



**Etude d'évaluation du risque de mobilité des métaux
dans l'agrosystème contaminé de
Pierrelaye-Bessancourt : prospections du site,
fonctionnement des sols et tests de lixiviation.**

Médard Thiry, Fok van Oort, Isabelle Lamy, Julien Thiesson, Alain Tabbagh,
Fatima Tamtam

► **To cite this version:**

Médard Thiry, Fok van Oort, Isabelle Lamy, Julien Thiesson, Alain Tabbagh, et al.. Etude d'évaluation du risque de mobilité des métaux dans l'agrosystème contaminé de Pierrelaye-Bessancourt : prospections du site, fonctionnement des sols et tests de lixiviation.. 2011. hal-00647539

HAL Id: hal-00647539

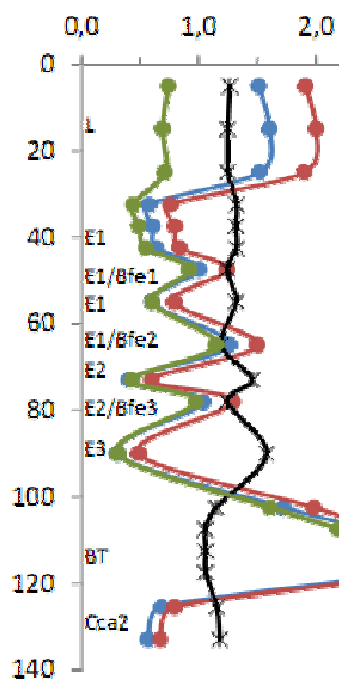
<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00647539>

Submitted on 28 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude d'évaluation du risque de mobilité des métaux dans l'agrosystème contaminé de Pierrelaye-Bessancourt : prospections du site, fonctionnement des sols et tests de lixiviation.



Pierrelaye - T6_35

glosses et invaginations sous le crêpe noir
des sols morts de la morne plaine



Médard Thiry,
Folkert van Oort,
Isabelle Lamy,
Julien Thiesson,
Alain Tabbagh,
Fatima Tamtam

Référence :
No. Rapport : R111125MTHI

Réf. contrats ARMINES : 80314
80313
80312
71012

Mines-ParisTech – Centre de Géosciences
Equipe Géologie
35, rue Saint Honoré
77300 Fontainebleau, France

Tél. 01 64 69 49 27

Fax 01 64 69 47 13

Référence type :

Thiry M., van Oort F., Lamy I., Thiesson J., Tabbagh A., Tamtam F. (2010). Etude d'évaluation du risque de mobilité des métaux dans l'agrosystème contaminé de Pierrelaye-Bessancourt : prospections du site, fonctionnement des sols et tests de lixiviation. Rapport technique No R111125MTHI, Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France. 169 pages.

par suite d'une remise en page du document pour la mise en ligne le nombre de pages diffère de la version originale

Ce document a été élaboré dans le cadre des conventions :

contrats Armines

contractants

71012	031300 - Agence Eau Seine-Normandie
80312	230905 - Conseil Général Val-d'Oise
80313	799900 - SIAAP
80314	232100 – Conseil régional IDF

EQUIPE	GEOLOGIE
VISA	Isabelle Cojan

Sommaire

1	CONTEXTE DE L'ETUDE.....	1
1.1	TRAVAUX ANTERIEURS	1
1.2	MISE EN PLACE DU PROJET ACTUEL.....	2
1.3	LES CHANGEMENTS INTERVENUS APRES MISE EN PLACE DU PROJET	3
1.4	REORIENTATION DU PROJET	3
1.5	LE SECTEUR ETUDIE	4
2	PROSPECTION GEOPHYSIQUE	5
2.1	OBJECTIF	5
2.2	LES METHODES.....	6
2.3	RESULTATS	11
2.4	CONCLUSION SUR LA DETECTION DES STRUCTURES.....	27
3	RECONNAISSANCE DES SOLS	28
3.1	LE PROFIL PEDOLOGIQUE	29
3.2	INTERPRETATION DES STRUCTURES POLYGONALES	~
3.3	ROLE DES STRUCTURES POLYGONALES SUR L'INFILTRATION DES EAUX.....	
4	STRUCTURES ET FONCTIONNEMENT DES SOLS	
4.1	LA COUVERTURE PEDOLOGIQUE DE LA PLAINE DE PIERRELAYE-BESSANCOURT.	42
4.2	EVOLUTION DES SOLS SOUS CONTRAINES ANTHROPIQUES	49
4.3	RELATIONS ENTRE LES EVOLUTIONS PEDOLOGIQUES ET LE DEVENIR DES ETM.....	64
4.4	DISTRIBUTION DES METAUX A L'ECHELLE MICRO- ET SUBMICROSCOPIQUE.....	71
4.5	CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SOLS DE PIERRELAYE	81
4.6	CONCLUSIONS	89
5	TESTS DE LESSIVAGE DES METAUX.....	92
5.1	METHODOLOGIE.....	92
5.2	LES RESULTATS.....	97
5.3	CONCLUSION : COMPARAISON DES RESULTATS A DES TESTS NORMALISES.	122
6	RECHERCHE D'ANTIBIOTIQUES RESIDUELS	123
6.1	PROBLEMATIQUE.....	123
6.2	METHODOLOGIE.....	124
6.3	CONCLUSION : PRESENCE ET PERSISTANCE DES ANTIBIOTIQUES	128
7	CONCLUSIONS GENERALES ET PROSPECTIVES.....	129
7.1	LA STRUCTURE DES SOLS	129
7.2	LE FONCTIONNEMENT DES SOLS	129
7.3	LA MOBILITE DES METAUX.....	130
7.4	LES POLLUANTS ORGANIQUES	130
7.5	LES ALTERNATIVES	130
8	REFERENCES.....	132
9	ANNEXES	138

Synopsis

L'objectif de cette étude est **prospectif**, pour essayer de comprendre comment se comporteront les métaux en fonction des scénarii d'utilisation du foncier dans le moyen terme (les 50 ans à venir). L'étude n'est pas un "inventaire" de l'état de pollution de la plaine. Ce sont les mécanismes de fixation et de libération des métaux dans ces sols pollués qu'il faut comprendre. Dans ce sens, l'étude se veut un outil d'aide à la décision pour les aménagements futurs du territoire. Plusieurs résultats nouveaux ont été obtenus et ils permettent de nourrir la réflexion sur les divers aménagements envisageables.

- 1- La reconnaissance par les prospections géophysiques de **structures polygonales qui conditionnent très fortement les modes et lieux d'infiltration des eaux.**
- 2- L'étude des sols a mis en lumière **l'impact de l'irrigation sur les organisations fondamentales des matériaux** constitutifs des sols. L'irrigation a conduit à la déstabilisation des argiles des sols. De ce fait elles ne jouent plus le rôle de rétention. En revanche, les sols se caractérisent par l'abondance des matériaux amorphes et mal cristallisés, métastables, tant minéraux qu'organiques. L'essentiel des métaux est lié à ces phases métastables. **Il n'y a pas dans les sols de complexes ou de minéraux stables qui séquestrent les métaux de façon durable.** Toutes les phases porteuses de métaux sont plus ou moins directement liées aux anciennes conditions d'hydromorphie (irrigation). **L'arrêt de l'irrigation va déstabiliser progressivement ces complexes porteurs et libérer à échéance plus ou moins lointaine les métaux retenus.**
- 3- Des antibiotiques **ont été mis en évidence dans les sols de labour** de la plaine et dans les horizons plus profonds. Les antibiotiques sont susceptibles d'agir sur les microorganismes des sols, même à faible concentration, et de ce fait présenter des risques environnementaux. De plus, **métaux lourds et antibiotiques sont suspectés d'inter-réagir en favorisant la résistance des bactéries.**
- 4- Les tests de lixiviation (lessivage/mobilisation) effectués sur colonnes et en batch montrent la sensibilité des métaux à l'acidification du milieu et à l'oxydation de la matière organique. Ces résultats sont à mettre en regard avec l'évolution prévisionnelle des sols après arrêt de l'irrigation (ce qui est le cas actuel). L'arrêt de l'irrigation conduira progressivement à une acidification des sols et à l'oxydation de la matière organique : **à l'avenir il y aura très probablement accélération de la migration des métaux vers les horizons profonds et/ou la nappe phréatique.** Les tests de lixiviation montrent en outre qu'**aucun échantillon de sol testé n'est recevable pour un stockage en déchets inertes.** Les résultats des tests dépassent en moyenne 3 fois la valeur seuil pour Pb, 10 fois la valeur seuil pour Cd et environ 10 fois la valeur seuil admise pour Zn.
- 5- Les options de réaménagement sont discutées sous le regard sols/paysages. **L'excavation des sols** (outre les volumes de sol à stocker) laissera en place un patchwork de zones à terres argilo-sableuses qui peuvent supporter des plantations et de zones rocheuses/rocailleuses plus difficilement "végétalisables". **Le maintien en place des sols** soulève d'autres problèmes : (1) en cas de boisement, la mobilité des métaux entraînera leur évacuation vers d'autres compartiments (impact acceptable ? car une partie sera séquestrée en profondeur et une autre partie évacuée vers la nappe) ; (2) les sols en place génèrent des poussières (dispersion dans l'environnement et inhalation humaine), il faudra éventuellement préconiser des pratiques culturales qui limitent la génération de poussières ; (3) dans tous les cas il faudra être attentif aux travaux de terrassement et prévoir un plan de gestion et de contrôle des terres remuées et évacuées. **La dispersion incontrôlée des terres est certainement un risque majeur.**

Remerciements

Au début fut l'exploration géophysique, ... course de quad à travers les blés montés, le 18 mars 2008
l'équipe de géocarta : *Michaël Chemin et Guillaume Hullin*,
les Mines ParisTech : *Sabine Liourzou et Médard Thiry*
les géophysiciens de Sysiphe : *Julien Thiesson et Alain Tabbagh.*,
qui ont encore récidivé le 11 juillet 2008 alors que les blés étaient murs

Il faut particulièrement remercier toutes les personnes qui ont été sur "sur la morne plaine"
pendant la semaine du 3 au 7 novembre 2008, avec la pluie, le brouillard et les rafales de vent,
creusement des tranchées, levée des coupes, échantillonnage, mesures géophysiques
... en vrac par ordre alphabétique et toutes les unités de recherche mêlées,
sans distinction de grade, tous avec enthousiasme et bonne humeur :
Sébastien Breuil, Claire Brinon, Ghislaine Delarue, Roger Guérin, Mickael Hedde, Farid Julliot,
Isabelle Lamy, Sabine Liourzou, Guillaume Morin, Fok van Oort,
Jean Soubirou, Fatima Tamtam, Julien Thiesson, Médard Thiry, Aurélie Trouvé, Rémy Valois

Ce programme a aussi bénéficié de l'aide d'un grand nombre de personnes, lors
des différentes étapes de prélèvement, de préparation, de conditionnement,
d'analyse, et d'archivage des échantillons.

A l'unité Pessac de l'INRA :

Sébastien Breuil, Ghislaine Delarue, Jean Pierre Pétraud, Amélie Trouvé,
et Kenji Fujisaki et Romain Dairon, stagiaires en M2

Au CEA SIS2M / LAPA de Gif-sur-Yvette

un grand merci à *Eddy Foy*

pour son aide à la réalisation des cartographies élémentaires par microfluorescence-X.

A Mines-ParisTech et Armines :

Noëlia Carrillo, Sabine Liourzou, Nelly Martineau, Jean Soubirou

A la DRIAF *Christian Dron* pour l'administration et la coordination du projet

1 Contexte de l'étude

1.1 Travaux antérieurs

Le site de Pierrelaye a été en grande partie sous culture maraîchère jusqu'en 1999. Les cultures maraîchères ont été arrêtées pour raison sanitaires par décision préfectorale. Par la suite les terrains agricoles ont été dévolus à différentes productions à destination non alimentaire. A la suite de la décision préfectorale a été établi un bilan environnemental de la qualité des sols (Lamy et al., 2004 ; rapport final du programme EPANDAGRI) qui concluait à une forte accumulation en matières organiques d'origine urbaine et de micropolluants métalliques, principalement Zn, Pb, Cu et Cd dans les horizons de surface, et localement par des migrations de métaux (Zn, Cd) vers la profondeur. Compte tenu des stocks de métaux accumulés dans ces sols, estimés à environ 1 kg/m^2 (dont $\frac{3}{4}$ dans l'horizon de labour), il est apparu indispensable de prévoir le devenir des polluants et d'évaluer, à moyen terme, les risques de leur transfert vers la nappe.

Dans le programme EPANDAGRI était apparu l'importance de la matière organique dans ces sols et aussi le caractère hydromorphe, ou du moins l'hydromorphie temporaire des sols.

- 1) La matière organique est très abondante dans les sols de la Plaine de Pierrelaye, de 5 à 15 fois plus que dans un sol agricole analogue. Elle est issue des épandages qui apportaient au début surtout des matières fécales, puis dans les années récentes des matières organiques ménagères, des papiers, etc. ... Il existe une corrélation très forte entre teneur en matière organique et teneurs en métaux, qui laissent supposer que l'essentiel des métaux est lié à la matière organique. Cette liaison matière organique/métaux est très communément admise dans la littérature.
- 2) De plus, de grandes quantités d'évaporites, (microcristaux de carbonates, phosphates, etc.) sont liées à l'apport de sels minéraux par les eaux usées. L'eau des eaux usées n'est pas de l'eau de pluie, ce sont des eaux domestiques, donc provenant de nappes aquifères, et qui est minéralisée au départ. Plus récemment ces eaux étaient en même temps chargées par des minéralisations anthropiques, comme le phosphate lié aux lessives, etc. Ces minéraux montrent souvent une forte réactivité vis-à-vis des métaux. Il apparaissait nécessaire de tester leur rôle dans la rétention des métaux par des expériences d'extraction chimique et de biodégradation.
- 3) L'hydromorphie est le caractère des sols engorgés par l'eau, elle est due à l'irrigation. L'hydromorphie permanente favorise la préservation de la matière organique, car elle limite les échanges entre l'atmosphère et le sol du fait que la diffusion des gaz (et en particulier de l'oxygène) est extrêmement ralentie dans l'eau par rapport à l'air, donc dans les sols engorgés par rapport aux sols aérés. Des périodes d'engorgement notables et répétées concernent surtout les horizons argileux plus profonds (horizon E/BT et BT) et de manière plus épisodique le fond de labour. Toutefois, compte tenu de la texture sableuse de l'horizon superficiel, celui-ci dessèche très rapidement. Le rapport EPANDAGRI était arrivé à la conclusion que si l'irrigation des sols venait à être arrêtée, l'hydromorphie des sols cesserait, et les matières organiques présentes dans les sols seraient oxydées ... et, de là les métaux accumulés éventuellement libérés et exportés.
- 4) Enfin, l'étude pédologique avait mis en évidence des sols plus profonds où les teneurs en métaux apparaissaient plus fortes. Les métaux paraissaient donc migrer le long de zones particulières. Il fallait donc déterminer la nature de ces zones et leur éventuel rôle dans la migration des métaux vers la nappe.

1.2 Mise en place du projet actuel

Ces résultats de l'étude EPANDAGRI ont conduit à poser les questions sur le comportement actuel des métaux dans les sols de la Plaine de Pierrelaye, et surtout à avoir une vue prospective du devenir des métaux à l'avenir. Trois objectifs apparaissaient prioritaires.

- 1) Le maintien de l'irrigation apparaissait comme fondamental. Les sels que l'eau d'irrigation apportait permettaient de maintenir le pH des sols relativement élevé et évitaient l'acidification des sols (ce qui est le caractère habituel des sols sableux riches en matière organique et avec une charge importante en éléments dissous). Car les pH plus acides favorisent la mobilité des métaux.
- 2) Le statut des métaux dans ces sols devait être précisé pour envisager des scénarii sur l'avenir. En particuliers les liaisons hydromorphie/matière-organique/métaux se devaient d'être testées par des essais spécifiques de lessivage sous différentes conditions physico-chimiques. Pour préciser les mécanismes susceptibles d'intervenir dans la mobilisation des métaux il avait été envisagé d'effectuer un certain nombre d'essais de lixiviation en colonne des métaux des sols. Des extractions séquentielles étaient prévues pour déterminer les fractions de métaux liés à différents sites : adsorption, carbonates, oxydes, silicates, sulfures, mais aussi de tester l'effet des cycles hydratation/déshydratation, etc. ...
- 3) Les "chemins" de la migration des métaux devaient être explorés, pour :
 - Quantifier les flux de migration actuels et estimer les effets de dispersion dans les autres compartiments environnementaux (nappe, rivière).
 - Le transfert des polluants dans la zone désaturée (au-dessus de la nappe) apparaissait comme un point crucial. Il a été envisagé d'équiper le site en piézomètres de manière à suivre l'infiltration des eaux au pas-à-pas (Fig. 1), et de caractériser les conditions géochimiques des différents compartiments.
 - Une prospection géophysique a été proposée pour reconnaître la structure géologique de subsurface. Cette prospection devait être menée en début des travaux de terrain pour déterminer de façon argumentée l'implantation des autres ouvrages.

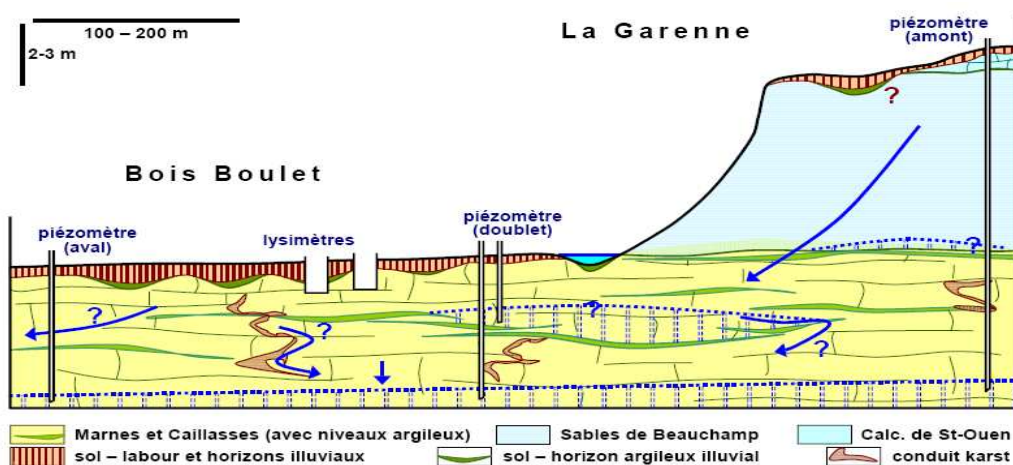


Fig. 1. Equipements envisagés pour suivre l'infiltration des eaux depuis les agrosystèmes pollués vers la nappe.

1.3 Les changements intervenus après mise en place du projet

Plus de 5 ans se sont écoulés entre l'élaboration du projet initial (2002), son acceptation et enfin la signature des conventions (2008/2009). Pendant ce long délai de gestation, de nombreux changements sont intervenus dans la gestion agricole de la Plaine de Pierrelaye.

- 1) Suite à l'arrêté préfectoral interdisant les cultures maraîchères, la monoculture du maïs a été préconisée et subventionnée. Le maïs permettait une culture destinée à l'alimentation animale et à rendement correct sur les sols sableux. La culture du maïs permettait la redistribution des matières organiques végétales pour "nourrir" la microflore et impliquait en même temps de pérenniser l'irrigation. L'apparition de foyers de *Chrysomèle des racines* du maïs sur la plaine de Pierrelaye a été la première rupture dans ce plan de gestion. Cet organisme nuisible de quarantaine fait l'objet d'une décision communautaire et d'un arrêté de lutte obligatoire qui impose une rotation culturale. Cet arrêté restreint la possibilité d'implantation du maïs à une année sur trois dans les parcelles situées au cœur du foyer (zone focus) comme c'était le cas à Pierrelaye. Du fait de sa présence antérieure en monoculture, le maïs a donc été absent de la plaine en 2005, 2006 et 2007. Il a été réintroduit en 2008 mais pour une part limitée de l'assolement. Il n'a plus été mis en culture dans la zone étudiée (Bois Boulet) au jour d'aujourd'hui.
- 2) Le réseau de distribution des eaux d'irrigation a subi plusieurs modifications (installation d'un conduit dans le conduit pour amener de l'eau clarifiée (propre selon SIAAP voir CR de la réunion du 20/05/2010), réseau distribution modifié, ...) et aussi pillage des vannes en fonte au moment de la flambée du prix des métaux. Ceci en conjonction avec l'arrêt de la culture du maïs, et donc du besoin potentiel en eau, a conduit à pratiquement réduire de façon importante la surface irrigable sur la Plaine de Pierrelaye. En tout cas, les parcelles du Bois Boulet qui étaient la référence des premières études EPANDAGRI n'ont plus eu d'apport d'eau depuis début 2005.

1.4 Réorientation du projet

Le projet initial était essentiellement construit autour de la migration des métaux en conditions d'irrigation. L'arrêt de l'irrigation a obligé de revoir assez profondément le projet. En effet, toute la partie "chemins" de migration des métaux était construite sur la récupération d'eau en condition d'irrigation ... chaque année environ 2000 mm de lame d'eau en plus des 800 mm de pluviosité. Le dispositif expérimental pour récupérer des eaux au cours de leur migration au travers de la zone désaturée implique d'avoir des flux importants pour saturer périodiquement une partie de ces terrains situés au-dessus de la nappe. Cette saturation était fréquemment atteinte en régime d'irrigation (Dère, 2006 ; Dère *et al.*, 2007). En particulier, la champignonnière du Fond des Vaux (malgré qu'elle soit hors du périmètre d'irrigation) drainait presque de façon permanente de l'eau pendant les périodes d'irrigation ; avec l'arrêt de l'irrigation il n'y a plus d'écoulement dans cette carrière souterraine.

Pour cette raison, l'installation des fosses et des piézomètres destinés à recueillir les eaux d'infiltration a été abandonnée. Le projet initial a été modifié en mettant plus l'accent sur la reconnaissance de terrain et sur les essais de lixiviation des métaux. Deux "opérations" supplémentaires ont été conduites.

- 1) Une reconnaissance plus poussée de la structure des sols a été effectuée par le creusement de 6 tranchées d'environ 40 m de longueur chacune, pour préciser les structures hexagonales mises en évidence par la prospection géophysique.
- 2) Suite de l'arrêt des épandages massifs en 2006 il n'a plus été possible de suivre la qualité et les quantités d'eau de drainage dans les sols. Aussi, il a été décidé d'étudier

plus en détail les sols, leurs propriétés et les distributions des polluants en fonction de la structure du sous-sol, afin de rechercher les différentes voies et mécanismes de transfert de polluants métalliques dans les sols. Ces voies de transfert sont logiquement celles qui pourront être devenir importantes dans le futur quand l'équilibre des associations, aujourd'hui fortes, entre les matières organiques et les éléments métalliques se rompent en cas de changements drastiques de gestion de ces sols.

- 3) Des essais de lixiviation ont été effectués sur les échantillons de sol qui ont été prélevés pour le contrôle des récoltes de l'année 2009. On pourra ainsi mettre en relation les teneurs en métaux des récoltes avec leur mobilité au cours des essais de lixiviation.
- 4) Une reconnaissance des micropolluants pharmaceutiques a été entreprise, sur des échantillons des sols de labour et dans deux profils pédologiques lors du creusement des tranchées.

1.5 Le secteur étudié

Pour la suite de l'étude, et en fonction des diverses réorientations qui ont été nécessaires, il a été décidé de continuer de concentrer les travaux sur un secteur unique les parcelles du Bois-Boulet (Fig. 2). D'une part, de nombreux travaux pédologiques ont déjà été menés sur ce secteur et ils constituent des guides précieux pour l'implantation des nouvelles prospections ; d'autre part c'est aussi sur ce secteur que sont disponibles de nombreux résultats géochimiques, qui permettront d'éviter de refaire ces analyses de base. Enfin, les parcelles de ce secteur appartiennent toutes à un seul propriétaire, la Ville de Paris, et sont gérées par un seul exploitant, ce qui facilite grandement l'obtention des autorisations d'accès au terrain. Nous tenons à remercier ici Mr Lionel Plasmans (Ferme de Vaulerand, 95380 Villeron) qui nous a permis de creuser et fouiller dans ses terrains de culture, même au risque de perturber le terrain pour les récoltes à venir.

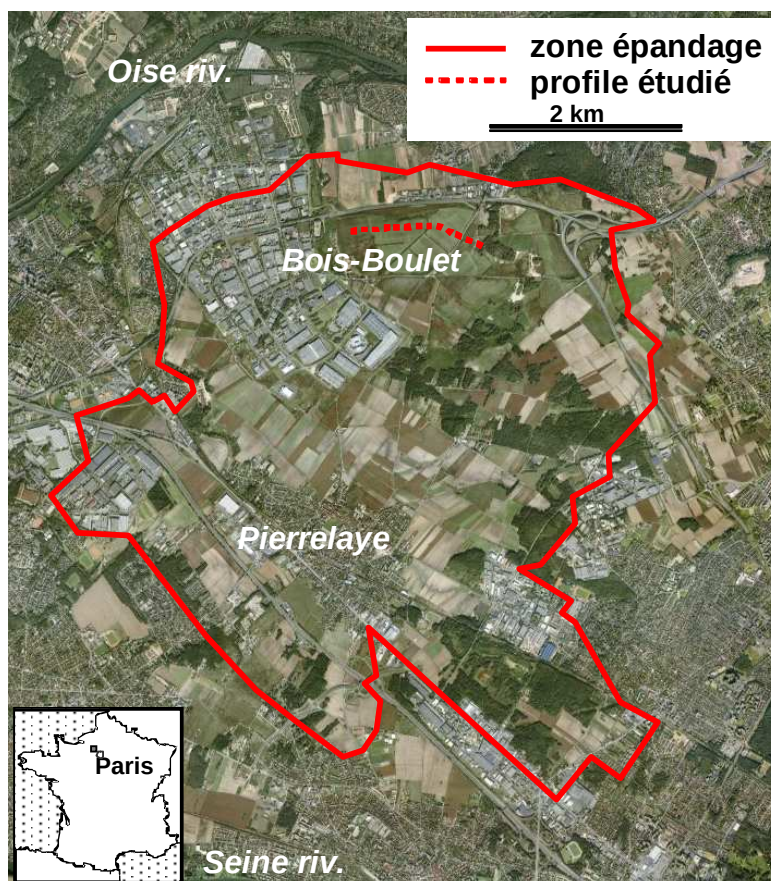


Figure 2 – Carte de délimitation de la zone qui a été irriguée en eaux usées et position de la séquence de sols du secteur du Bois-Boulet sur laquelle ont été concentrées les études.
Image Google Earth

2 Prospection géophysique

2.1 Objectif

L'étude EPANDAGRI a montré que les sols présentaient des structures différenciées sur la parcelle de bois Boulet, avec individualisation de zones de sols plus profonds dans lesquelles les horizons argileux s'épaississent à leur base (Fig. 3). Cette disposition spatiale suggère que les infiltrations vers la nappe sont spatialisées et se font préférentiellement par ces zones à sols plus profonds. De plus, l'analyse chimique montre une accumulation de Zn dans les parties profondes et épaissies de l'horizon argileux. Il était donc nécessaire de reconnaître si ces structures existent sur l'ensemble du secteur et de préciser leur distribution : selon des linéaments correspondant à des failles ou de manière plus isotrope.

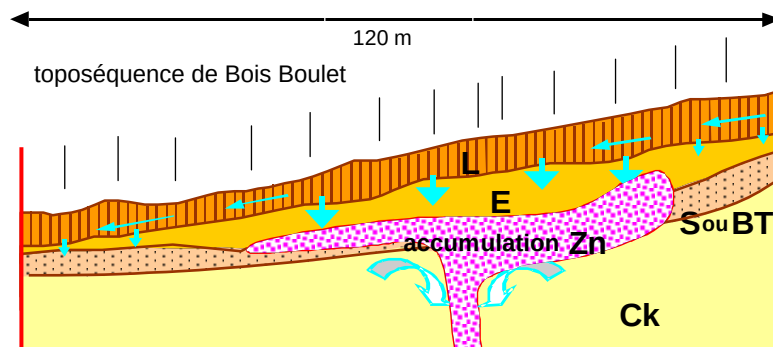


Figure 3 - Structures différenciées des horizons argileux de la parcelle Bois Boulet (de part et d'autre du lysimètre) et montrant l'accumulation de Zn en relation avec ces niveaux argileux. Les flèches représentent l'importance et les directions possibles de l'écoulement des eaux de drainage vers la zone non saturée du substrat

La prospection géophysique permet d'apporter des informations sur la géométrie et les propriétés physiques des sols, voire des flux au sein du sous sol. Dans le cadre du projet, les prospections effectuées avaient pour but de caractériser les zones d'écoulement préférentiel ainsi que les accumulations potentielles en métaux lourds.

Afin d'effectuer au mieux cette caractérisation, les investigations se sont déroulées en trois phases :

- 1) une cartographie extensive de la résistivité électrique à trois profondeurs effectuée par la société GEOCARTA avec le dispositif ARP, sur une surface totale d'environ 16 ha ;
- 2) une cartographie plus détaillée des propriétés électriques et magnétiques sur 3 zones de 30m x 30m, effectuée par l'UMR 7619 Sisyphe avec les appareils G858, CS60, SH3 et VC100 ;
- 3) la mesure des propriétés magnétiques et électriques le long de tranchées ouvertes à la pelle et directement sur les parois échantillonnées de ces tranchées.

Ce rapport présente en premier lieu les propriétés et méthodes géophysiques utilisées, puis seront donnés et commentés les résultats des prospections géophysiques.

2.2 Les Méthodes

2.2.1 Les propriétés physiques mesurées

2.2.1.1 La résistivité électrique ρ (ou son inverse la conductivité électrique σ)

Cette propriété caractérise la facilité de déplacement de charges électriques (électron libre des métaux, ions des électrolytes) dans un milieu soumis à un champ électrique. Elle consiste en la mesure de la différence de potentiel (tension électrique mesurée en Volt) générée par un courant, d'intensité fixée (quelques mA), injecté dans le sol. La valeur de la résistivité électrique apparente (notée ρ , mesurée en Ohm.m) se déduit des valeurs de l'intensité du courant, de la différence de potentiel et d'un facteur géométrique propre au dispositif employé lors de l'acquisition des données.

