



Centre de Coopération Internationale en
Recherche Agronomique pour le Développement
Station de Bretagne
97408 Saint-Denis
Ile de la Réunion

**Modélisation de la contamination des sols agricoles
par les éléments traces métalliques
en contexte de recyclage
de produits résiduaux organiques**

**Modélisation de la contamination en éléments traces métalliques
des sols amendés en produits résiduaux organiques**

**Modelling of the accumulation of trace metals
in agricultural soils amended with organic wastes**

EDDE Ambre

Maître de stage : Bravin Matthieu

Tuteur de mémoire : Echevarria Guillaume

**Mémoire en vue d'obtenir le Diplôme d'Ingénieur de l'ENSAIA mention Agronomie
et spécialité « Sciences et Technologies de l'Environnement »**

Date de soutenance : le 23 septembre 2014

Mes premiers remerciements vont à mon maître de stage Matthieu Bravin pour m'avoir accueilli comme stagiaire au sein du CIRAD. Merci pour le temps et l'attention que tu as pu me consacrer tout au long du stage. Tes conseils et ta disponibilité m'ont permis d'avancer dans ce projet et d'acquérir de nouvelles connaissances.

Je remercie tout particulièrement Emanuel Tillard et Anne Schaub d'avoir mis à notre disposition les bases de données et les échantillons sur lesquels j'ai travaillé durant ces 6 mois. Merci également pour votre disponibilité et votre aide tout au long de l'étude. Grâce à vous de précieuses informations ont pu être récoltées.

Merci à Josie-Hélène Carpanin et à Brigitte Mayor pour votre gentillesse et pour avoir mis tout en œuvre afin que mon stage se déroule dans les meilleures conditions possibles.

Un grand merci à mes collègues du bureau d'à côté Cécile et François pour votre bonne humeur et vos conseils et à Géraud pour ton humour et ta spontanéité.

Résumé :

Le recyclage des produits résiduels organiques (PRO) sur les sols présente un fort potentiel d'utilisation pour la production agricole mais peut entraîner certaines contaminations des sols, notamment en éléments trace métalliques (ETM), sur le long-terme. L'objectif de cette étude est de valider un modèle de prédiction d'accumulation des ETM tels que le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Le modèle est basé sur un système de bilan des flux d'entrée et de sortie des ETM dans le sol et a été validé sur deux essais. Le premier essai, basé à l'île de la Réunion en contexte tropical, a été fertilisé par un compost de bovin ou un lisier de bovin pendant 8 cycles de cultures. Le second essai, situé dans le Haut-Rhin en climat tempéré a été fertilisé avec une boue chaulée, une boue non chaulée avec une complémentation en engrais minéraux ou une fertilisation uniquement minérale durant 15 cycles de culture. Le modèle a estimé correctement l'accumulation et la stabilisation des ETM dans les sols dans la très large majorité des situations (types d'apports, contexte pédoclimatique et ETM). L'apport de PRO représente le flux d'ETM majoritaire dans la plupart des situations. Cependant, l'apport d'engrais minéraux phosphatés ne peut être négligé pour Cd, tout comme les sorties par lixiviation pour Ni. Des études complémentaires sur des systèmes de culture différents amélioreront la qualité du modèle et apporteront plus d'informations quant aux différents flux à considérer dans la prédiction pour chaque culture, chaque ETM et chaque climat.

Mots clés : modèle prédictif, métaux, recyclage, fertilisation, culture

Abstract:

Recycling of organic wastes in soil is a lever with a high potential to increase the agricultural production. However it may result in an accumulation of contaminants such as trace metals (TM) in soils, especially on the long term. This study aims at validating a predictive model of TM, i.e. cadmium (Cd), copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn), accumulation in soil. The model is based on a mass-balance of TM inputs to and outputs from the soil. We tested the model on two field experiments. The first one, allocated in the tropical context of Réunion (France overseas), received either cow slurry and cow dung compost for 8 cropping cycles. The second one, located in the temperate context of Haut-Rhin (France main land), was fertilized either with raw sewage sludges, limed sewage sludge completed with mineral fertilizers, or a mineral fertilization for 15 cropping cycles. The model properly matched the observed concentration profiles of TM in soil overtime for almost all investigated situations (i.e. various organic wastes, pedoclimatic conditions and TM). The most important TM input was due to organic waste application. However, the input of mineral phosphorus fertilizer for Cd and the output due to leaching for Ni must be accounted for. Further exploring the genericity of the model by studying different cropping systems could be useful to improve model fitness.

Keywords: predictive modelling, metals, recycling, fertilization, farming

Table des matières

I Contexte et problématique	1
II Matériel et méthodes.....	4
1 Le modèle.....	4
a. Un bilan de flux « entrées-sorties ».....	4
b. Formalisme mathématique	5
2. Présentation de l'essai prairie.....	6
3. Présentation de l'essai « Maïs grain »	9
4. Traitement des données	13
III. Résultats	13
1. Essai prairie	13
a. Recalage temporel du jeu de données et suppression de l'hétérogénéité pédogéochimique naturelle.....	13
b. Prédiction des profils de concentration des éléments traces métalliques dans le sol	15
2. Essai « Maïs ».....	18
a. Les éléments traces métalliques dans la solution du sol.....	18
b. Concentration en ETM dans les grains.....	19
c. Prédiction des profils de concentration en éléments traces métalliques dans le sol	19
V. Discussion.....	23
1. Essai « Prairie ».....	23
2. Essai « Maïs grain »	25
3. Comparaison des deux essais	28
Conclusion.....	29
Bibliographie.....	30
Tables des sigles.....	33

I Contexte et problématique

Face à l'augmentation de la production de déchets, le recyclage devient une priorité. Aujourd'hui, 330 millions de tonnes de produits résiduaux organiques (PRO) sont épandus sur les sols agricoles chaque année en France (SOGREAH-ADEME, 2007). Les PRO concernent un ensemble hétérogène et regroupent des produits issus d'activités très diverses (industries, agriculture, ménages...). Parmi les 330 millions de PRO épandus, on trouve 300 millions de tonnes d'effluents d'élevage, viennent ensuite les effluents industriels avec 23 millions de tonnes et finalement, 7 millions de tonnes de boues, composts et digestats d'origine urbaine.

Les PRO représentent une source d'éléments nutritifs et en matière organique nécessaire à la production agricole. Il convient donc de favoriser au maximum ce type de valorisation pour l'ensemble des PRO. Les PRO se différencient notamment les uns des autres par leurs teneurs en éléments majeurs (azote, phosphore, potassium, etc.) et par le rapport carbone/azote (C/N).

L'apport de PRO au sol génère un effet « engrais », en apportant aux cultures les éléments nécessaires avec une forme apportée plus ou moins disponible selon le type de PRO. Le recyclage des PRO pourrait ainsi se substituer en partie aux fertilisants minéraux et/ou de synthèse (Karim *et al.*, 2014). Ils permettent également un effet « amendement » sur le sol, en apportant des matières organiques plus ou moins stables et en modifiant les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol. Cela peut améliorer les propriétés physiques du sol telles que la porosité (Albiach *et al.*, 2001) ou encore stimuler la biomasse du sol.

Ce retour au sol des PRO doit toutefois être encadré afin de maîtriser les impacts environnementaux et sanitaires associés. Parmi les différents impacts à surveiller, on peut avoir des entrées de contaminants tels que les éléments traces métalliques (ETM), les composés traces organiques (CTO) et pathogènes ainsi que des impacts liés aux éléments fertilisants avec une contamination des eaux en raison des excès d'azote et de phosphate (Pellerin *et al.*, 2005) ou une émission de gaz à effet de serre.

Les éléments traces sont des éléments chimiques constituant de la croûte terrestre, à l'état de trace (i.e. de l'ordre du ppm). Parmi les éléments traces, un nombre important sont des métaux et sont identifiés sous le terme d'ETM. Certains de ces ETM (Cu et Zn) sont indispensables aux fonctions biologiques animales et végétales mais peuvent également devenir toxiques au-delà d'une certaine concentration (Doelsh *et al.*, 2010). D'autres éléments comme le cadmium, le plomb et le mercure sont considérés comme des contaminants stricts.

Dans le sol, les ETM sont distribués de façon dynamique entre la phase solide et la phase liquide. La mobilité des ETM est sous l'influence de différents facteurs tels que la température, les propriétés physico-chimiques du sol, le pH, *etc.* Cette mobilité permet aux ETM de passer d'un compartiment à un autre. Cependant le pool des ETM disponible (i.e. se trouvant dans la solution du sol) ne représente qu'une infime partie de la totalité des éléments présents dans le sol (Kabata-Pendias, 2004 ; Baize, 2007). Contrairement aux contaminants

organiques, les ETM ne sont pas biodégradables (Dauguet et al, 2011), pouvant entraîner une accumulation durable. L'épandage de PRO pouvant contenir une quantité non négligeable d'ETM sur les sols agricoles peut y entraîner une accumulation (Lopes *et al.*, 2011 ; Mallmann *et al.*, 2012).

D'après Baize, les ETM présents dans les sols, sont issus de processus différents (figure 1) (Baize, 2007). Ils peuvent être issus :

- **De processus naturels** tels que l'influence du matériau parental sur la composition chimique initiale du sol et/ou la modification de la composition chimique initiale par l'évolution pédogénétique
- **De processus anthropiques** tels que les apports agricoles divers (PRO, produits phytosanitaires, fertilisants), les apports atmosphériques et les pollutions localisées massives

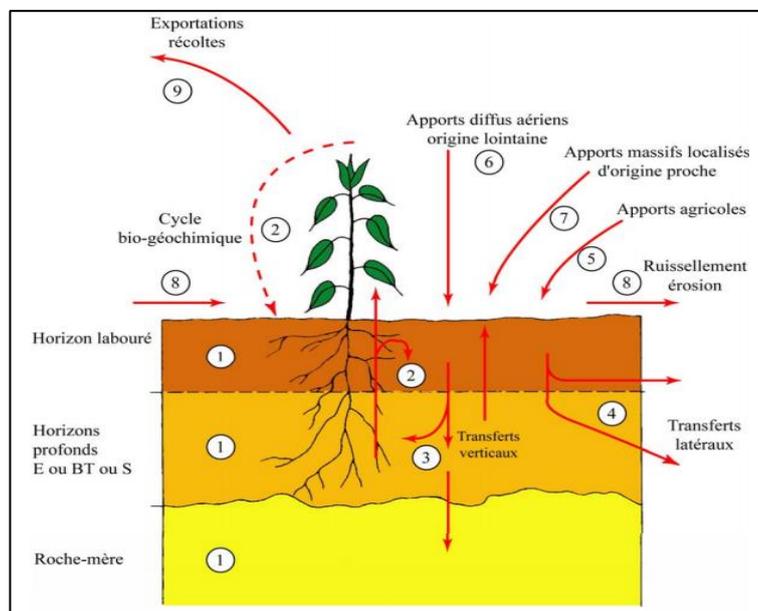


Figure 1 Schéma de l'acquisition des teneurs totales en ETM dans les sols – En milieu anthropisé (Sauvé, 2007)

Afin de comprendre quelle est la part des PRO dans le risque d'accumulation d'ETM suite à l'apport de PRO dans les sols agricoles, plusieurs modèles ont été élaborés (Amlinger *et al.*, 2004 ; Franco *et al.*, 2006). Malgré la pertinence des résultats démontrés, aucun des résultats théoriques issus de ces modèles n'ont pu être vérifiés sur le terrain sur le moyen ou long-terme. De plus, les modèles n'ont été élaborés que sur des systèmes de culture en milieu tempéré.

D'après ce constat et dans le but de valider des résultats sur des données de terrain, un modèle a été développé d'après Poiny-Toplan (2013) sur un essai de culture maraîchère à l'île de la Réunion. Aujourd'hui, l'objectif est de pouvoir valider ce modèle sur un ensemble d'essai ayant des caractéristiques différentes. Pour cela il a fallu choisir des essais à la fois intéressants de par leurs différences et pertinents (c'est-à-dire suffisant longs et avec un jeu de

données concernant les ETM le plus complet possible). L'essai ayant été validé sur un essai « maraichage » à l'île de la Réunion, il peut alors être intéressant d'étudier un autre système de culture dans la même région c'est pourquoi il est décidé de travailler sur un essai « prairie ». Cet essai a en plus la particularité d'avoir une pluviométrie très importante. L'autre essai choisi est cette fois un essai avec un système de grande culture et en milieu tempéré puisqu'il se situe dans le Haut-Rhin. Ces essais font tous les deux parties du réseau SOERE-PRO qui est un « système d'observation et d'expérimentation au long terme pour la recherche en environnement sur les impacts environnementaux du recyclage de produits résiduaux organiques (PRO) sur les écosystèmes cultivés ».

Au sein du département du Haut Rhin et de la région Réunion, le recyclage des PRO devient un enjeu particulier au vu de la pression démographique. Dans le Haut Rhin, les PRO sont d'avantages d'origine non-agricole contrairement à la Réunion où la majeure partie des PRO est composé d'effluents d'élevage. Selon la MVAD (Mission de Valorisation des Déchets Agricoles, 2007) le tonnage de PRO épandu sur l'île s'élève à 840000 (dont 10000 de boues de station d'épuration). Selon le MSRA68 (Syndicat Mixte de Recyclage Agricole du Haut-Rhin, 2013), le département compte 79 ouvrages d'épuration collectifs et 9 unités industrielles produisant respectivement 13 951 et 12 205 tonnes de matière sèche de boues, effluents et autres déchets. Sur la totalité des boues produite par les stations d'épuration, 58,4% sont destinées à un retour au sol contre 30% pour les boues et effluents d'origine industrielle.

Dans une démarche visant à limiter les impacts agronomiques et environnementaux des pratiques de recyclage agricole de PRO, j'ai cherché à prédire l'accumulation des ETM dans deux contextes différant par leurs climats, leurs pédologies et leurs types de culture.

II Matériel et méthodes

1 Le modèle

a. Un bilan de flux « entrées-sorties »

Le formalisme conceptuel du modèle, issu des travaux de Poiny-Toplan (2013) et de Lahbib-Burchard (2012), est basé sur un bilan des flux d'entrée et de sortie des éléments traces métalliques (ETM) dans le sol permettant de prédire leur accumulation (figure 2).

