques, bien que permettant d'avoir rapidement une idée globale sur l'association des métaux avec les différentes phases de la matrice, présentent certains inconvénients comme le manque de sélectivité des extractants. Ainsi, il est nécessaire d'approfondir l'étude de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc. Dans d'autres déchets, les méthodes physiques telles que la spectroscopie

d'absorption des rayons X ont été utilisées avec succès (Ressler et al., 2000; Sammut et al., 2008).

La spéciation de Cu et Zn dans le sol est généralement étudiée, elle aussi, par une approche opérationnelle, c'est-à-dire l'aptitude d'un élément à être mobilisé par un réactif chimique. L'acide éthylène-diamino-tétra-acétique (EDTA) est par exemple utilisé. C'est un complexant qui permet d'évaluer les formes facilement extractibles des ETM. L'extraction à l'EDTA est censée représenter la solubilisation biologique réalisée autour des racines par les exsudats racinaires.

Coppenet et al (1993) ont montré qu'après quinze ans d'épandage de lisier de porc à raison de $1,32 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Cu et $1,37 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Zn, la concentration en Cu-EDTA des sols est passée de 3,82 à 7,10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, soit une augmentation de 85 %. Pour Zn-EDTA, les teneurs moyennes des sols sont passées de 3,19 à 8,76 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en quinze ans, soit une augmentation de 174 %. Dans les deux cas, l'augmentation est d'autant plus importante que la quantité de lisier épandue est importante. Les concentrations mesurées sont encore loin du seuil de phytotoxicité des plantes (estimé à 120 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Cu-EDTA et 70 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Zn-EDTA). Cependant, les auteurs soutiennent qu'à long terme une phytotoxicité de Zn est envisageable. De même, Martinez et Peu (2000) apportent en 5 ans une quantité de Cu et Zn, $37 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Cu et $53 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ de Zn, ce qui correspondrait à un épandage de 100 ans (SOLEPUR). Ils mettent en évidence une augmentation de la concentration de Cu-EDTA de 2,8 à 35,1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ et de Zn-EDTA de 2,7 à 64,1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ entre 0 et 20 cm. Ces valeurs se rapprochent effectivement des seuils de phytotoxicité.

Cependant, selon Martinez et Peu (2000), cette analyse de routine donne une approximation mais ne suffit pas pour appréhender la biodisponibilité et la toxicité de Cu et Zn dans les sols. Une étude plus approfondie de la spéciation est donc nécessaire. Ainsi, ils poursuivent les investigations sur le système SOLEPUR dans l'étude de L'Hérroux et al (1997) en utilisant la méthode d'extractions chimiques séquentielles de Tessier et al. (1979). Ils montrent que l'apport de lisier de porc entraîne une augmentation de la fraction Cu-matière organique, de la fraction Cu-oxydes, et de la fraction Cu-carbonates. Ils montrent également l'augmentation de Zn-oxydes et Zn-carbonates.

Saviozzi et al. (1997) utilisent la méthode d'extraction chimique séquentielle de (Sposito et al., 1982). Ils montrent que l'épandage de lisier entraîne une augmentation Cu-matière organique, Cu-carbonates, Zn-sulfures et Zn-carbonates.

Les deux études ne montrent pas d'augmentation de la fraction échangeable. Cependant, des différences sont observées. L'Hérroux montre une relation entre Cu, Zn et les oxydes, et

Saviozzi montre une relation entre Zn et les sulfures. Les différences observées dans ces deux études illustrent que le protocole utilisé influence les résultats obtenus (Doelsch et al., 2008). Donc, les extractions chimiques séquentielles utilisées seules semblent inadaptées à ce type d'étude. Elles présentent certains inconvénients comme le manque de sélectivité des extractants et la ré-adsorption des espèces solubilisées sur d'autres phases solides de la matrice (Scheinost et al., 2002).

4.5 Bilan

Le lisier de porc, bien qu'ayant des propriétés de fertilisant, contient également des éléments traces métalliques tels que Cu et Zn qui sont potentiellement polluants (Martinez and Béline, 2002). De nombreuses études ont été réalisées sur le devenir de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante sur le terrain. Elles sont d'ailleurs pour la plupart concordantes sur 2 points (i) l'apport de lisier de porc entraîne une augmentation de la concentration en Cu et Zn du sol en surface, (ii) le flux de Cu et Zn en profondeur, si il est observé dans certains cas, reste très faible.

Cependant, l'exemple des études sur d'autres types de contamination (§ 1.4.2.3) montre qu'il est nécessaire de prendre en compte la spéciation de Cu et Zn dans le déchet ainsi que leur spéciation dans le sol. Dans la littérature, les études sur la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc et de leur spéciation dans les sols après épandage de lisier de porc sont incohérentes entre elles. Nous avons attribué ces contradictions à l'approche opérationnelle des études réalisées jusqu'à présent. Pour pallier à ces inconvénients, certains auteurs proposent de comparer les résultats des extractions chimiques à d'autres types de méthodes tels que les méthodes physiques e.g. (Scheinost et al., 2002). Dans les méthodes physiques, la spéciation de l'élément considéré est abordée directement à l'aide de moyens analytiques non destructifs de la phase porteuse. Parmi les plus utilisées, on peut citer la microfluorescence X, la microscopie électronique, la spectroscopie d'absorption des rayons X. La combinaison de ces méthodes chimiques et physiques permet de comprendre de manière plus précise la spéciation d'ETM dans des matrices complexes comme le lisier de porc.

Par ailleurs, dans la littérature, les contextes tropicaux sont peu étudiés. Les études réalisées sur des sols sous climat tempéré sont difficilement transposables à des contextes tropicaux où la nature des sols et le climat sont différents. Les régions tropicales présentent pourtant des conditions à risques (sols acides, pluies tropicales etc ...). Ainsi, la réalisation d'une étude de l'impact de l'épandage de lisier de porc dans des conditions tropicales semble nécessaire.

Bibliographie

- Adriano, D. C., **1986**. Trace element in the terrestrial environment, Springer-Verlag, New-York, 533p.
- Aldrich, A. P., Kistler, D. and Sigg, L., **2002**. Speciation of Cu and Zn in Drainage Water from Agricultural Soils. *Environmental Science and Technology* 36, 4824-4830.
- Alloway, B. J., **1995**. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 368p.
- Alvarez-Puebla, R. A., dos Santos, D. S., Blanco, C., Echeverria, J. C. and Garrido, J., **2005**. Particle and surface characterization of natural illite and study of its copper retention. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 41-49.
- Ashworth, D. J. and Alloway, B. J., **2004**. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution* 127, 137-144.
- Azabou, S., Mechichi, T. and Sayadi, S., **2007**. Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate-reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source. *Minerals Engineering* 20, 173-178.
- Baize, D., **1997**. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA édition, Paris, 408p.
- Bernal, M. P., Roig, A., Madrid, R. and Navarro, A. F., **1992**. Salinity risks on calcareous soils following pig slurry applications. *Soil Use and Management* 8, 125-129.
- Blanchard, C., **2000**, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, thèse de doctorat, Ecole doctorale de chimie de Lyon, 241p.
- Bolan, N. S., Khan, M. A., Donaldson, J., Adriano, D. C. and Matthew, C., **2003**. Distribution and bioavailability of copper in farm effluent. *The Science of The Total Environment* 309, 225-236.
- Bowen, H. J. M., **1979**. Environmental chemistry of the element, Academic Press, New York, 333p.
- Bruce King, R., **1994**. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley and sons,
- Burnol, A., Blanc, P. and Guyonnet, D., **2004**. Recomendations pour la modélisation des transferts métallique dans les eaux souterraines, rapport BRGM, 76p.
- Campbell, N. A., Reece, J. B. and Mathieu, R., **2006**. Biologie, Louvain-la-Neuve, 1482p.
- Chang, T. W., Wang, M. K. and Jang, L. Y., **2005**. An extended X-ray absorption spectroscopy study of copper(II) sorption by oxides. *Geoderma* 129, 211 –218.

Cheah, S.-F., Gordon E. Brown, G. E. and Parks, G. A., **2000**. XAFS study of Cu model compounds and Cu²⁺ sorption products on amorphous SiO₂, γ -Al₂O₃, and anatase. *American Mineralogist* 85, 118-132.

Chenu, C. and Bruand, A., **1997**. Sols : interface fragile, INRA éditions.

Citeau, L., **2004**, Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu), thèse de doctorat, INA-PG, INRA, 236p.

Collinet, G., **2003**, Elements trace métallique dans les sols, contribution à la connaissance de leur distribution spatiale en région limoneuse belge., thèse de doctorat, Université de Gembloux, 414.

Coppenet, M., Golven, J., Simon, J. C., Le Corre, L. and Le Roy, M., **1993**. Evolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du finistère. *Agronomie* 13, 77-83.

De la Torre, A. I., Jimenez, J. A., Carballo, M., Fernandez, C., Roset, J. and Munoz, M. J., **2000**. Ecotoxicological evaluation of pig slurry. *Chemosphere* 41, 1629-1635.

Degryse, F. and Smolders, E., **2006**. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science* 57, 122-133.

Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayrs, S. M. and Redmond, M. S., **1990**. Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid-volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1487-1502.

Díez, J. A., de la Torre, A. I., Cartagena, M. C., Carballo, M., Vallejo, A. and Muñoz, M. J., **2001**. Evaluation of the application of pig slurry to an experimental crop using agronomic and ecotoxicological approaches. *Journal of Environment Quality* 30, 2165–2172.

Doelsch, E., **2004**. Elements traces métalliques, inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets et végétaux), rapport CIRAD, Saint Denis, 125p.

Doelsch, E., Moussard, G. and Saint-Macary, H., **2008**. Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma* 143, 168-179.

Domínguez, M. I., Carpena, J., Borschnek, D., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. and Rose, J., **2008**. Apatite and Portland/apatite composite cements obtained using a hydrothermal method for retaining heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 150, 99-108.

Duchaufour, P., **2001**. introduction à la science du sol, Masson, 331.

Duker, A., Ledin, A., Karlsson, S. and Allard, B., **1995**. Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid. *Applied Geochemistry* 10, 197-205.

Emsley, J., **1991**. The elements, Oxford University press.

- Feder, F. and Findeling, A., **2007**. Retention and leaching of nitrate and chloride in an andic soil after pig manure amendment. *European Journal of Soil Science* 58, 393-404.
- Fein, J. B., Daughney, C. J., Yee, N. and Davis, T. A., **1997**. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3319-3328.
- Furnare, L. J., Vailionis, A. and Strawn, D. G., **2005**. Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper(II) complexes on vermiculite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5219-5231.
- Giordano, P. M., Mordvedt J.J and Mays, D. A., **1975**. Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals. *Journal of Environment Quality* 4, 393-399.
- Gräber, I., Hansen, J. F., Olesen, S. E., Petersen, J., Ostergraard, H. S. and Krogh, L., **2005**. Accumulation of Copper and Zinc in danish agricultural soils in intensive pig production areas. *Danish Journal of Geography* 105, 15-22.
- Guine, V., Spadini, L., Sarret, G., Muris, M., Delolme, C., Gaudet, J. P. and Martins, J. M. F., **2006**. Zinc Sorption to Three Gram-Negative Bacteria: Combined Titration, Modeling, and EXAFS Study. *Environmental Science and Technology* 40, 1806-1813.
- Hao, X.-Z., Zhou, D.-M., Chen, H.-M. and Dong, Y.-H., **2008**. Leaching of Copper and Zinc in a Garden Soil Receiving Poultry and Livestock Manures from Intensive Farming. *Pedosphere* 18, 69-76.
- He, Z. L., Yang, X. E. and Stoffellab, P. J., **2005**. Trace element in agrosystems and impact on the environment. *Journal of trace elements in medicine and biology* 19, 125-140.
- Hitchon, B., **2006**. Lead and zinc in formation waters, Alberta Basin, Canada: Their relation to the Pine Point ore fluid. *Applied Geochemistry* 21, 109-133.
- Hseu, Z.-Y., **2006**. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere* 63, 762-771.
- Irañeta, I., Pérez de Ciriza, J. J., Santos, A., Amézqueta, J., Carro, P., Iñigo, J. A. and Abaigar, A., **1999**. Pig slurry de porcino (I) Valor agronómico. *Navarra Agraria* 14-25.
- Isaure, M.-P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., Trocellier, P., Lamble, G., Hazemann, J.-L. and Chateigner, D., **2002**. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1549-1567.
- Jalali, K. and Baldwin, S. A., **2000**. The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions. *Water Research* 34, 797-806.
- Jondreville C., P.S. Revy, A. Jaffrezic and Dourmand, J. Y., **2002**. Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligoélément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'Homme et l'environnement. *INRA Prod. Anim.* 15, 247-265.

- Joshua, W. D., Michalk, D. L., Curtis, I. H., Salt, M. and Osborne, G. J., **1998**. The potential for contamination of soil and surface waters from sewage sludge (biosolids) in a sheep grazing study, Australia. *Geoderma* 84, 135-156.
- Joussein, E., Petit S., Churchman, J., Theng, B., Righi D. and Delvaux, B., **2005**. Halloysite clay minerals - a review. *Clays minerals* 40, 383-426.
- Jurinak, J. J. and Bauer, N., **1956**. Thermodynamics of Zinc Adsorption on Calcite, Dolomite and Magnesite-Type Minerals. *Soil Science Society of American Journal* 20, 466-471.
- Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I. and Wiart, J., **1995**. Les micro-polluant métallique dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, Convention ADEME INRA, 209p.
- Kabala, C. and Singh, B. R., **2001**. Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. *Journal of Environment Quality* 30, 485-492.
- Kabata-Pendias, A., **2001**. Trace elements in soils and plants, 413p.
- Karlsson, T., Persson, P. and Skyllberg, U., **2006**. Complexation of Copper(II) in Organic Soils and in Dissolved Organic Matter - EXAFS Evidence for Chelate Ring Structures. *Environmental Science and Technology* 40, 2623-2628.
- Karlsson, T. and Skyllberg, U., **2007**. Complexation of Zinc in Organic Soils-EXAFS Evidence for Sulfur Associations. *Environmental Science and Technology* 41, 119-124.
- Kau, L. S., Spira-Solomon, D. J., Penner-Hahn, J. E., Hodgson, K. O. and Solomon, E. I., **1987**. X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen, *Ancient Text*, 109, 6433-6442.
- Khan, M. A., Rounce, R., Mackay, A. D., Lee, J., Bolan, N. S., Tillman, R. W. and Hamilton, J., **1966**. The influence of zinc and copper fertiliser application on zinc, copper and cadmium concentration in mixed pasture, in: *Proceedings of the Conference on joint ICP and New Zealand Trace Elements Groups*, by: Lee J, New Zealand, 87-96.
- Kirpichtchikova, T. A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M. A. and Jacquet, T., **2006**. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2163-2190.
- Kitano, Y., Kanamori, N. and Yoshioka, S., **1976**. Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journal* 10, 175-179.
- L'Herroux, L., Le Roux, S., Appriou, P. and Martinez, J., **1997**. Behevoir of metals following intensive pig slurry applications to a natural field traitement process in Britany (France). *Environmental Pollution* 97, 119-130.

- Ledin, M., **2000**. Accumulation of metals by microorganisms-processes and importance for the soil systems. *Earth-Science Reviews* 51, 1-31.
- Lee, S., Anderson, P. R., Bunker, G. B. and Karanfil, C., **2004**. EXAFS Study of Zn Sorption Mechanisms on Montmorillonite. 38, 5426-5432.
- Leirós, M. C., Villar, M. C., Cabaneiro, A., Carballas, T., Díaz-Fierros, F., Gil, F. and Gómez, C., **1983**. Caracterización y valor fertilizante de los pig slurry de vacuno en Galicia. *Anales de Edafología y Agrobiología XLII*, 753–768.
- Levasseur, **2002**. Composition chimique détaillée des aliments et des lisiers de porc. *Techni-Porc* 25, 19-25.
- Levasseur, P., **1998a**. Composition et volume de lisier produit par le porc : données bibliographiques. *Techni-porc* 21 (4), 17-24.
- Levasseur, P., **1998b**. Composition des lisiers de porc, facteurs de variation et méthodes d'évaluation. *Techni-Porc* 21 (3), 19-25.
- Lipoth, S. L. and Schoenau, J. J., **2007**. Copper, zinc, and cadmium accumulation in two prairie soils and crops as influenced by repeated applications of manure. *Journal of Plant Nutrition and Soils Science* 170, 378-386.
- Majone, M., Papini, M. P. and Rolle, E., **1996**. Modeling Lead Adsorption on Clays by Models with and without Electrostatic Terms. *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 412-425.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M. L., Hargé, J. C., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazemann, J. L., Chateigner, D. and LAMBLE, G. M., **2000**. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* 300, 289-343.
- Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N. and Lanson, B., **2004**. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2467-2483.
- Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E. and Marmioli, N., **2003**. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil* 250, 249-257.
- Martinez, C. E. and McBride, M. B., **1998**. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in Iron Oxides: Solid Phase Transformation and Metal Solubility after Aging and Thermal Treatment. *Clays and clays minerals* 46, 537-546.
- Martinez, J. and Peu, P., **2000**. Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use and Management* 16, 100-107.
- Martinez, J. and Béline, F., **2002**. Gestion de l'azote en système d'élevage développé. Enjeux scientifiques et environnementaux. *Nature Sciences Sociétés* 10, Supplément 1, 52–61.

- McLaughlin, M. R., Fairbrother, T. E. and Rowe, D. E., **2004**. Nutrient Uptake by Warm-Season Perennial Grasses in a Swine Effluent Spray Field. *Agronomy Journal* 96, 484-493.
- Michard, G. and Allègre, C. J., **1969**. Comportement géochimique des éléments métalliques en milieu réducteur et diagrammes (LogS, pH). *Mineral deposita* 4, 1-17.
- Miller, W. P., Martens, D. C., Zelazny, L. W. and Kornegay, E. T., **1986**. Forms of solids phase copper in copper-enriched swine manure. *Journal of Environment Quality* 15, 69-72.
- Moral, R., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J. and Paredes, C., **2005**. Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste Management* 25, 719-725.
- Moreno-Caselles, J., Moral, R., Perez-Murcia, M., Perez-Espinosa, A. and Rufete, B., **2002**. Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Soil science and plant analysis* 33, 3023-3032.
- Morvan, T., **1999**, Quantification et modélisation des flux d'azote résultant de l'épandage de lisier, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 157p.
- Neel, C., Soubrand-Colin, M., Piquet-Pissaloux, A. and Bril, H., **2007**. Mobility and bioavailability of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a basaltic grassland: Comparison of selective extractions with quantitative approaches at different scales. *Applied Geochemistry* 22, 724-735.
- Nicholson, F. A., Chambers, B. J., Williams, J. R. and Unwin, R. J., **1999**. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 70, 23-31.
- Nierop, K. G. J., Jansen, B., Vrugt, J. A. and Verstraten, J. M., **2002**. Copper complexation by dissolved organic matter and uncertainty assessment of their stability constants. *Chemosphere* 49, 1191-1200.
- Novak, J. M., Watts, D. W. and Stone, K. C., **2004**. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *Transactions of the ASAE* 47, 1513-1522.
- Nriagu, J. O., **1984**. Role of inland water sediments as sinks for anthropogenic sulfur. *The Science of The Total Environment* 38, 7-13.
- Panfili, F., Manceau, A., Sarret, G., Spadini, L., Kirpichtchikova, T., Bert, V., Laboudigue, A., Marcus, M. A., Ahamdach, N. and Libert, M.-F., **2005**. The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2265-2284.
- Payet, N., **2005**, Impact des apports de lisier sur un sol cultivé de La Réunion : Etude expérimentale et modélisation des flux d'eau et de nitrate dans la zone non saturée, Thèse de Doctorat, Université de la Réunion, 236p.

Pichard, A., Bisson, M., Houeix, N., Gay, G., Lacroix, G., Lefevre, J. P., Magaud, H., Migne, V., Morin, A., Tissot, S. and Gillet, C., **2005**. Cuivre et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (INERIS), Paris, 66p.

Pichard, A., Bisson, M., Diderich, R., Hulot C., Houeix, N., Lacroix, G., Lefevre, J. P., Leveque, S., Magaud, H., Morin, A. and Gillet, C., **2005b**. Zinc et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (INERIS), Paris, 69p.

Pivovarov, S., **2008**. Adsorption of ions onto amorphous silica: Ion exchange model. *Journal of Colloid and Interface Science* 319, 374-376.

Plaza, C., Hernandez, D., Garcia-Gil, J. C. and Polo, A., **2004**. Microbial activity in pig slurry-amended soils under semiarid conditions. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 1577-1585.

Pourbaix, M., **1963**. Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, Gauthier-Villars.

Prasad, M., Xu, H.-Y. and Saxena, S., **2008**. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 154, 221-229.

Reeder, R. J., Lamble G. M. and Northrup, P. A., **1999**. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, and Ba²⁺ trace elements in calcite. *American Mineralogist* 84, 1049-1060.

Ressler, T., Wong, J., Roos, J. and Smith, I. L., **2000**. Quantitative Speciation of Mn-Bearing Particulates Emitted from Autos Burning (Methylcyclopentadienyl)manganese Tricarbonyl-Added Gasolines Using XANES Spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 34, 950-958.

Revy, P. S., Jondreville C., Dourmad J.Y. and Y., N., **2003**. Le zinc dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel et risque potentiel pour l'environnement. *INRA Production Animale* 16, 3-18.

Robel, E. J. and Ross, W. C., **1975**. Simplified Spectrophotometric Analysis of Copper from Cupric Sulfide Synthesized in Porcine Fecal Matter. *J. Agric. Food Chem.* 23, 973-974.

Sammut, M. L., Rose, J., Masion, A., Fiani, E., Depoux, M., Ziebel, A., Hazemann, J. L., Proux, O., Borschneck, D. and Noack, Y., **2008**. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy. *Chemosphere* 70, 1945-1951.

Sanchez, M. and Gonzalez, J. L., **2005**. The fertilizer value of pig slurry. I. Values depending on the type of operation. *Bioresource Technology* 96, 1117-1123.

Sarret, G., Manceau, A., Spadini, L., Roux, J. C., Hazemann, J. L., Soldo, Y., Eybert-Berard, L. and Menthonnex, J. J., **1998**. Structural Determination of Zn and Pb Binding Sites in *Penicillium chrysogenum* Cell Walls by EXAFS Spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 32, 1648-1655.

Sarret, G., Saumitou-Laprade, P., Bert, V., Proux, O., Hazemann, J. L., Traverse, A., Marcus, M. A. and Manceau, A., **2002**. Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiology* 130, 1815-1826.

Sarret, G., Balesdent, J., Bouziri, L., Garnier, J. M., Marcus, M. A., Geoffroy, N., Panfili, F. and Manceau, A., **2004**. Zn Speciation in the Organic Horizon of a Contaminated Soil by Micro-X-ray Fluorescence, Micro- and Powder-EXAFS Spectroscopy, and Isotopic Dilution. *Environmental Science and Technology* 38, 2792-2801.

Sastre, J., Rauret, G. and Vidal, M., **2006**. Effect of the cationic composition solution on the quantification of sorption-désorption parameters of heavy metals in soils. *Environmental Pollution* 140, 322-339.

Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Riffaldi, R. and Vanni, G., **1997**. Laboratory studies on the application of wheat straw and pig slurry to soil and the resulting environmental implications. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 61, 35-43.

Scheinost, A. C., Kretzschmar, R., Pfister, S. and Roberts, D. R., **2002**. Combining Selective Sequential Extractions, X-ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analysis for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Environmental Science and Technology* 36, 5021-5028.

Semlali, R., **2000**, Localisation, Dynamique et estimation de flux d'éléments traces métalliques dans les sols., thèse de doctorat, ENGREF, 112p.

Sherrell, C. G. and Rawnley, J. S., **1982**. Effect of copper application on copper concentration in white clover and perennial ryegrass on some Northland soils and a yellow-brown pumice soil. *N Z J Agric Res* 25, 363-368.

Shober, A. L., Stehouwer, R. C. and Macneal, K. E., **2003**. On-Farm Assessment of Biosolids Effects on Soil and Crop Tissue Quality, *Ancient Text*, 32, 1873-1880.

Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C., **1982**. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge : fractionation of Ni, Cu, Z, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society American Journal* 46, 260-264.

Strawn, D. G. and Baker, L. L., **2008**. Speciation of Cu in a Contaminated Agricultural Soil Measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF. *Environmental Science and Technology* 42, 37-42.

Stumm, W. and Morgan, J. J., **1981**. Aquatic chemistry, an introduction Emphasizing chemical Equilibria in naturel waters, Wiley-interscience publications, New-York.

Sullivan, M. Y., **2001**. Geochemical analysis of sediment in the ompompanoosuc river near the elizabeth mine, south stradford, vermont, Middlebury College, Vermont, 88p.

Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M., **1979**. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844.

Ure, A. M. and Davidson, C. M., **2001**. Chemical speciation in the environment, Blackwell Science, Oxford, 452p.

Varrault, G., Fabre, Y. and Bermond, A., **2001**. Kinetic fractionation of copper and cadmium from soil model compounds. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 46, 101-107.

Zebarth, B. J., Paul, J. W., Schmidt, O. and McDougall, R., **1996**. Influence of the time and rate of liquid–manure application on yield and nitrogen utilization of silage corn in south coastal british columbia. *Canandian Journal of Soil Science* 76, 153–164.

Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X. and Matis, K. A., **2004**. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry* 39, 909-916.

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Concentration moyenne en Cu et Zn des principaux types de roches (mg.kg^{-1}), adapté de Alloway (1995)	14
Tableau I-2 : Les concentrations moyennes en macroéléments du lisier de porc (g.kg^{-1} brut), adapté de Levasseur (2002).....	36
Tableau I-3 : Concentrations en cuivre et zinc du lisier de porc (mg.kg^{-1} Masse sèche) relevées dans la bibliographie	37
Tableau I-4 : Evolution de la concentration en Cu et Zn du lisier de porc (mg.kg^{-1} Masse sèche) en fonction du stade physiologique du porc, adapté de Levasseur (2002)	37
Tableau I-5 : Evolution de la concentration en Cu et Zn de l'alimentation du porc (mg.kg^{-1} Ms) en fonction du stade physiologique du porc, adapté de (Doelsch, 2004)	38
Tableau I-6 : Impact d'épandages intensifs de lisier de porc sur la concentration en Cu et Zn du sol	42

Liste des Figures

Figure I-1 : Les composantes clés de la dynamique des ETM dans le système eau-sol-plante, adapté de (Alloway, 1995)	13
Figure I-2 : Influence du pH sur la solubilité des hydroxydes (a) de cuivre (b) de zinc, à 25°C, adapté de (Pourbaix, 1963)	22
Figure I-3 : Diagramme d'équilibre Eh-pH (a) du système cuivre-H ₂ O (b) du système zinc-H ₂ O, à 25°C, adapté de (Pourbaix, 1963)	23
Figure I-4 : Diagramme d'équilibre Eh-pH (a) du système Cu-C-S-O-H, à 25 °C, adapté de (Sullivan, 2001) (b) du système Zn-C-S-O-H, à 25°C, adapté de (Hitchon, 2006)	24
Figure I-5 : Illustration des différents sites de fixation de Cu possibles sur une argile, adapté de (Furnare et al., 2005)	27
Figure I-6 : Concentration des ions métalliques libres en équilibre avec les oxydes et hydroxydes, les hydroxo-complexes ne sont pas pris en compte, adapté de (Stumm and Morgan, 1981).....	29
Figure I-7 : Concentration des ions métalliques libres en équilibre avec les carbonates, adapté de (Stumm and Morgan, 1981)	30
Figure I-8 : Domaine de stabilité des sulfures de Cu (a) et de zinc (b) dans les milieux réducteurs, adapté de (Michard and Allègre, 1969)	32
Figure I-9 : Interaction entre les métaux et les microorganismes (Ledin, 2000)	33
Figure I-10 : Représentation schématique d'un élevage intensif de porcs.....	34

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

Rapport-Gratuit.com

Table des matières

Chapitre II. Matériel et méthodes	61
Partie 1 : Méthodes pour l'étude du comportement de Cu et Zn provenant du lisier de porc dans le sol	61
1.1 Station des Colimaçons.....	61
1.1.1 Généralités	61
1.1.2 Historique climatique de la station	62
1.2 Parcelle cultivée.....	63
1.2.1 Historique de la parcelle cultivée.....	64
1.2.2 Le sol.....	65
1.2.3 Le couvert végétal.....	66
1.3 Instrumentation de la parcelle.....	67
1.3.1 Mesures de la pluviométrie et le l'évaporation.....	67
1.3.2 Mesures de l'humidité et potentiel hydrique	68
1.3.3 Mesures du ruissellement.....	68
1.4 Epandage de lisier de porc	69
1.4.1 Origine	69
1.4.2 Procédure d'épandage.....	69
1.4.3 Prélèvement du lisier de porc.....	70
1.4.4 Analyses du lisier de porc	70
1.4.4.1 Analyses des éléments organiques.....	70
1.4.4.2 Analyses des éléments minéraux	71
1.4.5 Calcul des apports en Cu et Zn par le lisier de porc	71
1.5 Mesure des concentrations en Cu et Zn du sol	73
1.5.1 Prélèvement des échantillons de sol	73
1.5.2 Préparation des échantillons de sol.....	73
1.5.3 Analyses.....	74
1.5.3.1 Principe de la fluorescence X	74
1.5.3.2 Paramétrage de l'appareil	75
1.5.3.3 Analyses statistiques	76
1.6 Calcul de la masse exogène de Cu et Zn dans le sol	76
1.6.1 Méthode 1	77
1.6.2 Méthode 2 : la méthode typologique	78
1.7 Mesure des concentrations en Cu et Zn des végétaux	80
1.7.1 Prélèvement des échantillons de végétaux.....	80
1.7.2 Préparation des échantillons de végétaux et analyses.....	80
1.7.3 Analyses statistiques	80
1.8 Calcul de la masse de Cu et Zn prélevée par les plantes.....	81
1.9 Etude de la solution de sol.....	81
1.9.1 Extraction de la solution de sol.....	81
1.9.1.1 Lysimètres à mèche.....	81
1.9.1.2 Méthode par centrifugation.....	82
1.9.2 Conditionnement et analyses.....	83



1.10	<i>Modélisation des flux d'eau et de solutés</i>	84
1.10.1	Saison des pluies et irrigation	84
1.10.2	Les lois de transfert d'eau et de solutés dans un sol non saturé.....	84
1.10.3	Transfert d'eau	84
1.10.4	Bilan hydrique d'une tranche de sol	86
1.10.5	Définition des termes du bilan hydrique.....	87
1.10.6	Transfert de solutés.....	88
1.10.7	Bilan de masse d'une tranche de sol	89
1.11	<i>Modèle HYDRUS-1D</i>	90
1.11.1	Principe	90
1.11.2	Domaine de simulation et conditions aux limites.....	90
1.11.3	Extraction racinaire et transpiration réelle.....	91
1.11.4	Calage du modèle HYDRUS	92
1.12	<i>Calcul des flux de solutés</i>	95
Partie 2 : Méthodes pour la caractérisation chimique et minéralogique du lisier de porc et l'étude de la spéciation.....		97
2.1	<i>Lisier de porc étudié</i>	99
2.1.1	Origine et particularité	99
2.1.2	Fractionnement granulométrique	99
2.2	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	101
2.2.1	Principe de la diffraction des rayons X.....	101
2.2.2	Dispositif expérimental.....	101
2.3	<i>Microscope électronique à balayage (MEB-EDX)</i>	102
2.3.1	Principe	102
2.3.2	Dispositif expérimental.....	102
2.4	<i>Micro-spectroscopie de fluorescence X (μ-XRF)</i>	103
2.4.1	Principe d'émission de fluorescence X.....	103
2.4.2	Dispositif expérimental.....	103
2.4.3	Traitement statistique des spectres de fluorescence.....	103
2.5	<i>Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)</i>	106
2.5.1	Principe	106
2.5.2	Analyse des données.....	108
2.5.2.1	XANES	108
2.5.2.2	EXAFS.....	111
2.5.3	Conditions expérimentales.....	116
2.5.3.1	Le rayonnement synchrotron	116
2.5.3.2	Lignes de lumière.....	116
2.6	<i>CODE DE SPECIATION GEOCHIMIQUE</i>	118
2.6.1	Le code numérique CHESS	118
2.6.2	Méthode des composantes de base	119
2.6.3	Base de données thermodynamiques	119
2.6.4	Résolution mathématique.....	120
2.6.5	Dissolution et précipitation des minéraux.....	120

Chapitre II. Matériel et méthodes

Partie 1 : Méthodes pour l'étude du comportement de Cu et Zn provenant du lisier de porc dans le sol

1.1 Station des Colimaçons

1.1.1 Généralités

L'étude a été réalisée sur l'île de La Réunion (océan Indien 55° 18' E - 21° 07' S), dans une station de recherche du CIRAD. Cette station se situe aux Colimaçons, à l'ouest de l'île dans la commune de Saint-Leu. Elle se situe à 780 m d'altitude, sur les pentes du Piton des Neiges. La station peut être considérée comme représentative des conditions des hauts de l'ouest et du sud de l'île qui sont essentiellement agricoles, avec des élevages, des cultures de canne à sucre, des cultures vivrières et maraîchères. La canne à sucre qui représente l'essentiel des activités agricoles de l'île n'est plus présente au-delà de 800 m d'altitude.

La station du CIRAD est constituée de huit parcelles disposées en terrasses (Figure II-1). Malgré l'aménagement de ces terrasses, une pente d'une dizaine de degrés vers l'ouest subsiste.

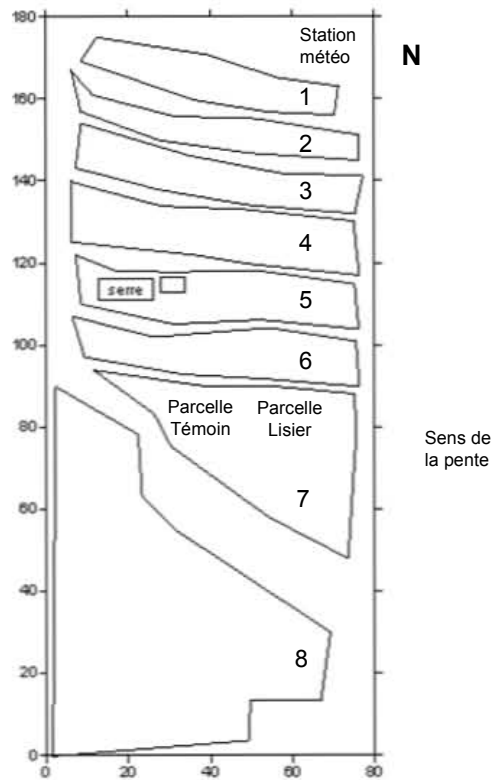


Figure II-1 : Représentation schématique de la station des Colimaçons

1.1.2 Historique climatique de la station

Une analyse fréquentielle des pluies et du bilan hydrique a été réalisée par Chopart et Mezzino (2003) sur la station météorologique des Colimaçons (Figure II-1) entre 1964 et 2002. La pluviosité annuelle est abondante avec en moyenne 1250 mm. Toutefois, l'année peut être divisée en deux périodes (figure II.1) :

- (i) une saison dite sèche qui correspond aux six mois d'hiver austral (de mai à octobre). Sur cette période, la pluviosité est très nettement inférieure à la demande évaporatoire (ETP).
- (ii) une saison dite humide qui correspond aux six mois de l'été austral (de novembre à avril). A l'inverse, sur cette période, les hauteurs d'eau sont nettement supérieures à l'ETP.

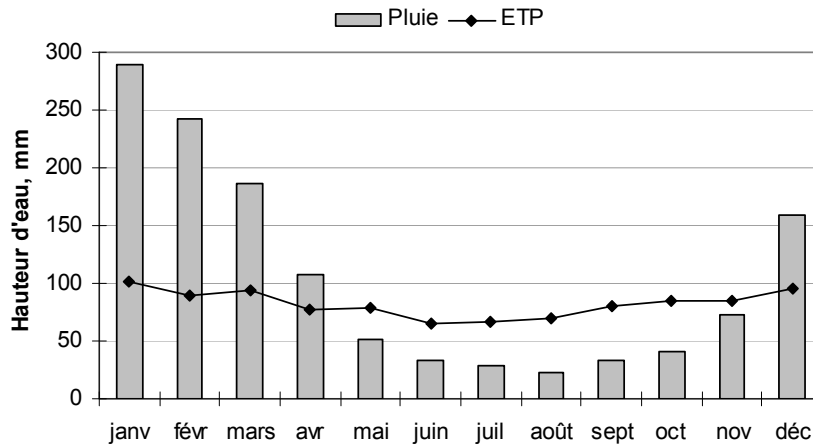


Figure II-2 : Moyenne (sur 36 ans) des pluies et des ETP mensuelles sur le poste des Colimaçons (Chopart and Mézino, 2003)

Il est important de noter que les événements cycloniques n'ont lieu que pendant la saison humide. Entre 1964 et 2002, le record des pluies cumulées sur un jour est de 573 mm (lors du cyclone Dina, en janvier 2002). Dans les hauts de l'Ouest, les pluies cycloniques peuvent être d'une très grande intensité : jusqu'à 120 mm par heure pendant 30 minutes (Raunet, 1991). Les pluies cycloniques et les pluies d'orage sont supposées être celles qui présentent le plus grand risque pour la lixiviation des ETM, d'autant plus que ce sont des périodes « critiques » de mise en place des campagnes agricoles. Ainsi, nous avons concentré notre étude sur la période de décembre à mars où les pluies sont les plus abondantes.

1.2 Parcelle cultivée

L'étude a été réalisée sur la terrasse 7 de la station des Colimaçons (Figure II-1). Cette parcelle expérimentale est divisée en deux parties afin d'y appliquer deux traitements : le premier avec apport de lisier (Parcelle Lisier) et le deuxième sans apport de lisier (Parcelle Témoin).

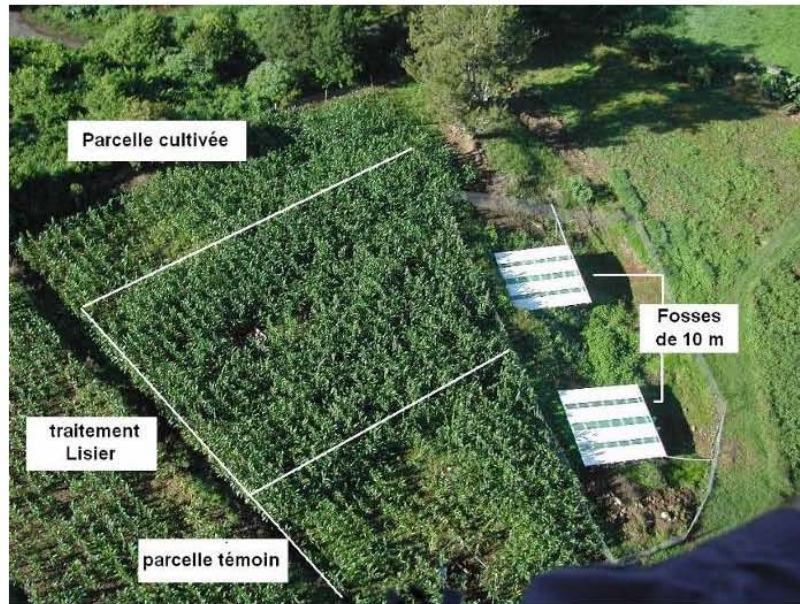


Figure II-3 : Photo aérienne du site étudié (Payet 2005)

1.2.1 Historique de la parcelle cultivée

L'historique des essais culturaux réalisés sur la station du CIRAD des Colimaçons a été effectué par Sévagamy (2002). Le Tableau II-1 résume les essais culturaux et les essais de fertilisation réalisés sur la parcelle expérimentale entre 1967 et 2002.

Tableau II-1: Historique des essais culturaux et des essais de fertilisation sur la station du Cirad des Colimaçons (Sevagamy, 2002).

Année	Culture					Fertilisation
	Canne à sucre	Fourrage	Géranium	Pomme de terre	Légumes	
1967 à 1972	#	#	#	#	#	N, P, K
1973		#	#	#	#	
1974 à 1977	#	#	#	#		N, Ca
1978			#	#	#	
1979		#	#		#	Ca
1980 à 1983					#	
1983 à 2002	aucun essai n'a été réalisé sur notre parcelle expérimentale					

De 1983 à 2002, la parcelle était en friche et du *Desmodium* (plante légumineuse) recouvrait l'intégralité de la parcelle. Entre 2002 et 2006, durant la thèse de Nicolas Payet (2005), une rotation maïs en été/avoine en hiver a été réalisée. Durant cette thèse, trois épandages de lisier de porc, noté Ea (Figure II-4), d'environ 4000 litres de lisier chacun, ont été réalisés sur la parcelle Lisier : en novembre 2003, 2004 et 2005.

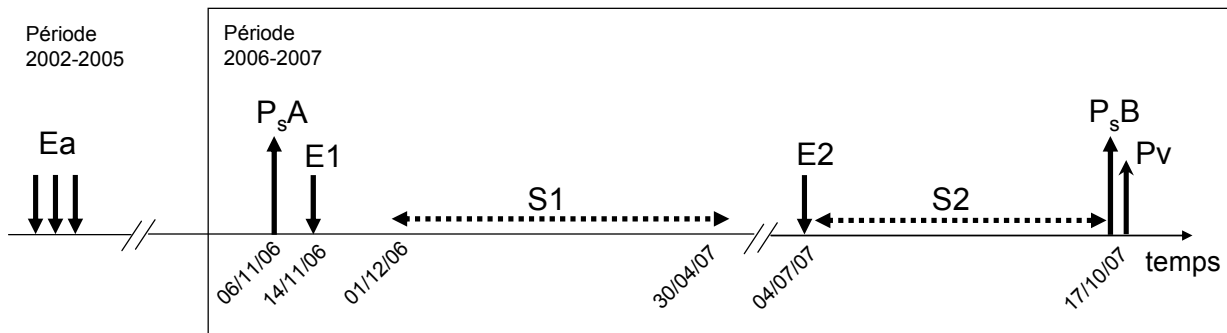


Figure II-4 : Représentation schématique de la chronologie d'acquisition des données

L'acquisition des données de ce travail s'est faite entre novembre 2006 et octobre 2007 (Figure II-4). Tout d'abord, un prélèvement de sol (PsA) a été réalisé afin de mesurer les concentrations du sol pour une série d'éléments chimiques. Nous reviendrons sur ces analyses dans la partie sur les analyses de sol. Le premier épandage de lisier (E1) a été réalisé les 14 et 15 novembre 2006. Ensuite, sur les 4 mois de la saison de pluies (S1) qui a suivi (du 1 décembre 2006 au 31 mars 2007), nous avons fait l'acquisition des données pour la modélisation des flux d'eau, c'est-à-dire la pluie, l'évapotranspiration potentielle, les humidités, les potentiels hydriques etc. Nous reviendrons en détail sur ces données dans la partie modélisation des flux d'eau et de solutés. Sur cette période, des prélèvements de sol hebdomadaires pour l'extraction de la solution de sol ont également été réalisés. Ensuite, le deuxième épandage de lisier a eu lieu les 4 et 5 juillet 2007 (E2) et nous avons fait l'acquisition des données pour la modélisation et les prélèvements de sol pour l'extraction de la solution de sol sur les quatre mois de la saison de pluies 2 (S2) (du 1^{er} juillet 2007 au 17 octobre 2007). Enfin, des prélèvements de sol (PsB) ainsi que des prélèvements de végétaux (Pv) ont été réalisés le 17 octobre 2007 sur la parcelle Témoin ainsi que la parcelle Lisier afin de mesurer les concentrations en Cu et Zn.

1.2.2 Le sol

Le sol des Colimaçons a été classé par Feder et al. (2006) dans la catégorie des Cambisols Andiques (WRB, 2006). Il montre deux horizons : un horizon de surface A (0–40 cm) altéré à une faible profondeur (< 50 cm) par l'activité humaine et un horizon andique B (40–200 cm). La densité du sol est comprise entre 0,8 et 0,9 et le pH est relativement acide (entre 5,4 et 6,2). Ce sol est également très riche en matière organique avec une concentration en carbone

organique (C_{org}) comprise entre 5,8 % en surface et 1,7 % en profondeur. Il est important de noter que le sol des Colimaçons est naturellement riche en Ni, Cr, Cu et Zn avec des concentrations moyennes de 101, 142, 82 et 240 $mg.kg^{-1}$ respectivement. Cette caractéristique est commune aux sols de La Réunion. Elle a été attribuée par Doelsch et al (2006) au caractère volcanique de la roche mère des sols de La Réunion.

1.2.3 Le couvert végétal

Le choix du couvert s'est porté sur la traînage *Stenotaphrum dimidiatum*. Plusieurs raisons ont déterminé ce choix. Tout d'abord, l'épandage de lisier de porc sur un Cambisol Andique recouvert par une prairie est représentatif d'une partie des pratiques agricoles des hauts de La Réunion où sont présents des élevages et des prairies.



Figure II-5 : Couvert végétal de la parcelle totale

Ensuite, la traînage est pérenne, ce qui simplifie l'entretien de la parcelle. Enfin, la traînage possède un système racinaire rampant, ce qui diminue les risques d'influence des racines sur les systèmes de prélèvement de la solution de sol à 60 cm de profondeur. Ainsi on peut considérer que la solution du sol prélevée à 60 cm de profondeur représente l'eau qui sort du système eau-sol-plante.

La traînage a été plantée les 21 et 22 novembre 2006. La procédure d'installation est la suivante (Figure II-5) : le terrain subit au préalable un binage au motoculteur, qui retourne la terre en surface sur à peu près 20 cm. Ensuite, des sillons sont tracés dans le sol à des intervalles de 60 cm. Puis, des plaquettes de traînage de 25 cm de côté disposées en quinconce dans les sillons à 50 cm les unes des autres. 8 plaquettes ont été prélevées au hasard puis analysées en vue d'estimer l'apport extérieur de Cu et Zn liés à ces plaquettes.

1.3 Instrumentation de la parcelle

La parcelle cultivée a été équipée de façon à suivre les flux d'eau et de solutés dans le sol. La station des colimaçons possède une station météorologique (gérée par le CIRAD) faisant partie du réseau « Météo France » et qui se trouve à moins de 100 m de la parcelle cultivée (Figure II-1).

Six sites de mesures ont été installés sur la parcelle cultivée. Pour chaque site, les différents instruments de mesure ont été installés sur la plus petite surface possible, afin de réduire la variabilité spatiale des mesures. De plus, afin d'éviter les interactions entre les appareils de mesure, une distance minimale de 15 cm a été respectée entre chaque instrument.

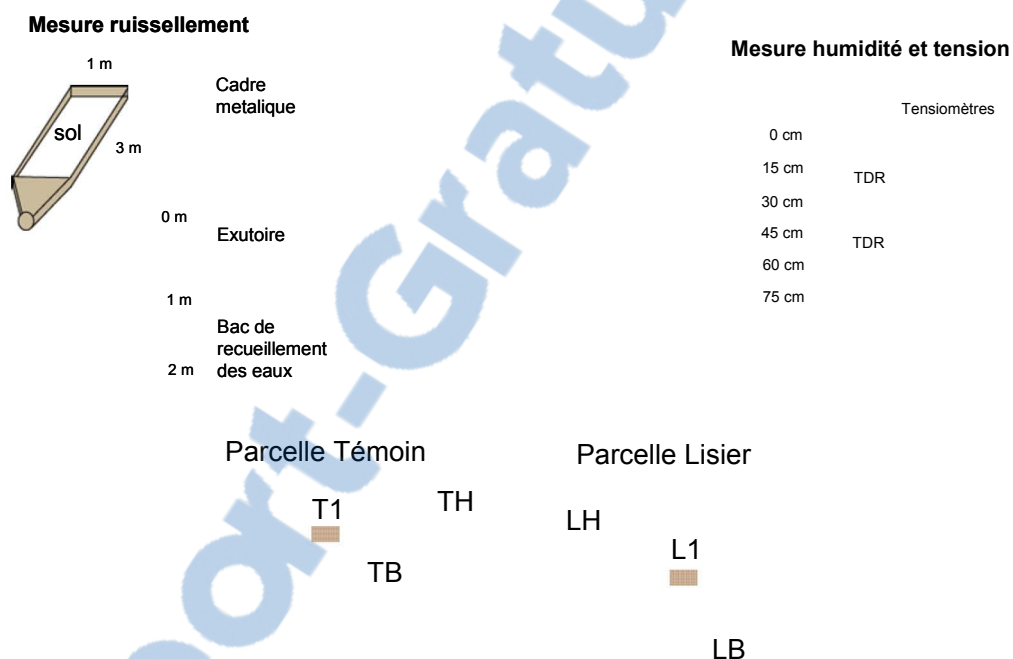


Figure II-6 : Situation et instrumentation des sites de mesure sur les parcelles, en bleu les sites avec les tensiomètres et le TDR et en marron les sites avec les parcelles de ruissellement

1.3.1 Mesures de la pluviométrie et le l'évaporation

La station météorologique fournit les évapo-transpirations potentielles (ETP), les températures moyennes sur 24 heures, les pluies cumulées sur 24 heures, ainsi que les températures minimales et maximales journalières. Un pluviographe à auget basculeur (de type Campbell ARG 100) est installé à proximité de la parcelle expérimentale. Il permet

d'enregistrer la hauteur et surtout l'intensité des précipitations au pas de temps que nous souhaitons.

1.3.2 Mesures de l'humidité et potentiel hydrique

Quatre sites de mesures (2 sur la parcelle témoin et 2 sur la parcelle lisier) sont constitués de 2 sondes TDR à 30 cm et 60 cm de profondeur et 2 tensiomètres automatiques à 45 cm et 75 cm de profondeur (Figure II-6).

Les sondes TDR, (« time domain reflectometry » ou « réflectométrie temporelle ») permettent de déterminer l'humidité d'un sol en mesurant la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans un guide d'ondes formé de deux électrodes métalliques. La vitesse de l'onde varie en fonction de la constante diélectrique du sol qui dépend en grande partie de la teneur en eau. L'étude des mouvements d'eau et de polluants dans le sol impose d'effectuer un suivi des humidités du sol aussi fréquent que possible. L'emploi de la méthode par TDR a l'avantage de ne pas être destructrice. De plus, elle permet d'effectuer des mesures d'humidité automatiquement et régulièrement lorsque les sondes sont reliées à une centrale d'acquisition automatique des données. Les sondes installées sur la parcelle expérimentale sont de type Campbell CS616. Elles sont composées de deux tiges en acier d'une longueur de 30 cm.

Les tensiomètres de type SDEC STCP 850 sont dotés d'un capteur électronique de pression placé juste au-dessus de la céramique poreuse à la profondeur de mesure. La gamme de mesure s'étend de 0 à -850 hPa. L'utilisation des tensiomètres automatiques permet d'effectuer un suivi de la pression de l'eau (potentiel matriciel) dans le sol avec une fréquence élevée.

1.3.3 Mesures du ruissellement

Deux autres sites de mesures (1 sur la parcelle Témoin et 1 sur la parcelle Lisier) sont constitués d'une parcelle de ruissellement rectangulaire de 3 m². Cette parcelle de ruissellement est délimitée par un cadre métallique enfoncé dans le sol sur quelques centimètres. La face aval du cadre présente une forme « en V » afin de conduire les eaux de ruissellement vers un canal collecteur qui les dirige vers une cuve réceptrice au fond de laquelle repose un capteur de pression qui enregistre les variations du niveau de l'eau. Ainsi, le volume d'eau ruisselé pour un événement pluvieux mais aussi le temps d'apparition du

ruissellement après le début d'un épisode pluvieux sont mesurés puisque la hauteur, l'intensité et la durée des pluies sont également enregistrées.

Les sondes TDR, les tensiomètres ainsi que les capteurs de pression de la parcelle de ruissellement sont reliées à une centrale d'acquisition (de type Campbell CR10X-2M via des multiplexeurs de type AM16/32) permettant d'effectuer les mesures automatiquement et de les enregistrer. Le Tableau II-2 résume les données acquises ainsi que leur fréquence d'acquisition.

Tableau II-2 : Récapitulatif des instruments utilisés, des grandeurs mesurées et de la fréquence de mesure

Matériel utilisé	Grandeur mesurée (unité)	Fréquence de mesure
Station météo	ETP	1 mesure/jour
Pluviographe	Pluie (mm)	1 mesure / heure
Sondes TDR	Humidité volumique q ($m^3 m^{-3}$)	1 mesure / heure
Tensiomètre automatique	Potentiel hydrique h (cm)	1 mesure / heure
Parcelle de ruissellement	Hauteur d'eau ruisselée (mm)	1 mesure / heure

1.4 Epandage de lisier de porc

1.4.1 Origine

Le lisier de porc épandu provient de l'élevage de Mme Nourry (Trois Bassins). C'est un élevage intensif de porcs basé sur le schéma décrit dans le chapitre 1 (Figure I-10). Le lisier de porc a été prélevé dans la fosse de stockage qui collecte l'ensemble des préfosse.

1.4.2 Procédure d'épandage

Le premier épandage de lisier de porc a été réalisé les 14 et 15 novembre 2006 et le deuxième épandage les 4 et 5 juillet 2007. Pour chacun de ces deux épandages, 9600 litres de lisier ont été épandus sur la parcelle Lisier. L'épandage de lisier a été réalisé à l'aide d'une lance à incendie (Figure II-7) sur des bandes de 5 mètres de large, du bas de la parcelle en remontant bande par bande vers le haut de la parcelle, ceci afin que l'épandage soit le plus homogène possible.



Figure II-7 : Procédure d'épandage du lisier de porc

1.4.3 Prélèvement du lisier de porc

Avant l'épandage, dix bassines ont été disposées au hasard sur la parcelle. Les échantillons de lisier de porc recueillis dans chaque bassine sont mélangés, donnant ainsi un échantillon représentatif du lisier de porc épandu. Ce prélèvement a été effectué le premier et le deuxième jour de l'épandage. Les échantillons sont conservés au réfrigérateur avant leur analyse. Les analyses de matière sèche, de carbone organique (C_{org}), d'azote total Kjeldahl (NTK), d'azote ammoniacal (NH_4^+), et de nitrate (NO_3^-) sont réalisées le plus vite possible afin de minimiser l'influence de la minéralisation.

1.4.4 Analyses du lisier de porc

1.4.4.1 Analyses des éléments organiques

C_{org} est déterminé selon la norme NF ISO 10694. Le dosage est effectué par combustion sèche sur un analyseur élémentaire THERMOQUEST CN 2100 (mesure par chromatographie

gazeuse). L'étalonnage de l'analyseur est réalisé avec un composé organique pur (glycine). L'azote total est déterminé selon la méthode Kjeldahl. Le dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+) est réalisé par colorimétrie au bleu d'indophénol sur analyseur à flux continu (Alliance Instruments) au laboratoire d'analyse du CIRAD à la Réunion. Le dosage de l'azote nitrique (NO_3^-) est réalisé après réduction sur colonne de cadmium par colorimétrie sur analyseur à flux continu.

1.4.4.2 Analyses des éléments minéraux

Le lisier de porc est un échantillon avec une concentration de matière organique supérieure à 5 %, ainsi une étape préalable de mise en solution est nécessaire avant l'analyse des éléments minéraux. La mise en solution des échantillons est réalisée par attaque acide selon la norme NF X31-147. 0,2 g de lisier sont calcinés à 500°C puis dissous dans un mélange acide nitrique, acide perchlorique et acide fluorhydrique jusqu'à sec.

Le dosage des teneurs est effectué par ICP-OES (Inducted Coupled Plasma - Optic Emission Spectroscopy). Le spectromètre, de marque VARIAN VISTA (Laboratoire d'analyse du CIRAD à Montpellier), est équipé du détecteur CCD (Coupled Charge Device). Des échantillons de références certifiés sont analysés de la même façon à raison de 1 pour 20 échantillons au minimum. Les incertitudes sont estimées à $\pm 10\%$.