Les valeurs de résistivité apparente ρ sont liées à différents paramètres, pour notre étude on peut citer :

- les caractéristiques intrinsèques des sols tels que la teneur en argile, la structure, le taux d'éléments grossiers,
- la profondeur et le type de substrat géologique,
- la compaction du sol,
- la teneur en eau.

Dans le cadre du projet, la mesure de ρ avait pour objectif de caractériser la géométrie des deux premiers mètres afin d'identifier les zones d'écoulement préférentiel et/ou d'accumulation de particules fines. La cartographie de la résistivité apparente des sols permet donc d'imager les structures pédo-géologiques superficielles.

2.2.1.2 Anomalie du champ magnétique terrestre

La Terre possède un champ magnétique que l'on peut considérer comme dipolaire. Ce champ magnétique présente des anomalies locales qui sont liées aux différences d'aimantation induite ou rémanente des matériaux du sous-sol. La mesure de ces anomalies peut se faire en champ total ou en pseudo gradient. C'est cette dernière solution qui a été retenue pour ce projet, car elle permet de corriger rapidement, les variations temporelles et/ou de grande longueur d'onde spatiale. De part le paramagnétisme des argiles et la corrélation entre le fer et les éléments trace métalliques (van Oort et al. 2008), cette mesure peut être pertinente pour l'identification de zones d'accumulation.

2.2.1.3 Susceptibilité (κ_{ph}) et viscosité magnétique (κ_{qu})

κ_{ph} est le facteur de proportionnalité entre un champ magnétique inducteur et l'aimantation induite. Lorsque l'acquisition ou la perte de cette aimantation induite est retardée, on introduit κ_{qu} pour caractériser ce retard. κ_{ph} permet d'évaluer la teneur en matériaux para- et ferrimagnétiques des sols (argiles et oxydes de fer). κ_{qu} permet d'évaluer la part de minéraux ferrimagnétique qui sont les seuls à pouvoir présenter un retard d'aimantation induite.

2.2.2 Les appareillages utilisés

2.2.2.1 Cartographie de résistivité apparente multi-profondeurs

2.2.2.1.1 L'appareillage

Les dispositifs multi-électrodes permettent de décrire les variations latérales et verticales de la résistivité électrique par l'intermédiaire de sondages et de traînées électriques réalisés en quasi-continu. Ces investigations ont été réalisées par la société GEOCARTA à l'aide du dispositif multi-électrodes mobiles ARP 03 (Automatic Resistivity Profiling), qui a été développé au sein de la société. Ce dispositif utilise des roues dentées qui permettent d'injecter un courant et de mesurer le potentiel en continu (Fig. 4). La disposition des roues dentées, dite en vol de canard, permet d'obtenir la valeur de ρ pour trois gammes de profondeurs : 0-0,5m, 0-1m, 0-1,7m.

Le système de mesure consiste en un dispositif de traction (un quad) ainsi qu'un système électronique de mesure des résistivités et de contrôle en temps réel des différents paramètres, résistivité et positionnement (Fig. 4). Le système est piloté en temps réel par un PC embarqué permettant l'acquisition, le contrôle et la mémorisation des données de position et de résistivité électrique. Le système a permis de couvrir en une journée une zone d'environ 16 ha.

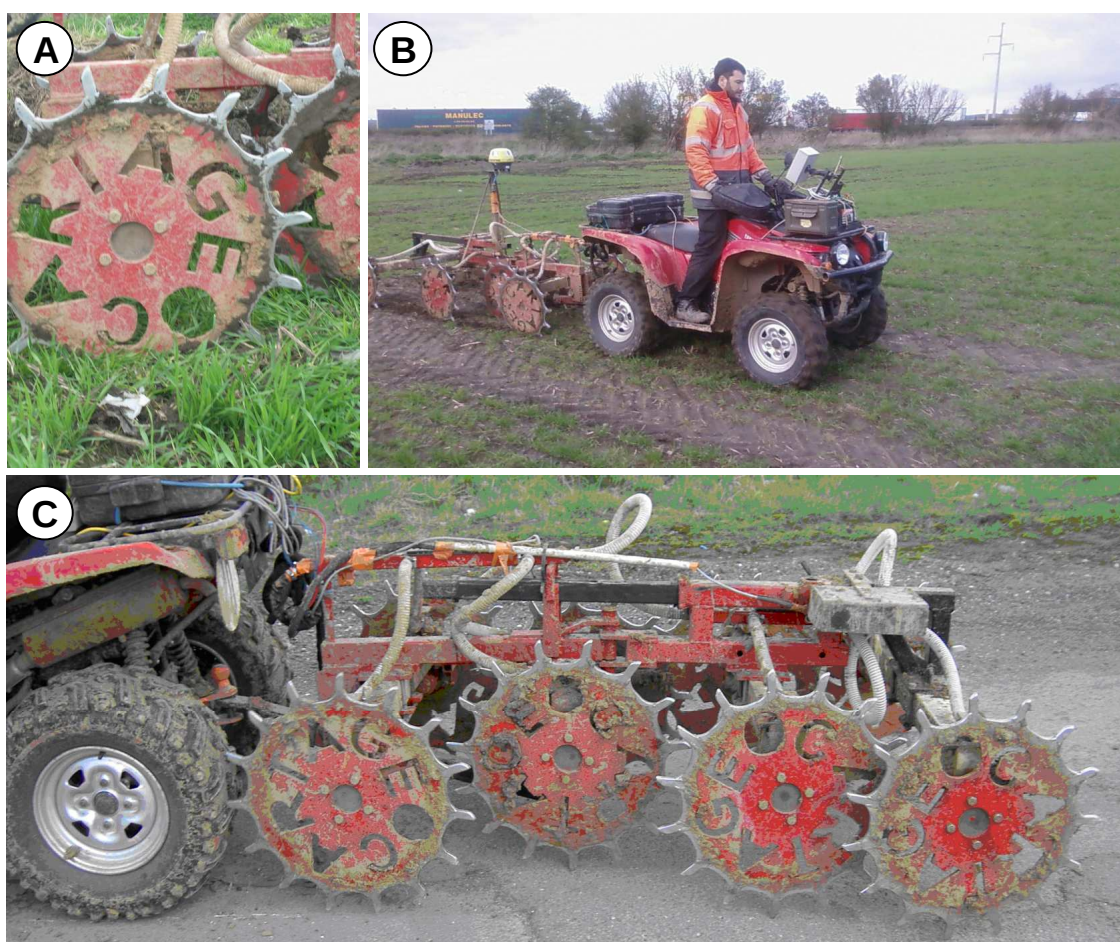


Figure 4 – Système autoporté (ARP - Automatic Resistivity Profiling) de mesure de la résistivité électrique. (A) Système de roues dentées qui pénètrent le sol, chaque dent porte une électrode. (B) Les mesures sont acquises en temps réel. (C) L'écartement des électrodes émettrices et réceptrices détermine la profondeur d'investigation.

La localisation des mesures est assurée par un GPS StarFire abonné aux corrections différentielles SF II. La précision du positionnement planimétrique est de l'ordre de 20 centimètres. Néanmoins le GPS ne permet pas de fournir directement les altitudes orthométriques. En effet, l'altitude obtenue par technique GPS est une hauteur ellipsoïdale, purement géométrique, c'est à-dire la distance entre le repère au sol et l'ellipsoïde de référence. La précision des résultats est tributaire de la qualité du modèle du géoïde (local ou global), des coordonnées des points exprimées dans le système géodésique (WGS 84), ainsi que du réseau de nivellement national (NGA), de la densité et la répartition géographique des points.

Les trois cartes de résistivité apparente, intégrant une épaisseur croissante de sol avec l'augmentation de l'écartement des dipôles de mesure, fournissent des informations complémentaires. Leur analyse permet de décrire la variabilité de la subsurface aussi bien horizontalement que verticalement et ainsi d'apporter des informations sur la structuration géologique superficielle.

2.2.2.1.2 Protocole d'acquisition

Aux vues de la taille des structures recherchées (taille de l'ordre du mètre), la prospection électrique a été effectuée avec des mesures tous les 20 cm en suivant des profils de longueurs variables, généralement parallèles au sens de travail du sol et espacés de trois mètres. Le dispositif «multi-électrodes » a permis d'imager en un seul passage la même zone selon trois profondeurs d'investigation différentes, à savoir 0 à 50 cm, 0 à 1 m et 0 à 1,70 m.

2.2.2.1.3 Remarques sur le traitement des données

Le traitement des données se déroule en deux temps. Toutes les données brutes sont d'abord filtrées par la médiane (« 1D median moving window filtering ») le long des profils d'acquisition, afin d'éliminer le bruit dans les mesures. Ensuite, les données, alignées selon les profils, sont ré-interpolées en deux dimensions (« 2D bicubic spline interpolation ») sur une maille carrée de 1,50 m afin de générer les cartes présentées.

Quelle que soit la qualité des sorties papier, il y a une perte d'information importante entre le document numérique, qui seul sert de base à l'interprétation, et la sortie papier incluse dans ce rapport.

2.2.2.2 Cartographie détaillée sur zones de 30m x 30m

La cartographie détaillée sur des zones de 30x30 m a été entreprise pour obtenir des informations complémentaires sur des zones spécifiques reconnues par la cartographie de résistivité apparente multi-profondeurs. Cette cartographie a été faite par plusieurs appareils correspondant à la mesure de différentes propriétés physiques.

- 1) le G858 est un magnétomètre à vapeur de césium avec deux capteurs, montés en gradient vertical, commercialisé par la Société Geometrics (Fig. 5A) ;
- 2) le SH3, CS60 et le VC100 sont des appareils de prospection électromagnétique à faible nombre d'induction fonctionnant dans le domaine fréquentiel [ou temporel pour le VC100], prototypes développés à l'UMR Sisyphe (Fig. 5B, 5C & 5D).

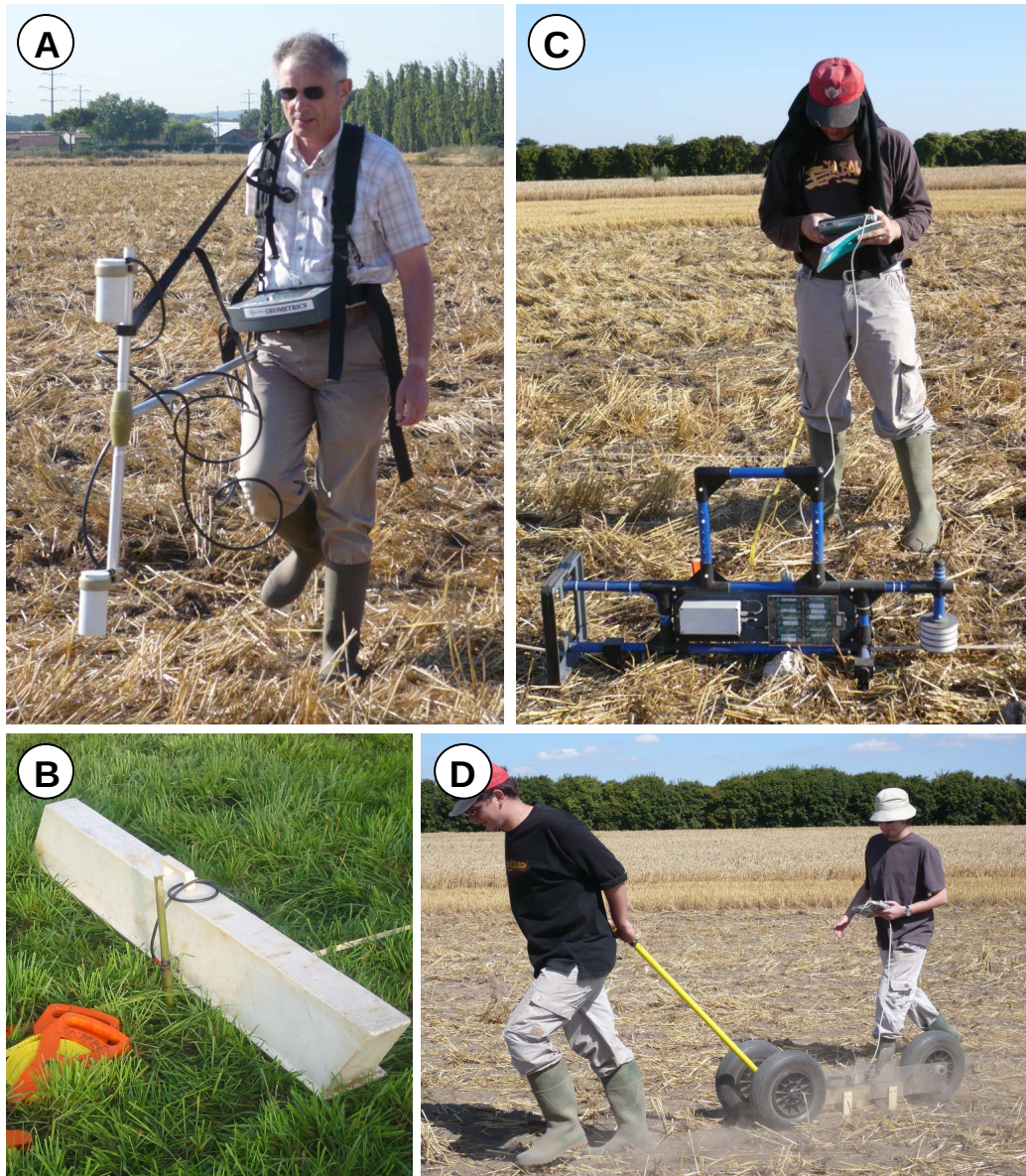


Figure 5 – Dispositifs de mesures utilisés pour la prospection multipropriétés des zones 30x30 m étudiées en détail. A- Magnétomètre G858 (porteur Alain Tabbagh). B- Slingram SH3. C- Slingram VC100. D- SlingramCS60 (traction Julien Thiesson). Prospection Juillet 2008 au moment des moissons.

2.2.2.3 Profils linéaires (1D) le long des tranchées de référence

Des mesures ponctuelles et linéaires (2D) ont été faites directement sur les tranchées pour "calibrer" les propriétés magnétiques et électriques des géo-matériaux du site, afin de pouvoir affiner les interprétations des prospections de surface (3D). Ces investigations ont mis en œuvre d'autres appareils.

- 1) le Syscal Pro d'IRIS instrument pour effectuer des tomographies (coupes) électriques sur des profils directement en arrière des tranchées ouvertes. L'espace inter électrode était de 0,25 m et la profondeur maximale atteinte avec le dispositif est de l'ordre de 3 m (Fig. 6A) ;
- 2) le MS2D de Bartington, un susceptibilitémètre monospire qui mesure κ_{ph} avec une profondeur d'investigation de 0,1 m (Fig. 6B) ;

- 3) le TS6 de Protovale, est un détecteur de métal monospire temporel étalonné pour mesurer $\kappa\mu$. avec une profondeur d'investigation de l'ordre de 0,1 m (Fig. 6C).

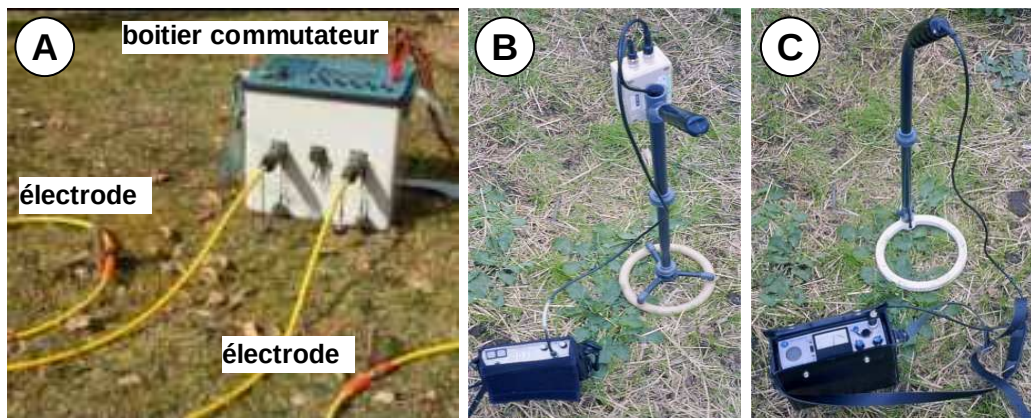


Figure 6 – Dispositifs de mesures utilisés sur les tranchées. A- Syscal Pro pour les profils électriques. B- Mesure susceptibilité magnétique MS2D. C- Détecteur de métal TS6

2.2.3 Les zones couvertes par la prospection géophysique

La prospection géophysique électrique est une technique bien adaptée à la reconnaissance d'horizons argileux. Aussi il a été décidé de faire une telle prospection couvrant une bande de terrains de culture allant depuis le plateau des calcaires de St Ouen jusqu'à la Plaine des Marnes et Caillasses (Fig. 7). La totalité des mesures ont été effectuées sur l'emprise des parcelles dites de "Bois-Boulet" et de "Haute-borne". Ces parcelles sont comprises entre les points de coordonnées (E586400 ; N2450100) et (E588150 ; N2450438) (Lambert 2 étendu). Une superficie totale d'environ 16 ha a été couverte par les mesures de la résistivité apparente multi-profondeurs.

Pour préciser les caractéristiques des matériaux identifiés par la prospection électrique, des investigations géophysiques supplémentaires ont été réalisées par cartographie détaillée de zones de 30m x 30m.

A la suite de ces prospections il a été décidé d'ouvrir des tranchées pour reconnaître les différentes structures de sols détectées par la prospection électrique. Des profils linéaires (1D) ont alors été effectués directement contre certaines de ces tranchées qui montraient des structures particulièrement contrastées.

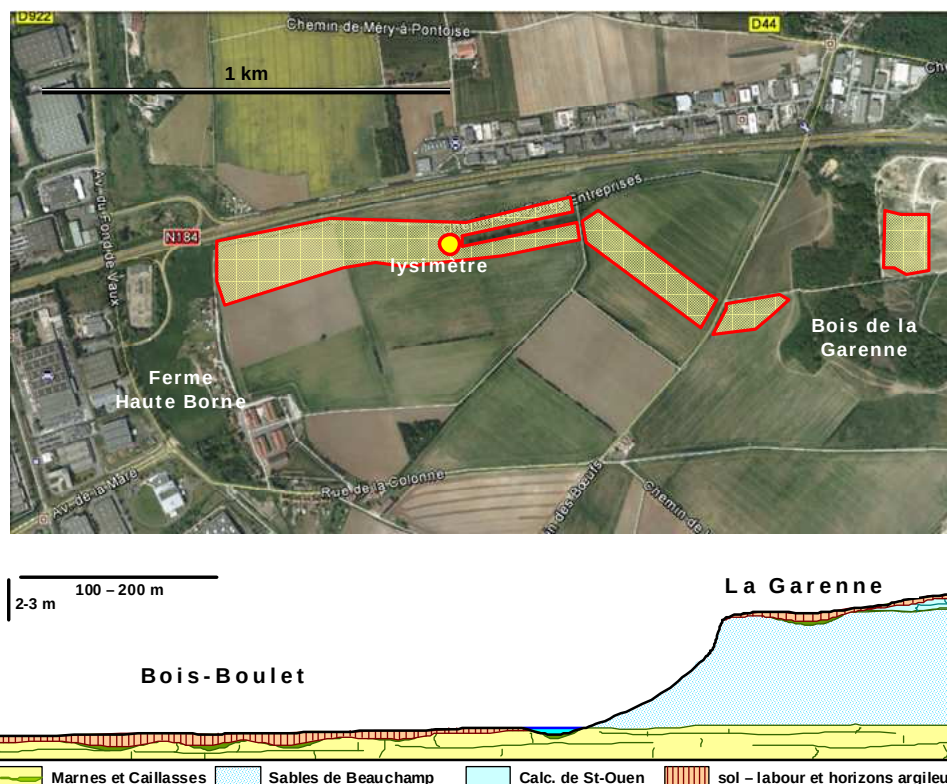


Figure 7 – Position des parcelles couvertes par la prospection électrique. La surface de l'ensemble correspond à près de 16 ha. La coupe donne la topographie du secteur et la constitution du sous-sol. Image Google Earth.

2.3 Résultats

2.3.1 La cartographie électrique : les structures polygonales

Les résultats présentés ici sont repris du rapport GEOCARTA – Rapport Géophysique Site de Pierrelaye – établi par M. Chemin (2008). Les différentes cartes de résistivité et d'altitude obtenues avec le système ARP sur les parcelles prospectées sont présentées sur les figures 8 à 11.

Ces cartes permettent de visualiser un ensemble de structures linéaires conductrices interconnectées entre elles qui s'organisent en réseau polygonal de taille décimétrique (environ 20-30 m). La largeur des anomalies linéaires varie de 2 à 3 m. L'extension de ce réseau varie avec la profondeur : les structures linéaires sont localement présente de 0 à 50 cm alors qu'elles occupent la quasi-totalité des surfaces prospectées de 0 à 170 cm de profondeur. Ce sont donc les niveaux plus profonds, entre 0,50 et 1,70 m qui présentent le plus de contrastes lithologiques.

Ces structures linéaires conductrices correspondent vraisemblablement à des zones plus humides ou (et) plus argileuses. Elles peuvent ainsi correspondre à des zones de dissolution des roches encaissantes (marnes et calcaire). Les différentes cartes de résistivité ne laissent pas apparaître clairement un niveau argileux homogène susceptible de bloquer l'infiltration hydrique. Les zones moins conductrices (claires sur les cartes) correspondent a priori à des matériaux sableux. Ainsi, la prospection géophysique donne des indications pertinentes sur la structure du sous-sol sur le site de Pierrelaye qui laisse entrevoir une organisation complexe des chemins d'infiltration hydriques.

Une mise en relation du relief local (observé sur le terrain et extrait du MNT) avec les cartes de conductivité montre clairement une relation entre les zones à plus ou moins forte conductivité et le (micro)-relief des parcelles (Fig. 11). Les zones à conductivité plus élevée sont liées aux profils les plus plats, alors que les zones à conductivité plus faible apparaissent dans les zones de rupture de pente, plutôt à l'amont des ruptures, en tête des pentes. Ces ruptures altimétriques étant en grande partie liées à l'aménagement des parcelles, avec mise en place des chemins et du réseau de distribution des eaux usées. Elles sont à priori "récentes" au regard des morphologies naturelles. Cette relation relief/conductivité est encore plus évidente si on prend en référence les cartes des niveaux plus superficiels.

Enfin, il faut souligner que les structures polygonales sont de 2 types : dans le cas général les structures polygonales sont conductrices (sombres sur les cartes) avec un cœur résistant (clair) ; mais certaines zones montrent des structures polygonales au contraste inversé, avec une maille résistante et des cœurs conducteurs. Cette dernière disposition est surtout visible dans les zones les moins conductrices liées aux ruptures topographiques.

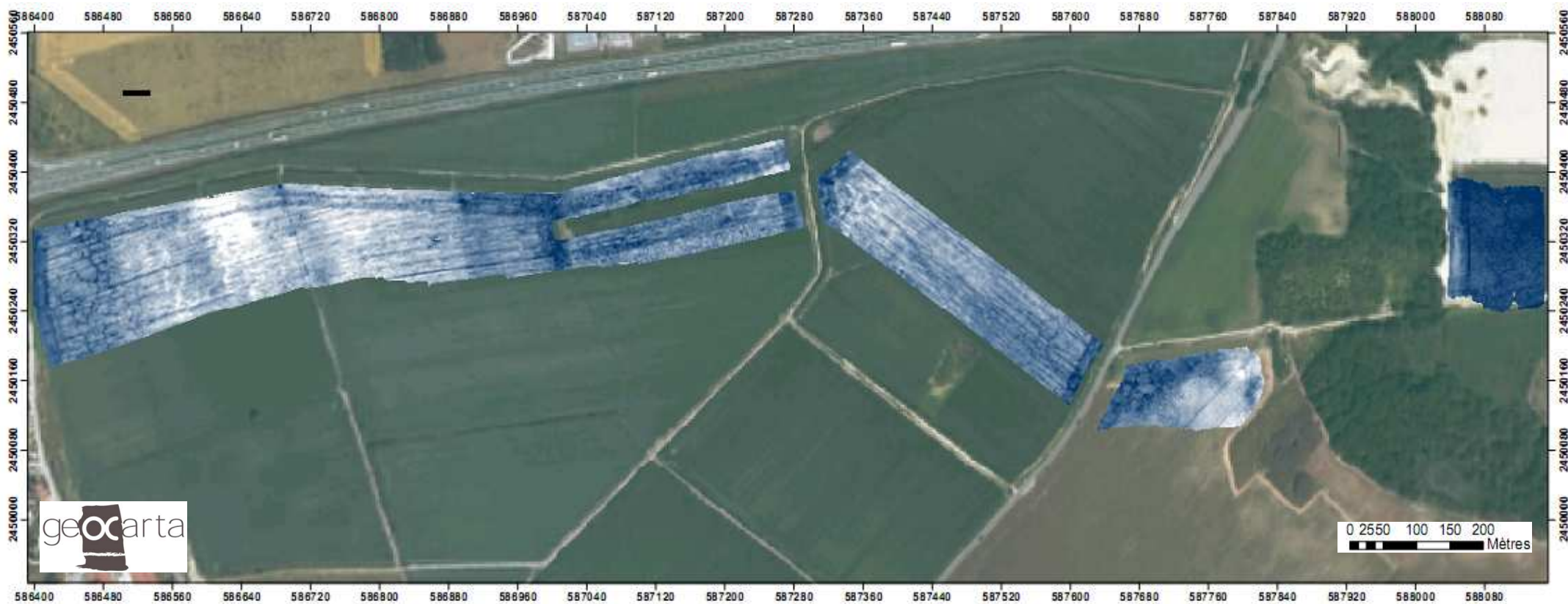


Figure 8 - Carte des résistivités électriques entre 0-50 cm. Méthode ARP (Automatic Resistivity Profiling).

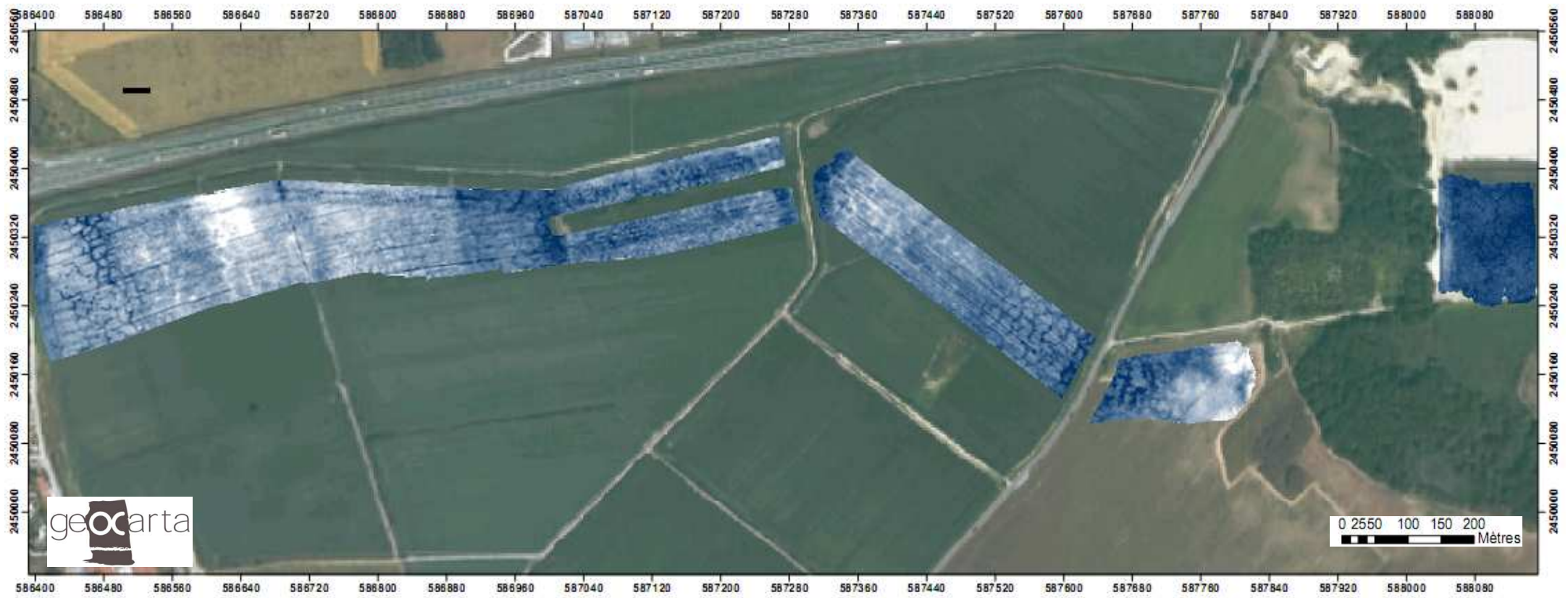


Figure 9 - Carte des résistivités électriques entre 0-100 cm. Méthode ARP (Automatic Resistivity Profiling).