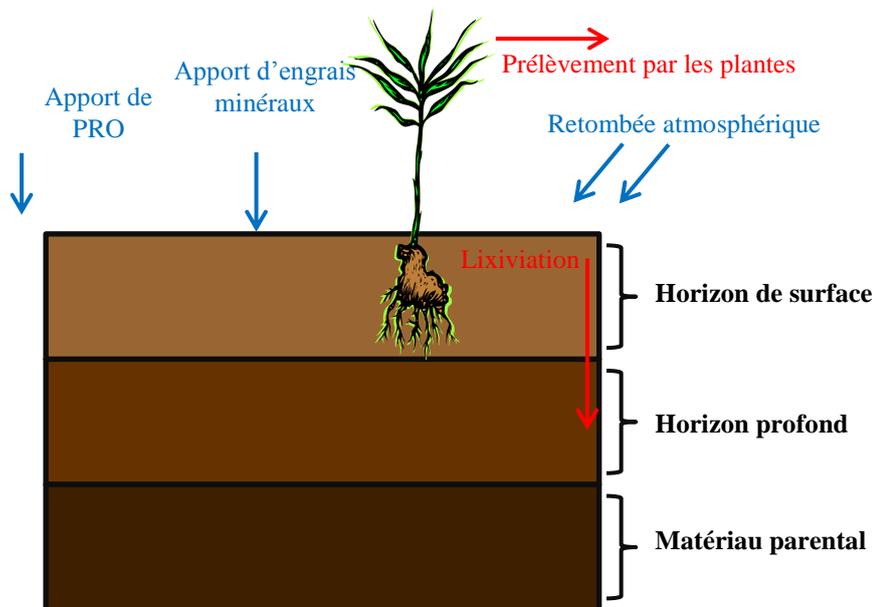


Figure 2 Flux d'entrées et de sorties des éléments traces métalliques dans l'horizon de surface des sols agricoles

Les voies d'entrée retenues pour le modèle (en bleu sur la figure 2) sont les apports via les produits résiduaux organiques (E_{pro}), les engrais minéraux (E_{npk}) (azote, phosphore et potassium) et les retombées atmosphériques (E_{atm}). Les voies de sorties retenues pour la modélisation (en rouge sur la figure 2) sont le prélèvement par les plantes (S_p) et le lessivage (S_l).

Justification des processus exclus du schéma conceptuel

- Dans le cas de l'essai prairie, les retombées atmosphériques sont négligées car il n'y a pas de structure industrielle majeure sur l'île susceptible d'émettre des ETM. Le volcanisme, bien qu'actif, n'engendre pas ou peu d'émissions de fumées ardentes ou de poussières.
- Les parcelles étudiées sont plates, avec une pente de moins de 1%, ce qui limite le plus possible les contaminations entre micro-parcelles par ruissellement.
- La volatilisation ne concerne à priori pas les ETM étudiés qui sont Cd, Cu, Ni et Zn.
- Les retours au sol sont exclus car difficilement quantifiables.
- Les apports massifs localisés d'origine proche sont négligés, s'ils existent la teneur en ETM dans les sols ne variera pas pour notre échelle de temps.

b. Formalisme mathématique

La concentration totale en ETM, C_{st} (mg/kg MS) dans la surface de sol considérée après t années est calculée ainsi (d'après *Poiny-Toplan 2013*) :

$$C_{st} = C_{s0} + \frac{\sum_{i=1}^t (E_i - S_i)}{\rho_i \times dp} \quad (1)$$

$$E = E_{pro} + E_{npk} + E_{atm} \quad (2)$$

$$S = S_l + S_p \quad (3)$$

Avec E et S les flux d'entrée et de sortie des ETM dans le sol (mg/m^2) et ρ_i la masse volumique apparente (kg/m^3) de l'horizon de sol considéré et avec i un temps donné. C_{s0} la concentration initiale en ETM dans le sol (mg/kg MS) et dp la profondeur de l'horizon de sol (m).

Les entrées d'ETM, E_i (mg/kg MS) provenant des engrais organiques (E_{pro}) et minéraux (E_{npk}) sont calculées de la manière suivante :

$$E_i = C_i \times A_i \quad (4)$$

Avec A_i la dose d'apport (kg/m^2) de matériaux ajoutés par cycle de culture et C_i la concentration en ETM (mg/kg).

Les sorties d'ETM, S_p (mg/m^2) dues au prélèvement des plantes sont calculées ainsi :

$$S_p = C_p \times B \quad (5)$$

Avec C_p la concentration en ETM dans les organes récoltés (mg/kg) et B la biomasse des organes récoltés (kg/m^2).

Celles dues à la lixiviation sont données par :

$$S_l = F \times Cl \quad (6)$$

$$F = P + IR - ETR \quad (7)$$

$$ETR = ETP \times k \quad (8)$$

Avec F les précipitations en excès (m), P les précipitations (m), IR le volume d'eau d'irrigation (m), ETR l'évapotranspiration réelle (m), ETP l'évapotranspiration potentielle (m), k le coefficient de Penman et Cl la concentration en ETM dans la solution du sol (mg/m^3).

2. Présentation de l'essai prairie

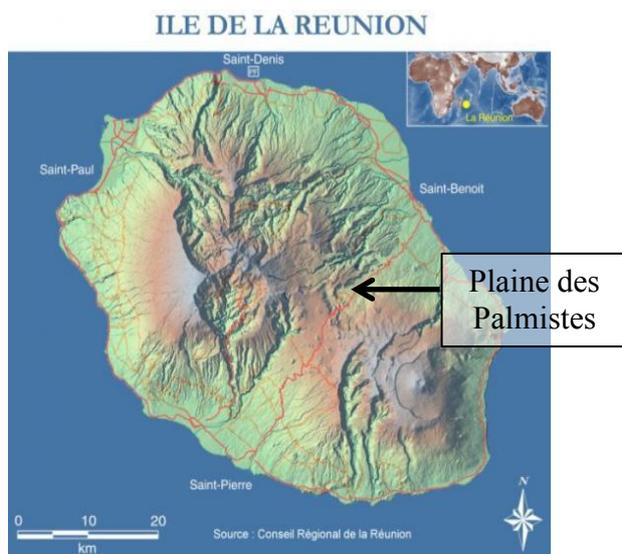


Figure 3 Localisation de la Plaine des Palmistes
(Source : conseil régional de la Réunion)

L'essai est situé à la Plaine des Palmistes (figure 3) à 1300m d'altitude. La plaine des palmistes est caractérisée par un climat tempéré (17°C en moyenne sur une année) et hyper-humide (4500 mm/an). Située sur la côte est de l'île, dite « côte au vent ». La Plaine des Palmistes bénéficie d'une pluviométrie très élevée durant l'été austral (2900 mm de décembre à mars). L'hiver austral, la saison sèche, est moins pluvieux mais avec une moyenne mensuelle ne descendant jamais en dessous de 100mm (Raunet, 199 ; Robert, 1999) (figure 4).

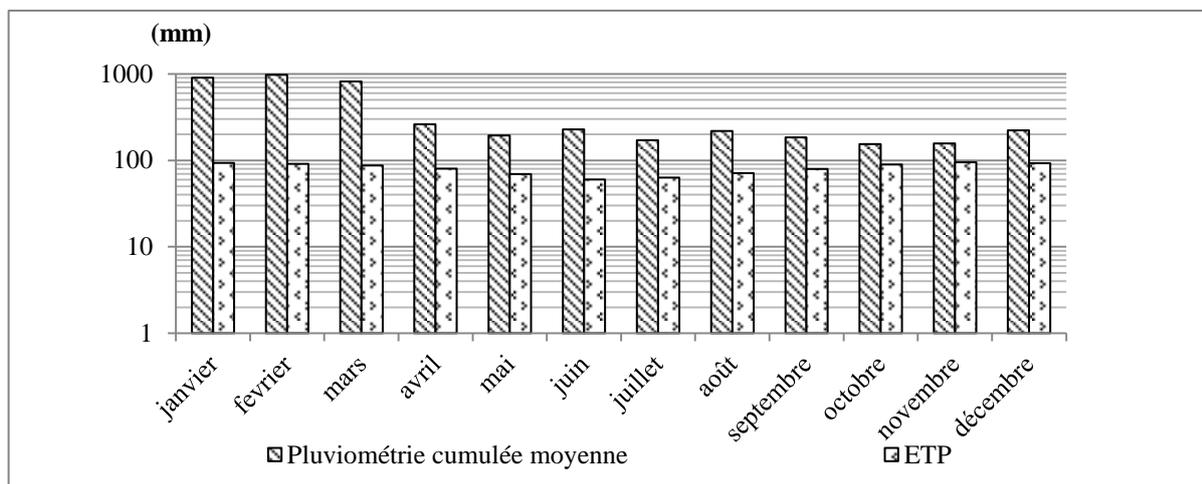


Figure 4 Comparaison des cumuls mensuels moyens de pluviométrie et d'évapotranspiration sur une année
(D'après Tillard E., 2014)

Le sol de l'essai prairie est un andosol perhydraté, typique des zones humides de l'est de la Réunion. C'est un sol assez jeune formé sur des cendres volcaniques récentes. En raison du climat frais et humide, le sol a une évolution lente (Raunet, 1991).

L'essai étudié est implanté au sein d'une prairie permanente. La parcelle utilisée pour le dispositif a été préalablement fauchée et nettoyée avant la réalisation du semis. Les espèces semées sont le Dactyle et le Ray Grass hybride. Au cours des années, la proportion des différentes espèces va évoluer. A ce jour, on retrouve principalement le Paspalum, le Kikuyu et le Dactyle. Le Ray Grass a quasiment disparu au profit de ces nouvelles espèces. L'essai est réparti en 3 blocs contenant chacun 10 parcelles ayant des apports d'engrais différents. Les apports se différencient par leurs quantités et leurs qualités : organiques ou minéraux.

Tableau 1 Présentation des dix traitements différents

Traitement	Descriptif	Type
1	Témoin sans fertilisation	Sans apport
2	Apport d'engrais minéral (70 kg d'N par coupe / ha)	Minéral
3	Apport de lisier de bovin (40 m ³ par coupe / ha)	Organique
4	Apport de lisier de bovin (40 m ³ par coupe / ha) + Apport d'engrais minéral (30kg/coupe/ha)	Mixte
5	Apport de lisier de bovin (70 m ³ par coupe /ha)	Organique
6	Apport de compost de fumier de bovin (sur paille de canne à sucre) (7,2 t/1 coupe sur 2/ha)	Organique
7	Apport de compost de fumier de bovin (sur paille de canne à sucre (7,2 t/1 coupe sur 2/ha) + apport d'engrais minéral (56kg/coupe/ha)	Mixte
8	Apport de compost de fumier de bovin (sur paille de canne à sucre) (12 tonnes / une coupe sur deux /ha)	Organique
9	Apport de compost de fumier de bovin (sur paille de canne à sucre) (12 t/1 coupe sur 2 /ha) + apport d'engrais minéral (48kg/coupe/ha)	Mixte
10	Apport d'engrais minéral (120 kg d'N par coupe / ha)	Minéral

Les dix fertilisations sont répétées sur les 3 blocs, ce qui revient à 30 parcelles indépendantes de 4m² chacune.

L'étude réalisée ici ne va concerner que trois modalités, les types « Mixtes » ne seront pas pris en compte. La modélisation va permettre de comparer les types « organiques » via les traitements 5 et 8 (voir tableau 1) et « sans apport » via le traitement 1. Les types « mixtes » pourront éventuellement être modélisés par la suite en utilisant les modèles réalisés sur des modalités où l'apport est unique.

Toutes les parcelles sont fauchées en même temps 6 à 7 fois par année. Elles sont déclenchées en fonction du stade de maturité et de la hauteur d'herbe. C'est la parcelle la plus précoce qui déclenche la coupe de l'ensemble de l'essai. Après chaque coupe, différentes actions sont menées sur chaque parcelle :

- Récolte du fourrage
- Apport d'engrais selon les modalités présentées, une exception est faite pour les modalités fertilisées avec du compost de fumier, où l'apport est réalisé une coupe sur deux.
- Pesée du fourrage récolté
- Prélèvement d'un échantillon de manière aléatoire le plus représentatif
- Séchage des échantillons puis analyse

Le prélèvement des sols est effectué annuellement en octobre ou novembre. Les échantillons sont séchés et tamisés à 2 mm avant d'être analysés. Les PRO sont également échantillonnés et analysés lors de chaque apport.

Les mesures de concentrations en ETM ont été réalisées par ICP-MS. Pour des raisons budgétaires, certains échantillons ont été mélangés avant l'analyse :

- Pour les fourrages, un échantillon composite regroupant toutes les fauches sur une année sur les trois blocs ayant le même traitement. Ce qui revient à sept échantillons composites par an et donc cinquante-six au total.
- Pour les sols, un échantillon composite regroupant les échantillons faits sur les trois blocs ayant le même traitement. Les échantillons de l'année 2006 étant introuvables, cela revient à quarante-neuf échantillons.
- Pour les engrais organiques, un échantillon composite regroupant les échantillons d'une même année. Ce qui revient à huit échantillons de lisier et huit échantillons de compost de fumier.
- Pour les engrais minéraux, un seul échantillon est réalisé par type d'amendement (azote, phosphore et potassium).

Le lisier de bovin comprend les urines et le liquide des fèces de bovins. Il se présente sous forme liquide avec moins de 13% de matière sèche. C'est une source d'azote rapidement disponible pour la plante car il est principalement sous forme ammoniacale. Contrairement, au compost de fumier de bovin, il agit faiblement sur l'humus du sol. Le risque avec le lisier, est la perte de l'azote par volatilisation car l'azote ammoniacal se volatilise facilement (Chabalier, 2006).

Le compost de fumier de bovin est réalisé sur plusieurs mois. Le fumier, mélangé à de la paille de canne à sucre, subit un processus de compostage en tas pendant un minimum 4 mois. En comparaison avec le lisier, l'azote disponible rapidement pour la plante est faible. Cependant, il permet un entretien des terres en matière organique stable en agissant sur l'humus.

Concentration en ETM dans la solution du sol.