1.4.5 Calcul des apports en Cu et Zn par le lisier de porc

La quantité Q en élément (Cu ou Zn) apportée avec les épandages de lisier de porc a été calculée avec l'équation II-1 :

$$\text{II-1} \quad Q = \frac{1}{100} \times \frac{V \times d \times M_s \times [E]}{S}$$

Où Q (Kg.ha^{-1}) est la quantité d'élément (Cu ou Zn) apportée avec un épandage de lisier. V (dm^3) est le volume de lisier de porc apporté par l'épandage, d (kg.dm^{-3}) est la densité du lisier, M_s (%) est le pourcentage de masse sèche dans le lisier de porc, $[E]$ est la concentration en élément (Cu ou Zn) du lisier de porc (mg.kg^{-1} de M_s), et S est la surface de la parcelle Lisier (m^2).

Notons que le volume de lisier apporté par un épandage (V), a été mesuré à l'aide des 10 bassines disposées au hasard sur la parcelle. En effet, le volume de lisier de porc recueilli dans chaque bassine a été mesuré et ramené à la surface de la parcelle.

Calculs des incertitudes

Pour chacune des variables mesurées, l'incertitude est prise égale à l'écart-type σ des mesures, pour le volume de lisier de porc épandu, elle est prise égale à 10 %. Pour les variables dérivées, nous avons utilisé les équations suivantes :

L'incertitude d'une somme ou d'une différence est égale à la somme des incertitudes :

$$\text{II-2} \quad \Delta(A + B) = \Delta(A - B) = \Delta A + \Delta B$$

L'incertitude relative d'un produit ou d'un quotient est la somme des incertitudes relatives :

$$\text{II-3} \quad \text{Pour } C = A \times B \text{ ou, } C = \frac{A}{B} \text{ on a : } \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$$

Ainsi, l'incertitude sur Q noté Δ_Q est donnée par :

$$\text{II-4} \quad \frac{\Delta_Q}{Q} = 0,1 + \frac{\sigma_d}{d} + \frac{\sigma_{M_s}}{M_s} + \frac{\sigma_{[E]}}{[E]} + \frac{\sigma_S}{S}$$

Où Δ_Q est l'incertitude sur la quantité d'élément E apportée avec un épandage de lisier. σ_d est l'écart-type des mesures de densité du lisier, σ_{M_s} est l'écart-type des mesures de pourcentage de masse sèche dans le lisier de porc, $\sigma_{[E]}$ est l'écart-type des mesures de concentration en élément (Cu ou Zn) du lisier de porc (mg.kg^{-1} de M_s), et σ_S est l'écart-type des mesures de surface de la parcelle Lisier (m^2).

1.5 Mesure des concentrations en Cu et Zn du sol

1.5.1 Prélèvement des échantillons de sol

Le prélèvement de sol PsA et PsB ont été réalisés selon le même protocole : l'ensemble des deux parcelles étudiées (Parcelle Lisier + Parcelle Témoin) ont été décomposées en carrés de 5 m sur 5 m (Figure II-8). Les prélèvements de sol sont réalisés à la tarière au centre de chaque carré. Trois intervalle de profondeurs différents ont été sondés : 0-20 cm, 20-40 cm et 40-60 cm. Ils ont été choisis arbitrairement puisque les propriétés du sol sont relativement homogènes. Au total, pour chacune de ces profondeurs de prélèvement, 36 échantillons (21 pour la parcelle Lisier et 15 pour la parcelle Témoin) ont été collectés.

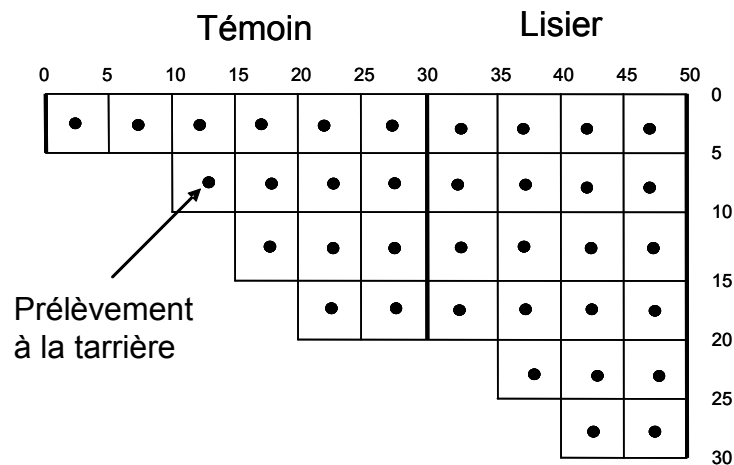


Figure II-8 : Plan d'échantillonnage des sols

1.5.2 Préparation des échantillons de sol

Avant l'analyse, les morceaux de végétaux visibles (tiges, feuilles, ...) ont été retirés des sols, et les agglomérats compacts de sol ont été cassés. Les sols ont été séchés à température ambiante pendant trois jours dans des assiettes en plastique. Ensuite, les échantillons ont été broyés et séchés pendant 24 heures à 105 °C puis conditionnés sous forme de perles (à l'aide de la perleuse « Minifuse 2 » Panalytical) pour leur analyse en Fluorescence X. Cette préparation de perles permet de minimiser les effets de matrice. Le détail de la préparation des perles a été décrit dans le rapport de stage de Sylvain Rigaud (Rigaud, 2006) que nous retranscrivons en annexe 1.

1.5.3 Analyses

Les analyses de la concentration totale en Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, Cr, Cu, Ni, Pb, et Zn ont été réalisées par Fluorescence X. La méthode analytique de Fluorescence X est une méthode spectrométrique élémentaire, c'est à dire qu'elle permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans les échantillons. Son principe est basé sur l'analyse du rayonnement que va émettre un échantillon ayant été excité par des rayons X. La Fluorescence X a été choisie car elle montre une bonne précision d'analyse (du même ordre de grandeur que l'ICP-OES (Rigaud, 2006)), de plus son utilisation entre dans le cadre d'une collaboration entre l'université de la Réunion et le CIRAD Réunion.

1.5.3.1 Principe de la fluorescence X

Les électrons constituant le cortège électronique des atomes sont situés sur des niveaux d'énergies bien définis. Sous l'influence d'un faisceau incident (rayons X), les électrons du cortège électronique d'un atome peuvent être arrachés du niveau d'énergie E_x sur lequel ils sont situés. Le niveau libre est alors susceptible d'être comblé par des électrons situés sur un niveau d'énergie supérieure ($E_y > E_x$). Ces transitions s'accompagnent de l'émission de photons (rayonnement de fluorescence) (Despujols, 2000) (Figure II-9). Chaque transition d'un niveau d'énergie de départ vers un niveau d'énergie d'arrivée laissé vacant par l'électron éjecté donne lieu à une « raie » et à chaque couche correspond une « série » de raies (Jenkins, 1999) (Tableau II-3).

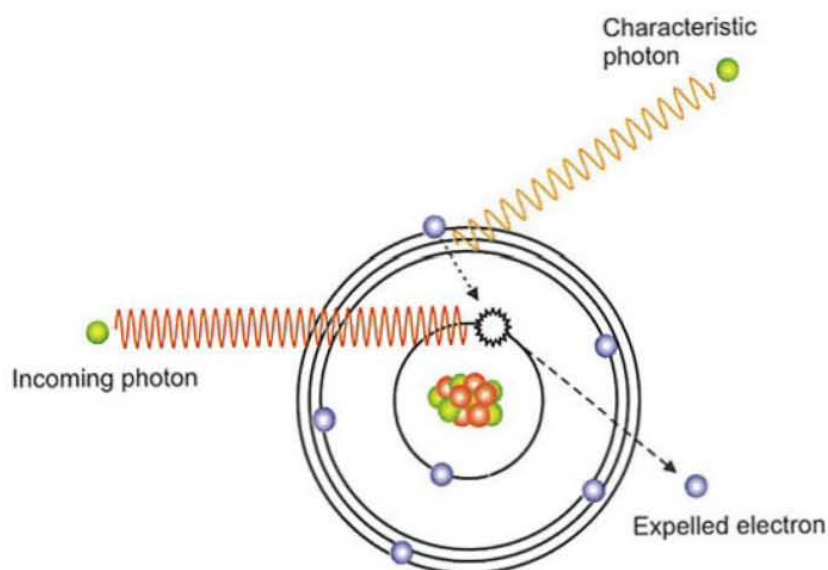


Figure II-9 : Raie de l'émission de fluorescence X

Tableau II-3 : Nomenclature des raies de fluorescence X

Nom de la raie	Niveau	Niveau
	d'origine de l'électron	d'arrivée de l'électron
K α 1	L3	K
K α 2	L2	K
K β 1	M3	K
L α 1	M5	L3
L β 1	M4	L2
M α 1	N7	M5

L'utilisation analytique de la fluorescence X repose sur le fait que l'intensité du rayonnement de fluorescence émis est proportionnelle au nombre des atomes excités, et les longueurs d'ondes qui le composent sont caractéristiques de ces atomes. Les raies les plus intenses de chaque série (préférentiellement mesurées) sont : la raie K α 1 ou le doublet K α (les raies K α 1 et K α 2 sont généralement non résolues) pour la série K et la raie L α 1 pour la série L.

1.5.3.2 Paramétrage de l'appareil

Les analyses de fluorescence X ont été réalisées à l'aide du spectromètre à fluorescence X Axios PW4400 de Panalytical (CEREGE). Le paramétrage de l'appareil, la calibration et les calculs d'incertitudes ont été réalisés lors du stage de Sylvain Rigaud (annexe 2). Nous retranscrivons ici le principe général de la calibration et de la détermination de l'incertitude.

La calibration de l'appareil a été réalisée au moyen de 10 standards internationaux de sol et 7 standards internationaux de roches et minéraux. Les standards ont été analysés et les intensités enregistrées par le détecteur (I) ont été mises en rapport avec les concentrations sur un graphique I=f(C). Ceci a permis de tracer des droites de régression pour chaque élément. Elles correspondent aux droites d'étalonnage de l'appareil et leurs équations ont été utilisées dans le calcul des concentrations des échantillons.

L'incertitude totale de l'analyse comprend les incertitudes sur la préparation des échantillons, l'incertitude sur l'analyse proprement dite (incertitude aléatoire de l'appareil) et l'incertitude sur le comptage de l'intensité.

Ainsi, l'incertitude totale calculée avec un degré de confiance de 95,5% (+/- 2 écart-type) est de 5,2 mg.kg⁻¹ pour Ni, de 2,9 mg.kg⁻¹ pour Cu, et de 2,1 mg.kg⁻¹ pour Zn.

1.5.3.3 Analyses statistiques

Les concentrations en éléments dans les sols de la parcelle Témoin ont été comparées à celles de la parcelle Lisier. Pour évaluer de manière objective la signification des différences observées, des tests statistiques ont été réalisés. Les moyennes ont été comparées à l'aide du test statistique de Student au seuil de 5 %. La normalité des séries d'échantillons a été préalablement vérifiée à l'aide des coefficients de Skewness et de Kurtosis. L'égalité des variances a été également préalablement vérifiée à l'aide du test statistique de Fisher au seuil de 5 %. Dans certains cas, les données que nous voulions comparer montraient des variances non égales. Nous avons, dès lors, tenu compte de ce résultat en supposant les variances non égales dans le test de Student.

1.6 Calcul de la masse exogène de Cu et Zn dans le sol

La parcelle Lisier a reçu des apports en Cu et Zn avec les épandages de lisier de porc. Ainsi, dans la parcelle Lisier, il y a deux sources de Cu et Zn : Cu et Zn naturellement présents dans le sol (fond pédogéochimique) et Cu et Zn qui sont apportés par le lisier de porc. La première source est une source naturelle et la deuxième est une source que nous avons appelé « exogène ».

Nous avons défini la masse exogène M ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) en Cu ou Zn comme étant la masse de Cu ou Zn présente dans le sol et qui provient des épandages de lisier de porc. Nous avons calculé cette masse exogène pour chacune des trois tranches de sol étudiées (0-20, 20-40 et 40-60 cm) avec l'équation suivante :

$$\text{II-5} \quad M = 10 \times tr_s \times d \times M_s \times ([E]_L - [E]_{j\text{pg}L})$$

Où M est la masse exogène en un élément (Cu ou Zn) ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$), d est la densité du sol ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), tr_s est l'épaisseur de la tranche de sol considérée (toujours égale à 0.2 m), M_s est le pourcentage de masse dans le sol (%), $[E]_L$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) est la concentration en élément (Cu ou Zn) mesurée sur la parcelle Lisier, et $[E]_{j\text{pg}L}$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) est la concentration en élément E naturellement présente sur la parcelle Lisier.

Chacun des termes de cette équation a été mesuré sur le terrain, sauf $[E]_{\text{pgL}}$, qui est la concentration en élément (Cu ou Zn) de la parcelle Lisier s'il n'y avait pas eu d'épandage. Nous l'avons estimée avec deux méthodes différentes.

Remarque : Par soucis de clarté, le raisonnement de la méthode 1 ainsi que celui de la méthode 2 sont détaillés pour le cas de Cu, ils ont été appliqués de la même manière pour Zn.

1.6.1 Méthode 1

La méthode 1 consiste à comparer les concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et de la parcelle Témoin. Le postulat de départ est que la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Témoin notée $[Cu]_T$ est égale à la concentration naturelle en Cu de la parcelle Lisier notée $[Cu]_{\text{pgL}}$, c'est à dire la concentration en Cu de la parcelle Lisier si il n'y avait pas eu d'épandage de lisier.

Ainsi, l'équation II-5 devient :

$$\text{II-6} \quad M_{Cu} = 10 \times tr_s \times d \times M_s \times ([Cu]_L - [Cu]_T)$$

Où M_{Cu} est la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$), d est la masse volumique du sol ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), tr_s est l'épaisseur de la tranche de sol considérée (toujours égale à 0.2 m), M_s est le pourcentage de masse sèche du sol (%), $[Cu]_L$ est la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Lisier ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), et $[Cu]_T$ est la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Témoin ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Calculs des incertitudes

L'incertitude sur S, d, M_s , [E] est prise égale à l'écart-type des mesures effectuées sur le terrain. Pour les variables dérivées, nous avons utilisé les équations II-2 et II-3.

Ainsi, l'incertitude sur M noté Δ_M est donnée par :

$$\text{II-7} \quad \frac{\Delta_M}{M} = \frac{\sigma_d}{d} + \frac{\sigma_{M_s}}{M_s} + \frac{\sigma_{[Cu]_L} + \sigma_{[Cu]_T}}{[Cu]}$$

Où Δ_M est l'incertitude sur la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$), σ_d est l'écart-type des mesures de masse volumique du sol ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), σ_{M_s} est l'écart-type des mesures de pourcentage de masse sèche du sol (%), $\sigma_{[Cu]_L}$ est l'écart-type des concentrations en Cu mesurées sur la parcelle Lisier ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), et $\sigma_{[Cu]_T}$ est l'écart-type des mesures de concentration en Cu de la parcelle Témoin ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

1.6.2 Méthode 2 : la méthode typologique

La méthode 2, la méthode typologique fait le postulat de départ que la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Témoin notée $[Cu]_T$ est différente de la concentration naturelle en Cu de la parcelle Lisier notée $[Cu]_{fpgL}$.

A l'état naturel, il a été démontré (Baize, 1997; Dère et al., 2006) qu'il existe une relation linéaire $f(x)$ entre la concentration naturelle en élément majeur du sol (Al, Fe, ...) et les concentrations naturelles en éléments traces métalliques (Cu, Zn, etc..). Ici, nous avons choisi d'utiliser la relation entre Cu et Al ainsi que la relation entre Zn et Al. En effet, ces relations ont donné les meilleurs résultats avec la régression linéaire par rapport aux relations avec Fe et Ni qui ont aussi été testées.

Prenons l'exemple de Cu et d'Al :

On a :

$$[Cu]_{fpg} = f([Al]_{fpg})$$

Où $[Cu]_{fpg}$ est la concentration naturelle en Cu, c'est-à-dire la concentration liée au fond pédogéochimique, et $[Al]_{fpg}$ est la concentration naturelle en Al, c'est-à-dire la concentration liée au fond pédogéochimique.

Dans le cas de la parcelle Témoin, la concentration en Cu mesurée $[Cu]_T$ est égale à la concentration naturelle $[Cu]_{fpg}$ et la concentration en Al mesurée $[Al]_T$ est égale à la concentration naturelle $[Al]_{fpg}$.

On a donc :

$$[Cu]_T = [Cu]_{fpgT} \quad \text{et} \quad [Al]_T = [Al]_{fpgT}$$

On peut donc écrire :

$$[Cu]_T = f([Al]_T)$$

Aussi, nous avons tracé $[Cu]_T$ en fonction de $[Al]_T$ et par régression linéaire, nous avons obtenu $f(x)$. La pertinence de la régression linéaire a été estimée par le coefficient de détermination R^2 .

Dans le cas de la parcelle Lisier, la concentration en Cu mesurée $[Cu]_L$ est différente de la concentration en Cu naturelle puisque du Cuivre est amenée avec les épandages de lisier.

Soit :

$$[Cu]_L \neq [Cu]_{fpgL}$$

Néanmoins, l'apport d'Al par l'épandage de lisier est négligeable devant la concentration en Al du sol, donc :

$$[Al]_L = [Al]_{fpgL}$$

Ainsi, si on applique la relation $f(x)$ déterminée sur la parcelle Témoin, on peut calculer la concentration en Cu naturelle de la parcelle Lisier, notée $[Cu]_{fpgL}$, en effet :

$$[Cu]_{fpgL} = f([Al]_L)$$

L'incertitude sur $[Al]_L$ est prise égale à l'écart-type σ des mesures effectuées sur le terrain. Nous avons estimé l'incertitude sur $[Cu]_{fpgL}$ notée $\Delta_{M[Cu]fpgL}$ par :

$$\frac{\Delta_{[Cu]fpgL}}{[Cu]_{fpgL}} = \frac{\sigma_{[Al]_L}}{[Al]_L} + 1 - R^2$$

Où $\Delta_{[Cu]fpgL}$ est l'incertitude sur la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($kg \cdot ha^{-1}$), $\sigma_{[Al]_L}$ est l'écart-type des mesures de masse volumique du sol ($kg \cdot dm^{-3}$), et R^2 est le coefficient de détermination.

Ainsi, l'équation II-5 devient :

$$\text{II-8} \quad M_{Cu} = 10 \times tr_s \times d \times M_s \times ([Cu]_L - [Cu]_{fpgL})$$

Où M_{Cu} est la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($kg \cdot ha^{-1}$), d est la masse volumique du sol ($kg \cdot dm^{-3}$), tr_s est l'épaisseur de la tranche de sol considérée (toujours égale à 0.2 m), M_s est le pourcentage de masse sèche du sol (%), $[Cu]_L$ est la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Lisier ($mg \cdot kg^{-1}$), et $[Cu]_{fpgL}$ est l'estimation de la concentration naturelle en Cu de la parcelle Lisier estimée par la méthode typologique ($mg \cdot kg^{-1}$).

Calculs des incertitudes

L'incertitude sur d , M_s , $[Cu]_L$ est prise égale à l'écart-type σ des mesures effectuées sur le terrain. Pour les variables dérivées, nous avons utilisé les équations **II-2** et **II-3**.

Ainsi, dans ce cas, l'incertitude sur M noté Δ_M est donnée par :

$$\text{II-9} \quad \frac{\Delta_M}{M} = \frac{\sigma_d}{d} + \frac{\sigma_{M_s}}{M_s} + \frac{\sigma_{[Cu]_L} + \Delta_{[Cu]_{fpgL}}}{[Cu]_L}$$

Où Δ_M est l'incertitude sur la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($kg.ha^{-1}$), σ_d est l'écart-type des mesure de masse volumique du sol ($kg.dm^{-3}$), σ_{M_s} est l'écart-type des mesure de pourcentage de masse sèche du sol (%), $\sigma_{[Cu]_L}$ est l'écart-type des concentrations en Cu mesurées sur la parcelle Lisier ($mg.kg^{-1}$), et $\Delta_{[Cu]_{fpgL}}$ est l'incertitude sur la concentration naturelle en Cu de la parcelle Lisier estimée par la méthode typologique ($mg.kg^{-1}$).

1.7 Mesure des concentrations en Cu et Zn des végétaux

1.7.1 Prélèvement des échantillons de végétaux

Les prélèvements de traînage (Pv) ont été réalisés sur la parcelle Témoin et sur la parcelle Lisier en octobre 2007. Pour chacune des parcelles, 6 échantillons ont été prélevés à des endroits choisis aléatoirement. L'échantillonnage de végétaux consiste à prélever toute la partie végétative (tiges + feuilles) sur $1 m^2$.

1.7.2 Préparation des échantillons de végétaux et analyses

Les échantillons ont été traités de la façon suivante : les végétaux ont été lavés à l'eau distillée afin de retirer toutes les particules de sol, puis ils ont été séchés à $60^\circ C$ pendant 24 h. Ensuite, ils ont été minéralisés à $500^\circ C$ et les cendres ont été reprises à l'HCl 6 N. Les solutions ainsi obtenues sont analysées par ICP-OES afin de déterminer les concentrations en Cu et Zn. Les résultats sont estimés à $\pm 10 \%$.

1.7.3 Analyses statistiques

Les concentrations en éléments dans les végétaux de la parcelle Témoin ont été comparées à celles de la parcelle Lisier. Pour évaluer la signification des différences observées, des tests statistiques ont été réalisés. La procédure suivie est la même que pour les sols.

1.8 Calcul de la masse de Cu et Zn prélevée par les plantes

Nous avons calculé la masse en élément (Cu ou Zn) prélevée par les plantes (notée P en $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) avec l'équation suivante :

$$\text{II-10} \quad P = MV_S \times ([E]_{VL} - [E]_{VT})$$

Où MV_S est la masse sèche de végétaux ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), $[E]_{VL}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) est la concentration en élément (Cu ou Zn) mesurée sur les végétaux de la parcelle Lisier, et $[E]_{VT}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) est la concentration en élément (Cu ou Zn) mesurée sur les végétaux de la parcelle Témoin.

1.9 Etude de la solution de sol

1.9.1 Extraction de la solution de sol

Nous avons utilisé deux méthodes d'extraction de la solution du sol. La première est un système de lysimètres à mèche installé sur la parcelle. La deuxième est une méthode de centrifugation. Seule la deuxième méthode a permis de récupérer des échantillons de solution de sol. Ainsi, nous ne présenterons que les résultats obtenus à partir de la méthode de centrifugation. Il est important de noter que, dans les deux cas, la solution du sol a été prélevée à 60 cm de profondeur c'est-à-dire en dehors de la zone d'influence des racines du couvert végétal. On peut donc considérer qu'elle représente l'eau qui sort du système.

1.9.1.1 Lysimètres à mèche

Quatre lysimètres à mèche ont été installés sur les parcelles. Les lysimètres à mèche (Figure II-10) collectent la solution du sol sur une aire réduite mais significative, sous un volume de sol non déstructuré. Leur intérêt provient de l'utilisation des propriétés capillaires d'une mèche en fibre de verre, pour extraire des flux non saturés. La mèche en fibre de verre, sortant d'un plateau collecteur, agit comme un milieu poreux contenant une colonne d'eau et exerce une succion sur le sol sus-jacent, contrôlé par le régime de flux. Un tel lysimètre permet aussi une mesure hautement représentative des flux percolés puisqu'il recueille l'eau mobile de la matrice solide et l'eau des macropores, sur une gamme de pression allant de 0 à 10 Kpa, de façon continue et sans source extérieure de vide (Knutson and Selker, 1994; Lacas, 2005).

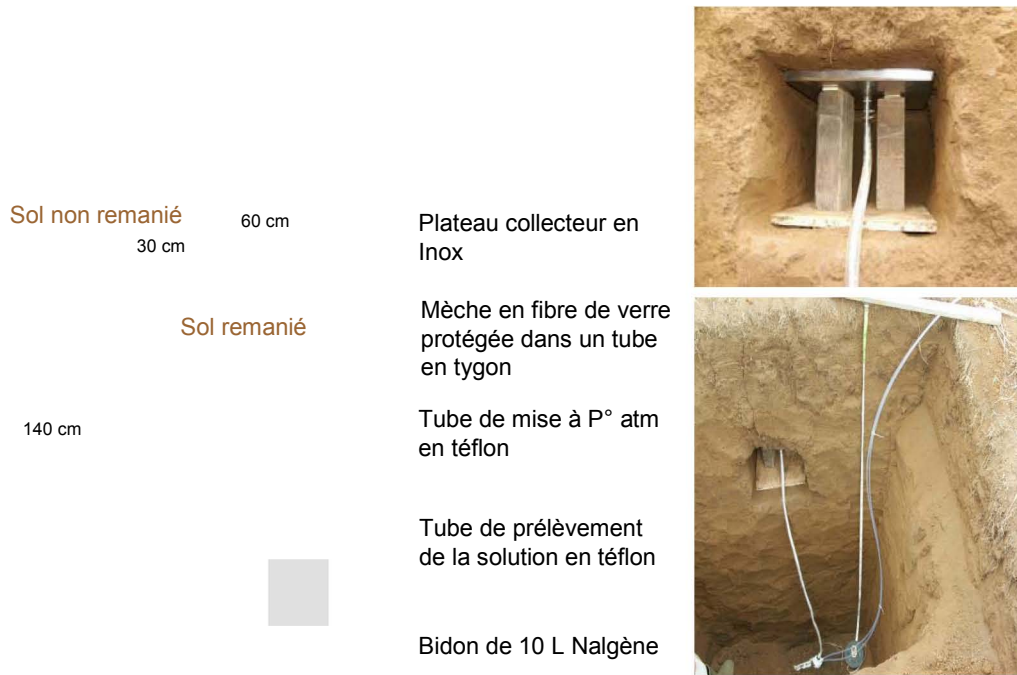


Figure II-10 : Schéma du lysimètre à mèche

Les lysimètres n'ont permis de recueillir de la solution de sol qu'entre les 21/02/2007 et le 14/03/2007. Ils n'ont pas fonctionné avant et lorsqu'ils ont fonctionné, ils ne permettaient de récupérer qu'une très faible partie du drainage (environ 2 %). Donc, les résultats sont trop peu nombreux et leur représentativité peut être mise en doute. C'est pourquoi, nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus avec la centrifugation. Ce dysfonctionnement des lysimètres pourrait être attribué à un désamorçage de la mèche en fibre de verre. En effet, les premières pluies n'ont eu lieu que 2 mois après leur installation.

1.9.1.2 Méthode par centrifugation

Des échantillons de sol ont été prélevés chaque semaine en vue de l'extraction de la solution de sol. Ces prélèvements consistent en un prélèvement à la tarière à 60 cm de profondeur. Ils sont réalisés sur la parcelle Témoin et sur la parcelle Lisier. Ces prélèvements hebdomadaires s'étendent du 1^{er} novembre 2006 au 30 avril 2007 et du 1^{er} juillet 2007 au 17 octobre 2007.

La procédure d'extraction de la solution de sol a été adaptée de (Keller, 1995) le protocole utilisé est le suivant (Figure II-11) : du géotextile est disposé au fond de tubes à centrifugation percés au fond. 50 g de sol frais sont disposés dans chaque tube et placés dans des adaptateurs. Le tout est centrifugé à 6000 G pendant 60 minutes (centrifugeuse Eppendorf

centrifuge 5810-R). La solution de sol est récupérée au fond des adaptateurs. La procédure est répétée jusqu'à l'obtention de 32 ml de solution de sol.

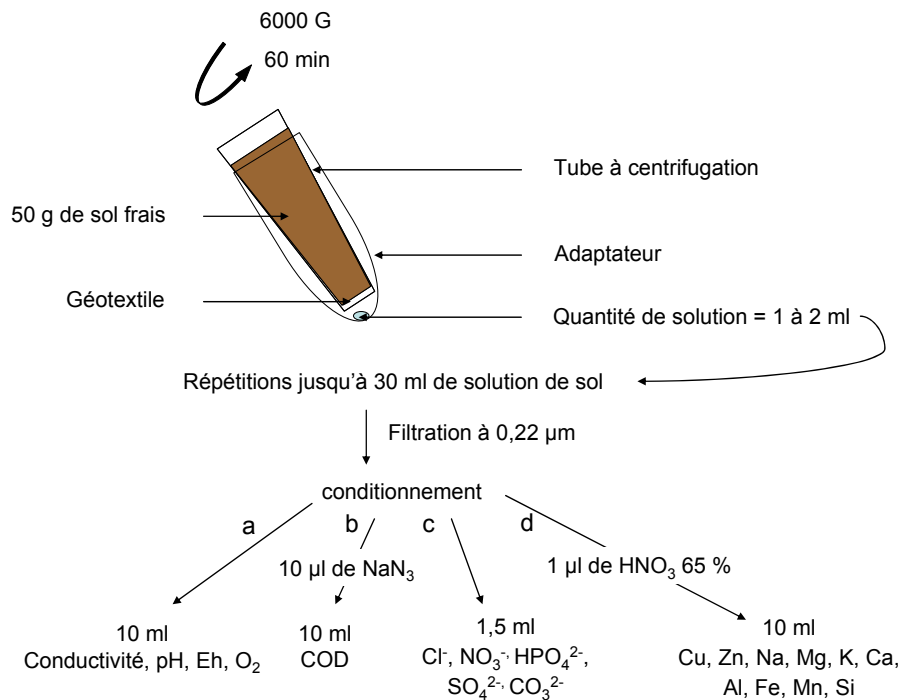


Figure II-11 : Illustration de l'extraction de la solution de sol et traitement des solutions

1.9.2 Conditionnement et analyses

Les solutions ainsi prélevées sont conservées dans des récipients hermétiques pour éviter au maximum le contact avec l'air. La solution obtenue est filtrée à 0,2 µm (filtres sartorius modèle minisart high flow avec membrane en polyethersulfone) puis conditionnée en 3 aliquotes de 10 ml et 1 aliquote de 1,5 ml (Figure II-11). L'aliquote (a) sert pour les mesures de pH, de potentiel redox (Eh), de température (T°), et de conductivité électrique. Elles sont réalisées immédiatement après le prélèvement. L'aliquote (b) traitée à l'azide de sodium permet de mesurer les teneurs en carbone organique dissous (COD). L'azide de sodium ou azoture de sodium (NaN₃) est un poison qui empêche que des micro-organismes ne se développent. L'aliquote (c) non acidifiée sert pour les mesures de concentrations en anions (NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ et CO₃²⁻) qui sont quantifiés par électrophorèse capillaire (Watersélectrophorese). L'aliquote (d) acidifiée à l'acide nitrique concentré (acide nitrique Fischer 70% grade analyse de traces) sert pour l'analyse des concentrations en éléments majeurs Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe_{Tot}, Al³⁺, Mn²⁺, et Si²⁺, ainsi que les concentrations en éléments traces Cu²⁺ et Zn²⁺ qui sont réalisées par ICP-MS (Varian Vista au SARM à

Vandoeuvre-les-Nancy). L'addition d'acide nitrique permet d'éviter la précipitation d'oxydes qui pourraient piéger des éléments traces métalliques.

1.10 Modélisation des flux d'eau et de solutés

1.10.1 Saison des pluies et irrigation

L'acquisition des données pour la simulation des flux d'eau a été réalisée sur les saisons des pluies S1 et S2 (Figure II-4). S1 qui s'étend du 1^{er} décembre 2006 au 31 mars 2007 correspond aux quatre mois les plus pluvieux de la saison des pluies naturelles comprise entre novembre et mars. S2 est artificielle et s'est déroulée du 1^{er} juillet 2007 au 17 octobre 2007. Les pluies moyennes mensuelles, estimés à partir de l'étude de Chopart et Mézino (2003), ont été reproduites par arrosage en deux apports mensuels.

Lors de la modélisation, les jours ont été numérotés et le 1^{er} janvier 2007 a été arbitrairement choisi comme le jour 0. Ainsi, S1 va donc des jours -31 à 89 et S2 va des jours 182 à 305.

1.10.2 Les lois de transfert d'eau et de solutés dans un sol non saturé

De nombreux auteurs ont déjà présenté dans le détail, les équations fondamentales du transfert ainsi que les variables descriptives qui permettent de caractériser les transferts d'eau en milieu non saturé. Nous présenterons donc de manière succincte les équations de base de l'écoulement d'eau et de transfert de solutés dans un milieu non saturé. Pour plus de détails, nous renvoyons aux nombreux ouvrages (livres, articles et thèses) portant sur ce thème par exemple Gaudet et Vauclin (2005), Musy et Soutter (1991), et Payet (2005).

1.10.3 Transfert d'eau

L'utilisation des lois de transfert d'eau et de solutés dans un sol nous a amené à faire les hypothèses suivantes :

- Le sol est considéré comme un milieu poreux homogène, rigide, et isotrope.
- L'écoulement est unidirectionnel et vertical.

- L'eau dans le sol, supposée incompressible, est toujours en phase liquide et l'air est à la pression atmosphérique, supposée constante.
- Les phénomènes d'hystérésis sont négligeables devant la variabilité spatiale du milieu, (notamment pour la relation pression – teneur en eau).
- À tout instant, l'état hydrique du sol peut être défini par ses variables d'état c'est-à-dire :
 - o La teneur volumique en eau du sol (θ) en $[L^3.L^{-3}]$ définie par :

$$\text{II-11} \quad \theta = \frac{V_e}{V}$$

Où V_e est le volume d'eau $[L^3]$ et V est le volume unitaire de matériaux poreux $[L^3]$. En général θ est exprimée en $m^3.m^{-3}$.

- o La pression de l'eau du sol (h) est aussi appelée potentiel hydrique en $[L]$. Elle représente l'effet des phénomènes capillaires aux interfaces eau-air et des forces de liaison entre l'eau du sol et la pression atmosphérique.
- h est définie par :

$$\text{II-12} \quad h = \frac{(p_e - p_g)}{\rho_e \cdot g}$$

Où $p_e [M.L^{-1}.T^2]$ est la pression d'eau, p_g est la pression de gaz dans le sol $[M.L^{-1}.T^2]$, ρ_e est la masse volumique de l'eau $[M.L^{-3}]$, et g est l'intensité de pesanteur $[M.T^{-2}]$. En général, h est exprimée en hauteur de colonne liquide par rapport à la pression du gaz (généralement prise à la pression atmosphérique $p_g = p_0$), donc en m .

Sous les hypothèses ci-dessus, l'écoulement monodirectionnel vertical de l'eau dans le sol est décrit par la relation de conservation de la masse (II-13) et la loi de Darcy généralisée (II-14).

$$\text{II-13} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} - \Gamma(s, t)$$

θ est la teneur volumique en eau ($m^3.m^{-3}$), q est la densité de flux volumique ($m.s^{-1}$) et Γ ($m^3.m^{-3}.s^{-1}$) est le taux d'extraction d'eau par les racines situées à la profondeur z au temps t .

$$\text{II-14} \quad q = -K(\theta) \times \left(\frac{\partial h(\theta)}{\partial z} - 1 \right)$$

$K(\theta)$ est la conductivité hydraulique du sol ($m \cdot s^{-1}$) qui est une fonction fortement non linéaire de l'humidité (θ), $h(\theta)$ est la pression de l'eau du sol (m) qui est également une fonction fortement non linéaire de l'humidité (θ).

L'introduction de l'équation (II-14) dans l'équation (II-13) conduit à l'équation de Richards étendue au cas d'un sol colonisé par les racines (II-15).

$$\text{II-15} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K(\theta) \left(\frac{\partial h(\theta)}{\partial z} - 1 \right) \right\} - \Gamma(z, t)$$

Elle montre que l'écoulement de l'eau est conditionné par les propriétés de rétention $h(\theta)$ et de conduction hydraulique $K(\theta)$ du sol, et par la présence du système racinaire de la végétation assimilé à un terme puit, $\Gamma(z, t)$. Cette équation est fortement non linéaire et n'admet de solution que dans des cas très particuliers. Aussi, elle est résolue de manière numérique, dans notre cas avec le model Hydrus-1D (Simunek and van Genuchten, 1997).

L'axe des profondeurs z est orienté positivement vers le bas avec une origine prise à la surface du sol.

1.10.4 Bilan hydrique d'une tranche de sol

L'intégration de l'équation (II-13) entre la surface du sol et une cote z_0 conduit à :

$$\text{II-16} \quad \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{z_0} \theta(z, t) dz = \int_0^{z_0} \frac{\partial}{\partial z} q(z, t) dz - \int_0^{z_0} \Gamma(z, t) dz$$

avec

- $\int_0^{z_0} \theta(z, t) dz = S(t)$ est le stock d'eau (mm) contenu à l'instant t dans le profil de sol $[0, z_0]$
- $\int_0^{z_0} \Gamma(z, t) dz = t_r(t)$ est le taux de transpiration ($mm \cdot j^{-1}$) du couvert végétal, à condition de considérer z_0 (dont le choix est arbitraire) supérieure à la profondeur maximum d'enracinement z_r max.
- $\int_0^{z_0} \frac{\partial}{\partial z} q(z, t) dz = q(z_0, t) - q(0, t)$
 - $q(0, t)$ est le flux traversant la surface du sol ($mm \cdot j^{-1}$) défini par $q(0, t) = P - ev - r$

Où P , ev et r sont respectivement la pluie incidente, l'évaporation, et ruissellement

○ $q(z_0, t)$ est le flux écoulé à travers la cote z_0 (mm.j^{-1})

Ainsi II-16 devient :

$$\text{II-17} \quad \frac{\partial}{\partial t} S(t) = q(0, t) - q(z_0, t) - t_r(t)$$

L'intégration de l'équation (II-17) entre un instant t_1 et un instant t_2 conduit à :

$$\text{II-18} \quad \Delta S = \int_{t_1}^{t_2} (p - r) dt - \int_{t_1}^{t_2} (ev + t_r) dt - \int_{t_1}^{t_2} q(z_0, t) dt$$

que l'on peut aussi écrire $\Delta S = P - R - ETR - D$

ΔS est la variation du stock d'eau entre deux instants t_1 et t_2 ; P , R , ETR et D sont respectivement les lames d'eau (mm) infiltrées, ruisselées, évapotranspirées et écoulées à la base du profil sur cette période de temps.

1.10.5 Définition des termes du bilan hydrique

a) La pluie incidente (P)

La pluie incidente est la pluie tombant sur le sol couvert ou non. Elle est exprimée en volume d'eau par unité de surface (L m^{-2}) ou hauteur d'eau (mm). La pluie incidente n'est pas forcément la pluie arrivant au sol. En effet, cette pluie incidente peut être interceptée par le système foliaire des plantes et peut s'évaporer sans même avoir touché le sol. Dans le calcul du bilan hydrique, cette lame d'eau interceptée est intégrée dans le terme d'évapotranspiration réelle (ETR).

b) L'évapotranspiration réelle (ETR)

L'évapotranspiration réelle (ETR) désigne la quantité d'eau réellement perdue sous forme de vapeur d'eau par le couvert végétal. Les transferts d'eau du système sol-plante-atmosphère peuvent s'effectuer selon deux voies, soit par évaporation directe de l'eau du sol, soit par évaporation de l'eau de transpiration des végétaux. Les deux processus se produisent simultanément et de manière telle qu'il est difficile de les distinguer, si bien qu'ils sont englobés sous le terme d'évapotranspiration. Selon que le sol soit cultivé ou nu, l'ETR n'est pas estimée de la même façon. Pour un sol cultivé, l'ETR est estimée à partir de

l'évapotranspiration potentielle (ETP) selon l'équation **II-19**. L'ETP est définie comme étant la demande évaporatoire de l'air quand les conditions d'humidité du sol ne sont pas limitantes pour la consommation de la plante.

$$\text{II-19} \quad \text{ETR} = \text{ETP} \times K_c$$

Où K_c est le coefficient cultural.

Dans le cas d'un gazon K_c est très proche de 1. Nous avons donc considéré que dans notre cas $\text{ETR} = \text{ETP}$.

c) Le ruissellement (R)

La capacité d'absorption en eau du sol est limitée, si bien que lorsque le régime d'alimentation excède cette capacité, l'eau s'accumule en flaques à la surface du sol ou ruisselle selon la pente du terrain. Le processus de ruissellement est donc largement dépendant des processus d'infiltration de l'eau dans le sol. L'infiltration, et donc le ruissellement, sont conditionnés par divers facteurs dont les plus significatifs relèvent d'une part du sol (par le biais de ses caractéristiques hydrodynamiques, de sa pente, de sa texture, de sa structure et de son état de surface) et de l'autre des conditions initiales et du débit d'alimentation et de l'intensité de la pluie.

1.10.6 Transfert de solutés

La présence de solutés dans la phase liquide du sol résulte d'apports externes et d'interactions avec les différentes phases du sol. Dans le cas de molécules peu ou pas volatiles, seules les réactions entre la solution du sol et la phase solide sont à considérer. Ainsi, dans le cas d'un transport monodirectionnel vertical, la conservation de la masse d'une espèce chimique susceptible d'interagir avec la phase solide du sol et de subir des transformations bio-physico-chimiques dans un milieu non saturé colonisé par les racines conduit très classiquement à l'équation suivante (Vauclin, 1994) :

$$\text{II-20} \quad \frac{\partial M}{\partial t} = -\frac{\partial q_m}{\partial z} + \sum_{i=1}^n \phi_i - A$$

- $M = \theta C + \rho_d S$ est la quantité totale du soluté par unité de volume de sol (kg m^{-3}), C et S étant respectivement les concentrations dans la solution et dans la phase solide du sol, dont la masse volumique sèche est ρ_d .
- q_m est la densité de flux massique ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) du soluté. En admettant la validité de la loi de Fick, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\text{II-21} \quad q_m = qC - \theta D \frac{\partial C}{\partial z}$$

où q (m s^{-1}) est le flux hydrique (donné par la loi de Darcy) et D ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) est le coefficient de dispersion hydrodynamique.

- $\sum_{i=1}^n \phi_i$ inclut les différents processus chimiques autres que ceux résultant des interactions solide-solution, tels que les transformations d'origine microbiologique.
- A (kg s^{-1}) représente l'éventuel taux de prélèvement de la substance par le système racinaire. Il est tel que :

$$\begin{aligned} A &= A(z,t) & \text{pour} & & z \leq z_r(t) \\ A &= 0 & \text{pour} & & z > z_r(t) \end{aligned}$$

1.10.7 Bilan de masse d'une tranche de sol

L'intégration de l'équation (II-20) entre la surface du sol et une profondeur $z_0 \geq z_r \text{ max}$ conduit à :

$$\text{II-22} \quad \Delta M = \int_{t_1}^{t_2} q_m(0,t) dt - \int_{t_1}^{t_2} q_m(z_0,t) dt + \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^n \phi_i dt - \int_{t_1}^{t_2} A(z,t) dt$$

[a] [b] [c] [d]

Dans notre cas, ΔM exprime que la variation du stock de soluté entre deux instants $\Delta t = t_2 - t_1$. Elle est égale à la différence entre les apports par fertilisation à la surface (terme [a]) et les sorties : la lixiviation à la base du profil (terme [b]), le prélèvement par la plante et l'accumulation dans les racines et les parties aériennes (terme [d]). Dans le cas des métaux, le terme [c] est négligé.

1.11 Modèle HYDRUS-1D

HYDRUS-1D a été utilisé pour simuler les flux d'eau dans le sol.

1.11.1 Principe

HYDRUS-1D est un programme de modélisation hydrodynamique qui fait le postulat d'un domaine de flux simple décrit par l'équation de Richards (II-14). Le programme résout numériquement l'équation de Richards pour les flux d'eau en une dimension (Simunek et al., 1998). Pour cela, des relations fonctionnelles qui relient les grandeurs h , K et θ sont utilisées. Ce sont les fonctions de rétention $h(\theta)$ et de conductivité $K(\theta)$. Ici, nous avons fait le choix d'utiliser les fonctions de Van-Genuchten II-23 et II-24 (van Genuchten, 1980).

$$\text{II-23} \quad \theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases}$$

$$\text{II-24} \quad K(\theta) = K_s \times \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \times \left[\left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{1/m} \right)^m \right]^2$$

$$\text{II-25} \quad m = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{si } n > 1$$

θ_r et θ_s sont respectivement les humidités résiduelles et à saturation [$L^3.L^{-3}$], K_s est la conductivité hydraulique à saturation [$L.T^{-1}$], α , n , m et l sont des paramètres de forme.

1.11.2 Domaine de simulation et conditions aux limites

Le domaine envisagé pour la simulation des flux d'eau dans le sol est représenté sur la Figure II-12. Le domaine a une profondeur de 100 cm. Il est constitué de compartiments qui représentent les deux horizons du sol. Le compartiment 1 de 0 à 40 cm et le compartiment 2 de 40 à 100 cm. La grille d'éléments finis consistait en un total de 101 nœuds. Les discrétisations du temps étaient les suivantes, pas de temps initial 0,1 jour, pas de temps minimum 0,01 jour et pas de temps maximum 2 jours.

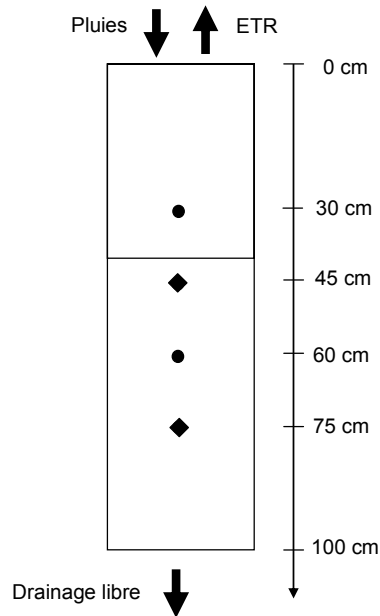


Figure II-12 : Domaine de simulation monodimensionnel pour la modélisation des flux d'eau à travers le sol

Les points de mesures in situ de l'humidité (θ) sont représentés sur la figure par des sphères noires, ils ont été définis à 30 et 60 cm, tandis que les points de mesures du potentiel hydrique (h) sont représentés sur la figure par des losanges noirs, à 45 et 75 cm (voir Figure II-6).

- Conditions initiales :

Pour chaque compartiment, une valeur de pression ou de teneur en eau doit être spécifiée. Dans notre cas, nous avons imposé des conditions initiales de potentiels de pression, similaires aux données de tensiométrie mesurées in situ et croissantes avec la profondeur.

- Condition à la limite supérieure (le flux à la surface du sol) :

Les données de forçage climatique sont la pluie et l'ETP.

- Condition à la limite inférieure (le flux à la base du profil de sol) :

Plusieurs situations sont prévues dans le modèle : par exemple, un flux nul, un drainage libre, ou encore la présence d'une nappe d'eau. Dans notre cas, la condition à la limite inférieure était le drainage libre.

1.11.3 Extraction racinaire et transpiration réelle

Le terme puit, Γ , est défini comme le volume d'eau prélevé par la plante depuis une unité de volume de sol par unité de temps. Feddes et al. (1978) définissent Γ de la manière suivante :

II-26

$$\Gamma(h) = \alpha(h) \times \Gamma_p$$

Où $\Gamma(h)$ est l'extraction racinaire. $\alpha(h)$ est la fonction de réponse au stress hydrique des racines de la plante, c'est une fonction sans dimension ($0 < \alpha < 1$) de la pression d'eau dans le sol. Γ_p est l'extraction racinaire maximale.

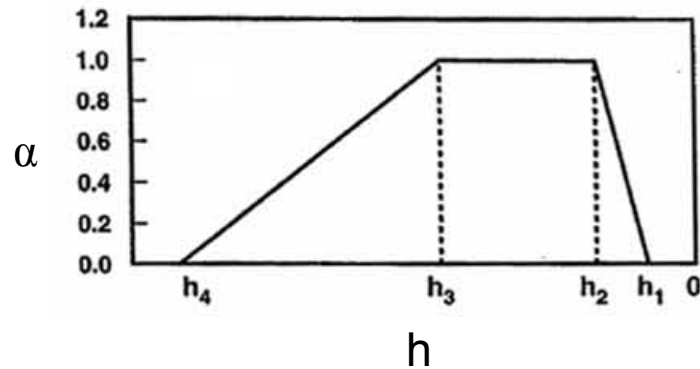


Figure II-13 : Forme générale de la fonction $\alpha(h)$, adapté de (Feddes et al., 1978)

La Figure II-13 donne une forme schématique de la fonction de réponse au stress hydrique selon Feddes et al (1978). Il est important de noter qu'elle est fortement réduite aux pressions proches de la saturation (à cause des conditions d'anaérobiose) et aux pressions faibles en raison du manque d'eau.

1.11.4 Calage du modèle HYDRUS

Avant l'utilisation du modèle HYDRUS pour des simulations de flux d'eau dans le sol, il convient de procéder au calage du modèle. Ce calage consiste en deux étapes : la paramétrisation (étape a) et la validation (étape b) (Figure II-14).

Paramétrisation

Les fonctions de Van Genuchten II-23 et II-24 font intervenir les paramètres hydrauliques du sol (θ_s , θ_r , α , n , l et K_s). La connaissance de ces paramètres est un préalable à toute modélisation. La paramétrisation (étape a) consiste à ajuster les paramètres hydriques du sol par une modélisation inverse. En effet, des mesures d'humidité (θ) et de tension de l'eau (h) ont été effectuées. Le principe de la modélisation inverse consiste à faire coïncider la simulation de l'humidité (θ) et de la tension de l'eau (h) faite par HYDRUS à ces données mesurées, et ceci en ajustant les paramètres (θ_s , θ_r , α , n , l et K_s) et en utilisant le formalisme de Van Genuchten. Ainsi, nous avons optimisé les paramètres θ_s , α , n , K_s sur une période de

temps préalablement définie, tandis que θ_r est fixée à la valeur minimale observée sur la totalité des mesures de θ .

Validation

Le terme validation est sujet à controverse. En effet certains auteurs considèrent qu'un modèle s'invalide, mais ne peut en toute rigueur être validé, car on est jamais sûr d'avoir exploré toutes ses possibilités. Dans le cadre de cette thèse nous considérons le modèle valide s'il donne une estimation suffisamment précise et juste des données de terrain.

La validation (étape b) consiste à reprendre les paramètres θ_s , α , n , l , K_s optimisés par le modèle sur une période de temps définie et de réaliser une simulation sur une autre période de temps. Ainsi, on obtient les humidités et les potentiels hydriques simulés. Ceux-ci sont comparés aux valeurs mesurées sur le terrain. Si la comparaison est satisfaisante, les paramètres du modèle sont validés.

Pour évaluer les performances du modèle, nous utilisons le coefficient de Willmott (d) qui est défini par l'équation suivante (Willmott, 1981; Willmott, 1982):

$$\text{II-27} \quad d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (m_i - s_i)^2}{\sum_{i=1}^n (|s_i - \bar{m}| + |m_i - \bar{m}|)^2}$$

Où n est le nombre de valeurs disponibles, m_i est la i^{e} valeur mesurée, \bar{m} est la moyenne des valeurs mesurées, et s_i est la i^{e} valeur simulée.

Ce coefficient est utilisé pour la validation de modèle dans des domaines très variés (Chahinan, 2004; Sogbedji et al., 2006; Zhang et al., 2007). Il permet de mesurer deux types d'erreur, qui sont l'erreur systématique et l'erreur non systématique. L'erreur non systématique quantifie la justesse de la mesure alors que l'erreur non systématique en quantifie la précision (Zhang et al., 2007).

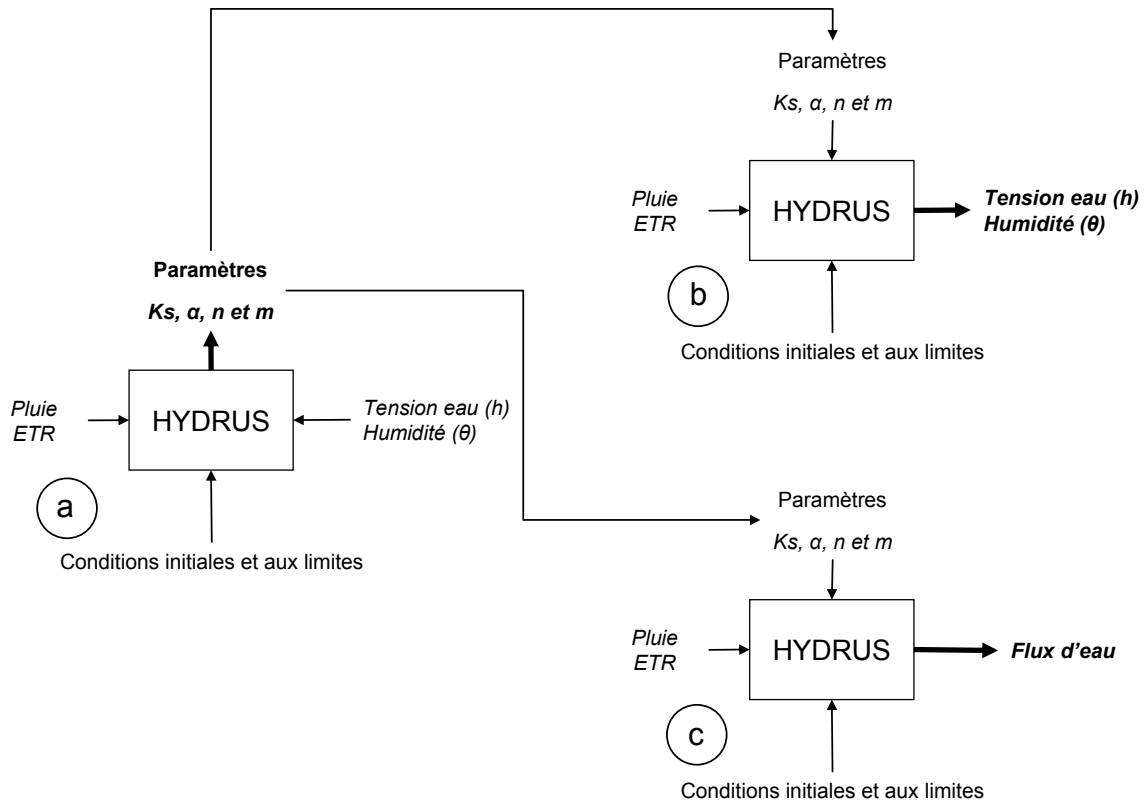


Figure II-14 : Schéma de la procédure de modélisation avec HYDRUS

Le coefficient de Willmott (d) est une mesure sans dimension comprise entre 0 et 1. Quand les valeurs mesurées sont parfaitement reproduites par le modèle, il est égal à 1. d permet de mesurer les erreurs non systématiques et systématiques. Les erreurs non systématiques sont associées à l'erreur moyenne entre le nuage de points que représente la variation des valeurs simulées (y) par rapport aux valeurs mesurées (x) et la première bissectrice $y = x$. L'erreur systématique quantifie la précision de la modélisation.

Simulation

Lors d'une simulation (étape c), les données d'entrée sont les pluies (P) et les ETP journalières mesurées sur une période de temps. Le programme calcule ΔS , R, et D en utilisant les équations II-23 et II-24.

1.12 Calcul des flux de solutés

La quantité de soluté lixiviée (L en mg) à la profondeur z_0 est donnée par l'équation suivante :

$$\text{II-28} \quad L = \int_{t_1}^{t_2} q_m(z_0, t) dt$$

Moyennée sur $\Delta t = t_2 - t_1$, la quantité de soluté lixiviée s'exprime également par :

$$\text{II-29} \quad L = \bar{C}(z_0) \bar{D}$$

où $\bar{C}(z_0)$ est la concentration moyenne de la solution en soluté à z_0 et \bar{D} , la lame drainée correspondante, à condition de négliger dans l'expression du flux la dispersion devant la convection.

Pour estimer la quantité d'éléments lixiviée (L), nous avons utilisé l'équation (II-29). Pour cela, nous avons mesuré $C(z)$ la concentration de la solution de sol prélevée à 60 cm de profondeur en Cu, Zn (en mg.l^{-1}) et modélisé D le flux d'eau à 60 cm de profondeur avec HYDRUS (en $\text{l.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

Partie 2 : Méthodes pour la caractérisation chimique et minéralogique du lisier de porc et l'étude de la spéciation

L'objectif de cette partie est de présenter les techniques analytiques mises en oeuvre afin de déterminer la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc. La démarche scientifique a été la suivante :

Un fractionnement du lisier de porc a été réalisé. Le lisier de porc total étant une matrice complexe, l'objectif de cette séparation était d'avoir des échantillons moins complexes à analyser. L'étude de ces fractions granulométriques a été faite en complément du lisier de porc total.

La caractérisation chimique et minéralogique de l'ensemble des échantillons a été réalisée par ICP-OES (1.4.4.2) ainsi que par diffraction des rayons X (DRX).