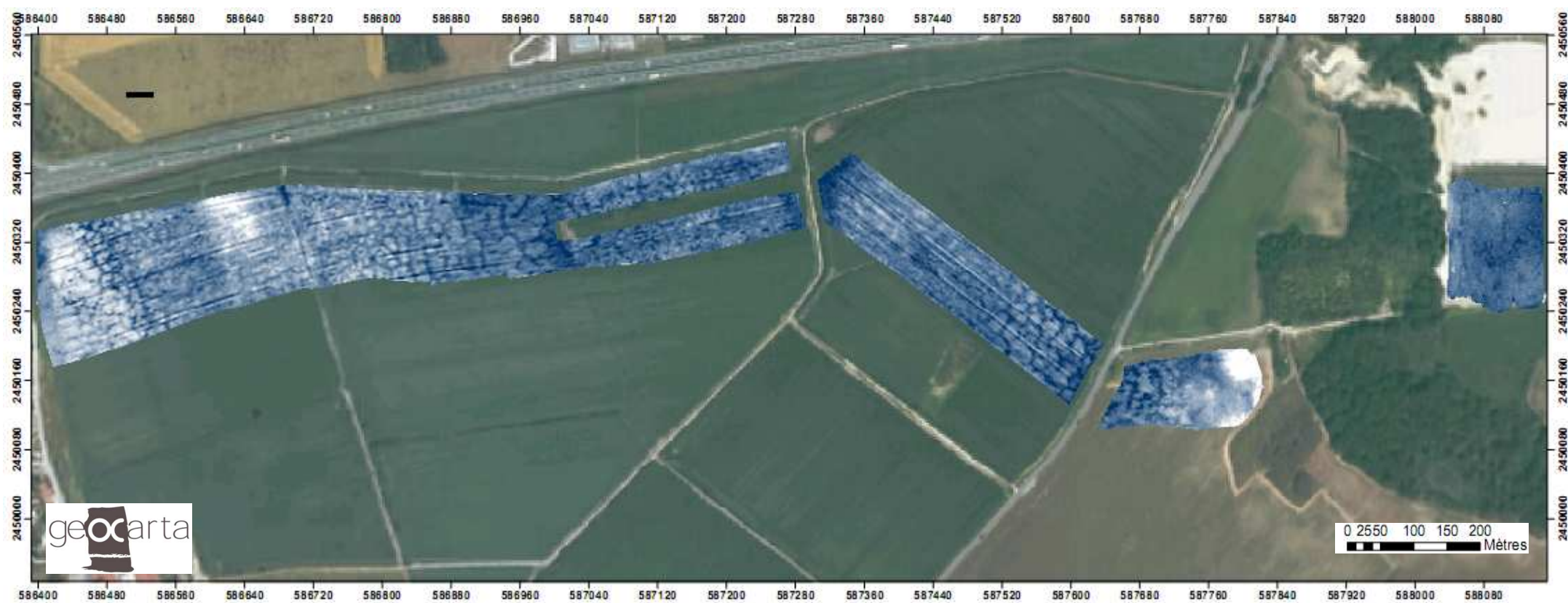


Figure 10 - Carte des résistivités électriques entre 0-170 cm. Méthode ARP (Automatic Resistivity Profiling).

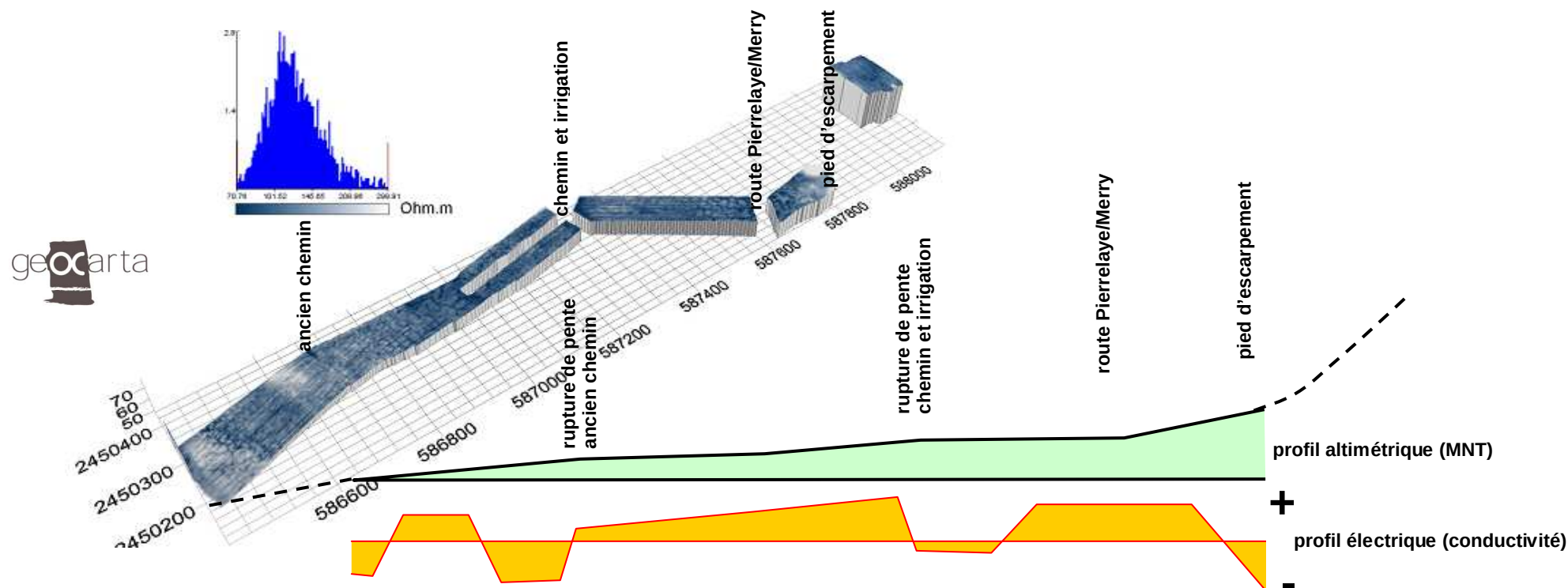


Figure 11 - Drapage sur MNT de la carte des résistivités 0-170 cm. La mise en concordance du profil altimétrique avec les grands domaines de conductivité électrique déterminés par la prospection géophysique montre clairement que les zones à conductivité plus élevée sont liées aux profils les plus plats, alors que les zones à conductivité plus faible apparaissent dans les zones de rupture de pente, plutôt à l'amont des ruptures, en tête des pentes. Cette relation est encore plus évidente si on prend en référence les cartes des niveaux plus superficiels.

2.3.2 Cartographies détaillées sur zones de 30m x 30m

Les zones de cartographie détaillées ont été choisies à partir de l'exploration électrique. Le choix a été fait de prospecter 3 zones aux caractéristiques électriques différentes (Fig. 12) :

- 1) une zone présentant des figures contrastées, de géométries polygonales ;
- 2) une zone assez homogène et plutôt résistante électriquement ;
- 3) une zone plutôt homogène et plutôt conductrice électriquement.

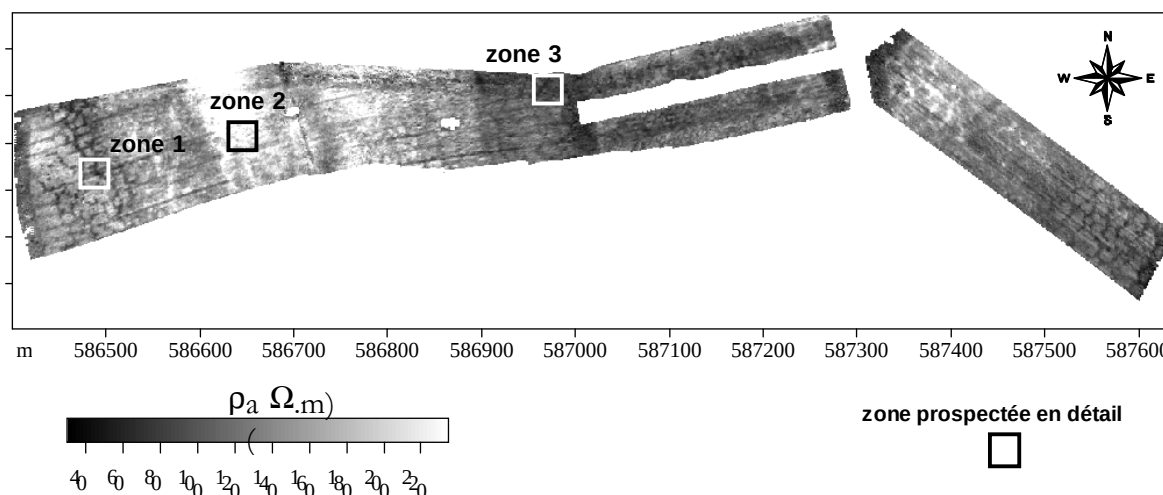


Figure 12 – Position des zones 30x30 m choisies pour les caractérisations géomagnétiques complémentaires. Fond de carte des résistivités apparentes mesurées avec l'ARP03 avec l'écartement 1m (Cf. Fig. 9).

2.3.2.1 Zone 1 à géométries polygonales contrastées

Le choix de cette zone a été motivé par la présence de plusieurs structures polygonales plus conductrices que l'encaissant.

- La cartographie du pseudo gradient montre des limites bien marquées des structures polygonales, indiquant un changement brusque des propriétés magnétiques entre celles-ci et le terrain encaissant (Fig. 13B).
- La susceptibilité magnétique apparente (mesurée avec le SH3) est plus importante aux endroits qui apparaissent les plus conducteurs sur les cartes de résistivités électriques : susceptibilité magnétique apparente et conductivité électrique sont corrélées (Fig. 13C).
- La résistivité électrique apparente obtenue avec le SH3 (Fig. 13D) se superpose assez bien avec la carte de résistivité électrique obtenue avec le dispositif APR, avec une zone plus conductrice à un "cœur" plus résistant au nord-est de la zone.
- La viscosité magnétique de la zone 1 mesurée en position haute (Fig. 13E) ne présente pas de similitude avec les structures cartographiées en résistivité électrique. En revanche, en position basse (Fig. 13F) on constate que certaines des zones les plus visqueuses correspondent aux zones plus conductrices.
- Les mesures réalisées sur cette zone avec l'appareillage CS60 se sont révélées inexploitable, probablement suite à un dysfonctionnement de l'appareil.

2.3.2.2 Zone 2 assez homogène et plutôt résistante électriquement

La zone 2 présente des résistivités électriques élevées sur la carte des résistivités apparentes mesurées avec l'ARP03 avec l'écartement 1m (Fig. 9). Néanmoins une structure polygonale transparait malgré les faibles contrastes de résistivité électrique (figure 14A et 14I)

- La carte du pseudo gradient magnétique mesuré avec le G858 (Fig. 14B) confirme qu'il n'y a pas de structure marquée sur la zone.
- La carte de susceptibilité magnétique mesurée avec le SH3 (Fig. 14C) montre une zone avec des valeurs plus faibles au centre de la zone et s'étendant vers le nord-ouest. Elle peut être mise en relation avec la zone de valeur de résistivité un peu plus élevée se situant également au centre de la zone 2 sur la carte ARP. La carte de susceptibilité obtenue avec le CS60 (Fig. 14E) est en tout point comparable, avec une résolution spatiale plus fine.
- La carte de la résistivité électrique apparente mesurée avec le SH3 (Fig. 14D) montre une zone de plus fortes résistivités au centre de la zone et qui est plus contrastée que sur la carte extraite de la prospection ARP 1m. Ceci indiquerait que le toit de la structure résistante se situerait aux alentours de 1m. Ceci est cohérent avec la carte de résistivité électrique ARP avec un écartement d'électrode allant jusqu'à 1,70m de profondeur (Fig. 14I). La carte de résistivité électrique apparente mesurée avec le CS60 est comparable, mais avec des contrastes moins marqués.
- Les cartes de viscosité magnétique de la zone 2, que ce soit en position haute ou basse, ne montrent aucune des structures vues sur les autres cartes (Fig. 14G et 14H). Les deux cartes sont même en quelque sorte en opposition de phase l'une par rapport à l'autre.

2.3.2.3 Zone 3 assez homogène et plutôt conductrice électriquement

La zone 3 se situe dans un secteur qui présente globalement une assez forte conductivité électrique, avec des structures polygonales relativement peu marquées, mais qui apparaissent mieux sur la carte à 1,70 m de profondeur.

- La carte de résistivité électrique apparente extraite du relevé ARP (Fig. 15A) montre une anomalie plus conductrice et linéaire qui part du centre de la zone au nord et se poursuit jusqu'à la partie sud-ouest. Le reste de la zone est plutôt homogène.
- La carte du pseudo-gradient magnétique (Fig. 15B) montre une anomalie similaire à celle de la carte de résistivité. Le reste de la carte ne présente pas d'anomalie notable.
- La susceptibilité magnétique mesurée avec le SH3 (Fig. 15C) montre également une anomalie qui se dispose diagonalement. En revanche, la susceptibilité magnétique mesurée avec le CS60 (Fig. 15E) ne montre pas cette structure. Vraisemblablement que cette structure se situe à une profondeur au-delà de la profondeur d'investigation de l'appareil (environ 30 à 40 cm).
- La carte de la résistivité électrique apparente obtenue avec le dispositif SH3 (profondeur investigation 1,5 m) (Fig. 15D) montre bien le contraste conductivité/résistivité le long de la diagonale de la carte. La résistivité électrique apparente obtenue avec le dispositif CS60 (profondeur investigation 1,0 m) (Fig. 15F) montre la même structure, éventuellement plus contrastée.
- La carte de viscosité magnétique avec l'appareil en position haute (investigation à 0,60 m de profondeur) (Fig. 15G) montre une anomalie de forte viscosité magnétique qui pourrait correspondre à l'anomalie linéaire vue sur les autres cartes de propriétés. Cependant, en position basse (investigation à 1,0 m) (Fig. 15H) les structures sont beaucoup plus discontinues.

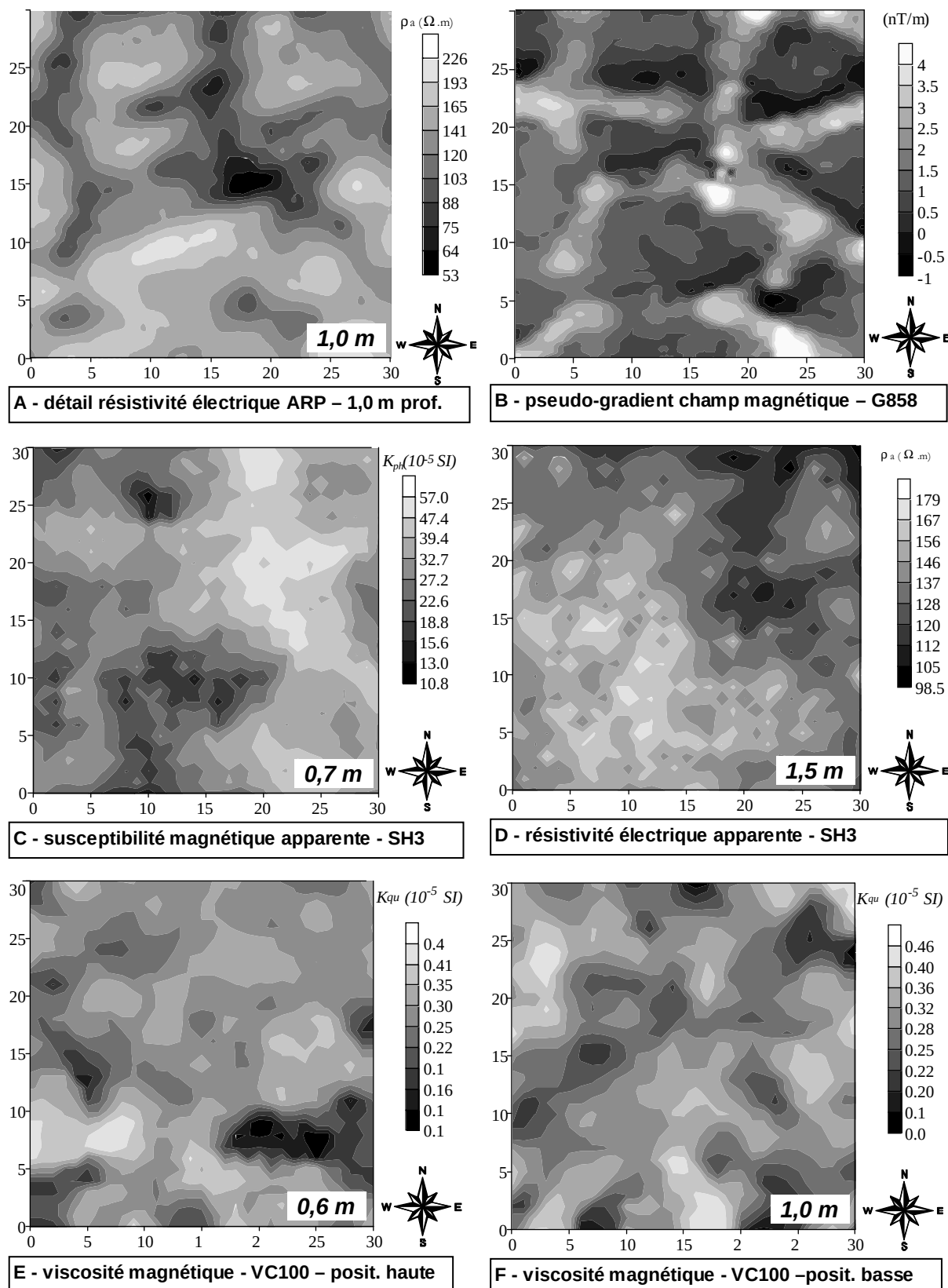


Figure 13 – Propriétés électriques et magnétiques de la zone 1 (30x30 m) à géométries polygonales contrastées. Pour chaque carte est donnée, à titre indicatif, la profondeur moyenne d'investigation du dispositif.

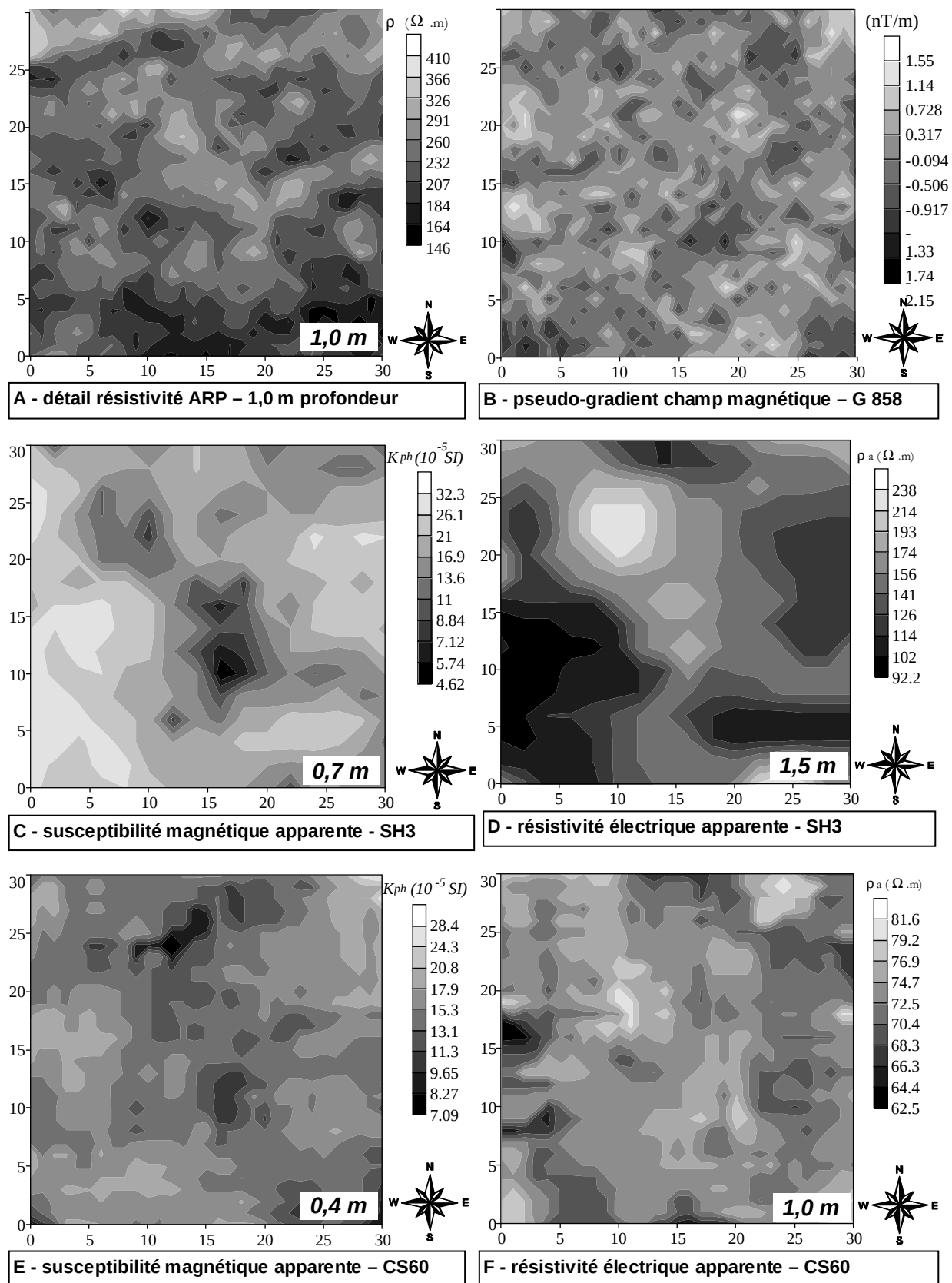


Figure 14 - Propriétés électriques et magnétiques de la zone 2 (30x30 m) assez homogène et plutôt résistante électriquement. Pour chaque carte est donnée, à titre indicatif, la profondeur moyenne d'investigation du dispositif.

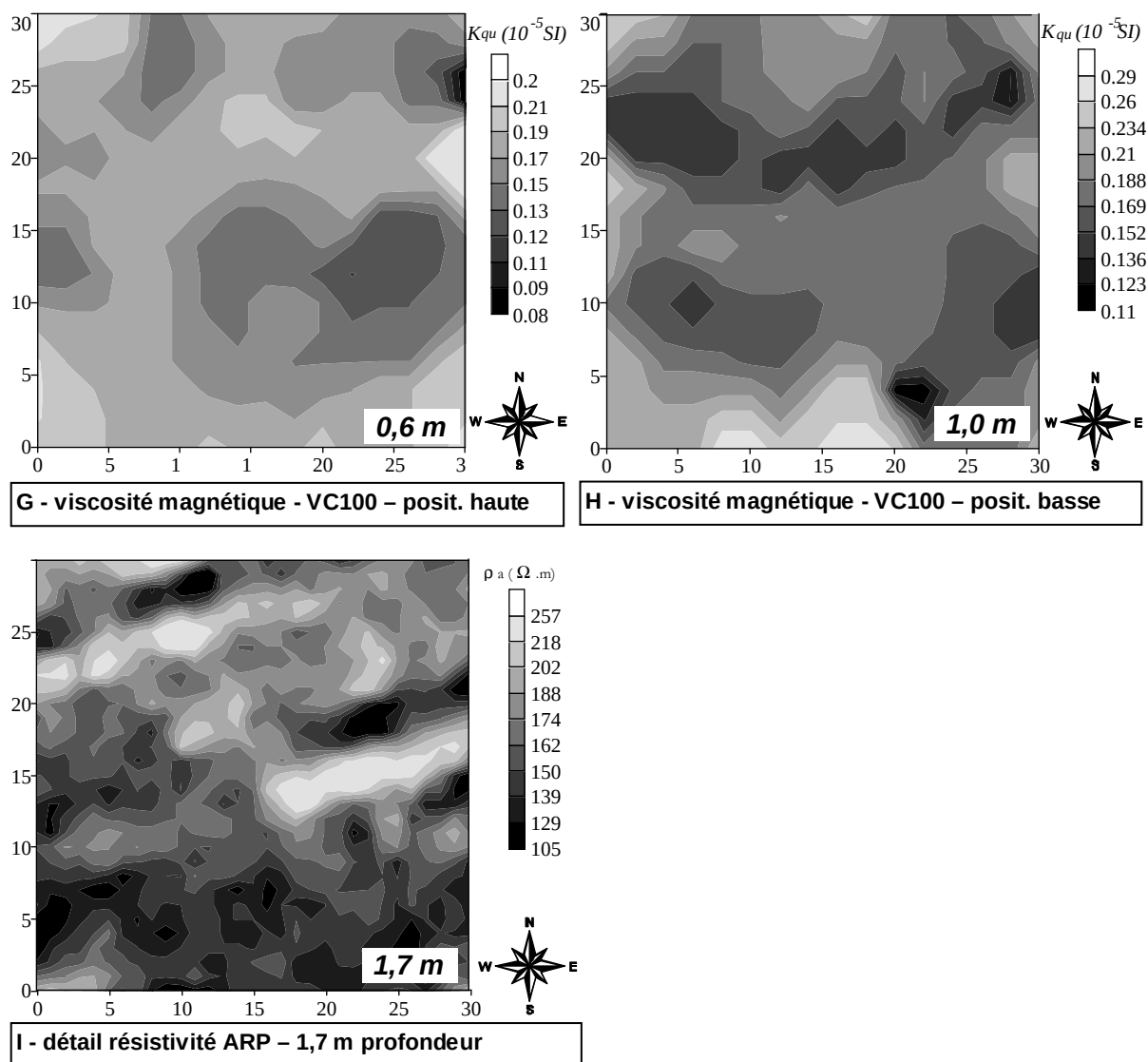


Figure 14 (suite).

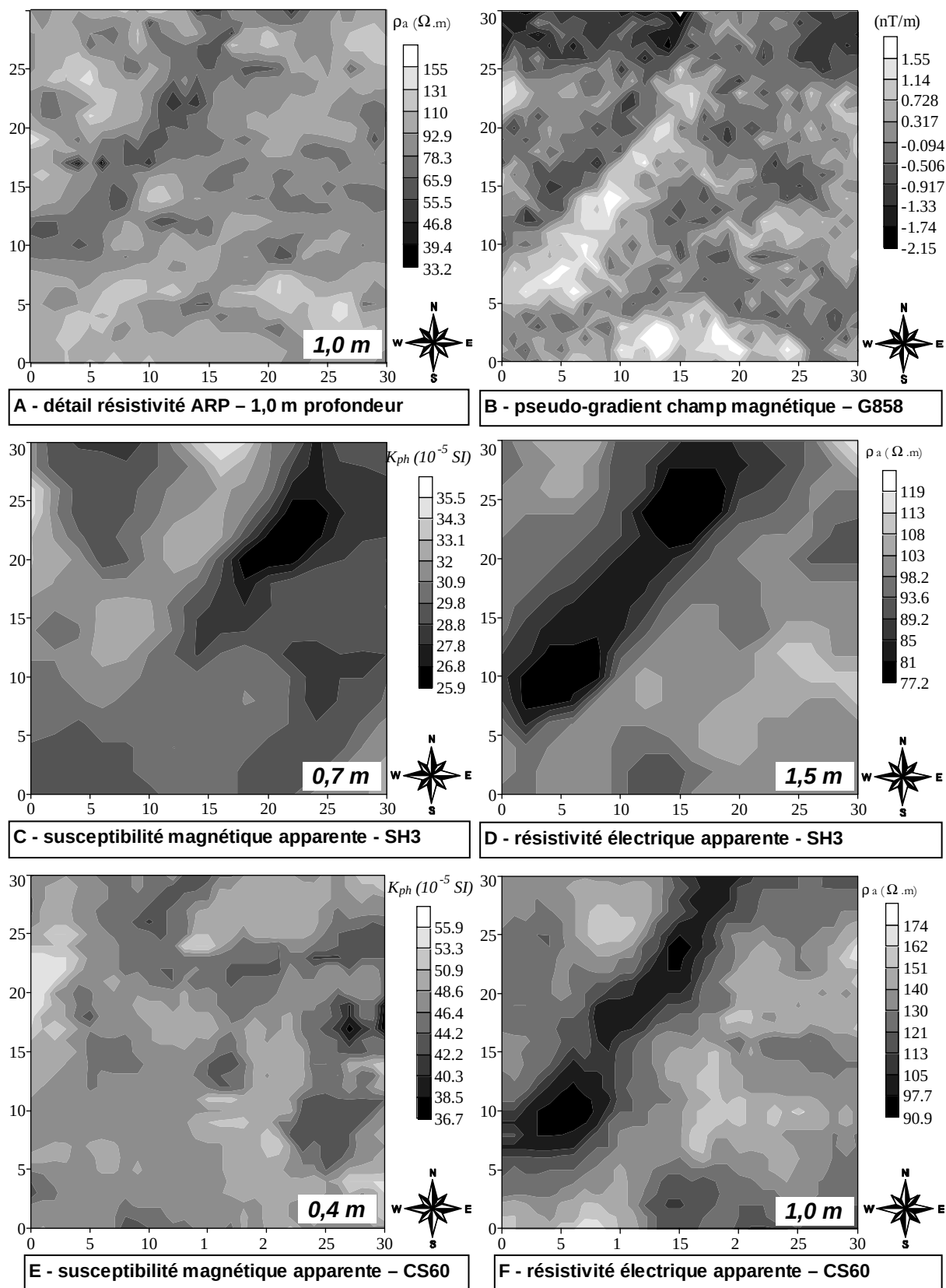


Figure 15 - Propriétés électriques et magnétiques de la zone 3 (30x30 m) assez homogène et plutôt conductrice électriquement. Pour chaque carte est donnée, à titre indicatif, la profondeur moyenne d'investigation du dispositif.

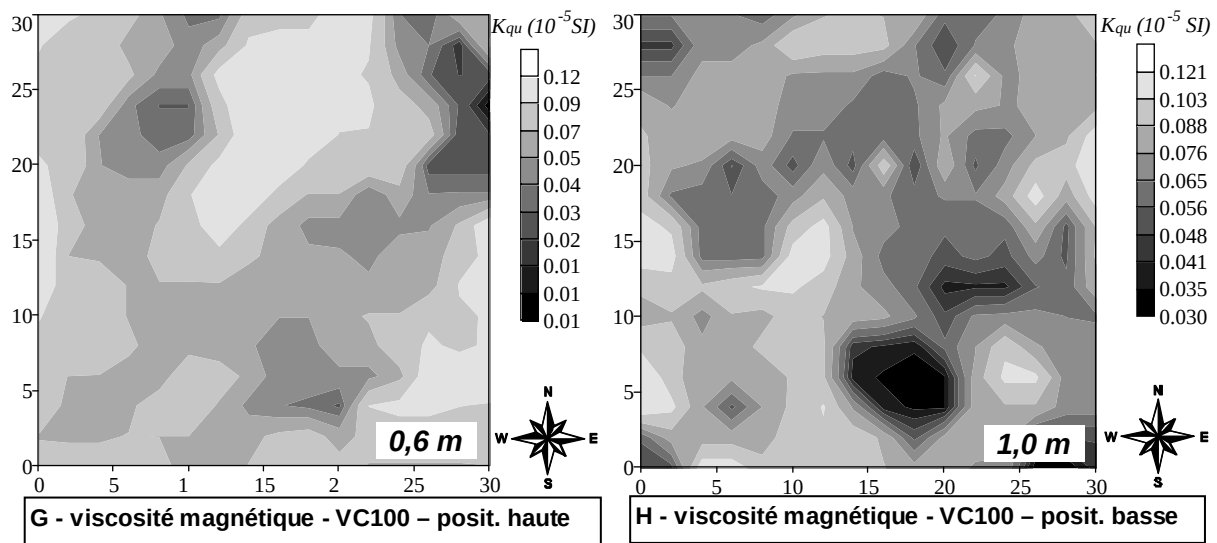


Figure 15 (suite).