Pour l'essai « Prairie » basé à la Réunion, la concentration dans la solution du sol est estimée à partir de jeux de données de métaux échangeables dans le cas d'une incubation d'un andosol de Sainte-Rose (Ile de la Réunion) avec différentes matières organiques (lisier de porc et compost végétal). Pour le Cu, le Ni et le Zn les gammes de valeurs sont respectivement de $0,22 \pm 0,08$, $0,38 \pm 0,14$ et $1,5 \pm 0,89$ mg/kg de matière sèche. Après une procédure d'extraction comprenant une dissolution d'un gramme de sol séché dans 90ml d'acide, on obtient des valeurs de solution de sol de $2,5 \mu\text{g/l}$ pour le Cu, $22,2 \mu\text{g/l}$ pour le Ni et $4,2 \mu\text{g/l}$ pour le Zn (Doelsh *et al.*, 2010).

Analyse et correction des analyses « Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry » (ICP-MS)

L'analyse ICP-MS est une technique de quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif. Elle est douée d'une haute sensibilité, permettant l'analyse de nombreux éléments traces au niveau du ppb (10^{-9} g/g). La préparation des échantillons passe par une étape de dissolution dans l'acide par 10 permettant une minéralisation des échantillons. Après soustraction des blancs de minéralisation et comparaison par rapport aux valeurs de référence d'éléments traces métalliques, des corrections ont été appliquées. Pour chaque ETM, un taux de recouvrement entre la valeur de référence et la valeur mesurée est calculé. Seuls les taux supérieurs à 80% ont été validés. Finalement une correction a été appliquée pour l'ensemble des valeurs à hauteur de 1,1 pour les fourrages et 1,09 pour les PRO, les engrais minéraux et les sols.

Enrichissement de la base de données

Après analyse des courbes de concentration en ETM du sol en fonction du temps, les résultats d'analyse de l'année 2005 ont été retirés de la base de données. Les valeurs semblent être aberrantes aux vues des concentrations mesurées les années suivantes. Le modèle nécessite des données de concentrations dans le sol pour l'état initial, c'est-à-dire avant tout apport d'amendement.

Les flux d'entrée (E_{pro} , E_{npk}) sont soustraits et les flux de sortie (S_l et S_p) sont additionnés selon la formule :

$$C_{S_t} = C_{S_{t+1}} - \frac{E_{t+1} - S_{t+1}}{\rho_i \times dp} \quad (9)$$

Avec $C_{S_{t+1}}$ (mg/kg) la concentration en ETM dans le sol pour le cycle t+1, c'est-à-dire l'année suivant celle calculée.

3. Présentation de l'essai « Maïs grain »

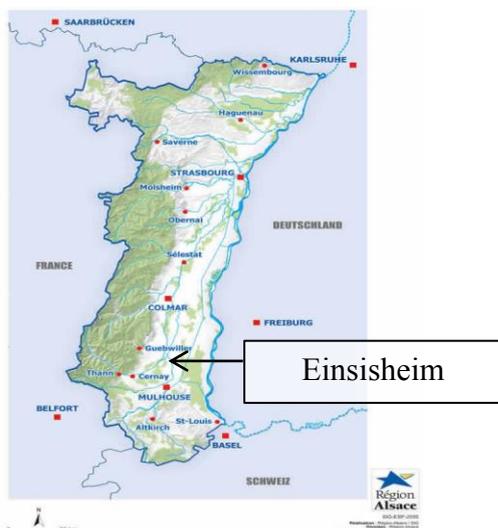


Figure 5 Localisation d'Ensisheim

L'essai se situe à Ensisheim, dans le Haut-Rhin entre Colmar et Mulhouse, au lieu-dit Schorrfeld Ouest. Le site se trouve en basse terrasse de la plaine du Rhin. Ensisheim est caractérisé par un climat semi-continentale, avec des températures basses en hiver (3°C en moyenne) et chaudes en été (20°C en moyenne). Le climat est relativement sec (568 mm/an) avec tout de même des précipitations plus importantes en fin de printemps et en été (247mm de mai à août) et assez rares en hiver (97mm de décembre à février).

La station Météo-France de Colmar (station n°68066002), située à 25 kilomètres de la parcelle a fourni les données de pluviométries et d'évapotranspirations journalières de chaque année permettant ainsi la réalisation d'un bilan hydrique le plus précis possible (équation 6, 7 et 8).

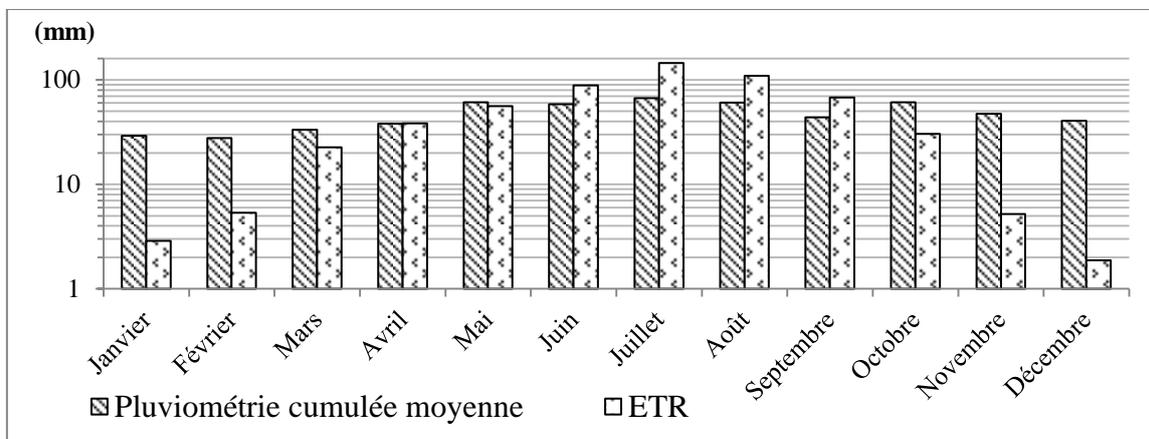


Figure 6 Comparaison des cumuls mensuels moyens de pluviométrie et d'évapotranspiration sur une année

La réalisation de ce graphique donne des indices concernant le remplissage de la réserve utile en eau du sol (RU). Il semblerait que la RU se viderait préférentiellement durant les mois de juin, juillet et août, ce qui est compensé sur l'essai par une irrigation durant ces 3 mois. La RU doit ainsi pouvoir se remplir les mois suivants et aboutir à un phénomène de lessivage à partir de septembre/octobre.

L'essai se trouve sur un sol brun décalcifié rougeâtre légèrement lessivé sur gravier rhénan (Baize et Girard 2008). En surface, il présente une texture limono-argilo-sableuse et un pH de 6 qui va évoluer au cours de l'essai en fonction des amendements. Ces sols sont généralement labourés et amendés depuis longtemps et souvent irrigués, ce qui est le cas pour cet essai. L'essai a débuté en 1995, un diagnostic agro-pédologique est réalisé afin d'obtenir un état initial. Initialement, l'essai devait se poursuivre pendant neuf années avec par la suite un prolongement de deux ans jusque 2006 inclus. Après cette date, l'agriculteur ayant souhaité y mettre un terme seules des mesures ponctuelles en 2010 ont pu être réalisées (Schaub et Valentin, 2010).

De 1995 à 2004, la rotation culturale a été la monoculture de maïs grain. En 2005 un blé tendre d'hiver a été semé pour reprendre une monoculture de maïs l'année suivante et ce jusqu'à la fin de l'essai.

Le dispositif est réparti en douze blocs comprenant quatre répétitions et trois traitements :

- Une fertilisation minérale raisonnée NPK nommée « Minéral »
- Une boue déshydratée chaulée nommée « BCH »
- Une boue déshydratée non chaulée nommée « Boue »

Les boues sont complétées par une fertilisation minérale afin d'obtenir les mêmes apports d'azote et de phosphore disponible que le traitement « Minéral ». Les épandages de matières organiques ont eu lieu en novembre 1995, 1998, 2001 et en mars 2003 et 2004. Au total, 20 tonnes de matière sèche par hectare sont apportées pour les deux premiers apports puis 15 tonnes pour les années suivantes.

Chacune des parcelles mesure 10m sur 10m et sont séparées par des bandes tampons de 3m. Au centre du dispositif il y a une bande, plus large, de 6 m de large permettant le passage de l'enrouleur du canon d'irrigation (voir figure 7 ci-dessous).

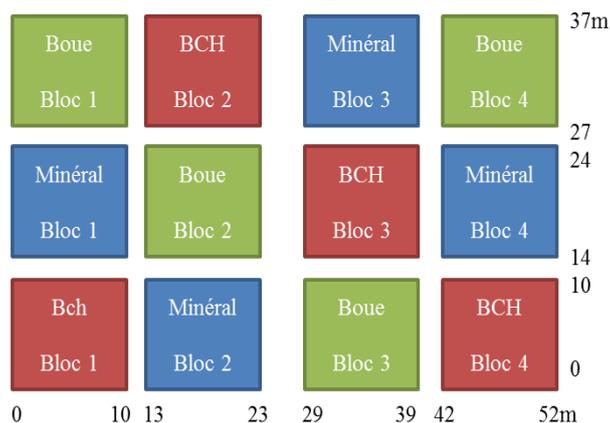


Figure 7 Plan de l'essai

Dans le cadre de cet essai : « le choix s'est délibérément porté sur une boue chaulée et une boue non chaulée, pour étudier l'incidence du chaulage sur le sol et sur le prélèvement des éléments traces par les plantes » (Schaub et Valentin, 2010). La différence de pH entre les deux boues est effectivement importante et va modifier celui du sol au cours des années. Les différentes propriétés des boues sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 Présentation des deux types de boues en fonction de l'année

		1995	1998	2001	2003	2004
Boue chaulée	Provenance	SITEUCE (Syndicat Intercommunal de Traitement des Eaux Usées de Colmar et Environ)		SIVOM de l'agglomération Mulhousienne		
	Capacité de collecte	Eaux usées de Colmar et celles de 40 communes et quelques industries		Eaux usées de 6 communes et de quelques industries		
	Equivalent/habitant	300 000		48 000		
	Traitement	Activée par aération prolongée, déshydratée par une centrifugeuse et chaulée		Boue activée par aération prolongée, déshydratée et chaulée par un filtre presse		
	pH	12.4	11.4	8.3	8.5	10.9
Boue non chaulée	Provenance	Station d'épuration d'Ensisheim				
	Capacité de collecte	Eaux usées de deux communes et de deux zones industrielles				
	Equivalent/habitant	8000				
	Traitement	Activée et déshydratée par un filtre à bandes pressantes				
	pH	6.4	7.9	6.4	6.7	7.4

Concentration en ETM dans la solution du sol

Seules les valeurs pour les années 2004 et 2006 sont disponibles pour la concentration dans la solution du sol (Cl). Dans un premier temps, Cl a été déterminé grâce aux régressions linéaires multiples (RLM) décrites par Sauvé *et al.*, (2000).

$$\log_{10}(Cl) = a \times \log_{10}(Cs) + b \times \log_{10}(MO) + c \times \text{pH} + d \quad (9)$$

Avec a , b , c et d les coefficients déterminés pour chaque ETM et MO la teneur du sol en carbone organiques en pourcentages.

Dans un second temps, des RLM ont été déterminées pour chaque ETM à partir de la base de données disponible concernant les concentrations dans la solution du sol, le pH, la MO et Cs . Ces régressions sont donc basées sur des valeurs mesurées d'échantillons provenant de l'essai.

La régression linéaire multiple a permis de déterminer les concentrations dans la solution du sol pour 6 cycles de culture. Pour les autres cycles, les mesures de pH, de Cs et de MO n'ayant pas été réalisées, les concentrations n'ont pas pu être calculées. Lorsque le profil des concentrations au cours du temps montre une évolution, les mesures manquantes ont été déterminées à l'aide d'une courbe de tendance basée sur une fonction polynomiale construite pour chaque ETM et chaque modalité d'amendement. Au contraire, lorsqu'aucun profil ne se dessine, les concentrations ont été moyennées (figure 8).

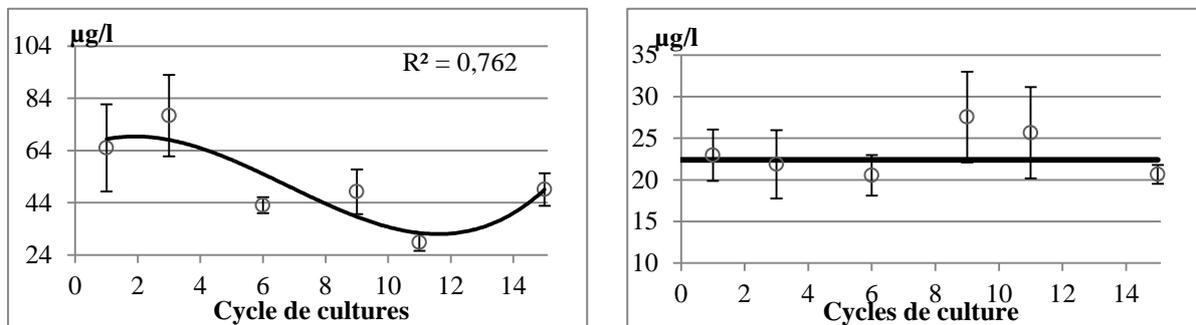


Figure 8 Représentation de la concentration en Zn (à gauche) et en Ni (à droite) dans la solution du sol en fonction des cycles de culture

Concentration en ETM dans les grains.

Les données concernant la concentration en ETM dans les grains sont incomplètes pour plusieurs cycles de cultures. Les valeurs des concentrations sont représentées sous forme de boîte à moustache afin de figurer le profil des séries de données et pouvoir ainsi prédire les concentrations manquantes.

4. Traitement des données

L'ensemble des analyses statistiques comme les RLM ou boîtes à moustache ont été réalisés grâce au logiciel XLSTAT.

L'erreur moyenne entre les concentrations totales en ETM dans le sol (EM) mesurées ($C_{\text{mesurées}}$) et celles modélisées ($C_{\text{calculées}}$) a été calculée de la manière suivante :

$$EM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{calculées}} - C_{\text{mesurées}})^2}{n}} \quad (10)$$

Avec n le nombre de points de mesure.

III. Résultats

1. Essai prairie

- a. Recalage temporel du jeu de données et suppression de l'hétérogénéité pédogéochimique naturelle

Les concentrations en ETM dans le sol pour les trois premiers cycles ont été calculées selon l'équation X en partant de la mesure la plus ancienne, i.e. t_3 le plus souvent. Les profils de concentration montrent également qu'il existe une forte variabilité entre les concentrations pour l'état initial (t_0). Cette variabilité détermine en grande partie les différences entre les profils de concentrations pour les différentes modalités. Cette variabilité peut être attribuée à la variabilité très forte du fond pédogéochimique à la Réunion (Legros *et al.* 2013).