Pour l'étude de la spéciation de Cu et Zn, les méthodes utilisées se répartissent en trois catégories :

(i) *Les techniques in situ fournissant une information globale*

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une méthode d'investigation in-situ de la spéciation d'un élément spécifique : elle permet de déterminer l'environnement atomique (distances, nature et nombre de voisins) autour d'un atome cible et son degré d'oxydation.

Remarque : le lisier de porc brut ainsi que toutes les fractions granulométriques ont été analysés par XAS au seuil K du zinc. Il n'a pas été possible d'analyser tous les échantillons par XAS au seuil K du cuivre, les expérimentations en synchrotron étant difficile d'accès. Le lisier de porc brut a été analysé ainsi que certaines des fractions sélectionnées pour leur représentativité. Cette sélection a été réalisée en fonction des résultats obtenus avec les autres techniques. Les fractions

sélectionnées seront présentées dans la partie qui traite de la spéciation de Cu dans le lisier de porc.

- (ii) *Les techniques in situ fournissant une information résolue spatialement*
L'hétérogénéité spatiale du système étudié est donc prise en compte. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) apporte des informations sur la taille et la répartition des différentes phases qui composent le lisier de porc. La composition chimique d'une zone bien identifiée est accessible par couplage à une analyse des rayons X (MEB-EDX). Des analyses ponctuelles réparties sur lisier de porc brut ont été également réalisées par microfluorescence X. Ces techniques résolues dans l'espace permettent ainsi de déterminer les éléments qui sont spatialement très proches de Cu et/ou de Zn, et ainsi d'émettre des hypothèses sur d'éventuelles phases porteuses.

Remarque : le lisier de porc brut a une concentration en Cu et Zn de respectivement 2000 mg.kg^{-1} et 5000 mg.kg^{-1} . Il a donc pu être analysé par microfluorescence X puisque le seuil de détection de micro-fluorescence X est d'environ 100 mg.kg^{-1} . Il est toutefois important de noter que cette limite de détection varie en fonction de l'élément et de la matrice considérés. La limite de détection du MEB EDX est bien supérieure (environ 10000 mg.kg^{-1}) et varie elle aussi en fonction de la matrice et de l'élément considérés. Le lisier de porc brut n'a donc pas pu être analysé par MEB-EDX. L'analyse par MEB-EDX a été réalisée sur une fraction granulométrique qui représente 75 % du zinc et 79 % du cuivre du lisier de porc brut.

- (iii) *Une méthode de modélisation en utilisant le code numérique CHESS*
Cette méthode permet par calcul thermodynamique de « déterminer » les phases minérales en équilibre avec la solution « lisier de porc ».

La suite de ce chapitre est consacrée à la description des techniques utilisées.

2.1 Lisier de porc étudié

2.1.1 Origine et particularité

Le lisier de porc sélectionné provenait de l'élevage de Mme Nourry (commune de Trois Bassins). Le prélèvement a été réalisé dans la préfosse d'un bâtiment destiné à l'engraissement des animaux. Nous rappelons qu'à ce stade les additions de Cu et Zn dans l'alimentation des porcs sont particulièrement importantes. Ceci entraîne des concentrations en Cu et Zn élevées dans le lisier de porc.

2.1.2 Fractionnement granulométrique

Le lisier de porc est une matrice complexe. Il est constitué d'un mélange solide et liquide et est composé d'éléments organiques et inorganiques. Pour cette raison, l'étude la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc est difficile. Nous avons donc réalisé une séparation en fonction de la taille. Le but de ce fractionnement granulométrique est d'isoler les différents composés constitutifs du lisier de porc. Le fractionnement granulométrique a été choisi car c'est une méthode simple peu coûteuse et relativement rapide à utiliser. De plus, étant donné le peu d'information sur la distribution en taille des particules dans le lisier de porc nous avons choisi de réaliser un grand nombre de coupure en taille.

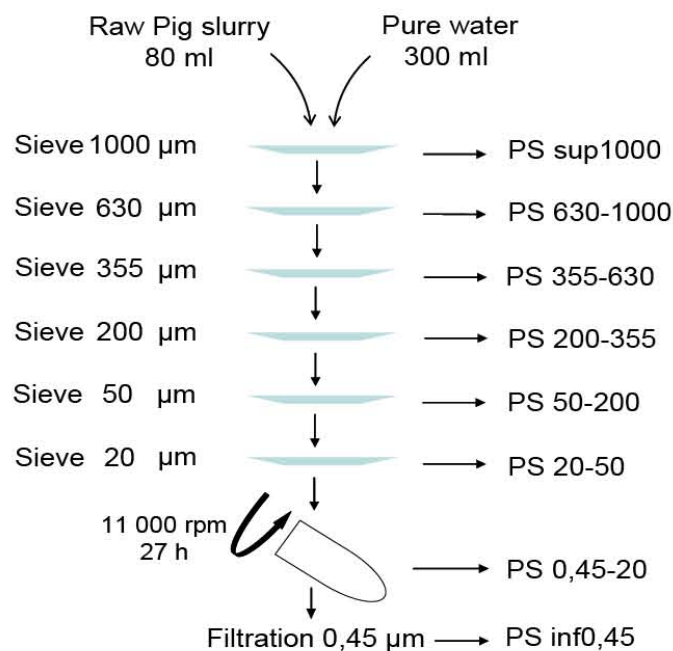


Figure II-15 : Schéma du protocole du fractionnement granulométrique

Pour le fractionnement granulométrique (Figure II-15), 80 g de lisier de porc ont été soumis à un tamisage humide avec de l'eau pure. Les tamis utilisés sont de taille décroissante respectivement : 1000, 630, 355, 200, 50, et 20 μm . Les refus ont été récupérés sur les tamis, et six fractions ont été ainsi obtenues: PS sup 1000 (dont la taille des particules est supérieure à 1 000 μm), PS 630-1000 (taille des particules comprise entre 630 et 1 000 μm), PS 355-630, PS 200-355, PS 50-200 and PS 20-50.

Le filtrat du tamis de 20 μm n'a pas pu être directement filtré à 0,45 μm à cause de problème de colmatage. Donc, une étape de centrifugation à 11000 rpm pendant 27 h a été ajoutée. Le culot issu de la centrifugation a été considéré comme la fraction PS 0,45-20. Le surnageant a été considéré comme la fraction PS inf0,45.

Tous les échantillons de fraction granulométrique de lisier de porc ainsi obtenus ont été séchés à 60°C pendant 24 h. Le fractionnement granulométrique a été réalisé trois fois et les fractions correspondantes ont été mélangées. Les échantillons ainsi obtenus ont été broyés (100 μm).

2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une méthode qui permet de déterminer les phases cristallisées des échantillons étudiés.

2.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont séparés par des distances interréticulaires caractéristiques (d). Avec un rayonnement de longueur d'onde λ suffisamment petit (quelques Angströms, domaine des rayons X), on peut obtenir des diffractions par ces plans réticulaires suivant des angles (θ) et des intensités spécifiques. Ainsi, en utilisant la loi de Bragg (**II-30**), il est possible de déterminer les phases cristallisées d'un échantillon par comparaison avec une base de données de produits de référence.

$$\text{II-30} \quad n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

θ = angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de diffraction (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X.

2.2.2 Dispositif expérimental

Les mesures ont été effectuées au CEREGE avec un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO équipé d'une anti-cathode de cobalt k_{α} ($\lambda=1,79\text{\AA}$) à 40 kV et 40 mA. Les échantillons préalablement broyés au mortier en agathe sont déposés sur un portoir en acier inoxydable et analysés dans un domaine angulaire compris entre 13° et 80° . Les diffractogrammes ont été réalisés avec un taux de comptage de 10 s et un déplacement angulaire de $0,017^{\circ}$ par pas. L'identification des phases a été faite avec le logiciel X'pert PRO highscore plus qui utilise la base de données ICDD-PDF 2.

2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Le MEB est une technique de microscopie permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Couplée à une analyse des rayons X émis (MEB-EDX), elle permet d'avoir une analyse chimique d'une zone d'intérêt.

2.3.1 Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (Le Gressus, 1995). La quantité mesurée d'électrons retrodiffusés (mode BSE) dépend de la densité du matériau. Les zones riches en éléments lourds apparaissent brillantes et celles riches en éléments légers sont plus foncées (Figure II-16).



Figure II-16 : Exemple d'image acquise par MEB

Le détecteur à dispersion d'énergie est sensible au flux et à l'énergie $h\nu$ des photons reçus (h constante de Planck et ν fréquence des photons) et délivre des impulsions électriques de hauteur proportionnelle à $h\nu$ (en anglais *Energy Dispersive Spectrometry, EDS*). La résolution en énergie du détecteur est d'environ 150-200 eV pour la raie K_{α} du Mn.

2.3.2 Dispositif expérimental

Les analyses sont réalisées sur des échantillons de lisier de porc broyés et métallisés au carbone. Les mesures ont été effectuées au CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse) de l'Université Paul Cézanne (Marseille) avec un microscope à balayage Philips XL30 SFEG STEM et un système d'analyse EDS et de cathodoluminescence OXFORD. La tension appliquée est de 15 kV.

2.4 Micro-spectroscopie de fluorescence X (μ -XRF)

Cette technique permet de faire des microanalyses chimiques locales et les cartographies élémentaires qui permettent d'identifier les répartitions des éléments dans l'échantillon.

2.4.1 Principe d'émission de fluorescence X

Le principe de la Fluorescence X a été décrit précédemment (voir 1.5.3.1).

2.4.2 Dispositif expérimental

Les analyses par μ -XRF ont été réalisées avec un microscope analytique aux rayons X, l'XGT5000 commercialisé par Horiba-Jobin Yvon et installé au CEREGE. La source d'excitation est un rayonnement X « primaire » produit par un tube à rayons X équipé d'une anode en Rhodium (Rh). La tension électrique appliquée peut être de 15, 30 ou 50 kV. L'aspect innovant de ce microscope réside dans ses deux capillaires qui produisent un faisceau de rayons X focalisé de 10 (capillaire parabolique) ou 100 μ m et très intense (108 - 109 photons/s) (FitzGerald et al., 2006). La résolution en énergie du détecteur EDS (diode en Si) est de 145 eV pour la raie $K\alpha$ du Mn.

Les spectres de fluorescence X sont enregistrés après avoir positionné le faisceau incident sur la zone à analyser (à l'aide d'une caméra CCD). Des quantités importantes de données (spectres, cartographies) sont rapidement enregistrées. La difficulté réside alors dans le tri, le traitement et l'interprétation de ces données afin d'extraire toutes les informations qu'elles contiennent.

2.4.3 Traitement statistique des spectres de fluorescence

Lorsque les corrélations entre les éléments (notamment pour les éléments traces) sont complexes et que l'échantillon analysé est hétérogène et se compose de phases difficilement différenciables par μ -XRF, un traitement statistique des données devient incontournable. C'est pourquoi, une méthode de traitement statistique des spectres de μ -XRF a été utilisée afin d'identifier les phases porteuses de Cu et Zn dans le lisier de porc.

L'analyse des spectres de μ -XRF complet a été réalisée à l'aide de la méthode d'analyse baptisée SIMPLISMA (*SIMPL*e-to-use *Interactive Self-modeling Mixture Analysis*). SIMPLISMA permet d'extraire d'un ensemble de spectres expérimentaux, les spectres qui permettent d'expliquer au mieux la variance totale (les « composants purs »). Les spectres expérimentaux de μ -XRF traduisent la composition chimique de différentes phases qui composent l'échantillon analysé (mélange de phases). En effet, le faisceau de rayons X pénètre dans l'échantillon analysé et « sonde » ainsi simultanément plusieurs phases minéralogiques. Au contraire, les spectres extraits par SIMPLISMA (« composants purs ») traduisent la composition chimique d'une seule phase donnée. Cette méthode d'analyse permet donc de s'affranchir de la « faible » résolution latérale de la μ -XRF. SIMPLISMA calcule également la contribution de chaque « composant pur » pour chacun des spectres expérimentaux, c'est-à-dire qu'elle identifie les proportions des différentes phases minéralogiques présentes dans le volume d'échantillon analysé.

L'algorithme de calcul utilisé par SIMPLISMA est présenté en détails dans la littérature (Chaurand, 2006; Windig et al., 2002; Windig et al., 2005). Il est ici seulement brièvement présenté. Son principe repose sur l'existence de « variables pures ». En spectroscopie XRF, une « variable pure » est une énergie du spectre, caractéristique d'une raie de fluorescence X d'un élément. D'un point de vue mathématique, il s'agit des variables présentant une variance maximale, c'est-à-dire les énergies des raies de fluorescence présentant de fortes variations d'intensité pour l'ensemble des spectres expérimentaux analysés. Par exemple, si un élément est concentré dans une phase minéralogique donnée et qu'il est absent des autres phases qui composent le lisier de porc, alors la raie de fluorescence caractéristique de cet élément présentera de fortes variations d'intensité pour l'ensemble des spectres analysés.

Les « variables pures » peuvent être identifiées sans aucune connaissance a priori des phases présentes dans l'échantillon. Mais, elles peuvent également être « choisies » par l'utilisateur. La possible intervention de l'utilisateur dans le choix des « variables pures » (nature et nombre) représente un des principaux avantages de cette méthode. Cela permet à l'expérimentateur d'éliminer les raies d'interférences et de rester cohérent par rapport aux caractéristiques du matériau analysé. Cette intervention est possible car SIMPLISMA calcule et fournit un « spectre de déviation standard », représentatif de la variance des données, qui guide le choix des « variables pures ». Le deuxième avantage de cette méthode concerne son algorithme de calcul. SIMPLISMA s'appuie sur une procédure itérative afin de définir le mieux possible toutes les « variables pures ». Lorsque la première « variable pure » est

identifiée à partir du spectre de déviation standard, SIMPLISMA calcule ses contributions et le nouveau « spectre de déviation standard » afin d'identifier la variable pure suivante. Puis, si nécessaire, il recalcule également les contributions de la première variable pure, et ainsi de suite ... Lorsque toutes les « variables pures » ont été identifiées par cette procédure itérative, SIMPLISMA calcule les spectres caractéristiques de chaque « composant pur » et leur contribution respective pour chaque spectre expérimental (considéré comme un mélange de « composants purs »).

Cette méthode d'analyse très performante est largement utilisée pour interpréter les spectres obtenus par spectroscopie Infra Rouge (IR) ou spectroscopie Raman. Elle a été développée pour l'analyse de spectres de fluorescence X (μ XRF) lors de la thèse de Perrine Chaurand (2006).

2.5 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

Cette technique est une sonde chimique locale qui renseigne sur l'environnement atomique de l'élément cible (i.e. distances, natures et nombre des atomes voisins présents sur un rayon de 4-5Å) et sur son degré d'oxydation (Kroningsberger and Prins, 1988).

2.5.1 Principe

La XAS correspond à l'excitation des électrons de niveau de coeur (K ou L) provoquée par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ (avec h la constante de Plank et ν la fréquence du photon). La méthode consiste à mesurer le coefficient d'absorption des rayons X (μ) d'un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement incident (E). Cette absorbance est définie par la loi de Beer-Lambert à partir des intensités des faisceaux incidents (I_0) et transmis (I_t) et de l'épaisseur de l'échantillon (x) :

$$\text{II-31} \quad I_t = I_0 \cdot e^{(-\mu x)}$$

Pour des systèmes où l'élément excité est en quantité suffisante, le mode de détection utilisé est la transmission. Le coefficient d'absorption total de l'échantillon se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{II-32} \quad \mu(E) = \text{Ln} \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$$

En revanche, pour des systèmes où l'élément excité est minoritaire, le mode de détection utilisé est la fluorescence X, l'intensité d'un pic de référence étant directement proportionnelle à l'absorption de l'élément sélectionné au seuil considéré. Le coefficient d'absorption de cet élément est alors calculé par l'équation suivante :

$$\text{II-33} \quad \mu(E) = \left(\frac{I_f}{I_0} \right)$$

avec I_f l'intensité de fluorescence

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à différentes structures sur le spectre d'absorption des rayons X.

La Figure II-17 (ci-dessous) représente un spectre d'absorption et les différents processus mis en jeu. Un spectre d'absorption est généralement décrit en trois parties :

- **La région du préseuil**

Dans cette zone, l'énergie du photon incident (E) est inférieure à l'énergie d'ionisation (E_0 , niveau de Fermi) et ne permet pas l'excitation des électrons de l'élément étudié. En transmission, le coefficient d'absorption provient des autres éléments de l'échantillon et décroît de façon monotone. En fluorescence, le coefficient d'absorption de l'élément au seuil considéré est proche de 0. Cette région, notée $\mu_0(E)$, correspond au fond continu et est considérée comme la ligne de base.

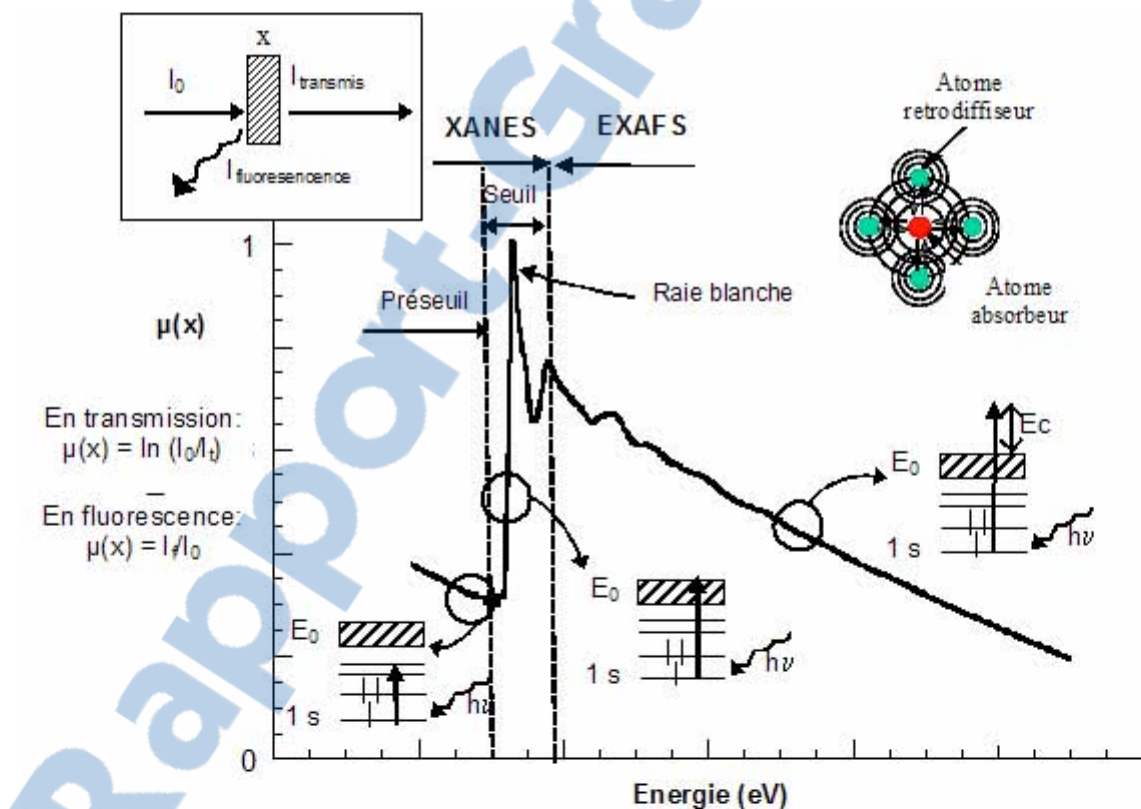


Figure II-17 : Spectre d'absorption X enregistré au seuil K d'un élément donné

- **La région du seuil ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)**

Cette zone s'étend jusqu'à 50 eV après le seuil et renseigne sur le degré d'oxydation et la symétrie de l'atome cible.

Pour E inférieure mais proche de E_0 , l'électron passe de son état fondamental à un état électronique excité juste en dessous de l'énergie de Fermi. Cette énergie peut être suffisante pour qu'un électron transite vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis. Ce phénomène peut se traduire par l'apparition d'un prépic avant le seuil.

Pour $E_0 < E < E_0 + 50 \text{ eV}$, l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen (distance parcourue sans perte d'énergie) très grand. Le photoélectron est alors impliqué dans de nombreux phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. Ces structures près du seuil renseignent sur la **coordinance** de l'atome cible. Enfin, la position du seuil renseigne directement sur le **degré d'oxydation** de l'atome absorbeur.

- **La région EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Dans cette zone $E_0 + 50 \text{ eV} < E < E_0 + 1000 \text{ eV}$, l'électron de coeur est éjecté vers les états du continuum.

L'énergie cinétique étant importante et le libre parcours moyen plus faible, le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins. Le spectre d'absorption présente deux composantes : une fonction lentement décroissante notée $\mu_0(E)$ et une fonction oscillante autour de $\mu_0(E)$. L'onde qui est associée à ces photoélectrons va être rétrodiffusée par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central et interfère avec l'onde émergente. Cela donne lieu aux oscillations EXAFS dont l'étude permet de caractériser la **nature** et le **nombre** des voisins de l'atome cible, les **distances absorbeur-voisins** et le **désordre structural** au sein d'un échantillon.

2.5.2 Analyse des données

2.5.2.1 XANES

Traitement des spectres XANES

Le traitement des spectres XANES se fait en trois étapes avec le logiciel «Athena » (Ravel and Newville, 2005) qui utilise les algorithmes IFFEFIT (Newville et al., 1995) :

Tout d'abord, la calibration de l'énergie incidente est vérifiée pour chaque échantillon grâce à l'acquisition du spectre de la référence métallique de l'élément étudié. Cette calibration permet de s'affranchir d'un éventuel décalage en énergie d'origine expérimentale au cours

d'une série de mesure ou de pouvoir comparer deux séries de mesure entre elles (mesurées ou non sur le même appareil).

Ensuite, il faut soustraire le fond continu d'absorption $\mu_0(E)$. Il correspond au coefficient d'absorption sans la contribution des atomes voisins. Avant le seuil d'absorption, il est déterminé en faisant une régression linéaire des données, et après le seuil, il est déterminé en faisant une régression des données à l'aide d'un polynôme du second degré à deux variables (Figure II-18). La contribution de l'absorption des autres éléments de la matrice et/ou des autres seuils de l'élément étudié, est ainsi éliminée du spectre d'absorption total.

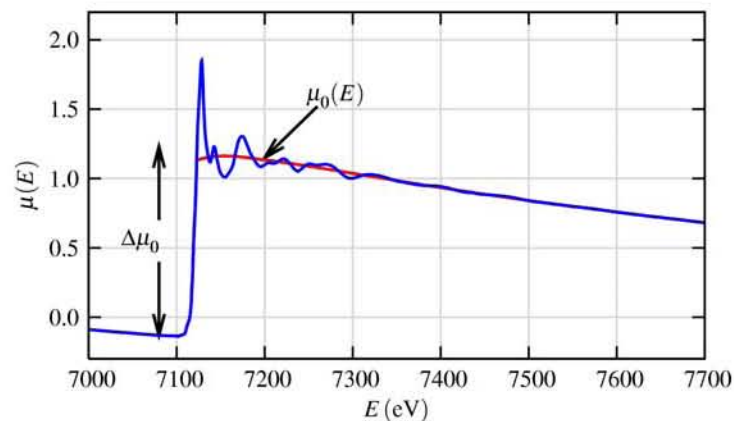


Figure II-18 : Illustration de la normalisation d'un spectre XANES

Enfin, il faut normaliser l'absorbance $\mu(E)$ par rapport au saut d'absorption du seuil $\Delta\mu_0(E)$, ce qui correspond à normaliser le signal par rapport à la quantité d'atomes absorbeurs présents. Par convention, le seuil d'absorption est normalisé ici à une absorption de 1, c'est à dire $\Delta\mu_0(E_0) = 1$.

Combinaison linéaire de spectre XANES

Le spectre XANES d'un échantillon étant la somme des spectres XANES de ses composés, il est possible de « reconstituer » de manière théorique le spectre XANES d'un échantillon par combinaison linéaire de spectre de références (Manceau et al., 2002). La contribution de chaque composé de référence (comprise entre 0 et 100%) dans le spectre théorique est proportionnelle à son éventuelle présence dans le spectre expérimental. Dès lors, deux questions se posent : Combien de spectres de références faut-il ? Et quelles sont ces références ?

Pour déterminer le nombre de spectres de références nécessaire, nous avons réalisé une analyse en composante principale (ACP). Cette ACP est réalisée sur l'ensemble des spectres

XANES des échantillons (c'est-à-dire le lisier de porc brut et les fractions granulométriques de lisier de porc). En effet, l'ensemble des spectres XANES des échantillons peut être assimilé à une matrice de données (D) de N colonnes (qui sont les N points de chaque spectre XANES) et S lignes (S étant le nombre de spectres expérimentaux). Une ACP consiste à décomposer la matrice de données initiales selon le schéma de la Figure II-19, et à en extraire C «composantes principales».

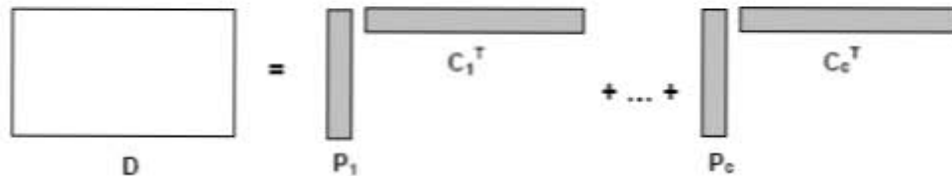


Figure II-19 : Décomposition d'une base de données expérimentale par ACP

- D est la matrice de données initiales, de taille (S,N) , avec S le nombre de spectres expérimentaux et N le nombre de points dans un spectre.
- P_i est un vecteur, de S lignes, qui contient les contributions de la « $i^{\text{ème}}$ composante principale » pour chacun des S spectres expérimentaux.
- C_i est un vecteur de N colonnes, qui définit la « $i^{\text{ème}}$ composante principale ».

Le nombre de composantes principales C est déterminé avec le critère IND de Malinowski (1977) cité dans (Manceau et al., 2002). Il a été démontré que IND prend sa valeur minimale lorsque le nombre de composantes principales est adéquat.

Il est important de noter ici que ces composantes principales n'ont qu'une signification mathématique et ne peuvent en aucun être assimilées à des spectres XANES de référence.

Pour déterminer la nature des références les plus adaptées nous avons d'abord constitué une base de spectres de référence la plus exhaustive possible sur laquelle nous avons réalisé une série de « target transformation » (TT). Lors de la TT, chaque spectre de référence est comparé aux composantes principales de l'ACP et modifié pour que ce spectre rende compte le plus possible du nuage de points que constitue la matrice de données. Si le spectre doit être trop modifié, alors il est écarté. La ressemblance du spectre de références aux composantes principales est évaluée à l'aide de la fonction SPOIL de Malinowski (1978) cité par (Manceau et al., 2002). Il existe plusieurs possibilités : $SPOIL < 1.5$ excellent ; $1.5 < SPOIL < 3$ bon ; $3 < SPOIL < 4.5$ moyen ; $4.5 < SPOIL < 6$ médiocre ; $SPOIL > 6$ inacceptable.

Les combinaisons linéaires sont réalisées, avec les références ainsi sélectionnées, par la méthode des moindres carrés. La meilleure combinaison du spectre théorique est obtenue en minimisant la différence élevée au carré entre le spectre expérimental et le fit. Idéalement, la somme de toutes les contributions des références dans le spectre théorique est égale à 100. L'objectif de cette combinaison linéaire est d'estimer l'environnement atomique de l'atome cible dans l'échantillon. Il s'agit d'une approche peu précise (10 à 15% d'incertitude) mais simple et rapide à mettre à œuvre (Manceau et al., 2000; Sarret et al., 2002).

2.5.2.2 EXAFS

Formalisme EXAFS

L'équation EXAFS dans le formalisme d'onde sphérique de diffusion simple (i.e. seuls les trajets aller-retour de l'électron de l'atome absorbeur vers chacun de ses voisins sont pris en compte) s'écrit :

$$\chi(k) = - \sum \frac{N_i S_0^2}{k R_i} |f_i(\theta, k, R_i)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} \sin(2kR_i + \Phi_i(k) + 2\delta_c(k))$$

k : module du vecteur d'onde du photoélectron défini par $K = \sqrt{((h\nu - E_0) / \hbar)^2}$ avec m_e la masse de l'électron, $h\nu$ l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie d'ionisation de l'élément absorbant.

$|f_i(\theta, k, R_i)|$: fonction d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome i selon l'angle θ par rapport à la direction de l'onde incidente.

N_i : nombre de voisins de type i .

R_i : distance atome absorbeur – atome voisin.

σ_i : facteur Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural (distribution des distance) et de désordre dynamique (agitation thermique).

$\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoelectron éjecté.

S_0^2 : terme lié aux effets multi-électroniques.

$\delta_c(k)$: fonction de déphasage induite par la traversée du potentiel de l'atome central.

$\Phi_i(k)$: fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur.

Dans cette équation, la fonction sinus traduit l'interférence entre l'onde incidente et l'onde rétrodiffusée. Chaque paire atomique (ou chemin de diffusion simple) engendrant une sinusoïde intervient dans l'équation par l'intermédiaire du signe somme. La fréquence des oscillations dépend de la distance interatomique et de la nature des voisins. L'amplitude des oscillations est liée au nombre de voisins, à leur distance et à leur nature et à la densité électronique de l'élément rétrodiffuseur. Plus la densité électronique sera forte, plus son amplitude de rétrodiffusion sera grande.

Extraction du signal EXAFS

Le signal EXAFS $\chi(k)$ est la part oscillante du spectre d'absorption. Ce signal est obtenu par la relation suivante :

$$\text{II-34} \quad \chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Où $\chi(k)$ est le signal EXAFS, $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption mesuré, $\mu_0(E)$ est le fond continu d'absorption, et $\Delta\mu_0(E_0)$ est le saut d'absorption.

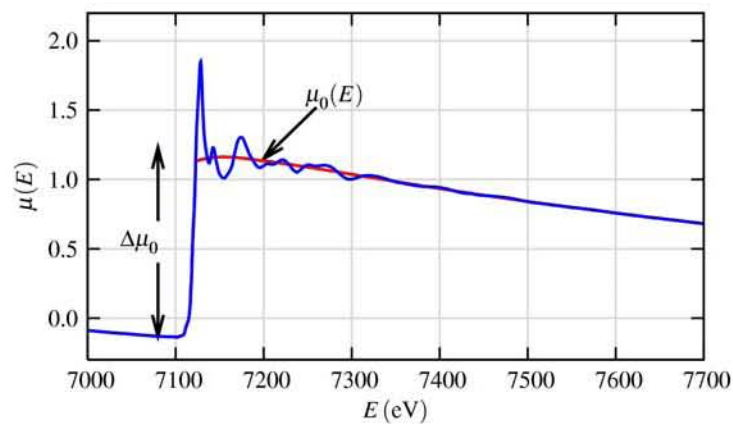


Figure II-20 : Illustration de la normalisation d'un spectre EXAFS

Le fond continu d'absorption $\mu_0(E)$ correspond au coefficient d'absorption sans la contribution des atomes voisins. Avant le seuil d'absorption, il est déterminé en faisant une régression linéaire des données, et après le seuil, il est déterminé en faisant une régression des données à l'aide d'un polynôme du second degré à deux variables. On élimine la contribution

de la matrice au spectre d'absorption. Ainsi, on peut isoler la partie oscillante du spectre d'absorption et obtenir la fonction d'onde $\chi(k)$.

Par convention, le saut d'absorption $\Delta\mu_0$ est normalisé à 1 au niveau du seuil d'absorption, c'est dire $\Delta\mu_0(E_0) = 1$.

Le spectre EXAFS $\chi(k)$ correspond à la somme des contributions de toutes les paires atomiques. Les oscillations EXAFS s'atténuent dans les grandes valeurs de k (Figure II-21a). Ainsi, classiquement, on représente les valeurs de $k\chi(k)$, ou $k^2\chi(k)$, ou encore $k^3\chi(k)$. La multiplication par k^n (avec $1 \leq n \leq 3$) pondère l'amortissement du signal aux grandes valeurs de k (Figure II-21b).

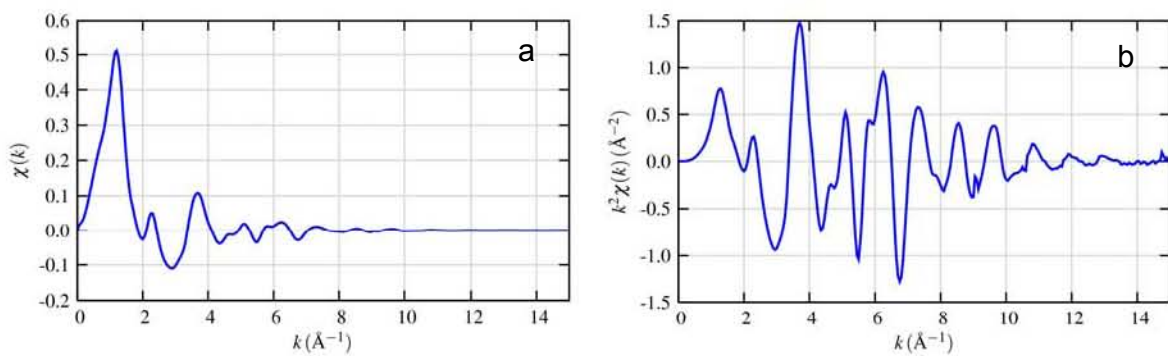


Figure II-21 : Représentation des oscillations EXAFS

Pour "visualiser" chacune des contributions dans l'espace réel, on réalise une transformée de Fourier de $k^n\chi(k)$ qui permet de passer de l'espace réciproque en Å^{-1} à l'espace réel en Å . On obtient ainsi une pseudo fonction de distribution radiale (FDR) qui est la probabilité de rencontrer un atome rétrodiffuseur à une distance donnée de l'élément absorbant (Figure II-22b). Il est important de noter que l'EXAFS permet de « visualiser » les atomes voisins dans un rayon de 5 à 6 Å .

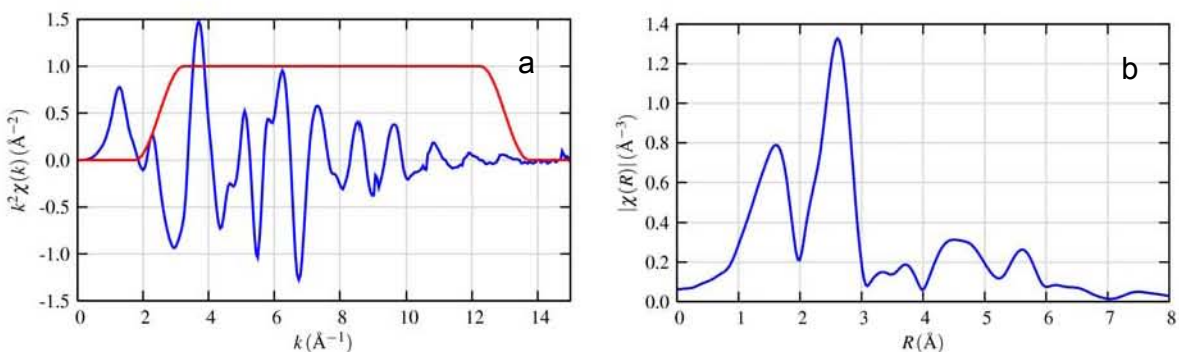


Figure II-22 : Transformée de Fourier (a) fonction d'apodization, (b) pseudo fonction de distribution radiale

Le domaine en k de $\chi(k)$ est borné et ceci, contrairement au domaine d'intégration de la transformée de Fourier qui s'étend lui de $-\infty$ à $+\infty$. Afin d'adoucir la coupure du spectre, on utilise des fonctions d'apodisation (Figure II-22a). Le choix et les paramètres de ces fonctions sont importants car les effets de coupure entraînent la présence de lobes secondaires sur le module de la transformée de Fourier qui n'ont pas de signification structurale. Dans ce travail, on a choisi d'utiliser des fenêtres de Kaiser (de 2,5 à 12 ou 14 Å) car elles permettent d'atténuer l'amplitude des lobes secondaires parasites sans affecter de façon significative l'amplitude des pics structuraux.

Simulation numérique

Le but de la modélisation du spectre EXAFS est d'identifier le nombre, la nature et la distance des atomes voisins de l'atome absorbeur. La procédure utilisée repose sur la propriété de réciprocité de la transformée de Fourier (TF). Elle consiste à sélectionner un pic de la pseudofonction de distribution radiale (FDR) (Figure II-23a) et à en effectuer la TF inverse afin d'isoler les contributions EXAFS correspondant à la contribution d'une ou plusieurs paires atomiques (atomes absorbeur-retrodiffusés).

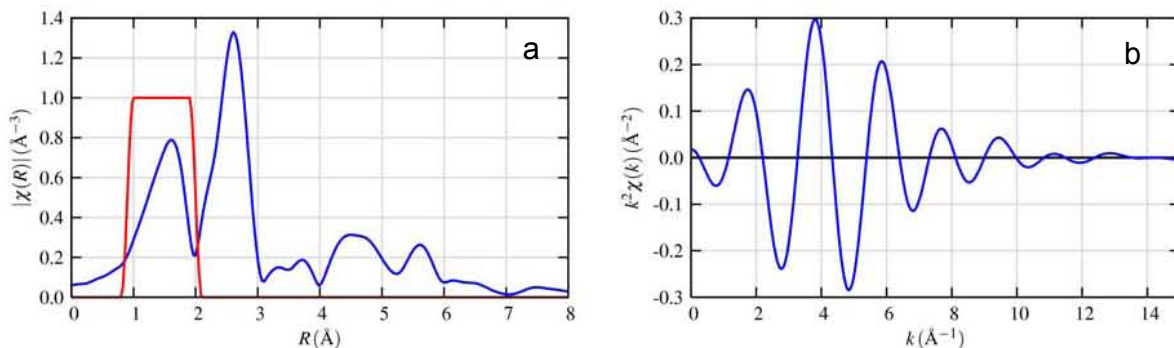


Figure II-23 : Modélisation d'un spectre EXAFS (a) sélection d'un pic de la FDR, (b) spectre partiel de la première paire atomique

Ce spectre partiel (Figure II-23b), plus précisément la phase et l'amplitude de la fonction oscillante de ce spectre partiel sont ensuite simulées afin de connaître la nature et le nombre d'atomes présents au voisinage de cette distance de l'atome absorbant. La procédure d'affinement est décrite dans la Figure II-24. Au départ, il y a 8 paramètres par couche atomique : (i) les paramètres structuraux : N_i , le nombre de voisins de nature i , σ_i le facteur de Debye-Waller, et R_i la distance entre l'atome absorbeur et le voisin i , (ii) les paramètres électroniques : $\lambda(k)$ le libre parcours moyen, ΔE_0 l'écart entre le seuil d'absorption du composé étudié et la valeur du seuil choisie pour le calcul ou l'extraction des fonctions de

phase et d'amplitude, et S_0^2 un facteur de réduction, et (iii) les paramètres liés au couple adsorbéur-rétrodiffuseur : $A(k)$ fonction d'amplitude, et $\Phi(k)$ fonctions de fréquence.

$A(k)$ et $\Phi(k)$ ne sont pas des variables et doivent être déterminés *a priori*. Pour cela, on utilise un composé de références dont on connaît les paramètres structuraux N , R , σ et on ajuste les paramètres électroniques $\lambda(k)$, ΔE_0 , S_0^2 par une approche théorique basée sur l'équation EXAFS et la diffusion simple (logiciel «Arthemis » issu des programmes « IFFEFIT ») (Newville et al., 1995).

Ensuite, on utilise ces fonctions $A(k)$ et $\Phi(k)$ et les paramètres électroniques $\lambda(k)$, ΔE_0 , S_0^2 , ajustés sur la référence pour reproduire les $A(k)$ et $\Phi(k)$ du spectre partiel de l'échantillon et ainsi déterminer ses paramètres structuraux. Les précisions obtenues sur la distance R_i et sur le nombre de voisins N_i sont respectivement d'environ $\pm 0,02 \text{ \AA}$ et $\pm 20 \%$.

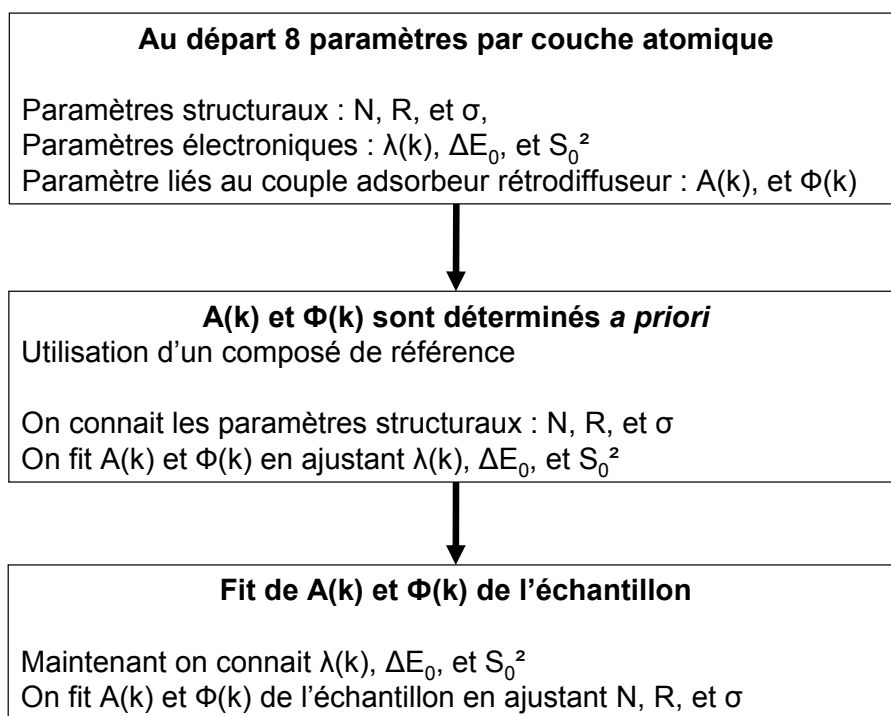


Figure II-24 : Organigramme de la procédure d'affinement

Combinaison linéaire de spectre EXAFS

Les combinaisons linéaires de spectre EXAFS ont été réalisées en utilisant la même procédure décrite pour le XANES.

2.5.3 Conditions expérimentales

2.5.3.1 Le rayonnement synchrotron

La mesure du coefficient d'absorption nécessite un flux de photons incidents important, dont l'énergie peut varier de manière continue sur un grand domaine énergétique : celle-ci est donc réalisée le plus souvent avec un rayonnement synchrotron. Le rayonnement synchrotron est la radiation électromagnétique émise par des particules chargées circulant à des vitesses quasi-relativistes, le long d'une trajectoire circulaire. Les électrons sont introduits dans un anneau de stockage maintenu sous ultravide (Figure II-25).

Le rayonnement est émis dans les aimants de courbure et les éléments d'insertion installés sur les sections droites de l'anneau de stockage.

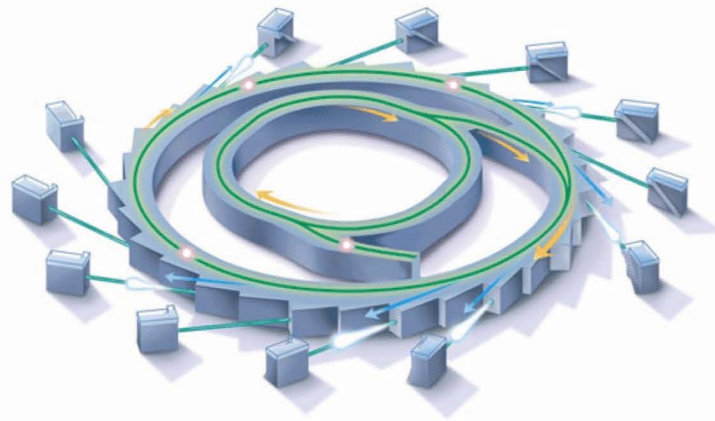


Figure II-25 : Schéma d'un synchrotron

2.5.3.2 Lignes de lumière

Une ligne de lumière consacrée à l'acquisition de spectres d'absorption X est principalement composée des éléments suivants (Figure II-26):

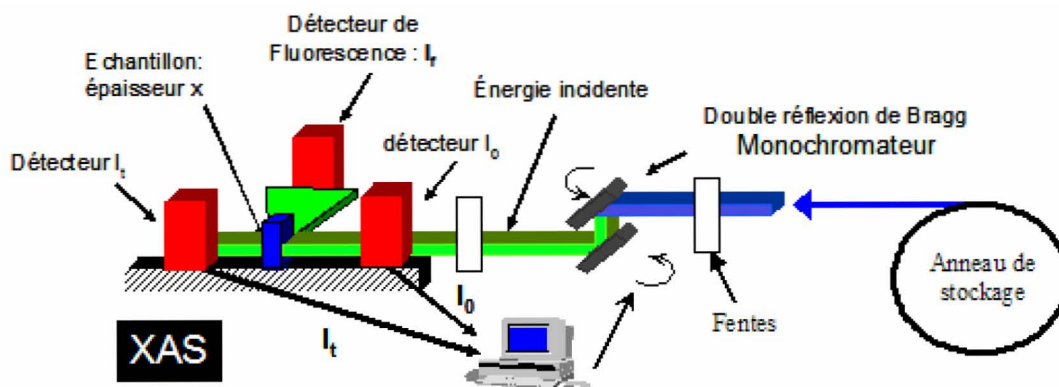


Figure II-26 : Schéma simplifié de la ligne XAS CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble, France)

-**Un monochromateur** qui permet de sélectionner une longueur d'onde dans le spectre continu du rayonnement synchrotron selon la loi de Bragg.

-**Un ou plusieurs miroirs** qui rejettent les longueurs d'ondes harmoniques (avant et après le monochromateur) et permettent de focaliser le faisceau.

-**Des fentes verticales et horizontales** qui définissent la divergence du faisceau sélectionné.

-**Trois détecteurs d'intensité** : un pour l'intensité du faisceau incident I_0 (chambre à ionisation ou diode dans notre cas) ; un pour l'intensité du faisceau transmis I_t (idem) ; un pour l'intensité de fluorescence I_f (détecteur solide résolu en énergie).

Rapport-Gratuit.com

2.6 CODE DE SPECIATION GEOCHIMIQUE

2.6.1 Le code numérique CHESS

Le code de spéciation géochimique utilisé dans le cadre de cette thèse est le code CHESS (CHemical Equilibrium of Species and Surfaces), développé par Jan van der Lee (van der Lee, 1994) (<http://chess.ensmp.fr>). Ce code vise à décrire les états d'équilibre thermodynamique entre les différentes phases d'un système : l'eau, les espèces gazeuses, les minéraux et les colloïdes. Son ambition est d'apporter une aide dans la compréhension, la quantification et la prédiction de systèmes complexes au sein desquels un ensemble de réactions en solution, de réactions de dissolution et de précipitation de minéraux et de réactions aux interfaces ont lieu. Il s'agit d'une approche purement mécanistique qui ne considère pas les conditions hydrodynamiques du système. Le code CHESS permet :

- en mode statique, de calculer la spéciation des espèces chimiques présentes dans un système gaz/solution/solide, ainsi que leurs concentrations et les caractéristiques de la solution telles que le pH, le potentiel redox, l'alcalinité, la force ionique ou la température.
- en mode dynamique, de simuler l'évolution du système initial au cours du temps lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs perturbations (par exemple la circulation d'un lixiviat).

Les réactions acido-basiques et de complexation, les réactions d'oxydoréduction, les échanges gazeux, la dissolution et la précipitation des minéraux, les échanges ioniques et l'adsorption, ainsi que l'influence de la température (entre 0 et 300 °C) sont considérés dans le modèle.

Ce code s'appuie sur une base de données thermodynamiques expérimentales et sur des méthodes numériques sophistiquées. Son approche est mixte, elle est basée à la fois sur l'équilibre thermodynamique et sur les cinétiques de réactions.

2.6.2 Méthode des composantes de base

Le code CHESS et les bases de données thermodynamiques utilisent la *méthode des composantes de base*. Cette méthode consiste à exprimer toutes les espèces chimiques au moyen d'un minimum d'éléments de base, appelé composantes de base (van der Lee, 1998).

Les composantes de base doivent rester indépendantes les unes des autres, et les concentrations de toutes les autres espèces $[E_j]$ doivent pouvoir être déduites des concentrations des seules composantes de base $[C_i]$.

$$\text{II-35} \quad [C_i]_{total} = \sum_j^{N_e} \alpha_{ij} [E_j]$$

Avec α_{ij} les coefficients stœchiométriques

Le nombre de composantes de base décrivant un système N_c est toujours égal au nombre d'espèces N_e moins le nombre de réactions existant entre ces espèces (N_r). CHESS résout un système à N_c équations non linéaires, exprimé en composantes de base :

$$\text{II-36} \quad [C_i]_{total} - \sum_j^{N_e} \alpha_{ij} \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_k^{N_e} (\gamma_k [C_k])^{\alpha_{jk}} = 0$$

Avec :

- $[C_i]$ la concentration de la composante de base i
- N_e le nombre d'espèces
- N_c le nombre de composantes de base
- α_{ij} les coefficients stœchiométriques
- γ_j les coefficients de correction d'activité
- K_j les constantes d'équilibre

2.6.3 Base de données thermodynamiques

La base de données thermodynamiques est le coeur du modèle de spéciation géochimique. Il s'agit d'une liste de réactions de formation d'espèces accompagnées de leurs constantes. Ces réactions sont toutes exprimées par rapport aux seules composantes de base. Un ensemble unique de composantes de base est imposé par chaque base de données : celle de CHESS contient 82 composantes de base. La base de données de CHESS (*Chess.tdb*) s'appuie sur la base de données EQ3/6, très complète, développée par le Lawrence Livermore National

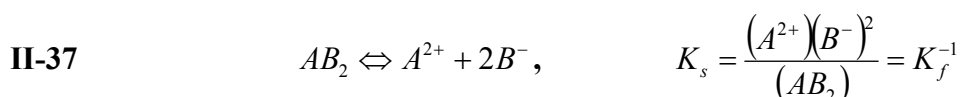
Laboratory (LLNL). En plus des composantes de base, cette base de données comporte 1220 espèces aqueuses dont 98 couples Redox, 91 gaz, 1126 minéraux et 6 espèces colloïdales. Elle appartient à la famille des bases de données d'*Helgeson/Wolery* destinées aux géochimistes purs. Ces bases sont très complètes, notamment en ce qui concerne les phases minérales, et bien adaptées aux températures élevées. La base de données EQ3/6 peut être très facilement complétée et modifiée par l'utilisateur en fonction de ses besoins, notamment à partir d'autres bases de données thermodynamiques plus spécialisées (ex. MINTEC/PHREEQC/WATEQ4F) (<http://chess.enscm.fr>). Par exemple, la base de données MINTEQ est bien adaptée aux basses températures.

2.6.4 Résolution mathématique

D'un point de vue mathématique, le code CHESS est un outil spécialisé de calcul qui résout un large système d'équations couplées et fortement non linéaires afin de calculer l'état d'équilibre (et d'éventuels contrôles cinétiques) d'un système aqueux en interaction avec son environnement. L'algorithme numérique utilisé consiste principalement en un calcul itératif, par la méthode de Newton-Raphson, des concentrations des composantes de base puis celles des espèces secondaires. La force ionique et les coefficients d'activité sont recalculés à chaque itération. Une fois ce calcul itératif terminé, le code vérifie l'état de saturation de la solution vis à vis des minéraux. Dans le cas de minéraux sursaturés ($IS > 0$) ou sous-saturés ($IS < 0$), un cycle de Newton-Raphson est recommencé jusqu'à ce que tous les minéraux soient en équilibre avec la solution (Chaurand, 2006; van der Lee, 1998).

2.6.5 Dissolution et précipitation des minéraux

Les réactions de dissolution et de précipitation des minéraux sont décrites par une loi d'action de masse (Sigg et al., 2000) :



Avec (*E*) L'activité de l'espèce *E*

L'activité du solide (AB_2) est par définition égale à l'unité et la constante d'équilibre (K_s) est alors appelée produit de solubilité. Il s'agit de l'inverse de la constante de formation (K_f).

L'état de saturation d'un fluide vis-à-vis d'un minéral s'exprime habituellement par l'intermédiaire de l'*indice de saturation (IS)*. L'indice de saturation (IS) est le logarithme du rapport du produit d'activité ionique (Q) sur le produit de solubilité de cette même réaction :

$$\text{II-38} \quad IS = \text{Log}_{10} \left(\frac{Q}{K_s} \right)$$

- IS > 0 indique que la solution est sursaturée par rapport à une phase solide. La précipitation de cette phase peut alors se produire.
- IS < 0 traduit un état de sous saturation de la solution par rapport à une phase solide et s'accompagne de la dissolution de cette phase.
- IS = 0 lorsque le système atteint son équilibre thermodynamique. Le produit des activités des ions en solution est alors égal au produit de solubilité : Q = K_s.

Plusieurs minéraux peuvent être en équilibre thermodynamique avec une même solution. Ces réactions de dissolution et de précipitation des minéraux constituent les réactions de base du modèle décrivant le comportement des phases minérales dans le lisier de porc.

NB : choix du code CHESS

Le code CHESS a été choisi, pour la qualité de sa base de données EQ3/6 qui est très complète et facilement modifiable par l'utilisateur. On peut noter, cependant, que ce modèle prend peu en compte les aspects organiques, par rapport à d'autre comme WHAM par exemple. Dans le cadre de notre étude, cette relative restriction a été palliée par l'utilisation d'autres méthodes. De plus nous verrons que la matière organique n'a qu'un rôle limité dans la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc.

Bibliographie

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

Chahinan, N., **2004**, Paramétrisation multi-critère et multi-échelle d'un modèle hydrologique spatialisé de crue en milieu agricole, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 264p.

Chaurand, P., **2006**, Apport de la cristalochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produit d'acierie), thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, 369p.

Chopart, J. L. and Mézino, M., **2003**. Caractéristiques des précipitations et des risques d'excès d'eau dans l'environnement du poste météorologique des Colimaçons (moyenne altitude dans l'Ouest de l'île de la Réunion), rapport CIRAD, Saint-Denis, 12p.

Dère, C., Lamy, I., van Oort, F., Baize, D. and Cornu, S., **2006**. Reconstitution des apports en éléments traces métalliques et bilan de leur migration dans un Luvisol sableux soumis à 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes. *Comptes Rendus Geosciences* 338, 565-573.

Despuyols, J., **2000**. Spectrométrie d'émission des rayons X - Fluorescence X, Techniques de l'Ingénieur 2000, Analyse et caractérisation.

Doelsch, E., Saint Macary, H. and Van de Kerchove, V., **2006**. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion). *Journal of Geochemical Exploration* 88, 194-197.

Feddes, R. A., Kowalik, P. J. and Zaradny, H., **1978**. Simulation of water use and crop yield., Pudoc, Wageninge, Pay-Bas, 189 p.

Feder, F., Olivier, R., Alary, K. and Bourgeon, G., **2006**. Characterization of a soil catena on the western slope of the Piton des Neiges volcano (la Réunion), Proceedings of the 18th world Congress of Soil Science, july 9-15, Philadelphia, USA

FitzGerald, S., Chaurand, P. and Rose, J., **2006**. X-ray fluorescence micro-analysis for environmental science. *X-Ray Applications* 18, 8-10.

Gaudet, J. P. and Vauclin, M., **2005**. Rétention et transfert des pollutions des sols par les éléments traces-métaux lourds : mécanismes et modélisation numérique in: Géomécanique environnementale : sols pollués et déchets (Traité MIM, série Géomatériaux) by: P. Delage, & Schrefler, B., Hermes Science Publications, 260p.

Jenkins, R., **1999**. X-ray fluorescence spectrometry, John Wiley & Sons, New York.

Keller, C., **1995**. Application of centrifuging to heavy metals studies in soil solution. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 26, 1621-1636.

Knutson, J. H. and Selker, J. S., **1994**. Unsaturated hydrolic conductivities of fibreglass wicks and designing capillary wick pore-water samplers *Soil Science society of America Journal* 58, 721-729.