2.3.2.4 Conclusions sur les investigations complémentaires sur zones 30x30 m

Pour les trois zones on observe une corrélation entre anomalie conductrice (respectivement résistante) et anomalie plus (respectivement moins) magnétique. La baisse de résistivité peut s'expliquer par trois choses :

- 1) une variation latérale de la résistivité électrique d'une couche du sous sol
- 2) un épaissement de la couche superficielle plus conductrice électrique
- 3) une remontée du toit d'une structure conductrice profonde

En observant les cartes obtenues avec l'ARP, notamment pour l'écartement de 1,70 m, on constate que la valeur des zones résistantes électriquement est la plus élevée des trois. Ce fait plaide en faveur de la deuxième hypothèse.

De plus les résultats des relevés pédologiques montrent que le substrat calcaire présente un enfoncement de son toit au droit des invaginations, ces dernières étant remplies de matériau fin, en particulier d'argile. Ce type de structure pourrait donner les anomalies vues sur les cartographies détaillées en particulier sur les zones 1 et 3.

Les structures conductrices sont donc plus riches en argiles et se présentent comme des structures linéaires qui se prolongent jusqu'à 1,50 m de profondeur. Les argiles étant paramagnétiques, leur présence peut également expliquer le fait d'avoir des structures qui ressortent bien sur la carte d'anomalie magnétique.

Cependant, le paramagnétisme des argiles seul ne peut expliquer les valeurs prises par la susceptibilité magnétique apparente. Elles présentent des concentrations en oxydes de fer magnétiques plus importantes. Plusieurs phénomènes peuvent être avancés :

- 1) Une migration des oxydes de fer de la surface vers la profondeur ;
- 2) une dissolution du fer dans les horizons les plus superficiels et précipitation en profondeur sous une forme minéralogique différente en raison de changements de Eh et/ou pH ;

2.3.3 Profils linéaires le long des tranchées de référence

Des profils linéaires de certaines propriétés magnétiques ont été levés sur et/ou directement en arrière de tranchées qui ont été ouvertes pour les descriptions pédologiques (Fig. 16). Il serait judicieux que la description des tranchées soit faite avant la description des profils linéaires. Mais, cela reviendra à couper entièrement les résultats de l'exploration géophysique. Aussi, la lithologie des tranchées sera présentée de manière simplifiée, les détails pourront être retrouvés plus loin dans le rapport.

Les tomographies électriques ont été effectuées parallèlement aux tranchées T1b et T4 et sont nommées respectivement P1 et P4. La tranchée étudiée avec les propriétés magnétiques est la tranchée T4.

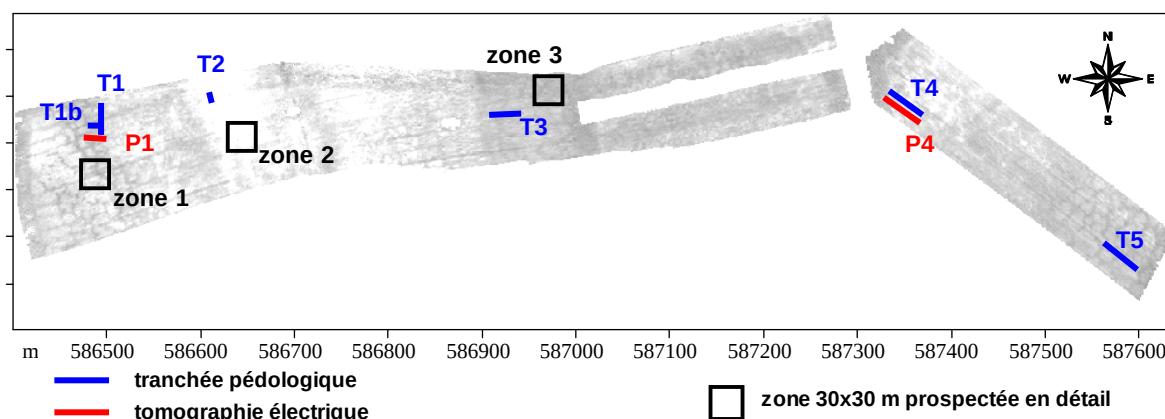


Figure 16 - Position des tranchées pédologiques et des tomographies électriques. Fond de carte dérivé des résistivités apparentes mesurées avec l'ARP03 avec l'écartement 1m

2.3.3.1 Les tomographies électriques

Les mesures ont été effectuées avec un dispositif à 96 électrodes séparées de 25 cm.

2.3.3.1.1 Profil P1

L'interprétation des mesures (Fig. 17) montre qu'au-delà de 1 m de profondeur, les résistivités électriques sont les plus élevées. Pour la partie supérieure, on constate des alternances de zones plus ou moins conductrices qui pourraient correspondre aux structures polygonales détectée en prospection ARP.

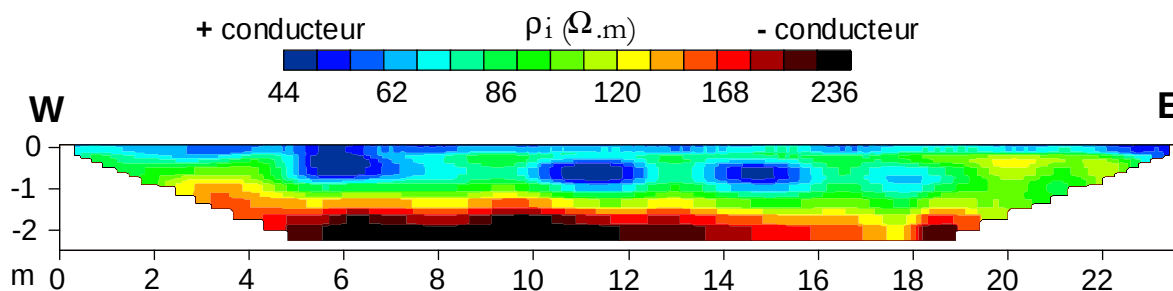


Figure 17 - Résistivité électrique interprétée de la tomographie P1.

Le profil extrait de la prospection ARP montre une organisation tout à fait comparable à celle de la tomographie (Fig. 18), montrant le bon accord entre les 2 méthodes. D'autant plus que les différences peuvent être dues à un léger décalage dans l'implantation des 2 profils. Les différences dans les valeurs absolues trouvées sur les 2 profils peuvent quant à elles s'expliquer par les différences d'état hydrique entre les deux dates des prospections. Les sols étaient particulièrement secs lors du relevé des tranchées.

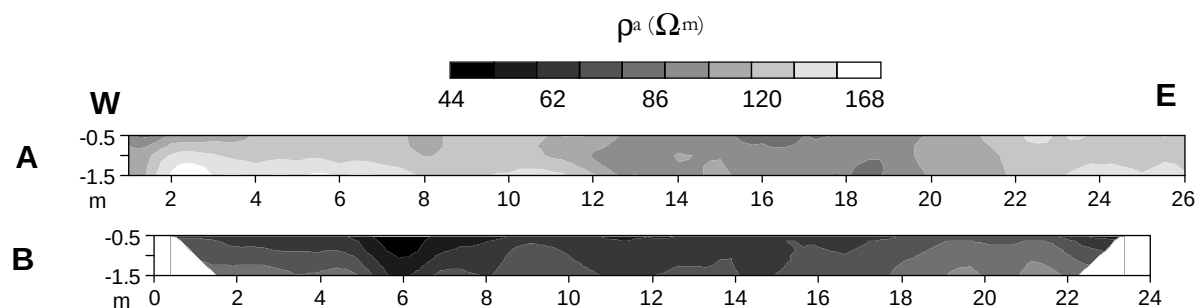


Figure 18 - Comparaison de la pseudo-section de résistivité apparente extraite de P1 (B) et de celle obtenue avec les mesures ARP (A). Les différences entre les deux profils peuvent s'expliquer d'une part par l'état hydrique différent des sols au moment des mesures, et d'autre part par un éventuel décalage latéral des 2 profils.

2.3.3.1.2 Profil P4

Le profil P4 est environ 2 fois plus long que le profil P1. L'extension plus grande du profil met effectivement en exergue la structuration verticale (Fig. 19), mais il faut bien noter que la structuration verticale du profil de la figure 19 résulte aussi en grande partie d'une exagération de l'échelle verticale par rapport à l'échelle horizontale.

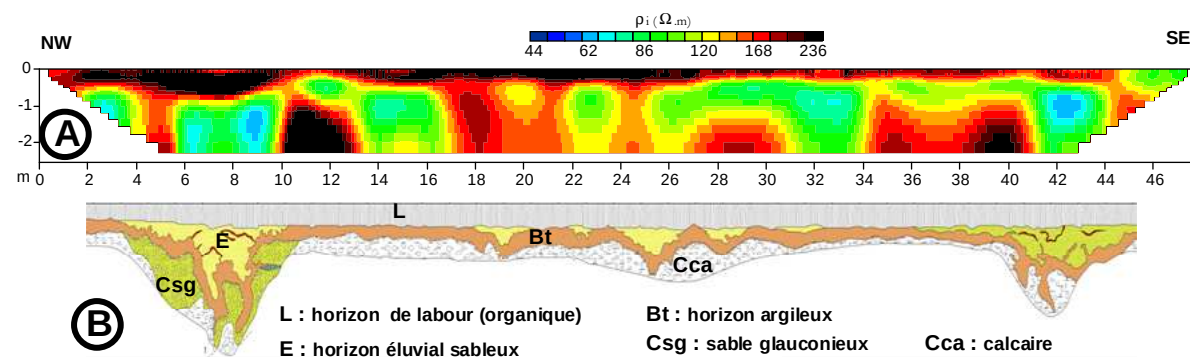


Figure 19 – Profils de la tranchée T4. (A) Résistivité électrique interprétée de la tomographie P4. (B) Relevé lithologique de la tranchée T4. Noter que les deux coupes ont des calages différents, mais ont été mises en accord sur la figure.

La comparaison des valeurs de résistivité apparente obtenues avec la tomographie à celle obtenue avec l'ARP (Fig. 20) montre un bon accord entre les deux méthodes.

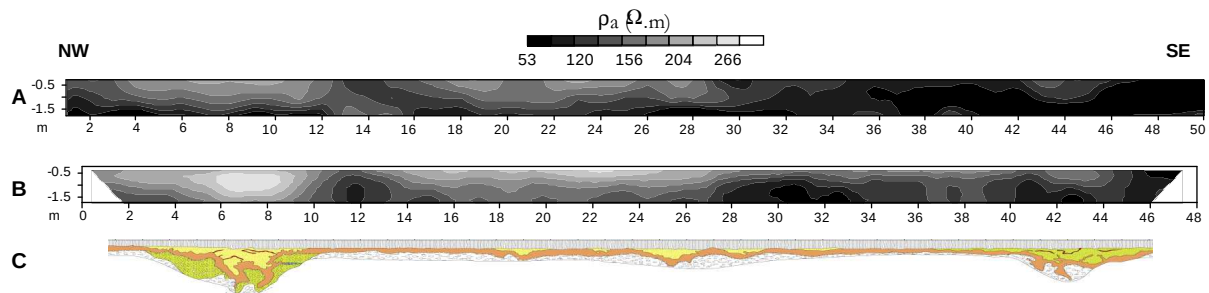


Figure 20 - Comparaison de la pseudo-section de résistivité apparente extraite de P4 (B) et de celle obtenue avec les mesures ARP (A). Les 2 sections sont remarquablement similaires dans la position des structures à faible résistivité et même dans les valeurs absolues de la résistivité. (C) relevé lithologique de la tranchée TA mis en concordance avec les tomographies.

2.3.3.2 Paramètres magnétiques mesurés en paroi de tranchée T4

La susceptibilité magnétique a été mesurée directement *in situ* sur les parois de la tranchée T4 avec un appareil MS2D de Bartington, dont la profondeur d'investigation est d'environ 0,10 m. Les relevés montrent (Fig. 21A) que c'est la couche supérieure, le sol de labour riche en matière organique et en éléments métalliques, qui présente les valeurs les plus fortes et les plus homogènes.

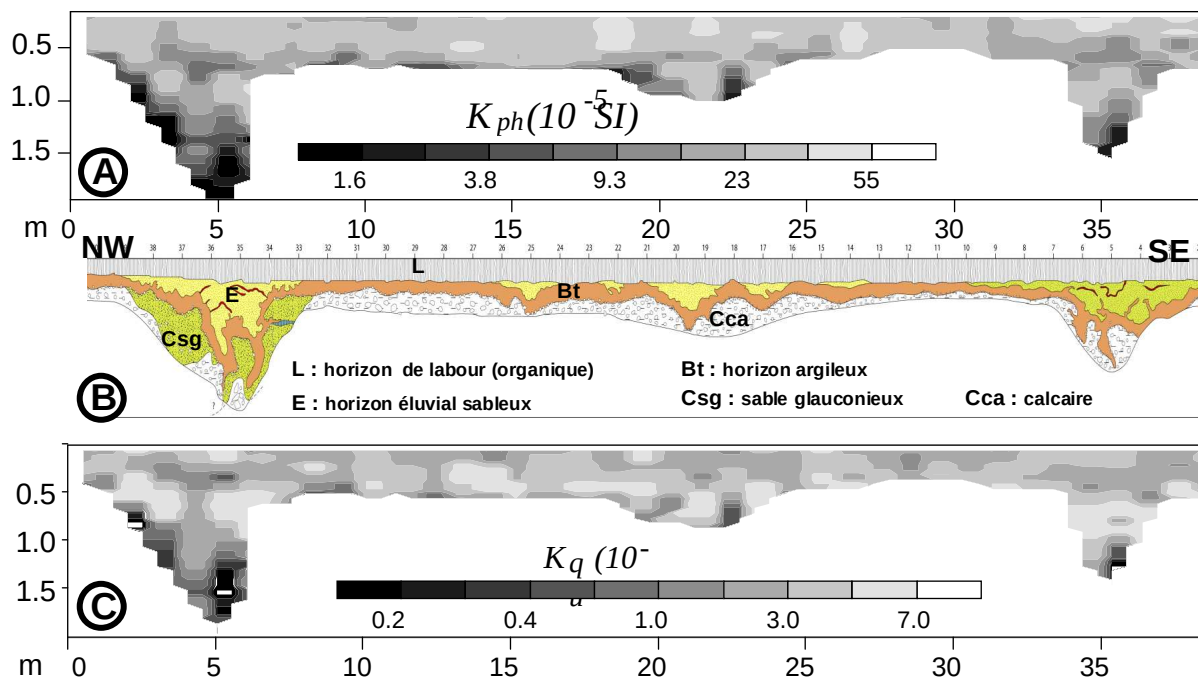


Figure 21 – paramètres magnétiques de la tranchée T4. (A) Carte de la susceptibilité magnétique en paroi de la tranchée. (B) Relevé lithologique de la tranchée. (C) Carte de la viscosité magnétique en paroi de la tranchée.

Contrairement à la susceptibilité magnétique, la viscosité magnétique obtenue sur la première couche n'apparaît pas homogène (Fig. 21C). On a d'abord des valeurs superficielles un peu plus faibles avant de retrouver des valeurs fortes.

2.3.3.3 Apports de la détection par profils verticaux

Il est difficile de distinguer les structures polygonales sur les tomographies électriques. Cependant, leur cohérence avec les mesures ARP permet de lever tout doute sur la validité de la mesure. Cette méthode ne paraît pas la mieux adaptée dans le cas de cette étude avec d'importantes discontinuités verticales.

Les mesures des propriétés magnétiques en paroi de la tranchée T4 confirment l'accumulation de matériaux magnétiques dans les couches superficielles. La viscosité magnétique présente une augmentation plus en profondeur ce qui est cohérent avec le peu d'anomalies détectées par la cartographie.

2.4 Conclusion sur la détection des structures

La convergence des résultats des deux campagnes d'investigation géophysique nous a conduit à estimer l'épaisseur de la couche superficielle car :

- les minéraux magnétiques semblent beaucoup plus abondants dans cette couche et on admet généralement une corrélation entre minéraux magnétiques et éléments métalliques en trace ;
- les structures les plus magnétiques sont également les plus conductrices ;
- les imageries verticales de ces structures permettent de poser l'hypothèse d'un épaissement de la couche conductrice pour expliquer les variations de conductivité.

A partir de ces convergences, nous avons donc effectué une inversion permettant de connaître l'épaisseur de la première couche et ces variations sur la zone 1 où les structures apparaissent le plus clairement. Pour cela ont été utilisé les cartes ARP de la zone ainsi que la résistivité obtenue avec le SH3. L'inversion réalisée à partir de ces données montre clairement que les structures conductrices ne constituent pas des "murs" ou structures linéaires verticales, mais des alignements de corps cylindriques ou "puits" de 2 à 5 m de diamètre et de 1 à 1,5 m d'épaisseur ou hauteur (Fig. 22).

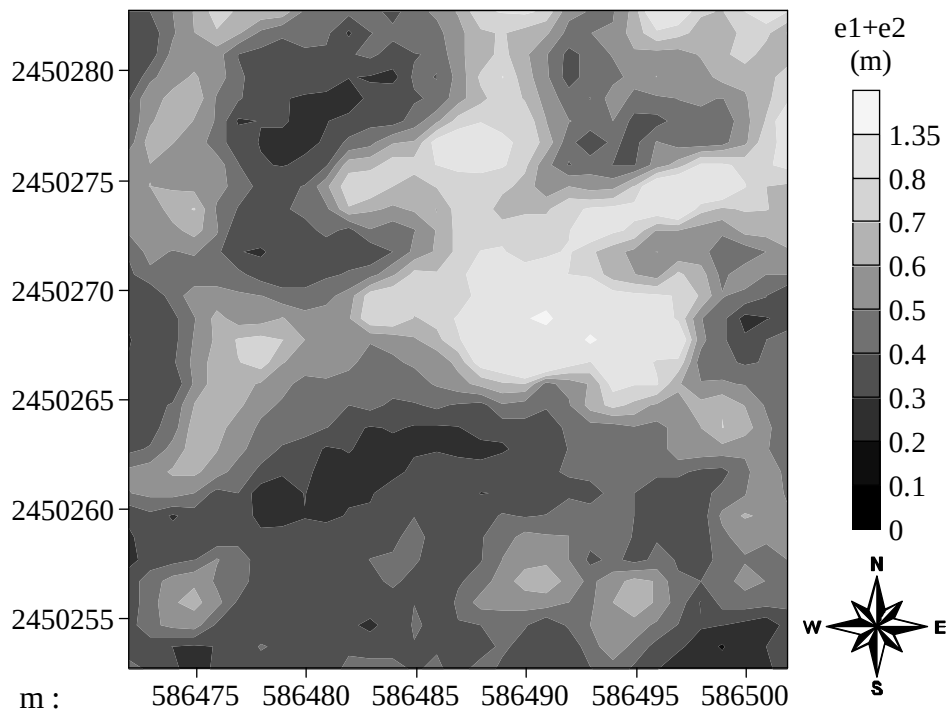


Figure 22 - Carte représentant l'épaisseur de la couche conductrice pour la zone 1.

3 Reconnaissance des sols

Les structures polygonales mises en évidence par la prospection géophysique étaient tout à fait inattendues. Elles suggéraient les structures polygonales connues dans les sols périglaciaires. L'influence de telles structures sur l'écoulement de l'eau de drainage est évidente. Il convenait donc de reconnaître ces structures dans des tranchées en travers des polygones détectés par la prospection électrique.

Un chantier de creusement de tranchées a été planifié. Après accord et convention de dédommagement avec l'exploitant agricole, le creusement des tranchées a été effectué à la pelle mécanique par une entreprise de travaux publics. Le chantier a été programmé sur une semaine complète, du 3 au 7 novembre 2008. Toutes les équipes participant au projet ont suivi les travaux. Au total 14 chercheurs techniciens ont participé à ces travaux sur le terrain, représentant 55 jours/hommes. La DRIAAF et des représentants de la chambre d'agriculture ont également effectué une visite du chantier quand toutes les tranchées étaient ouvertes.

Six tranchées de 25 à 40m de longueur et 0.8 à 3,5 m de profondeur ont été ouvertes. Le choix des sites s'est fait de manière à couvrir toute la toposéquence du Bois-Boulet, depuis la base de l'escarpement du plateau de La Garenne jusqu'au chemin de la ferme de la Haute Borne (Fig. 23). Les tranchées ont aussi été implantées de manière à toucher les différents "faciès" électriques reconnus par la prospection géophysique (faciès conducteurs et résistants, polygones bien individualisés ou au contraire plus estompés, etc.).

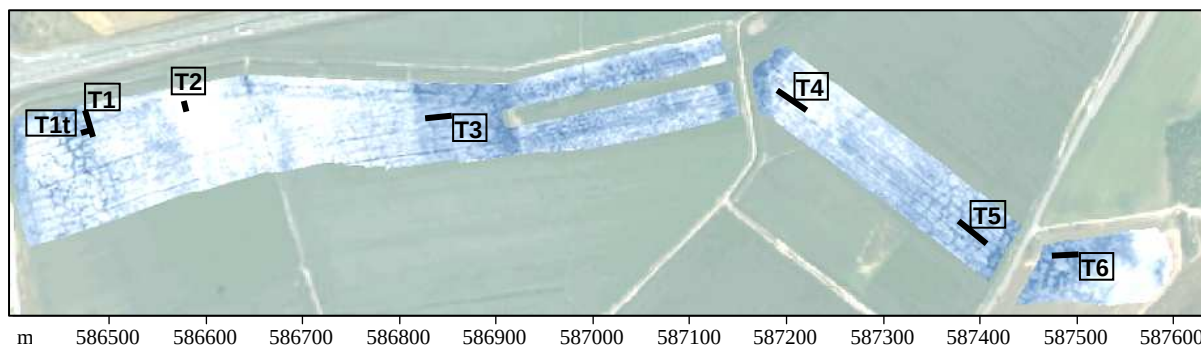


Figure 23 – Position des tranchées le long de la toposéquence du Bois-Boulet. Les tranchées ont été implantées de manière à couvrir l'ensemble de la toposéquence et les différents faciès de sol révélés par la prospection électrique.

Toutes les tranchées ont fait l'objet d'un relevé lithologique détaillé (Fig. 24). Un échantillonnage détaillé a été fait sur 2 profils profonds caractéristiques. Un échantillonnage systématique de tous les horizons pédologiques a été fait dans chaque tranchée. Un archivage photographique a été constitué. Au total ont été prélevés :

- 150 échantillons pour analyse chimique des teneurs en métaux ;
- 25 échantillons de 5 kg environ pour d'éventuels tests de lixiviation ;
- 35 échantillons (non-remaniés) pour des études microscopiques.
- 25 échantillons pour des études minéralogiques.



Figure 24 – Vues d'ensemble des tranchées T1 et T4. Les tranchées ont été ouvertes en séparant la terre de labour des autres matériaux de manière à disperser le moins possible les sols pollués. Dès l'ouverture, toutes les tranchées ont été référencées en distance de manière à homogénéiser toutes les localisations (descriptions, prélèvement, etc.).

3.1 Le profil pédologique

Toutes les tranchées ont été creusées jusqu'à toucher les calcaires de l'Eocène moyen. Différentes unités pédologiques et lithologiques ont été mises en évidence dans les tranchées. Nous en donnons ici un descriptif général avec leurs caractères et leurs agencements. Puis, nous en donnerons les variantes et les dispositions plus spécifiques.

3.1.1 Les horizons

On y distingue de haut en bas (Fig. 25) :

- Horizon L – horizon de labour de 30 à 40 cm d'épaisseur, constitué d'une terre noire, à texture sableuse, riche en matière organique, très homogène sur l'ensemble du secteur prospecté (Fig. 26A & 26D).
- Horizon E – horizon éluvial, sableux, fin, peu ou pas argileux, couleur beige-brun clair, il contient quelque fois de fines bandes ferrugineuses ocre (Fig. 26B).
- Horizon Bt – horizon illuvial, sable argileux brun-roux, d'environ 20 à 40 cm d'épaisseur. Relativement homogène, avec limite inférieure franche. L'horizon est néanmoins plus dense et plus foncé vers la base et présente quelque fois une limite supérieure transitoire avec l'horizon éluvial E, qui se marque par un aspect tacheté, avec tâches brune au sein d'une matrice plus claire et plus sableuse qui paraît faire la transition entre l'horizon E et l'horizon Bt (transformation de Bt en E ?). Exceptionnellement (tranchée T3) il présente

des fentes verticales (fentes de retrait ou bioturbations ?) à remplissage noir, probablement illuvié depuis l'horizon de labour (Fig. 26C).

- Accumulation BFe – des bandes ferrugineuses ocre, épaisseur millimétriques, irrégulières et contournées, se développent souvent dans l'horizon éluvial E et touchent parfois la partie l'horizon Bt (Fig. 26B).
- Accumulation BCa – des accumulations calcaires ont été observées dans plusieurs profils, sous l'horizon Bt (Fig. 26D & 26E). Elles sont formées de calcaire pulvérulent blanc qui imprègne la roche mère, autant dans les matériaux sableux que les roches calcaires. Les imprégnations calcaires forment généralement des lentilles allongées de 0,5 à 1,0 m d'extension et d'environ 5 cm d'épaisseur, avec alignement de plusieurs lentilles au même niveau. Par endroit, tranchée T3, les accumulations calcaires forment des amas irréguliers. Deux échantillons de ces accumulations calcaires ont été soumis à la datation au ^{14}C . Pour la datation il convenait de séparer la fraction calcaire précipitée des calcaires Eocènes encaissants. Les échantillons analysés correspondent à des fractions granulométriques $< 500\ \mu\text{m}$, obtenues par tamisage pour récupérer la fraction calcaire pulvérulente et éliminer au maximum les éléments calcaires provenant des Marnes et Caillasses. Il est évident qu'une séparation totale des 2 composantes calcaires ne peut pas être garantie. La datation ne peut dans tous les cas n'être considérée que comme un âge maximum, l'âge réel pouvant être bien plus jeune. Les datations indiquent un âge relativement récent pour les accumulations calcaires BCa (Tab. I) Les accumulations sont dans tous les cas postérieures à la dernière période glaciaire.

Tableau I – Datations radiocarbone des accumulations calcaires BCa.

<i>échantillon</i>	<i>N° labo Poznan</i>	<i>âge ^{14}C</i>
8785 – T1t-12-C2-70	Poz-29893	5700 $\pm$ 40 BP
8786 – T3 –(CK2) –C2- 120	Poz-29894	26400 $\pm$ 200 BP

- Cailloutis calcaire – un cailloutis calcaire, formés d'éléments calcaires anguleux, centimétriques, souligne de façon très constante la base de l'horizon illuvial Bt. Les cailloutis soulignent le contact et quelques fois des cailloutis sont disposés au sein de l'horizon Bt, mais toujours près de la base (Fig. 26A).
- Roche mère C – l'horizon illuvial Bt repose indifféremment sur les sables glauconieux verdâtres (CSv) de l'Auversien et sur les calcaires des Marnes et Caillasses du Lutétien (CCa). Ce sont les Marnes et Caillasses qui forment le niveau le plus fréquent et le plus constant. Ce sont des calcaires durs, fracturés en éléments décimétriques emballés dans des marnes plus tendres ((Fig. 26F). La stratigraphie originelle n'est généralement pas reconnaissable, probablement détruite par des mouvements de sol. Les sables contiennent toujours des éléments calcaires dispersés dans leur masse, indiquant qu'ils ont été remaniés. Par ailleurs, ils ne forment pas un niveau régulier et continu, mais se présentent selon des poches de 0,5 à 2,0 m de profondeur et de 2 à 5 m d'extension.

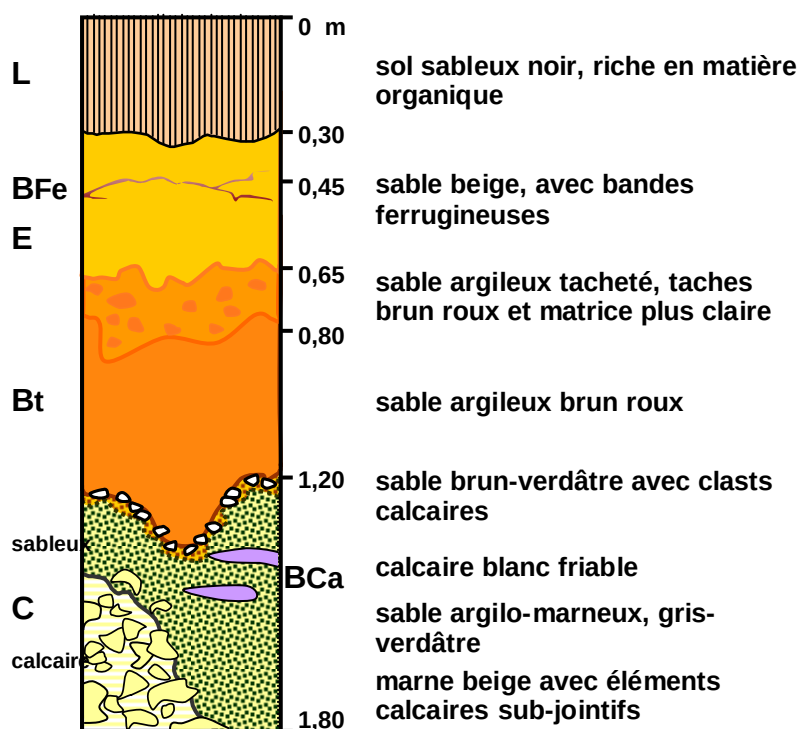


Figure 25 – Profil "synthétique" des sols de la plaine de Pierrelaye. Certaines des unités pédologiques et lithologiques peuvent être absentes des profils observés, mais leurs caractères propres et leurs relations mutuelles sont en tous les cas respectées.