L'écart type et la moyenne sont calculés pour les concentrations en ETM estimées pour l'état initial (t_0). L'ensemble des courbes de concentrations ont été recalées sur cette valeur de la moyenne pour l'état initial. De cette manière, l'étude se recentre sur l'évolution de la concentration et non pas sur les différences de concentration dues à une variabilité naturelle (Figures 9, 10 et 11).

La prise en compte de l'incertitude des valeurs du fond pédogéochimique à t_0 permet alors de distinguer les évolutions significatives de concentrations en ETM, qui correspondent aux concentrations qui sortent de l'intervalle défini par l'écart-type autour de la concentration moyenne à t_0 .

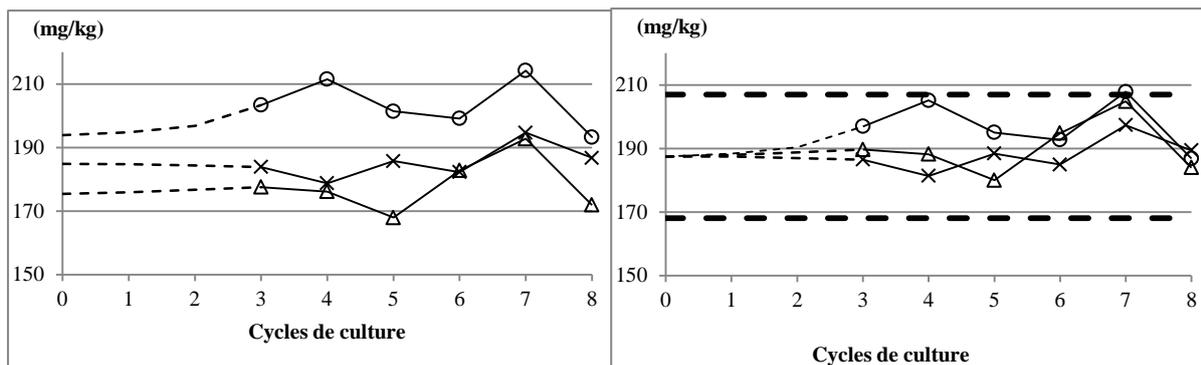


Figure 9 Estimation (courbes tiretées fines) de l'état initial des concentrations totales en Ni du sol et suppression de l'hétérogénéité du fond pédogéochimique (données mesurées, cercle : compost ; croix : témoin ; triangle : lisier). L'écart-type de la valeur moyenne de la concentration initiale dans le sol est représenté par les courbes en tirets épais.

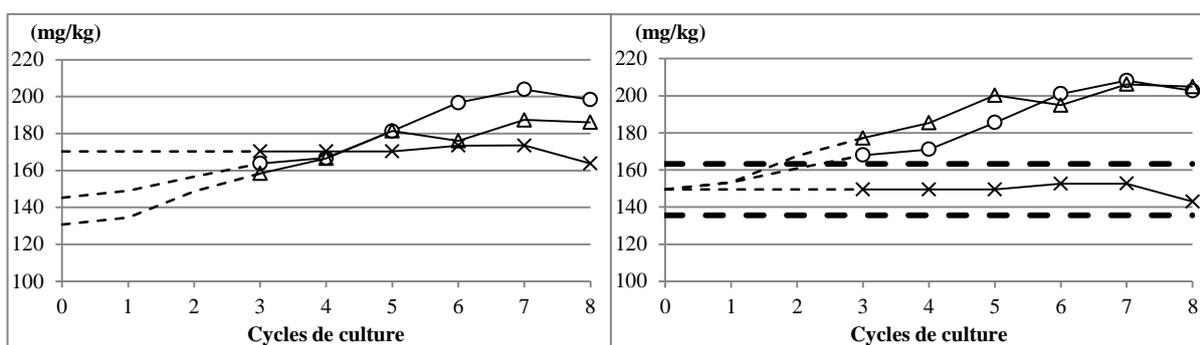


Figure 10 Estimation (courbes tiretées fines) de l'état initial des concentrations totales en Zn du sol et suppression de l'hétérogénéité du fond pédogéochimique (données mesurées, cercle : compost ; croix : témoin ; triangle : lisier). L'écart-type de la valeur moyenne de la concentration initiale dans le sol est représenté par les courbes en tiret épais.

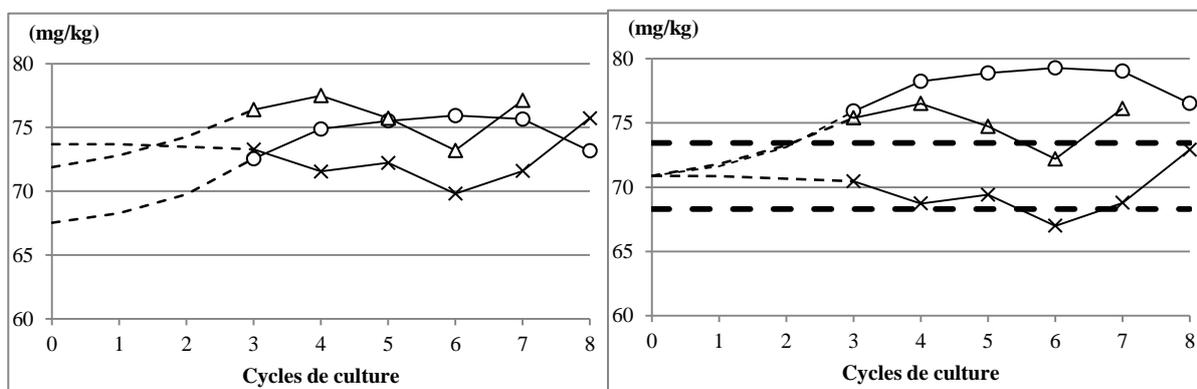


Figure 11 Estimation (courbes tiretées fines) de l'état initial des concentrations totales en Cu du sol et suppression de l'hétérogénéité du fond pédogéochimique (données mesurées, cercle : compost ; croix : témoin ; triangle : lisier). L'écart-type de la valeur moyenne de la concentration initiale dans le sol est représenté par les courbes en tirets épais.

Concernant Ni (figure 9), aucune concentration ne sort des écart-types contrairement au Zn (figure 10) et Cu (figure 11) pour les cas où il est apporté du compost ou du lisier.

b. Prédiction des profils de concentration des éléments traces métalliques dans le sol

La prédiction des profils de concentration en ETM dans le sol à l'aide du modèle est présentée dans la figure 10.

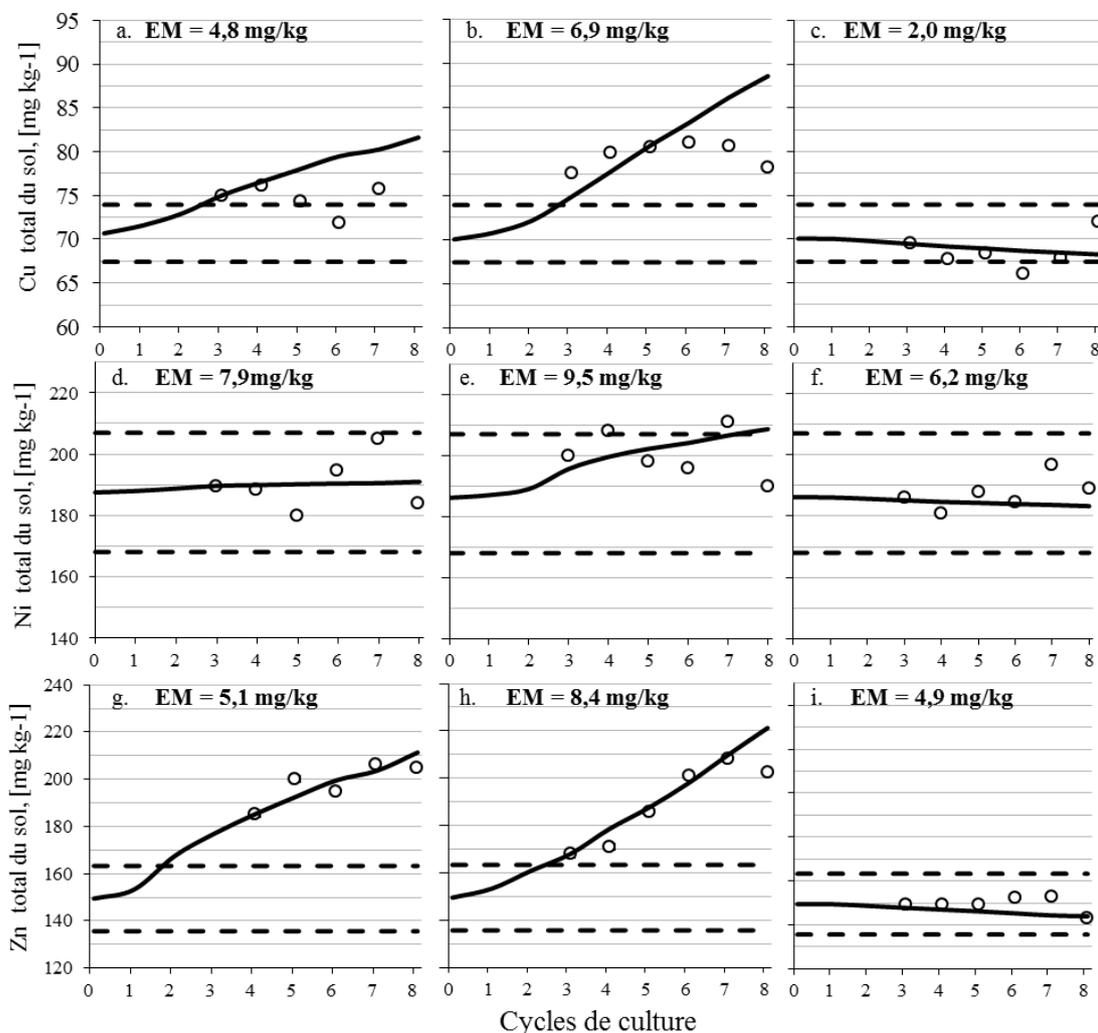


Figure 9 Profils de concentration en Cu (a, b, c), Ni (d, e, f) et Zn (g, h, i) simulés (courbes pleines) et mesurés (cercles) lors de l'apport de lisier (a, d, g), de compost (b, e, h) et le témoin sans fertilisation (c, f, i).

Après 8 cycles de cultures, le modèle simule une augmentation des concentrations en Zn de 62 mg/kg et 72 mg/kg (figure 12.d et e) et en Cu de 12 mg/kg et de 19 mg/kg (figure 12. a et b) lors d'apport, respectivement, de lisier et de compost. L'augmentation modélisée de Zn correspond aux mesures réalisées sur le terrain, les deux courbes (lisier et fumier) présentent la même tendance. Pour le Cu, il est plus difficile de conclure sur la ressemblance entre les valeurs mesurées et modélisée. Il semblerait qu'il y ait une augmentation de la concentration mesurée au cours des cycles, mais la tendance n'est pas évidente. Pour le Ni, les valeurs restent toutes dans l'intervalle d'incertitude. De plus, il n'y a pas de tendance claire mais le modèle semble suivre cette stabilité sauf pour le cas du compost où on a une augmentation.

Concernant le témoin, pour le Cu et le Zn, les valeurs restent comprises dans l'intervalle d'incertitude. L'absence de fertilisation ne semble pas avoir entraînée de modifications de concentration que ce soit pour les valeurs mesurées ou modélisées avec des valeurs en Cu qui restent autour de 70 ± 1 mg/kg (figure 12.c) et en Zn de 148 ± 3 mg/kg (figure 12.f).

L'ensemble des flux d'entrées et de sorties des ETM dans le sol, pour chaque cycle, est représenté sous forme de boîte à moustache dans la figure 13.

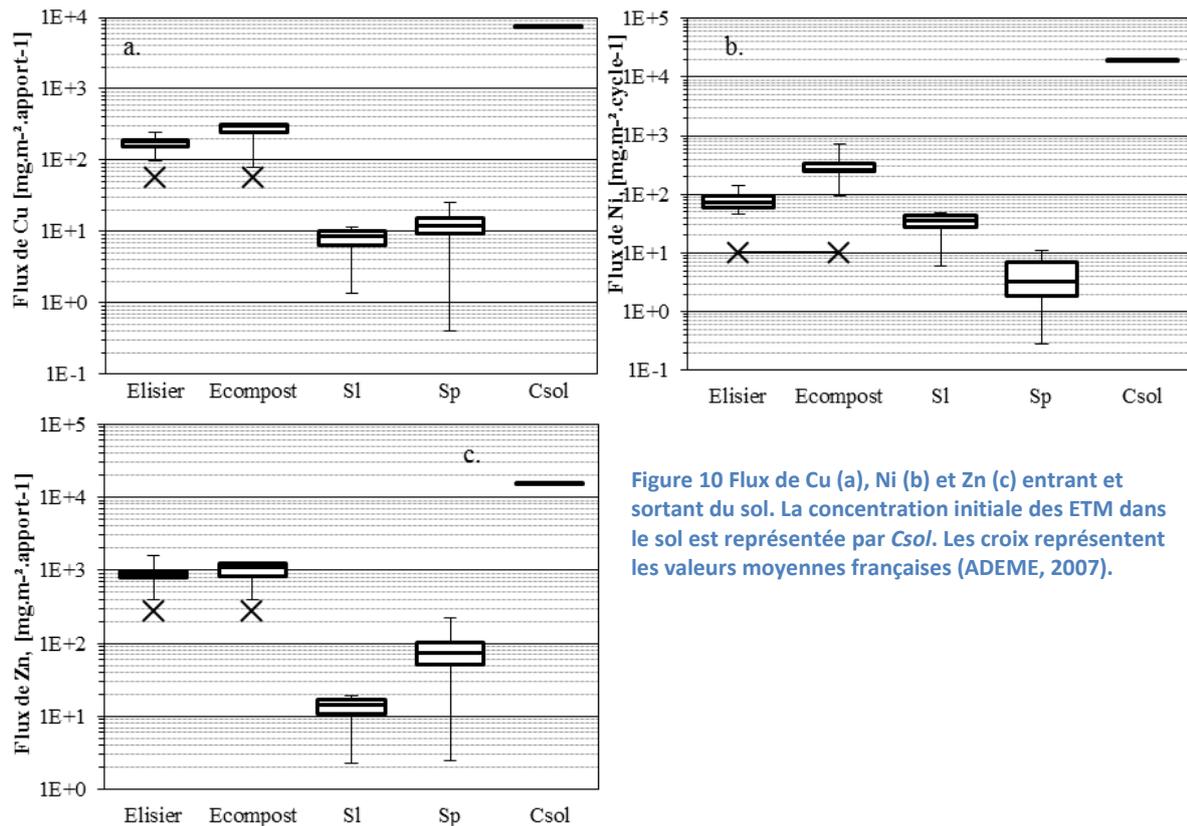


Figure 10 Flux de Cu (a), Ni (b) et Zn (c) entrant et sortant du sol. La concentration initiale des ETM dans le sol est représentée par *Csol*. Les croix représentent les valeurs moyennes françaises (ADEME, 2007).