Kroningsberger, D. C. and Prins, R., **1988**. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. *Chemical Analysis A* 92, Xp.,

Lacas, J.-G., **2005**, Processus de dissipation des produits phytosanitaires dans les zones tampons enherbées, thèse de doctorat, Université de Montpellier 307p.

Le Gressus, C., **1995**. Microscopie électronique à balayage. *Techniques de l'Ingénieur 1995, Analyse et caractérisation* -PA, P865.

Malinowski, E. R., **1977**. Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix. *Analytical chemistry* 49, 612-617.

Malinowski, E. R., **1978**. Theory of error for target factor analysis with applications to mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 103, 354-359.

Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M. L., Hargé, J. C., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazemann, J. L., Chateigner, D. and LAMBLE, G. M., **2000**. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* 300, 289-343.

Manceau, A., Marcus, M. A. and Tamura, N., **2002**. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy Geochemistry* 49, 341-428.

Musy, A. and Soutter, M., **1991**. Physique du sol, Presses Polytechnique et Universitaire romandes, 235 p.

Newville, M., Ravel, B., Haskel, D., Rehr, J. J., Stern, E. A. and Yacoby, Y., **1995**. Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards. *Physica B: Condensed Matter* 208-209, 154-156.

Payet, N., **2005**, Impact des apports de lisier sur un sol cultivé de La Réunion : Etude expérimentale et modélisation des flux d'eau et de nitrate dans la zone non saturée, Thèse de Doctorat, Université de la Réunion, 236p.

Ravel, B. and Newville, M., **2005**. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using iFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537-541.

Rigaud, S., **2006**, Analyse par fluorescence X des éléments traces métalliques dans un sol cultivé (île de La Réunion), rapport I.U.P. 3ème année, CIRAD, 24p.

Sarret, G., Saumitou-Laprade, P., Bert, V., Proux, O., Hazemann, J. L., Traverse, A., Marcus, M. A. and Manceau, A., **2002**. Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiology* 130, 1815-1826.

- Sevagamy, V., **2002**. Caractérisation et aménagement de parcelles destinées à l'évaluation du risque environnemental des pratiques agricoles, CFSIGE, 106 p.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W., **2000**. Chimie des milieux aquatiques, chimie des milieux naturels et des interfaces dans l'environnement, Dunod, Paris, 567p.
- Simunek, J. and van Genuchten, M. T., **1997**. Estimating unsaturated soil parameters from multiple tension disc infiltrometer data. *Soil Science* 162, 383-398.
- Simunek, J., Wendroth, O. and van Genuchten, M. T., **1998**. parameter analysis of the evaporation method for determining soil hydraulic properties. *Soil Science Society of America Journal* 62, 894-905.
- Sogbedji, J. M., van Es, H. M., Melkonian, J. J. and Schindelbeck, R. R., **2006**. Evaluation of the PNM Model for Simulating Drain Flow Nitrate-N Concentration Under Manure-Fertilized Maize. *Plant and Soil* 282, 343-360.
- van der Lee, J., **1994**. CHESS: another speciation and surface complexation code, Fontainebleau,
- van der Lee, J., **1998**. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Rapport technique LHM/RD/98/39, Ecole des Mines, Fontainebleau, Xp.
- van Genuchten, M. T., **1980**. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. 44, 892-898.
- Vauclin, M., **1994**. Modélisation du transport de soluté dans la zone non saturé du sol. *Revue des Sciences de l'eau* 7, 81-102.
- Willmott, C. J., **1981**. on the validation of models. *Physical Geography* 2, 184-194.
- Willmott, C. J., **1982**. some comments on the validation of model performance. *Bulletin of the American Meteorological Society* 63, 1309-1313.
- Windig, W., Antalek, B., Lippert, J. L., Batonneau, Y. and Bremard, C., **2002**. Combined Use of Conventional and Second-Derivative Data in the SIMPLISMA Self-Modeling Mixture Analysis Approach, *Ancient Text*, 74, 1371-1379.
- Windig, W., Gallagher, N. B., Shaver, J. M. and Wise, B. M., **2005**. A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 77, 85-96.
- WRB, **2006**. World reference base for soil resources, World Soil Ressources Reports No. 103., FAO, Rome,
- Zhang, L., Wylie, B., Loveland, T., Fosnight, E., Tieszen, L. L., Ji, L. and Gilmanov, T., **2007**. Evaluation and comparison of gross primary production estimates for the Northern Great Plains grasslands. *Remote Sensing of Environment* 106, 173-189.

Liste des tableaux

Tableau II-1: Historique des essais culturaux et des essais de fertilisation sur la station du Cirad des Colimaçons (Sevagamy, 2002).....	64
Tableau II-2 : Récapitulatif des instruments utilisés, des grandeurs mesurées et de la fréquence de mesure	69
Tableau II-3 : Nomenclature des raies de fluorescence X.....	75

Liste des Figures

Figure II-1 : Représentation schématique de la station des Colimaçons.....	62
Figure II-2 : Moyenne (sur 36 ans) des pluies et des ETP mensuelles sur le poste des Colimaçons (Chopart and Mézino, 2003).....	63
Figure II-3 : Photo aérienne du site étudié (Payet 2005).....	64
Figure II-4 : Représentation schématique de la chronologie d’acquisition des données.....	65
Figure II-5 : Couvert végétal de la parcelle totale.....	66
Figure II-6 : Situation et instrumentation des sites de mesure sur les parcelles, en bleu les sites avec les tensiomètres et le TDR et en marron les sites avec les parcelles de ruissellement.....	67
Figure II-7 : Procédure d’épandage du lisier de porc.....	70
Figure II-8 : Plan d’échantillonnage des sols.....	73
Figure II-9 : Raie de l’émission de fluorescence X.....	74
Figure II-10 : Schéma du lysimètre à mèche.....	82
Figure II-11 : Illustration de l’extraction de la solution de sol et traitement des solutions....	83
Figure II-12 : Domaine de simulation monodimensionnel pour la modélisation des flux d’eau à travers le sol.....	91
Figure II-13 : Forme générale de la fonction $\alpha(h)$, adapté de (Feddes et al., 1978).....	92
Figure II-14 : Schéma de la procédure de modélisation avec HYDRUS.....	94
Figure II-15 : Schéma du protocole du fractionnement granulométrique.....	99
Figure II-16 : Exemple d’image acquise par MEB.....	102
Figure II-17 : Spectre d’absorption X enregistré au seuil K d’un élément donné.....	107
Figure II-18 : Illustration de la normalisation d’un spectre XANES.....	109
Figure II-19 : Décomposition d’une base de données expérimentale par ACP.....	110
Figure II-20 : Illustration de la normalisation d’un spectre EXAFS.....	112
Figure II-21 : Représentation des oscillations EXAFS.....	113

Figure II-22 : Transformée de Fourier (a) fonction d'apodization, (b) pseudo fonction de distribution radiale	113
Figure II-23 : Modélisation d'un spectre EXAFS (a) sélection d'un pic de la FDR, (b) spectre partiel de la première paire atomique.....	114
Figure II-24 : Organigramme de la procédure d'affinement	115
Figure II-25 : Schéma d'un synchrotron.....	116
Figure II-26 : Schéma simplifié de la ligne XAS CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble, France).....	116

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 3 : Comportement de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante après épandage de lisier de porc

Table des matières

Chapitre III. Comportement de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante après épandage de lisier de porc	131
1 Apport de Cu et Zn avec le lisier de porc.....	133
2 Prélèvement de Cu et Zn par le couvert végétal.....	136
3 Etude de Cu et Zn dans le sol.....	138
3.1 Comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et de la parcelle Témoin.....	138
3.1.1 Nickel	140
3.1.2 Cuivre.....	140
3.1.3 Zinc.....	141
3.2 Masse exogène de Cu et Zn par la méthode 1.....	141
3.3 Comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et du fond pédogéochimique estimé par la méthode typologique	145
3.4 Masse exogène de Cu et Zn par la méthode typologique.....	147
4 Flux d'eau et bilan hydrique	151
4.1 Données climatologiques	151
4.2 Évolution de l'humidité et du potentiel hydrique dans le sol.....	153
4.2.1 Évolution des humidités	153
4.2.2 Évolution des potentiels hydriques	153
4.3 Simulation des flux d'eau à 60 cm de profondeur avec HYDRUS.....	158
4.3.1 Paramétrisation d'HYDRUS -1D.....	158
4.3.2 Estimation de la qualité de la simulation des flux d'eau.....	159
4.3.3 Bilans hydriques	163
5 Flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur	164
5.1 Concentration en Cu et Zn de la solution du sol.....	164
5.2 Flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur.....	166
6 Synthèse.....	168

Chapitre III. Comportement de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante après épandage de lisier de porc

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 1 que bien que de nombreuses études ont été réalisées sur le devenir de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante sur le terrain, les contextes tropicaux restent peu étudiés. Les études réalisées sur des sols sous climat tempéré sont difficilement transposables à des contextes tropicaux où la nature des sols et des cultures ainsi que le climat sont différents. Les régions tropicales présentent pourtant des conditions à risques (sols acides, pluies tropicales etc.).

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de l'impact de 5 années d'épandage de lisier de porc sur le système eau-sol-plante : Cambisol Andique (WRB, 2006) sous prairie (*Stenotaphrum dimidiatum*) en milieu tropical. L'objectif de ce chapitre est de déterminer le devenir de Cu et Zn apportés par le lisier. Pour cela, nous avons envisagé trois possibilités :

1. Cu et/ou Zn sont prélevé(s) par les plantes
2. Cu et/ou Zn s'accumule(nt) dans le sol
3. Cu et/ou Zn sont mobile(s) dans les flux d'eau

Nous avons concentré notre étude sur la tranche de sol 0-60 cm. Dans un premier temps, nous avons déterminé les apports de Cu et Zn par les épandages de lisier de porc. Ensuite, nous avons déterminé la fraction de cet apport qui est prélevée par le compartiment plante, puis la fraction qui est accumulée dans le compartiment sol (0-60 cm) et enfin, nous avons déterminé la fraction qui est exportée hors de la tranche de sol 0-60 cm par le compartiment eau (flux à 60 cm de profondeur).

1 Apport de Cu et Zn avec le lisier de porc

Le lisier de porc est un mélange de déjections (urine, matières fécales) et d'eau dans lequel domine l'élément liquide. Les lisiers de porc épandus (Tableau III-1) ont en effet une faible matière sèche comprise entre 8,6 et 54 g.kg⁻¹. Ils possèdent un pH proche de 8, des concentrations élevées en éléments nutritifs pour les plantes (N, P et K), et des concentrations élevées en Ca, Na, Mg, et Cl (Levasseur, 2002; Sanchez and Gonzalez, 2005).

Tableau III-1 : Caractéristiques du lisier de porc épandu

Lisier	Matière sèche	pH	Ctot	NTK	Ca	Mg	K	Na	P	S	Fe	Al	Cu	Zn	Ni
	g/kg														
14/11/2006	54	8.3	27.6	16.5	13.4	11.2	143	18.3	31.3	4.94	1.54	0.70	371	659	19.1
15/11/2006	25	7.9	32.7	8.98	21.1	17.0	68.9	9.00	33.0	3.27	1.57	0.67	434	782	12.2
04/07/2007	8.6	7.7	28.8	23.5	16.3	6.86	177	33.5	21.8	5.43	0.75	0.36	271	348	-
05/07/2007	11	7.7	31.9	16.9	18.4	12.2	137	26.3	29.4	6.60	2.76	1.99	575	792	-

Ctot. = carbone total

NTK = azote méthode Kjeldhal

Les concentrations en Fe et Al sont respectivement comprises entre 0,75 et 2,76 g.kg⁻¹ et 0,36 et 1,99 g.kg⁻¹. Ces concentrations sont négligeables devant la quantité de Fe et d'Al présente dans le sol. En effet, les concentrations en Fe et Al du sol des Colimaçons sont respectivement de 150 et 170 g.kg⁻¹ (le détail des analyses de sol est présenté dans l'annexe 4).

Les concentrations en Cu et Zn du lisier de porc épandu sont comprises entre 271 et 575 mg.kg⁻¹ pour Cu et entre 348 et 792 mg.kg⁻¹ pour Zn. Ces concentrations correspondent à celles généralement observées dans la littérature (Nicholson et al., 1999). Cu et Zn sont présents en grande quantité si on les compare par exemple au Ni dont la concentration est de l'ordre de 15 mg.kg⁻¹. En effet, Cu et Zn sont ajoutés dans l'alimentation du porc (Jondreville et al., 2002; Revy et al., 2003).

Dans la pratique, en France, les quantités de lisier de porc épandues sur les sols cultivés sont comprises entre 50 et 100 m³ par hectare et par an (Coppenet et al., 1993). Les épandages de lisier antérieurs à cette étude (Ea voir Figure II-4) correspondent à cette gamme avec 69 m³ par hectare et par an (Tableau III-2). Lors de notre expérimentation, nous avons réalisé les épandages de lisier de porc E1 et E2. Ces épandages représentent des apports de 163 m³. Ils sont au dessus de cette gamme, néanmoins ils restent du même ordre de grandeur.

A partir de cette quantité de lisier apportée et des mesures de concentration du lisier, nous avons estimé la quantité de Cu et Zn apportée par les épandages selon la méthode décrite (chap II § 1.4.5) avec l'équation II-1 que nous retranscrivons ici :

$$Q = \frac{1}{100} \times \frac{V \times d \times M_s \times [E]}{S}$$

Où Q ($\text{Kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) est la quantité d'élément E apportée avec un épandage de lisier. V (dm^3) est le volume de lisier de porc apporté par l'épandage, d ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$) est la densité du lisier, M_s (%) est le pourcentage de masse sèche dans le lisier de porc, $[E]$ est la concentration en élément E du lisier de porc ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de M_s), et S est la surface de la parcelle Lisier (m^2).

Les quantités de Cu et Zn apportées par les épandages de lisier sont reportées dans le Tableau III-2. Notons que les concentrations en Cu et Zn des lisiers n'ont pas été mesurées pour les épandages de 2002 et 2003, ainsi pour ces épandages, nous avons pris la moyenne des concentrations en Cu et Zn des lisiers.

Tableau III-2 : Estimation des apports en Cu et Zn pour chaque épandage de lisier

	Ea			E1		E2		Moyenne	Ecart-type
	2003	2004	2005	2006	2006	2007	2007		
Volume lisier épandu (m3)	4.17	4.00	4.08	4.80	4.80	4.80	4.80		
Masse sèche (gMs /100g lisier)	3.27	1.27	5.17	2.50	5.40	0.86	1.10	2.80	1.76
Densité lisier (kg/m3)	1 015	1 041	1 067	1 041	1 041	1 006	1 006	1031	21
Masse lisier épandu (kg)	4 233	4 164	4 353	4 997	4 997	4 829	4 829	4629	338
Masse sèche lisier épandu (kg)	138	53	225	125	270	42	53		
Concentration en Zn de lisier (mg.kg-1 MS)	635*	635*	593	659	782	348	791	635	162
Masse Zn épandue sur la parcelle Lisier (g)	88	34	133	82	211	14	42		
Concentration en Cu de lisier (mg.kg-1 MS)	399*	399*	342	371	434	271	575	399	103
Masse Cu épandue sur la parcelle Lisier (g)	55	21	77	46	117	11	31		

* valeurs estimées

Les épandages Ea représentent un apport moyen de 0.866 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Cu et 1.442 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Zn. Les épandages E1 et E2 représentent des apports de 1.742 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Cu et 2.969 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Zn (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Estimation des apports en Cu et Zn annuels pour les épandages Ea et E1 + E2

	Moyenne (Ea)		Moyenne (E1 + E2)		Somme (Ea +E1 +E2)	
	parcelle Kg.an ⁻¹	hectare Kg.an ⁻¹	parcelle Kg.an ⁻¹	hectare Kg.an ⁻¹	parcelle Kg.an ⁻¹	hectare Kg.an ⁻¹
Masse Zn épandue sur la parcelle Lisier	0,085	1,442	0,175	2,969	0,605	10
Masse Cu épandue sur la parcelle Lisier	0,051	0,866	0,103	1,742	0,358	6

Nous avons estimé l'incertitude relative sur ces apports de Cu et Zn par le lisier de porc selon la méthode décrite (chap II § 1.4.5) avec l'équation II-4 que nous retranscrivons ici :

$$\frac{\Delta_Q}{Q} = 0,1 + \frac{\sigma_d}{d} + \frac{\sigma_{M_s}}{M_s} + \frac{\sigma_{[E]}}{[E]} + \frac{\sigma_S}{S}$$

Où Δ_Q est l'incertitude sur la quantité d'élément (Cu ou Zn) apportée avec un épandage de lisier. σ_d est l'écart-type des mesures de densité du lisier, σ_{M_s} est l'écart-type des mesures de pourcentage de masse sèche dans le lisier de porc, $\sigma_{[E]}$ est l'écart-type des mesures de concentration en élément (Cu ou Zn) du lisier de porc (mg.kg⁻¹ de M_s), et σ_S est l'écart-type des mesures de surface de la parcelle Lisier (m²).

L'incertitude est de 108 % pour Cu et pour Zn. Ainsi, la somme de tous les épandages représente donc des apports de Cu de 6 kg.ha⁻¹.an⁻¹ ± 6 kg.ha⁻¹ et des apports de Zn de 10 kg.ha⁻¹.an⁻¹ ± 11 kg.ha⁻¹.an⁻¹.

2 Prélèvement de Cu et Zn par le couvert végétal

Dans le Tableau III-4, sont reportées les concentrations en Cu et Zn de la traînage *Stenotaphrum dimidiatum* de la parcelle Témoin et de la parcelle Lisier, mesurées sur le prélèvement de végétaux Pv (voir Figure II-4). Le détail des concentrations est reporté dans l'annexe 3.

Les concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier (respectivement 10 et 47 mg.kg⁻¹) sont supérieures à celles de la parcelle Témoin (7 et 39 mg.kg⁻¹). Ainsi, dans le cas de Cu, une différence significative de 3 mg.kg⁻¹ a été observée alors que pour Zn une différence non significative de 8 mg.kg⁻¹ a été observée.

Tableau III-4 : Concentration en de Cu et Zn de la traînage (mg.kg⁻¹ masse sèche) de la parcelle Témoin et de la parcelle Lisier, pour Pv.

	Masse sèche kg.ha ⁻¹	Concentration	
		Cu mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹
Témoin	3,41	7 ± 1.7 a*	39 ± 9.1a
Lisier	2,88	10 ± 1.4 b	47 ± 13.9a

*les valeurs suivies de lettres différentes dans la même colonne sont significativement différentes au seuil 5 % du test

Ce résultat est assez surprenant puisque la biodisponibilité de Zn est en général plus élevée que celle de Cu (Mantovi et al., 2003). Cela peut s'expliquer par la grande variabilité de la concentration en Zn des végétaux. En effet, sur la parcelle Lisier, l'écart-type de la concentration en Zn est de 13,9 mg.kg⁻¹ pour une concentration moyenne de 47 mg.kg⁻¹, ce qui entraîne un coefficient de variation de 29 %. Ainsi, il est possible que le prélèvement de Zn par les plantes soit masqué par la variabilité spatiale de la concentration en Zn sur la parcelle.

Nous avons estimé la quantité P (en $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) de Cu prélevée par la totalité du couvert végétal de la parcelle Lisier selon la méthode décrite (chap II § 1.8) avec l'équation II-10 que nous retranscrivons ici :

$$P = MV_S \times ([E]_{VL} - [E]_{VT})$$

Où MV_S est la masse sèche de végétaux ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), $[E]_{VL}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) est la concentration en élément E mesurée sur les végétaux de la parcelle Lisier, et $[E]_{VT}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) est la concentration en élément E mesurée sur les végétaux de la parcelle Témoin.

Ce prélèvement est de $0,005 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, ce qui est négligeable devant les $6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de Cu apportés par la totalité des épandages de lisier de porc. Ce résultat est concordant avec ceux observés dans la littérature. En effet, si le prélèvement de Cu et Zn par des plantes de type herbacé a déjà été observé, il ne représente toujours qu'une très faible partie de la quantité de Cu et Zn apportée suite à l'épandage de lisier de porc (Lipoth and Schoenau, 2007; Novak et al., 2004).

3 Etude de Cu et Zn dans le sol

3.1 Comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et de la parcelle Témoin

Nous rappelons ici que le prélèvement de sol PsA a été réalisé à la fin de la période 2003-2005 (voir figure II-4). Ainsi, l'étude de la concentration en Cu et Zn de ce prélèvement rend compte des épandages de lisier antérieurs à cette étude (Ea). Le prélèvement de sol PsB a été réalisé à la fin de la période 2006-2007. Ainsi, l'étude de la concentration en Cu et Zn de ce prélèvement rend compte de tous les épandages de lisier effectués (Ea + E1 + E2).

Tableau III-5 : Comparaison des concentrations de la parcelle Lisier et de la parcelle Témoin (mg.kg⁻¹ masse sèche) pour PsA et pour PsB, a) Cu, b) Zn, c) Ni

a		Cu PsA (mg.kg ⁻¹ MS)	Cu PsB (mg.kg ⁻¹ MS)
0-20cm	Lisier	73 ± 6 a*	75 ± 5 a
	Témoin	67 ± 6 b	66 ± 7 b
20-40cm	Lisier	76 ± 10 c	79 ± 7 c
	Témoin	65 ± 13 d	66 ± 15 d
40-60cm	Lisier	77 ± 9 e	76 ± 10 e
	Témoin	52 ± 11 f	55 ± 17 f

b		Zn PsA (mg.kg ⁻¹)	Zn PsB (mg.kg ⁻¹)
0-20cm	Lisier	234 ± 7 a	235 ± 12 a
	Témoin	231 ± 11 a	229 ± 12 a
20-40cm	Lisier	228 ± 14 b	238 ± 15 b
	Témoin	215 ± 15 c	218 ± 12 c
40-60cm	Lisier	234 ± 14 d	241 ± 14 d
	Témoin	209 ± 16 e	210 ± 8 e

c		Ni PsA (mg.kg ⁻¹)	Ni PsB (mg.kg ⁻¹)
0-20cm	Lisier	104 ± 4 a	100 ± 3 a
	Témoin	104 ± 5 a	101 ± 4 a
20-40cm	Lisier	101 ± 5 b	103 ± 5 b
	Témoin	98 ± 8 b	100 ± 7 b
40-60cm	Lisier	99 ± 7 c	99 ± 5 c
	Témoin	88 ± 2 d	92 ± 8 d

*les valeurs suivies de lettres différentes sont significativement différentes au seuil 5 % du test de Student sur deux échantillons.

Dans le Tableau III-5, sont reportées les concentrations en Cu, Zn et Ni du sol de la parcelle Témoin et de la parcelle Lisier pour les tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm, pour PsA et pour PsB.

Notons dès à présent qu'aucune différence significative n'a été observée entre les concentrations mesurées sur PsA et celles mesurées sur PsB. Cependant, certaines tendances ont pu être observées. Dans la Figure III-1, sont reportées les différences mesurées entre les concentrations de PsA et celles de PsB, pour Cu, Zn et Ni et pour les tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm.

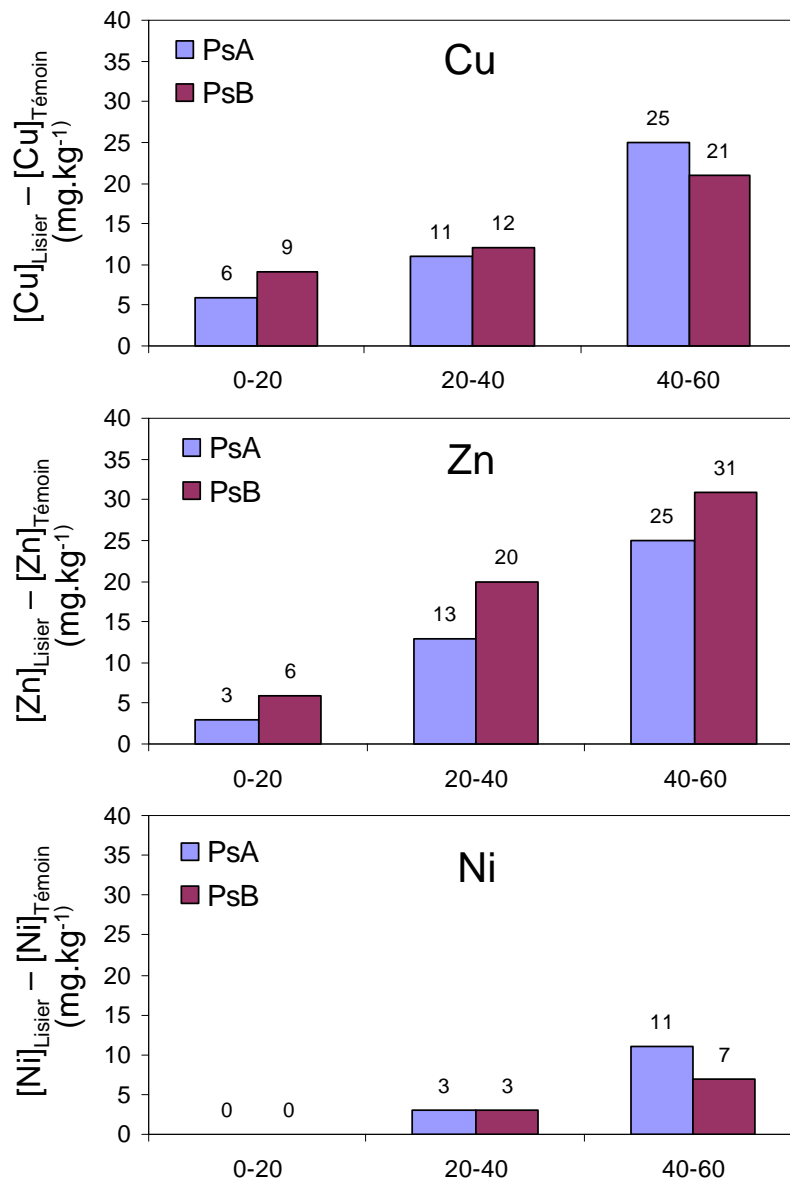


Figure III-1 : Evolution de la différence de concentration entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin, pour Cu, Zn et Ni et pour les tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm

3.1.1 Nickel

Pour les tranches de sol 0-20 et 20-40 cm, il n'y a pas de différence significative entre les concentrations de la parcelle Lisier et celles de la parcelle Témoin, ni pour PsA, ni pour PsB (Tableau III-5). De plus, aucune tendance n'a été observée entre PsA et PsB (Figure III-1). En effet, Ni n'est pas apporté par le lisier de porc, ainsi les épandages de lisier de porc n'ont pas d'influence sur la concentration en Ni du sol.

Toutefois, sur la tranche de sol 40-60 cm, la concentration de la parcelle lisier est supérieure à celle de la parcelle Témoin (Tableau III-5). Cette différence ne peut pas être due aux épandages de lisier de porc. D'ailleurs, la tendance entre PsA et PsB est plutôt à la baisse (Figure III-1). Ainsi, nous émettons l'hypothèse qu'il puisse y avoir une différence de fond pédogéochimique entre la parcelle Témoin et la parcelle Lisier.

Une différence de fond pédogéochimique pour Ni n'entraîne pas systématiquement une différence de fond pédogéochimique pour Cu et Zn. En effet, il est possible que dans le sol Ni ait des phases porteuses différentes de Cu et de Zn. Néanmoins, ce résultat nous pousse à être vigilant sur les interprétations des concentrations en Cu et Zn du sol.

3.1.2 Cuivre

Les concentrations en Cu de la parcelle Lisier sont significativement supérieures à celles de la parcelle Témoin pour les trois tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm pour PsA et pour PsB (Tableau III-5). Ainsi, les épandages de lisier de porc semblent entraîner une augmentation de la concentration en Cu du sol.

De plus, pour la tranche de sol 0-20, bien qu'il n'y ait pas de différence significative entre PsA et PsB (Tableau III-5), une tendance à la hausse a été observée (Figure III-1). En effet, la différence entre les concentrations de la parcelle Lisier et celles de la parcelle Témoin passe de 6 mg.kg⁻¹ pour PsA à 9 mg.kg⁻¹ pour PsB. En d'autres termes, lorsqu'il y a épandage de lisier la concentration du sol augmente, et plus on ajoute de lisier, plus cette augmentation est forte. Donc, pour la tranche de sol 0-20 cm, la différence de concentration entre 0 et 20 cm de profondeur semble être liée à l'épandage de lisier.

Par contre, pour la tranche de sol 20-40 cm, on observe une tendance à la hausse mais très faible (seulement 1 mg.kg⁻¹ de plus) et pour la tranche de sol 40-60 cm, la tendance est à la baisse (Figure III-1). Autrement dit, lorsqu'il y a épandage de lisier, la concentration du sol augmente, mais cette augmentation ne semble pas être plus forte si on ajoute plus de lisier de porc. Ceci s'ajoute à la différence de fond pédogéochimique observée dans le cas de Ni. Il est

donc plus difficile de conclure sur l'impact de l'épandage de lisier de porc pour ces deux tranches de sol.

3.1.3 Zinc

Pour PsA et pour PsB, les concentrations en Zn de la parcelle Lisier sont significativement supérieures à celles de la parcelle Témoin pour les tranches de sol 20-40 et 40-60 cm, et elles ne le sont pas pour la tranche de sol 0-20 cm (Tableau III-5). Ainsi, les épandages de lisier de porc semblent entraîner une augmentation de la concentration en Zn du sol, seulement entre 20 et 60 cm de profondeur.

Néanmoins, bien qu'il n'y ait pas de différence significative entre PsA et PsB (Tableau III-5), une tendance à la hausse a été observée pour les trois tranches de sol (Figure III-1). En effet, la différence entre les concentrations de la parcelle Lisier et celles de la parcelle Témoin passe de 3 mg.kg⁻¹ pour PsA à 6 mg.kg⁻¹ pour PsB entre 0 et 20 cm de profondeur, de 13 à 20 mg.kg⁻¹ entre 20 et 40 cm de profondeur, et de 26 à 32 mg.kg⁻¹ entre 40 et 60 cm de profondeur.

En d'autres termes, entre 20 et 60 cm de profondeur, lorsqu'il y a épandage de lisier, la concentration du sol augmente, et plus on ajoute de lisier plus cette augmentation est forte. Donc, pour ces deux tranches de sol, la différence de concentration semble être liée à l'épandage de lisier.

Par contre, entre 0 et 20 cm de profondeur si lorsqu'il y a épandage de lisier la concentration du sol n'augmente pas significativement, cette augmentation est toutefois plus forte si on ajoute plus de lisier de porc. Il est donc plus difficile de conclure sur l'impact de l'épandage de lisier de porc pour cette tranche de sol.

3.2 Masse exogène de Cu et Zn par la méthode 1

L'étude statistique des concentrations en Cu et Zn a été complétée par des calculs de masse exogène de Cu et Zn du sol. Nous rappelons que nous avons défini la masse exogène notée M de Cu (ou Zn) comme étant la masse présente dans le sol qui provient de l'épandage de lisier de porc.

Ainsi, sous l'hypothèse où la totalité de Cu (ou Zn) s'accumule dans le sol, la quantité de Cu (ou Zn) apporté par le lisier de porc devrait être égale à la somme des masses exogènes de chaque tranche de sol.

La masse exogène a été calculée à partir des concentrations en Cu et Zn comme précédemment décrit (chap II § 1.6.1) avec l'équation II-6 que nous retranscrivons ici avec l'exemple de Cu, mais il en est de même pour Zn :

$$M_{Cu} = 10 \times tr_s \times d \times M_s \times ([Cu]_L - [Cu]_T)$$

Où M_{Cu} est la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($kg \cdot ha^{-1}$), d est la masse volumique du sol ($kg \cdot dm^{-3}$), tr_s est l'épaisseur de la tranche de sol considérée (toujours égale à 0.2 m), M_s est le pourcentage de masse sèche du sol (%), $[Cu]_L$ est la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Lisier ($mg \cdot kg^{-1}$), et $[Cu]_T$ est la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Témoin ($mg \cdot kg^{-1}$).

Nous avons choisi de présenter les résultats pour PsB car ce prélèvement de sol rend compte de tous les épandages de lisier de porc (Ea +E1 +E2). Les masses exogènes sont reportées dans le Tableau III-6a pour Cu et dans le Tableau III-7a pour Zn.

Tableau III-6 : a) Masse exogène de Cu pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier par rapport à celles de la parcelle Témoin b) écart-types et incertitudes

a		Profondeur (cm)	densité (d en $kg \cdot dm^{-3}$)	masse sèche (M_s en %)	concentration en Cu ($[Cu]$ en $mg \cdot kg^{-1}$)	masse exogène de Cu (M_{Cu} en $kg \cdot ha^{-1}$)
0-20	Témoin		0.90	76	66	12
	Lisier		0.90	76	75	
20-40	Témoin		0.80	70	66	15
	Lisier		0.80	70	79	
40-60	Témoin		0.85	64	55	23
	Lisier		0.85	64	76	

b		Profondeur (cm)	écart-type (σ_d en $kg \cdot dm^{-3}$)	écart-type (σ_{M_s} %)	écart-type ($\sigma_{[Cu]}$ $mg \cdot kg^{-1}$)	Incertitude (Δ_M/M)
0-20	Témoin		0.06	6.2	6	29 %
	Lisier		0.06	6.2	5	
20-40	Témoin		0.03	4.4	15	39 %
	Lisier		0.03	4.4	7	
40-60	Témoin		0.02	6.1	17	47 %
	Lisier		0.02	6.1	10	

Dans le cas de Cu, les différences de concentrations significatives ont été observées pour les trois tranches de sol (Tableau III-5), donc elles ont toutes été prises en compte pour le bilan de masse. Les masses exogènes de Cu sont de 12 kg.ha⁻¹ entre 0 et 20 cm, 15 kg.ha⁻¹ entre 20 et 40 cm, et 23 kg.ha⁻¹ entre 40 et 60 cm. Ainsi entre 0 et 60 cm, la masse exogène de Cu est de 50 kg.ha⁻¹. Cette quantité de Cu est très supérieure à celle apportée par le lisier de porc (6 kg.ha⁻¹).

Nous posons deux hypothèses pour expliquer cette différence :

La **première hypothèse** concerne les incertitudes. En effet, si on prend en compte l'incertitude, l'apport de Cu avec le lisier de porc varie entre 0 et 12 kg.ha⁻¹. De plus, il y a une grande incertitude sur la masse exogène de Cu (Tableau III-6b). L'incertitude sur la masse exogène a été calculée selon la méthode décrite précédemment (chap II § 1.6.1) avec l'équation II-7 que nous retranscrivons ici :

$$\frac{\Delta_M}{M} = \frac{\sigma_d}{d} + \frac{\sigma_{M_s}}{M_s} + \frac{\sigma_{[Cu]_L} + \sigma_{[Cu]_T}}{[Cu]}$$

Où Δ_M est l'incertitude sur la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier (kg.ha⁻¹), σ_d est l'écart-type des mesures de masse volumique du sol (kg.dm⁻³), σ_{M_s} est l'écart-type des mesures de pourcentage de masse sèche du sol (%), $\sigma_{[Cu]_L}$ est l'écart-type des concentrations en Cu mesurées sur la parcelle Lisier (mg.kg⁻¹), et $\sigma_{[Cu]_T}$ est l'écart-type des mesures de concentration en Cu de la parcelle Témoin (mg.kg⁻¹).

Cette incertitude est de 29 % entre 0 et 20 cm, 38 % entre 20 et 40 cm, et 47 % entre 40 et 60 cm. Donc, la masse exogène de Cu varie entre 22 et 78 kg.ha⁻¹. La somme des incertitudes ne suffit pas à expliquer la différence observée entre l'apport en Cu des épandages de lisier et la masse exogène de Cu observée dans le sol.

La **deuxième hypothèse** est de considérer une différence de fond pédogéochimique entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin, c'est-à-dire de considérer que certaines des différences de concentrations observées ne seraient pas liées aux épandages de lisier de porc.

Dans le cas de Zn, les différences de concentrations significatives ont été observées seulement pour les tranches de sol 20-40 et 40-60 cm (Tableau III-5). Seules ces tranches de sol sont prises en compte pour le bilan de masse. La masse exogène de Zn est de 22 kg.ha⁻¹ entre 20 et 40 cm, et 35 kg.ha⁻¹ entre 40 et 60 cm, ce qui fait un total de 57 kg.ha⁻¹ de Zn entre 20 et 60 cm. Cette quantité de Zn est également très supérieure à celle apportée par le lisier de porc (10 kg.ha⁻¹). Ainsi, les mêmes hypothèses ont été envisagées pour expliquer cette différence.

Tableau III-7 : a) Masse exogène de Zn pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier par rapport à celles de la parcelle Témoin, b) écart-types et incertitudes

a		Profondeur (cm)	densité (d en kg.dm ⁻³)	masse sèche (Ms en %)	concentration en Zn ([Zn] en mg.kg ⁻¹)	masse exogène de Zn (M _{Zn} en kg.ha ⁻¹)
0-20	Témoin		0,9	76	229	(8)*
	Lisier		0,9	76	235	
20-40	Témoin		0,8	70	218	22
	Lisier		0,8	70	238	
40-60	Témoin		0,85	64	210	35
	Lisier		0,85	64	242	

b		Profondeur (cm)	écart-type (σ _d en kg.dm ⁻³)	écart-type (σ _{Ms} %)	écart-type (σ _[Zn] mg.kg ⁻¹)	Incertitude (Δ _M /M)
0-20	Témoin		0,06	6,2	12	(25 %)*
	Lisier		0,06	6,2	12	
20-40	Témoin		0,03	4,4	11	21 %
	Lisier		0,03	4,4	15	
40-60	Témoin		0,02	6,1	10	21 %
	Lisier		0,02	6,1	13	

* tranche de sol non prise en compte pour le bilan de masse

En prenant en compte les incertitudes, l'apport de Zn avec le lisier de porc varie de 0 à 21 kg.ha⁻¹. L'incertitude sur la masse exogène de Zn (Tableau III-7b), est de 21 % entre 20 et 40 cm, et 21 % entre 40 et 60 cm. Donc, la masse exogène de Zn varie entre 44 et 69 kg.ha⁻¹. Comme dans le cas de Cu, la somme de ces incertitudes ne suffit pas à expliquer la différence observée entre l'apport en Zn des épandages de lisier et la masse exogène de Zn observée dans le sol.

Nous envisageons donc également une différence de fond pédogéochimique entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin pour Zn.

3.3 Comparaison des concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier et du fond pédogéochimique estimé par la méthode typologique

Nous envisageons qu'il y ait une différence de fond pédogéochimique entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin pour Cu et Zn. C'est pour tenter de s'affranchir de cette différence de fond pédogéochimique que nous avons utilisé la méthode typologique décrite dans le chap II § 1.6.2. Nous rappelons que la méthode typologique consiste à utiliser les relations linéaires existant entre Cu et Zn et l'élément majeur (Al) dans les horizons « non contaminés » de la parcelle Témoin, pour déterminer les quantités de Cu et Zn issus du fond pédogéochimique dans le sol « contaminé » de la parcelle Lisier. Nous avons choisi de présenter les résultats pour PsB car ce prélèvement de sol rend compte de tous les épandages de lisier de porc (Ea + E1 + E2). Les relations entre Cu, Zn et Al sont données dans la Figure III-2.

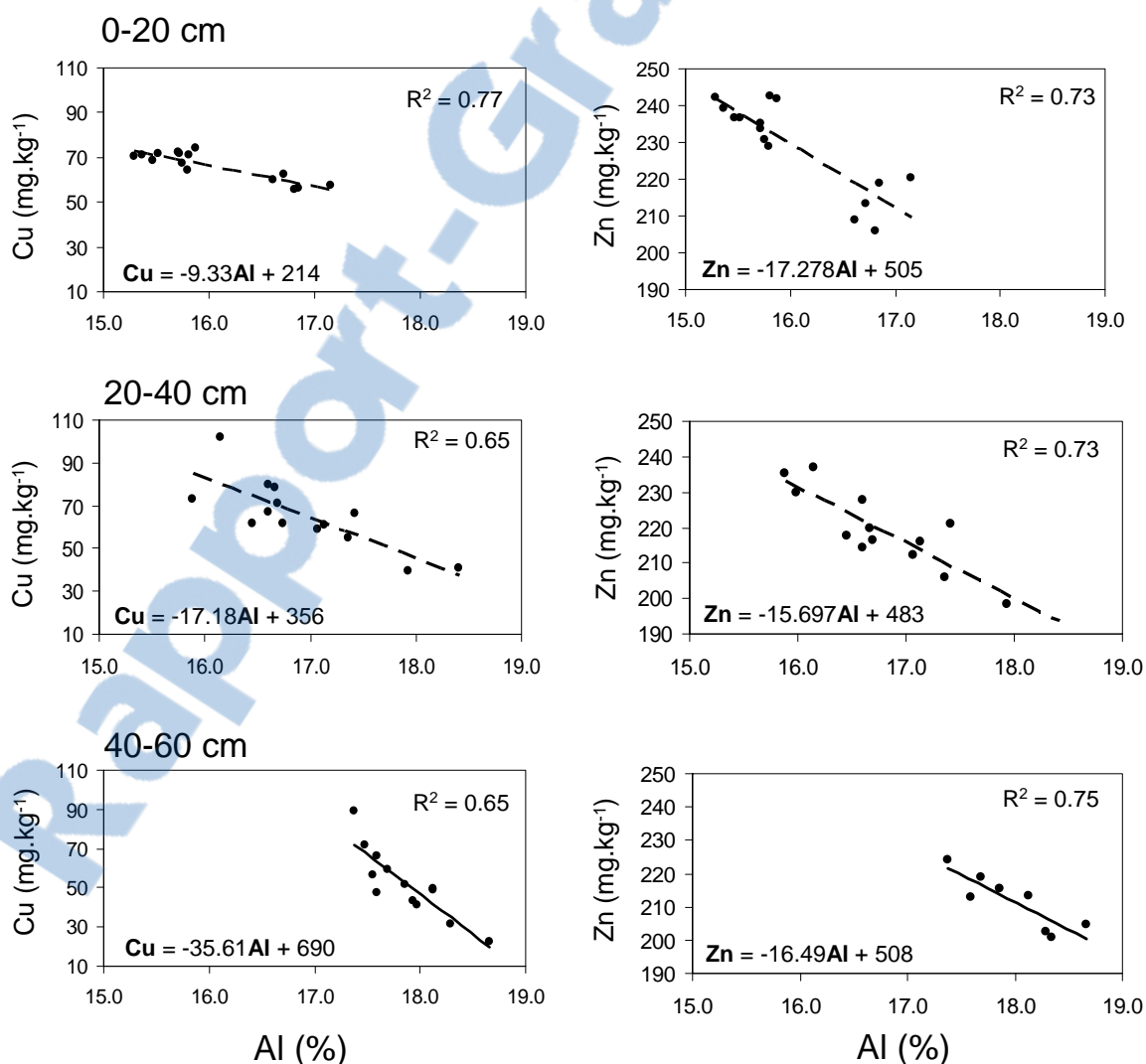


Figure III-2 : Relation entre l'élément majeur aluminium et les ETM cuivre et zinc dans le sol non contaminé de la parcelle Témoin pour les tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm

Ainsi, à partir de la concentration en Al de la parcelle Lisier et de ces relations, nous avons recalculé la concentration en Cu et Zn due au fond pédogéochimique (de la parcelle Lisier) pour les trois tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm. Elles sont reportées dans le Tableau III-8 (notées FPG lisier).

Tout d'abord, il est important de remarquer que dans le cas de Cu comme dans celui de Zn, les concentrations de FPG Lisier sont significativement supérieures à celles de la parcelle Témoin (notées Témoin). Donc, il semble qu'il existe bien une différence de fond pédogéochimique entre le sol de la parcelle Lisier et celui de la parcelle Témoin, sauf dans le cas de la tranche de sol 20-40 cm pour Zn.

Tableau III-8 : Comparaison des concentrations en Cu et Zn (mg.kg^{-1}) mesurées sur la parcelle Lisier par rapport au fond pédogéochimique

		Cu	Zn
0-20	Témoin	66 ± 7a**	229 ± 12a
	FPG* Lisier	71 ± 3.7b	237 ± 6.9b
	Lisier	75 ± 5c	235 ± 12c
20-40	Témoin	66 ± 15d	218 ± 12d
	FPG Lisier	75 ± 16.9e	226 ± 15.4d
	Lisier	79 ± 7e	238 ± 15e
40-60	Témoin	55 ± 17f	210 ± 8f
	FPG Lisier	82 ± 35.4g	224 ± 15.7g
	Lisier	76 ± 10g	241 ± 14h

*FPG = Fond pédogéochimique

** les valeurs suivies de lettres différentes dans la même colonne sont significativement différentes au seuil 5 % du test de Student sur deux échantillons.

Nous avons donc comparé les concentrations mesurées sur la parcelle Lisier (notées Lisier) après les épandages à celles du fond pédogéochimique. Dans le cas de Cu, les résultats sont différents de ceux obtenus par la méthode 1. En effet, seule la tranche de sol 0-20 cm montre des concentrations en Cu de la parcelle Lisier significativement supérieures à celles du fond pédogéochimique. Dans le cas de Zn, les résultats sont assez similaires à la méthode 1. Les concentrations en Zn de la parcelle Lisier sont significativement supérieures à celles du fond pédogéochimique pour les tranches de sol 20-40 et 40-60 cm, et les concentrations en Zn de la parcelle Lisier ne sont pas significativement différentes de celles du fond pédogéochimique entre 0 et 20 cm de profondeur.

3.4 Masse exogène de Cu et Zn par la méthode typologique

L'étude statistique des concentrations en Cu et Zn a été complétée par des calculs de masse exogène de Cu et Zn du sol. Elle a été calculée à partir des concentrations en Cu et Zn comme précédemment décrit (chap II § 1.6.2) avec l'équation II-8 que nous retranscrivons ici

$$M_{Cu} = 10 \times tr_s \times d \times M_s \times ([Cu]_L - [Cu]_{fpgL})$$

Où M_{Cu} est la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier ($kg \cdot ha^{-1}$), d est la masse volumique du sol ($kg \cdot dm^{-3}$), tr_s est l'épaisseur de la tranche de sol considérée (toujours égale à 0.2 m), M_s est le pourcentage de masse sèche du sol (%), $[Cu]_L$ est la concentration en Cu mesurée sur la parcelle Lisier ($mg \cdot kg^{-1}$), et $[Cu]_{fpgL}$ est l'estimation de la concentration naturelle en Cu de la parcelle Lisier estimée par la méthode typologique ($mg \cdot kg^{-1}$).

Tableau III-9 : a) Masse exogène de Cu pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier à celles du fond pédogéochimique b) écart-types et incertitudes

a		Profondeur (cm)	densité (d en $kg \cdot dm^{-3}$)	masse sèche (Ms en %)	concentration en Cu ($[Cu]$ en $mg \cdot kg^{-1}$)	masse exogène de Cu (M_{Cu} en $kg \cdot ha^{-1}$)
a	0-20	FPG	0.90	76	71	6
		Lisier				
	20-40	FPG	0.80	70	75	
		Lisier				
	40-60	FPG	0.85	64	82	
		Lisier				
	Lisier	0.85	64	76		
					(5)*	
					(-6)*	

b		Profondeur (cm)	écart-type (σ_d en $kg \cdot dm^{-3}$)	écart-type (σ_{Ms} %)	écart-type ($\sigma_{[Cu]}$ $mg \cdot kg^{-1}$)	Incertitude (Δ_M/M)
b	0-20	FPG	0.06	6.2	25	55 %
		Lisier				
	20-40	FPG	0.03	4.4	30	
		Lisier				
	40-60	FPG	0.02	6.1	33	
		Lisier				
	Lisier	0.02	6.1	10		
					(57 %)*	
					(69 %)*	

* tranche de sol non prise en compte pour le bilan de masse

Dans le cas de Cu, seule la tranche de sol 0-20 cm a été prise en compte puisqu'elle est la seule à présenter une différence significative entre la concentration mesurée et la concentration du fond pédogéochimique (Tableau III-8). La masse exogène de Cu est de 6 kg.ha⁻¹ entre 0 et 20 cm (Tableau III-9a) et cette quantité de Cu est très proche de celle apportée par le lisier de porc (6 kg.ha⁻¹). Ainsi, le cuivre provenant du lisier de porc semble s'accumuler en totalité entre 0 et 20 cm.

Ainsi dans ce cas, la méthode typologique a permis (i) de montrer que la différence de concentration observée entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin entre 20 et 60 cm de profondeur est due à une différence de fond pédogéochimique (ii) de boucler le bilan de masse de Cu.

Dans le cas de Zn, la tranche de sol 0-20 cm n'a pas été prise en compte puisqu'elle ne présente pas de différence significative entre la concentration mesurée et la concentration du fond pédogéochimique (Tableau III-8). La masse exogène de Zn est de 13 kg.ha⁻¹ entre 20 et 40 cm et de 20 kg.ha⁻¹ entre 40 et 60 cm de profondeur. Ceci correspond à une quantité de Zn de 33 kg.ha⁻¹ (Tableau III-10a), ce qui est encore supérieur à celle apportée par le lisier de porc (10 kg.ha⁻¹).

Nous pouvons expliquer ce résultat en considérant les incertitudes. Nous rappelons que l'apport de Zn par le lisier de porc varie entre 0 et 21 kg.ha⁻¹. L'incertitude sur la masse exogène a été calculée selon la méthode décrite (chap II § 1.6.2) avec l'équation II-9 que nous retranscrivons ici :

$$\frac{\Delta_M}{M} = \frac{\sigma_d}{d} + \frac{\sigma_{M_s}}{M_s} + \frac{\sigma_{[Cu]_L} + \Delta_{[Cu]_{fpgL}}}{[Cu]_L}$$

Où Δ_M est l'incertitude sur la masse de Cu exogène dans la parcelle Lisier (kg.ha⁻¹), σ_d est l'écart-type des mesures de masse volumique du sol (kg.dm⁻³), σ_{M_s} est l'écart-type des mesures de pourcentage de masse sèche du sol (%), $\sigma_{[Cu]_L}$ est l'écart-type des concentrations en Cu mesurées sur la parcelle Lisier (mg.kg⁻¹), et $\Delta_{[Cu]_{fpgL}}$ est l'incertitude sur la concentration naturelle en Cu de la parcelle Lisier estimée par la méthode typologique (mg.kg⁻¹).

Elle est de 48 % entre 20 et 40 cm et de 50 % entre 40 et 60 cm, donc la masse exogène de Zn peut varier entre 17 et 50 kg.ha⁻¹ (Tableau III-10b). La somme de ces incertitudes permet ici

d'expliquer la différence observée entre l'apport en Zn des épandages de lisier et la masse exogène de Zn observée dans le sol.

Dans le cas de Zn, il est plus difficile de conclure que pour Cu. Néanmoins, l'ensemble des résultats tend à montrer que Zn ne s'accumule pas dans la tranche de sol 0-20 cm. Pour 20-40 cm et 40-60 cm, il est nécessaire de cumuler la prise en compte du fond pédogéochimique et les incertitudes pour boucler le bilan de masse.

Tableau III-10 : a) Masse exogène de Zn pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier à celles du fond pédogéochimique b) écart-types et incertitudes

a	Profondeur (cm)		densité (d en kg.dm ⁻³)	masse sèche (Ms en %)	concentration en Zn ([Zn] en mg.kg ⁻¹)	masse exogène de Zn (M _{Zn} en kg.ha ⁻¹)
	0-20	FPG	Lisier	0.9	76	237
		Lisier	0.9	76	235	
20-40	FPG	Lisier	0.8	70	226	13
		Lisier	0.8	70	238	
40-60	FPG	Lisier	0.85	64	224	20
		Lisier	0.85	64	242	

b	Profondeur (cm)		écart-type (σ _d en kg.dm ⁻³)	écart-type (σ _{Ms} %)	écart-type (σ _[Zn] mg.kg ⁻¹)	Incertitude (Δ _M /M)
	0-20	FPG	Lisier	0.06	6.2	70
		Lisier	0.06	6.2	12	(50 %)*
20-40	FPG	Lisier	0.03	4.4	75	
		Lisier	0.03	4.4	15	48 %
40-60	FPG	Lisier	0.02	6.1	80	
		Lisier	0.02	6.1	13	50%

* tranche de sol non prise en compte pour le bilan de masse

Ces résultats indiquent qu'après des épandages de lisier de porc sur un Cambisol Andique sous climat tropical, Cu s'accumule dans le sol entre 0 et 20 cm. Ce résultat est similaire à

ceux observés dans la littérature pour d'autres types de sol sous climat tempéré (Gräber et al., 2005; Lipoth and Schoenau, 2007; Novak et al., 2004).

Par contre, Zn s'accumule entre 20 et 60 cm. Ce résultat est plus surprenant par rapport à la littérature. Par exemple, Martinez et Peu (2000) étudient l'impact d'épandages intensifs de lisier sur un sol brun à texture limon moyen sableux sous climat tempéré. Ils observent une augmentation de la concentration en Zn dans le sol entre 0 et 60 cm, mais dans leur étude, c'est la tranche de sol 0-20 cm qui présente la plus grande augmentation de concentration en Zn. De même, dans l'étude de (Lipoth and Schoenau, 2007), où ils réalisent des épandages de lisier sur un sol de type Black chernozem sous climat tempéré, c'est également dans la tranche de sol 0-18 cm qu'on observe une augmentation de la concentration en Zn. Dans notre cas, l'accumulation du Zn provenant du lisier se fait dans les horizons de sub-surface.

Toutefois, nous soulignons la difficulté des calculs de bilan de masse à l'échelle du terrain dont il faut être conscient lors de l'interprétation des résultats. Ainsi, pour tenter de lever l'incertitude sur le bilan de masse de Cu et Zn entre 0 et 60 cm, particulièrement dans le cas du Zn, nous avons calculé les flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur.

4 Flux d'eau et bilan hydrique

4.1 Données climatologiques

La Figure III-3 présente les pluies et les ETP journalières pour les saisons des pluies S1 et S2. Nous rappelons ici que la saison des pluies S1 s'étend de décembre 2006 à mars 2007 (après E1, voir figure II-4), ce qui correspond à la période des jours -31 à 89 et la saison des pluies S2 s'étend de juillet 2007 à octobre 2007 (après E2), ce qui correspond à la période des jours 185 à 309

Sur la totalité de S1, il est tombé environ 0,826 m de pluie alors que la moyenne sur cette même période (calculée sur une chronique de 1986 à 2006) est d'environ 0,736 m. Bien que cette période corresponde au plus fort de la saison des pluies à La Réunion, les mois de décembre 2006 et janvier 2007 ont été très secs avec un seul épisode pluvieux au dessus de 20 mm (jour -25). Par contre, le mois de février 2007 a été très pluvieux avec notamment un cyclone les jours 55, 56, et 57. Enfin, le mois de mars 2007 a été très sec avec un seul épisode pluvieux le jour 82 (29 mm). Les ETP (0.364 m au total) ont, quant à elles, été très proches des moyennes saisonnières de la chronique de 1986 à 2006 (0.361 m).

S2 correspond a une expérimentation d'irrigation pendant la saison sèche, aussi les épisodes pluvieux correspondent aux jours où ont eu lieu les irrigations, c'est-à-dire les jours 190, 204, 219, 240, 247, 261, 281, et 288. Ces irrigations ont été calculées pour reproduire les quatre mois les plus pluvieux de l'année durant les quatre mois les moins pluvieux (voir chapitre 2).

Les ETP sont plus faibles avec au total 0,229 m contre 0,361 m pour la moyenne. Cette différence s'explique par le fait que la période de juillet à août 2007 (S2) correspond à l'hiver à la Réunion, avec un ensoleillement moindre, donc des ETP plus faibles que la période de décembre à mars qui correspond à l'été. Nous avons tenu compte de cette différence dans les ETP lors des calculs des apports d'eau par irrigation (chapitre 2) ; ainsi les pluies de S2 auraient dues être un peu plus faibles que la moyenne de la chronique de 1986 à 2006. Cependant, il est tombé, en tout, environ 0,737 m de pluie pour S2 et la moyenne est d'environ 0,736 m. En effet, lors du calcul des apports d'eau, nous avons considéré les pluies naturelles comme nulles en raison de leurs faibles valeurs et de leur très grande variabilité. Il y a néanmoins eu quelques épisodes pluvieux naturels (par exemple les jours 191 et 209) qui ont ramené la totalité des pluies de S2 au niveau de la moyenne.