3.1.2 Poches sableuses et invaginations

Les profils mis en lumière par les tranchées se caractérisent par l'épaississement et l'invagination des horizons E et Bt au droit de poches sableuses (Fig. 27). Ces invaginations ne touchent en rien l'horizon de labour L. Les invaginations correspondent à un épaississement des horizons E et Bt qui s'enfoncent dans les poches sableuses. Ces invaginations présentent des structures très étirées verticalement (Fig. 27A, B et E). C'est l'horizon Bt qui est le plus invaginé, la géométrie de l'horizon éluvié E est moins prononcée, mais s'épaissit néanmoins au droit des invaginations de Bt. Le niveau de cailloutis calcaires suit la base des invaginations (Fig. 27D) et est donc "déformé" en même temps que l'horizon Bt. Cette disposition souligne une mise en place des cailloutis calcaires et des matériaux à l'origine de l'horizon Bt, puis leur déformation par "soutirage" au droit des poches sableuses.

En dehors des zones invaginées, l'horizon Bt est régulier quand il est présent, mais il faut souligner que par endroit il est complètement absent des profils, l'horizon de labour reposant directement sur la roche mère (Fig. 26F). Cette disposition indique vraisemblablement une érosion des matériaux à l'origine des horizons Bt et E après la mise en place des invaginations.

3.1.3 Agencement des structures

Les relevés lithologiques complets des tranchées (Fig. 28) montrent que les poches sableuses et les invaginations de l'horizon Bt se disposent relativement régulièrement avec un espacement variant de 30 à 15 m entre les poches successives. Certaines tranchées montrent des poches bien développées séparées par des profils dans lesquels l'horizon de labour repose directement sur les Marnes et Caillasses (T1, T5 et T6). Ce sont les secteurs pour lesquels les profils électriques montrent un fort contraste des polygones, avec polygones conducteurs (sombres) et cœur peu conducteur (clair).

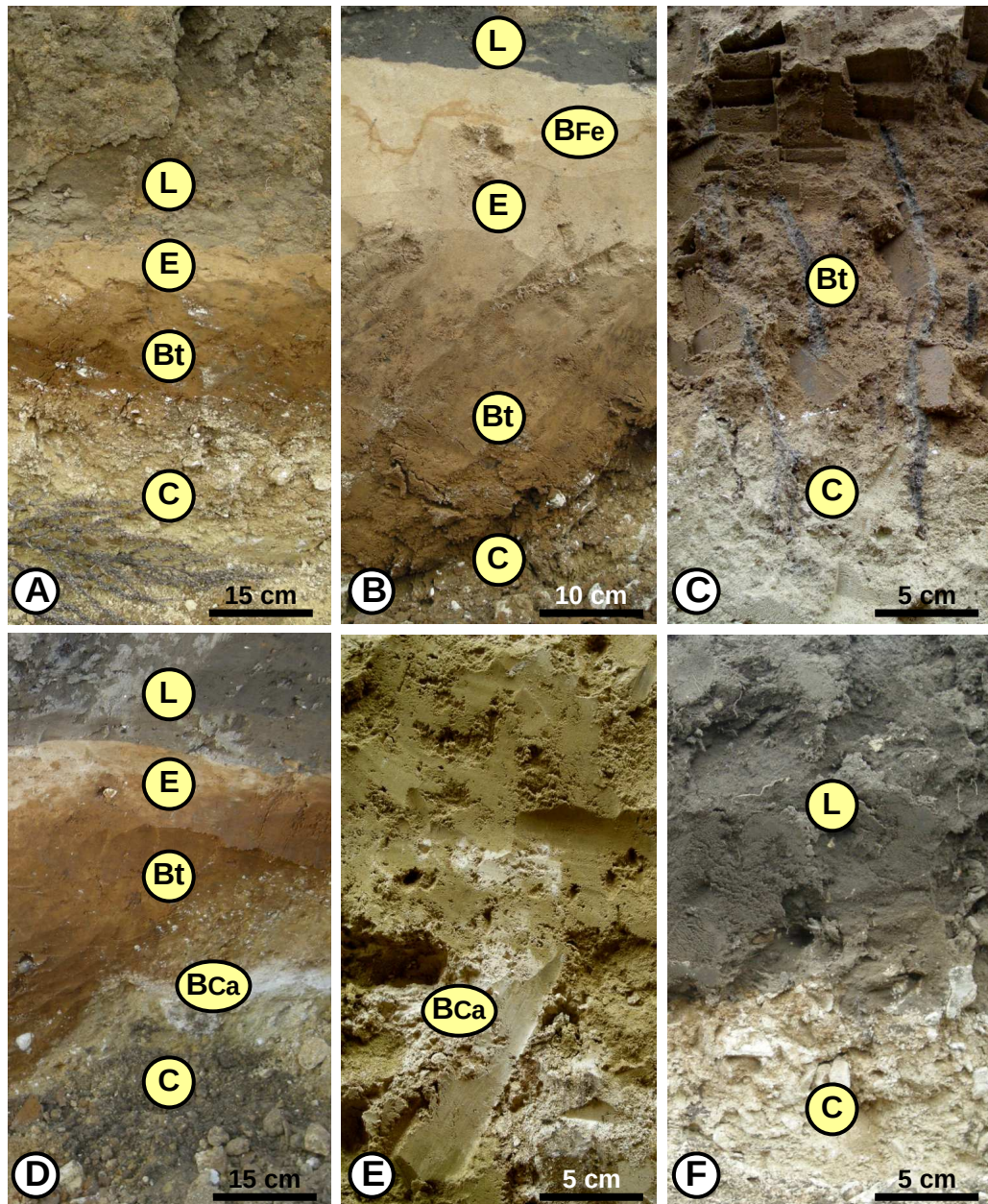


Figure 26 – Les horizons pédologiques reconnus dans les tranchées. (A) – tranchée T3-02 – profil peu épais mais complet, remarquer la faible différenciation des horizons éluvié E et illuvié Bt, ainsi que le cailloutis calcaire à la base de l'horizon Bt. (B) – tranchée T2-10 – raie ferrugineuse BFe dans l'horizon éluvié E et passage progressif entre E et Bt par un horizon tacheté. (C) – T1t-08 – fentes verticales infiltrées par la terre de labour. (D) – T6-02 – profil avec horizon éluvié E peu différencié et lentille d'accumulation calcaire BCa. (E) – T3-30 – accumulation calcaire BCa irrégulière au sein des sables verdâtres. (F) – T3-02 – horizon de labour L directement sur les Marnes et Caillasses C.

D'autres tranchées montrent des poches bien développées avec en même temps une couverture pédologique relativement épaisse entre les poches (T2, T3 et T4). Ces secteurs montrent moins de contraste dans les profils électriques. Il faut en particulier souligner le cas de la tranchée T2 implantée au travers d'une zone qui apparaît peu conductrice à la prospection électrique ; cette tranchée se caractérise par la présence d'un horizon éluvial régulier et épais, atteignant 40 cm de puissance avec des raies ferrugineuses bien exprimées.

Il y a donc relation directe entre les structures polygonales mises en évidence par la prospection géophysique et la présence de poches sableuses avec formations d'invaginations prononcées de l'horizon Bt.

Néanmoins, les invaginations de l'horizon argileux Bt ne sont souvent recoupées que par une paroi de la tranchée (largeur de la tranchée environ 1m), ou du moins sont très réduites sur la paroi opposée. De ce fait ces invaginations se présentent comme des corps cylindriques verticaux qui s'enfoncent dans l'encaissant de sables glauconieux verdâtres et de calcaires bréchiques.

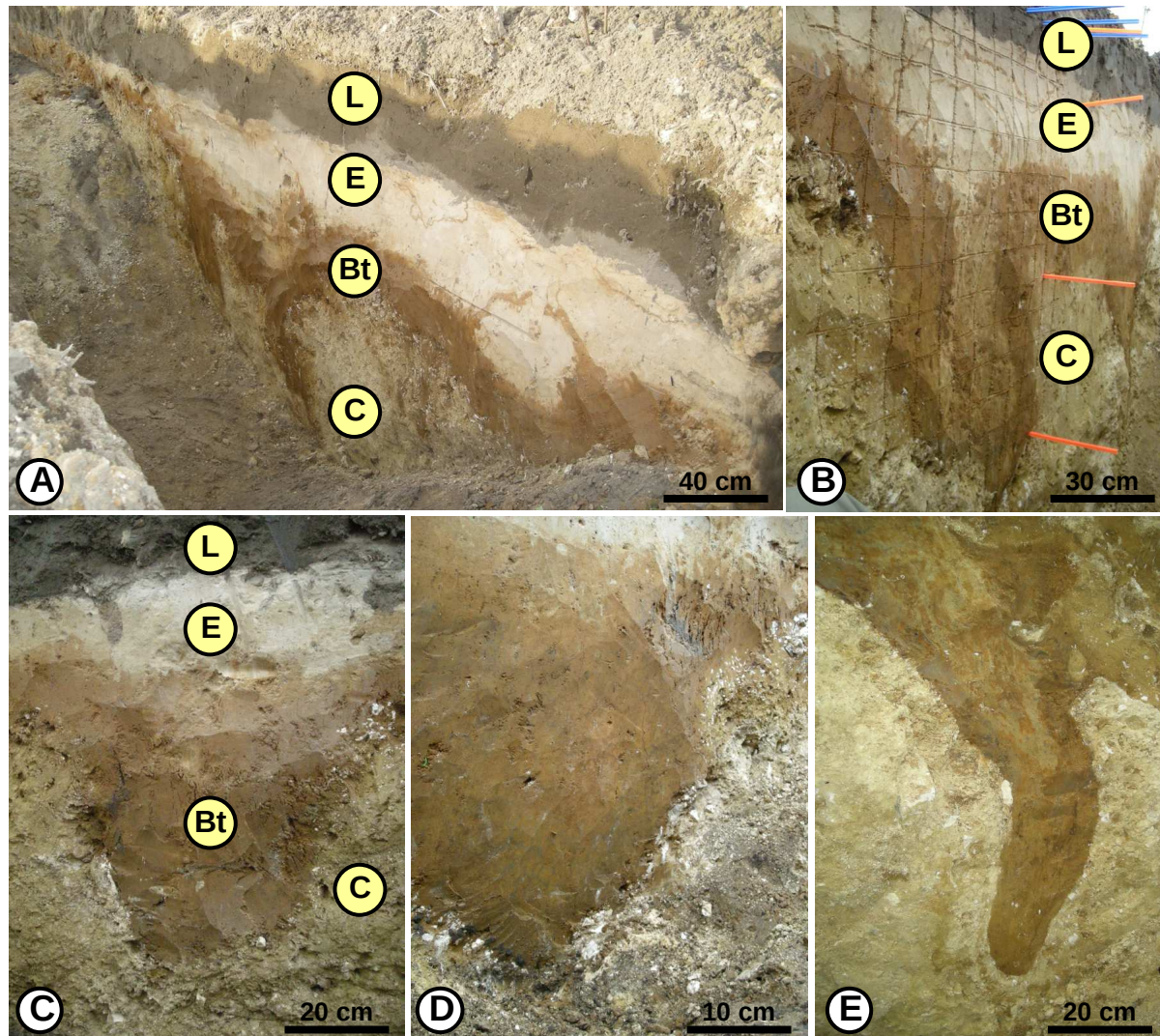


Figure 27 – Invagination des horizons E et Bt au droit des poches sableuses. (A) – T4-05 – invagination multilobée au droit d'une poche sableuse. C'est au niveau de ces épaissements que l'horizon E est particulièrement bien individualisé avec formations de raies ferrugineuses BFe. (B) – T4-35 – invagination similaire dans la même tranchée à une distance d'environ 30 m de la poche précédente. (C) – T1-13 – invagination de profondeur plus réduite dans laquelle on distingue clairement le passage progressif entre les horizons Bt et E par l'intermédiaire d'un niveau tacheté. (D) – T1-18 – invagination où l'on voit que le niveau à cailloutis calcaires à la base de Bt suit l'invagination. (E) – T4-34 – invagination étroite et profonde d'environ 80 cm.

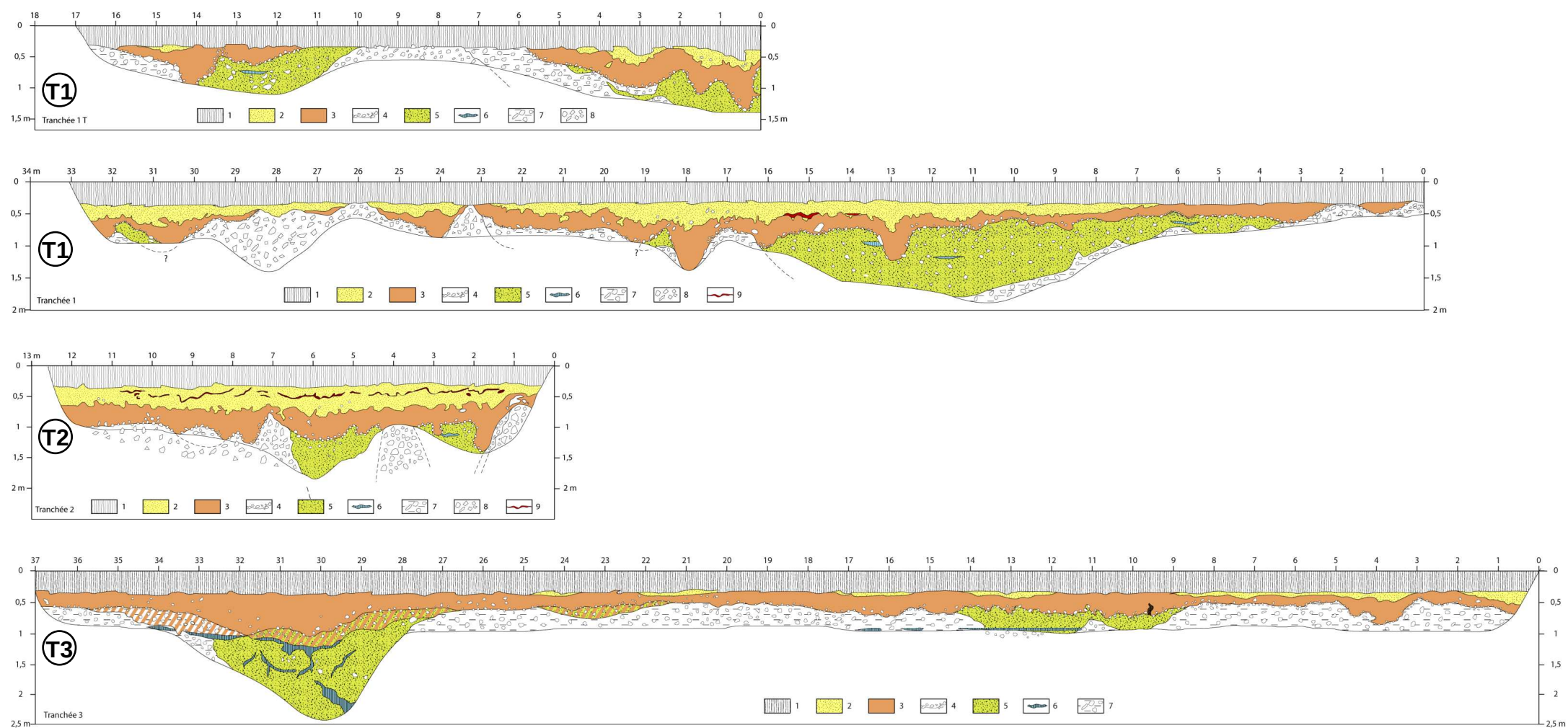


Figure 28 – Relevé lithologique des tranchées ouvertes la semaine du 3 au 7 novembre 2008 sur le site de la Haute Borne à Pierrelaye.

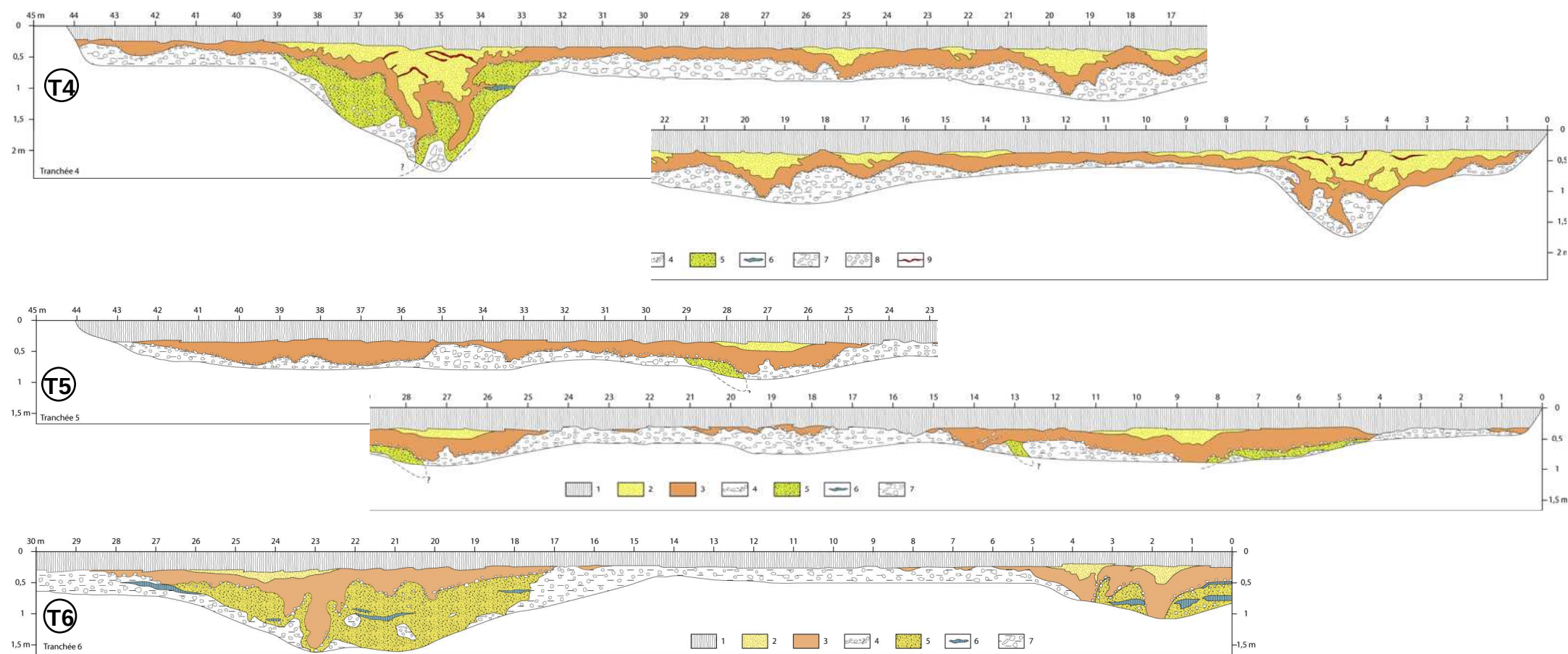


Figure 28 (suite) - Relevé lithologique des tranchées ouvertes la semaine du 3 au 7 novembre 2008 sur le site de la Haute Borne à Pierrelaye.

3.1.4 Extension des structures dans les autres secteurs de la plaine

Il a été vérifié que ces structures ne sont pas limitées à la zone prospectée, mais sont bien présentes sur l'ensemble de la plaine Pierrelaye-Bessancourt, ainsi qu'en dehors du périmètre d'irrigation. Pour cela, trois autres secteurs ont été prospectés en réalisant des transects de sondages à la tarière jusqu'à environ 1 - 1.5 m de profondeur (Fig. 29) :

- 1) au nord-ouest, la zone du Vau Content (St Ouen-l'Aumône), secteur de sols non contaminés, hors du périmètre d'irrigation, secteur du sol de référence DBZ (Fig. 29a),
- 2) au nord, sur le plateau qui domine la plaine, situé sur la commune de Bessancourt et couvert de sols développés dans le calcaire de saint Ouen (PC 18),
- 3) à l'est de la plaine de Pierrelaye, dans la zone des Bois de Rosière, dans le secteur des Boërs (P1, P6, P8).

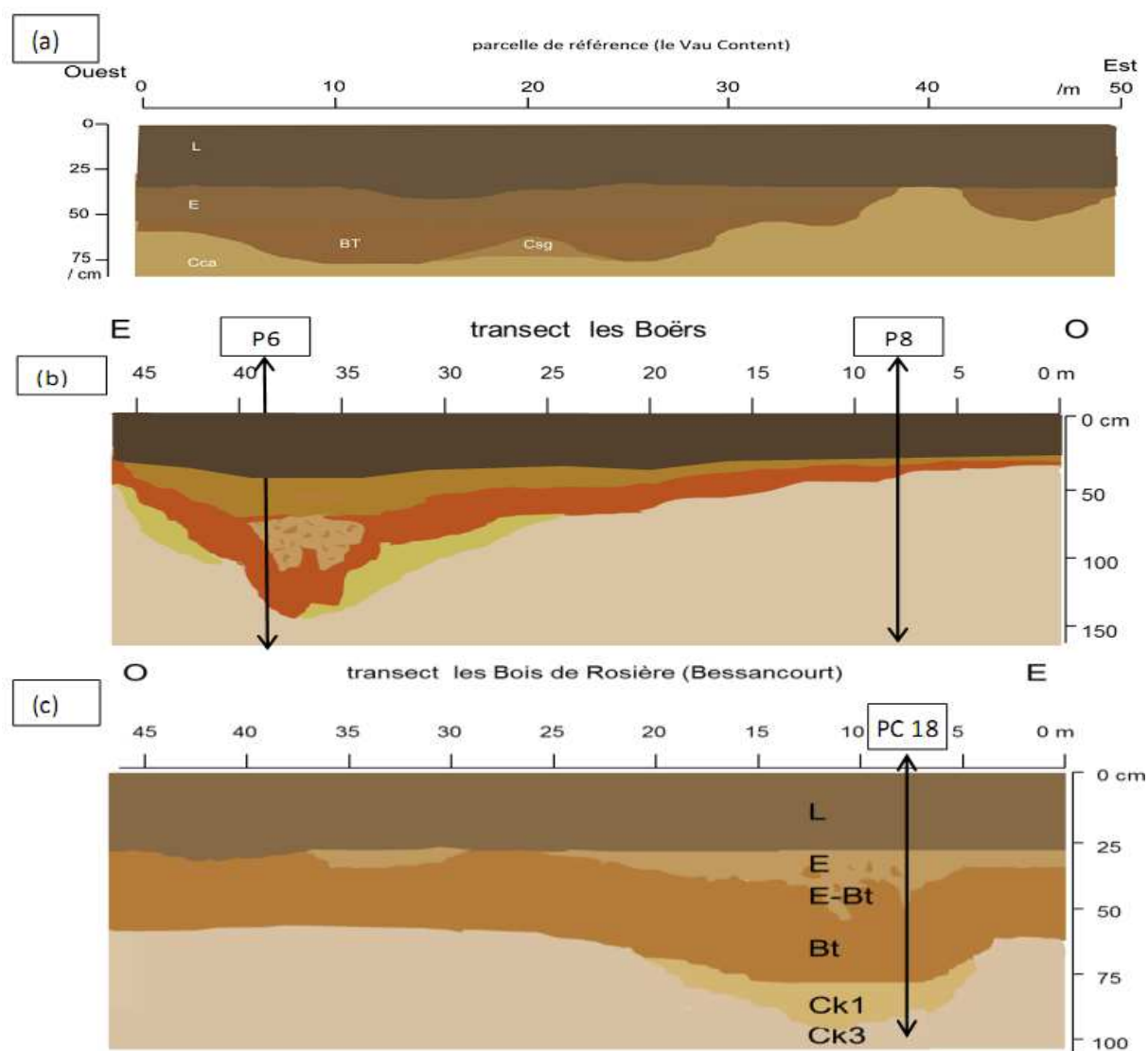


Figure 29. Coupes pédologiques réalisées par sondage à la tarière dans trois secteurs différents dans la région de Pierrelaye : le secteur de référence, hors zone d'épandage (a), le secteur Pierrelaye-Est (b) et secteur nord, commune de Bessancourt (c).

Les transects sondés montrent que ces structures polygonales sont omniprésentes dans le sous-sol de la région, aussi bien dans le périmètre d'épandage (Fig. 29b, c) qu'en dehors (Fig. 29a). Cette reconnaissance complémentaire a aussi confirmé que certains aspects macromorphologiques des sols irrigués sont spécifiques, comparés à ceux des sols extérieurs au périmètre d'épandage. Les sols irrigués se distinguent par :

- 1) la couleur noire de l'horizon de labour, liée à la forte accumulation des MO apportées par les eaux usées,
- 2) la transition nette avec l'horizon éluvial, qui présente des couleurs claires, particulièrement dans les structures d'invagination, au contraire d'une transition peu marquée dans les sols non irrigués,
- 3) l'aspect discontinu et progressif de la transition entre l'horizon E et BT dans le cas des sols irrigués nécessitant alors la distinction d'un horizon E/BT,
- 4) dans et en dehors du périmètre irrigué, les sables calcaires glauconieux (Cca1) forment la base des structures de cryoturbation, et le calcaire blanc fragmenté (Cca2) remonte jusqu'au contact de l'horizon de labour entre les invaginations.

La réalisation de ces coupes de terrain ont permis de guider la sélection de fosses pédologiques pour effectuer un échantillonnage complémentaire raisonné des horizons des sols pour des analyses pédogéochimiques et minéralogiques, en prenant en compte la position des sols par rapport aux structures de cryoturbation et la nature du substrat calcaire, comme cela avait été fait lors des campagnes d'échantillonnage dans les tranchées.

3.2 Interprétation des structures polygonales

Des structures polygonales aussi régulières interpellent. Ce ne sont pas des figures classiques des sols en région tempérée. En revanche, se sont des structures caractéristiques des permafrosts et doivent être rattachées aux périodes glaciaires du Quaternaire. Ces à des phénomènes périglaciaires qu'il convient de rattacher les structures mises en évidence sur la plaine de Pierrelaye. Une séquence de processus périglaciaires successifs peut être proposée (Fig. 30).

La ségrégation de matériaux argilo-sableux et de matériaux grossiers (blocaille) est caractéristique des sols dits polygonaux, connus dans les régions froides du globe (Canada, Spitzberg, Sibérie, Alpes, ...) et dans les formations loessiques des régions périglaciaires du Quaternaire (Pewe, 1969 ; Martini *et al.*, 2001 ; Anderson, 2004 ; Benn & Evans, 2010). C'est le gel préférentiel des matériaux fins et humides (à conduction thermique supérieure) qui provoque ces structures (Bertouille, 1972 ; Pidwirny, 2006). Les matériaux fins et humides qui gèlent en premier gonflent et repoussent les matériaux plus grossiers. Les successions gel/dégel conduisent ainsi à une ségrégation granulométrique des matériaux dans les premiers mètres des sols qui subissent ces conditions périglaciaires. De telles figures sont connues en différentes régions de France, elles ont en particulier été mises en évidence dans des sols en Aquitaine (Texier, 1996).

Le cailloutis calcaire marque une érosion par déflation éolienne ou par écoulement en nappe. Il est à rapprocher d'un "desert pavement". Il s'interpose entre la formation des poches sableuses et le dépôt des matériaux sablo-argileux relativement fins qui sont à l'origine des horizons E et Bt.

Les matériaux limoneux à sableux à l'origine des horizons E et Bt peuvent être interprétés comme des dépôts éoliens de type loess et en partie nourris par les sables auversiens affleurant dans l'escarpement. Ils correspondent à des dépôts éoliens périglaciaires.

Les invaginations des matériaux sablo-argileux sont à rapporter à la contraction thermique et la formation consécutive de coins de glace verticaux au sein des horizons de surface (jusqu'à

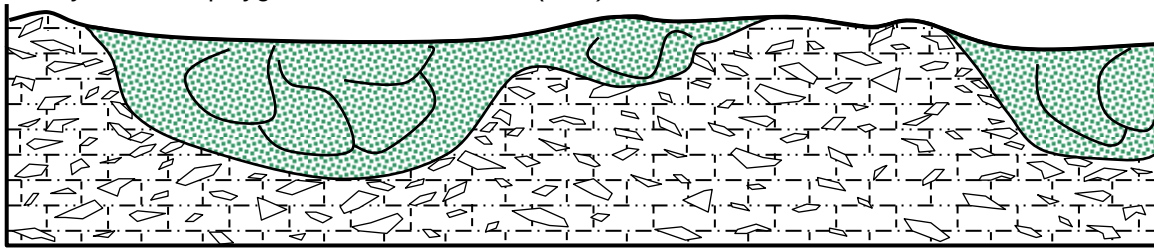
2-3 m de profondeur). Au dégel, la fonte du coin de glace laisse une structure en puits, qui se remplissent de matériaux fins provenant des écoulements de surface lors des débâcles, ces structures sont appelées des hydrolaccolithes.

Une surface d'érosion nivelle les microreliefs hérités et précède la mise en place des sols actuels. Les accumulations calcaires postdatent tous ces processus périglaciaires puisqu'elles ne sont pas déformées.

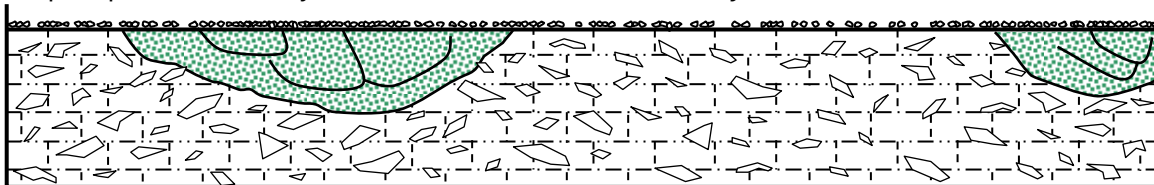
Une chronologie peut-être proposée à partir des données régionales dont on dispose. La chronologie peut se décliner "à rebours" en partant des éléments les plus récents.