Les valeurs médianes des flux d'entrées de Cu par apport de lisier (*Elisier*) et de compost (*Ecompost*) sont respectivement de 181 mg/m^2 et de 302 mg/m^2 (figure 13). Les flux médians de *Sl* et *Sp* sont à un ordre de grandeur inférieur à *Elisier* et *Ecompost*. Concernant *Csol* avec une valeur de $7 \cdot 10^3 \text{ mg/m}^2$, on est entre 1 et 3 ordres supérieurs à l'ensemble des flux.

Les flux médians de Ni par apport de compost sont 4 fois supérieurs aux flux médians de lisier avec des valeurs respectives de 265 et 73 mg/m^2 (figure 13). Les valeurs de sorties par prélèvement des plantes semblent être plus dispersées, avec des valeurs s'étalant sur quasiment un ordre de grandeur. Le flux médians de sorties de Ni par lixiviation est assez proche de *Elisier*, on a un facteur 2 alors que pour Cu on a plus d'un ordre de grandeur et deux ordres de grandeurs pour Zn.

Les flux médians de sorties de Zn par apport de lisier et de fumier sont sur le même ordre de grandeur et de l'ordre, respectivement, de 905,4 mg/m² et 1092,9 mg/m² (figure 13). Le flux de sortie par lixiviation est à un ordre de grandeur supérieur à celui dû au prélèvement par les plantes. Les flux d'entrées sont à un ordre de grandeur inférieur et les flux de sorties sont de 2 à 3 ordres inférieurs à celui de *Csol* qui est de $1,6 \cdot 10^4$ mg/m² (figure 13).

Les croix sur les graphiques représentent les valeurs moyennes françaises d'après SOGREAH-ADEME (2007). Les données sont obtenues par une approche globale affinée par des scénarios d'épandage. Le scénario mis en place dans ce cas correspond à une quantité de 170 unités d'azote apportée par une fertilisation avec des déjections bovines. Les deux modalités étudiées, que ce soit pour le lisier ou le compost, correspondent à une quantité de 350 unités d'azote. Les valeurs issues du rapport de SOGREAH-ADEME (2007) ont donc été recalculées en étant multipliées par deux pour s'approcher des modalités étudiées.

La figure 14 représente le cumul des flux d'entrée et de sortie au terme des 8 cycles de cultures. Pour Cu, Ni et Zn les apports cumulés de PRO sont largement supérieur aux sorties cumulées par lixiviation et par prélèvement de plante. L'apport cumulé de lisier est inférieur dans tous les cas à l'apport cumulé de compost avec un facteur 1,5 pour Cu, 4 pour Ni et 1,2 pour Zn. Un profil équivalent concernant les sorties par prélèvement de plante est également visible avec $Sp_lisier \geq Sp_compost \geq Sp_témoin$.

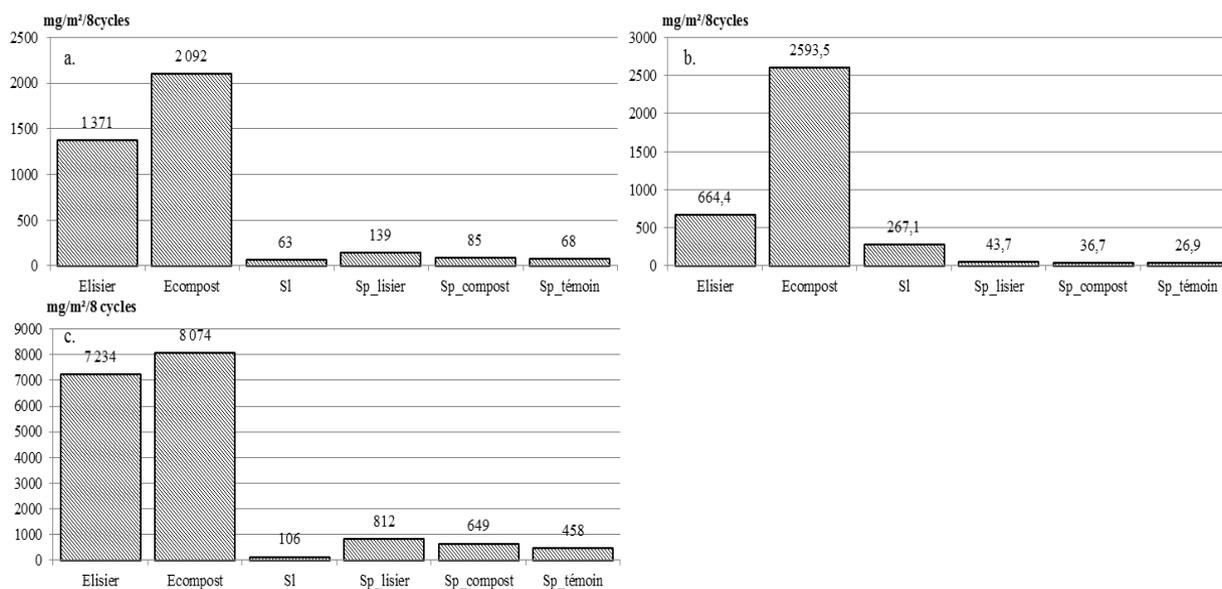


Figure 11 Cumul de chaque flux d'entrée et de sortie (en valeur absolue) pour Cu (a), Ni (b) et Zn (c) sur la durée total de l'essai (8 ans).

2. Essai « Maïs »

a. Les éléments traces métalliques dans la solution du sol

Les concentrations en Cd, Cu, Ni et Zn dans la solution du sol ont d'abord été calculées à partir des régressions linéaires multiples (RLM) établies par Sauvé et al. (2000). Les coefficients de détermination (R^2) et les erreurs moyennes (ER) de la régression linéaire obtenue entre les valeurs mesurées et calculées sont présentés dans le tableau 3. Les valeurs calculées pour Cu, Ni et Zn sont de 2 à 6 fois supérieures et 2 fois inférieures, pour le Cd, aux valeurs mesurées (résultats non présentés). La corrélation entre les valeurs mesurées et calculées n'étant pas satisfaisante, un autre modèle statistique plus adapté à l'essai a été construit.

Le modèle ajusté est basé sur le même modèle que la RLM de Sauvé et al. (2000) mais avec des coefficients calculés grâce aux concentrations en solution du sol mesurées sur l'essai maïs-grain. Il a été vérifié pour l'ensemble des ETM que les trois variables explicatives que sont la concentration totale en ETM, le pH et la teneur en carbone organique du sol ne sont pas corrélés entre elles. Le pH présente le coefficient de corrélation le plus élevé avec la concentration dans la solution du sol, viennent ensuite la concentration totale des ETM (C_s) et la teneur du sol en carbone organique (MO).

Seules les variables présentant un coefficient statistiquement significatif ($P \leq 0,05$) ont été conservées dans les modèles ajustés sauf dans le cas où le retrait d'un des paramètres entraîne une diminution importante du R^2 , auquel cas la limite de significativité a été fixée à $P \leq 0,1$). Les paramètres explicatifs suivants ont ainsi été conservés :

- Pour Zn : pH
- Pour Cd et Ni : pH et C_s
- Pour Cu : pH, C_s et MO

Les coefficients de détermination (R^2) et les erreurs moyennes (ER) des régressions linéaires obtenues entre les valeurs mesurées et calculées sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 Coefficients de détermination et erreurs moyennes en pourcentage selon le modèle de Sauvé ou le modèle ajusté

(%)	Cd		Cu		Ni		Zn	
Type de modèle	Sauvé	Ajusté	Sauvé	Ajusté	Sauvé	Ajusté	Sauvé	Ajusté
R^2	53	69	57	61	65	91	44	54
ER	44	12	53	6	79	14	65	16

Pour tous les ETM les R^2 sont supérieurs et ER inférieurs par rapport aux résultats précédents avec la RLM de Sauvé et al. (2000). Les modèles de RLM ajustés ont donc été utilisés pour l'essai d'Ensisheim.

b. Concentration en ETM dans les grains

Les valeurs de concentration en ETM dans les grains mesurées au cours de l'essai sont représentées sous forme de boîtes à moustache dans la figure 13.

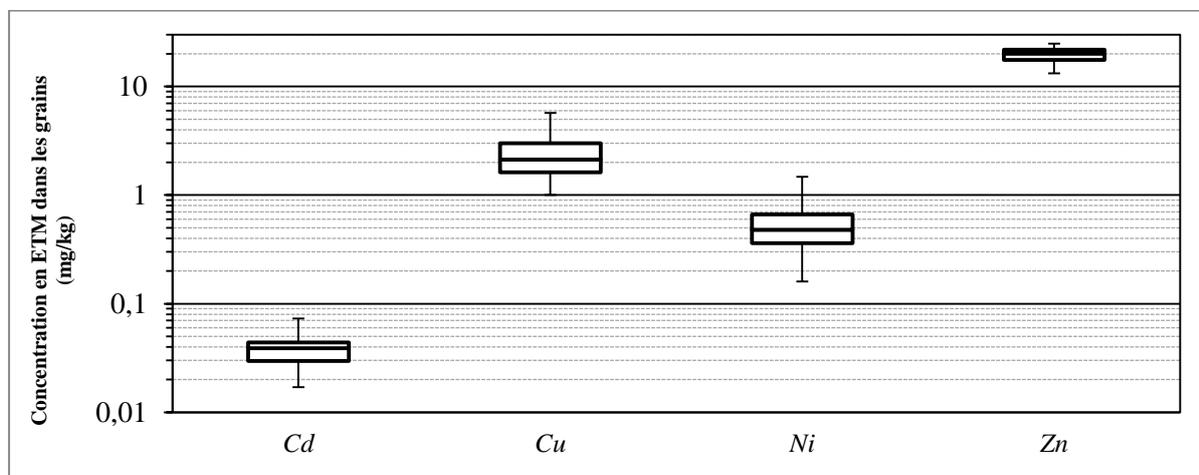


Figure 12 Concentration en Cd, Cu, Ni et Zn contenues dans les grains en mg/kg. Les boîtes à moustache et les barres d'erreurs associées symbolisent les minimum, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile et maximum.

Les valeurs de concentration étant peu étendues, une moyenne des concentrations de chaque ETM sera utilisée pour compléter le jeu de données. Cette décision est prise en sachant que le flux de sortie en ETM par les plantes est constant et moindre en comparaison des autres flux (cf. sous-partie c. ci-dessous).

c. Prédiction des profils de concentration en éléments traces métalliques dans le sol

Les profils de concentrations en ETM dans le sol simulés à l'aide du modèle sont comparés aux profils mesurés dans la figure 14.

Après 15 cycles de cultures, le modèle simule une augmentation en Cu de 2 ± 1 mg/kg et de 1 ± 1 mg/kg et en Zn de 5 ± 3 et de 4 ± 2 mg/kg lors d'apport, respectivement, de BCH et de Boue (respectivement figure 14. d, e, j et k). Les concentrations mesurées en Zn et Cu suivent un profil identique (e.g. que les incertitudes des mesures et de la modélisation s'entremêlent) à ce qui a été modélisé. Pour Cd les concentrations mesurées augmentent respectivement de $0,14 \pm 0,02$ mg/kg et de $0,12 \pm 0,03$ mg/kg (figure 14.a et b). Le modèle sous-estime largement cette augmentation.

Concernant le nickel, le modèle sous-estime les concentrations avec un décalage moyen entre les valeurs modélisées et mesurées de $3,2 \pm 0,5$ mg/kg (BCH) et de $3,5 \pm 0,7$ mg/kg (Boue) (figure 14.g et h). Concernant l'apport de Boue, le décalage entre les mesures et modélisation est significatif puisque les incertitudes ne se croisent pas. Cela est dû d'une part à l'incertitude faible sur les mesures et la modélisation par apport aux deux autres modalités et d'autre part parce qu'il y a un décalage généralisé entre la mesure à t2 (sur laquelle est calée la modélisation) et les autres mesures. Le modèle suit tout de même une tendance à la stabilité que l'on peut observer sur les valeurs mesurées à partir du troisième cycle de culture lorsque l'on épand de la BCH ou de la BOUE.