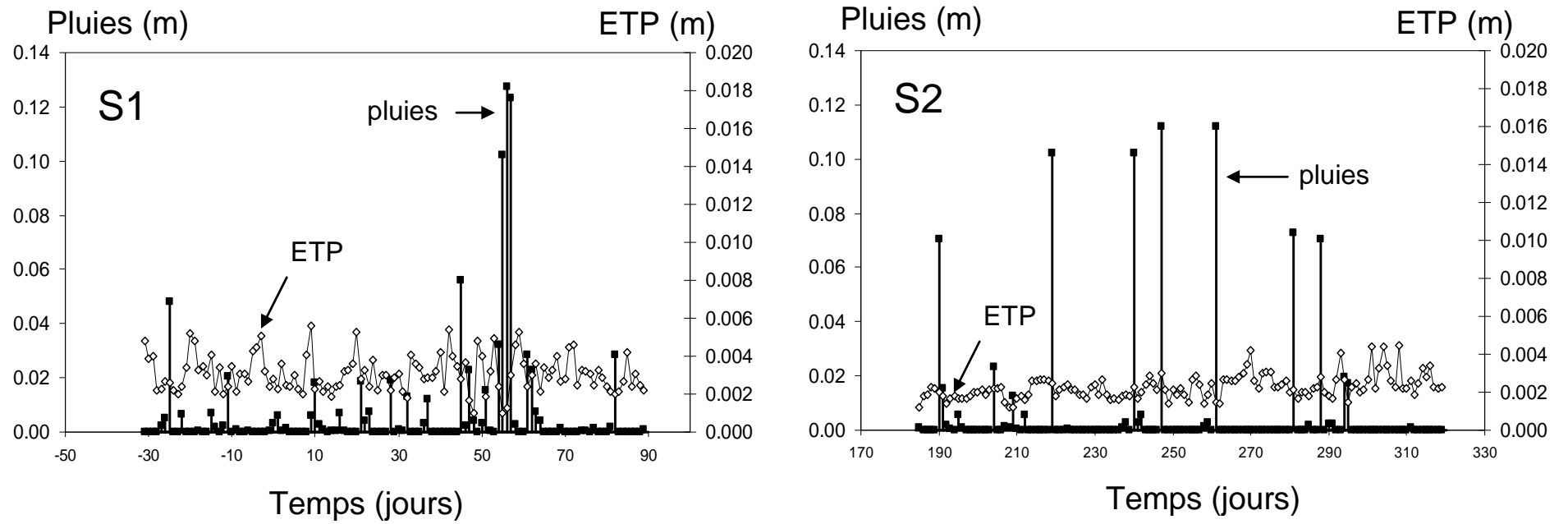


Figure III-3 : Pluies journalières enregistrées sur le site expérimental pour les saisons des pluies S1 et S2

4.2 Évolution de l'humidité et du potentiel hydrique dans le sol

4.2.1 Évolution des humidités

Nous rappelons que nous avons installé 4 sondes TDR par profondeur sur les sites TH et TB pour la parcelle Témoin et LH et LB pour la parcelle Lisier (figure II-6).

Sur la Figure III-4, sont représentées les évolutions temporelles des humidités volumiques à 30 et 60 cm de profondeur pour les deux sites de la parcelle Témoin TH et TB. Sur la Figure III-5, sont représentées les évolutions temporelles des humidités volumiques à 30 et 60 cm de profondeur pour les deux sites de la parcelle Lisier LH et LB.

Sur la parcelle Témoin comme sur la parcelle Lisier, les deux sites donnent des résultats très proches avec des différences maximales de l'ordre de $0,05 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$. On note cependant un cas où cette différence est plus importante : pour S2 entre les sites LH et LB à 30 cm de profondeur, la différence maximale est de $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$.

Les sondes TDR implantées à 30 et 60 cm réagissent quasiment immédiatement à toutes les pluies. En effet, chaque épisode pluvieux se traduit par un pic d'humidité qui s'atténue rapidement. Le maximum d'humidité correspond logiquement aux jours 55, 56, et 57 (Cyclone). Par ailleurs, les humidités à 60 cm sont supérieures à celles à 30 cm et présentent des variations moins marquées.

4.2.2 Évolution des potentiels hydriques

Nous rappelons également que nous avons installé 4 tensiomètres par profondeur sur les sites TH et TB pour la parcelle Témoin et LH et LB pour la parcelle Lisier. (figure II-6).

Sur la Figure III-6, sont représentées les évolutions temporelles des potentiels hydriques, h (m), à 45 et 75 cm de profondeur pour les deux sites de la parcelle Témoin TH et TB. Sur la Figure III-7, sont représentées les évolutions temporelles des potentiels hydriques à 45 et 75 cm de profondeur pour les deux sites de la parcelle Lisier LH et LB.

On constate tout d'abord que, de la même manière que les humidités, les charges hydrauliques augmentent presque immédiatement après les épisodes pluvieux et diminuent ensuite rapidement. Notons que certains tensiomètres ont cessé de fonctionner pendant S2, néanmoins il reste toujours au moins 1 tensiomètre par profondeur et par parcelle. Sur la parcelle Témoin comme sur la parcelle Lisier, les deux sites de mesure peuvent présenter des différences ponctuelles de l'ordre de 0,5 à 3,5 m.

Parcelle Témoin

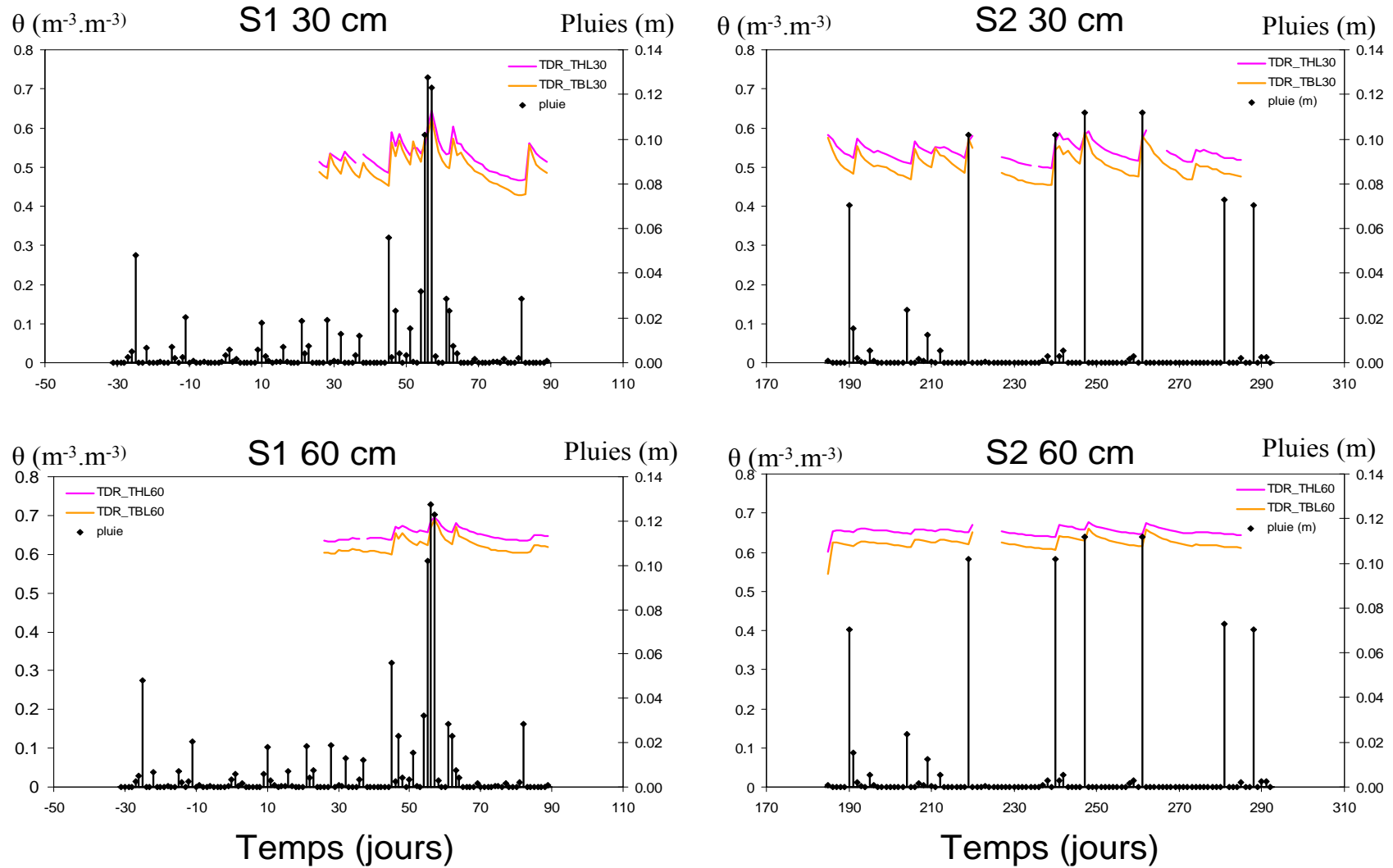


Figure III-4 : Évolution temporelle de l'humidité du sol à 30 et 60 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, TH et TB : Parcelle Témoin

Parcelle Lisier

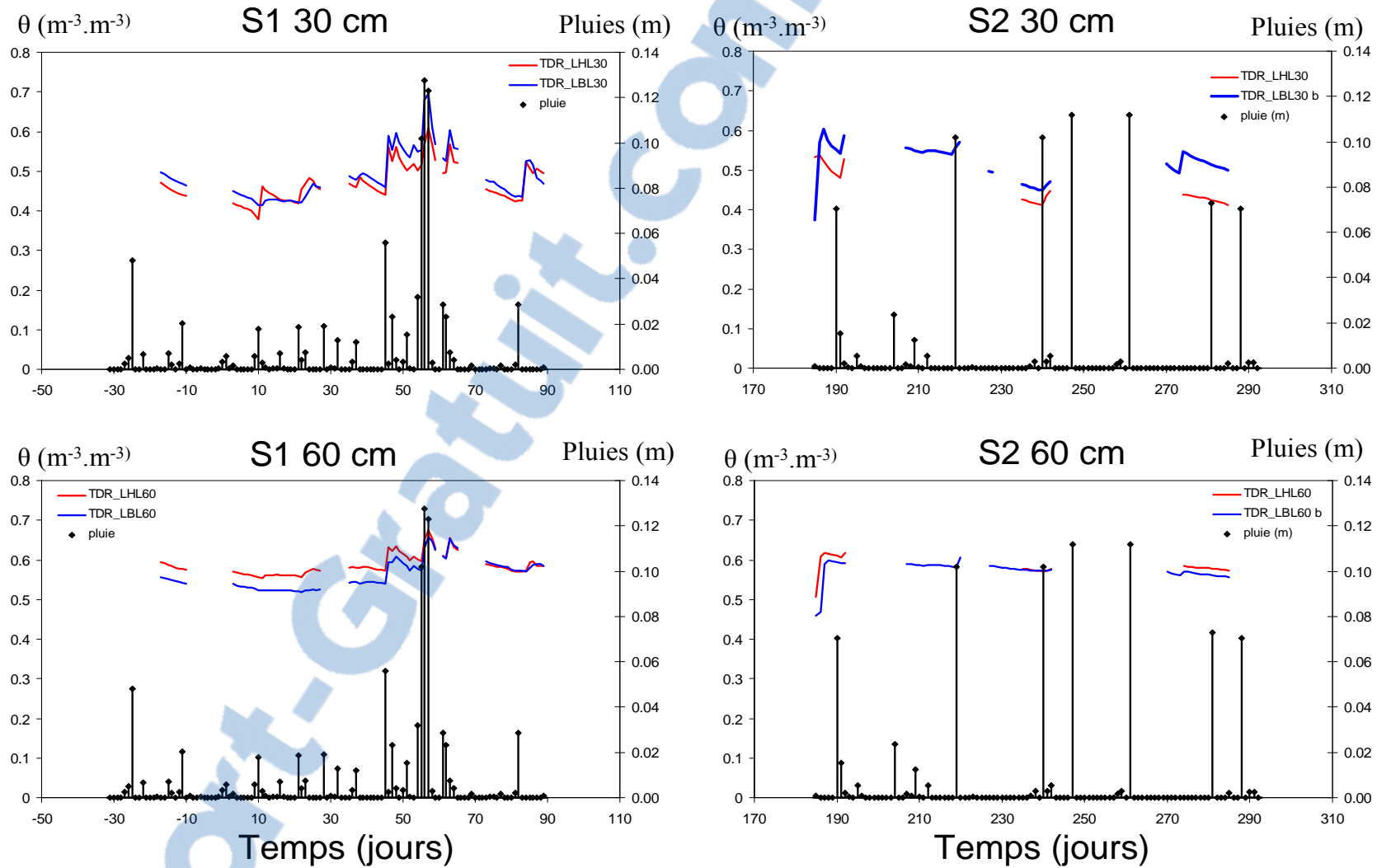


Figure III-5 : Évolution temporelle de l'humidité du sol à 30 et 60 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, LH et LB : Parcelle Lisier

Parcelle Témoin

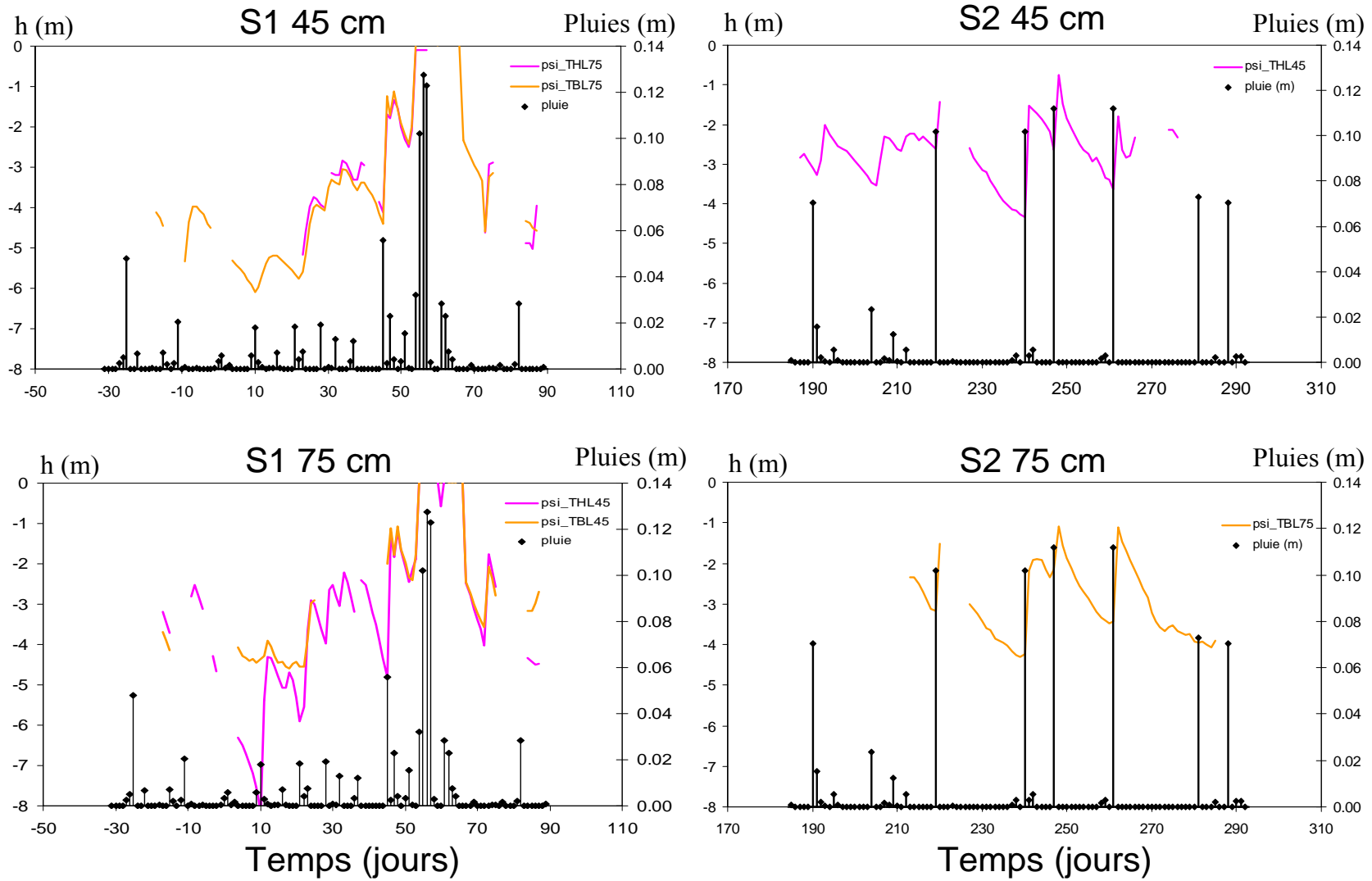


Figure III-6 : Évolution temporelle de la tension hydrauliques à 45 et 75 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, TH et TB : Parcelle Témoin

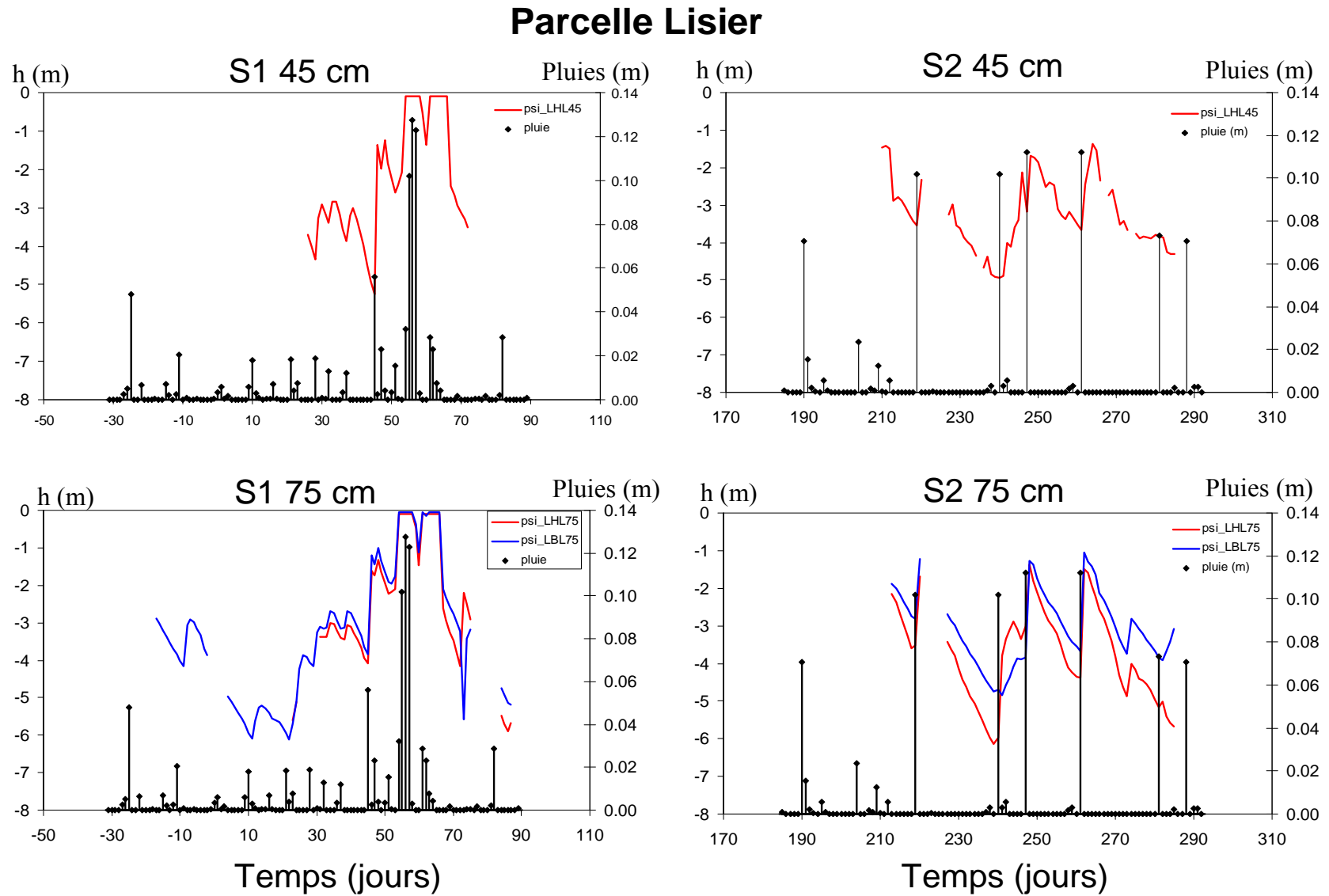


Figure III-7 : Évolution temporelle de la tension hydrauliques à 45 et 75 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, LH et LB : Parcelle Lisier

4.3 Simulation des flux d'eau à 60 cm de profondeur avec HYDRUS

Le programme HYDRUS-1D a été utilisé pour simuler les flux d'eau dans le sol des Colimaçons.

4.3.1 Paramétrisation d'HYDRUS -1D

Les paramètres utilisés lors des simulations avec HYDRUS-1D sont reportés dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Paramètres hydrodynamiques utilisés pour les simulations avec HYDRUS-1D

Horizon	profondeur (cm)	Ks (mm.h ⁻¹)	θ_r (m ⁻³ .m ⁻³)	θ_s (m ⁻³ .m ⁻³)	α	n	l
A	0-40	158	0	0.71	2.58	1.15	0.5
B	40-100	202	0	0.71	1.02	1.07	0.5

L'acquisition des ces paramètres s'est faite de différentes manières en fonction des paramètres.

Les conditions aux limites

Les conditions à la limite supérieure sont les pluies et les ETP journalières mesurées par la station météo. Une condition de drainage libre est imposée à la base du profil.

Les paramètres mesurés

La conductivité hydraulique à saturation (K_s) du sol des Colimaçons a été mesurée *in situ* par la méthode des doubles anneaux lors du stage d'Alodie Blondel (2007) pour plus de détails voir Annexe 5. L'humidité à saturation (θ_s) a été fixée à la valeur maximale d'humidité qui a été mesurée sur les deux saisons des pluies confondues.

Les paramètres Calés

Les paramètres α et n qui sont les paramètres de forme des équations $K(\theta)$ et $h(\theta)$ de Van Genuchten ont été optimisés par simulation inverse. Cette simulation inverse a été réalisée avec les valeurs de θ et h mesurées sur le site TH sur une période de 17 jours (jours 37 à 54). Cette période a été choisie en raison de la qualité des données mesurées et parce

qu'elle présente de fortes variations des humidités et des potentiels hydriques. Le calage du modèle avec ces paramètres permet de reproduire très fidèlement les données de θ et h avec un R^2 calculé par le modèle de 0.97 et un défaut de bilan d'eau de 0.5 %.

Le paramètre l (paramètre de tortuosité) a été fixé à sa valeur par défaut dans le modèle. En effet, en réalisant des simulations avec différentes valeurs de l , nous avons constaté que dans le cas de notre étude, ce paramètre influe peu sur le résultat de la simulation.

4.3.2 Estimation de la qualité de la simulation des flux d'eau

Tout d'abord, nous avons estimé si le modèle calé avec les paramètres du Tableau III-11 pouvait simuler les flux d'eau de toute la parcelle. Pour cela, nous avons comparé les valeurs de θ et h mesurées sur les sites TB, LH, LB pour le mois de février 2007 (jours 32 à 60) aux valeurs simulées par le modèle (Figure III-8). Les critères statistiques utilisés pour l'évaluation du modèle sont reportés dans le Tableau III-12. Nous rappelons que le calage a été effectué également sur le mois de février mais sur le site TH.

Pour les humidités, le coefficient de willmott (d) est compris entre 0,47 et 0,91, et pour les potentiels hydriques, d est compris entre 0,89 et 0,97. Ceci indique que le modèle reproduit correctement les données d'humidité et de potentiel hydrique mesurées sur le terrain sur les 3 autres sites de mesures de la parcelle expérimentale (Témoin + Lisier). Dès lors, nous considérerons que les flux sont identiques sur toute la parcelle.

Ensuite, afin de valider le paramétrage du modèle sur S1, nous avons comparé les valeurs de θ et h mesurées sur les sites TH, TB, LH, LB pour le mois de mars (jours 60 à 89) aux valeurs simulées par le modèle (Figure III-9). Les critères statistiques utilisés pour l'évaluation du modèle sont reportés dans le Tableau III-13.

Pour les humidités, d est compris entre 0,51 et 0,92 et pour les potentiels hydriques, d est compris entre 0.67 et 0.94 ce qui indique que le modèle reproduit efficacement les mesures de terrain. Dès lors, nous avons considéré que le modèle reproduit de manière satisfaisante les données mesurées sur le terrain pour S1.

Enfin, dans le but de valider le paramétrage du modèle sur S2, nous avons comparé les valeurs de θ et h mesurées sur les sites TH, TB, LH, LB pour le mois d'août (jours 212 à 243) aux valeurs simulées par le modèle (Figure III-10). Les critères statistiques utilisés pour l'évaluation du modèle sont reportés dans le Tableau III-14.

Dans le cas de S2, les humidités mesurées sont également bien reproduites par le modèle, avec des valeurs de d comprises entre 0,48 et 0,88. Pour les potentiels hydriques, on observe également de bonnes valeurs de d (entre 0,56 et 0,96), montrant que le paramétrage du modèle est également efficace pour reproduire les données de tension mesurées. Dès lors, nous avons considéré que le modèle reproduit également de manière satisfaisante les données mesurées sur le terrain pour S2.

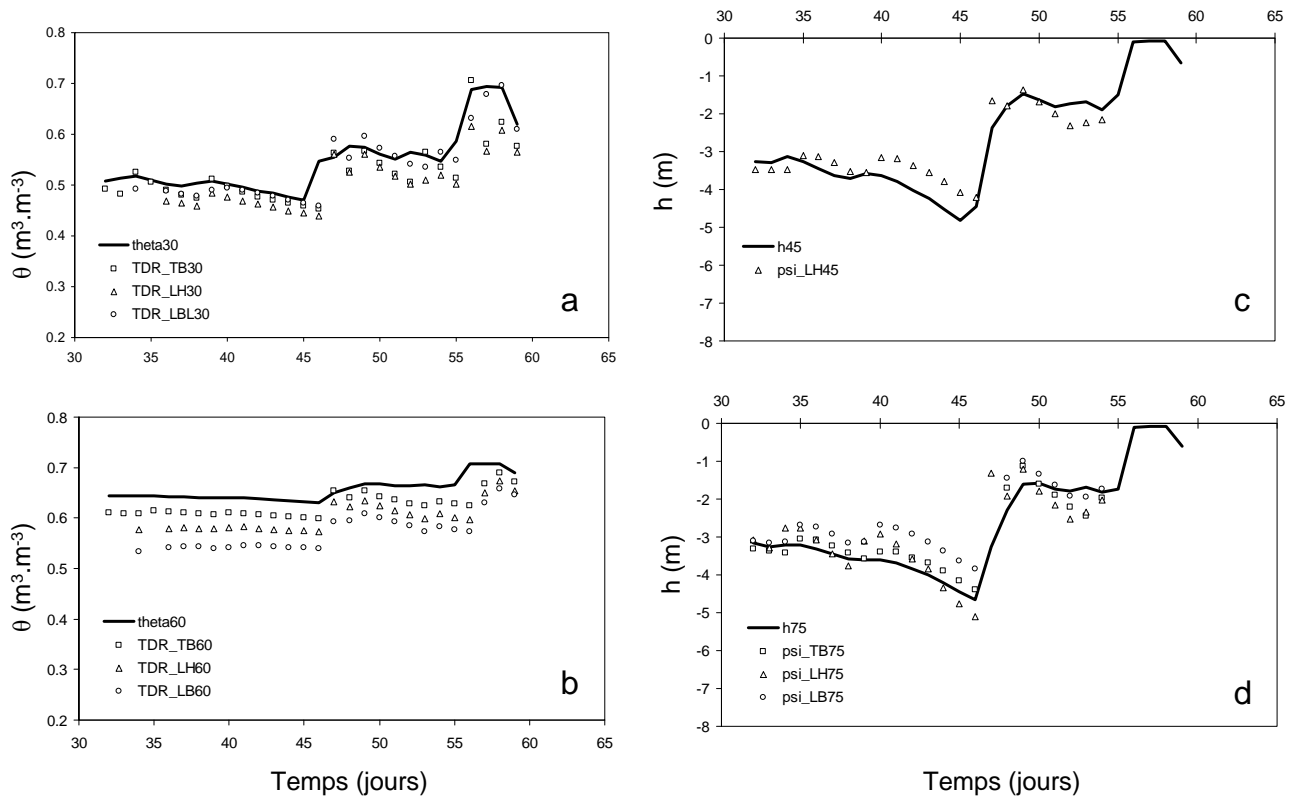


Figure III-8 : Validation spatiale du paramétrage d'HYDRUS a) et b) Comparaison des humidités (θ) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 30 et 60 cm ; c) et d) Comparaison des tensions (h) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 45 et 75 cm

Tableau III-12 : Indicateur statistique, coefficient de willmott (d), pour la validation spatiale.

		TB	LH	LB
		d	d	d
θ	30 cm	0,82	0,71	0,91
θ	60 cm	0,67	0,54	0,47
h	45 cm	-	0,94	-
h	75 cm	0,97	0,91	0,89

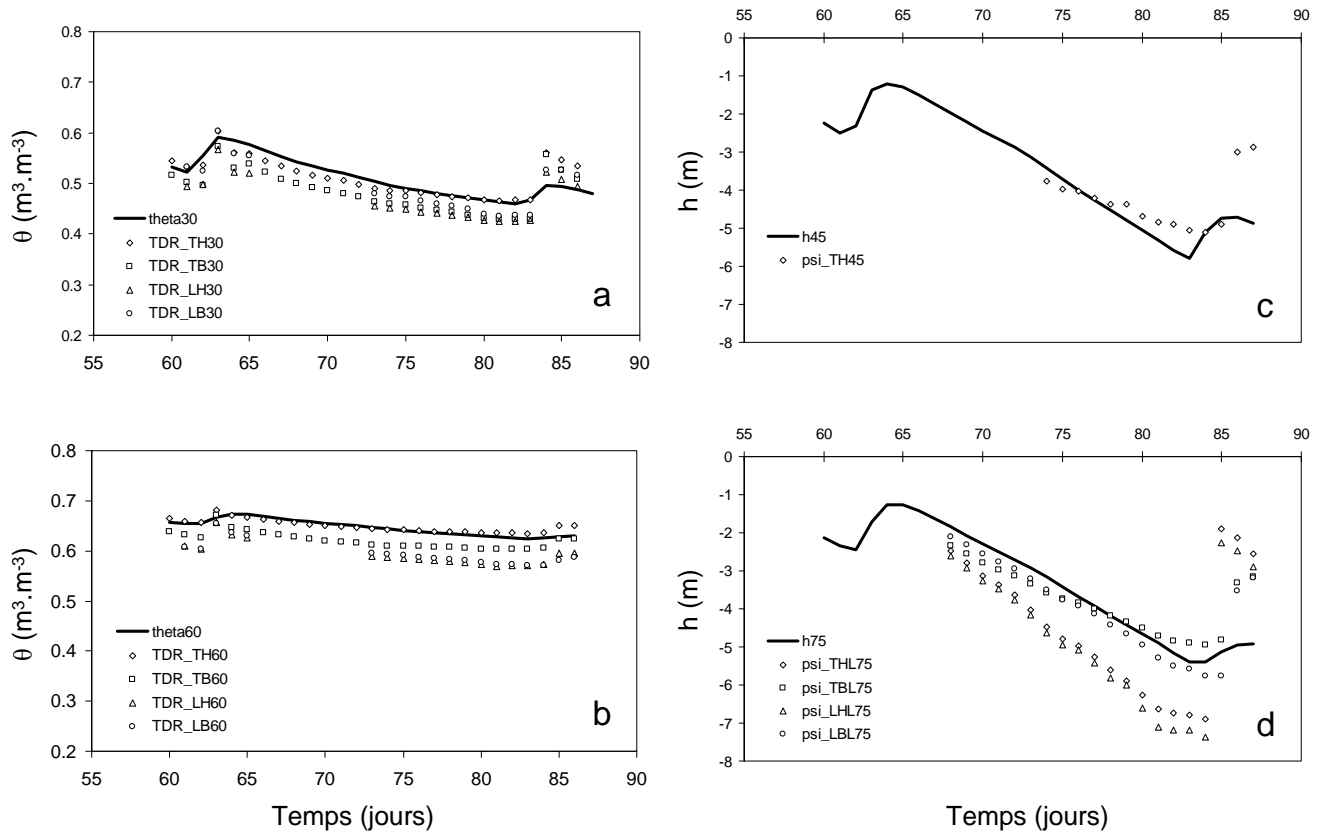


Figure III-9 : Validation du paramétrage d'HYDRUS sur S1 a) et b) Comparaison des humidités (θ) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 30 et 60 cm ; c) et d) Comparaison des tensions (h) simulées (trait plein) et mesurées (sumboles) à respectivement 45 et 75 cm

Tableau III-13 : Indicateur statistique, coefficient de willmott (d) pour S1

		TH	TB	LH	LB
		d	d	d	d
θ	30 cm	0,91	0,78	0,80	0,92
θ	60 cm	0,91	0,60	0,51	0,52
h	45 cm	0,67	-	-	-
h	75 cm	0,65	0,90	0,64	0,94

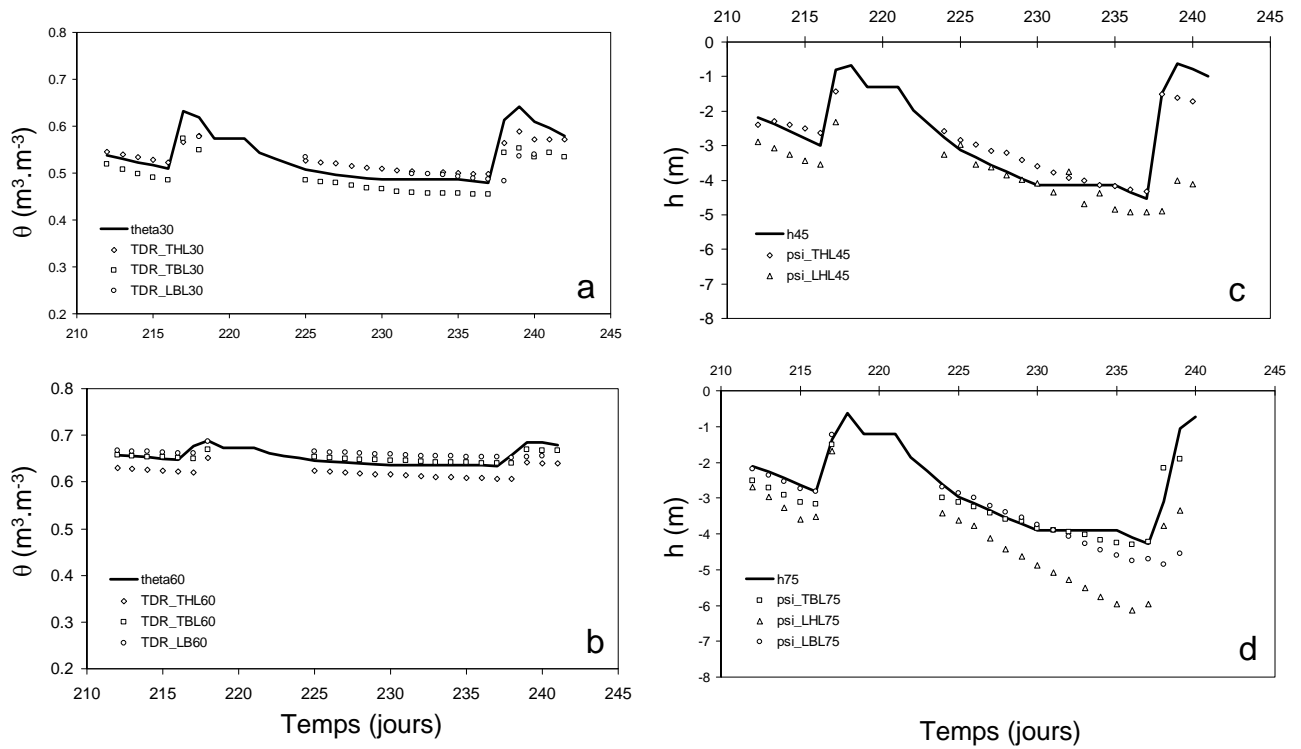


Figure III-10 : Validation du paramétrage d'HYDRUS sur S2 a) et b) Comparaison des humidités (θ) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 30 et 60 cm ; c) et d) Comparaison des tensions (h) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 45 et 75 cm

Tableau III-14 : Indicateur statistique pour S2

		TH	TB	LH	LB
		d	d	d	d
θ	30 cm	0,88	0,81	0,79	-
θ	60 cm	0,51	0,83	-	0,48
h	45 cm	0,96	-	0,56	-
h	75 cm	-	0,96	0,82	0,85

4.3.3 Bilans hydriques

Les bilans hydriques des saisons des pluies S1 et S2 sont reportés dans la Figure III-11.

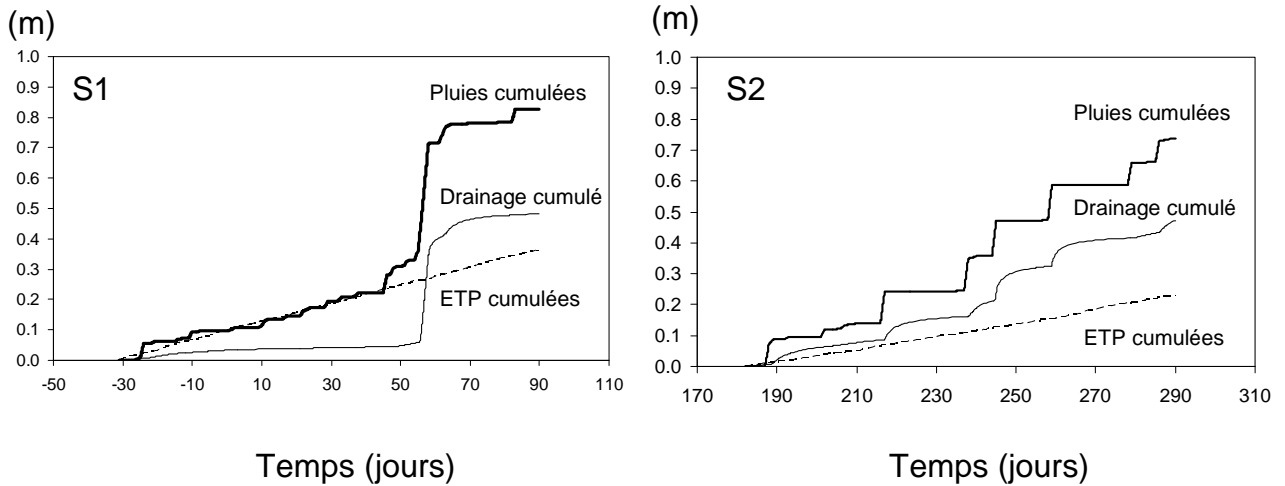


Figure III-11 : Bilan hydrique pour S1 et S2

Pour S1 (Figure III-11), les pluies cumulées sur toute la période de temps sont de 0,826 m et les ETP cumulées sont de 0,364 m. Par ailleurs, le modèle calcule un drainage cumulé sur S1 de 0,483 m, un ruissellement nul et une variation du stock d'eau du sol négligeable de $-0,02$ m. Ainsi, l'excès de bilan (calculé avec l'équation II-18, voir chap II § 1.10.4) de $+0,001$ m, ce qui représente 0,12 % des pluies cumulées.

Pour S2 (Figure III-11), les pluies cumulées sur toute la période de temps sont de 0,737 m et les ETP cumulées sont de 0,229 m. Le modèle calcule un drainage cumulé sur S2 de 0,472 m, un ruissellement également nul et une variation du stock d'eau du sol de $+0,03$ m. Donc, il y a un excès de bilan (calculé avec l'équation II-12) de $+0,005$ m, ce qui représente 0,67 % des pluies cumulées.

En résumé, pour S1 ainsi que pour S2, les bilans hydriques sont bouclés de manière très satisfaisante avec moins de 1 % de défaut de bilan.

Remarque : Pendant S1 et S2 aucun ruissellement n'a été mesuré sur le terrain (parcelle de ruissellement). Cela confirme le ruissellement nul calculé par le modèle.

5 Flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur

5.1 Concentration en Cu et Zn de la solution du sol

Les concentrations en Cu et Zn de la solution du sol prélevée à 60 cm de profondeur sont reportées sur la Figure III-12.

Les moyennes des concentrations en Cu et Zn dans la solution du sol de la parcelle Témoin sont respectivement de l'ordre de $18 \mu\text{g.l}^{-1}$ et de $244 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ces valeurs sont comparables à celles de Hao et al (2008), $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour Cu et $250 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour Zn, observées sur un Luvisol en Chine (sol n'ayant pas reçu d'apports extérieurs). Ces résultats montrent que bien que le Cambisol Andique étudié ici présente des concentrations élevées en Cu (environ 65mg.kg^{-1}) et en Zn (environ 220mg.kg^{-1}), cela n'a pas d'influence directe sur la concentration en Cu et Zn de la solution du sol. En effet, le Luvisol étudié par Hao et al (2008) en Chine présente des concentrations en Cu et Zn respectivement de l'ordre de 25 et 85mg.kg^{-1} . Par ailleurs, les concentrations en Zn dans la solution du sol sont toujours supérieures à celles de Cu.

Pour S1 ainsi que S2, les concentrations en Cu et Zn de la parcelle Lisier sont très proches de celles de la parcelle Témoin. Il ne semble, donc, pas y avoir d'influence de l'épandage de lisier sur la concentration en Cu et Zn de la solution du sol à 60 cm de profondeur. Ceci amène à l'hypothèse que Cu et Zn apportés par le lisier sont très peu mobiles dans le sol.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les flux de Cu et Zn de la parcelle Lisier à ceux de la parcelle Témoin.

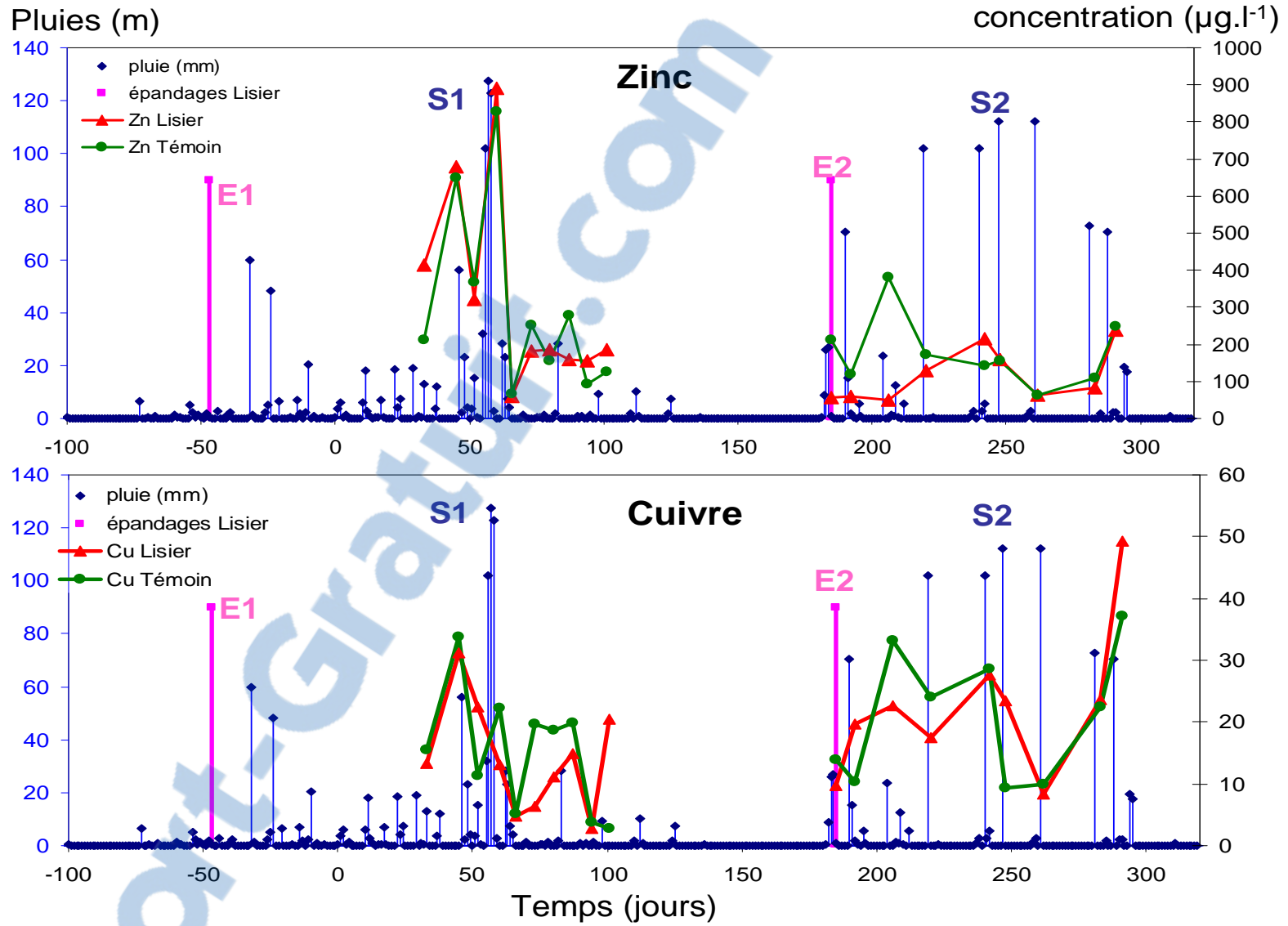


Figure III-12 : Concentration en Cu et Zn de la solution du sol à 60 cm de profondeur pour S1 et S2.

5.2 Flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur

Les flux cumulés de Cu et Zn pour S1 et S2 sont reportés sur la Figure III-13. L'incertitude sur les flux d'eau est estimée par $1 - d$ (d étant le coefficient de willmott) et l'incertitude sur les concentrations de la solution de sol est estimée à 10 %. Donc, l'incertitude sur les flux de soluté Δ_F a été estimée par :

$$\frac{\Delta_F}{F} = 1 - d + 0,1$$

Elle est de l'ordre de 35 % pour S1 et de 43 % pour S2, et elle est également représentée sur la Figure III-13.

Les flux cumulés de Cu sur la parcelle Lisier au cours de S1 sont de $0,14 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ et ne sont pas différents de ceux de la parcelle Témoin avec $0,16 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. De même pour S2, les flux cumulés de Cu de la parcelle Lisier ne sont pas différents de ceux de la parcelle Témoin avec respectivement $0,14$ et $0,15 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$.

Pendant S1, les flux cumulés de Zn sur la parcelle Lisier sont de $2,9 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ et ne sont pas différents des $2,7 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ observés sur la parcelle Témoin. Pendant S2, les flux cumulés de Zn sont même supérieurs sur la parcelle Témoin entre les jours 220 et 240. Néanmoins, à la fin de S2, ils ne sont pas différents avec $0,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ sur la parcelle Lisier et $1,2 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ sur la parcelle Témoin.

Autrement dit, les flux de Cu et Zn calculés sur les saisons des pluies S1 et S2 de 120 jours chacune, permettent de montrer que l'épandage de lisier de porc sur un sol ne se traduit pas par un flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur. Ce résultat est similaire à ce qui a été observé dans la littérature pour des sols tempérés. En effet, Martinez et Peu (2000), bien qu'ayant observé une augmentation des flux de Cu et Zn suite à l'épandage, ont calculé que ces flux ne représenteraient que 0,05 % pour Cu et 0,6 % pour Zn de la quantité apportée par les épandages de lisier de porc.

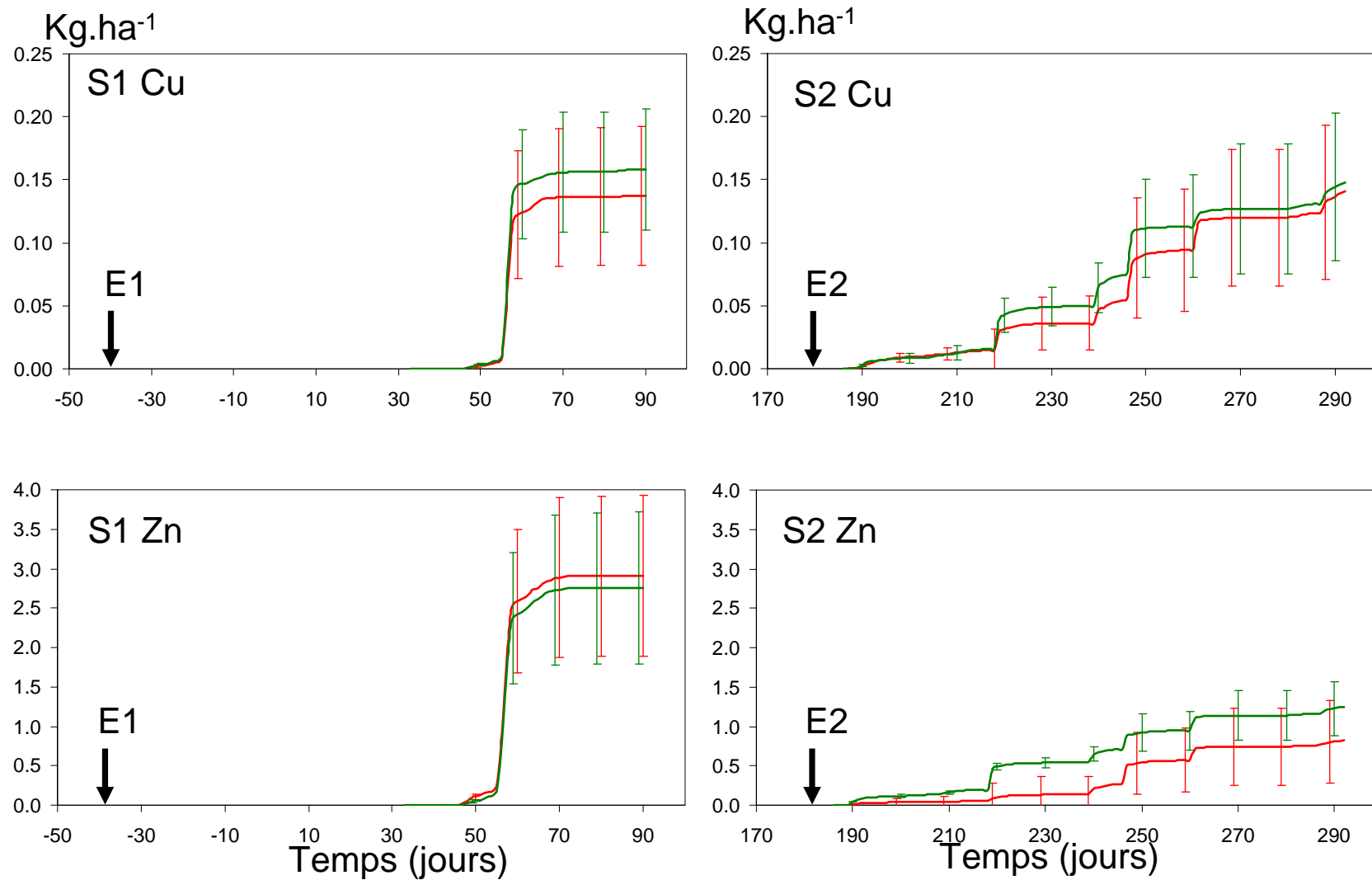


Figure III-13 : Comparaison des flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur sur les parcelles Témoin (rouge) et Lisier (vert), pour S1 et S2

6 Synthèse

Cette étude nous a permis d'évaluer l'impact de 5 ans d'épandage de lisier de porc sur un système eau-sol-plante : Cambisol Andique sous prairie *Stenotaphrum dimidiatum*.

D'abord, le prélèvement par les plantes a été estimé. Dans le cas de Zn, la concentration des plantes de la parcelle Lisier n'est pas significativement différente de celle de la parcelle Témoin. Dans le cas de Cu, bien que la concentration des plantes de la parcelle Lisier soit significativement supérieure à celle de la parcelle Témoin, le prélèvement de Cu reste négligeable devant l'apport par les épandages de lisier de porc.

Ensuite, il a été démontré que les épandages de lisier de porc entraînent une augmentation significative de la concentration en Cu entre 0 et 20 cm et en Zn entre 20 et 60 cm. Nous avons estimé les stocks de Cu et Zn « exogène » de la parcelle Lisier. La masse de Cu « exogène » observée pour la tranche de sol 0-20 cm est égale à la quantité totale de Cu apportée pour tous les épandages de lisier de porc ($E_a + E_1 + E_2$). Toutefois, la masse de Zn « exogène » observée est supérieure à la quantité totale de Zn apportée avec les épandages de lisier de porc. Cette différence a été expliquée par les incertitudes élevées des mesures sur le terrain. L'ensemble de ces résultats montre que la totalité de Cu et Zn s'accumule dans le sol en surface (entre 0 et 20 cm) pour Cu et en sub-surface (entre 20 et 60 cm) pour Zn. Cependant, l'incertitude en ce qui concerne le Zn est élevée.

C'est pourquoi, nous avons calculé les flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur. Le flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur est faible. De plus, étant donné que les flux de la parcelle Témoin et de la parcelle Lisier sont équivalents, il semble que les épandages de lisier n'aient aucune influence sur ces flux. Ce résultat permet de lever le doute sur l'accumulation de Cu et Zn dans le sol entre 0 et 60 cm.

En résumé, cette étude démontre que la totalité de Cu apportée par les épandages de lisier de porc s'accumule dans la tranche de sol 0-20 cm et que la totalité de Zn apportée par les épandages de lisier de porc semble s'accumuler dans la tranche de sol 20-60 cm. Donc, Cu et Zn ne s'accumulent pas dans la même tranche de sol. Afin de mieux comprendre les facteurs qui gouvernent l'accumulation de Cu et Zn dans le sol, nous nous sommes orientés vers l'étude de la spéciation de ces deux éléments dans le lisier de porc.

Bibliographie

- Blondel, A., **2007**, Caractérisation hydro-géochimique des différents types d'eaux dans les sols volcaniques de la Réunion, rapport master 2, Université d'Avignon, 36p.
- Coppenet, M., Golven, J., Simon, J. C., Le Corre, L. and Le Roy, M., **1993**. Evolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du finistère. *Agronomie* 13, 77-83.
- Gräber, I., Hansen, J. F., Olesen, S. E., Petersen, J., Ostergaard, H. S. and Krogh, L., **2005**. Accumulation of Copper and Zinc in danish agricultural soils in intensive pig production areas. *Danish Journal of Geography* 105, 15-22.
- Hao, X.-Z., Zhou, D.-M., Chen, H.-M. and Dong, Y.-H., **2008**. Leaching of Copper and Zinc in a Garden Soil Receiving Poultry and Livestock Manures from Intensive Farming. *Pedosphere* 18, 69-76.
- Jondreville, C., P.S. Revy, A. Jaffrezic and Dourmand, J. Y., **2002**. Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligoélément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'Homme et l'environnement. *INRA Production Animale* 15, 247-265.
- Levasseur, **2002**. Composition chimique détaillée des aliments et des lisiers de porc. *Techni-Porc* 25, 19-25.
- Lipoth, S. L. and Schoenau, J. J., **2007**. Copper, zinc, and cadmium accumulation in two prairie soils and crops as influenced by repeated applications of manure. *Journal of Plant Nutrition and Soils Science* 170, 378-386.
- Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E. and Marmiroli, N., **2003**. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil* 250, 249-257.
- Martinez, J. and Peu, P., **2000**. Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use and Management* 16, 100-107.
- Nicholson, F. A., Chambers, B. J., Williams, J. R. and Unwin, R. J., **1999**. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 70, 23-31.
- Novak, J. M., Watts, D. W. and Stone, K. C., **2004**. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *Transactions of the ASAE* 47, 1513-1522.
- Revy, P. S., Jondreville, C., Dourmad, J. Y. and Nys, Y., **2003**. Le zinc dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel et risque potentiel pour l'environnement. *INRA Production Animale* 16, 3-18.
- Sanchez, M. and Gonzalez, J. L., **2005**. The fertilizer value of pig slurry. I. Values depending on the type of operation. *Bioresource Technology* 96, 1117-1123.