- 1) Dernière érosion qui nivelle des microreliefs périglaciaires ne s'accompagne d'aucune structure périglaciaire. Elle peut correspondre à la dernière période glaciaire (Wurm) qui a été moins froide que les précédentes. Une date autour de 27 000 ans peut être proposée.
- 2) La formation des structures invaginées, liées à des contractions thermiques et à des coins de glace, correspond à des pergélisols discontinus. Ces structures ont pu se former au début de la phase froide, du pléniglaciaire du Wurm, vers 60. 000 ans.
- 3) L'érosion des polygones de cryoturbation, avec formation du cailloutis calcaire, suivi du dépôt de lœss correspondrait à l'Eemien, interglaciaire Riss-Wurm, vers 140 000 ans.
- 4) La formation des polygones de cryoturbation correspondrait à une période glaciaire plus intense, celle du Riss (Saalien) vers 300 000 ans.

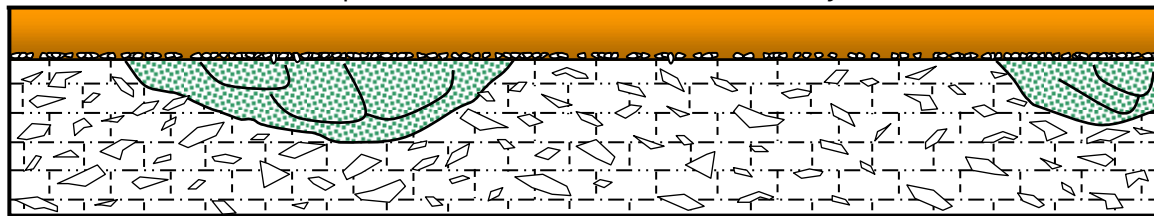
A - cryoturbation polygons – ~ 300 000 BP ? (Riss)



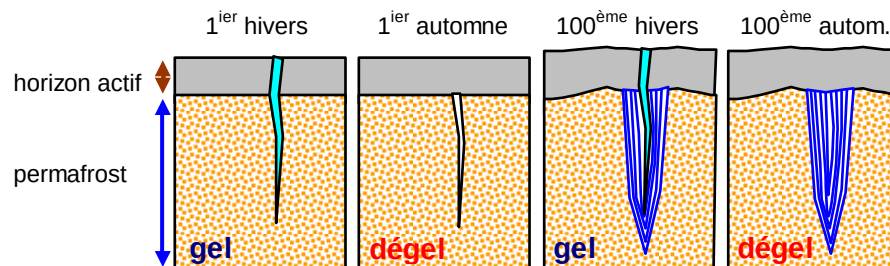
B - post-permafrost aridity – deflation/sheet flood - ~ 140 000 years BP



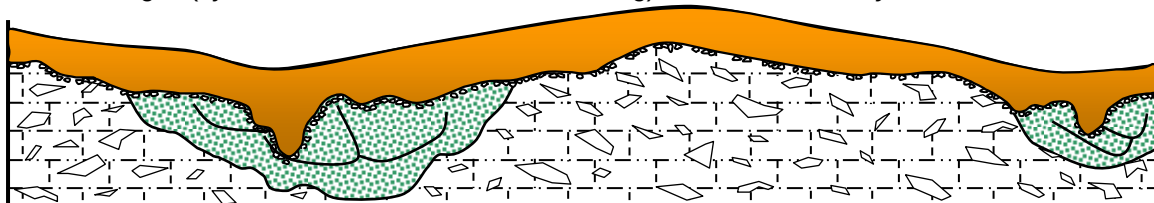
C - loess and eolian sand deposits – Late Glacial – 13 000 – 140 000 years BP



D – Development of Ice-wedges after Pidwirny (2006).



E - ice-wedges (hydrolaccolithes, thermokarstic caving) – Wurm – 60 000 years BP



F - Erosion – soil formation – 30 000 years BP

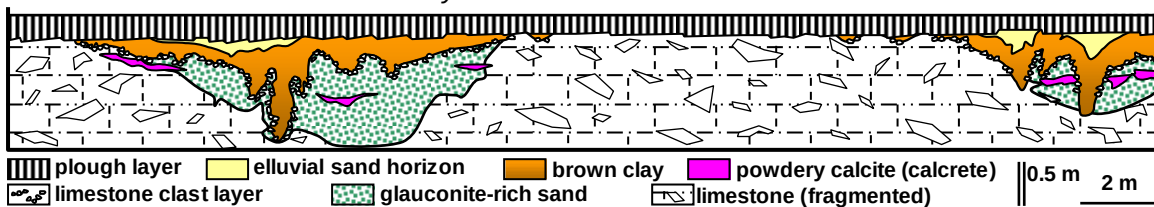


Figure 30 – Enchaînement des processus périglaciaires qui ont conduit à la mise en place des structures morpho-pédologiques de la plaine de Pierrelaye. Les calages stratigraphiques sont essentiellement ancrés la connaissance régional de ces phénomènes.

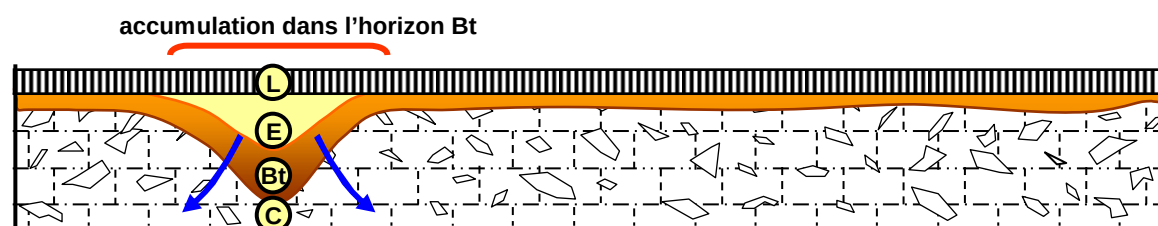
3.3 Rôle des structures polygonales sur l'infiltration des eaux

L'étude EPANDAGRI a montré que les sols présentaient des structures différenciées sur la parcelle de bois Boulet, avec individualisation de zones de sols plus profonds dans lesquelles les horizons argileux s'épaississent à leur base (Fig. 2 et 31A). Cette disposition spatiale suggérait que les infiltrations vers la nappe se faisaient préférentiellement par ces zones à sols plus profonds. De plus, l'analyse chimique montrait une accumulation de Zn dans les parties profondes et épaissies de l'horizon argileux.

La prospection géophysique et les tranchées ont montré que la disposition mise en évidence par l'étude EPANDAGRI existait bien, mais la prospection et les tranchées ont aussi montré que les structures des sols étaient bien plus variables. En effet, si les zones invaginées sont bien individualisées, il n'est pas évident que ces zones soient des zones d'infiltration, elles sont fermées et ne présentent pas de structures particulières témoignant d'infiltration à leur base. Au contraire, entre les zones à horizon sablo-argileux épaissi existent des zones où l'horizon de labour repose directement sur les calcaires des Marnes à Caillasses (Fig. 28). Ces zones sont de toute évidence plus perméable, et les infiltrations vers la nappe ont pu se faire préférentiellement par ces zones calcaires "nues" (Fig. 31). En revanche, les invaginations de l'horizon Bt sont probablement des zones d'accumulation et de stagnation des eaux, dans lesquelles l'hydromorphie se développe et qui sont susceptible de fixer les métaux, comme cela a été montré dans l'étude EPANDAGRI.

Le schéma d'infiltration des eaux initialement pressenti s'en trouve quasiment "inversé".

A - Hypothèse des infiltrations à partir des premières études pédologiques



B - Chemin des infiltrations dans les structures polygonales reconnues

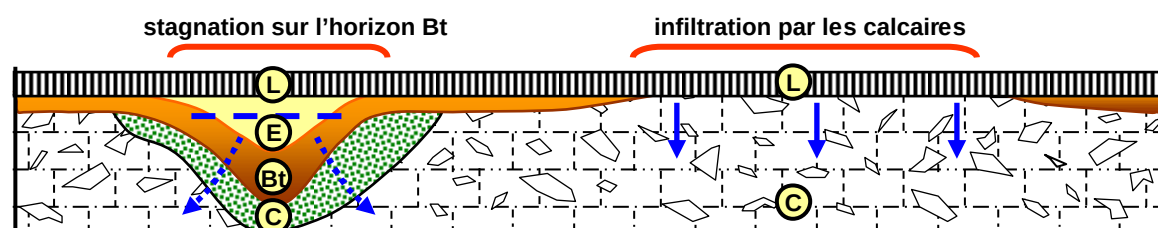


Figure 31 – Schéma de l'infiltration des eaux dans les sols de la plaine de Pierrelaye. (A) – Schéma d'infiltration par les zones "soutirées" comme mis en évidence par l'étude EPANDAGRI. (B) – Schéma d'infiltration des eaux par les zones calcaires dépourvues d'horizon Bt des structures polygonales, comme cela a été mis en évidence par la prospection géophysique et les tranchées.

4 Structures et fonctionnement des sols

Au-delà des accumulations de matières apportées par les eaux usées, les pratiques d'irrigation avec des fortes doses d'eaux épandues, environ 2000 mm/an en moyenne (Védry *et al.*, 2001), donnant lieu à l'immersion complète des sols pendant quelques jours, et répétées plusieurs fois au cours de l'année, ne sont pas restées sans conséquences sur la nature et les propriétés minéralogiques et physicochimiques des sols, comme cela avait déjà été suggéré par van Oort *et al.* (2008). Cependant, l'ensemble de ces travaux a été mené sur des observations et des prélèvements d'échantillons dans des fosses pédologiques, sélectionnées en se référant à l'état de connaissances de l'époque sur les modalités d'irrigation et la répartition générale des polluants métalliques. Cela conférait donc logiquement une vision de type « verticaliste » aux résultats et leur interprétation. Les prospections géophysiques et la campagne de reconnaissance au moyen de tranchées en 2008 (Thiry *et al.*, 2010) ont montré l'étonnante hétérogénéité du sous-sol. Ces aspects ont des conséquences majeures pour l'écoulement des eaux et donnent une vision renouvelée, plus « latérale » des évolutions pédologiques. Les objectifs de l'étude des sols sont donc :

- 1) d'examiner les impacts de l'irrigation sur les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des sols, sélectionnés dans différents endroits de la plaine, en tenant compte de leur localisation par rapport à la structure du sous-sol,
- 2) d'analyser la répartition des métaux dans les différents compartiments de ces sols par un échantillonnage adapté à la complexité de l'organisation des sols,
- 3) d'établir des relations entre la nature et l'évolution de la couverture pédologique sous contrainte d'irrigation intensive et la distribution des métaux,
- 4) de mettre en évidence la présence de métaux dans des échantillons à architecture naturelle conservée, afin de discuter leur localisation en termes de voies et mécanismes de transfert,
- 5) de caractériser les matières organiques de l'horizon de surface de ces sols en termes de minéralisation, solubilité et localisation afin de pouvoir discuter sur leur stabilité dans les sols.

Afin d'apprécier au mieux la portée des impacts liés aux pratiques centenaires d'épandage des eaux usées sur les sols de la plaine, on comparera sols des zones irriguées avec des sols de zones non irriguées, considérés comme des sols témoins. Ces derniers sont situés en bordure du périmètre d'épandage, développés dans des conditions topographiques et pédologiques similaires, et gérés sous culture maraîchère. Ils n'ont donc pas été irrigués avec les eaux usées. Les teneurs en éléments métalliques dans l'horizon de surface de ces sols sont le reflet de leur utilisation agricole (Baize *et al.*, 2002), la gamme des teneurs étant représentative des « teneurs agricoles habituelles » (TAH) selon Baize (2001). Pour nos travaux, ces sols témoins constituent donc l'état de référence pour les sols non-contaminés de la région. Au total, les comparaisons entre « sols irrigués » et « sols témoins » concernent aussi bien la présence de structures cryogéniques dans le substrat calcaire, la macro- et micromorphologie et la minéralogie des différents horizons de surface et de profondeur, que les gammes de teneurs en éléments majeurs et en trace.

4.1 La couverture pédologique de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt.

4.1.1 Rappel des caractéristiques majeures des sols.

Les sols de la couverture pédologique de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt sont organisés en topo-séquences (Roque, 2003), comprenant principalement des LUVISOLS (sols bruns lessivés) et des CALCISOLS (sols bruns calciques) en position de plateau, avec une topographie quasi-plane. Ils laissent la place aux CALCOSOLS (sols bruns calcaires) en bordure de plateaux, dès lors que la pente s'accroît. En outre, on note la présence de BRUNISOLS (sols bruns acidifiés), et localement des PODZOSOLS (sols très acides) sur les sables de Beauchamp qui affleurent dans les pentes fortes de la Cuesta séparant les formations calcaires du Lutétien et de Saint Ouen.

Sur les plateaux, les sols ont généralement une texture sableuse dans leurs parties supérieures, devenant sablo-argileux au contact avec le matériau parental calcaire. La profondeur du substrat calcaire montre de fortes variations sur des courtes distances : d'environ 0.4 à 0.6 m jusqu'à > 2 m. Au sein de la zone d'épandage des eaux usées, les horizons de labour (L) ont une couleur particulièrement sombre, due à l'accumulation de grandes quantités de matières organiques (2 à 10% de Carbone organique) d'origine urbaine (Bourennane *et al.*, 2006; Lamy *et al.*, 2006). Ces horizons de labour contiennent en outre environ 2 à 5% de carbonates secondaires de calcium, également apportés avec les eaux usées. *A contrario*, directement sous l'horizon de surface, s'observe un horizon de couleur claire (horizon éluvial, E) dont la teinte contraste singulièrement avec celle de l'horizon de labour. De manière générale, les couleurs des horizons E des sols dans le périmètre d'épandage des eaux usées apparaissent toujours beaucoup plus claires que celles que l'on observe dans les mêmes horizons de Luvisols situés en dehors du secteur (voir tableau II).

Tableau II Sélection de relevés de la couleur dans les horizons E (charte Munsell) dans des sols de différents secteurs, dans et hors du périmètre d'irrigation.

hors zone d'irrigation	couleur horizon E	sols contaminés irrigués	couleur horizon E
le Vau content (DBZ-1)	7.5 YR 5/6	le Bois Boulet (PC01)	10 YR 6/4
(DBZ-2)	7.5 YR 5/5	(T4-35.0-60)	2.5 Y 8/3
les Beaux lieux	7.5 YR 5/6	les Boërs (secteur-Est) (P6)	10 YR 7/4
		les Bois de Rosière (PC 18)	10 YR 6/6
		(Bessancourt)	

L'épandage centenaire des eaux usées a conduit à l'accumulation visible de matières organiques et de débris d'ustensiles domestiques, majoritairement dans l'horizon superficiel de labour. Mais, au-delà de ces accumulations, les immersions et dessiccations répétées des sols semblent avoir également entraîné des modifications significatives de la nature et de la composition des sols des horizons plus profonds.

4.1.2 Le solum type.

Le type de sol le plus fréquemment rencontré est le LUVISOL. Sa formation pédogénétique comprend plusieurs étapes chronologiques.

- 1) Le matériau parental correspond souvent à une formation calcaire remanié (FCR, Baize, *communication personnelle*) : un mélange de carbonates et de sables de Beauchamp, soliflué et pris en masse à la fin de la dernière période froide.
- 2) La décarbonatation de ce matériau libère une grande quantité de sables, mais aussi des argiles et des oxydes de fer. Les sables contiennent une proportion non-négligeable de glauconite, un silicate de Fe et K ; qui par altération donnent naissance à des argiles smectitiques (phyllosilicates de type 2 :1, dits « gonflants ») qui, quand elles sont issues de la glauconite sont majoritairement ferrifères.
- 3) Sous l'effet des eaux de pluie, les matériaux décarbonatés s'appauvrissent progressivement en cations bivalents (lixiviation de Ca), le milieu s'acidifie ce qui rend les conditions favorable à la dispersion des particules fines d'argile. L'eau de percolation entraîne les particules fines de la surface (éluviation) vers des horizons plus profonds où elles se déposent (illuviation) (Jamagne & Bégon, 1984). Les sols de la région développés en régime tempéré "normal" (sans apport d'eaux usées) sont essentiellement des NEOLUVISOLS (sols bruns lessivés). L'enrichissement en argiles de l'horizon illuvial est encore insuffisant pour représenter un obstacle pour le drainage pour les eaux de pluie.
- 4) Le stade de LUVISOLS dégradés, qui se distinguent par leur caractère glossique, la présence de langues blanches qui pénètrent dans le matériau argileux (dus à la réduction périodique du fer, et/ou de la dégradation des argiles) n'est pas observé.

4.1.2.1 Caractéristiques macromorphologiques et physicochimiques des sols.

Une présentation schématique du LUVISOL de la plaine irriguée de Pierrelaye-Bessancourt est donnée par la figure 31. En surface, l'horizon de labour (horizon L) présente généralement une épaisseur variable : de 15 à 20 cm en haut de parcelle, le plus souvent d'environ 30 à 40 cm, celle-ci peut atteindre 50 à 70 cm, par exemple en position basse d'exutoire des parcelles d'irrigation.

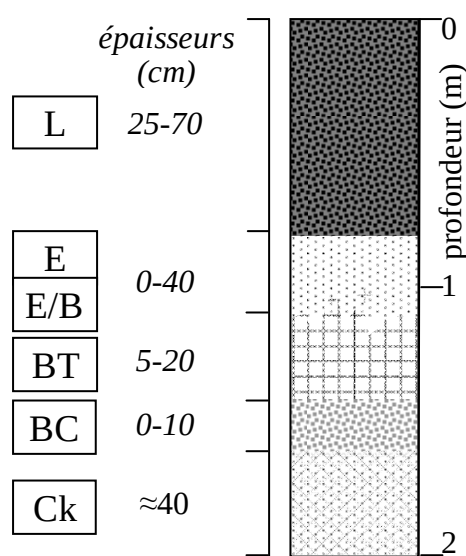


Figure 31. Séquence d'horizons caractéristiques dans un Luvisol de la plaine d'irrigation de Pierrelaye-Bessancourt. L'épaisseur et la netteté des horizons varient selon la distance du solum étudié par rapport aux bouches d'entrée des eaux usées, l'intensité de l'irrigation, et la structure géologique du sous-sol.

La teinte des horizons de labour est souvent sombre, marron foncé à noir (10YR 2/2 – 10YR 3/1, selon la charte Munsell des couleurs des sols). Les teneurs en carbone organique, sont de 1.5 à 2.5% et peuvent atteindre plus de 5 à 7%, parfois même près de 10% (Bourennane *et al.*, 2006; Lamy *et al.*, 2006). L'horizon contient toujours de 2 à 4% de cristaux de carbonates, de très faible taille (5 – 20 μm) d'origine secondaire, formés par précipitation lors de l'évaporation des eaux d'irrigation (van Oort *et al.*, 2008).

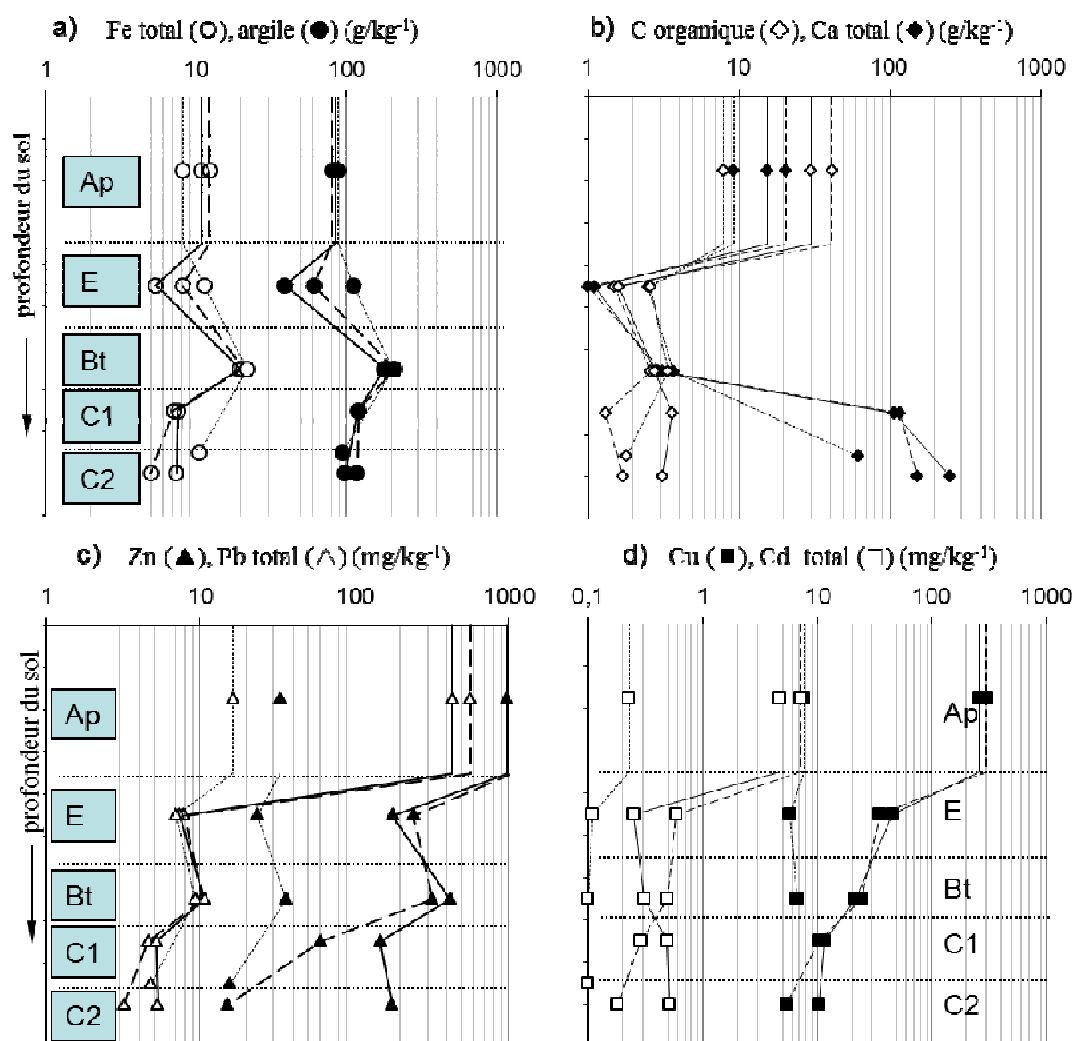


Figure 32. Evolution des teneurs en Fe et argile (a), Carbone organique et Ca total (b), et en ETM : Zn, Pb (c), Cu, Cd (d) dans deux sols irrigués et contaminés (— ; - - -), sélectionnés dans l'ilot d'irrigation de Bois boulet et dans le sol de référence, non irrigué (....). **Echelles de teneurs logarithmiques !**

La transition entre l'horizon de labour et l'horizon sous-jacent E (éluvial, appauvri en argile et fer par lessivage) est remarquablement nette et régulière. Des études en spectroscopie-X par micro-fluorescence montrent que des contrastes géochimiques forts (présence/absence de CaCO_3 , ETM) entre l'horizon L et E se manifestent sur une distance de l'ordre de la dizaine de μm seulement (van Oort *et al.*, 2008). L'horizon E contient en général moins d'argile par rapport à l'horizon L et l'horizon sous-jacent (Figure 32a) : moins de 7 – 10 % d'argile ; il n'y a pas de carbonates et la teneur en Ca y est minimale (Figure 32b). La teneur en fer dans l'horizon E est également la plus faible du solum (Figure 32a), ce qui explique que sa couleur très claire dans le secteur d'épandage (10YR 8/3 and 7/3), par rapport à l'horizon E des

LUVISOLS hors secteur d'épandage (Tableau II). A ce propos, les valeurs de couleur Munsell de 4 à 8, et une chroma < 4, observées sur des échantillons à l'état d'humidité de terrain, autorisent la classification des horizons avec la qualification de caractère « albique » (blanc). Cette évolution pédologique semble donc bien être réservé aux sols soumis à l'épandage répété et durable avec des eaux usées.

La transition de l'horizon E avec l'horizon argileux illuvial BT est graduelle à diffuse et interrompue. Cette transition est parfois assez importante et est alors identifiée comme un horizon de transition E/BT. L'horizon BT a une texture argilo-sableuse (20 à 30% d'argile), et sa couleur varie entre marron clair et brun-rouge (7.5YR 4/6 to 5YR 5/6). Cet horizon argileux repose sur un matériau carbonaté altéré de texture sablo-argileuse (horizon BC), puis sur le matériau parental, un substrat carbonaté dur, très blanc, plus ou moins fragmentée ou des sables verts glauconieux carbonatés avec une couleur vert-olive, 2.5 Y 6/5 à 7/6.

4.1.2.2 Micro-organisations.

La nature des constituants des sols et leurs microstructures dans différents horizons caractéristiques de la pédogenèse peuvent être appréciés par microscopie optique sur des échantillons à architecture conservée (lames minces) et, à des échelles plus fines, par des techniques submicroscopiques (van Oort *et al.*, 2007 ; 2011). Les constituants et leurs arrangements ont été étudiés en microscopie optique sur des lames minces de sols prélevés dans des situations spécifiques/sélectionnées au sein des structures cryogéniques. Les organisations caractéristiques du fond matriciel dans les différents horizons des Luvisols sont présentées dans la Figure 33.

- 1) Dans les horizons C, la décarbonatation libère de grandes quantités de sables, quartz, feldspath et glauconie qui forment le squelette des horizons sus-jacents (Figure 33g, 33h), ainsi que de faibles quantités d'argile et des oxydes de fer.
- 2) Dans l'horizon BT, de nombreux revêtements d'argile et de fer (ferri-argilans) sont présents autour des grains de squelette (Figure 33e, 33f), et la teneur en argile est généralement comprise entre 20 et 35% ; ces revêtements sont le témoin de l'illuviation d'argile en provenance des horizons supérieurs.
- 3) Dans l'horizon E, les grains de squelette sont en général dépourvus de revêtements (Figure 33c, 33d), la teneur en sable est le plus souvent supérieure à 80%, la teneur en argile étant faible (<5%). Entre E et BT, désigné l'horizon E/BT, on observe souvent des plages où des ferri-argilans sont présents, en alternance avec des zones où ces revêtements apparaissent en voie de dégradation/disparition, voire absents. Ces aspects irréguliers ont été attribués à la ferrollyse (Brinkman, 1979 ; Brinkman *et al.*, 1973, 1977 ; van Oort *et al.*, 2008), un processus pédologique en conditions d'hydromorphie fréquemment observé dans des sols régulièrement inondés, comme les sols de rizières, des régions intertropicales humides.
- 4) Dans l'horizon de labour L, une matrice fine, sombre, composée de matières organiques très finement divisées et des microcristaux de carbonate est omniprésent, distribuée de manière assez homogène autour des grains de squelette (Figure 33a, 33b). Le nombre de fragments de résidus végétaux en voie de décomposition est assez faible. En outre, on note la présence de nombreuses particules d'origine anthropique, telles que fragments de verre, de terre cuite, de coquillages, de scories industrielles, ou de plastique.

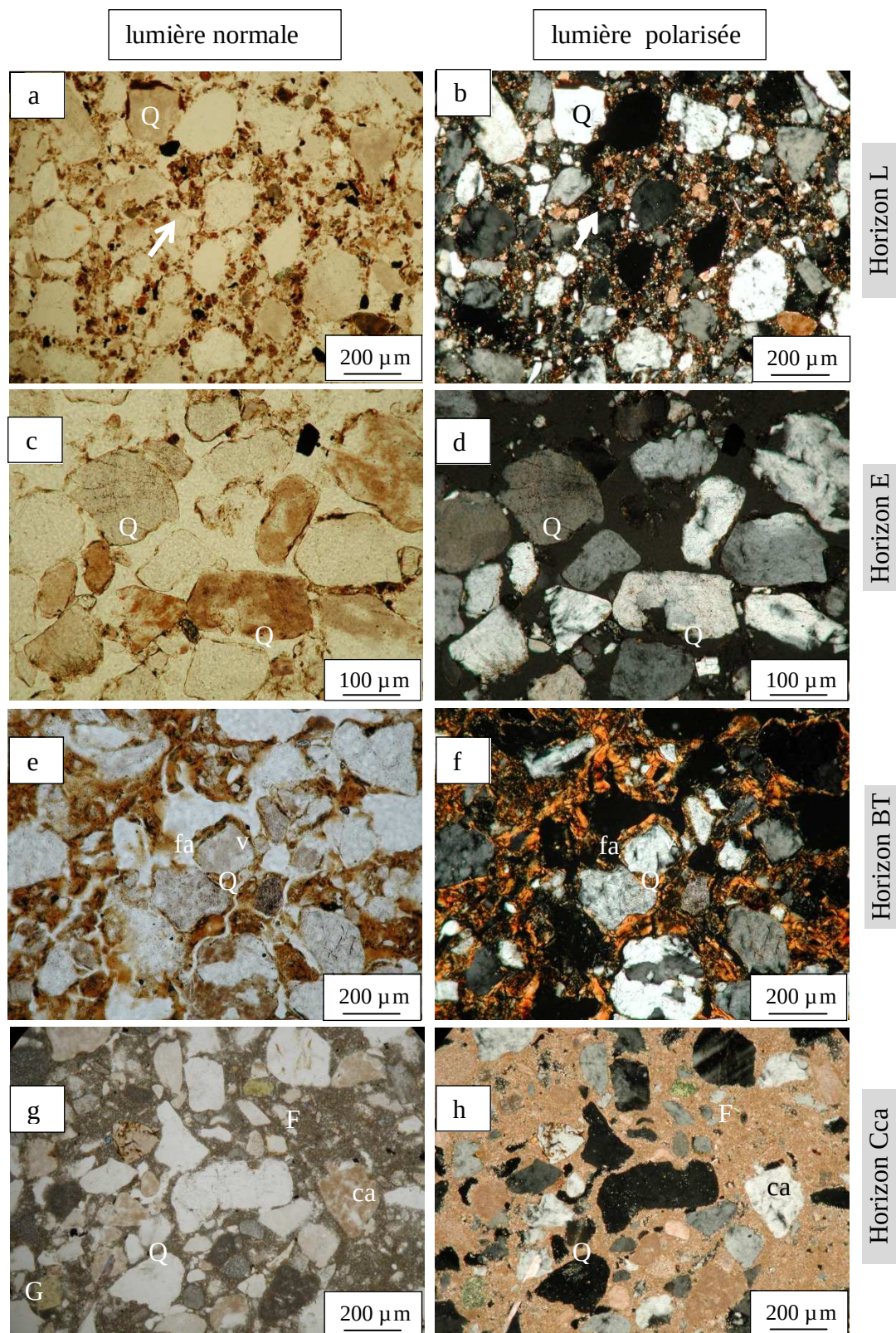


Figure 33. Images en microscopie optique polarisant dans différents horizons d'un sol irrigué : horizon de labour L (3a,b), horizons éluviaux E (c,d), horizons illuviaux BT (e,f) et horizon calcaire FCR Cca (g,h). Q : quartz, F : feldspath, G : glauconie, fa : ferri-argilan, v : vide.