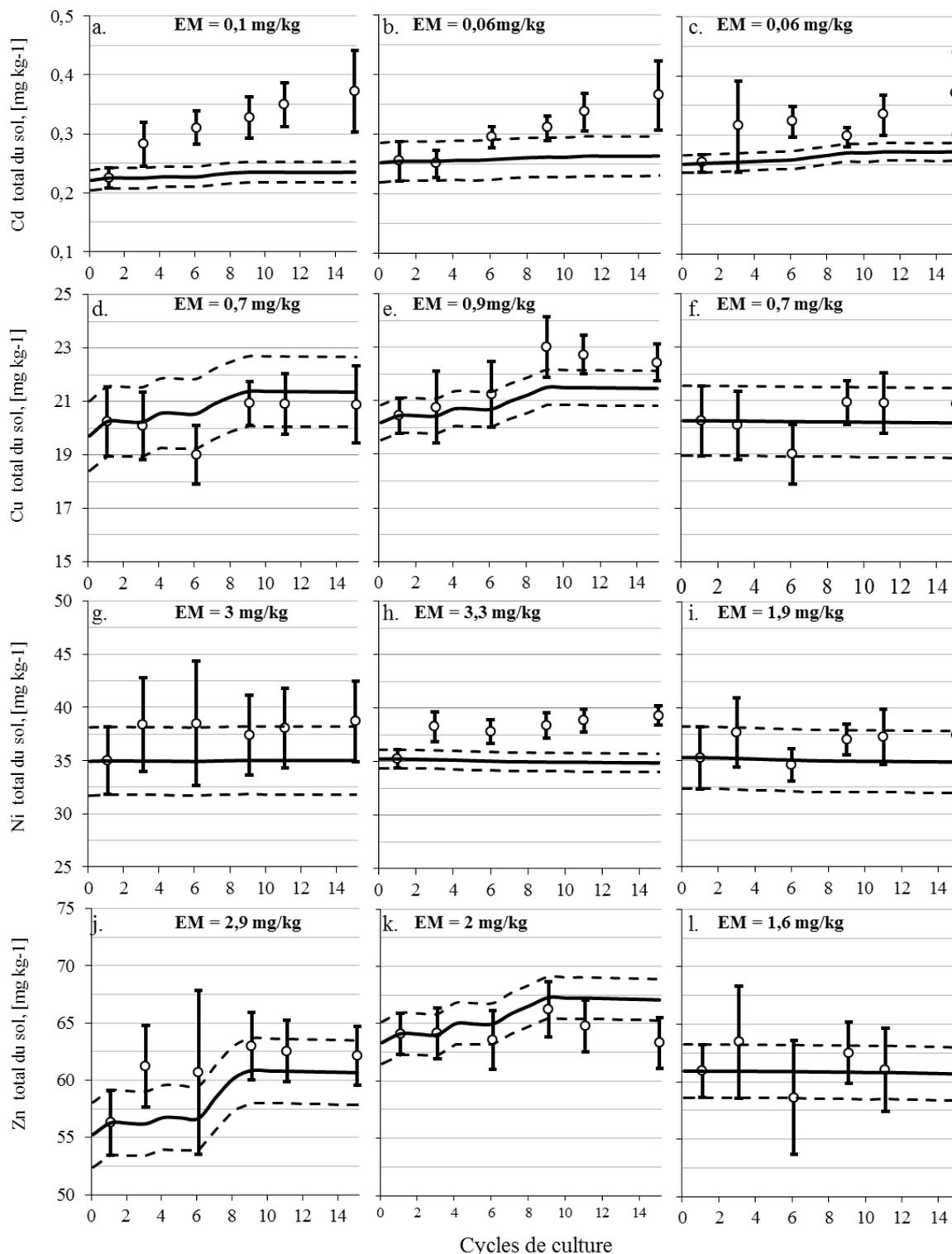


Figure 13 Profils de concentration en Cd (a, b, c), Cu (d, e, f), Ni (g, h, i) et Zn (j, k, l) simulés (courbes pleines) et mesurés (cercles) lors de l'apport de BCH (a, d, g, j), de BOUE (b, e, h, k) et de Minéral (c, f, i, l).

Lors d'apport d'engrais minéraux, le modèle ne simule pas de variation de concentration pour chacun des ETM avec des concentrations restant stable autour de $20 \pm 1 \text{ mg/kg}$ pour le Cu, $35 \pm 3 \text{ mg/kg}$ pour le Ni et $61 \pm 2 \text{ mg/kg}$ pour le Zn (figure 14.f, i et l). Le Cd présente une augmentation concentration de $0,02 \pm 0,02 \text{ mg/kg}$ (figure 14.c). Ces

tendances correspondent aux mesures réalisées sur le terrain pour lesquelles on n'observe pas d'augmentation sauf pour le Cd où on a une augmentation, supérieure à celle modélisée, de $0,12 \pm 0,07 \text{ mg/kg}$ (figure 14.c).

La figure 15 présente sous forme de boîte à moustache la distribution des valeurs calculées de chaque flux d'entrée et de sortie des ETM dans le sol.

Les valeurs médianes des flux d'entrée de Cd par apport de boue chaulée (*Ebch*), de boue non chaulée (*Eboue*) et de phosphore (*Ep*) (i.e. comprises entre 0,5 et 0,7 mg/m^2) sont équivalentes et de deux ordres de grandeur inférieures à la quantité de Cd initiale dans le sol (i.e. 75,5 mg/m^2). Concernant les flux médians d'entrée de Cd par les engrais N et K, ils sont de trois ordres de grandeur inférieurs aux autres flux d'entrées. Le flux de Cd prélevé par les plantes a atteint 0,3 mg/m^2 , soit un ordre de grandeur supérieur à *Sl*.

Les flux médians de Cu par apport de *BCH* et de *BOUE* sont équivalent (i.e 106 et 90 mg/m^2) et de deux à trois ordres de grandeur supérieurs aux flux d'entrées par apport d'engrais minéraux (i.e. entre 0,1 et 0,7 mg/m^2). Les flux de sorties *Sp* et *Sl* sont de deux ordres de grandeur inférieurs aux flux d'entrée par apport de PRO et de quatre ordres de grandeurs inférieurs à la quantité de Cu initiale dans le sol. Concernant le Ni, l'ensemble des flux médians d'entrée et de sortie est de trois à sept ordres de grandeur inférieurs à la concentration de Ni initiale dans le sol (i.e. $1,1 \cdot 10^4 \text{ mg/m}^2$). Les flux d'entrée *Ebch* et *Enpk* sont proche du flux médian de sortie *Sl* (i.e 13,5 et 4,1 mg/m^2 pour les apports de PRO et 6,2 pour *Sl*) et à un ordre de grandeur de *Sp* (i.e. 0,5 mg/m^2). Les flux médians *En* et *Ek* sont de un à deux ordres de grandeur inférieur aux valeurs les plus faibles des autres flux (i.e. 0,02 et 0,003 mg/m^2). Pour Zn, les flux médians *Ebch* et *Eboue* sont à deux ordres inférieurs *Csol* (i.e. 345 mg/m^2 et 260 mg/m^2 respectivement pour les PRO et $1,8 \cdot 10^4 \text{ mg/m}^2$ pour *Csol*). Les flux médians de sorties *Sl* et *Sp* sont sur le même ordre de grandeur que *Ep* (i.e. entre 2,7 et 19 mg/m^2). Les flux médians d'entrée *En* et *Ek* (i.e. 0,06 et 0,03 mg/m^2) sont de deux ordres inférieurs aux flux médians *Ep*.

D'une manière générale, les valeurs des moyennes françaises sont toujours légèrement inférieures aux valeurs médianes mesurées et calculées de l'essai « maïs grain ». Ces valeurs sont issues du rapport SOGREAH-ADEME (2007) et traitées de la même manière que pour l'essai « prairie » présenté précédemment.

La figure 16 représente le cumul des flux d'entrée et de sortie au terme des 15 cycles de cultures sur l'essai « maïs grain ». Pour Cu, Ni et Zn, les apports prépondérants au terme des 15 cycles de culture sont *Ebch* et *Eboue* avec *Ebch* > *Eboue*. Pour le Cd, c'est l'apport par engrais phosphaté pour la modalité Minéral qui domine avec un apport cumulé deux fois supérieur à l'apport de *BCH* et 4 fois supérieurs à l'apport de *BOUE*. Concernant le Ni, on a des sorties par lixiviation plus importantes (2 fois supérieures à *Ebch* et 4 fois supérieures à *Eboue*).

Les flux cumulés dus à l'apport d'engrais N et K ne sont pas représentés car ils sont quasiment nuls pour l'ensemble des ETM et donc négligeables.

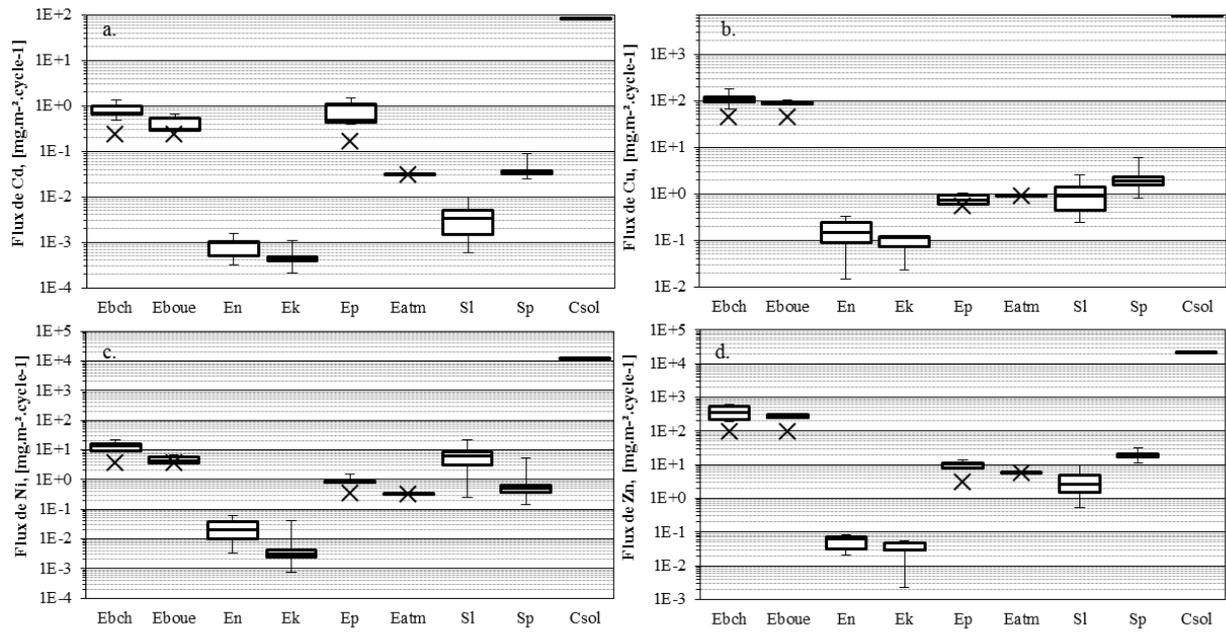


Figure 14 Flux de Cd (a), Cu (b), Ni (c) et Zn (d) entrant et sortant du sol. La concentration initiale des ETM dans le sol est représentée par Csol. Les croix représentent les valeurs moyennes françaises (ADEME, 2007).

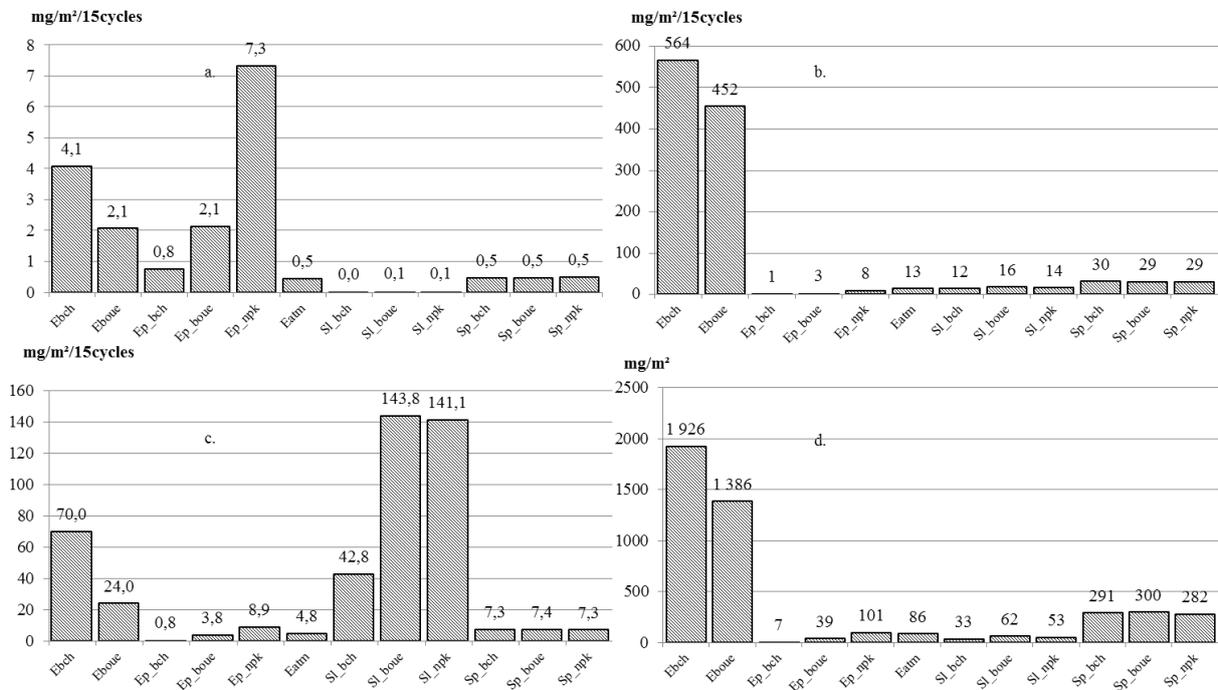


Figure 16 Cumul des flux d'entrées et de sortie (en valeur absolue) pour le Cd (a), Cu (b), Ni (c) et Zn (d)

V. Discussion

1. Essai « Prairie »

Dans un premier temps, il a été nécessaire de recalibrer les données sur l'année 2005. La méthode utilisée n'est fondée sur aucune certitude concernant l'évolution de la concentration de 2005 à 2007 mais elle semblait être cohérente vis-à-vis du modèle. En effet la méthode utilisée correspond au fonctionnement inverse du modèle, au lieu de partir d'une concentration t_0 pour arriver à t_n , cette méthode part de la concentration mesurée t_n pour retrouver t_0 . Étant donné que le modèle tend à être validé dans le sens chronologique, la méthode utilisée ici semble assez cohérente à défaut d'être validée. Malgré les efforts réalisés pour gommer au maximum ces différences dans la mise en place de l'essai, que ce soit au niveau de la répartition aléatoire des parcelles ou dans la réplétion des échantillons. Il apparaît que des variations de concentration initiale existent toujours. Afin de s'affranchir de ces variations, l'utilisation de la moyenne pour recalibrer les courbes a semblé être la meilleure option. De plus, les écarts-types autour de ces moyennes figurées sur les graphiques (figure 9,10 et 11), vont permettre de savoir si les variations de concentration peuvent être considérées comme étant significatives. En effet, j'ai considéré que si les variations de concentration au cours du temps ne dépassent pas les variations dues à la variabilité initiale alors il n'est pas possible de dire que ces variations sont significatives.

De ce fait, l'interprétation des concentrations de Ni (figure 10 d, e et f) va devoir prendre en compte le fait que les concentrations ne sortent pas des écarts-types. Les mesures et les valeurs modélisées restent dans l'incertitude et ne montrent donc pas d'évolution significative des concentrations. Cela valide en soi le modèle au bémol près que l'incertitude est très élevée et donc qu'une telle conclusion est risquée.