WRB, **2006**. World reference base for soil resources, World Soil Resources Reports No. 103., FAO, Rome,

Liste des Tableaux

Tableau III-1 : Caractéristiques du lisier de porc épandu.....	133
Tableau III-2 : Estimation des apports en Cu et Zn pour chaque épandage de lisier	134
Tableau III-3 : Estimation des apports en Cu et Zn annuels pour les épandages Ea et E1 + E2	135
Tableau III-4 : Concentration en de Cu et Zn de la traînée (mg.kg ⁻¹ masse sèche) de la parcelle Témoin et de la parcelle Lisier, pour Pv.....	136
Tableau III-5 : Comparaison des concentrations de la parcelle Lisier et de la parcelle Témoin (mg.kg ⁻¹ masse sèche) pour PsA et pour PsB, a) Cu, b) Zn, c) Ni.....	138
Tableau III-6 : a) Masse exogène de Cu pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier par rapport à celles de la parcelle Témoin b) Calcul des incertitudes.....	142
Tableau III-7 : a) Masse exogène de Zn pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier par rapport à celles de la parcelle Témoin, b) Calcul des incertitudes.....	144
Tableau III-8 : Comparaison des concentrations en Cu et Zn (mg.kg ⁻¹) mesurées sur la parcelle Lisier par rapport au fond pédogéochimique.....	146
Tableau III-9 : a) Masse exogène de Cu pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier à celles du fond pédogéochimique b) Calcul des incertitudes.....	147
Tableau III-10 : a) Masse exogène de Zn pour PsB par comparaison des concentrations de la parcelle Lisier à celles du fond pédogéochimique b) Calcul des incertitudes.....	149
Tableau III-11 : Paramètres hydrodynamiques utilisés pour les simulations avec HYDRUS-1D	158
Tableau III-12 : Indicateur statistique, coefficient de willmott (d), pour la validation spatiale.	160
Tableau III-13 : Indicateur statistique, coefficient de willmott (d) pour S1.....	161
Tableau III-14 : Indicateur statistique pour S2.....	162

Liste des Figures

- Figure III-1** : Evolution de la différence de concentration entre la parcelle Lisier et la parcelle Témoin, pour Cu, Zn et Ni et pour les tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm..... 139
- Figure III-2** : Relation entre l'élément majeur aluminium et les ETM cuivre et zinc dans le sol non contaminé de la parcelle Témoin pour les tranches de sol 0-20, 20-40 et 40-60 cm 145
- Figure III-3** : Pluies journalières enregistrées sur le site expérimental pour les saisons des pluies S1 et S2 152
- Figure III-4** : Évolution temporelle de l'humidité du sol à 30 et 60 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, TH et TB : Parcelle Témoin 154
- Figure III-5** : Évolution temporelle de l'humidité du sol à 30 et 60 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, LH et LB : Parcelle Lisier 155
- Figure III-6** : Évolution temporelle de la tension hydrauliques à 45 et 75 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, TH et TB : Parcelle Témoin..... 156
- Figure III-7** : Évolution temporelle de la tension hydrauliques à 45 et 75 cm de profondeur pour les saisons des pluies S1 et S2, LH et LB : Parcelle Lisier..... 157
- Figure III-8** : Validation spatiale du paramétrage d'HYDRUS a) et b) Comparaison des humidités (θ) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 30 et 60 cm ; c) et d) Comparaison des tensions (h) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 45 et 75 cm..... 160
- Figure III-9** : Validation du paramétrage d'HYDRUS sur S1 a) et b) Comparaison des humidités (θ) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 30 et 60 cm ; c) et d) Comparaison des tensions (h) simulées (trait plein) et mesurées (sumboles) à respectivement 45 et 75 cm..... 161
- Figure III-10** : Validation du paramétrage d'HYDRUS sur S2 a) et b) Comparaison des humidités (θ) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 30 et 60 cm ; c) et d) Comparaison des tensions (h) simulées (trait plein) et mesurées (symboles) à respectivement 45 et 75 cm..... 162
- Figure III-11** : Bilan hydrique pour S1 et S2 163
- Figure III-12** : Concentration en Cu et Zn de la solution du sol à 60 cm de profondeur pour S1 et S2..... 165
- Figure III-13** : Comparaison des flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur sur les parcelles Témoin (rouge) et Lisier (vert), pour S1 et S2 167

Chapitre 4 : Etude de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc

Table des matières

Chapitre IV. Etude de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc	175
1 Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry	177
1.1 Abstract	177
1.2 Introduction	178
1.3 Experimental section	179
1.3.1 Pig slurry sample	179
1.3.2 Size fractionation	179
1.3.3 Element analysis	179
1.3.4 X-ray diffraction (XRD)	179
1.3.5 Scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS)	180
1.4 Results and discussion	182
1.5 Conclusion	190
1.6 Supporting information	191
1.6.1 Raw pig slurry analysis (S1)	191
1.6.2 Size fractionation procedure and size fraction characteristics (S2)	191
1.6.3 PCA and target transformation (S3)	193
1.6.4 Goodness of fit estimation (S4)	195
1.6.5 Reference compound database (S5)	196
1.6.6 Reference compounds used for LCF (S6)	197
1.6.7 Similarities between EXAFS spectra for willemite and Zn hydroxide (S7)	198
2 Investigation of copper speciation in pig slurry by a multi-technical approach: size fractionation, X-ray micro-spectroscopy, X-ray Near Edge Structure spectroscopy and thermodynamic modelling	201
2.1 Abstract	201
2.2 Introduction	202
2.3 Experimental section	204
2.3.1 Pig slurry sample	204
2.3.2 Elements analysis	204
2.3.3 Size fractionation	204
2.3.4 Laboratory-based μ XRF coupled with chemometrics	204
2.3.5 Thermodynamic modelling with CHESS	205
2.3.6 X-ray near edge structure spectroscopy (XANES) at Cu K-edge	206
2.4 Results and discussion	208
2.4.1 Chemical analysis of raw pig slurry and size fractions	208
2.4.2 Localisation of Cu in pig slurry	209
2.4.3 Thermodynamic modelling of the pig slurry lagoon geochemical system with CHESS	210
2.4.4 Cu speciation at molecular scale by XANES	211
2.5 Supporting Information	217
2.5.1 Size fractionation procedure (S1)	217

2.5.2	Thermodynamic modelling with CHESS (S2).....	218
2.5.3	XANES (S3).....	219

Chapitre IV. Etude de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc. Comme nous l'avons montré dans le chapitre I, il est nécessaire de prendre en compte la quantité Cu et Zn mis en jeu mais également leur spéciation afin de mieux comprendre le comportement de Cu et Zn dans un milieu naturel. De plus, les études sur la spéciation de Cu et Zn sont encore peu nombreuses et les résultats souvent contradictoires. Ces divergences viennent du fait que les méthodes chimiques utilisées dans les précédentes études ne semblent pas suffisantes pour l'étude de la spéciation de ces éléments dans le lisier de porc. Nous montrerons ici que la combinaison des méthodes de caractérisation et de modélisation que nous avons employé donne des résultats plus précis.

Ce chapitre comprend deux parties :

- La première partie est consacrée à l'étude de la spéciation du Zn dans le lisier de porc. Cette partie est présentée sous la forme d'un article qui a été soumis à la revue *Chemosphere*, suivi des informations complémentaire à l'article « supporting information ». L'ensemble des résultats est discuté dans l'article. Néanmoins, nous résumons ici les principaux résultats :

- La séparation granulométrique du lisier de porc a permis de montrer que 75 % de Zn se trouvent dans la fraction du lisier de porc dont la taille est comprise entre 0.45 et 20 μm . Seulement 0.2 % sont dans la fraction de taille inférieure à 0.45 μm qui est potentiellement la plus mobile.
- Les analyses du lisier de porc par MEB-EDS et par EXAFS ont permis de montrer que la spéciation du Zn peut être décrite par un mélange de 41 % de Zn lié à la matière organique, 39 % sous forme d'hydroxyde de Zn ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) et 20 % sous forme de sulfure de Zn (ZnS).

Une étude bibliographique nous a permis de conclure que ces trois formes de Zn sont solubles dans un environnement comme le sol. Ceci implique qu'à long terme l'épandage de lisier de porc pourrait se traduire par un lessivage de Zn.

▪ La deuxième partie est consacrée à l'étude de la spéciation du Cu dans le lisier de porc. Cette partie est présentée sous la forme d'un article qui a été soumis à la revue *Environmental Science and Technology*, suivi des informations complémentaires à l'article « supporting information ». L'ensemble des résultats est discuté dans l'article, nous en résumons ici les principaux :

- La séparation granulométrique du lisier de porc a permis de montrer que 78 % de Cu se trouvent dans la fraction du lisier de porc dont la taille est comprise entre 0.45 et 20 μm . Seulement 0.3 % sont dans la fraction de taille inférieure à 0.45 μm qui est potentiellement la plus mobile.
- L'analyse du lisier de porc par m-XRF et par XANES, ainsi que des calculs thermodynamiques avec CHESS ont permis de montrer que Cu est très majoritairement sous la forme de sulfure de Cuivre (Cu_2S) et, ce qui est plus surprenant, qu'il a un degré d'oxydation +I.

De plus, une étude bibliographique nous a permis de conclure que le sulfure de cuivre est très peu soluble dans un environnement comme le sol. Ceci implique que le Cu provenant du lisier de porc serait très peu mobile dans le sol.

1 Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry

S. Legros¹, E. Doelsch^{2}, A. Masion³, J. Rose³, D. Borschneck³, O. Proux⁴, J-L. Hazemann⁵, H. Saint-Macary¹ and J-Y. Bottero³*

¹CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Station de la Bretagne, BP 20, Saint-Denis Messagerie Cedex 9, La Réunion, F-97408 France.

²CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, Aix-en-Provence Cedex 04, F-13545 France.

³CEREGE, Université Aix Marseille, CNRS, IRD, CdF, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, Aix-en-Provence Cedex 04, F-13545 France.

⁴CNRS, OSUG, 414 rue de la piscine, 38400 St Martin d'Hères, France.

⁵Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France. ⁵

1.1 Abstract

Zinc (Zn) occurs in high quantity in pig slurry since it is used as a biocide in animal feeds. Zn accumulation was thus measured in the surface horizon of soils that had been amended with pig slurry and in which decreased crop yields had been described. The mobility and bioavailability of Zn derived from pig slurry spreading could be better predicted by assessing the speciation of this element instead of its total concentration. The unique feature of this study is that it involved a combination of techniques to investigate Zn speciation in pig slurry. Size fractionation was first carried out to account for the complexity of pig slurry, and 75% of total Zn was detected in the 0.45 to 20 μm particle-size range. Then X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, coupled with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analyses were combined to assess Zn speciation. The findings highlighted the presence of 41% Zn bound to organic matter, 39% Zn hydroxides ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), and 20% sphalerite (ZnS). It has also previously been demonstrated that these three phases can be solubilised in aerobic conditions under neutral or weakly acid pH conditions. Pig slurry spreading on neutral or weakly acid soils could therefore ultimately lead to Zn leaching.

1.2 Introduction

French pig breeding farms produce about 24 million t of pig slurry annually (Pauwels et al., 2005) which contains mineral elements essential for plant life, i.e. nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K). Pig slurry can thus be used as a fertilizer in agriculture (Sanchez and Gonzalez, 2005) and is traditionally spread in crop fields (Peu et al., 2007). Nevertheless, pig slurry also has a high concentration of zinc, typically ranging from 500 to 1900 mg.kg⁻¹ dry matter (dm) (Nicholson et al., 1999). Zn (in ZnO and/or ZnSO₄ form) is currently authorized as a biocide additive for pig feeds, even at very high concentrations (50 to 250 mg.kg⁻¹ dm). Pigs assimilate very little Zn, so 80 to 90% of Zn is excreted in pig slurry (Revy et al., 2003). It has been demonstrated that intensive pig slurry spreading can lead to zinc accumulation at the soil surface (Novak et al., 2004). Martinez et al. (2000) showed that Zn accumulation from pig slurry spreading can prompt a 10 µg.l⁻¹ to 100 µg.l⁻¹ increase in the Zn concentration in the soil solution. Singh and Agrawal (2007) also demonstrated that Zn accumulation in soil can be detrimental to beet (*Beta vulgaris*) yields. It is therefore essential to assess heavy metal speciation in pig slurry in order to determine the overall environmental impact of pig slurry spreading in crop fields.

Studying Zn speciation in pig slurry is difficult since pig slurry is a complex matrix composed of liquid (urine) and solid (feaces) phases in which organic (C, N) and inorganic (P, K) chemical elements are present (Revy et al., 2003; Sanchez and Gonzalez, 2005). The unique feature of this study is that a combination of techniques was used to investigate Zn speciation in pig slurry. Size fractionation was first carried out to account for the complexity of pig slurry. We then used XRD analysis to identify some potential Zn bearing minerals, and SEM-EDS was implemented to identify sites where Zn was collocated with other elements. Finally, we used EXAFS, which is one of the most known structural techniques for direct determination of speciation of trace elements present in complex solid samples even at very low concentration.

1.3 Experimental section

1.3.1 Pig slurry sample

In pig breeding, the extent of Zn addition to pig feed varies with the pig maturity stage and is maximal during the fattening stage (5000 mg.kg⁻¹ dry matter (dm)). Pig slurry produced during this specific stage was chosen for the present study. Apart from this feature, the values of the studied pig slurry parameters (pH (7.67), density (1 078 kg.m⁻³), etc.) were comparable to those reported in the literature (De la Torre et al., 2000) (see a complete analysis of the raw pig slurry in the S1 supporting information).

1.3.2 Size fractionation

The size fractionation procedure is described in detail in the S2 supporting information. Eight size fractions were obtained: PSsup1000 (particle size over 1000 µm), PS 630-1000 (630 to 1000 µm), PS355-630, PS200-355, PS50-200, PS20-50, PS0.45-20 and PSinf0.45 fractions. All samples were dried for 24 h at 60°C and then comminuted (100 µm).

1.3.3 Element analysis

Total carbon and total nitrogen contents were determined by dry combustion with an elemental NC 2100 Analyzer (Thermo Electron Corp). For major and trace element analyses in each sample, a representative sub-sample was digested using a mixture of HF, HNO₃ and HClO₄ (ISO 14869-1). The major and trace element concentrations were then determined with an inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP–OES Vista-PRO, Varian, Inc.) with an axially viewed plasma system and a charge coupled device detector. Internal control samples and certified samples were used to improve the quality of the results according to the laboratory's ISO 9001 certification (AFAQ, number QUAL/2000/13516b). The measurement uncertainty was less than 10%.

1.3.4 X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction patterns were obtained using a PANalytical X'pert PRO X-ray diffractometer with Co K α ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$) radiation. Powder patterns were obtained from 3 to 80° 2 θ with a step size of 0.017° and a counting time of 10 s to improve the signal-to-noise ratio. Phase identification was performed using XRD data analysis software (X'pert PRO highscore plus) and its powder diffraction file (ICDD-PDF 2) database.

1.3.5 Scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS)

Before analysis, the sample was metallised with a carbon metal-spray operator (Balzer MED 010). Micrographs and chemical microanalyses of the sample were obtained using a Philips XL30 SFEG scanning electron microscope coupled to an Oxford Instrument energy dispersive spectrometer. The SEM was operated at 15 kV with a counting time of 60 s per point. With SEM-EDS, chemical microanalysis results can be obtained with a spatial resolution around 2-5 μm and a penetration depth of about the same range, but this technique is not always effective for locating trace elements because of its insufficient sensitivity (Zn detection limit of 10000 mg.kg^{-1} , depending of the type of matrix). SEM-EDS chemical microanalyses were then performed on selected size fractions (PS0.45-20) because these samples exhibited higher Zn content.

1.3.6 X-ray absorption spectroscopy (XAS)

Zn K-edge X-ray absorption spectra were recorded at room temperature on a FAME beamline at ESRF (in fluorescence mode using a 30 element solid-state detector, (Proux et al., 2005) and on an X32-A2 beamline at NSLS (in transmission mode), depending on the Zn concentration. The energy was calibrated on both beamlines using a Zn foil (threshold energy taken at the zero-crossing point of the second derivative spectrum). The data reduction was performed according to a previously described procedure (Doelsch et al., 2006) using Athena software (Ravel and Newville, 2005). EXAFS $k^3\chi_{\text{Zn}}(k)$ spectra were Fourier transformed from the k to R space using Kaiser-Bessel apodization windows. This procedure results in pseudo-radial distribution functions (RDF) uncorrected from phase shift functions. RDF peaks are therefore displaced by about 0.3-0.4 \AA with respect to the crystallographic distances. The contributions of the first atomic shell were filtered by back Fourier transforms. The first shell was analysed with Artemis software (Ravel and Newville, 2005), which uses theoretical standards from FEFF (Rehr and Albers, 2000). EXAFS parameters such as S_0^2 (passive electron reduction factor) were determined experimentally with willemite (Zn_2SiO_4) for the Zn-O contribution, and sphalerite (ZnS) for the Zn-S contribution. They were kept fixed for the unknown samples in order to determine R (distances between Zn and neighbours), N (number of neighbours), and the nature of atomic neighbours in the first shell around Zn. The uncertainties for R and N are 0.01 \AA and 20%, respectively (Teo, 1986).

In complex matrices like pig slurry, this approach may be unsuitable for fitting the second shell around Zn (Manceau et al., 2002). Alternatively, since the EXAFS spectrum of the unknown sample is a weighted sum of all species spectra present, the atomic fraction of each metal species can be obtained by linear combination fits (LCF) of this spectrum to reference spectra (Scheinost et al., 2002) within a 2.66-11.00 Å⁻¹ k-range. The minimum number of reference spectra needed to fit the unknown sample was determined by principal component analysis (PCA) (Beauchemin et al., 2002). However, to achieve accurate PCA results, the number of species present in a set of samples must be smaller than the number of sample spectra, and the species composition of these samples must vary. These requirements were fulfilled by using pig slurry size fractionation. Relevant reference compounds were identified via target transformation and the SPOIL function (Manceau et al., 2002) in a large collection of pure Zn minerals and species (for further detail, see S3 supporting information).

1.4 Results and discussion

1.4.1 Zn distribution in particle-size fractions

Zn analysis of particle-size fractions (S2 supporting information) obtained from pig slurry led to recoveries of 98%. First, only 0.2% of total Zn (70 mg.kg^{-1}) was in PSinf0.45, which was potentially the most mobile size fraction. This is consistent with the immobile feature of Zn in pig slurry observed by sequential extraction (L'Herroux et al., 1997; Miaomiao et al., in press).

Second, most of the Zn was detected in the PS 0.45-20 fraction (75% of total Zn, $14\ 100 \text{ mg.kg}^{-1}$). This is in line with the findings of Masse et al. (2005), who observed 80% Zn in the 0.45-10 μm particle-size range. The PS 0.45-20 fraction also contained the greatest share of Fe (51% of total Fe), S (48% of total S), Ca (32%) and P (28%). This indicated that there could be a correlation between these elements and Zn. We thus screened for Zn-bearing minerals using XRD analysis.

1.4.2 Mineralogical characterisation

The small size fractions had very sharp diffraction peaks, whereas they became wider for large-size fractions (Figure 2). The following minerals were identified in PS raw and PS200-355, PS50-200, PS20-50, PS0.45-20 and PSinf0.45 size fractions: newberyte, struvite, sylvite, calcite and quartz. PS0.45-20 (size fraction containing 75% of total Zn) essentially contained struvite, but quartz and calcite low intensity peaks were also detected. These mineral phases have already been detected in slurries by XRD (Gungor et al., 2007; Smidt and Meissl, 2007). We recently demonstrated (Legros et al., Submitted-a), using geochemical modelling to describe the equilibrium thermodynamic state of a pig slurry lagoon system, that only calcite precipitation occurs in pig slurry. Newberyte, struvite, and sylvite could thus precipitate during treatment of the sample, especially during the drying step.

The diffraction pattern associated with the large-size fractions (PSsup1000, PS630-355, and PS355-630) displayed diffuse bands at 18.5° (5.5 \AA) and 25° (4.0 \AA) which is typical of a disordered crystalline structure. This could be attributed to the presence of organic matter (Mandile and Hutton, 1995).

Note that XRD analysis did not reveal any Zn-rich minerals (e.g. sphalerite, willemite, etc.). But, some of the minerals identified by XRD, such as phosphates and calcite, could interact with Zn (Elzinga et al., 2006; Ndiba et al., 2008). SEM-EDS analysis was then conducted to detect elements co-located with Zn, which could indicate potential Zn-bearing phases.

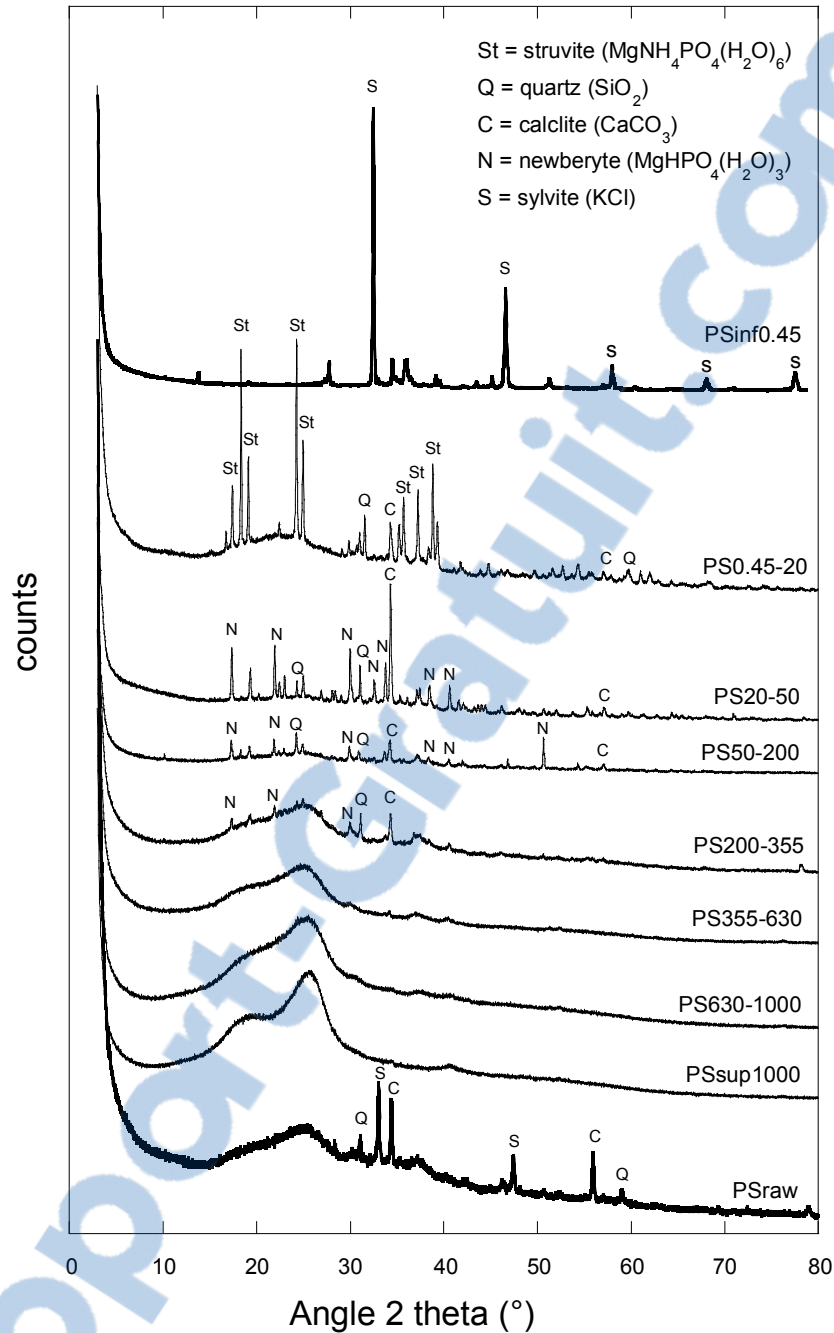


Figure IV-1 : X-ray diffraction patterns of raw pig slurry and size fractions

1.4.3 Chemical microanalysis

We used SEM-EDS to perform chemical microanalyses and identify Zn distributions in PS0.45-20, i.e. the size fraction with the highest Zn concentration. Figure IV-2 shows selected high-resolution images of the sample surface. Regions of interest were selected on these images and EDS spectra were then recorded to determine their elemental composition. Four phases were identified according to the following elemental composition: P/Mg (Figure IV-2a), Ca (Figure IV-2b), Zn and O (Figure IV-2c), and Cu/Zn/S (Figure IV-2d). The first

two compounds could be respectively attributed to struvite and/or newberyite and calcite, which were observed by XRD in the PS-0.45-20 sample. None of these phases were co-located with Zn, so Zn was likely not in Zn-phosphate or Zn-calcite form.

Figure 3c shows Zn co-located with oxygen. This could be explained by the presence of ZnO (e.g. zincite, a pig feed supplement) or Zn hydroxides. Figure 3d shows the co-localization of Zn and S. Zn could be co-located with phases containing sulfur, e.g. ZnSO₄ (a pig feed supplement), but also ZnS (sphalerite). EXAFS analysis was performed to test these hypotheses.

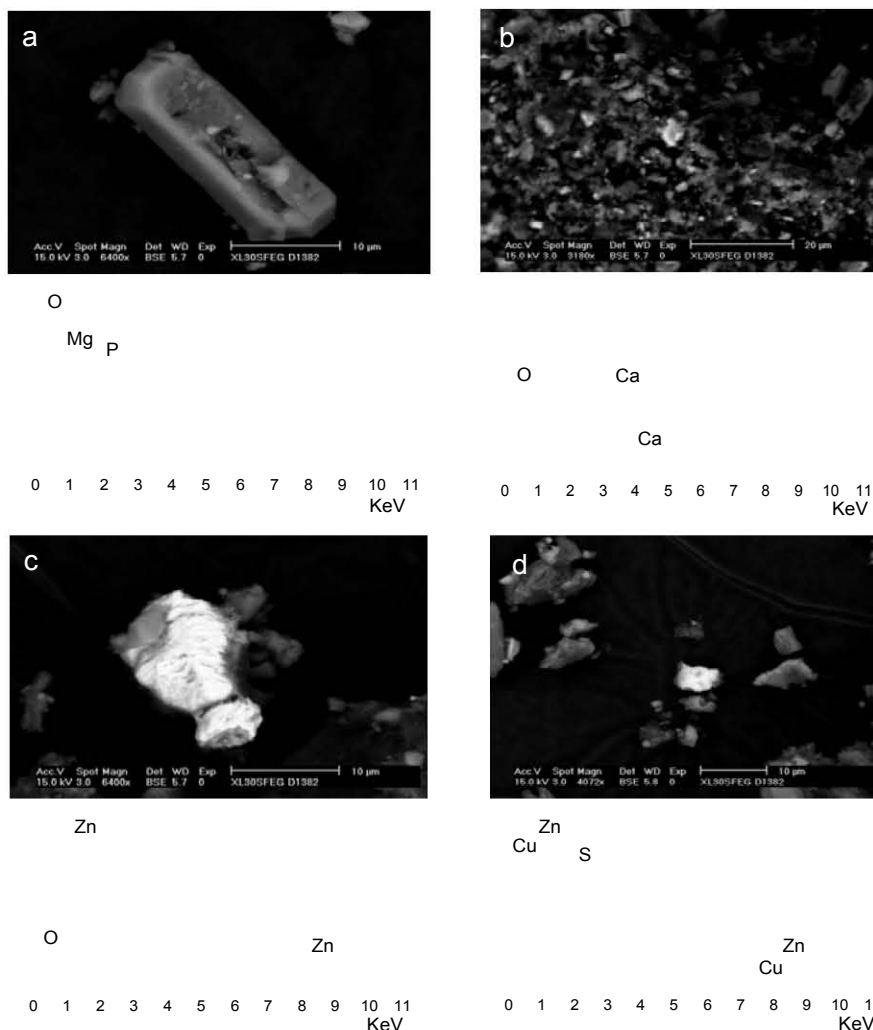


Figure IV-2: SEM micrograph of the PS0.45-20 size fraction, arrows indicate regions of interest selected for EDS spectra

1.4.4 Zn speciation

We first compared the Zn K-EXAFS spectra and the radial distribution function (RDF) of raw pig slurry and size fraction samples (Figure IV-3) with two reference minerals that have different coordination shells: sphalerite (ZnS) and willemite (Zn₂SiO₄). For sphalerite, Zn was

surrounded by four S atoms located 2.34 Å from the central atom (Zn-S binding), whereas for willemite, Zn was bound to four O atoms at a distance ranging from 1.91 to 1.98 Å (Zn-O binding). This was reflected on the EXAFS spectra of these reference compounds by out-of-phase beat nodes at low k and by RDF peaks, for the first coordination shell, which had shifted to 2.0 Å for sphalerite and to 1.6 Å for willemite (distances uncorrected for phase shifts).

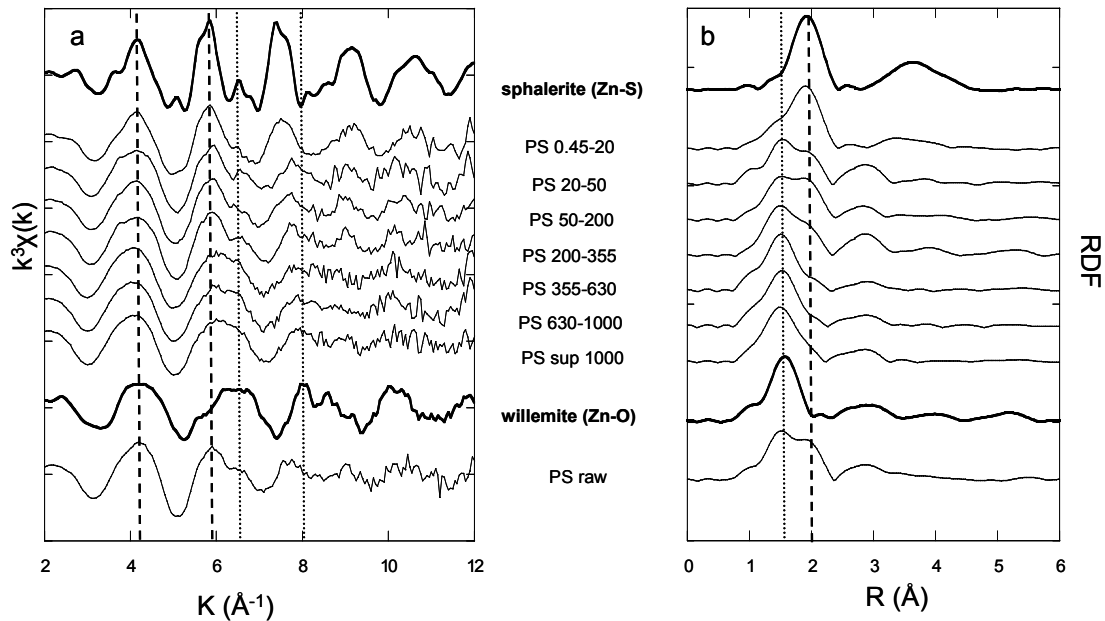


Figure IV-3: a) Zn k-edge spectra, b) RDF for size fractions and raw pig slurry

The raw pig slurry EXAFS spectrum (Figure IV-3a) showed beat nodes similar to sphalerite at 4.15 and 5.85 Å⁻¹ (vertical dashed lines), and beat nodes similar to willemite at 6.75 and 8.0 Å⁻¹ (vertical dotted lines). In the size fraction EXAFS spectra, we detected a shift from a dominant Zn-O binding pattern (large-size fraction, PSsup1000) to a dominant Zn-S binding pattern (small-size fraction, PS0.45-20). This pattern was clearly noted by the RDF pattern, which showed a double peak in the first coordination shell (Figure IV-3b). The peak at 1.6 Å (uncorrected for phase shifts) was dominant in large-size fractions and its amplitude gradually decreased in the smaller-size fractions, whereas the intensity of the peak at 2.0 Å (uncorrected for phase shifts) increased.

Following these observations, the simulations of filtered EXAFS spectra corresponding to the first atomic shells of samples were run with two different contributions: Zn-O and Zn-S (Figure IV-4). Zn was bound to both oxygen and sulfur in all fractions. N_O (oxygen number in

the first atomic shell) and N_S (sulfur number in the first atomic shell) varied markedly with the size fraction according to the previously observed pattern. N_O decreased while N_S increased in fractions of decreasing size. In the first atomic shell of all samples, the Zn-S distance was identical for all fractions ($R = 2.34 \text{ \AA}$), while the Zn-O distance ranged from 1.98 to 2.00 \AA .

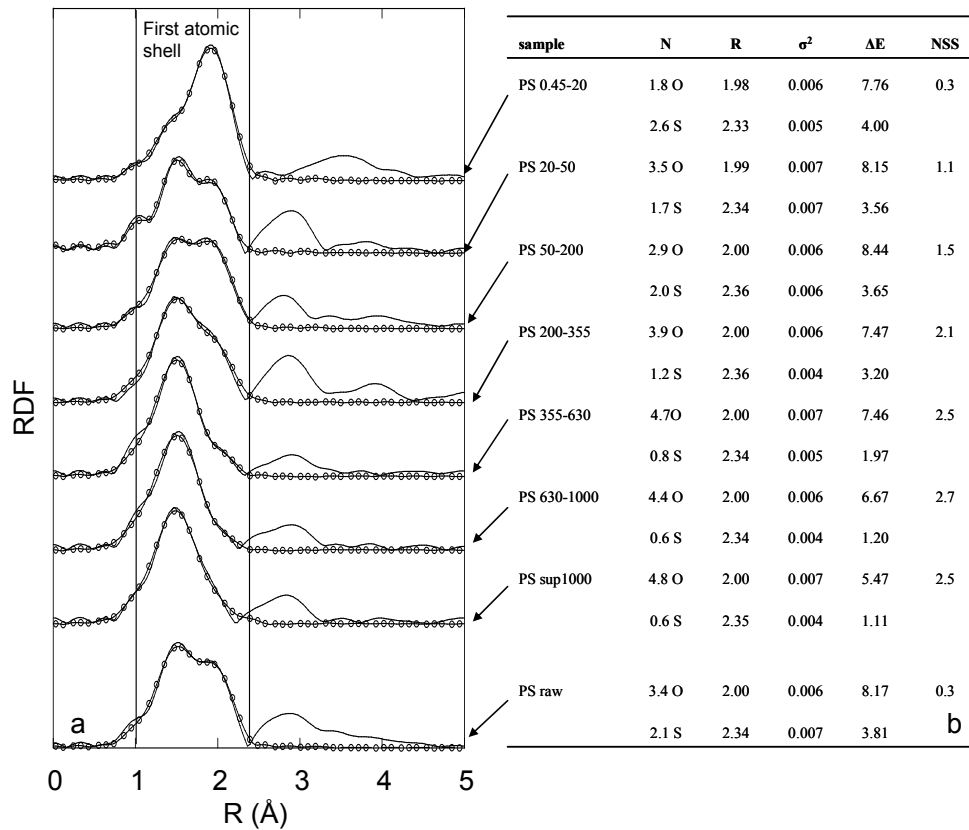


Figure IV-4: a) Radial distribution function (solid lines) and first atomic shell fit (dotted) for size fractions and raw pig slurry, b) Structural parameters determined for Zn contributions deduced from the EXAFS analysis for the first atomic shell. N (coordination number), R (Neighbour distances, \AA), σ^2 (mean square displacement, \AA^2), ΔE (energy shift, eV), NSS (normalized sum-square)

The Zn-S distance was consistent with sphalerite (ZnS) and with cysteine-complexed Zn (Beauchemin et al., 2004). The Zn-O distance at 1.98-2.00 \AA was midway between the Zn-O distance of 1.95-1.98 \AA determined for tetrahedral coordination of Zn and the Zn-O distance of 2.07 \AA determined for octahedral coordination of Zn (Lee et al., 2005). In pig slurry, Zn was thus surrounded by S and O atoms (in tetrahedral and octahedral coordinations) in the first atomic shell.

Complex matrices like pig slurry generally contain a disordered species distribution and a large panel of potential second neighbours. Therefore, we used a second "fingerprint" approach—the sample spectra were simulated by linear combinations of reference compound

spectra (for further details, see S3, S4 and S5 supporting information). Target transformation revealed 15 reference species with SPOIL values under 4.5. Only five of the 15 references were useful for fitting all samples. Two were characterised by Zn-S binding for the first atomic shell and $N_S=4$: sphalerite (ZnS) and Zn-cysteine (Zn-C₃H₇NO₂S). Three had a Zn-O binding: Zn-fulvic acid with $N_O=6$, willemite (Zn₂SiO₄) and zincite (ZnO) with $N_O=4$. This selection is therefore consistent with the three types of coordination determined for the first atomic shell analysis: S 4-fold, O 4-fold and O 6-fold.

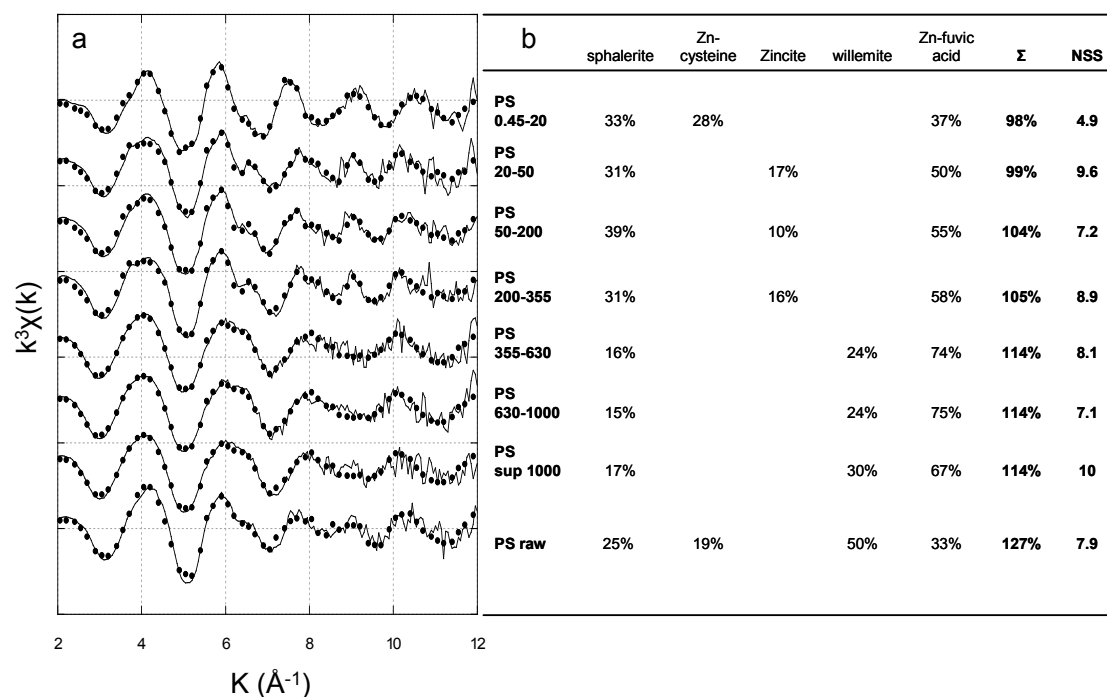


Figure IV-5: a) Zn k-edge EXAFS spectra (solid lines) and LCFs (dotted) for size fractions and raw pig slurry, b) LCF results

It should be noted that the results discussed here were adjusted to 100% with respect to the LCF results presented in Figure 5. The PS raw EXAFS spectrum was reconstructed with 20% sphalerite and 15% Zn-cysteine, 26% Zn-fulvic acid and 39% willemite. The large-size fractions (PS355-630; PS630-1000 and PSsup 1000) were reconstructed with 13-15% sphalerite, 59-65% Zn-fulvic acid and 21-26% willemite. The intermediary-size fractions (PS20-50; PS50-200 and PS200-355) were reconstructed with 30-38% sphalerite, 51-56% Zn-fulvic acid and 10-17% zincite. Finally, PS0.45-20 was reconstructed with 34% sphalerite, 38% Zn-fulvic and 28% Zn-cysteine.

Zn bound to fulvic acid and Zn bound to cysteine could be attributed to Zn bound to organic matter. Indeed, in organic material, Zn can bind to carboxyl (-COOH), aldehyde (-COH), hydroxyl (-CHOH), sulfhydryl (-SH), phosphoryl (-PO₄H₃), and amine (-NH₂) groups (Sarret et al., 1998). The presence of willemite in pig slurry is very unrealistic since the conditions required for its formation are quite far from pig slurry lagoon conditions, i.e. high temperature (El-Shennawi et al., 2001). This mineral could therefore be used in LCF to overcome the lack of a better reference in the database. We put forward the hypothesis that it could represent Zn hydroxide (Zn(OH)₂) since it could precipitate under pig slurry lagoon physicochemical conditions (Pourbaix, 1963). The structure of the first two atomic shells around Zn in willemite is four O at 1.91-1.98 Å, four Zn at 3.09-3.24 Å and four Si at 3.11-3.32 Å. We demonstrated that the four Si had very little influence in the willemite EXAFS spectrum, and a satisfactory least square fit of the willemite EXAFS spectra was achieved with only four O at 1.91-1.98 Å and four Zn at 3.09-3.24 Å (for further details, see S6 in the supporting information). These results are consistent with those reported by Scheinost et al. (2002), and by Roberts et al. (2003). We thus consider that the use of willemite for modeling the EXAFS spectra in our samples actually reflected the presence of Zn(OH)₂.

Zincite was determined by LCF. In the intermediary-size fractions, it was found that this mineral represented only 15% of the total Zn in pig slurry. The presence of zincite could be attributed to a contribution derived from pig feed, which is supplemented with Zn in ZnO form. As ZnO has low bioavailability (Revy et al., 2003), a fraction of the ZnO in pig feed can be directly excreted in pig slurry without any transformation.

The last pattern determined by LCF was sphalerite. This is consistent with the Zn co-localized with S noted by SEM-EDS. The sphalerite presence could be explained by the local chemical conditions within pig slurry lagoons. Pig slurry lagoons are anoxic (Eh = -150 to -500 mV) (Leung and Topp, 2001), and these storage conditions combined with the element concentrations in pig slurry, enable precipitation of Zn sulfides like sphalerite (Hitchon, 2006; Kelderman and Osman, 2007). The presence of sphalerite could also be explained by the relationship of Zn with sulfate-reducing bacteria that can develop in anoxic environments like pig slurry lagoons. It has been demonstrated that sulfate-reducing bacteria are able to remove Zn by sphalerite precipitation (Labrenz et al., 2000).

1.4.5 Environmental issue

Zn speciation within pig slurry revealed the presence of three main components: 41% Zn bound to organic matter, 39% Zn hydroxides and 20% sphalerite. Based on this Zn speciation description, we decided to assess the environmental impact of pig slurry spreading by pooling previously published solubility/mineralisation data for the compounds we described in this study.

The fate of Zn bound to organic matter in soil would depend on organic matter mineralisation by microorganisms. Moisture and temperature are major factors controlling nitrogen (N) and carbon (C) mineralization. Microorganism activity is optimum from 25 to 35°C and the highest C-mineralization rate is obtained for wet, but not water-saturated, soil (100% water holding capacity) (Stemmler et al., 2004). Aerobic conditions and pH also influence mineralization. Adams and Martin (Adams and Martin, 1994) concluded, on the basis of a literature review, that N-mineralization occurs over the entire pH range but the rate decreases progressively below about 6.

The constant solubility of $Zn(OH)_2$ is 4.12×10^{-17} (Robert et al., 1988). This solubility is largely influenced by pH, and is very low at pH = 9, and then it increases with decreasing pH and reaches a maximum at pH = 5 (Pourbaix, 1963). Sphalerite precipitates in anoxic conditions (Michard and Allègre, 1969) and its constant solubility is 2.93×10^{-36} (Robert et al., 1988). Therefore sphalerite is less soluble than Zn hydroxide. However, Carbonell-Barrachina et al. (Carbonell-Barrachina et al., 2004) showed that sphalerite could be soluble in soil under aerobic conditions and at pH 7.0, and similarly Isaure et al. (Isaure et al., 2005) documented Zn leaching from sphalerite oxidative dissolution in soil (pH 8.2-8.3). Finally, Stanton et al. (Stanton et al., 2008) showed sphalerite dissolution at pH ranging from 2.0 to 4.0.

In summary, the three forms of Zn bound to organic matter, Zn hydroxide and sphalerite were soluble under aerobic conditions and within the pH 5-8 range, which corresponds to the pH measured in many soils. It should be underlined that kinetic effects and potential interactions between soil compounds and pig slurry compounds were not taken into account in these latter observations. We thus consider that, for the purposes of determining the long-term impact of pig slurry spreading, it would be essential to undertake long-term field experiments to assess the fate of HM in soils following heavy organic waste applications.

1.5 Conclusion

The present study demonstrated that only 0.2% of total Zn present in pig slurry was in a mobile form ($< 0.45 \mu\text{m}$) and 75% of total Zn was in the 0.45–20 μm size range. Zn speciation revealed three patterns—41% Zn bound to organic matter, 39% Zn hydroxide, and 20% sphalerite via a combination of different techniques, including size fractionation, SEM-EDS and EXAFS. The detected presence of sphalerite, or Zn sulphide, was unexpected and is reported for the first time. These three Zn forms seemed to be soluble in neutral or weakly acid soil systems, so the long-term impact of pig slurry spreading could lead to Zn leaching.

1.6 Supporting information

1.6.1 Raw pig slurry analysis (S1)

Table IV-1 : Raw pig slurry analysis

Dry matter	pH	N total	N-NH ₄	C total	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	P	S	Cl	Cu	Zn	
%		g.kg-1 dm*													mg.kg-1 dm	
8.35	7.67	63.4	28.1	356	20.7	15.8	26.0	4.14	4.36	1.05	44.0	4.93	19.2	1824	5083	

* dm = dry matter

1.6.2 Size fractionation procedure and size fraction characteristics (S2)

80 g of raw pig slurry were filtered through different sieves using pure water. The sieve sizes were 1000, 630, 355, 200, 50, and 20 μm (Figure IV-6). Retentates were dried at 60 °C for 24 h. Six size fractions were then obtained: PS sup 1000 (with particle sizes over 1000 μm), PS 630-1000 (with particle sizes ranging from 630 μm to 1 000 μm), PS 355-630, PS 200-355, PS 50-200 and PS 20-50.

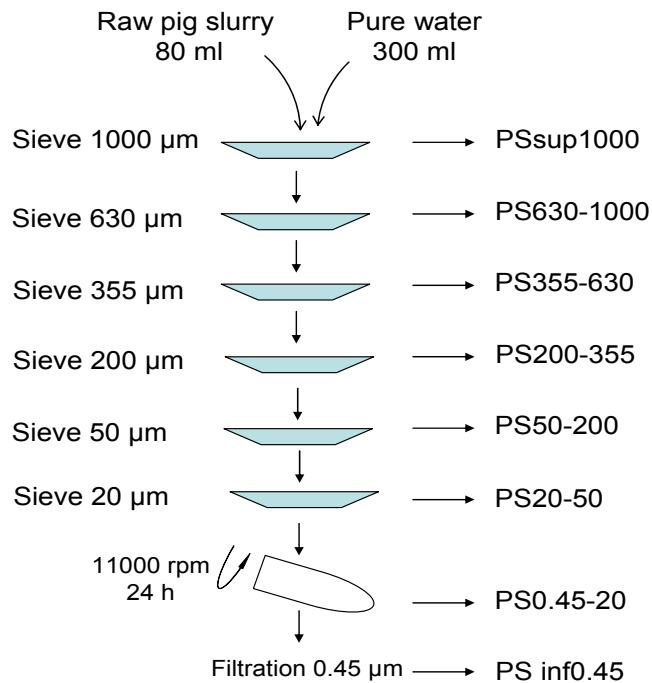


Figure IV-6: Size fractionation procedure

Samples passed through the 20 µm sieve could not be directly filtered at 0.45 µm due to the problem of sieve fouling. Therefore, these samples were centrifuged for 27 h at 11000 rpm. The centrifugation residue contain particles of over 0.45 µm in size, thus providing the PS0.45-20 size fraction. The supernatant was filtered at 0.45 µm (with less than 1% loss on the sieve) to give the PSinf0.45 fraction. These samples were also dried for 24 h at 60 °C. Size fractionation of the pig slurry was performed in triplicate, and each corresponding fraction was mixed.

Table IV-2 : Size fraction characteristics: Mass of size fractions (g) and element concentrations (g.kg⁻¹ of dry size fraction)

Fraction	Mass g	Zn	S	Fe	Mn	Ca	K	P	C total	N total
PS inf 0.45	1.31	0.07	8.27	1.42	0.01	2.66	224	28.9	154	41.8
PS 0.45-20	2.14	14.1	10.0	10.5	0.88	31.6	7.41	33.5	403	52.6
PS 20-50	0.33	6.16	3.52	9.73	1.85	36.6	8.58	104	191	17.8
PS 50-200	0.57	4.22	3.85	11.1	1.33	48.2	8.23	68.4	252	15.5
PS 200-355	0.54	2.82	3.92	7.07	0.91	46.3	8.87	34.3	352	14.7
PS 355-630	1.09	1.47	2.64	2.72	0.65	33.8	7.3	22.9	368	10.6
PS 630-1000	1.02	1.08	2.20	1.65	0.41	21.7	8.46	15.1	405	9.75
PS sup 1000	1.13	1.15	1.96	1.40	0.23	10.4	8.75	9.37	399	8.18

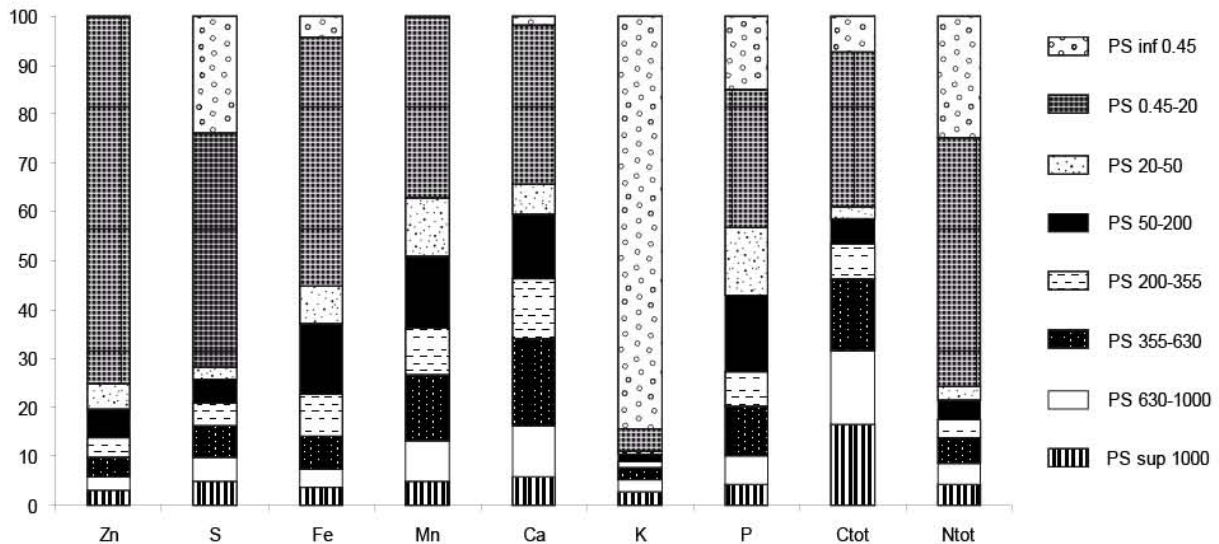


Figure IV-7 : Element distribution in pig slurry (g.100 g⁻¹ of dry pig slurry)

1.6.3 PCA and target transformation (S3)

Figure IV-8 gives the PCA output parameters, including the component spectra, indicator values (IND) and variability explained by the component (Var) for the first eight components. IND is assumed to be minimum when the number of principal components is reached (Manceau et al., 2002; Sarret et al., 2004). In this study, IND was minimum with four components (0.0085), but the fourth component essentially consisted of noise.

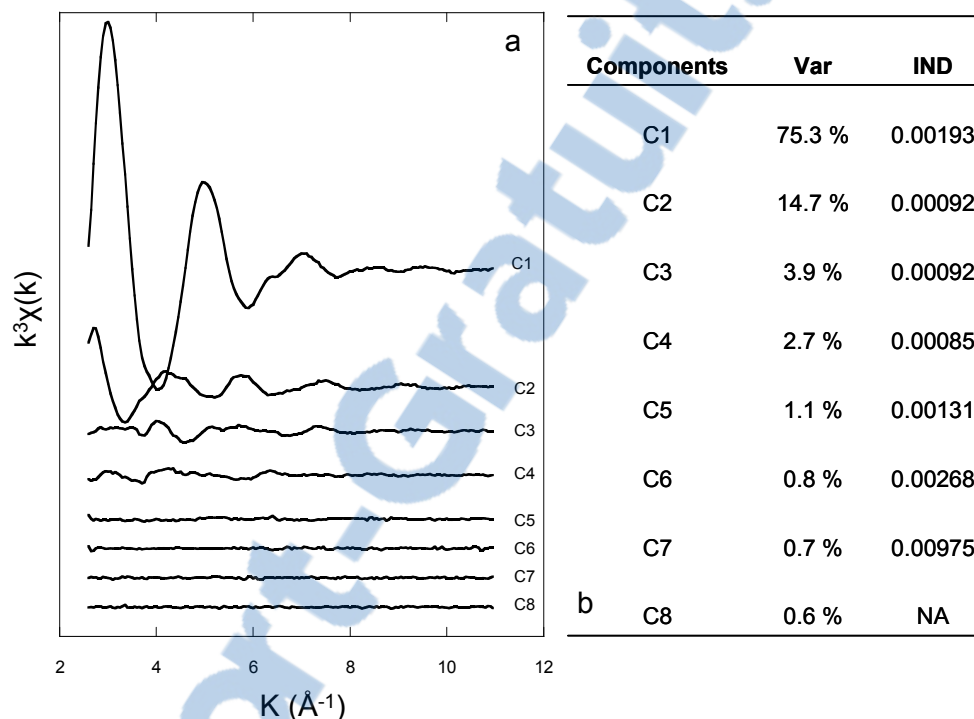


Figure IV-8: a) Component spectra of the principal component analysis b) first (C1) to eighth (C8) component output parameters determined by principal component analysis of a whole set of EXAFS spectra

The nature of Zn species was determined by target transformation and the SPOIL function (Manceau et al., 2002) was used to assess whether a given model compound was an acceptable target. This is a non-negative dimensionless number for which values < 1.5 are considered excellent, 1.5-3 good, 3-4.5 fair, 4.5-6 poor, and > 6 unacceptable. Table IV-3 gives the retained model compound.

For the spectral reconstruction of our sample, we tested all 2-component combinations in these 15 significant references, and tested all 3-component combinations, and then all 4-component combinations. We verified that the shift from 2 to 3, and then from 3 to 4

components decreased the normalized sum-square (NSS) by at least 20%. These criteria enabled us to determine three significant components for the studied size fraction samples and four components in raw pig slurry.