4.1.2.3 Profils de concentrations des ETM.

L'utilisation des sols sableux pour l'épuration des eaux usées s'est montrée très efficace, comme en témoignent les fortes accumulations en matières organiques (Bourennane *et al.*, 2006) et en polluants, métalliques (Lamy *et al.*, 2006) et organiques (Tamtam *et al.*, 2010). Des calculs de stocks de métaux sur une surface d'un m² et 1 m de profondeur, prenant en compte les concentrations des éléments métalliques (Zn, Pb, Cu, Cd) dans chaque horizon, pondérées par l'épaisseur et la masse volumique des horizons, montre que les quantités totales de métaux se situe entre 0.5 et 1.5 kg m⁻³, dont environ 80 à 85% dans l'horizon de labour. En considérant que dans les sols irrigués de la plaine, les rapports moyens entre les concentrations en Zn, Pb et Cu sont de l'ordre de 1 : 0.55 : 0.3 (les quantités de Cd étant généralement négligeables), une situation de sol dont la teneur en Zn dans l'horizon de surface dépasse $\approx 700 \text{ mg kg}^{-1}$, représente alors un stock d'environ 1 kg [Zn+Pb+Cu+Cd] m⁻³.

A l'échelle du solum, les profils de distribution des métaux ont montré que parmi les principaux ETM, le Zn et le Cd migraient vers la profondeur où ils sont retenus par l'horizon argileux BT, alors que le Pb, peu mobile, est principalement retenu dans l'horizon de surface (Lamy *et al.*, 2006 ; Dère *et al.*, 2006, 2007 ; van Oort *et al.*, 2008). Le Cu est également peu mobile, mais se retrouve en partie dans l'horizon E, lié à la matière organique. Il en résulte des profils de concentrations avec des allures caractéristiques, comme illustré dans les figures 32c et 32d (les échelles sont logarithmiques).

4.1.3 Impacts anthropiques sur les sols : état des connaissances.

4.1.3.1 Évolution des matières organiques.

Les impacts de l'activité anthropique sur les sols peuvent se manifester à différents niveaux d'organisation (macro-, microstructures, porosité) et dans différents compartiments constitutifs des sols. On considère généralement qu'en cas de changement d'occupation des sols (van Breemen, 1998 ; Six *et al.*, 2002 ; Pulleman *et al.*, 2005), ou de gestion agricole (Balabane & Balesdent, 1995 ; Balesdent *et al.*, 2000), c'est la matière organique qui évolue rapidement, en termes de quantité, nature et distribution. Par ailleurs, une pollution métallique peut entraîner de profondes modifications dans la nature, distribution et dégradabilité des matières organiques. Dans des cas de pollutions très fortes, ces modifications peuvent engendrer l'apparition d'une couche de litière à la surface des sols (Balabane *et al.*, 1999 ; Labanowski *et al.*, 2007 ; van Oort *et al.*, 2007, 2009). Dans les sols irrigués massivement avec des eaux usées de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, l'accumulation concomitante de matières organiques d'origine urbaine, d'ETM et de sels d'évaporation, a été observée en microscopie optique sur lames minces (van Oort *et al.*, 2008). La couleur particulièrement sombre des horizons de surface et la présence de carbonates secondaires sont des indicateurs directs de l'impact des épandages d'eaux usées. L'arrêt des apports d'eau à force ionique élevée, ainsi que des changements dans l'occupation des sols constituent en toute logique des risques de minéralisation de ces matières organiques en modifiant sa capacité de rétention des ETM.

4.1.3.2 Évolution des minéraux argileux (fraction < 2 µm).

Les impacts anthropiques (changements d'occupation des sols, de la gestion de l'eau ou de la fertilisation) peuvent également affecter la nature et les propriétés des minéraux argileux de l'horizon de labour, mais aussi des horizons plus profonds. Ces évolutions peuvent se manifester en des temps courts, de l'ordre de quelques décennies seulement (Pernes-Debuyser *et al.*, 2002, 2003 ; van Oort *et al.*, 2007, 2009). La fraction d'argile granulométrique (< 2 µm) des sols est essentiellement composée de minéraux phyllosilicatés (Duchaufour, 1997), mais peuvent selon l'horizon du sol considéré aussi comprendre des matières organiques humifiées, ainsi que de fines particules de carbonate et des petits fragments de grains de squelette

(quartz, feldspath). Dans les sols sableux des régions tempérées, la fraction minérale fine représente, avec les matières organiques, une des fractions la plus réactive des sols, notamment en raison de la surface spécifique élevée et des charges électriques négatives des particules d'argile. Les argiles des sols sont généralement de très petite taille, chimiquement hétérogène à la suite de substitutions d'éléments, et souvent métastables dans les conditions physicochimiques des sols. Ces phyllosilicates peuvent évoluer rapidement quand ces conditions environnementales changent, mais également sous l'action de l'homme. Des changements de quantité ou de nature des argiles dans les sols entraînent des conséquences majeures quant aux propriétés physiques et chimiques des sols (rétention en éléments, en eau, capacité de drainage, etc.). L'épandage massif d'eaux usées sur des sols sableux, avec alternances d'inondations et d'assèchement, pourrait favoriser l'enclenchement du processus de ferrollyse susceptible d'influer sur la pédogénèse et le devenir des polluants métalliques.

4.1.4 Stratégie d'échantillonnage.

Lors de la campagne de reconnaissance des sols par ouverture de tranchées en novembre 2008, un plan d'échantillonnage a été adopté privilégiant les cœurs et la proximité des structures de cryoturbation dans différentes tranchées, afin d'évaluer si ces structures influencent la distribution spatiale des métaux. Dans d'autres tranchées, l'échantillonnage de profils 'simples' a été effectué. Au total, plus de 150 échantillons de sol ont été prélevés pour les analyses chimiques, et une vingtaine d'échantillons non-remaniés pour la réalisation de lames minces. Les analyses physico-chimiques ont portées sur des paramètres pédologiques classiques (granulométrie, Carbone, C/N, P (phosphore total), présence de carbonates, pH, le complexe d'échange cationique (CEC), le fer et ses différentes formes de cristallisation (Fe totale, libre, et amorphe), ainsi que les métaux en trace (Zn, Pb, Cu, Cd, ainsi que Mn, Cr, Ni, Mo, Th). L'ensemble des résultats des analyses chimiques réalisées sur les prélèvements dans les tranchées figure à la fin de ce rapport (annexe 1).

En complément aux prélèvements effectués dans les tranchées, nous avons échantillonné des sols sélectionnés dans d'autres secteurs de la plaine, en se basant sur des transects sondés à la tarière (Fig. 29).

La minéralogie, la CEC, et les teneurs en Al et en Zn ont été déterminés sur la fraction $<2\ \mu\text{m}$ extraite d'une quarantaine d'échantillons représentatifs des différents horizons.

4.2 Evolution des sols sous contraintes anthropiques

Des études antérieures ont mis en évidence la grande hétérogénéité de distribution des polluants dans l'horizon de surface des sols de la plaine de Pierrelaye (Lamy *et al.*, 2004 ; 2006) directement liée à l'intensité de l'épandage des eaux usées et l'agencement du réseau d'irrigation, comme en témoigne les bonnes corrélations 'métaux/C.org.' (Bourennane *et al.*, 2006) et les microstructures typiques d'enrobage des grains de sable par des revêtements 'MO-carbonates secondaires-métaux' (van Oort *et al.*, 2008). A cette hétérogénéité spatiale de composition, liée aux pratiques d'épandage des eaux usées, se juxtapose un autre type d'hétérogénéité, liée à l'organisation du substrat géologique, notamment à la présence de structures de cryoturbation. Ce deuxième type d'hétérogénéité s'exprime par une forte variabilité de profondeur, de nature et de composition du substrat calcaire (roche blanche fragmenté, sables verts glauconieux) et par la présence/absence et le développement de certains horizons pédologiques (Fig. 28), leurs épaisseurs, et leurs propriétés pédogéochimiques spécifiques.

Dans un premier temps, la parenté géochimique des sols et des substrats est évaluée ici, sur l'ensemble de la plaine. Elle est basée, d'une part, sur les résultats d'analyses chimiques obtenus sur les prélèvements d'échantillons effectués dans les tranchées et, d'autre part, sur des prélèvements d'échantillons effectués lors d'autres campagne de reconnaissances pédologiques, couvrant ainsi une grande partie de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt.

4.2.1 Caractérisation de l'homogénéité géochimique des sols.

Les rapports Fe/Al, des échantillons totaux de l'ensemble des horizons L, E, E/BT, BT et C des sols ($n = 175$) sont d'une remarquable constance (coefficient de corrélation $R^2 = 0,98$) à l'échelle de la couverture pédologique de la plaine (Fig. 34). Cela indique que les sols se sont développés à partir d'un matériau parental *a priori* homogène.

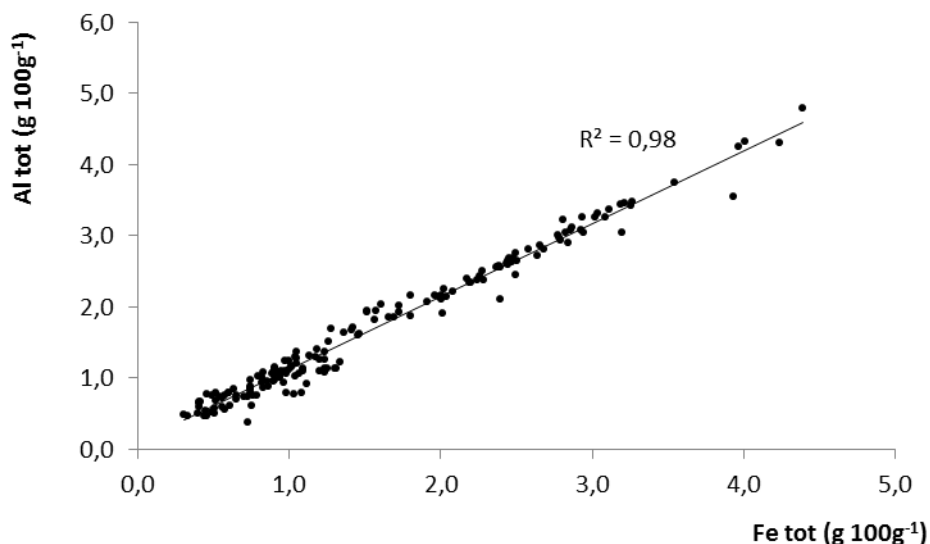


Fig. 34. Corrélation entre les concentrations totales en Fe et Al des échantillons de sol, tous horizons confondus, couvrant l'ensemble de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt.

Cependant, les relations entre Fe ou Al et la teneur en argile des différents horizons pédologiques (Fig. 35) montrent qu'il existe davantage de variabilité. Dans les Fig. 35a et 35b, la majeure partie des données de Fe/argile et Al/argile est encore fortement corrélée, avec toutefois quelques échantillons qui se détachent de la droite, indiquant une teneur

moindre en Fe ou Al pour une même teneur en argile. En localisant l'origine des échantillons, cette série déviante de valeurs correspond systématiquement aux horizons Cca2 (calcaire blanc fragmenté).

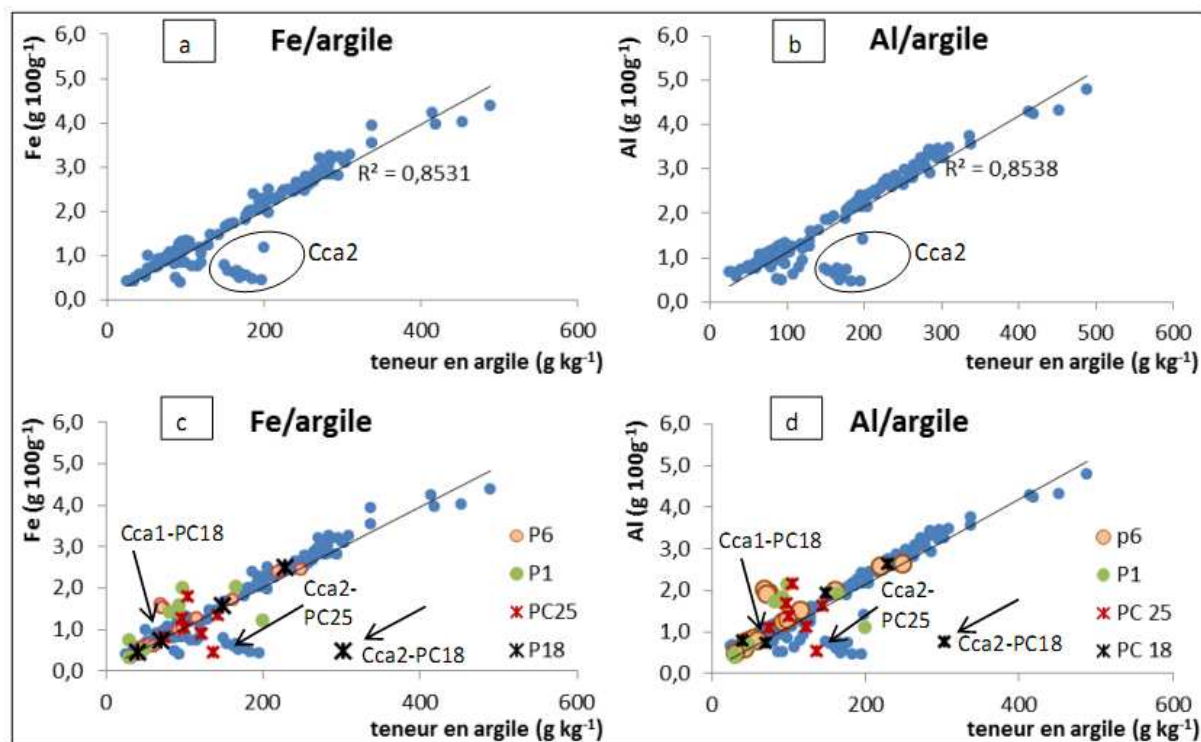


Fig. 35. Corrélation Fe/argile et Al/argile pour les sols échantillonnés dans les tranchées (a, b) et pour l'ensemble des sols échantillonnés sur la plaine (c, d) ; les flèches indiquent la position des horizons Cca1 et Cca2 des sols PC 18 et PC 25.

En rajoutant dans les figures 35a et 35b les valeurs de 'Fe/argile' et 'Al/argile' obtenues sur des sols localisés dans d'autres secteurs de la plaine, on obtient les Fig. 35c et 35d qui montrent alors une plus grande dispersion des valeurs. Certains sols sous maraichage (P1, P6, PC25) montrent des horizons enrichis en Fe et Al pour une teneur en argile donnée (valeurs situées au-dessus de la courbe). Il s'agit essentiellement des horizons de labour qui ont reçu d'autres apports que les seuls eaux usées. Cependant, les valeurs 'Fe/argile' et 'Al/argile' des autres horizons de ces sols sont en accord avec la tendance générale des corrélations. Par ailleurs, les horizons Cca2 de PC 25 et PC 18 montrent de faibles teneurs en Fe et Al (flèches Fig. 35c,d), conforme aux observations des horizons Cca2 échantillonnés dans les tranchées, alors que les valeurs pour les horizons Cca1 (sables verts glauconieux calcaires) sont situées sur la droite de corrélation générale.

4.2.2 Variabilité pédogéochimique à l'échelle du solum.

Au sein des sols, on note des variations notables des teneurs en argile, en aluminium et en fer, souvent très contrastant entre les différents horizons. Ces variations en fonction de la profondeur des sols s'expliquent par une pédogenèse particulière, régie par les pratiques centenaire d'épandage des eaux. Elles s'observent dans la plupart des Luvisols irrigués de la plaine, mais l'ampleur des variations n'est pas identique. Afin d'illustrer au mieux la nature, l'ampleur et les contrastes de ces variations géochimiques dans les horizons des LUVISOLS irrigués, nous présentons ici un certain nombre de profils de caractéristiques chimiques, déterminées dans le solum P6. Ce sol, situé au sein d'une structure de cryoturbation (Fig. 33b)

dans le secteur des Boërs à l'est de la plaine de Pierrelaye, présente un caractère macromorphologique complexe, avec un horizon de labour L contaminé noir, une succession d'horizons E, E/Bfe et BT (Fig. 36a), reposant sur un substrat Cca2/Cca1. La couleur des horizons éluviaux prend des teintes plus claires vers la profondeur. Mais cette complexité pédologique coïncide avec des changements importants et distincts de nombreux paramètres physicochimiques, notamment les teneurs en argile, Al et Fe totales, ainsi que le rapport Al/Fe (Fig. 36b).

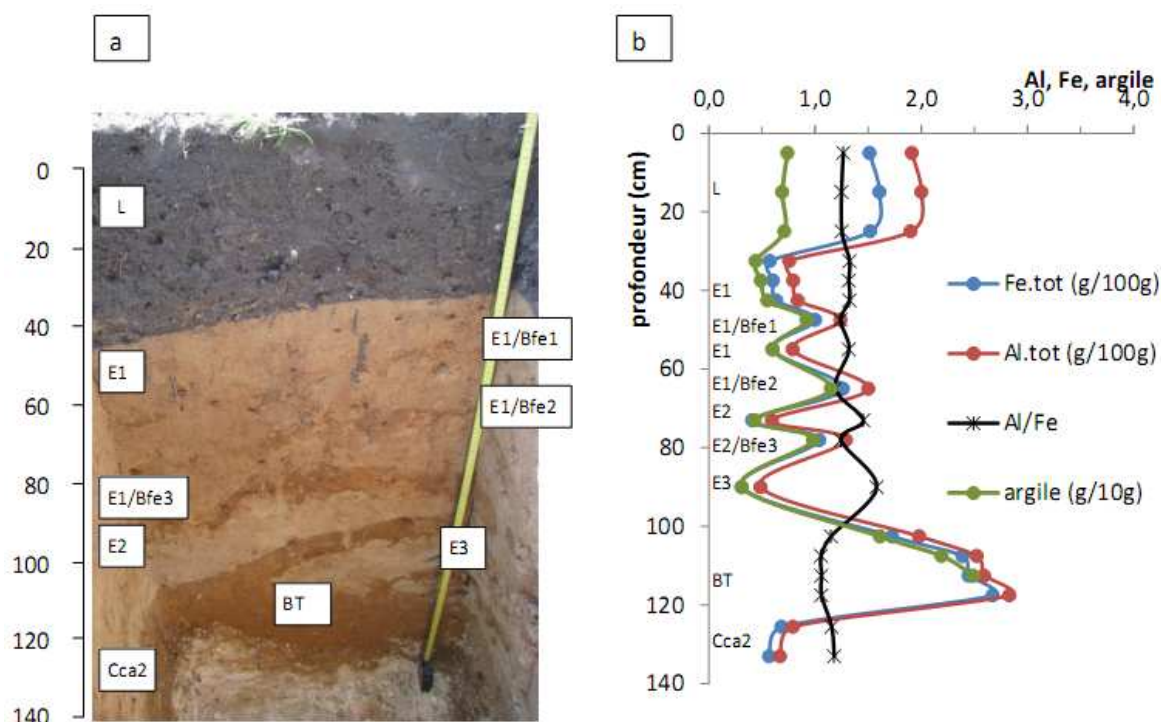


Fig. 36. Aspects macromorphologiques du solum P6 (a) et profils de teneurs en argile, en Fe total, en Al total et du rapport Al/Fe (b).

La teneur en argile (exprimée dans la Fig. 36b en g/10g !) varie notablement : celle-ci est toujours plus faible dans les horizons éluviaux (E) et maximale dans l'horizon illuvial BT. Les profils de concentration totale en Fe et Al montrent des allures très semblables à celle du profil d'argile, indiquant leur étroite corrélation. Dans les Luvisols, l'éluviation d'argile s'accompagne souvent de celui du fer. Ces deux phases se trouvent ensemble sous forme de revêtements (ferri-argilans) dans l'horizon BT.

Cependant, les rapports entre Al et Fe ne sont pas constant : les valeurs d'Al/Fe sont maximales dans les horizons éluviaux, et, au contraire minimales dans les horizons illuviaux. Les valeurs maximales de ce rapport augmentent de 1.32 en E1, 1.45 en E2, à 1.58 en E3, alors que la teinte de couleur des horizons éluviaux passe de 7.5 YR 6/8 à 40 cm, 7.5 YR 6/6 à 55 cm (E1), 10 YR 6/6 à 75 cm (E2), et 10 YR 7/4 entre 80 et 100 cm (E3). Le blanchiment des horizons E s'accompagne d'un enrichissement relatif en Al par rapport à Fe, ... ou d'un lessivage préférentiel de Fe.

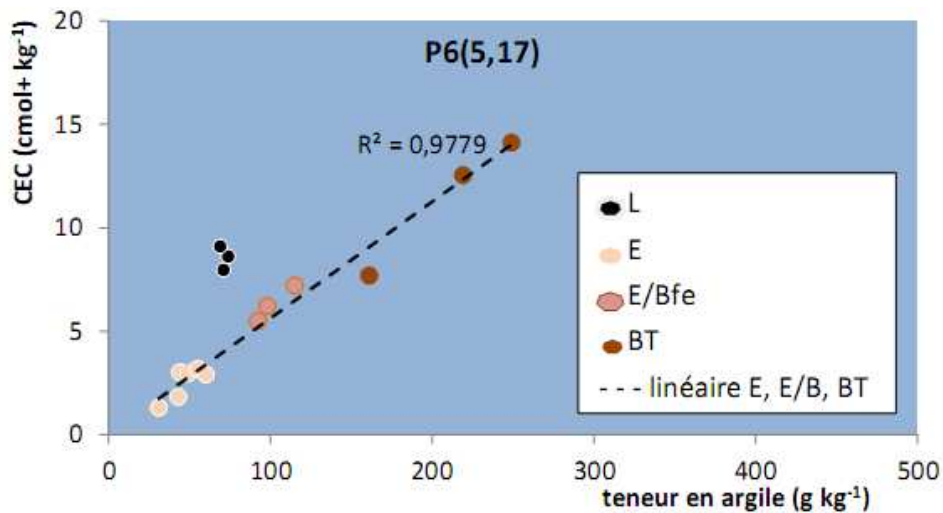


Fig. 37. Relations entre la CEC et la teneur en argile dans le solum P6, horizons L, E, E/Bfe, et BT

D'autres paramètres pédologiques, comme la CEC, la proportion d'Al échangeable, ou encore la teneur en Fe 'Mehra-Jackson' (dite Fe libre, du fer localisé à l'extérieur des réseaux cristallins), montrent également de très fortes variations dans les différents horizons (Fig.37, Fig. 38a).

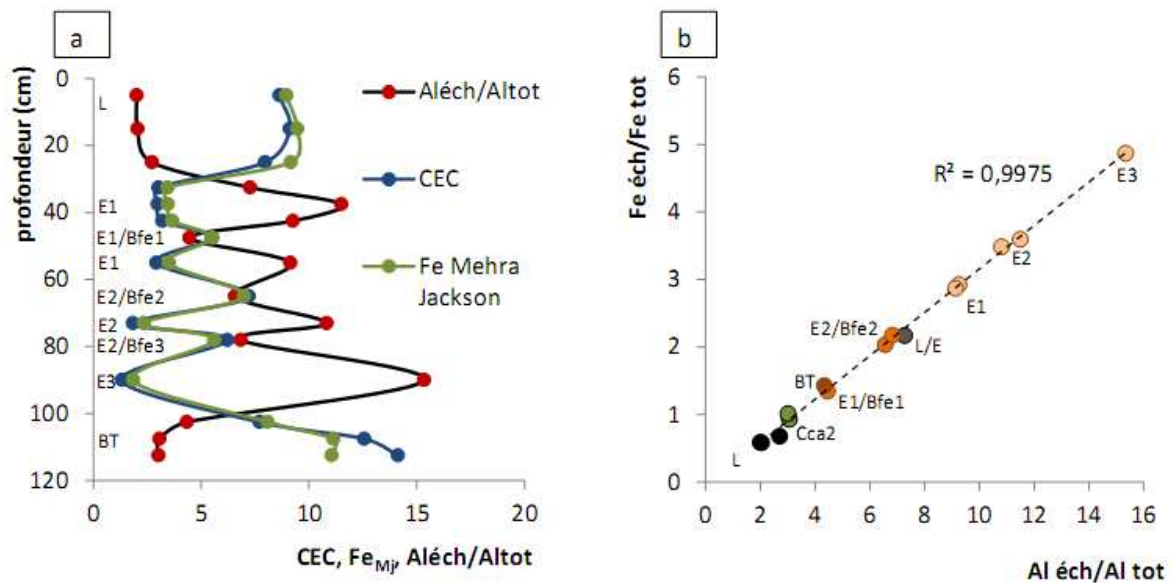


Fig. 38. (a) Variations de la valeur de la capacité d'échange cationique (CEC)¹, la teneur en Fe_{MJ}² et la proportion d'aluminium échangeable ; (b) relations entre les proportions de fer et d'aluminium échangeables par rapport aux concentrations totales en Fe et Al, respectivement, dans les différents horizons du solum P6. ¹ détermination par la méthode à la Cobaltihexamine ; ² extraction du fer dite 'libre', à l'aide du réactif de Mehra Jackson (Dithionite-Citrate-Bicarbonate).

La capacité d'échange cationique varie fortement (Fig. 37, 38a) : environ 9 cmol⁺ 100g⁻¹ dans l'horizon de labour, ce qui est assez faible en tenant compte de la teneur en C. org. de 4.75%. Les valeurs de CEC dans l'horizon de surface se retrouvent au-dessus de la droite de corrélation composée avec les valeurs de l'ensemble des autres horizons (Fig. 37), indiquant que les MO accumulées représentent malgré tout une faible contribution au complexe d'échange en surface. La valeur du CEC est < 3 cmol⁺ 100g⁻¹ dans les horizons E (et seulement 1.3 cmol⁺ 100g⁻¹ dans l'horizon E3), et atteint environ 5 à 6 cmol⁺ 100g⁻¹ dans les horizons E/Bfe et environ 14 cmol⁺ 100g⁻¹ dans l'horizon BT. Les valeurs de la CEC sont donc minimales dans

les horizons éluviaux E alors qu'elles sont maximales dans les horizons illuviaux BT d'accumulation d'argile et de fer. Le profil des teneurs en Fe libre suit la même logique, avec des valeurs minimales dans les horizons éluviaux. *A contrario*, c'est dans ces horizons éluviaux que la proportion d'Al échangeable (exprimée par rapport à la concentration totale en Al dans l'horizon) est la plus élevée, alors qu'elle est minimale dans les horizons illuviaux (Fig. 38a).

En présentant cette même proportion d'Al échangeable en fonction de la proportion de Fe échangeable par rapport au Fe totale dans l'horizon (Fig. 38b), on constate que les deux rapports sont fortement corrélés dans l'ensemble des horizons du solum. En replaçant chaque couple de valeurs dans leurs horizons respectifs (Fig. 38b), on révèle une évolution pédologique évidente : les valeurs faibles caractérisent les horizons L et Cca, les valeurs moyennes correspondent aux horizons illuviaux (BT, E/Bfe), mais c'est dans horizons éluviaux (E1, E2, et E3) où le complexe d'échange contient les plus fortes proportions de Fe et d'Al échangeables.

4.2.3 Evolutions des minéraux argileux dans les sols irrigués.

Les phyllosilicates des sols sont généralement de petite taille (présents dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$), chimiquement hétérogènes (par substitution) et souvent instables dans les conditions physicochimiques variables des sols. Dans l'horizon de surface, ces argiles constituent avec la matière organique finement divisée, le plasma qui entoure les grains de squelette. Ce plasma représente dans les sols la phase la plus réactive, aussi bien en ce qui concerne les propriétés physiques (rétention en eau, gonflement-retrait) que les propriétés chimiques (capacité d'échange, réserve en éléments nutritifs, sorption de polluants). Dans les horizons situés sous l'horizon de labour, où les quantités de matières organiques sont fortement réduites, ce sont les argiles qui représentent la majeure partie des constituants réactifs du sol, prioritairement impliquées dans l'interception et la rétention des polluants, métalliques (Leguédou et al., 2006 ; van Oort et al., 2006, 2008), mais aussi organiques (Tamtam et al., 2010) et ce dans différents contextes de contaminations des sols agricoles.

Des pratiques aussi perturbantes que la des submersions complète et répétée des sols chaque année pendant plus d'un siècle ont affecté le cortège de minéraux argileux des sols.

4.2.3.1 Composition minéralogique des fractions $< 2\mu\text{m}$ du sol de référence.

Les minéraux argileux ont été étudiés sur fractions $< 2 \mu\text{m}$ extraites des sols contaminés et non-contaminés, selon les méthodes classiques (Brindley et Brown, 1980 ; Robert, 1975).