Pour cet essai, le problème rencontré pour étudier les profils de concentration des ETM consiste en l'absence d'écart type pour chaque valeur. Pour des questions budgétaires, il a fallu faire des choix quant aux échantillons à analyser. Les échantillons récoltés sur chaque répétition ont été regroupés dans un seul et même échantillon composite à analyser. De ce fait, les écarts de valeurs pouvant exister entre les différentes répétitions ne sont pas représentés ici car seule une moyenne de ces échantillons est disponible, or une moyenne sans écart type est difficilement analysable. Il aurait peut-être fallu privilégier cela et analyser chaque répétition au détriment d'autres analyses (par exemple raccourcir l'essai de quelques cycles ou bien analyser moins de modalités).

Concernant la concentration en Zn, les valeurs prédites par le modèle sont dans les mêmes gammes de valeurs que les concentrations mesurées pour les trois modalités (lisier, compost et témoin). Seul l'apport de PRO semble avoir un effet sur la variation de la concentration car les sorties (S_p et S_l) sont négligeables par rapport à la quantité de Zn apportée par le lisier et le compost. La valeur à t_8 lors d'apport de compost semble s'écarter du modèle cependant, comme expliqué précédemment, l'absence d'écart type ne permet pas d'expliquer une telle valeur. Il est difficile de savoir si cette valeur est le résultat d'une erreur

analytique auquel cas des écarts types suffisamment larges pourraient valider notre modèle pour t8 ou bien si la concentration mesurée en Zn diminue. Le second cas semble peu probable puisqu'aucune sortie ne semble être prépondérante et pouvoir justifier une telle diminution à ce moment de l'essai.

Pour Cu, le modèle suit les valeurs concentrées pour la modalité « témoin », jusque t4 pour la modalité « lisier » et t6 pour la modalité « compost ». Encore une fois, sans les écarts-types il est difficile de juger si oui ou non le modèle suit les concentrations mesurées. Il semblerait donc que le modèle surestime les concentrations à partir de t5 pour LISIER et t6 pour COMPOST. Plusieurs erreurs peuvent être envisagées pour corriger cette surestimation. Soit une surestimation de *Elisier* et *Ecompost*, ce qui semble assez peu probable du fait que la quantité apporté et la concentration en Zn sont des valeurs mesurées. Soit une sous-estimation de *Sp*, assez peu probable également et pour la même raison que précédemment, ce sont des valeurs mesurées. Une sous-estimation des dépôts de Cu par lixiviation peut être envisagée. Une des hypothèses possible permettant de soutenir cela, serait que la matière organique a une forte affinité le Cu. Le Cu est retenu par la matière organique qui est suffisamment fine pour se retrouver dans les phases particulaire mais trop grossière pour passer dans les filtres lors de l'analyse par extraction au CaCl₂. Le Cu ainsi retenu par la matière organique va être impliqué dans un phénomène de sortie par lessivage qui n'a pas pu être mesuré avec les techniques d'analyses utilisées (Besnard *et al.*, 2001).

La profondeur pourrait également influencer une telle surestimation de la concentration. Il a été montré sur un essai « maraichage » que la masse volumique apparente et la profondeur affectent les concentrations en ETM dans le sol (Poigny-Toplan 2013). La profondeur de sol considérée est de 20 cm, hors il suffit d'une erreur de quelques centimètres lors de la prise d'échantillon pour influencer de manière significative les résultats d'analyses. Si le modèle se base cette fois ci sur une profondeur de 25cm par exemple, le modèle se rapproche des valeurs mesurées avec des EM de 3,4, 5 et 2 mg/kg respectivement pour « lisier », « compost » et « témoin » (au lieu de 4,8, 6,9 et 2 mg/kg, figure 10.a, b et c). Il apparaît donc que la profondeur est un paramètre à renseigner de manière très précise. Dans ce cas il est difficile de conclure car la profondeur choisie initialement semble varier selon la présence de caillou ou de racine (pouvant apparemment gêner l'opération) lors de l'échantillonnage.

Finalement, les entrées par apports de PRO semblent être largement prépondérantes aux sorties par lixiviation ou par prélèvement des plantes pour le Cu, Ni et Zn. Cela peut se confirmer d'une part par l'augmentation très importante de la concentration dans les deux cas où l'on apporte des PRO et par l'absence de variation pour le témoin. Malgré une pluviométrie record à la Plaine des Palmistes entraînant une précipitation en excès importante, les concentrations en ETM dans la solution du sol restent assez faibles. Ceci est confirmé par Legros *et al.*(2013) qui montre que les sortie par Cu et Zn par la solution du sol sont généralement faibles par rapport aux concentrations mesurées dans les PRO. Cela ne permet donc pas de compenser les entrées par les PRO.

2. Essai « Maïs grain »

Dans un premier temps les valeurs de concentrations en Cd, Cu, Ni et Zn ont été calculées par le modèle proposé par Sauvé *et al.*, (2000) cependant les valeurs prédites étaient beaucoup plus élevées que les valeurs mesurées en 2004 et 2006. Cela peut être expliqué du fait que les paramètres physico-chimiques ayant servi à l'élaboration des équations décrites par Sauvé *et al.*, (2000) sont issus d'une large gamme de sols contaminés. N'ayant pas de corrélation satisfaisante et de distribution équivalente entre les concentrations mesurées et calculées, un autre modèle a été mis en place. Pour le Cu, le modèle ajusté est performant car il permet d'expliquer la globalité des points. Concernant le Ni, quelques valeurs semblent s'écarter mais globalement le modèle ne montre pas d'incohérence. Le R^2 est très élevé mais n'est pas forcément représentatif, sa valeur vient du fait que le modèle sépare les valeurs en deux blocs (tableau 3). Pour le Zn, aucun des paramètres à part le pH ne permettait d'expliquer les variations de la concentration. Le pH, bien qu'étant un paramètre significatif exprime assez difficilement les variations. Quant au Cd, le R^2 est assez bon et plutôt représentatif de la qualité de la modélisation. Concernant l'estimation de la concentration en ETM dans les grains, le fait de moyenner toutes les valeurs est discutable bien que cela soit à remettre dans le contexte du modèle. En effet, les sorties par prélèvement de plante influent assez peu par rapport aux autres flux. Une erreur à ce niveau ne va donc pas impacter de manière significative la prédiction des profils de concentrations en ETM dans le sol.

Selon le bilan entrée-sortie de Ni, les entrées sont équivalentes aux sorties. Le modèle prédit des concentrations stables au cours des cycles de cultures tandis que les mesures réalisées indiquent une augmentation significative entre t1 et t2. Un arrêt de cette augmentation a lieu après t2 et ce jusqu'à la fin de l'essai c'est-à-dire jusqu'à t15. Cette augmentation des valeurs mesurées semble assez difficile à expliquer par un processus physique car les apports faits sur les parcelles se font tout au long de l'essai. Deux solutions sont envisageables : une des sorties est surestimée ou bien les apports sont sous-estimés. Concernant les apports, une erreur semble assez peu probable du fait que les concentrations en ETM renseignées dans le modèle sont des valeurs qui ont été mesurées et les apports ont été renseignés par les responsables de la mise en place de l'essai et par l'agriculteur. Une erreur à ce niveau semble assez peu probable. Concernant les sorties, une erreur est possible pour la sortie par lixiviation car ce sont des valeurs calculées. Cependant, le fait de retirer toutes les sorties que ce soit par prélèvement par les plantes ou par lixiviation ne permet pas une augmentation suffisante pour atteindre les valeurs de concentration mesurée. En prenant l'exemple des parcelles où BCH est apporté, lorsque l'on considère toutes les sorties, la concentration dans le sol à t15 est de 35 ± 2 mg/kg. En ne considérant que les entrées elle est de $35,14 \pm 2$ mg/kg alors que la concentration mesurée est de 39 ± 4 mg/kg. D'après l'équation (1), le modèle se cale sur la première valeur mesurée. Il suffit donc d'une erreur sur cette mesure pour fausser le reste de la modélisation.  tant donné que les concentrations mesurées suivent la même tendance à la stabilité que les concentrations modélisées (  partir de t2) avec un décalage d'environ 4mg/kg, la piste d'une erreur analytique sur la première mesure est privilégiée. L'absence de variation de la concentration s'explique du fait que les PRO sont assez peu concentrés en Ni par rapport à la concentration initiale du sol.

Contrairement à tous les autres ETM, le cumul des sorties par lixiviation n'est pas négligeable comparée aux entrées par apport de PRO dans le cas du Ni.

Le modèle suit assez bien le profil des concentrations en Zn et Cu mesurées dans le sol. Dans le cas du Cu, lorsque BCH est apporté, les concentrations modélisées sont un peu inférieures tandis que pour le Zn c'est l'inverse. Lorsque la BOUE est apportée c'est le cas contraire, les concentrations modélisées sont un peu inférieures. Enfin, lorsque l'on apporte des engrais minéraux, la tendance à la stabilité est présente pour les valeurs mesurées et modélisées. Dans tous les cas, le modèle peut être validé car malgré les écarts, les intervalles d'erreurs se croisent pour chaque cycle.

Une différence de profil peut toutefois être notée selon le PRO apporté dans le cas du Zn. Une augmentation de 5,4 mg/kg est modélisée lorsque l'on apporte BCH tandis que la concentration modélisée augmente de 3,7 mg/kg dans le cas où l'on apporte BOUE. Deux paramètres expliquent cette différence, d'une part la concentration en ETM dans BOUE est moins élevée que dans BCH (figure 15). Au terme des 15 cycles, 1926 mg/m²/15cycles de Zn sont apportés par les apports de BCH contre 1386 mg/m²/15cycles dans le cas de BOUE. D'autre part, le phénomène de lixiviation est plus important dans le cas où on apporte BOUE, il serait responsable de la sortie de 62 mg/m²/15cycles contre 33 mg/m²/15cycles pour BCH sur la totalité de l'essai (figure 16). Comme le même volume d'eau est mis en jeu dans les deux cas, la différence ne peut être due qu'à la concentration dans la solution du sol. D'après Giroux *et al.*, (2008), un pH basique défavorise la solubilité de la plupart des ETM. Il a également été montré l'influence de l'addition de matières fertilisantes sur la fraction extractible d'ETM d'un sol. Dans cette étude menée par Juste et Solda (1988), la fraction extractible dans le cas du sol « témoin » est de 7,9 mg de Zn/kg de sol sec. Lorsque de la chaux est apportée on passe à une concentration de 1,7 mg de Zn/kg de sol sec. C'est pour cette raison que le pH est un des seuls paramètres mesurés (avec la concentration dans les sols et les boues) et pris en compte dans la législation concernant l'épandage de boue (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, Du Développement Durable et de l'Aménagement Du Territoire, 2009). On peut appliquer ce raisonnement à tous les autres PRO étudiés ici. En effet que ce soit pour Cd, Cu ou Ni l'apport en ETM est toujours plus élevé par apport de BCH que de BOUE et au contraire la concentration en ETM dans la solution du sol est plus élevée lorsque l'on apporte de la BOUE que BCH.

Dans le cas du Zn, une observation peut être faite concernant l'apport par retombée atmosphérique. L'apport cumulé sur les 15 cycles de Zn par retombée atmosphérique est 10 fois inférieur aux apports cumulés en Zn de PRO. C'est le rapport le plus faible par rapport à Cd, Cu ou Ni où l'on a au moins un facteur 20. A partir de t₉, il n'y a plus d'apport de PRO, c'est pourquoi dans le cas de Cu et Ni une légère diminution de la concentration peut être observée. En effet les apports d'engrais minéraux ne permettent pas de compenser les départs par prélèvement et par lixiviation. Dans le cas du Zn, la concentration reste constante jusque t₁₅, les retombées atmosphériques permettent de compenser les différents départs. D'après le rapport SOGREAH-ADEME (2007), à l'échelle de la France métropolitaine, la deuxième source prépondérante d'entrée de Zn sur les sols agricoles sont les retombées atmosphériques avec une contribution de 11% environ.

Les profils de concentrations modélisés pour le Cu dans le cas de BCH et BOUE sont similaires. On est dans le même cas de figure présenté précédemment où l'augmentation dans le cas de BCH est un peu supérieure (+1,6 mg/kg pour BCH et +1.3 mg/kg pour BOUE). Comme pour le Zn, des paliers sont visibles à t1, t4 et entre t7 et t9. Ils sont très légèrement visibles pour Cd et pas du tout pour Ni. La taille de ces paliers est inversement proportionnelle à l'écart de grandeur entre la concentration en ETM dans le sol et dans les PRO. Ainsi, plus les paliers sont visibles et moins la différence de concentration entre le sol et les PRO est importante.

Pour le Cd, le modèle ne suit pas du tout la même évolution que les concentrations mesurées. D'après les valeurs de Cd apportés par apport d'engrais phosphaté et par apport de PRO pour chacune des modalités, le flux de Cd sur les 15 cycles est quasiment identique à chaque fois. Si les entrées de Cd sont additionnées, cela donne 0,8 mg/m²/15cycles pour BCH, 2,1 mg/m²/15cycles pour BOUE et 7,3 mg/m²/15cycles pour Minéral (figure 16). D'après le rapport SOGREAH-ADEME (2007), à l'échelle de la France métropolitaine, la première source prépondérante d'entrée de Cd sur les sols agricoles se fait par apport d'engrais minéraux et particulièrement par les engrais phosphatés. Ces engrais ont des teneurs en Cd relativement importantes et variables en fonction du gisement minier ayant fourni la matière première à leur fabrication. La présence d'ETM est due en grande partie à des impuretés présentes naturellement dans les matières premières et non complètement éliminées au cours du process. Dans le cas de l'essai, l'apport de Cd par les PRO reste prépondérant par rapport à l'apport de Cd par les engrais phosphaté dans les cas où seul un ajustement par engrais minéraux est réalisé. Dans le cas où la fertilisation est réalisée uniquement avec des engrais minéraux, l'apport de Cd est supérieur à celui pour les traitements BOUE et BCH.