Table IV-3 : SPOIL values of the main references

Names	SPOIL
sphalerite	1.18
Zn-hydroxylapatite	1.47
Zincite	1.49
Zn-Fulvic acid	1.61
ZnSO ₄	2.04
Zn-malate	2.36
Zn-cystein	2.47
ZnN ₃ S ₂	2.47
ZnCO ₃	2.60
ZnN ₂ S ₂	2.97
Parahopeite	2.99
ZnN ₄	3.00
ZnN ₆	3.04
Zn-acetate	3.59
willemite	3.75

1.6.4 Goodness of fit estimation (S4)

Goodness of fit was assessed with the R-factor (equation 1) and with normalized sum-square (NSS) (equation 2):

$$R - factor = \sum_{i=1}^N \frac{[\text{Im}(\chi_{measured}(R_i) - \chi_{fitted}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{measured}(R_i) - \chi_{fitted}(R_i))]^2}{[\text{Im}(\chi_{measured}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{measured}(R_i))]^2} \quad (1)$$

N is the number of points, $\text{Im}(\chi_{measured}(R_i))$ and $\text{Re}(\chi_{measured}(R_i))$ are the imaginary and real part of the sample EXAFS spectrum in the R-space, while $\text{Im}(\chi_{fitted}(R_i))$ and $\text{Re}(\chi_{fitted}(R_i))$ are the imaginary and real parts of the fit EXAFS spectrum in the R-space.

$$NSS = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^N [k^3 \chi(k_i)_{measured} - k^3 \chi(k_i)_{fitted}]^2}{\sum_{i=1}^N [k^3 \chi(k_i)_{measured}]^2} \quad (2)$$

N is the number of points, $k^3 \chi(k_i)_{measured}$ is the EXAFS spectrum of the sample in the K-space and $k^3 \chi(k_i)_{fitted}$ is the EXAFS fit in the K-space

1.6.5 Reference compound database (S5)

Name (formula) or [Zn coordination]	First shell		Second shell		References	
	N	distance (Å)	N	distance (Å)		
Zincite ^a (ZnO)	1 O	1.79	6 Zn	3.21		
	3 O	2.04	6 Zn	3.25		
Ghanite ^b (ZnAl ₂ O ₄)	4 O	1.94	12 Al	3.35	(Andreozzi et al., 2001)	
Willemite ^a (Zn ₂ SiO ₄)	4 O	1.91-1.98	4 Zn	3.09-3.24		
			4 Si	3.11-3.32		
Franklinite ^b (ZnFe ₂ O ₄)	4 O	1.98	12 Fe	3.5	(Pavese et al., 2000)	
Parahopeite ^b (Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4(H ₂ O))	site 1	6 O	≈ 01.2	2 P	3.35	(Chao, 1969)
				2 O	3.45	
	site 2	4 O	1.92-2.00	2 Zn	3.49	
				4 P	2.96-3.19	
Sphalerite ^a (ZnS)		4 S	2.34	12 Zn	3.83	
				12 S	4.49	
Smithsonite ^b (ZnCO ₃)		6 O	2.11	6 C	2.96	(Graf, 1961)
Zincosite ^b (ZnSO ₄)		6 O	1.95-2.34	4 S	3.18-3.19	(Wildner and Giester, 1988)
Zn metal ^b (Zn)		12 Zn	2.66	6 Zn	2.91	
				6 Zn	3.95	
Zn-hydroxylapatite ^c [ZnO ₆ /ZnO ₄]		5.3 O	1.98	1.6 P	3.15	(Lee et al., 2005)
				1.5 Zn	3.36	
Zn-fulvic acid ^c [ZnO ₆]		6.0 O	2.11	1 C	3.00	(Xia et al., 1997)
Zn-acetate ^a [ZnO ₆ /ZnO ₄]		5.1 O	2.02	-	-	
Zn-malate ^a [ZnO ₆]		6.5 O	2.03	-	-	
Zn-cysteine ^c [ZnS ₄]		4 S	2.34	3 C	3.29	(Karlsson and Skyllberg, 2007)
2,3-bis((mercaptophenyl)amino)butadiimine [ZnN ₂ S ₂]	zinc(II) ^a	2 ^d N	2.11	-	-	(Jacquemet et al., 1998)
		2 ^d S	2.36	-	-	
2,6-bis(mercaptophenyl(1-ethyl))pyridine ^a [ZnN ₃ S ₂]		3 ^d N	1.89	-	-	(Jacquemet et al., 1998)
		2 ^d S	2.32	-	-	
tetrakis(2methylimidazole)zinc(II)perchlorate ^a [ZnN ₄]		4.3 N	1.98	-	-	(Jacquemet et al., 1998)
(hexakis-imidazole)Zinc(II)dichloride ^a [ZnN ₆]		6 ^d N	2.14	-	-	(Jacquemet et al., 1998)

^a fit of this study, ^b mineralogic data, ^c bibliographic fit, ^d N was fixed during fitting

1.6.6 Reference compounds used for LCF (S6)

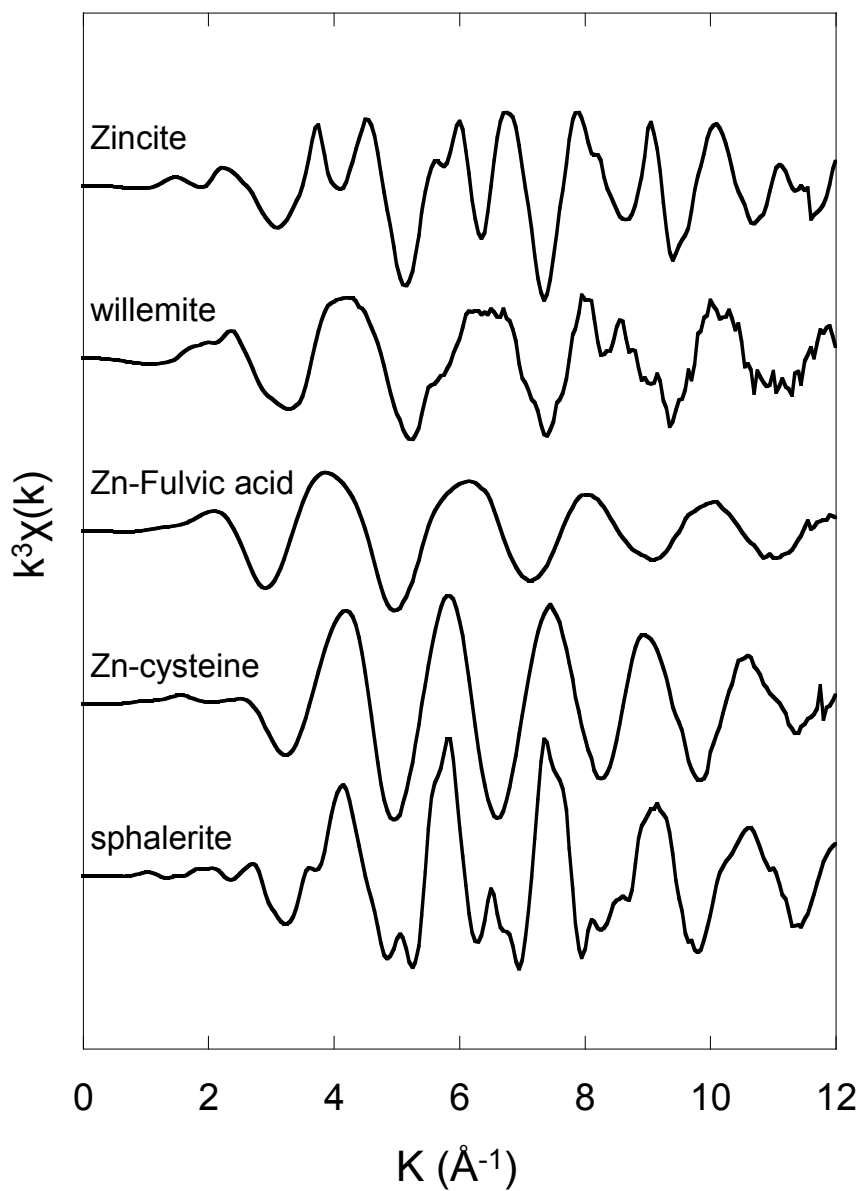


Figure IV-9: Zn k-edge EXAFS spectra references used in LCF

1.6.7 Similarities between EXAFS spectra for willemite and Zn hydroxide (S7)

The willemite (Zn_2SiO_4) structure is very close to that of wulfingite ($Zn(OH)_2$), except for the presence of Si in the second coordination shell of willemite (Jacobs et al., 2005; Klaska et al., 1978). The willemite EXAFS spectrum can be least square fitted with a theoretical function considering four O in the first coordination shell, four Zn and four Si in the second coordination shell (Figure IV-10a, b), with the normalized sum-square (NSS) being 7.6. However, the willemite EXAFS spectrum can also be least square fitted with only four O in the first coordination shell and four Zn in the second coordination shell (Figure IV-10c, d), with NSS being 8.0 (Table IV-4). Consequently, the fit quality decreases by only 5% when Si is not used in the second coordination shell, which means that Si has very little influence on the willemite EXAFS spectrum. Therefore, the willemite EXAFS spectrum is very close to the $Zn(OH)_2$ EXAFS spectrum. This is why it would be reasonable to consider that in our sample fits the use of willemite actually reflected the presence of $Zn(OH)_2$.

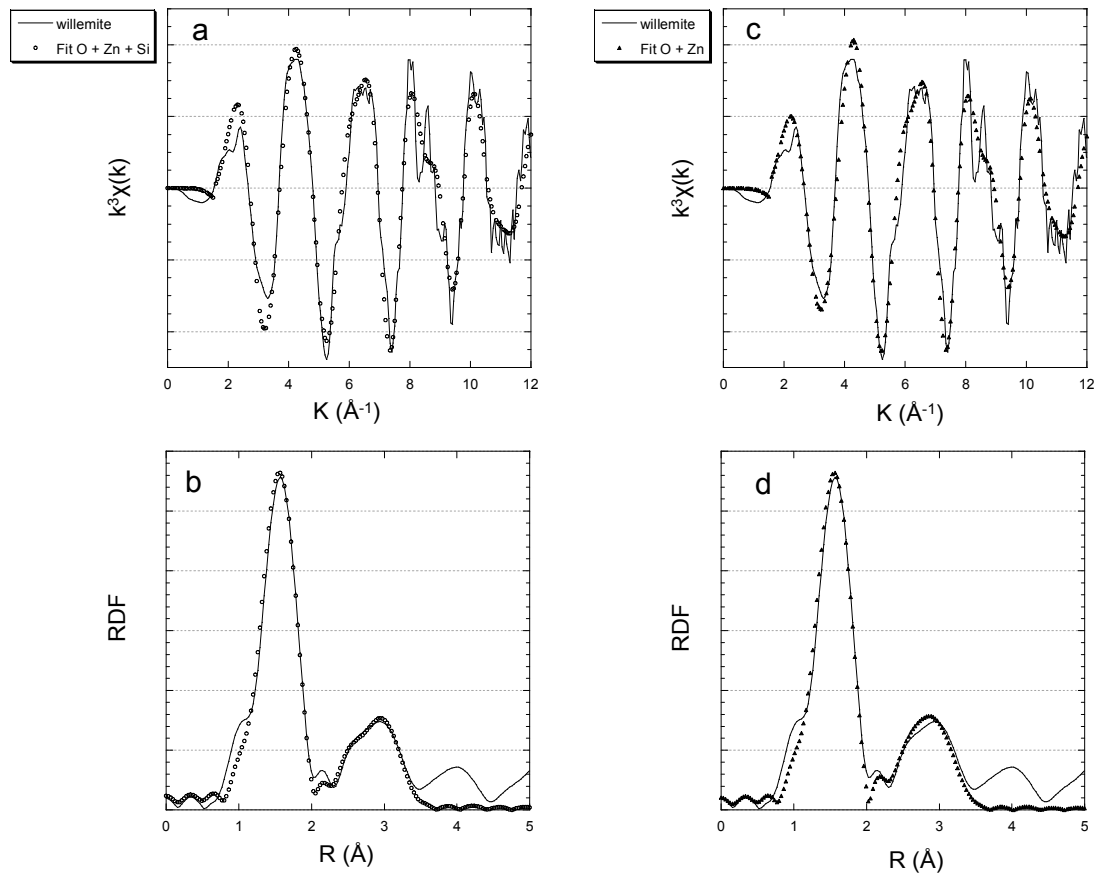


Figure IV-10: a, b Zn k-edge spectra and RDF for willemite and the first two atomic shell fits with Si (dotted); c, d Zn k-edge spectra and RDF for willemite and the first two atomic shell fits without Si (dotted)

Table IV-4: Structural parameters determined for the first two atomic shell fits with Si and without Si: N (coordination number), R (Neighbour distance, Å), σ^2 (mean squared displacement, Å²), ΔE (energy shift, eV), NSS (normalized sum-square)

sample			N	R	δr	σ^2	δE	S_0^2	NSS
willemite	Fit with Si	shell 1	4 O	1.94-1.98	0.006	0.004	9.43	0.700	7.6
		shell 2	4 Zn	3.11-3.24	0.006	0.009	2.14	0.700	
			4 Si	3.10-3.20	0.006	0.017	-1.08	0.700	
	Fit without Si	shell 1	4 O	1.94-1.98	0.003	0.004	8.66	0.700	8.0
		shell 2	4 Zn	3.11-3.24	0.003	0.010	0.73	0.700	

2 Investigation of copper speciation in pig slurry by a multi-technical approach: size fractionation, X-ray micro-spectroscopy, X-ray Near Edge Structure spectroscopy and thermodynamic modelling

S. Legros^{1*}, E. Doelsch², P. Chaurand³, A. Masion³, J. Rose³, V. Briois⁴, J-H. Ferrasse⁵
H. Saint-Macary¹ and J-Y. Bottero³

¹CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Station de la Bretagne, BP 20, Saint-Denis Messagerie Cedex 9, La Réunion, F-97408 France.

²CIRAD, Environmental Risks of Recycling Research Unit, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, Aix-en-Provence Cedex 04, F-13545 France.

³CEREGE, CNRS, Université Aix Marseille, IRD, CdF, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, Aix-en-Provence Cedex 04, F-13545 France.

⁴Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin - BP 48, Gif-sur-Yvette F-91192. ⁵MSNM-GP UMR 6181 CNRS Université Paul Cézanne, Europôle Méditerranéen de l'Arbois Pavillon Laënnec, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 4, France.

2.1 Abstract

It is now well known that Copper (Cu) can accumulate at the soil surface on which pig slurry had been applied. This is due to the high quantity of Cu in pig slurry resulting of its use as growth promoter in animal feeds. A better prediction of the mobility and bioavailability of Cu from pig slurry spreading requires the determination of the speciation of this element in addition of its total concentration. The aim of this study is to present a multi-technical approach to investigate Cu speciation in pig slurry. A size fractionation and the characterization of each size fractions have been performed in order to complete results obtained on raw sample. Micro X-ray Fluorescence spectroscopy (μ XRF) permits to demonstrate a co-localisation between Cu and sulfur (S). Then, geochemical modelling demonstrate that chalcocite (Cu_2S) can precipitate in pig slurry. Finally, X-ray Near Edge Structure spectroscopy (XANES) which can provide precisely the oxidation state of Cu, also shows that Cu speciation in raw pig slurry and size fractions is described by Cu_2S and that its oxidation state is Cu(I). It has been demonstrated, otherwise, that the very low solubility of copper sulfide in soil. Therefore Cu accumulation at the soil surface described in literature can be explained by Cu speciation in pig slurry.

2.2 Introduction

French pig breeding farms produce about 24 million tons of pig slurry annually (Pauwels et al., 2005). Amongst the possibility of pig slurry management, pig slurry spreading in the fields is the most frequent (Peu et al., 2007). Indeed, elements essential for plant life (i.e. nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K)) are found in pig slurry. It can thus be used as a fertilizer in agriculture (Sanchez and Gonzalez, 2005). Nevertheless, Pig slurry also contains heavy metals (e.g. zinc and copper). It has been demonstrated that intensive pig slurry spreading can induce environmental impacts on field system. Heavy metals can accumulate at the soil surface (Novak et al., 2004), and this accumulation, by enhancement of heavy metals mobility, can lead to surface water contamination (Xue et al., 2005). It is then essential to determine heavy metals speciation in pig slurry, i.e. determine the bearing phase(s), the atomic coordination, and the oxidation state of heavy metals, in order to assess the overall environmental impact of pig slurry spreading in crop fields.

Among heavy metals in pig slurry, there is a high quantity of copper (Cu), from 360 to 800 mg.kg⁻¹ dry matter (dm) (Jondreville et al., 2002; Nicholson et al., 1999). Cu addition (under CuO and/or CuSO₄ form) is currently authorized, even at very high concentration, in pig feeds (20 to 220 mg.kg⁻¹ dm), since Cu is a growth promoter. Pig assimilates little Cu, it is thus excreted in pig slurry.

Pig slurry is a complex matrix composed of liquid (urine + water) and solid (feaces) phases in which organic (C, N) and inorganic (P, K) chemical elements are present (Sanchez and Gonzalez, 2005). There are only a few studies on Cu speciation in pig slurry and these studies used classically sequential extraction, but the results are contradictory. Indeed, Robel and Ross (1975) observed copper sulfide, while Miller et al (1986) observed Cu bound to organic matter and L'Herroux et al (1997) observed a mixed of Cu bound to organic matter and Cu bound to oxides. Now, these compounds are very different, copper sulfide is an inorganic phase where copper oxidation state is Cu(I), while copper oxide is an inorganic phase where copper oxidation state is Cu(II), and copper bound to organic matter is an organic phase where copper oxidation state is Cu(II). Because of these differences, the fate of Cu from pig slurry can not be precisely comprehended.

This inconsistency between the different studies, can be attributed to sequential extraction shortcomings, including the incomplete dissolution of a target phase, and/or the dissolution of non-target species (Doelsch et al., 2008). Therefore, sequential extraction fractions are only defined operationally through the extraction procedure (Scheinost et al., 2002). Then,

studying the speciation of Cu in pig slurry is a scientific challenge that needs a multi-technical and *in situ* approach. The unique feature of this study is that it involves a combination of techniques to investigate Cu speciation in pig slurry. This study has been conducted in two steps, first characterization analyses focuses on the raw pig slurry and secondly, due to the great complexity of the sample, a size fractionation has been performed. The objective was to obtain less heterogeneous samples, and potentially more Cu concentrated fraction. Chemical microanalyses were performed with Micro X-ray Fluorescence spectroscopy (μ XRF) to locate Cu within pig slurry and to identify spatial correlations between elements. Correlations between Cu and major elements can provide suggestive evidence of the nature of bearing-phases. Analyze of the μ XRF spectra has been investigated with the support of a chemometric treatment: SIMPLISMA (Windig and Guilment, 1991), an interactive self-modeling mixture analysis procedure. Then we compared these results to thermodynamic modelling of the pig slurry lagoon geochemical system. Modelling was performed with the chemical speciation code CHESS (van der Lee, 1994) and allows to determine the minerals that were thermodynamically insoluble (i.e. supersaturated) in pig slurry and, thus could precipitate. The objective was to confirm from thermodynamic calculations the presence of the Cu-bearing phase identified by chemical micro-analyses. Finally, synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) has been used to determine the local scale speciation of Cu. XAS is one of the most known structural *in situ* technique allowing a direct determination of trace elements speciation present in complex solid samples at very low concentration. This technique includes X-ray near edge structure spectroscopy (XANES), which provides a global information on the oxidation state, three-dimensional geometry, and coordination environment of the element under investigation.

2.3 Experimental section

2.3.1 Pig slurry sample

The pig slurry was sampled in the fattening stage of pig breeding. This specific pig slurry was chosen because Cu addition in pig alimentation varies with pig maturity stage and reaches a maximum during this stage. The raw pig slurry (PSraw) sample has been dried at 60°C during 24 hours and then comminuted (100 µm).

2.3.2 Elements analysis

Total carbon and total nitrogen were determined by dry combustion with an elemental NC 2100 Analyzer (Thermo Electron Corp). For major and trace element analyses in each sample, a representative sub-sample was digested using a mixture of HF, HNO₃ and HClO₄ (ISO 14869-1). The major and trace elements concentrations were then determined with an inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES Vista-PRO, Varian, Inc.) with an axially viewed plasma system and a charge coupled device detector. The uncertainty in measurements was less than 10 %.

2.3.3 Size fractionation

The study of the raw pig slurry is difficult because of its great complexity. Therefore, we performed a size fractionation on the pig slurry. The size fractionation procedure is described in detail in supporting information (S1). 8 size fractions were obtained: PS sup 1000 (with particle size superior to 1 000 µm), PS 630-1000 (with particle size ranging from 630 µm to 1 000 µm), PS 355-630, PS 200-355, PS 50-200, PS 20-50, PS 0.45-20 and PS inf0.45 fraction. All samples have been dried at 60°C during 24 hours and then comminuted (100 µm).

2.3.4 Laboratory-based µXRF coupled with chemometrics

Laboratory-based µXRF measurements were carried out on a HORIBA XGT-5000 microscope equipped with an X-ray tube producing a finely focused and high-intensity beam with a 10 µm spot size. The X-ray beam is generated with an Rh X-ray tube at an accelerating voltage of 30 kV with a current of 1 mA. X-ray emission from the irradiated sample is detected with an Energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer equipped with a liquid nitrogen cooled high purity Si detector. Elements detected by µXRF are ranged from Mg (12) to U (92). The resolution of the detector is 145 eV at the Mn K α emission line. µXRF

analyses detection limit can reach 100 mg.kg^{-1} , depending of the nature of the matrix and of the atomic weight of the element analyzed. 45 μXRF spectra were recorded with the incident beam randomly pointed on the sample (counting time of 1000 s per spectra).

In order to analyze these spectra properly, a self-modelling mixture analysis technique, called SIMPLISMA (SIMPLE-to-use Interactive Self-modelling Mixture Analysis) has been used (Windig and Guilment, 1991). The spectrum recorded by μXRF is actually a “mixture spectrum” as the result of several minerals holding in the volume analyzed. For each pixel of elemental maps it could be difficult to correlate unambiguously the distribution of trace elements with the distribution of major elements. The algorithm of SIMPLISMA decomposes a data matrix (i.e. the 45 pig slurry μXRF spectra) into the pure contributions due to each of the components in the system and allowed to elucidate and characterise components in a mixture (Windig et al., 2005). SIMPLISMA is discussed in details in (Windig and Guilment, 1991), so we will only give a brief description here. The algorithm assumes the existence of a wavelength that has significant intensity contributions from only one of the components (pure component) in the mixture. This wavelength is called pure variable. If pure variable can be found for every component in a mixture, then the intensity at these wavelengths can be used to resolve the corresponding spectra through a least squares fit.

2.3.5 Thermodynamic modelling with CHESS

Geochemical modelling was performed using the chemical speciation code CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) (van der Lee, 1998). For this geochemical modelling, pH and elements concentrations of a fresh raw pig slurry sample were used as input data. The objective was to describe in a simple way the equilibrium thermodynamics state of the pig slurry lagoon system. The calculations permit to simulate balance of the pig slurry lagoon geochemical system, and to identify the minerals which can precipitate by calculating saturation indices (SI) (see more details in supporting information S2). The objective was to validate in a thermodynamical way the presence of some mineral. Before the calculations, the database of the CHESS Program (EQ3/6) was revised according to the requests of the present research. The equilibrium constants of struvite and newberyte were added respectively at $\text{pKs} = 13.15$, and 5.8 (Bhuiyan et al., 2008).

2.3.6 X-ray near edge structure spectroscopy (XANES) at Cu K-edge

Cu K-edge XANES spectra were collected in beamline SAMBA at SOLEIL storage ring (France) operated at 2.75 GeV with a current of 200 mA. XANES analysis of our specific samples is very time consuming and we were not able to analyse all the size fractions. Therefore PSraw and 4 size fractions PS0.45-20, PS20-50, PS50-200, and PS355-630 were analysed. These size fractions were chosen because they are representative of all size fractions. Indeed, PS200-355 is very close to PS20-50 and PS50-200, PS630-1000 and PSup1000 are very close to PS355-600 (Legros et al., Submitted-b).

XANES spectra measurement

Spectra acquisition was performed at liquid nitrogen temperature to improve the signal/noise ratio by decreasing thermal motions of atoms and to avoid samples oxidation. The measurements were carried out in the fluorescence mode with seven-elements solid state germanium detector. Each spectrum is the sum of three recordings in the range from 150 eV below to 400 eV above the absorption edge of Cu at 8979 eV. Spectra were recorded until 400 eV in order to facilitate the data reduction. XANES spectra were acquired from 8959 eV to 9029 eV with a 0.2 eV monochromator step (i.e. from 20 eV below to 50 eV above the absorption edge) and integration time of 4.0 s per point.

XANES data normalization

The photon energy of the experimental spectra was calibrated using a Cu foil (the threshold energy was taken at the zero-crossing of the second derivative of the spectrum). The data reduction was accomplished using Athena software (Ravel and Newville, 2005). In order to compare quantitatively the intensity of absorption features in various compounds, all experimental Cu K-edge XANES spectra were reduced by background subtraction with a linear function in the pre-edge region and with a quadratic polynomial function in the post-edge region, and normalized using the point of inflection of the first EXAFS oscillations as a unit.

XANES data analysis

Quantitative application of XANES to geochemical systems requires a determination of the proportions of multiple chemical species that contribute to the measured spectrum. Indeed, XANES spectrum of the unknown sample is a weighted sum of all species spectra present; the

atomic fraction of each metal species can be obtained by linear combination fits (LCF) of this spectrum to reference spectra.

XANES spectra analysis is based on comparisons with several reference compounds of well-known crystal structure. In this study we used a combination of principal component analysis (PCA), target transformation (TT), and linear combination fitting (LCF) to fit Cu K-edge XANES spectra of pig slurry samples. Goodness of fit was assessed with the normalized sum-square (NSS). For more details see supporting information S3.

2.4 Results and discussion

2.4.1 Chemical analysis of raw pig slurry and size fractions

The raw pig slurry (Table IV-5) shows physical and chemical characteristics (i.e. basic pH and low dry matter percentage) close to those observed in the literature (De la Torre et al., 2000; Hernandez et al., 2006; Saviozzi et al., 1997).

Table IV-5: Raw pig slurry analysis

Dry matter	pH	Norg tot	Corg tot	Ca	Mg	K	Na	Fe	Al	P	S	Cl	Cu	Zn
%		g.kg ⁻¹ dm											mg.kg ⁻¹ dm*	
8.35	7.67	63.4	356	20.7	15.8	26.0	4.14	4.36	1.05	44.0	4.93	19.2	1824	5083

*dm = dry matter

The raw pig slurry also shows high concentrations in P, Mg, K, Cl, and Ca. This can be correlated to the presence of several mineral phases that have been previously observed, by XRD, in this pig slurry (Legros et al., Submitted-b). Indeed, the high concentration in P and Mg could be attributed to the presence of struvite ($\text{MgPO}_4\text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and newberyite (MgHPO_4), the high concentration in K and Cl suppose the presence of sylvite (KCl), and the high concentration in Ca could be correlated to the presence of calcite (CaCO_3). Quartz (SiO_2) has also been observed by XRD. Finally, the raw pig slurry has a very high Cu concentration (1824 mg.kg^{-1} dm) compared to literature with 360 to 800 mg.kg^{-1} dm (Jondreville et al., 2002; Nicholson et al., 1999). This is due to the fact that this pig slurry has been sampled in the fattening stage, and Cu addition in pig alimentation reaches a maximum during this stage.

Each fraction has been also analyzed (Table IV-6). Cu content of each size fraction led to recoveries of 98 %. Only 0.3 % of total Cu is in PSinf0.45 that is the potentially most mobile size fraction. All the size fractions with particle size larger than 20 μm contain roughly 3-4 % of total Cu. The majority of the Cu was detected in the PS 0.45-20 fraction, with 78 % of total Cu. This is consistent with Masse et al. (2005), who observed 80 % of Cu in particle size range from 0.45 μm to 10 μm .

Otherwise, the most Cu concentrated fraction (PS0.45-20) contains also the greatest part of the Fe (51.1 % of total Fe), S (47.6 % of total S), Ca (32.7 % of total Ca) and P (28.3 % of total P). Therefore, it could have a relation between the localisation of these elements and Cu.

Table IV-6: Element distribution in pig slurry size fraction in mg (or g) of element per kg of pig slurry

Fraction	Cu		S		Ca		K		P		Fe		Ctot		Ntot	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	g/kg	%	g/kg	%
PS inf 0.45	6.26	0.32	1337	24.1	429	1.69	36185	84.3	4670	15.0	229	4.24	25.0	7.45	6.76	24.9
PS 0.45-20	1539	78.2	2642	47.6	8306	32.7	1949	4.54	8814	28.3	2761	51.1	106	31.6	13.8	51.0
PS 20-50	64.9	3.30	144	2.60	1500	5.91	352	0.82	4284	13.8	399	7.39	7.85	2.34	0.73	2.69
PS 50-200	80.6	4.10	272	4.89	3405	13.4	581	1.35	4826	15.5	782	14.5	17.8	5.31	1.10	4.03
PS 200-355	66.7	3.39	259	4.66	3058	12.1	586	1.36	2264	7.28	467	8.65	23.2	6.94	0.97	3.58
PS 355-630	83.9	4.26	353	6.35	4520	17.8	977	2.28	3064	9.85	364	6.74	49.2	14.7	1.41	5.20
PS 630-1000	60.8	3.09	276	4.96	2711	10.7	1059	2.47	1891	6.08	206	3.81	50.7	15.1	1.22	4.49
PS sup 1000	66.6	3.38	272	4.90	1445	5.70	1214	2.83	1299	4.17	194	3.58	55.3	16.5	1.13	4.18

2.4.2 Localisation of Cu in pig slurry

Raw pig slurry has been analyzed by μ XRF, in order to identify the localisation of Cu and then propose an identification of the nature of the Cu-bearing phase.

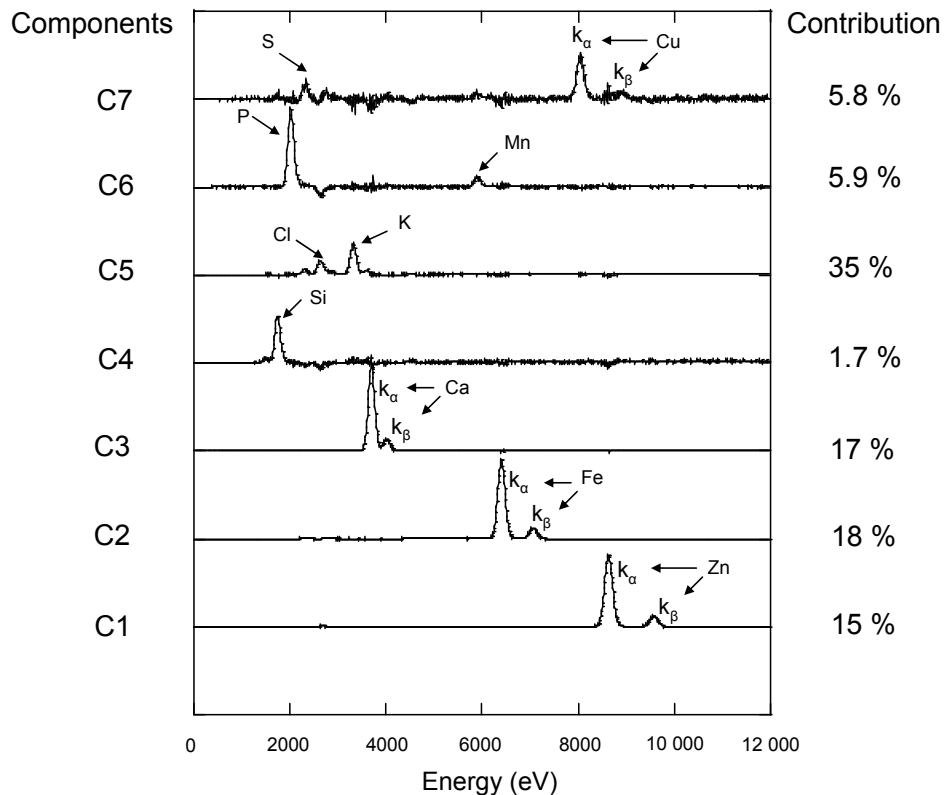


Figure IV-11 : 7 resolved spectra obtained with the SIMPLISMA procedure (analysis of 45 μ XRF spectra of raw pig slurry)

The initial data set (45 μ XRF spectra recorded with the 10 μ m beam size) was resolved by the SIMPLISMA procedure into the pure components and their contributions in the original spectra. μ XRF provides chemical information spatially resolved. These informations, can be associated to XRD results previously described. Figure IV-11 shows the seven resolved spectra obtained (C1 to C7). The sum of their contributions leads to 98.4 % of recovery. C3, C4 and C5 spectra show chemical correlation that can be respectively associated to the presence of calcite (CaCO_3), quartz (SiO_2) and sylvite (KCl). The correlation of P with Mn (C6) can reveal Mn adsorption on struvite and/or newberyte. Indeed, phosphate can adsorb heavy metals (Mohan and Sreelakshmi, 2008; Ramessur et al., 2001). So the main phases that compose raw pig slurry are here well identified through chemical association. It means that the procedure used to resolve spectra well reproduce the composition of the matrix analyzed. C1 and C2 spectra can not be associated to minerals detected by XRD. This can be explained by the presence in low concentration of Fe, and Zn (Table 1).

The most interesting result concerns the resolved spectre C7, which shows a co-localisation of Cu with S. This suspects the presence of a Cu-bearing phase rich in S.

2.4.3 Thermodynamic modelling of the pig slurry lagoon geochemical system with CHESS

Input data (i.e. pH and elements concentrations of a fresh raw pig slurry sample) used to simulate the initial system (raw pig slurry) are presented in Table IV-7.a. The Table IV-7.b shows the pig slurry solution parameters at the equilibrium give by the CHESS code. It is worth noting that the electrical balance is very close to zero. Moreover, the redox potential (-0.3 V) calculate by the model is in good agreement with the literature (range from -0.4 to -0.3 V, (Moral et al., 2005)).

The Table IV-7.c shows selected mineral SI under the conditions of a pig slurry lagoon given in Table IV-7.b. The model calculation allows the precipitation of four minerals (SI > 0): calcite (CaCO_3), chalcocite (Cu_2S), sphalerite (ZnS) and $\text{Zn}(\text{OH})_2$. This is consistent with results previously observed. Indeed, calcite was observed by XRD. The Formation of ZnS and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is consistent with the speciation of Zn observed in this pig slurry by (Legros et al., Submitted-b).

The other selected minerals struvite ($\text{MgPO}_4\text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), newberyte (MgHPO_4), goethite (FeOOH) and sylvite (KCl) could not precipitate in these conditions. We put forward the

hypothesis that these minerals have precipitated during the drying step of the sample before analysis.

Finally, the most important result is the Cu₂S (chalcocite) precipitation that is consistent with Cu-bearing phase rich in S.

Table IV-7 : Thermodynamic modelling with CHESS, a) pig slurry parameter used for input data at initial stage, b) principal parameters calculated by the model at the equilibrium, c) saturation indices for the principal minerals calculated by the model at the equilibrium

a				b	
parameter	value	unit	parameter	value	
pH	7.67	-	pH	7.67	
Ca[2+]	1731	mg.l ⁻¹	ionic strength	0.40	
Mg[2+]	1361	mg.l ⁻¹	temperature (°C)	25	
K[+]	2172	mg.l ⁻¹	redox potential (V)	-0.30	
Na[+]	346	mg.l ⁻¹	electrical imbalance (eq.l ⁻¹)	2.2 10 ⁻⁵	
Fe[2+]	363	mg.l ⁻¹			
Al[3+]	88	mg.l ⁻¹			
Mn[2+]	69	mg.l ⁻¹			
PO4[3-]	1198	mg.l ⁻¹			
SO4[2-]	137	mg.l ⁻¹			
Cu[2+]	152	mg.l ⁻¹			
Zn[2+]	424	mg.l ⁻¹			
Cl[-]	1600	mg.l ⁻¹			
HCO3[-]	19197	mg.l ⁻¹			
NH4[+]	2349	mg.l ⁻¹			

c	
minerals	Saturation indices
chalcocite	28.8
sphalerite	12.6
calcite	2.85
Zn(OH)2	0.23
goethite	-0.07
sylvite	-3.50
newberyte	-11.3
struvite	-21.9

To resume, according to results from μ XRF, Cu seems to be correlated with S. It means that it exists a Cu-bearing phase rich in S. Thermodynamic modelling helps to identify the nature of this phase, which seems to be the chalcocite (Cu₂S). These results are consistent with Robel and Ross (1975) who observed copper sulfide in pig slurry by sequential extraction. In Cu₂S, Cu oxidation state is Cu(I), then we used XANES which is a technique sensible to elements oxidation state in order to validate the presence of Cu₂S and do the Cu(I) state.

2.4.4 Cu speciation at molecular scale by XANES

The molecular scale environment of Cu has been studied by XANES. XANES spectra analysis is based on comparisons with several reference compounds of well-known crystal

structure. Reference compounds are chosen in a large panel of potential chemical species that could contribute to explain the coordination, the oxidation state and the atomic environment of Cu within pig slurry. Cu K-edge XANES spectra for 13 reference compounds (listed in Table IV-8) with various Cu oxidation state (Cu(0), Cu(I) and Cu(II)) have been recorded. These spectra have all been subjected to accurate energy calibration and have been carefully normalized as described in the Experimental Section.

Table IV-8 : Reference compounds database

references	oxydation state	Nature of atoms in the first shell	symetry
1 Cu-acetate	Cu(II)	O	square planar
2 ténorite (CuO)	Cu(II)	O	square planar
3 cornetite (Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃)	Cu(II)	O	tetragonally distorted octahedron
4 diopside (CuSiO ₂ (OH) ₂)	Cu(II)	O	tetragonally distorted octahedron
5 malachite (Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂)	Cu(II)	O	tetragonally distorted octahedron
6 brochantite (Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆)	Cu(II)	O	tetragonally distorted octahedron
7 Cu(OH) ₂	Cu(II)	O	tetragonally distorted octahedron
8 CuClO ₄	Cu(II)	O	tetragonally distorted octahedron
9 covellite (CuS)	Cu(II)	S	trigonal
10 Cu-thiophenolate	Cu(I)	S	-
11 chalcocite (Cu ₂ S)	Cu(I)	S	square planar
12 cuprite (Cu ₂ O)	Cu(I)	O	linear
13 Cu metal	Cu(0)	Cu	-

Figure IV-12 presents the normalized Cu K-edge XANES spectra of reference compounds. Differences are observed among the near-edge spectra (Figure IV-12a). The inflections in the absorption edge (A, B, C ...) correspond to peaks in the first derivatives (Figure IV-12b).

Some of these inflections provide information on the Cu oxidation state. Indeed, Feature A, from 8977 to 8978 eV is the pre-edge feature and corresponds to dipole-forbidden electronic transitions $1s \rightarrow 3d$ (but hybridized by p orbitals of the ligands). Because Cu(0) and Cu(I) do not have empty 3d initial states, the pre-edge is a signature of Cu(II). This feature is weak in intensity (Figure IV-12c) because there is only one empty 3d orbital (out of 10 available) to accept the excited 1s electron. All the Cu(II)-bearing reference compounds (reference compounds 1 to 8) show a pre-edge (feature A) comparable in intensities. Feature B, at 8982 eV corresponds to the transitions $1s \rightarrow 4p$ for the Cu(I) compounds (reference compounds 10 to 12). No Cu(II) reference has a pre-edge maximum below 8985 eV. Therefore, a pre-edge

peak below 8985 eV in the Cu absorption edge spectrum indicates the presence of Cu(I) in the sample (Kau et al., 1987).

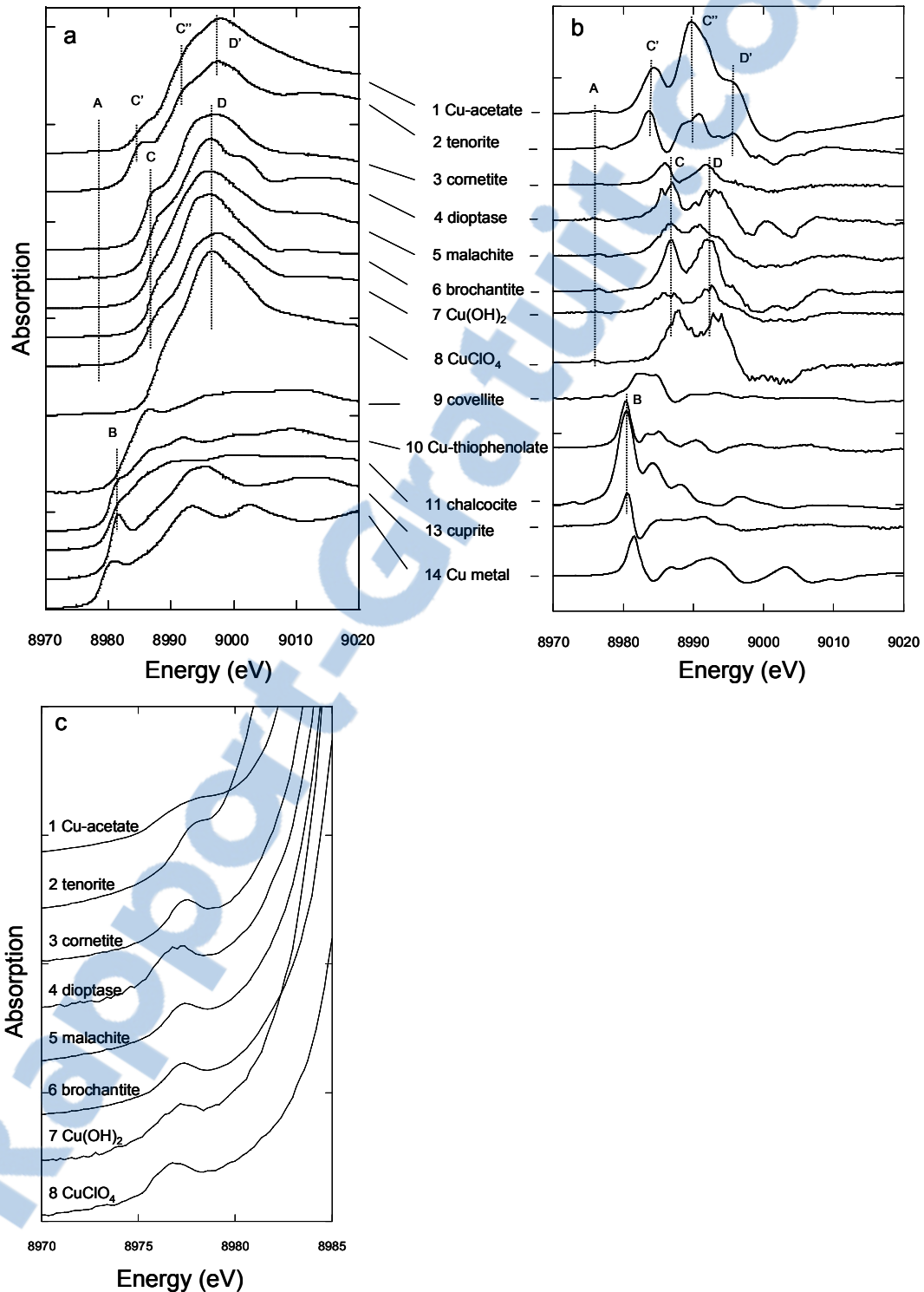


Figure IV-12 : (a) Normalized Cu K-edge XANES spectra of references compounds (b) corresponding first derivatives of Cu K-edge XANES spectra, (c) zoom on the feature A of (a)

Some others inflections provide information on the three-dimensional geometry, and coordination environment of Cu. Indeed, Features C (8988 eV) and D (8995 eV) correspond respectively to the $1s \rightarrow 4p$ and $1s \rightarrow$ continuum transitions, for the Cu(II) compounds (reference compounds 3 to 8) in octahedral symmetry (Kau et al., 1987). Features C' (8986 eV), C'' (8992 eV) and D' (8997 eV) correspond to transitions $1s \rightarrow 4p$ and $1s \rightarrow$ continuum for Cu(II) compounds in square planar symmetry (reference compounds 1 and 2) (Strawn and Baker, 2008).

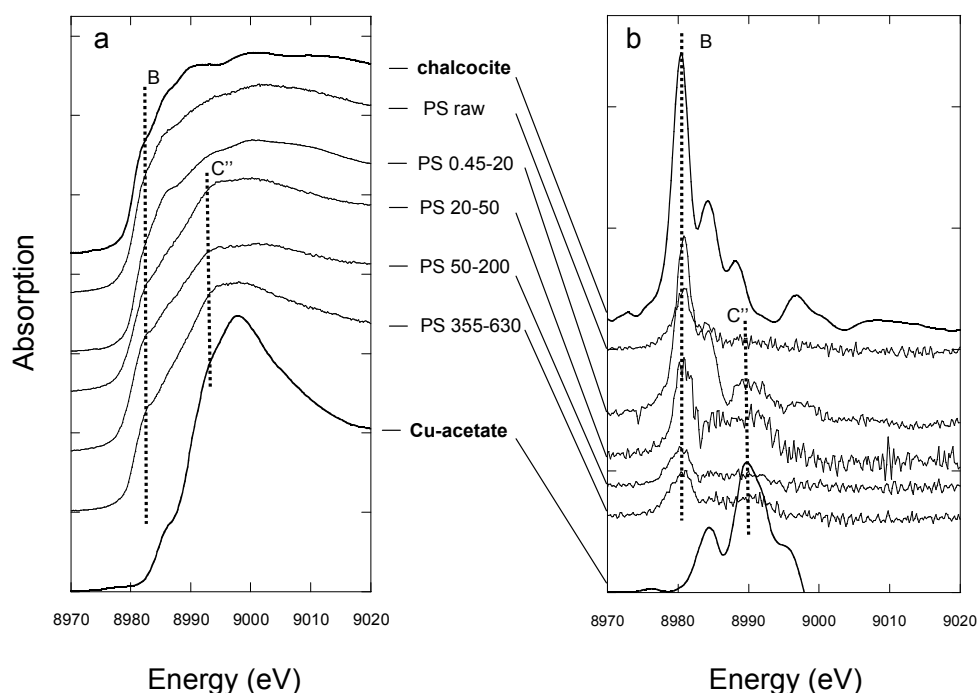


Figure IV-13 : (a) Normalized Cu K-edge XANES spectra of pig slurry samples (b) corresponding first derivatives of Cu-K edge XANES spectra

Figure IV-13 presents the normalized Cu *K*-edge XANES spectra of the pig slurry samples and two selected reference compounds. All the samples show the same Cu *K*-edge XANES pattern which is very close to chalcocite spectrum. Indeed, they all exhibit a low energy peak maximum at 8982 eV (Feature B) and this pre-edge peak below 8985 eV in the Cu absorption edge spectrum indicates the presence of Cu(I) in the sample. The large size fractions (PS20-50, PS50-200, and PS355-630) present also a contribution of feature C''. The C'' peak results from the $1s \rightarrow 4p$ transitions in Cu(II) compounds in square planar symmetry like Cu-acetate.

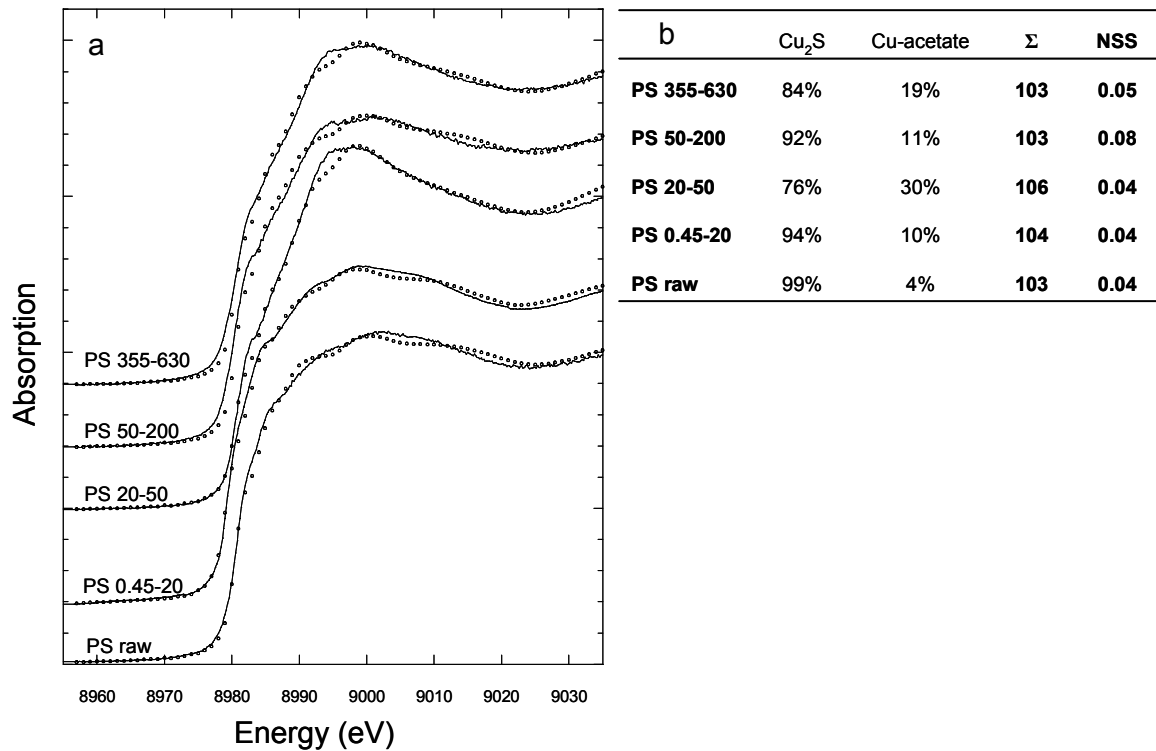


Figure IV-14 : a) Cu k-edge XANES spectra (solid lines) and LCFs (dotted) for size fractions and raw pig slurry b) Linear combination fit results for size fractions and raw pig slurry

The fit by LCF were satisfactory for all samples, with NSS value very low (Figure IV-14). All LCF fit reach to a recovery superior to 100% therefore they have been reset to 100% in order to compare the proportion. All size fraction samples present a great proportion of Cu₂S (from 72 to 90 %) and a smaller proportion of Cu-acetate (10 to 29%). The size fraction sum corrected by the Cu proportion of each size fraction reaches to 91% of Cu₂S and 9% of Cu-acetate. This is consistent with Cu molecular scale environment in the raw pig slurry samples (Cu₂S = 97% and Cu-acetate = 4%).

Cu-acetate represents Cu bound to carboxyl sites (R-COOH) in organic compounds then it has been attributed to Cu bound to organic matter. The present of Cu-acetate proportion (4%) in the raw pig slurry, is very low. But, there is no doubt for its presence in size fractions (e.g. PS20-50). Therefore we can validate the presence of Cu bound to organic matter in pig slurry. The presence of Cu₂S pig slurry spectra LCF fit has been attributed to the chalcocite (Cu₂S) and is consistent with the results obtained by μ XRF and thermodynamic modelling. The oxidation state of Cu in chalcocite (i.e. oxidation state I) could be surprising since Cu is added to the pig alimentation under CuSO₄ or CuO (oxidation state II). But the thermodynamic

condition of pig slurry lagoon lead to an oxidation state of I (Pourbaix, 1963) as seen in the thermodynamic modelling.

Then, in pig slurry Cu is under a sulfide form (Cu_2S), with oxidation state Cu(I). As copper sulfide precipitate in anoxic conditions (Zhang, 1994), there is some questions about the solubility of this mineral phase at the soil surface after pig slurry spreading. But, Calmano et al (1993) studied the solubilisation of metal sulfides. They demonstrated that even if redox potential (Eh) influence the solubility of copper sulfides, this is pH which is the key factor. Indeed, they demonstrated that copper sulfides were soluble in oxidized sediment only at $\text{pH} < 4.5$. Similarly, Al-Abed et al (2006) compares the leaching behaviour of metals in mineral processing waste via short-term extraction tests. In these experiments they look at pH, redox potential (Eh), particle size and contact time as critical variables in controlling metal stability. They demonstrated that if metal extraction was obtained at acidic pH ($\text{pH} = 3$) for cationic heavy metals such as Cu, redox potential (Eh) did not significantly affect the leaching of Cu. Finally, Zhou et al., (1999) studied the solubility of copper sulfides in soil in aerobic conditions but at pH range from 6.6 to 7.6. They demonstrated that in these conditions copper sulfides solubility is very low. Therefore, we put forward the hypothesis that the solubility of copper sulfide from pig slurry would be very low in soil even in aerobic conditions, as soon as the soil pH is superior to 4.5. Therefore Cu accumulation at the soil surface resulting from intensive pig slurry spreading (Novak et al., 2004) could be explained by the very low solubility of Cu_2S .

2.5 Supporting Information

2.5.1 Size fractionation procedure (S1)

80 g of raw pig slurry were filtered through different sieves using pure water. Sieves size were 1 000, 630, 355, 200, 50, and 20 μm (Figure IV-15). Retentates were dried at 60 °C during 24 h. 6 size fractions were then obtained: PS sup 1000 (with particle size superior to 1 000 μm), PS 630-1000 (with particle size ranging from 630 μm to 1 000 μm), PS 355-630, PS 200-355, PS 50-200 and PS 20-50.

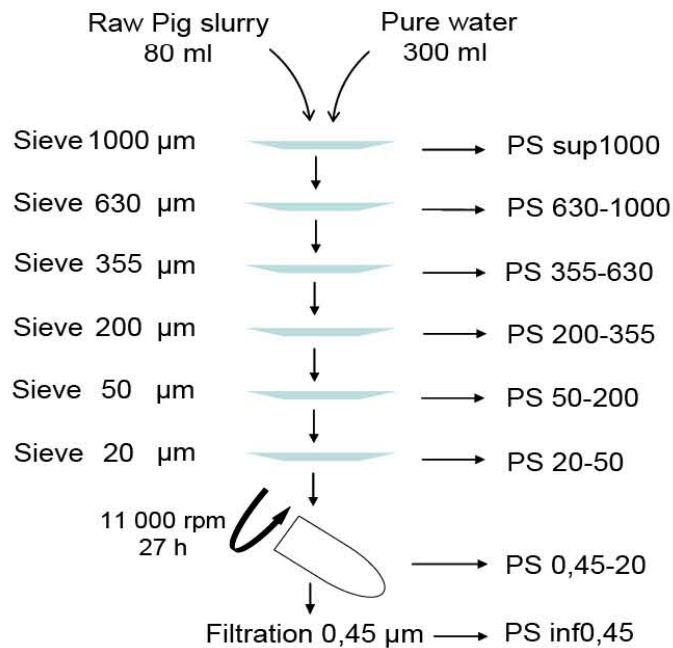


Figure IV-15 : Size fractionation procedure

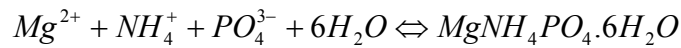
Samples passed through the 20 μm sieve can not be directly filtered at 0.45 μm due to problem of sieve fouling. Therefore, these samples were centrifuged at 11 000 rpm during 27 hours. The centrifugation residue contain particle with size superior to 0.45 μm , then give the PS0.45-20 size fraction. The supernatant was filtered at 0.45 μm (with less than 1% of loss on the sieve) to give the PSinf0.45 fraction. The centrifugation residue was dried at 60°C during 24 h and called PS0.45-20 fraction with particle size ranging from 0.45 to 20 μm . Size fractionation of the pig slurry was performed in triplicate, and each corresponding fractions were mixed.

2.5.2 Thermodynamic modelling with CHESS (S2)

Saturation index (SI) is used to describe the saturation state of the reaction system.

$$SI = \text{LOG} \frac{Q}{K_s}$$

Where Q represents ionic activity product and K_s represents the thermodynamic solubility product of the mineral. For example in the reaction of struvite formation:



$$Q = [Mg^{2+}] \times [NH_4^+] \times [PO_4^{3-}] \times [H_2O]^6$$

$$K_s = [Mg^{2+}]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq} \times [PO_4^{3-}]_{eq} \times [H_2O]_{eq}^6$$

For the Gibbs free energy change of the reaction and the SI, there is:

$$\Delta G = -\frac{2.3RT}{n} \times SI$$

where R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature, and n is the number of the ions of struvite compound. When SI = 0, ΔG = 0, the solution is in equilibrium; when SI < 0, ΔG > 0, the solution is undersaturated and no crystallization occurs; when SI > 0, ΔG < 0, the solution is supersaturated and crystallization occurs spontaneously.

2.5.3 XANES (S3)

The reference compounds studied include a variety of reagent grade synthetic compounds (6 compounds from the Aldrich Chemical Company), a metal copper foil, and seven natural Cu rich minerals (from Carion mineral company and kindly provided by Bertrand Devouard, Blaise Pascal University - UMR-CNRS 6524). All reference compounds were checked for purity by X-ray diffraction.