Comme pour le Ni, plusieurs solutions sont à envisager afin de comprendre l'erreur de modélisation de la concentration en Cd dans le sol. Dans ce cas, les erreurs pouvant être discutées sont soit une erreur de mesure concernant les sorties par lixiviation soit une erreur concernant les entrées par apport d'engrais phosphaté soit une sous-estimation des retombées atmosphériques. Concernant la sortie par lixiviation, les concentrations de Cd ont déjà subi une modification par rapport aux concentrations calculées. Il n'est donc pas envisageable de diminuer à nouveau cette concentration. De plus le total des sorties des Cd par lixiviation est quasiment nulles (3E-2 mg/m²/15cycles pour BCH et 6E-2mg/m²/15cycles pour BOUE et Minéral, voir figure 16). La deuxième possibilité viendrait d'une erreur concernant l'estimation d'engrais phosphaté apporté. Afin de palier à l'erreur d'estimation, il faudrait un facteur 70 pour la modalité BCH et un facteur 15 pour la modalité BOUE concernant l'apport en engrais phosphaté. Par rapport à la moyenne à l'échelle française (voir figure 15) la valeur médiane de flux de Cd par apport d'engrais phosphaté est 5 fois supérieure. Ces erreurs peuvent être envisageables bien que le flux de Cd que cela engendrerait paraît très important au vu de la moyenne nationale. La troisième erreur possible serait due à une sous-estimation des entrées de Cd par retombée atmosphérique. La valeur indiquée dans le modèle est issue de l'inventaire des ETM entrants dans les sols agricoles français de Belon *et al.*,(2012) afin de corriger l'erreur du modèle il faudrait un facteur 100 soit un apport de 3 mg/m² tous les ans. Cela semble être une valeur aberrante sachant que, d'après Luo *et al.* (2009), les retombées

atmosphériques de Cd en Chine sont de $0,4\text{mg}/\text{m}^2$. Il semble assez peu probable que dans une région telle que le Haut-Rhin les retombées soit 10 fois supérieures à celle de la Chine qui est pays hautement plus industrialisé sachant que la présence de cadmium dans l'atmosphère provient principalement de la combustion des combustibles solides, du fioul lourd mais également d'incendie de forêts (ADEME, 2007). Finalement, il est difficile de conclure quant à une explication de la sous-estimation du modèle. La piste d'une erreur analytique paraît difficilement envisageable du fait de la tendance nette à l'augmentation (pour BCH et BOUE, un peu moins pour Minéral) tout au long de l'essai.

3. Comparaison des deux essais

Les deux essais ont été choisis afin de valider le modèle sur un ensemble d'essais ayant des caractéristiques différentes. Lorsque les flux médians de Cu, Ni et Zn par cycle des deux essais sont comparés, un certain nombre de différences peuvent être observées. Tout d'abord, les flux médians entrants par apports de PRO sont systématiquement supérieurs dans le cas de l'essai prairie. Il y a un facteur 2 pour Cu, 10 pour Ni et un peu plus de 3 pour Zn. Ceci est à mettre en relation avec le fait que les quantités de PRO apportées au cours de l'essai sont très largement supérieures dans le cas de l'essai prairie. Au terme des 8 cycles de cultures, $22\text{ kg MS}/\text{m}^2$ de compost et $28\text{ kg MS}/\text{m}^2$ de lisier sont apportés sur l'essai prairie. En comparaison, seulement $2,7\text{ kg MS}/\text{m}^2$ pour BCH et $1,33\text{ kg MS}/\text{m}^2$ sont apportés au terme des 15 cycles pour l'essai d'Ensisheim. Il en est de même pour les sorties par lessivage pour lesquelles il y a un facteur 10 pour Cu, 6 pour Ni et 5 pour Zn. Dans tous les cas les flux médians de sorties d'ETM par lixiviation sont supérieurs dans le cas de l'essai « prairie » pour lequel la lame d'eau drainante est de $3,15\text{ m}/\text{cycle}$ en moyenne contre $0,18\text{ m}/\text{cycle}$ pour l'essai « maïs ». Ainsi, les conditions climatiques tropicales et les pratiques culturales de l'essai prairie entraînent des sorties par lixiviation et par prélèvement des plantes et des entrées d'ETM par apport de PRO beaucoup plus importantes. Les processus mis en œuvre dans l'essai « prairie » et qui déterminent le flux net d'apport d'ETM au sol sont beaucoup plus intenses que les processus de même nature mis en œuvre dans l'essai « maïs ».

Cependant, les profils de flux cumulés (figure 12 et 16) sur l'ensemble des cycles pour les deux essais ne semblent pas différents. Dans les deux cas, le cumul des flux d'entrée d'ETM par apport de PRO est supérieur à tous les autres paramètres sauf dans le cas du Ni. Pour l'essai « maïs » le cumul de flux de Ni majoritaire sur les autres est *Sl* (figure 16.c) sauf lorsque l'on apporte BCH. Pour l'essai « prairie », *Sl* est seulement deux fois inférieur à *Elisier* (figure 12.b) par contre il est 10 fois inférieur à *Ecompost*. Il semblerait que pour le Ni contrairement à Cu et Zn, les flux de sorties d'ETM par lixiviation ont une participation importante dans la prédiction des profils de concentration en ETM dans le sol.

Dans le cas de l'essai « maïs », les augmentations de concentrations engendrées par les pratiques culturales restent raisonnables (de l'ordre de quelques pourcents) contrairement à l'essai « prairie » où les quantités d'ETM apportées plus conséquentes et sur un temps plus court (i.e. 8 ans au lieu de 15 ans pour l'essai « maïs »). Notamment pour le Zn pour lequel les quantités d'ETM apportées sont de l'ordre de 30% de la quantité initiale dans le sol.

En 2013, le modèle a été validé sur un essai sur l'île de la Réunion avec un système maraîcher (Poigny-Toplan 2013). A l'instar de ce que j'ai mis en évidence sur les essais « prairie » et « maïs », il a également été montré que les flux impliqués par les apports de PRO étaient majoritaires sur les autres flux. Cependant, l'application de produits phytosanitaires et l'exportation des ETM par les plantes sont apparus comme des flux non négligeables, notamment pour le Cd. L'essai « maïs » a également mis en évidence l'importance, d'une part, des flux entrant de Cd engendrés par les engrais phosphatés et, d'autre part, des flux sortant de Ni par lixiviation. Les profils de concentration des ETM dans les sols agricoles amendés en PRO devraient donc pouvoir être prédits précisément à long-terme en tenant compte uniquement des apports d'ETM par les PRO pour Cu et Zn. En revanche, les autres flux d'entrées et de sorties devraient être également considérés pour Cd et Ni.

Conclusion

Cette étude m'a permis de valider le modèle d'accumulation des ETM dans le sol suite à l'apport de PRO et/ou d'engrais minéraux sur un essai à l'île de la Réunion et un autre dans le Haut-Rhin. Malgré la différence de ces essais par leur contexte climatique et leur système cultural le modèle a su prédire de manière satisfaisante les profils de concentrations en Cd, Cu, Ni et Zn dans les sols à l'exception notable de Cd dans l'essai « maïs » pour lequel l'accumulation observée n'est actuellement pas expliquée. L'évaluation des flux médians et cumulés en ETM a permis de mettre en évidence l'importance de l'apport en ETM par les PRO. L'application d'engrais phosphaté s'est avéré être un flux non négligeable dans le cas du Cd. Pour le Ni, la sortie d'ETM par lessivage s'avère être un flux non négligeable à considérer dans la prédiction des profils de concentrations en ETM dans le sol.

Par manque de temps, je n'ai pas pu utiliser le modèle sur l'ensemble des données disponibles sur l'essai « prairie », à savoir les quatre modalités de fertilisation et les cinq autres éléments traces étudiés en plus des résultats présentés dans le rapport. L'analyse de ces résultats complémentaires pourrait nous apprendre si le modèle est capable de simuler l'effet de différentes doses de PRO appliquées sur l'accumulation des ETM dans le sol. Des analyses sur les différentes formes d'ETM dans le sol réunionnais, notamment sur les formes échangeables dans la solution du sol et de nouvelles analyses concernant les échantillons de sol des années 2005 et 2006 permettraient de compléter la base de données et pourraient nous aider à développer le modèle vers la prédiction non seulement des concentrations totales en ETM dans les sols mais également de leur disponibilité. Après avoir validé le modèle sur deux essais à l'île de Réunion, un sur prairie et l'autre maraîchage, et un essai de grande culture en Alsace, il pourrait être pertinent de valider le modèle sur un type de culture où la part d'exportation par les plantes serait plus importante. L'exemple de la canne à sucre sur l'île de la Réunion pourrait constituer un essai intéressant au vue de la quantité très importante de biomasse exportée (environ 100 t MS/ha).

Bibliographie

- Albiach, R., Canet, R., Pomares, F., Ingelmo, F., (2001). Organic matter components, aggregate stability and biological activity in a horticultural soil fertilized with different rates of two sewage sludges during ten years. *Bioresource Technology* 77, 109–114.
- Amlinger, F., Pollak, M., & Favoino, E. (2004). Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilisers. Final Report. Perchtoldsdorf (Austria).
- Baize, D. (1997). Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. *Courrier de L'environnement de l'INRA* n°22, 37–46.
- Baize, D., Sterckeman, T., (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *The Science of The Total Environment* 264 (1–2), 127–139.
- Baize, D., Les Éléments Traces Métalliques (ETM) dans les sols: Tout ce qu'il faut savoir! Interface (1-28 p.). [Cours en ligne], (2007). URL :<http://www.afes.fr/cours-56.php>. (accessed 02.05.13)
- Baize, D., Girard, M.-C.. (2008). «Référentiel pédologique», Quae, 480pp
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I. Z., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, a O., Guellier, C. R. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *The Science of the Total Environment*, 439, 87–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.09.011
- Besnard, E., Chenu, C., & Robert, M. (2001). Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 112(3), 329–37. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11291439>
- Bravin, M. N., (2012). Contamination des sols par les Eléments Traces en contexte de recyclage agricole de PRO. Université de Montpellier SupAgro, Montpellier, France, 203 p. Thèse (Dr. Sciences Agronomiques).
- Chabalier, P., Van de Kerchove V., et Saint Macary H., (2006) - Guide de la fertilisation organique à La Réunion., (Montpellier, CIRAD), 302 p.
- Dauguet, S., Denaix, L., Nguyen, C., Royer, E., Levasseur, P., Lespes, G., ... Pouech, P. (2011). Mesures des flux d'éléments traces (Pb, Cd, As, Cu, Zn) dans les sols, végétaux, porcs et lisiers des exploitations porcines du Sud-Ouest. *Innovations Agronomiques*, 17, 175–190.
- Doelsch, E., Deroche, B., Van de Kerchove, V., (2006). Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean). *Chemosphere* 65, 286–293.

- Doelsch, E., Masion, A., Moussard, G., Chevassus-Rosset, C., & Wojciechowicz, O. (2010). Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils. *Geoderma*, 155(3-4), 390–400.
- Efroymsen, R.A., Sample, B.E., Suter, G.W., (2001). Uptake of inorganic chemicals from soil by plant leaves: Regressions of field data. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 2561–2571.
- Franco, A., Schuhmacher, M., Roca, E., Luis Domingo, J., (2006). Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: Estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartiment model. *Environment International* 32, 724–732.
- Giroux, M., Deschenes, L., Chassé, R. (2008). Les éléments traces métalliques (ÉTM). *Conservation Des Ressources*.
- Juste C., Solda P. (1988). Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité de cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendés par des boues de station d'épuration, *Agronomie*, 8, 897-904.
- Kabata-Pendias, A., (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122, 143–149.
- Karim, D., Christine, A., Dalila, H., Jean-marc, G., Virginie, P., Sabine, H., (2014). Potentiel de substitution des engrais minéraux azotés par des produits résiduaux organiques à l'échelle d'un territoire Résumé Résultats et discussion, 1(1), 60–63.
- Legros, S., Doelsch, E., Feder, F., Moussard, G., Sansoulet, J., Gaudet, J.-P., Rigaud, S., Doelsch, I.B., Macary, H.S., Bottero, J.-Y., (2013) Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water–soil–plant system. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 164, 70–79.
- Lopes, C., Herva, M., Franco-Uría, A., Roca, E., (2011). Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: evaluating the risk of transfer into the food chain. *Environ SciPollutRes* 18, 918–939.
- Luo L, Ma Y, Zhang S, Wei D, Zhu YG. (2009) An inventory of trace elements inputs to agricultural soils in China. *J Environ Manag*;90:2524–30
- Mallmann, F.J.K., dos Santos, D.R., Ceretta, C.A., Cella, C., Šimůnek, J., van Oort, F., (2012). Modeling field-scale vertical movement of zinc and copper in a pig slurry-amended soil in Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 243, 223–231.
- Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, Du Développement Durable et de l'Aménagement Du Territoire (2009)., « Eléments de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues de traitements des eaux usées ». 1–15.

- MVAD (Mission de Valorisation Agricole des Déchets). FICHES PRATIQUES et GISEMENTS de matières organiques - Ile de La Réunion [Pages Web], (2007) URL <http://www.mvad-reunion.org/-Caracterisation-des-matieres> (accessed 8.20.13).
- Pellerin S., Dorioz J.-M., C. Morel, (2005). Bilan environnemental du phosphore. pp. 628-649. In: Sols et environnement. Ed M.C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin, J.-L. Morel. Dunod, Paris.
- Raunet, M. (1991) « Le milieu physique et les sols de l'île de La Réunion » CIRAD, Région Réunion. 438
- Robert R. (1999) « Les régions climatiques de l'île de La Réunion (Evolution des connaissances depuis quarante ans : 1958-1998) »
- Sauvé S., Hendershot W., A. H. E. (2000). Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. 7, 34, 1125–1131.)
- SOGREAH-ADEME, (2007). Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine: bilan qualitatif de la contamination par les éléments traces métalliques et les composés traces organiques & application quantitative pour les éléments traces métalliques (RAPPORT FINAL No. N° 1 34 0243).

Tables des sigles

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Cd : Cadmium

C/N : Carbone/Azote

CTO : Composé Trace Organique

Cu : Cuivre

ETM : Élément Trace Métallique

ETR : Evapotranspiration Réelle

ETP : Evapotranspiration Potentielle

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

MO : Matière Organique

MSRA68 : Syndicat Mixte de Recyclage Agricole du Haut-Rhin

MVAD : Mission de Valorisation des Déchets Agricoles

RLM : Régression Linéaire Multiple

RU : Réserve Utile

SOERE-PRO : Système d'Observation et d'Expérimentation au long terme pour la Recherche en Environnement sur les impacts environnementaux du recyclage de Produits Résiduaux Organiques sur les écosystèmes cultivés

PRO : Produit résiduaire organique

Zn : Zinc