PCA provided a statistical basis for choosing the number of references species to include in the fitting model. Nevertheless, for the success of PCA: the number of species present in a set of samples must be smaller than the number of sample spectra, and the species composition of these samples must vary. These requirements have been fulfilled by using the pig slurry size fractionation. The size fractionation has two advantages: it reduces the number of species and varies the species composition of samples. Target transformation identified which references were statistically more likely to explain the spectra of pig slurry samples. Then XANES fits of the pig slurry samples were done by performing LCF.

On the Table IV-9 are presented the PCA output parameters, including the component spectra, the indicator values (IND) and the variability explained by the component (Var) for the first eight components. IND is supposed to be minimum when the number of principal components is reached (Malinowski. E.R., 1978; Manceau et al., 2002; Sarret et al., 2004). In this study, IND was minimum with 3 components (0.027). But, the third component contained essentially noise. Moreover, the whole set of size fractions spectra were reconstructed correctly with 2 components.

Table IV-9 : First (C1) to fifth (C5) component output parameters determined by principal component analysis of the whole set of EXAFS spectra

Component	eigen	Var	Cum Var	IND
C1	47.6	0.959	0.959	0.043
C2	1.21	0.024	0.983	0.041
C3	0.62	0.012	0.995	0.027
C4	0.13	0.002	0.998	0.079
C5	0.08	0.001	1	NA

The nature of Cu species was determined by target transformation and SPOIL function (Malinowski. E.R., 1978; Manceau et al., 2002) was used to evaluate if a given model compound was an acceptable target. This is a non-negative dimensionless number for which values < 1.5 are considered excellent, 1.5-3 good, 3-4.5 fair, 4.5-6 poor, and > 6 unacceptable.

Table IV-10: SPOIL values of principals references

references	SPOIL
Cu-acetate	2.75
Ténorite (CuO)	3.62
Cornetite (Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃)	2.35
Dioptase (CuSiO ₂ (OH) ₂)	3.74
Malachite (Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂)	2.03
Brochantite (Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆)	2.23
Cu(OH) ₂	2.65
CuClO ₄	1.86
Covellite (CuS)	4.61
Cu-thiophenolate	5.59
Chalcocite (Cu ₂ S)	4.62
Cuprite (Cu ₂ O)	8.57
Cu metal	21.24

The Table IV-10 shows the SPOIL value for all references compounds and 11 reference compounds have good SPOIL values. For the spectral reconstruction of our sample, we tested all combination of 2 components in these 11 significant references, and we tested all combination of 3 components. We verified that the change from 2 to 3 components do not decreases NSS at least 20%. These criteria enabled to determine 2 significant components for the studied all pig slurry samples.

Goodness of fit was assessed with the normalized sum-square (NSS) equation (3):

$$NSS = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^N [k^3 \chi(k)_{measured} - k^3 \chi(k)_{fitted}]^2}{\sum_{i=1}^N [k^3 \chi(k)_{measured}]^2} \quad (3)$$

References

- Adams, F. and Martin, J. B., **1994**. Liming effect on nitrogen use and efficiency, Edited Book, 417-426.
- Al-Abed, S. R., Hageman, P. L., Jegadeesan, G., Madhavan, N. and Allen, D., **2006**. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. *Science of The Total Environment* 364, 14-23.
- Andreozzi, G. B., Lucchesi, S., Skogby, H. and Della Giusta, A., **2001**. Compositional dependence of cation distribution in some synthetic (Mg,Zn)(Al,Fe)₂O₄ spinels. *European Journal of Mineralogy* 13, 391-402.
- Beauchemin, S., Hesterberg, D. and Beauchemin, M., **2002**. Principal Component Analysis Approach for Modelling Sulfur K-XANES Spectra of Humic Acids. *Soil Science Society of America Journal* 66, 83-91.
- Beauchemin, S., Hesterberg, D., Nadeau, J. and McGeer, J. C., **2004**. Speciation of Hepatic Zn in Trout Exposed to Elevated Waterborne Zn Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 38, 1288-1295.
- Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S. and Koch, F. A., **2008**. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. *Chemosphere* 70, 1347-1356.
- Calmano, W., Hong, J. and Förstner, U., **1993**. Binding and mobilization of Heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science Technology* 28, 233-235.
- Carbonell-Barrachina, A. A., Rocamora, A., García-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F. and Burló, F., **2004**. Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma* 122, 195-203.
- Chao, G. Y., **1969**. Refinement of the crystal structure of parahopeite. *Zeitschrift für Kristallographie* 130, 261-266.
- De la Torre, A. I., Jimenez, J. A., Carballo, M., Fernandez, C., Roset, J. and Munoz, M. J., **2000**. Ecotoxicological evaluation of pig slurry. *Chemosphere* 41, 1629-1635.
- Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Rose, J., Masion, A., Borschneck, D., Saint Macary, H. and Bottero, J. Y., **2006**. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environmental Science and Technology* 40, 7602-7608.
- Doelsch, E., Moussard, G. and Saint-Macary, H., **2008**. Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma* 143, 168-179.
- El-Shennawi, A. W. A., Hamzawy, E. M. A., Khater, G. A. and Omar, A. A., **2001**. Crystallization of some aluminosilicate glasses. *Ceramics International* 27, 725-730.

- Elzinga, E. J., Rouff, A. A. and Reeder, R. J., **2006**. The long-term fate of Cu²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2715-2725.
- Graf, D. L., **1961**. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist* 46, 1283-1316.
- Gungor, K., Jurgensen, A. and Karthikeyan, K. G., **2007**. Determination of Phosphorus Speciation in Dairy Manure using XRD and XANES Spectroscopy. *Journal of Environmental Quality* 36, 1856-1863.
- Hernandez, D., Plaza, C., Senesi, N. and Polo, A., **2006**. Detection of Copper(II) and zinc(II) binding to humic acids from pig slurry and amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environmental Pollution* 143, 212-220.
- Hitchon, B., **2006**. Lead and zinc in formation waters, Alberta Basin, Canada: Their relation to the Pine Point ore fluid. *Applied Geochemistry* 21, 109-133.
- Isaure, M.-P., Manceau, A., Geoffroy, N., Laboudigue, A., Tamura, N. and Marcus, M. A., **2005**. Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1173-1198.
- Jacobs, H., Niemann, A. and Kockelmann, W., **2005**. Low temperature investigations of hydrogen bridge bonds in the hydroxides beta-Be(OH)₂ and epsilon-Zn(OH)₂ by Raman-spectroscopy as well as X-ray and neutron diffraction. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* 631, 1247-1254.
- Jacquamet, L., Aberdam, D., Adrait, A., Hazemann, J. L., Latour, J. M. and Michaud-Soret, I., **1998**. X-ray Absorption Spectroscopy of a New Zinc Site in the Fur Protein from *Escherichia coli*. *Biochemistry* 37, 2564-2571.
- Jondreville, C., P.S. Revy, A. Jaffrezic and Dourmand, J. Y., **2002**. Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligoélément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'Homme et l'environnement. *INRA Production Animale* 15, 247-265.
- Karlsson, T. and Skyllberg, U., **2007**. Complexation of Zinc in Organic Soils-EXAFS Evidence for Sulfur Associations. *Environmental Science and Technology* 41, 119-124.
- Kau, L. S., Spira-Solomon, D. J., Penner-Hahn, J. E., Hodgson, K. O. and Solomon, E. I., **1987**. X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen, *Ancient Text*, 109, 6433-6442.
- Kelderman, P. and Osman, A. A., **2007**. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research* 41, 4251-4261.
- Klaska, K.-H., Eck, J. C. and Pohl, D., **1978**. New investigation of willemite. *Acta Crystallographica B* 34, 3324-3325.

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

Labrenz, M., Druschel, G. K., Thomsen-Ebert, T., Gilbert, B., Welch, S. A., Kemner, K. M., Logan, G. A., Summons, R. E., Stasio, G. D., Bond, P. L., Lai, B., Kelly, S. D. and Banfield, J. F., **2000**. Formation of Sphalerite (ZnS) Deposits in Natural Biofilms of Sulfate-Reducing Bacteria. *Science* 290, 1744-1747.

Lee, Y. J., Elzinga, E. J. and Reeder, R. J., **2005**. Sorption Mechanisms of Zinc on Hydroxyapatite: Systematic Uptake Studies and EXAFS Spectroscopy Analysis. *Environmental Science and Technology* 39, 4042-4048.

Legros, S., Doeslch, E., Chaurand, P., Rose, J., Masion, A., Briois, V., Ferrasse, J.-H., Saint-Macary, H. and Bottero, J.-Y., **Submitted-a**. Investigation of copper speciation in pig slurry by a multi-technical approach: size fractionation, X-ray microscopy, X-ray near edge structure spectroscopy and thermodynamic modelling. *Environmental Science and Technology* Submitted.

Legros, S., Doeslch, E., Masion, A., Rose, J., Proux, O., Hazemann, J. L., Saint-Macary, H. and Bottero, J. Y., **Submitted-b**. Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry. *Chemosphere* Submitted.

Leung, K. and Topp, E., **2001**. Bacterial community dynamics in liquid swine manure during storage: molecular analysis using DGGE/PCR of 16S rDNA. *FEMS Microbiology Ecology* 38, 169-177.

Malinowski, E.R., **1978**. Theory of error for target factor analysis with applications to mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytica Chemica Acta* 103, 354-359.

Manceau, A., Marcus, M. A. and Tamura, N., **2002**. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy Geochemistry* 49, 341-428.

Mandile, A. J. and Hutton, A. C., **1995**. Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks. *International Journal of Coal Geology* 28, 51-69.

Martinez, J. and Peu, P., **2000**. Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use and Management* 16, 100-107.

Masse, L., Massé, D. I., Beaudette, V. and Muir, M., **2005**. Size distribution and composition in raw and anaerobically digested swine manure. *Transactions of the ASAE* 48, 1943-1949.

Miaomiao, H., Wenhong, L., Xinqiang, L., Donglei, W. and Guangming, T., **in press**. Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure. *Waste Management* Corrected Proof.

- Michard, G. and Allègre, C. J., **1969**. Comportement géochimique des éléments métalliques en milieu réducteur et diagrammes (LogS, pH). *Mineral deposita* 4, 1-17.
- Miller, W. P., Martens, D. C., Zelazny, L. W. and Kornegay, E. T., **1986**. Forms of solids phase copper in copper-enriched swine manure. *Journal of Environment Quality* 15, 69-72.
- Mohan, S. and Sreelakshmi, G., **2008**. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials* 153, 75-82.
- Moral, R., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J. and Paredes, C., **2005**. Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste Management* 25, 719-725.
- Ndiba, P., Axe, L. and Boonfueng, T., **2008**. Heavy Metal Immobilization through Phosphate and Thermal Treatment of Dredged Sediments. *Environmental Science and Technology* 42, 920-926.
- Nicholson, F. A., Chambers, B. J., Williams, J. R. and Unwin, R. J., **1999**. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 70, 23-31.
- Novak, J. M., Watts, D. W. and Stone, K. C., **2004**. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *Transactions of the ASAE* 47, 1513-1522.
- Pauwels, P., Le Jeannic, F., De Corlieu, T., Nanot, B., Crosnier-David, M., Grégoire, P., Carmès, L., Roudaut, J. P., Jordan-Meille, L., Berger, S., Trégouët, B., Nirascou, F. and Belin, M., **2005**. Les déchets de l'agriculture en France : essai de quantification, Institut français de l'environnement (IFEN), Paris, 147.
- Pavese, A., Levy, D. and Hoser, A., **2000**. Cation distribution in synthetic zinc ferrite ($Zn_{0.97}Fe_{2.02}O_4$) from in situ high temperature neutron powder diffraction. *American Mineralogist* 85, 1497-1502.
- Peu, P., Birgand, F. and Martinez, J., **2007**. Long term fate of slurry derived nitrogen in soil: A case study with a macro-lysimeter experiment having received high loads of pig slurry (Solepur). *Bioresource Technology* 98, 3228-3234.
- Pourbaix, M., **1963**. Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, Gauthier-Villars.
- Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., Roux, J.-P. and Hazemann, J.-L., **2005**. FAME: a new beamline for x-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta* T115, 970-973.
- Ramessur, R. T., Parry, S. J. and Ramjeawon, T., **2001**. The relationship of dissolved Pb to some dissolved trace metals (Al, Cr, Mn, and Zn) and to dissolved nitrate and phosphate in a freshwater aquatic system in Mauritius. *Environment International* 26, 223-230.

Ravel, B. and Newville, M., **2005**. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537-541.

Rehr, J. J. and Albers, R. C., **2000**. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics* 72, 621.

Revy, P. S., Jondreville, C., Dourmad, J. Y. and Nys, Y., **2003**. Le zinc dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel et risque potentiel pour l'environnement. *INRA Production Animale* 16, 3-18.

Robel, E. J. and Ross, W. C., **1975**. Simplified Spectrophotometric Analysis of Copper from Cupric Sulfide Synthesized in Porcine Fecal Matter. *J. Agric. Food Chem.* 23, 973-974.

Robert, C. W., Melvin, J. A. and Beyer, W. H., **1988**. Handbook of Chemistry & Physics, Boca Raton, Florida,

Roberts, D. R., Ford, R. G. and Sparks, D. L., **2003**. Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 263, 364-376.

Sanchez, M. and Gonzalez, J. L., **2005**. The fertilizer value of pig slurry. I. Values depending on the type of operation. *Bioresource Technology* 96, 1117-1123.

Sarret, G., Manceau, A., Spadini, L., Roux, J. C., Hazemann, J. L., Soldo, Y., Eybert-Berard, L. and Menthonnex, J. J., **1998**. Structural Determination of Zn and Pb Binding Sites in *Penicillium chrysogenum* Cell Walls by EXAFS Spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 32, 1648-1655.

Sarret, G., Balesdent, J., Bouziri, L., Garnier, J. M., Marcus, M. A., Geoffroy, N., Panfili, F. and Manceau, A., **2004**. Zn Speciation in the Organic Horizon of a Contaminated Soil by Micro-X-ray Fluorescence, Micro- and Powder-EXAFS Spectroscopy, and Isotopic Dilution. *Environmental Science and Technology* 38, 2792-2801.

Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Riffaldi, R. and Vanni, G., **1997**. Laboratory studies on the application of wheat straw and pig slurry to soil and the resulting environmental implications. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 61, 35-43.

Scheinost, A. C., Kretschmar, R., Pfister, S. and Roberts, D. R., **2002**. Combining Selective Sequential Extractions, X-ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analysis for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Environmental Science and Technology* 36, 5021-5028.

Singh, R. P. and Agrawal, M., **2007**. Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemosphere* 67, 2229-2240.

Smidt, E. and Meissl, K., **2007**. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Management* 27, 268-276.

Stanton, M. R., Gemery-Hill, P. A., Shanks Iii, W. C. and Taylor, C. D., **2008**. Rates of zinc and trace metal release from dissolving sphalerite at pH 2.0-4.0. *Applied Geochemistry* 23, 136-147.

Stemmler, S. J., Loyaux-Lawniczak, S. and Berthelin, J., **2004**. Effet de la teneur en eau d'un sol sur la réduction bactérienne d'oxydes de fer. *Comptes Rendus Geosciences* 336, 1171-1179.

Strawn, D. G. and Baker, L. L., **2008**. Speciation of Cu in a Contaminated Agricultural Soil Measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF. *Environmental Science and Technology* 42, 37-42.

Teo, B. K., **1986**. EXAFS basic principles and data analysis, Berlin,

van der Lee, J., **1994**. CHESS: another speciation and surface complexation code, Rapport technique LHM/RD/93/39, Ecole des Mines, Fontainebleau, Xp.

van der Lee, J., **1998**. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report Nr. LHM/RD/98/39, CIG-école des Mines de Paris, Fontainebleau, France,

Wildner, M. and Giester, G., **1988**. Crystal structure refinements of synthetic chalcocyanite (CUSO₄) and zincosite (ZnSO₄). *Mineralogy and Petrology* 39, 201-209.

Windig, W. and Guilment, J., **1991**. Interactive self-modeling mixture analysis. *Analytical Chemistry* 63, 1425-1432.

Windig, W., Gallagher, N. B., Shaver, J. M. and Wise, B. M., **2005**. A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 77, 85-96.

Xia, K., Bleam, W. and Helmke, P. A., **1997**. Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2223-2235.

Xue, H., Phan hong nhat, W. and Sigg, L., **2005**. Effects of Soil Composition on Zn Speciation in Drainage Waters from Agricultural Soils. *Aquatic Geochemistry* 11, 303-318.

Zhang, L., **1994**. technical note electrochemical equilibrium diagrams for sulphidization of oxide copper minerals. *Minerals Engineering* 7, 927-932.

Zhou, W., Hesterberg, D., Hansen, P. D. H., Hutchison, K. J. and Sayers, D. E., **1999**. Stability of copper sulfide in a contaminated soil. *Journal of Synchrotron Radiation* 6, 630-632.

Liste des Tableaux

Table IV-1 : Raw pig slurry analysis.....	191
Table IV-2 : Size fraction characteristics: Mass of size fractions (g) and element concentrations (g.kg^{-1} of dry size fraction)	192
Table IV-3 : SPOIL values of the main references	194
Table IV-4 : Structural parameters determined for the first two atomic shell fits with Si and without Si: N (coordination number), R (Neighbour distance, Å), σ^2 (mean squared displacement, Å ²), ΔE (energy shift, eV), NSS (normalized sum-square)	199
Table IV-5 : Raw pig slurry analysis.....	208
Table IV-6 : Element distribution in pig slurry size fraction in mg (or g) of element per kg of pig slurry	209
Table IV-7 : Thermodynamic modelling with CHESS, a) pig slurry parameter used for input data at initial stage, b) principal parameters calculated by the model at the equilibrium, c) saturation indices for the principal minerals calculated by the model at the equilibrium.....	211
Table IV-8 : Reference compounds database.....	212
Table IV-9 : First (C1) to fifth (C5) component output parameters determined by principal component analysis of the whole set of EXAFS spectra	219
Table IV-10 : SPOIL values of principals references	220

Liste des Figures

Figure IV-1 : X-ray diffraction patterns of raw pig slurry and size fractions	183
Figure IV-2 : SEM micrograph of the PS0.45-20 size fraction, arrows indicate regions of interest selected for EDS spectra.....	184
Figure IV-3 : a) Zn k-edge spectra, b) RDF for size fractions and raw pig slurry.....	185
Figure IV-4 : a) Radial distribution function (solid lines) and first atomic shell fit (dotted) for size fractions and raw pig slurry, b) Structural parameters determined for Zn contributions deduced from the EXAFS analysis for the first atomic shell. N (coordination number), R (Neighbour distances, Å), σ^2 (mean square displacement, Å ²), ΔE (energy shift, eV), NSS (normalized sum-square).....	186
Figure IV-5 : a) Zn k-edge EXAFS spectra (solid lines) and LCFs (dotted) for size fractions and raw pig slurry, b) LCF results.....	187
Figure IV-6 : Size fractionation procedure	191
Figure IV-7 : Element distribution in pig slurry (g.100 g ⁻¹ of dry pig slurry)	192
Figure IV-8 : a) Component spectra of the principal component analysis b) first (C1) to eighth (C8) component output parameters determined by principal component analysis of a whole set of EXAFS spectra.....	193
Figure IV-9 : Zn k-edge EXAFS spectra references used in LCF	197
Figure IV-10 : a, b Zn k-edge spectra and RDF for willemite and the first two atomic shell fits with Si (dotted); c,d Zn k-edge spectra and RDF for willemite and the first two atomic shell fits without Si (dotted).....	198
Figure IV-11 : 7 resolved spectra obtained with the SIMPLISMA procedure (analysis of 45 μ XRF spectra of raw pig slurry)	209

Figure IV-12 : (a) Normalized Cu K-edge XANES spectra of references compounds (b) corresponding first derivatives of Cu K-edge XANES spectra, (c) zoom on the feature A of (a) 213

Figure IV-13 : (a) Normalized Cu K-edge XANES spectra of pig slurry samples (b) corresponding first derivatives of Cu-K edge XANES spectra..... 214

Figure IV-14 : a) Cu k-edge XANES spectra (solid lines) and LCFs (dotted) for size fractions and raw pig slurry b) Linear combination fit results for size fractions and raw pig slurry.... 215

Figure IV-15 : Size fractionation procedure 217

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse tente de répondre à deux objectifs principaux. D'une part, il vise à évaluer les risques de pollution d'un système eau-sol-plante tropical par le cuivre et le zinc associés à l'épandage de lisier. D'autre part, il vise à mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent le comportement de Cu et Zn dans ce système suite à l'apport de lisier de porc. Pour atteindre ces objectifs, nous avons adopté une démarche multi-échelle qui comprend une étude à l'échelle du terrain du système Cambisol andique sous prairie en climat tropical et une étude à l'échelle moléculaire de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc.

Principaux résultats

A l'échelle de la parcelle expérimentale, les expérimentations et la modélisation s'appuient sur un dispositif de terrain comprenant deux parcelles : la parcelle Témoin qui n'a pas reçu d'épandage de lisier de porc et la parcelle Lisier qui a reçu 5 ans d'épandage de lisier de porc.

Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations en Zn des plantes sur la parcelle Lisier et celles de la parcelle Témoin. Le prélèvement de Zn par le couvert végétal (traînage *Stenotaphrum dimidiatum*) est inférieur à la limite de détection. Par contre, la concentration des plantes en Cu sur la parcelle Lisier est significativement supérieure à celle de la parcelle Témoin, la plante semble donc prélever Cu. Cependant, ce prélèvement ($0.005 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) reste négligeable devant l'apport de $6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de Cu par les épandages de lisier de porc.

La comparaison des concentrations en Cu et Zn du sol de la parcelle Lisier par rapport à celles de la parcelle Témoin n'a pas permis de conclure sur la question de l'éventuelle accumulation de Cu et Zn dans le sol suite à l'épandage de lisier. En effet, nous avons mis en évidence une différence de fond pédogéochimique entre les deux parcelles. Pour prendre en compte cette différence de fond pédogéochimique, la méthode typologique a été utilisée. Ainsi, une augmentation significative de la concentration en Cu entre 0 et 20 cm et en Zn entre 20 et 60 cm suite aux épandages de lisier de porc a été mise en évidence. Ceci semble montrer que Cu

et Zn s'accumulent dans le sol. Dans le cas de Cu, nous avons d'ailleurs pu démontrer que la masse de Cu « exogène » observée pour la tranche de sol 0-20 cm est égale à la quantité totale de Cu apportée par les épandages de lisier de porc ($E_a + E_1 + E_2$). Cependant, la masse de Zn « exogène » observée est supérieure à la quantité totale de Zn apportée avec les épandages de lisier de porc. Cette différence a été expliquée par les incertitudes élevées dues à la très grande variabilité spatiale de la concentration en Cu et Zn observée sur les deux parcelles. Ces résultats nous permettent donc de conclure de manière qualitative, il y a une accumulation de Cu et Zn dans le sol. Cependant, en raison de la variabilité spatiale, ils ne nous permettent pas de conclure quantitativement.

Les campagnes de mesures pour la modélisation des flux d'eau et de Cu et Zn ont été réalisées au cours de deux saisons des pluies S1 et S2 de 120 jours chacune. Le programme HYDRUS a permis de modéliser les flux d'eau de manière satisfaisante sur l'ensemble des deux parcelles. En effet, pour S1 comme pour S2, le bilan hydrique montre un défaut de bilan inférieur à 1 %. Ceci nous a permis de calculer les flux de Cu et Zn à 60 cm de profondeur et d'observer que ces flux sont équivalents sur la parcelle Témoin et la parcelle Lisier. Il semble donc qu'il n'y ait pas de flux de Cu et Zn provenant du lisier de porc à 60 cm de profondeur.

Ainsi, si l'on considère les résultats obtenus sur l'ensemble du système eau-sol-plante, on peut conclure sur l'accumulation de Cu dans le sol entre 0 et 20 cm de profondeur. Ce comportement est très similaire à celui observé dans les systèmes tempérés. Dans le cas de Zn, il est plus difficile de conclure en raison de la variabilité spatiale. Néanmoins, il semble que Zn s'accumule entre 20 et 60 cm de profondeur. Ce résultat est différent de ce qui a été observé dans les systèmes tempérés qui montrent en général l'accumulation de Zn la plus forte dans l'horizon de surface (0-20 cm).

Afin de mieux comprendre les facteurs qui gouvernent l'accumulation de Cu et Zn dans le système eau-sol-plante, nous avons étudié la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc. Cette spéciation a été déterminée à l'échelle moléculaire grâce à la combinaison de plusieurs techniques de séparation (fractionnement granulométrique), de caractérisation (DRX, MEB-EDS, m-XRF, EXAFS, XANES) et de modélisation (CHESS).

Le fractionnement granulométrique nous a d'abord permis d'identifier que la fraction du lisier de porc dont la taille est comprise entre 0,45 et 20 μm contient 75 % de Zn et 78 % de Cu. Seulement 0,2 % de Zn et 0,3 % de Cu sont dans la fraction de taille inférieure à 0,45 μm qui est potentiellement la plus mobile. La fraction 0,45-20 μm a été analysée au MEB-EDX. La séparation granulométrique a également permis d'appliquer des outils statistiques (ACP, et TT) en vue d'améliorer la qualité des fits EXAFS et XANES par combinaison linéaire (LCF). La caractérisation minéralogique des échantillons par DRX a permis d'identifier les phases cristallisées présentes : newberyte (MgHPO_4), struvite ($\text{MgPO}_4\text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sylvite (KCL), calcite (CaCO_3) et quartz (SiO_2). Même si cette méthode n'a pas permis l'identification directe des phases porteuses de Cu et/ou Zn, des hypothèses ont pu être émises. De plus, elle est un préalable indispensable à la validation des autres méthodes utilisées.

En effet, les méthodes de micro-analyses chimiques résolues spatialement MEB-EDX et μXRF ne permettent que d'identifier des corrélations spatiales entre éléments chimiques. La comparaison de ces corrélations avec les phases minérales observées par DRX permet de valider ces méthodes. Ainsi, la composante pure Ca observée par μXRF et la corrélation Ca avec O observée par MEB-EDX correspondent à la présence de calcite. La corrélation K et Cl (μXRF) correspond à la présence de sylvite. La composante pure Si (μXRF) correspond à la présence de quartz. Enfin, la composante pure P (μXRF) et la corrélation P avec Mg (MEB-EDX) correspondent à la présence de struvite et/ou de newberyte. Fort de ces concordances, nous avons pu avancer des hypothèses sur des phases porteuses de Cu et/ou Zn. En effet, une corrélation entre Cu et S a été observée par μXRF et deux corrélations ont été observées pour Zn par MEB-EDX : entre Zn et O et entre Zn et S.

Notons que ces deux méthodes (MEB-EDX et μXRF) sont très complémentaires. En effet, la MEB-EDX a une très grande résolution spatiale mais un seuil de détection élevé (10000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Dans le cas du Zn, cette méthode a donné de bons résultats grâce au fait qu'une des fractions présentait une concentration très élevée en Zn (14000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). La μXRF possède un seuil de détection bas ($\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) mais une résolution spatiale moins bonne que la MEB-EDX. Cette méthode a donné de bons résultats pour Cu qui est moins concentré que Zn dans le lisier de porc.

Pour mieux appréhender le système « lisier de porc », nous avons utilisé la modélisation géochimique avec CHESS, ce qui nous a permis de valider la présence de certaines phases minérales dans le lisier de porc par le calcul géochimique : c'est le cas de la calcite. Cela nous a permis également d'identifier des phases minérales qui ont précipité pendant la phase de séchage des échantillons : c'est le cas de la struvite, la newberyte et la sylvite. Enfin, cela nous a permis d'émettre des hypothèses plus précises sur les phases porteuses de Cu et Zn. En effet, le résultat le plus intéressant est que dans le lisier de porc les conditions thermodynamiques permettent la précipitation de chalcocite (Cu_2S) mais aussi d'hydroxyde de Zn ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) et enfin de sphalérite (ZnS).

Ces hypothèses ont été vérifiées par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Dans le cas de Zn, c'est l'EXAFS qui a été utilisée car elle est plus sensible à la nature et au nombre de voisins. Or, les hypothèses ci-dessus entraînent deux types de voisins possibles S et O. Ainsi, la spéciation du Zn a pu être décrite par un mélange de 41 % de Zn lié à la matière organique, 39 % sous forme d'hydroxyde de Zn ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) et 20 % sous forme de sulfure de Zn (ZnS). Dans le cas de Cu, c'est le XANES qui a été utilisé car il est plus sensible au degré d'oxydation de l'élément étudié. En effet, l'hypothèse est un sulfure de Cu qui a un degré d'oxydation Cu(I). Ainsi, le XANES confirme que Cu est très majoritairement sous la forme de sulfure de cuivre (Cu_2S) et qu'il a un degré d'oxydation +I. Nous rappelons que ce degré d'oxydation +I est surprenant car Cu est apporté sous la forme CuO ou CuSO_4 qui ont tous les deux un degré d'oxydation +II.

La combinaison de toutes ces techniques a permis de déterminer la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc de manière précise. Cependant, il est question également de comprendre le devenir de ces composés dans le système eau-sol-plante. Une étude bibliographique nous a permis de conclure que le sulfure de cuivre est très peu soluble dans le sol. Ceci implique que Cu provenant du lisier de porc serait très peu mobile dans le sol. Ce résultat est concordant avec l'accumulation de Cu entre 0 et 20 cm observé dans l'étude à l'échelle du terrain. On peut donc penser que l'accumulation du Cu est gouvernée par sa forme dans le lisier de porc, ce que l'on pourrait qualifier « d'effet lisier ».

Par contre, les trois formes de Zn du lisier de porc semblent être solubles dans un environnement comme le sol. Néanmoins, nous avons observé dans l'étude à l'échelle du

terrain que Zn s'accumule dans le sol. Il semble donc que dans ce cas ce soit les propriétés du sol qui permettent la rétention du sol. Cette hypothèse est confortée par le fait que Zn s'accumule en sub-surface (20-60 cm), il serait donc plus mobile que Cu, ce qui pourrait vouloir dire que le mécanisme de rétention est différent. Par ailleurs, nous avons vu que ce résultat n'est pas concordant avec ceux observés dans les milieux tempérés. Cette différence entre les systèmes tempérés et le système tropical étudié ici peut être due au fait que les sols mis en jeu sont différents. Ceci nous amène à penser que l'accumulation de Zn est gouvernée par un mécanisme en deux temps : (i) les formes sous lesquelles Zn se trouve dans le lisier sont solubilisées dans le sol, (ii) ces formes solubles sont retenues par le sol, ce que l'on pourrait qualifier « d'effet sol ». Ceci implique qu'à long terme l'épandage de lisier de porc pourrait se traduire par un lessivage de Zn.

Perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons avancé l'hypothèse d'un « effet lisier » en ce qui concerne la rétention de Cu dans le sol et d'un « effet sol » pour la rétention de Zn. Ces hypothèses pourraient être vérifiées par l'étude de la spéciation de Cu et Zn dans le sol. L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X permettrait d'appréhender cette spéciation. Cette méthode serait particulièrement intéressante pour Cu puisqu'il présente une phase très majoritaire dans le lisier de porc. De plus, cette phase possède un degré d'oxydation I qui pourrait servir de « marqueur » de Cu-lisier de porc par rapport au Cu-sol. Dans la majorité des sols, Cu possède en effet un degré d'oxydation II.

La modélisation des flux de solutés a ici été réalisée par « couplage » de la modélisation des flux d'eau à l'échelle du terrain à la mesure de la concentration en Cu et Zn dans la solution du sol. Cette méthode était adaptée dans le cadre de cette étude qui réalise un bilan de masse de Cu et Zn sur une tranche de sol définie et à un instant donné. Pour prédire à plus long terme le comportement de Cu et Zn, il est nécessaire de mieux appréhender les interactions entre Cu et Zn du lisier et le sol. Pour cela, des expérimentations d'élution en colonne de sol peuvent être imaginées. La connaissance de spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc acquise ici permettrait de réaliser des systèmes simplifiés (par exemple ZnS + sol) mais néanmoins représentatifs. Ainsi, les hypothèses de terrain pourraient être validées par des études en laboratoire.

Par ailleurs, ce travail de thèse a été concentré sur l'aspect physico-chimique, l'aspect biologique n'a pas été pris en compte. Or, d'une part, l'apport de métaux peut perturber le système biologique, d'autre part, l'influence des micro-organismes ou des plantes sur la spéciation des ETM dans les milieux naturels est avérée. Par exemple, il a été démontré que l'oxydation de la sphalérite (ZnS) induite par les plantes pourrait conduire à une mobilisation massive du zinc. Il serait par exemple intéressant de réaliser une étude comparative des micro-organismes présents sur la parcelle Lisier par rapport à ceux présents sur la parcelle Témoin. Il serait également intéressant de déterminer la spéciation de Cu et Zn dans les racines et dans les parties aériennes des végétaux afin de mieux comprendre les mécanismes de tolérance aux métaux et d'émettre des hypothèses quant au devenir des métaux lors de la biodégradation du matériel végétal.

Les méthodes employées dans cette étude pour la détermination de la spéciation de Cu et Zn dans le lisier de porc ont donné des résultats précis. Cependant, de telles méthodes (particulièrement la spectroscopie d'absorption des rayons X) sont difficiles d'accès et très consommatrices de temps. Ainsi, il serait intéressant de s'appuyer sur les résultats acquis avec ces techniques afin de développer des méthodes plus rapides et moins chères. Les extractions chimiques séquentielles sont très utilisées, par exemple dans les sciences du sol. Toutefois, sur la base de résultats qui n'ont pas été présentés dans ce manuscrit, nous avons vu que les protocoles développés sur des sols sont assez peu performants pour l'étude de la spéciation dans les déchets organiques comme le lisier de porc. Il serait donc intéressant de développer, à l'aide de nos résultats, de nouveaux protocoles d'extraction chimique séquentielle plus performants dans le cas de déchets organiques complexes.

Annexes

ANNEXES

Annexe 1 : Fabrication de perles pour l'analyse en Fluorescence X, adapté de (Rigaud, 2006)

Annexe 2 : Détermination des incertitudes des mesures en fluorescence X, adapté de (Rigaud, 2006)

Annexe 3 : Mesure des concentrations en Cu et Zn de la traînée (*stentaphrum dimidiatum*)

Annexe 4 : Mesure des concentrations en Cu et Zn dans le sol

Annexe 5 : Mesure de la conductivité hydraulique à saturation, adapté de (Blondel, 2007)

Annexe 6 : Mesure des concentrations en Cu et Zn dans la solution du sol

Annexe 1

Fabrication de perles pour l'analyse en Fluorescence X, adapté de (Rigaud, 2006)

La préparation de perles permet de dissoudre de manière homogène les échantillons de sol et ainsi de s'affranchir des effets de minéralogie et de granulométrie indissociable de la préparation d'échantillon sous forme de pastilles. Elles sont directement analysables par fluorescence X.

L'échantillon de sol est préalablement broyé et séché pendant 24 h à 105 °C. Puis, il est mélangé à un **fondant**, le tétraborate de lithium/métaborate de lithium (66 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /34 % LiB_2O) dans un creuset en alliage platine-or (95/5 %). Les proportions sont 10,0000 (+/- 0,0008) g de fondant et 2,0000 (+/- 0,0008) g de sol. 80 mg d'un **agent non-mouillant** le bromure de lithium (2 mL d'une solution de LiBr à 40 g/L) sont ensuite ajoutés au mélange. Un **agent oxydant** est aussi ajouté : le nitrate d'ammonium (2 mL d'une solution de NH_4NO_3 à 0,5 g/mL).

Une fois les différents réactifs ajoutés, le creuset est placé dans la céramique au centre d'un inducteur (chauffage par induction). Une phase d'oxydation a d'abord lieu à 550°C pendant 3 minutes et sans agitation. Puis, a lieu une phase de fusion qui se subdivise en 3 étapes : 5 min à 1100 °C, 5 min à 1150 °C, et 5 min à 1200 °C (85 % du générateur).

Après la dernière phase de fusion, le creuset est récupéré et son contenu en fusion est rapidement versé dans une coupelle. Une fois que la perle est suffisamment refroidie, elle est récupérée et stockée dans des sachets hermétiques en attendant l'analyse.

Rigaud, S., 2006, Analyse par fluorescence X des éléments traces métalliques dans un sol cultivé (île de La Réunion), rapport I.U.P. 3ème année, CIRAD, 24p.

Annexe 2

Détermination des incertitudes des mesures en fluorescence X, adapté de (Rigaud, 2006)

Les incertitudes de chaque phase de la méthode d'analyse par fluorescence X ont été estimées (Tableau A1). L'incertitude totale (σ_{totale}) prend en compte les incertitudes sur la préparation des échantillons ($\sigma_{\text{échantillon}}$), sur l'analyse proprement dite (incertitude aléatoire de l'appareil : σ_{appareil}) et sur l'erreur de comptage (σ_{ECS}). Elle est calculée selon l'équation :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sqrt{\sigma_{\text{échantillon}}^2 + \sigma_{\text{appareil}}^2 + \sigma_{\text{ECS}}^2}$$

Tableau A2 : Incertitude totale moyenne et valeur de chaque incertitude

Element	σ_{CSE} moyen	σ_{appareil}	σ_{perle}	σ_{total} moyen
SiO ₂	0,015	0,031	0,094	0,100
Al ₂ O ₃	0,019	0,032	0,096	0,103
Fe ₂ O ₃	0,007	0,035	0,083	0,091
MnO	0,005	0,000	0,007	0,008
MgO	0,008	0,011	0,039	0,041
CaO	0,004	0,006	0,008	0,011
Na ₂ O	0,003	0,009	0,257	0,257
K ₂ O	0,003	0,005	0,015	0,016
TiO ₂	0,007	0,011	0,034	0,036
P ₂ O ₅	0,003	0,006	0,010	0,012
Cr	0,303	7,111	18,320	19,654
Cu	0,329	2,246	1,886	2,952
Ni	0,164	1,156	5,019	5,153
Pb	0,065	0,740	1,321	1,515
Zn	0,128	1,047	1,850	2,130

L'incertitude sur la préparation des échantillons a été déduite du traitement statistique des résultats de 6 analyses de 6 perles provenant d'un même échantillon de sol.

L'incertitude aléatoire de l'appareil a été déduite des résultats de 30 analyses d'une même perle.

L'incertitude sur le comptage est directement donnée par l'appareil qui la calcule à partir du temps de comptage (t), de l'intensité (I) et selon l'équation :

$$ECS = \frac{1}{\sqrt{I.t}}$$

Le σ_{ECS} est ensuite déterminé en relation avec les concentrations (C) selon l'équation :

$$\sigma_{\text{ECS}} = ECS.C$$

Rigaud, S., 2006, Analyse par fluorescence X des éléments traces métalliques dans un sol cultivé (île de La Réunion), rapport I.U.P. 3ème année, CIRAD, 24p.

Annexe 3

Mesure des concentrations en Cu et Zn de la traînasse (*stenotaphrum dimidiatum*)

Pv	Cu traînasse Témoin mg.kg⁻¹	Cu traînasse Lisier mg.kg⁻¹	Zn traînasse Témoin mg.kg⁻¹	Zn traînasse Lisier mg.kg⁻¹
	6,7	10,3	29,0	39,7
	4,7	7,8	39,5	31,7
	5,2	9,5	24,8	35,7
	6,9	9,7	43,3	55,0
	8,8	12,4	43,3	73,0
	9,2	9,9	51,4	48,2
moyenne	6,9	9,9	38,6	47,2
Ecart- type	1,67	1,35	9,1	13,9

Annexe 4

Mesure des concentrations en Cu et Zn dans le sol

PsA Témoin 0-20	SiO ₂ (g,100g ⁻¹)	Fe (g,100g ⁻¹)	Al (g,100g ⁻¹)	Cu (mg,kg ⁻¹)	Ni (mg,kg ⁻¹)	Zn (mg,kg ⁻¹)
	20	15,7	15,4	69	106,4	239
	19,9	15,6	15,5	70,8	106,1	243,7
	19,5	15,3	14,9	69,5	108,6	245,9
	19,5	15,4	15,2	69,3	103,4	238,2
	18,9	15,6	15,7	71,5	107,6	242
	19	15,4	15,7	75,9	108,2	226,2
	19,5	15,5	15,3	71	102,7	243,8
	18,8	15,3	15	67,9	99,8	229,6
	19,4	15,8	15,7	54,7	102,9	222,3
	19,3	15,6	15,4	63,2	106,5	228,3
	19,1	15,4	15,4	68,7	107,1	242,6
	18,4	15,2	16,1	58,9	96,3	214,5
	19,2	15,1	15,9	63,9	103,4	221,2
	17,6	15,5	16,2	58,5	98,7	214,3
	18,2	15,6	16,3	70	100	214,8
Moyenne	19,1	15,5	15,6	66,9	103,8	231,1
écart-type	0,6	0,2	0,4	5,6	3,7	11,4

PsA Lisier 0-20	SiO ₂ (g,100g ⁻¹)	Fe (g,100g ⁻¹)	Al (g,100g ⁻¹)	Cu (mg,kg ⁻¹)	Ni (mg,kg ⁻¹)	Zn (mg,kg ⁻¹)
	19,6	15,6	15,6	71,9	105,8	247,9
	19,5	15,6	15,1	71,9	108,1	234,8
	19,3	15,5	15,1	66	102,1	243
	18,5	15,4	15,4	67,3	107,1	227
	19,5	15,6	14,7	76,1	116,5	229,9
	19,8	15,6	15	71,2	102,6	242,9
	19,1	15,4	15	70,2	100	228,8
	19,4	15,5	14,9	78,1	100,6	230,9
	19,3	15,4	14,9	74,7	102,4	231,4
	19,3	15,6	15,1	83,6	106,4	229
	20,2	16	15,1	80,9	110	241,8
	19	15,4	14,7	67,1	98,8	226
	19,4	15,4	15	75,9	108,9	239,8
	18,7	15,3	14,8	67,4	100,1	225
	19,4	15,4	15	69,1	98,7	242,5
	17,7	15,7	16,2	84,2	99,2	226,4
	19,9	15,5	15,3	76,9	108,8	232,7
	19,2	15,5	15	67,2	99,7	230
	20,2	15,6	14,9	79,4	101,7	237,2
	17,8	16	13,9	70,9	105,6	235,8
	19,2	15,5	14,5	61,8	103	241,7
Moyenne	19,2	15,5	15	72,9	104,1	234,5
écart-type	0,6	0,2	0,4	6,1	4,6	6,9

PsA Témoin 20-40	SiO ₂	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	17	15,6	15,5	79,1	111,7	243,9
	19,3	16	16,7	74,3	102,8	223,2
	19,5	15,7	16,4	67,1	97,1	217,3
	17,9	15,6	16,8	67,4	100	209,1
	18,6	15,6	17,1	76,1	101,4	219,7
	16,4	15,9	18,2	40,7	83,5	196,2
	18,5	15,3	18,3	48,8	89,4	192
	17,9	15,6	17,5	63,5	99,1	211,3
	18,4	15,2	17,1	63,7	94,1	220,8
Moyenne	18,2	15,6	17,1	64,5	97,7	214,8
écart-type	1	0,2	0,9	12,6	8,1	15,4

PsA Lisier 20- 40	SiO ₂	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	18,8	15,8	14,7	75,1	104,5	234,5
	12,9	15,9	17,2	87,7	107,4	216,9
	16,3	15,6	15,9	86,3	105,5	227,9
	15,7	15,5	16,1	77,4	96,5	213,9
	17,6	15,7	14,4	70,6	107,2	224,8
	19,9	15,6	15,7	70,8	99	231
	19,3	15,6	15,5	76,2	95,6	222,6
	16,9	15,7	17,6	57,9	101,4	207,7
	17	15,8	17,2	92	87,1	190,2
	19	15,6	16,1	74,6	102,4	241
	18,8	15,6	16,6	84,6	97,3	238,6
	20,1	15,8	16	77,1	103,4	233,6
	20	15,7	16,4	79,7	103	232,8
	19,2	15,5	16,7	80,5	96,9	214,3
	20,9	15,7	15,9	75,6	107,8	245,1
	20,6	15,6	15,8	78,7	100,6	231,4
	20,5	15,6	15,7	66,9	98,2	245,2
	19,7	15,6	16,3	62,6	99	226
	20	15,6	15,4	85,5	103,5	253,5
	18,6	15,7	16,1	81,4	97,5	224,5
	19,7	15,7	15,8	53,2	97,2	228
Moyenne	18,6	15,7	16,1	75,9	100,5	227,8
écart-type	2	0,1	0,7	9,8	4,9	14,2

PsA Témoin 40-60	SiO2	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	16,6	16,4	18	59,3	90,2	207,7
	16,2	15,6	18,2	62	91,7	213,1
	16,5	15,7	18,4	59,7	89,2	192,1
	16,1	15,8	18,6	-	-	190,4
	16,9	16	18,3	54,7		214
	16,6	15,9	17,7	64,1	84,5	224,1
	16,7	15,9	18	-	85,5	212,1
	15,5	15,9	18,5	33	87,8	190,8
	15,7	15,9	16,3	45,3	88,6	-
	15,5	15,3	17,7	42,6	88,5	-
	15,7	15,4	17,5	42,6	-	236,7
Moyenne	16,2	15,8	17,9	51,5	88,3	209
écart-type	0,5	0,3	0,6	10,9	2,3	15,9

PsA Lisier 40-60	SiO2	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	20,6	15,7	16,4	75,1	101,7	281,9
	18,6	15,3	17,4	87,7	92,9	227,4
	17,6	15,5	17,4	86,3	101,2	226,8
	19,4	15,5	17,2	77,4	114,8	233,1
	18,2	15,7	17,4	70,6	92,6	244,1
	18,8	15,5	17,6	70,8	94,6	247,1
	16,4	15,7	15,7	76,2	101,7	236,3
	20,6	15,6	16,2	92	99,6	233,4
	15,7	15,8	18,5	74,6	91,6	217
	18,9	15,4	17,6	84,6	93,2	228,4
	17,3	15,6	16,9	77,1	98,5	215,6
	20,5	15,5	16	79,7	94,2	223,8
	17,2	15,7	18	80,5	87,3	240,7
	19,5	15,7	16,4	75,6	99,1	232,1
	20,3	15,5	16,2	78,7	95,1	243,7
	13,4	15,9	16,9	66,9	102,2	232,1
	12,8	15,9	17,8	62,6	112,3	225,5
	18	15,5	17,8	85,5	98,9	232,5
	19,5	15,7	16,1	81,4	103,4	243,8
	18	15,6	15,9	53,2	100,5	222,4
Moyenne	18,1	15,6	17	76,8	98,8	234,4
écart-type	2,1	0,2	0,8	8,8	6,5	13,9

PsB Témoin 0-20	SiO ₂ (g,100g-1)	Fe (g,100g-1)	Al (g,100g-1)	Cu (mg,kg-1)	Ni (mg,kg-1)	Zn (mg,kg-1)
	19	15,6	15,7	71,8	102,4	233,7
	20,2	15,8	15,9	74,2	107,2	241,9
	19,9	15,5	15,3	70,4	103,8	242,1
	18,9	15,6	15,4	71,3	100,2	239,4
	19,1	15,7	15,8	67,5	102,5	230,7
	19,4	15,7	15,8	71,4	103,9	242,7
	19,4	15,7	15,5	71,8	100	236,5
	19	15,5	15,5	68,6	98	236,6
	17,6	15,7	17,2	57,5	100,9	220,4
	19,3	15,8	15,8	64,2	105,5	228,8
	19,5	15,6	15,7	72,2	101,1	235,2
	17,9	15,5	16,8	56,1	95,5	218,9
	19,7	15,4	16,7	62,4	97,2	213,3
	17,4	15,7	16,6	59,7	95,3	209
	17,8	15,7	16,8	55,9	100,7	206
Moyenne	18,9	15,6	16	66,3	100,9	229
écart-type	0,9	0,1	0,6	6,5	3,5	12,4

PsB Lisier 0-20	SiO ₂ (g,100g-1)	Fe (g,100g-1)	Al (g,100g-1)	Cu (mg,kg-1)	Ni (mg,kg-1)	Zn (mg,kg-1)
	20,9	15,6	15,4	81,3	101	273,9
	19,6	15,7	15,9	74,6	106,9	236,8
	19,2	15,7	15,7	74,7	102,8	232,2
	19,2	15,8	15,7	72,6	101,4	233,1
	19,1	15,4	15,3	77,9	101	235,2
	20,3	15,7	15,3	82,8	102,9	245,2
	19,5	15,7	15,5	71,8	96,9	230,5
	19,2	15,7	15,4	67,4	99,1	228,6
	19,5	15,4	15,4	70,5	99,1	230,4
	19	15,5	15,3	70	99,5	226,2
	19,7	15,8	15,7	80,4	103,3	235,3
	19,9	15,8	15,9	78,1	101	229,3
	19,4	15,8	15,8	71,2	97,7	221,8
	19,4	15,7	15,5	69,6	96,3	234,4
	19,6	15,5	15,5	77	94,1	245,7
	18,4	15,7	16,8	76,9	104,9	215,5
	19,1	15,6	15,9	86,4	100,4	239,5
	19,1	15,9	15,6	68,8	96,4	224,2
	19,4	15,4	15,9	74,9	102,2	224,6
	19,4	16	15,1	72,7	98,6	241,5
	18,9	15,7	14,8	74,7	98	247,5
Moyenne	19,4	15,7	15,6	75	100,2	234,8
écart-type	0,5	0,2	0,4	5	3,1	12,1

PsB Témoin 20-40	SiO2	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	18,3	15,6	17,4	66,1	100,6	220,9
	19,4	15,6	16,1	102,2	101,8	237,1
	19,3	15,7	16,5	61,9	97,2	217,6
	19,6	15,8	16,7	61,8	96,5	198,7
	18,6	15,7	16,7	71,2	103,1	216,4
	19,2	15,3	17,9	39,8	87,6	198,6
	17,9	15,6	17,1	59,3	100,9	212,2
	17,9	15,9	17,1	61,2	104,9	216,1
	19,5	15,8	16,6	66,9	103,3	214,2
	19,8	15,9	16,6	79,5	107,4	227,6
	20,2	15,7	16,7	78,5	104,3	219,8
	19,3	15,5	15,9	73,3	106,9	235,3
	19,6	15,5	16	70,3	110,2	229,9
	17,8	15,6	17,4	54,7	95	206,1
	16,6	15,7	18,4	40,6	86,1	219,9
Moyenne	18,9	15,7	16,9	65,8	100,4	218
écart-type	1	0,2	0,7	15,4	6,9	11,5

PsB Lisier 20-40	SiO2	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	20,7	15,8	15,7	82,9	104,5	262,5
	20,2	15,6	15,2	84,2	103,6	265,3
	16,2	16	18,7	71,5	107,4	217,2
	19,2	15,6	16,9	82	97,9	231,4
	20,5	15,6	15,9	83,1	101,4	241,6
	20	15,7	15,6	82,1	106	231,1
	19,2	15,7	15,2	69,9	101,5	247,9
	20,6	15,5	15,6	78,7	109,3	259,3
	19,6	15,5	16,4	86,3	106,4	234,5
	20	15,7	15,9	74,1	106	231,6
	16,5	15,6	18	75,4	101,5	224,9
	19	15,3	15,3	66,6	93,8	234,4
	19,8	15,8	15,9	75,5	104,7	228,4
	19,4	15,5	16,6	81,5	105,2	229,4
	19,3	15,5	16,3	86,5	102,1	240,6
	18,6	15,5	16,9	80,3	103,4	237,4
	19,2	15,6	15,7	71	99,8	222,5
	19	15,5	16,6	82,8	97,2	214
	17,9	15,3	18,3	69,2	95,7	256,1
	19,3	15,6	16,7	81,2	104,9	225
	21,3	15,6	15,9	90,6	112,6	262,2
Moyenne	19,3	15,6	16,3	78,8	103,1	238
écart-type	1,2	0,1	1	6,5	4,5	15,4

PsB Témoin 40-60	SiO ₂	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	16,8	15,8	18,3	54,2	94,3	200,8
	17,7	16,2	17,6	66,2	97,2	213
	18,6	15,7	17,5	71,7	92,7	208,4
	17,8	15,7	17,4	89,2	105,4	224
	16,6	15,8	18,1	48,8	90,7	201,7
	16,8	15,9	17,9	43,1	86,9	201,8
	17,6	15,8	17,6	47,6	84,5	204,7
	17,1	16	17,9	51,4	100,4	215,5
	16,4	15,8	18,7	22,5	75,7	204,6
	17,7	15,9	18,1	49,8	96	213,4
	16,5	15,8	17,7	59,5	91,4	219
Moyenne	17,2	15,9	17,9	54,9	92,3	209,7
écart-type	0,7	0,1	0,4	17,1	8	7,8

PsB Lisier 40-60	SiO ₂	Fe	Al	Cu	Ni	Zn
	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(g,100g-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)	(mg,kg-1)
	18,6	15,6	17	73,4	94	228
	20,8	15,6	16,4	75,3	96,4	245,5
	19,8	15,8	16,7	83,7	105,9	228,1
	17,6	15,5	17,5	70,4	92,8	242,1
	18,2	15,5	17,8	70,9	94,2	228,8
	21,1	15,5	16,5	73,4	90,9	260,8
	16,5	15,8	17,7	79,4	100,6	224,5
	20,9	15,6	16,2	85,4	101,7	226,6
	16,5	15,7	18,7	69,7	95,2	253,2
	20,7	15,7	16,1	85,1	99,3	264,1
	20,5	15,6	16,3	75,2	98,1	255
	16,1	16,1	18,8	44,2	95,6	243,4
	20,5	15,5	16,7	79,7	106	241,6
	19,8	15,7	16,7	82,7	105,7	245,7
	20,8	15,8	16,1	78	104,9	261,8
	15,5	15,8	18,9	70	104,4	222,1
	20,4	15,6	16,1	86,5	103,4	239,2
Moyenne	19,1	15,7	17,1	75,5	99,4	241,8
écart-type	1,9	0,1	1	9,9	5,1	13,8

Annexe 5

Mesure de la conductivité hydraulique à saturation, adapté de (Blondel, 2007)

La conductivité hydraulique (K_s) a été mesurée au cours d'une expérimentation *in situ* avec la méthode des doubles anneaux. Le grand anneau fait 130 cm de diamètre et le petit 30 cm (figure A4). L'anneau extérieur est là pour contraindre les écoulements dans le cylindre central à être verticaux.



Figure A4 : Dispositif double anneaux

Tout d'abord, la portion de sol définie par les deux anneaux a été saturée en eau. Les deux anneaux ont été remplis d'eau et le suivi de la variation de hauteur d'eau dans le cylindre central au cours du temps a été réalisé jusqu'à ce que cette variation soit constante ou varie très peu.

La conductivité hydraulique à saturation (K_s en $[L.T^{-1}]$) est ensuite calculée selon la formule suivante :

$$K_s = \frac{\Delta H_s}{\Delta t}$$

ΔH_s : est la différence de hauteur d'eau à saturation [L]

Δt : temps correspondant à l'infiltration de la hauteur d'eau [T]

Blondel, A., 2007, Caractérisation hydro-géochimique des différents types d'eaux dans les sols volcaniques de la Réunion, rapport master 2, Université d'Avignon, 36p.

Annexe 6

Mesure des concentrations en Cu et Zn dans la solution du sol

S1 jours	Cu Lisier µg.l⁻¹	Cu Témoin µg.l⁻¹	Zn Lisier µg.l⁻¹	Zn Témoin µg.l⁻¹
33	13,3	15,5	414,6	212,7
45	31,2	33,8	680,4	648,3
52	22,4	11,4	320,8	366,4
60	13,2	22,2	889,1	827,5
66	4,8	5,2	58,2	67,5
73	6,4	19,6	181,1	251,4
80	11,1	18,6	185,1	155,8
87	15,0	20,0	158,2	276,9
94	2,8	3,7	155,7	91,6
101	20,5	2,7	184,9	125,2

S2 jours	Cu Lisier µg.l⁻¹	Cu Témoin µg.l⁻¹	Zn Lisier µg.l⁻¹	Zn Témoin µg.l⁻¹
185	9,7	13,8	57,8	211,1
192	19,6	10,4	60,1	120,0
206	22,7	33,2	50,8	380,5
220	17,5	24,1	128,7	173,4
242	27,7	28,6	214,1	141,5
248	23,5	9,4	157,8	156,4
262	8,4	9,9	62,6	63,8
283	23,7	22,4	83,5	110,8
291	49,3	37,2	239,2	249,1