Dans les horizons C (Fig. 39d, e), la composition minéralogique est dominée par la présence de smectites, se caractérisant par un d_{001} à $14.5 - 14.7 \text{ \AA}$ pour l'échantillon d'argile saturée en Ca (N), qui se déplace à $16.5 - 17 \text{ \AA}$ après gonflement à l'EG, et une fermeture à $10 \text{ \AA}$ après chauffage. De faibles quantités d'illite (d_{001} à $10 \text{ \AA}$, non variant) et de kaolinite (d_{001} à $7.15 \text{ \AA}$, disparaissant après chauffage à 550°C) sont également présentes. Quant au gonflement à l'Éthylène-Glycol (EG) de l'argile, le déplacement de la raie de diffraction de 14 à $17 \text{ \AA}$ est total, aucun épaulement restant à $14 \text{ \AA}$ n'est visible. Des comportements identiques s'observent pour les fractions argileuses extraites des horizons E et BT (Fig. 39b, c). Dans l'horizon de labour (L) les déplacements des raies $d(001)$ sont moins complets (Fig. 39a), probablement empêchés par des composés organiques dans les espaces interfoliaires. Dans ce sol de référence, non-soumis à d'eaux usées, la fraction argileuse est largement dominée par la présence de smectites. Les minéraux argileux ne varient guère entre les horizons profonds et les horizons de surface. Par ailleurs, on note l'absence de minéraux de type $2:1:1$ (chlorites, smectites intergrade).

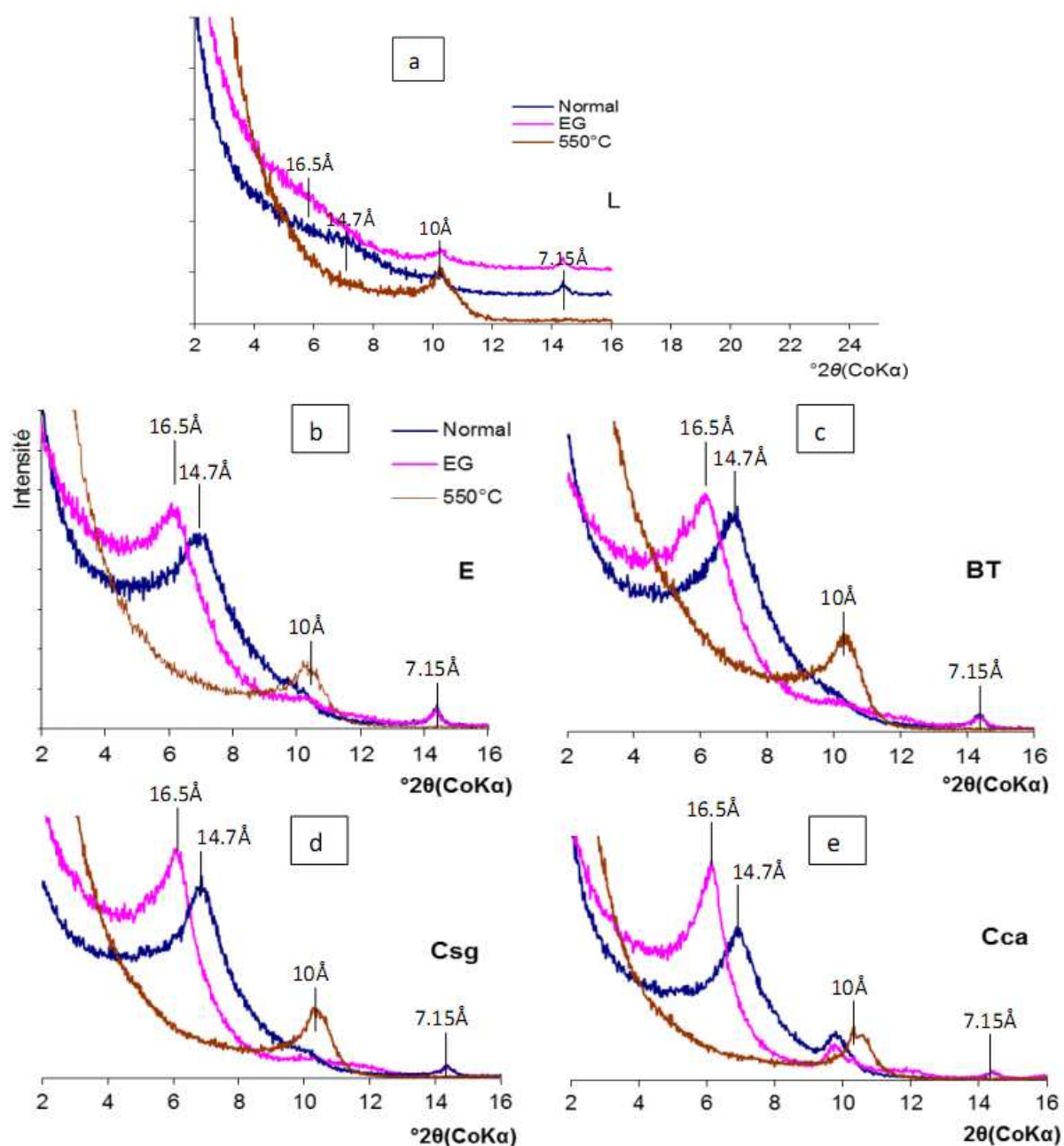


Figure 39 : Diagrammes de DRX des fractions argileuses extraites des horizons L (a), E (b), BT (c), et C (d, e) dans le sol de référence, non irrigué. Les distances basales d_{001} sont indiquées en angström (Å).

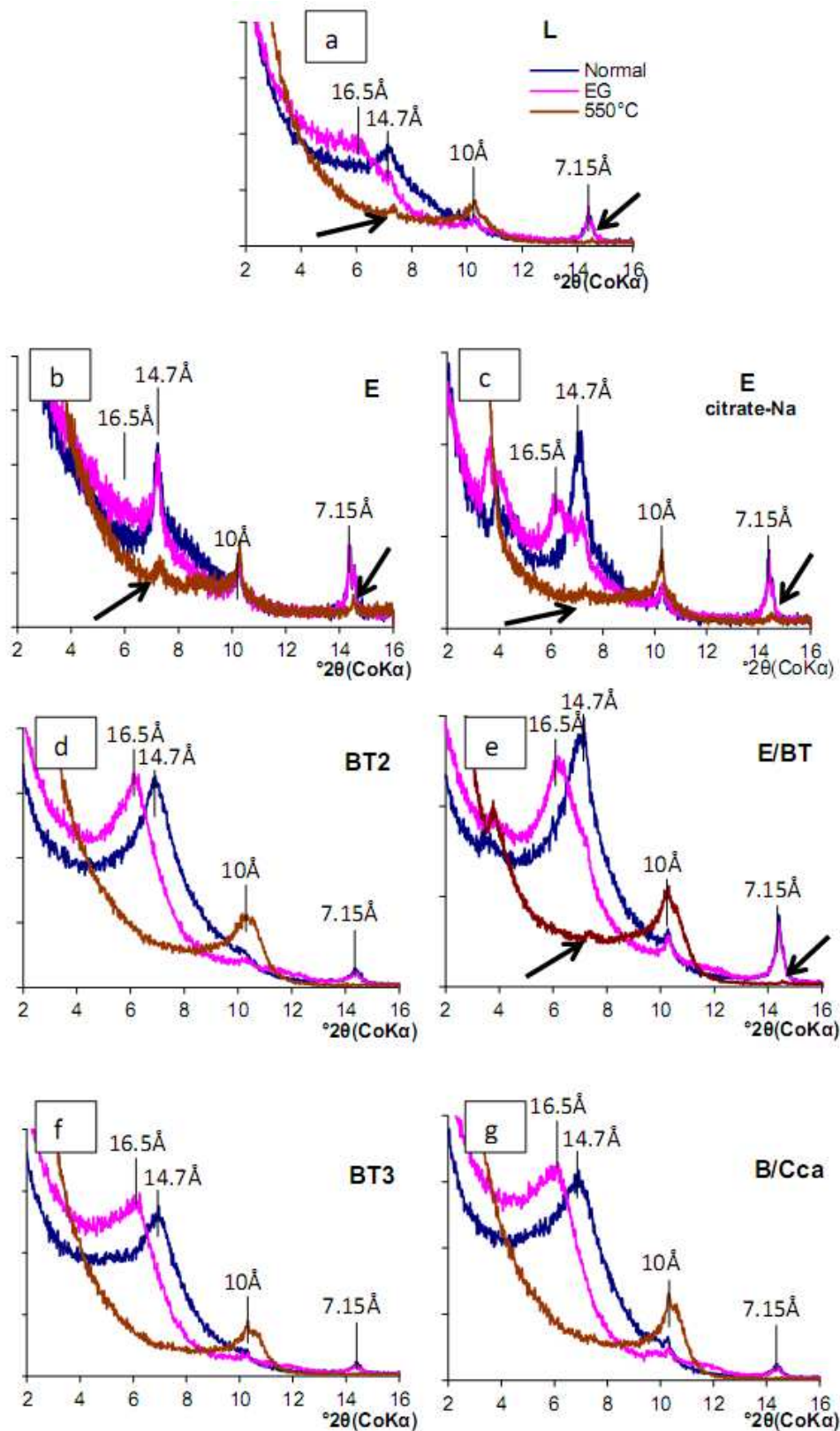


Figure 40 : Diagrammes de DRX des fractions argileuses extraites des horizons L (a), E (b, c), E/BT (e), BT (d, f), et B/C (g) dans un sol irrigué, contaminé (T4). Les distances basales d_{001} sont indiquées en angström (Å).

4.2.3.2 Composition minéralogique des fractions < 2µm des sols irrigués/contaminés.

Les diagrammes de DRX des horizons profonds C et BT montrent la présence quasi exclusive d'argiles smectitiques (Fig. 40d, f, g) dont le comportement est très proche des argiles du sol témoin. Par contre, dans l'horizon E, le caractère gonflant de l'argile est absent, la raie $d_{(001)}$ à 14Å ne se déplace pas vers 17Å après saturation à EG, et ne se ferme que partiellement à 10Å après chauffage à 550°C (Fig. 40b). La persistance de pics de diffraction à 14Å et à 7Å à 550°C (marqué par des flèches noires dans la Fig. 40b) indique la présence d'un minéral à comportement de type chlorite avec $d_{(001)}$ à 14 et $d_{(002)}$ à 7Å. Compte tenu de l'absence de minéraux argileux de type chlorites dans le matériel parental, il ne peut s'agir ici que d'une transformation des argiles dans l'horizon E, vraisemblablement par intercalation d'hydroxydes d'aluminium (van Breemen & Buurman, 1997, Robert, 1997, van Oort, 1988). Ce type de minéraux argileux, bien connus dans des sols plus acides, est appelé une smectite-alumineuse ou minéral Intergrade. D'ailleurs, le traitement au citrate-Na employé pour l'élimination de l'Al en position interfoliaire (Tamura, 1958 ; Robert & Tessier, 1974), entraîne en effet le gonflement, au moins partiel, des argiles de type 2 :1, comme montré par la Fig. 40c. Cependant, l'élimination est incomplète, car des pics à 14Å et à 7Å à 550°C subsistent après traitement au citrate de Na, indiqués par des flèches noires, Fig. 40c). Un même type de comportement, mais moins net, s'observe dans l'horizon de transition E/BT (Fig. 40e), où seulement une partie des argiles 2 :1 gonfle à 17Å après EG et ferme 10Å à 550°C, une autre petite partie restant à 14Å pour ces traitements. Par ailleurs, à 550°C on note également la persistance d'un petit pic à 7Å, correspondant à $d_{(002)}$ d'un minéral de type chlorite secondaire.

De tels comportements s'observent dans la plupart des sols irrigués, la présence de l'argile de type smectite intergrade jusqu'à l'apparition de faibles quantités de minéraux à 14 résistants au chauffage à 550°C (comportement de type chlorite) est quasi-systématique dans l'horizon E et E/BT, mais en proportions plus ou moins importantes selon l'intensité de l'irrigation et/ou la situation des sols étudiés par rapport aux structures cryogéniques. (cf. Annexes 2).

4.2.3.3 Influence de l'irrigation sur le comportement des argiles

Dans les sols témoins, la composition des argiles est dominée par des smectites, une argile gonflante, dans tous les horizons. Par contre, dans les sols irrigués, si ces argiles smectitiques sont bien présentes dans les horizons en profondeur (C et BT), les argiles présentes dans les horizons de surface, en particulier dans le E et E/BT montrent une évolution notable avec perte du caractère gonflant de la smectite et apparition de minéraux argileux dont l'espace interfoliaire est fermé progressivement par des hydroxydes d'alumineux (Smectite Intergrade, à comportement « chloritique »). Cette évolution entraîne des conséquences notables pour les propriétés de surface caractéristiques des argiles, comme la capacité d'échange des cations, ou la rétention de certains polluants.

4.2.4 Dégradation des minéraux argileux dans les sols irrigués : la ferrolyse.

A l'échelle du solum P6, les paramètres pédologiques montrent une grande variabilité en fonction de la profondeur et même de forts contrastes géochimiques, en particulier entre les horizons éluviaux et illuviaux, sous l'horizon de labour. Par rapport aux sols témoins non-irrigués, les horizons éluviaux des sols irrigués ont subi des modifications pédologiques importantes affectant non seulement leur (macro-et micro)morphologie, mais aussi et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que la composition minéralogique de la fraction argileuse.

En résumé, on observe dans les horizons E des sols contaminés :

- 1) une évolution minéralogique d'une smectite gonflante (présente dans le sol témoin) en smectite intergrade alumineux présentant un comportement de type chlorite (Fig. 40, annexes - 2),
- 2) la diminution des teneurs en argile (Fig. 36),
- 3) la baisse de la CEC (Fig. 37),
- 4) l'augmentation des proportions d'Al et de Fe échangeables (Fig. 38),
- 5) une diminution en Fe libre, et un enrichissement relatif aluminium (Fig. 38),
- 6) le blanchissement très significatif des horizons éluviaux (Fig. 36).

Des études micromorphologiques menées sur plusieurs sols irrigués de la plaine de Pierrelaye (van Oort *et al.*, 2008) avaient déjà suggéré la dégradation des revêtements d'argile à la transition entre horizons E et BT (Fig. 41). En microscopie optique, cette dégradation se distingue par (1) leur décoloration des revêtements par appauvrissement en fer (Fig. 41d), (2) le changement de l'aspect limpide et translucide (Fig. 41a,b) des revêtements intacts (flèches) en un aspect granuleux (Fig. 41c,d), sans biréfringence (flèches), et (3) la présence de fins revêtements de fer se superposant aux revêtements d'argile dans les grands pores au sein de l'horizon BT (Fig. 41a,b). L'ensemble de ces observations concernant les changements pédogéochimiques dans l'horizon E, ainsi que les changements micromorphologiques dans les horizons E et BT résultent du processus de ferrolyse.

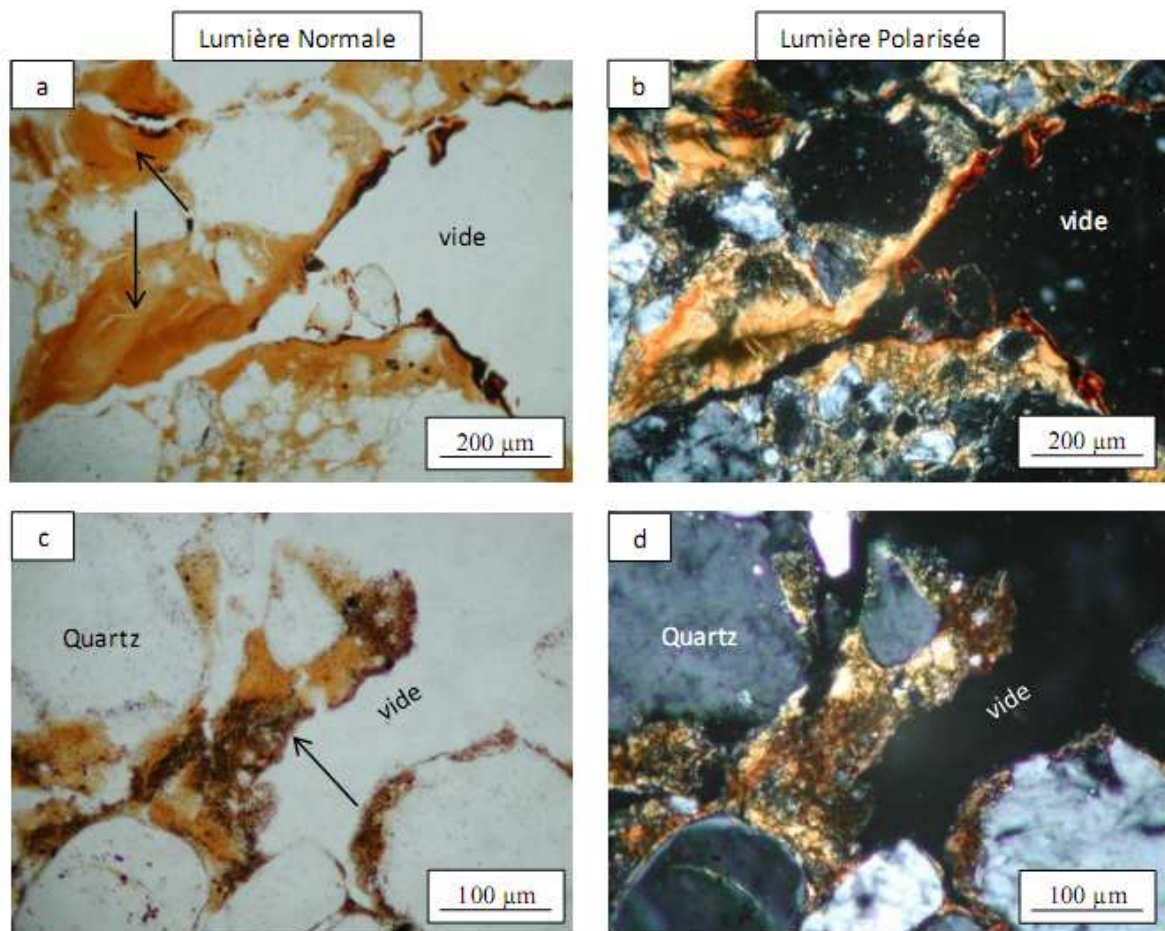


Fig. 41. Images en microscopie optique polarisant d'assemblages d'argile dans l'horizon BT (13a,b) et dans l'horizon de transition E/BT (13c,d).

Le processus de ferrolyse a été proposé et explicité dans les années 1970 par R. Brinkman et ses collaborateurs (1970, 1973, 1977a, b, 1979) dans des sols acides et humides présentant des contrastes texturaux importants, en particulier les sols de rizières en milieu tropical. Ce processus de ferrolyse consiste en une dissolution complète d'une partie ou de la totalité des minéraux argileux sous l'action de phases successives d'oxydo-réduction du fer, consécutives à des périodes d'engorgement temporaire et récurrentes. La ferrolyse nécessite des conditions d'hydromorphie associées à une importante activité microbienne, rendant les eaux de drainage pauvre en oxygène. Le processus de ferrolyse comprend deux étapes principales :

- 1) en immersion, des conditions réductrices s'installent, le fer est réduit en fer ferreux ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{e}^-$) ; le Fe^{2+} se solubilise et s'adsorbe alors en partie à la surface des minéraux argileux sur le complexe d'échange, en remplacement d'autres cations ;
 - 2) après ressuyage des sols, des conditions oxydantes s'installent dans les sols aérés, le fer repasse à l'état ferrique, en libérant des ions H^+
- $$2 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 4 \text{H}^+ \text{ (Espiau \& Pedro, 1983).}$$

Lors des alternances des conditions redox, et en milieu drainant, une grande partie du fer est redistribué en profondeur où il s'accumule sous forme de concrétions ou de revêtements d'oxy-hydroxydes de fer. Les protons, produits lors de l'oxydation du fer, s'adsorbent aux argiles en remplaçant du Fe^{2+} . Or, les argiles protonées sont éminemment instables (Bolt & Bruggenwert, 1978) et se transforment rapidement (en quelques heures) en argiles aluminisées : les ions H^+ attaquent le réseau cristallin et libèrent les ions Al^{3+} de la couche octaédrique, qui s'adsorbent à leur tour à la surface des argiles (Eeckman & Laudelout, 1961). Ce processus affecte particulièrement les particules d'argiles les plus fines, comme les smectites, qui se transforment en smectites de type intergrade-alumineux avec, à terme un comportement de type chlorite secondaire (Amatekpor, 1989 ; van Breemen & Buurman, 1997 ; Legros, 2007 ; Abe *et al.*, 2009).

Les travaux de Brinkman expliquent comment la ferrolyse conduit à la formation de sols à forts contrastes texturaux, suite à la dégradation des argiles dans les horizons éluviaux, en contexte acide et temporairement hydromorphe. En milieu tropical humide, les cycles saisonniers des précipitations représentent un élément moteur particulièrement actif des alternances de conditions d'oxydoréduction dans ces sols. Dans des travaux complémentaires menés sur sols hydromorphes en Hollande et en Allemagne, les mêmes auteurs (Brinkman *et al.*, 1973 ; Brinkman, 1979) suggèrent que le processus de ferrolyse serait à l'origine des forts contrastes texturaux.

L'importance dans les sols de régions tempérées de ce processus est cependant remise en cause par d'autres auteurs (Eaqub & Blume, 1982 ; van Ranst & De Coninck, 2002 ; Montagne *et al.*, 2008) et même dans les sols tropicaux de rizière (Boivin *et al.*, 2004). Tous ces auteurs attribuent notamment les contrastes texturaux observés dans certains sols au lessivage des argiles.

Cependant, dans les sols de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, irrigués depuis plus d'un siècle avec des eaux usées, un certain nombre de conditions apparaissent particulièrement favorables au développement du processus de ferrolyse.

- 1) **L'intensité, le mode et la périodicité** de l'irrigation. D'après les travaux de Védry *et al.* (2001), les sols ont reçu en moyenne 2000mm d'eau par an et localement jusqu'à 4000mm, en plus des 750mm de pluviométrie annuelle. Le mode d'irrigation utilisé par inondation complète est à l'origine de la saturation totale du sol en eau, en surface et en profondeur, jusqu'à l'horizon BT (Dère, 2006). Les sols des différents îlots d'irrigation étaient inondés un grand nombre de fois par an, entraînant des alternances pluriannuelles des conditions redox dans ces sols sableux.
- 2) **Les matières organiques abondantes** dans les horizons de labour, apportées par les eaux brutes épandues (Bourenanne *et al.*, 2006) et fixées entre les grains de sable dans l'horizon de surface (van Oort *et al.*, 2008), entretiennent une certaine activité microbienne (Chaussod *et al.*, 2003) malgré la présence de fortes quantités de polluants métalliques et organiques. Cette activité, grande consommatrice d'oxygène, explique que les eaux de drainage sont majoritairement anoxiques à leur sortie de l'horizon L. Ces eaux appauvries en oxygène traversent les horizons E de texture sableuse, mais stagnent sur l'horizon argileux riche en fer ferrique (BT), moins perméable, engendrant des conditions favorables à la réduction $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.
- 3) **Une forte teneur en sables glauconieux** dans le substrat calcaire. L'altération de la glauconie produit majoritairement des smectites ferrifères (Abudelgawad *et al.*, 1975 ; Latrille, 1994), qui constituent des particules argileuses, particulièrement sensibles aux alternances d'oxydoréduction (Espiau & Pédro, 1983) et donc à la ferrolyse.
- 4) **La présence de structures d'invagination de couches argileuses** liées à la cryoturbation. Ces structures sont prioritairement développées dans des poches de sales verts glauconieux, et les couches argileuses sont donc particulièrement riches en smectites ferrifères. De plus, ces structures argileuses forment généralement des dépressions par rapport aux calcaires fracturés environnants et de ce fait favorisent l'accumulation et la stagnation des eaux de drainage.
- 5) **Le caractère drainant** des sols. La texture sableuse des horizons superficiels permet des écoulements rapides (latéraux et verticaux) des eaux après l'arrêt des inondations, et favorise une ré-oxygénation rapide des milieux. Cet aspect "ouvert" de la couverture pédologique constitue également un élément crucial à la mise en place du processus de ferrolyse (Barbiero *et al.*, 2010). Les fines bandes de fer des horizons E, toujours en "arc de cercle" au-dessus les structures argileuses d'invaginations (cf. Fig. 28), sont attribuées à des remontées capillaires d'eau à partir des massifs d'argile humides. Ils constitue un indicateur supplémentaire en faveur du rapide dessèchement des horizons de surface.

Si les modifications pédologiques liées au processus de ferrolyse s'avèrent particulièrement évidentes dans le solum P6, il faut cependant examiner leur généralité à l'échelle de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, en considérant d'autres situations géographiques et des sites avec des quantités épandues variables.

4.2.5 Mise en évidence de la ferrollyse dans les sols à l'échelle de la plaine.

Afin d'évaluer la validité de nos observations sur le solum P6 à l'échelle de la plaine, nous avons analysé les paramètres indicateurs de la dégradation des argiles par ferrollyse sur l'ensemble des échantillons de sols prélevés dans les tranchées (Fig. 42) : d'une part, les relations $CEC - \text{teneur en argile}$, en T1 (Fig. 42a), T4 (Fig. 42c), T6 (Fig. 42e) ; d'autre part, les relations $Fe\text{ éch}/Fe\text{ tot} - Al\text{ éch}/Al\text{ tot}$, déterminées sur ces mêmes échantillons (Fig. 42b, d, f). Pour comparaison, des données similaires, déterminées sur des échantillons d'horizons E, BT et BC dans le sol témoin DBZ-2, ré-échantillonné et analysé dans ce but en 2010, sont également présentés dans les graphes de la tranchée T1 (Fig. 42a, b).

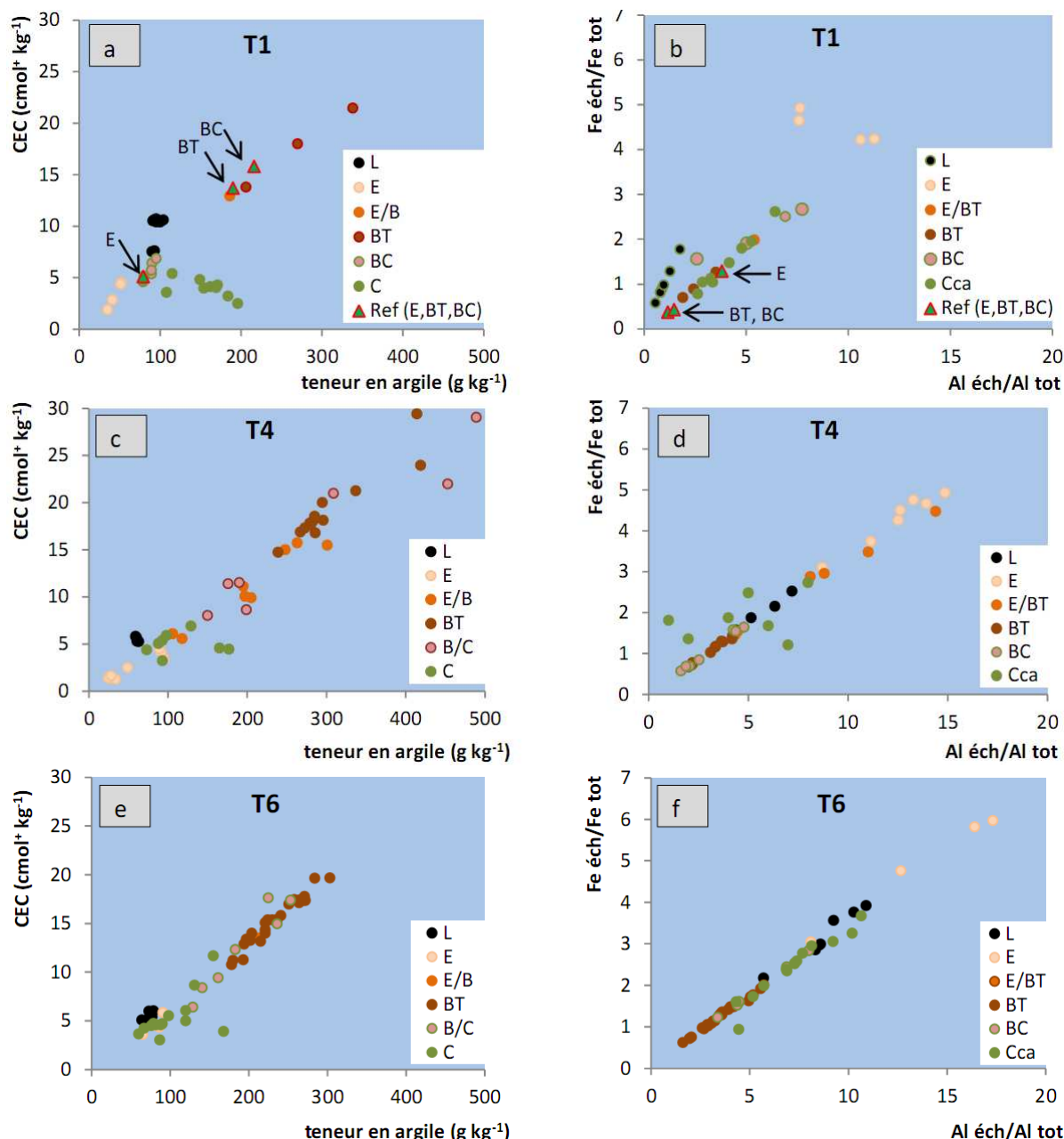


Fig. 42. Relations entre la valeur de la capacité d'échange cationique (CEC) et la teneur en argile dans des échantillons de sol prélevés dans les Tranchées T1 (a), T4 (c), et T6 (e), et relations entre les rapports de proportions échangeables et concentrations totales en Fe et Al, dans ces mêmes échantillons pour le T1 (b), T4 (d), et T6 (f). Les différents couleurs des données dans chaque graphe indiquent leur appartenance à des horizons caractéristiques.

Ces deux types de graphes mettent en évidence une moins bonne linéarité des données, comparée à celle observée à l'échelle du solum P6 (Fig. 36, Fig. 37b), notamment pour les échantillons de la tranchée T1 (Fig. 42a, b). Cette relative dispersion des valeurs correspond plus particulièrement aux analyses réalisés sur les échantillons des horizons L d'une part (logiquement liée aux apports divers de déchets urbains), et sur les échantillons des horizons Cca, d'autre part (en relation avec une certaine variabilité dans les différents faciès du substrat géologique). Malgré cela, les graphes de relation *CEC – teneur en argile* des trois tranchées T1, T4, et T6, montrent que les données des horizons E sont proche de l'origine (faible teneur en argile : $< 100 \text{ g kg}^{-1}$), faible CEC : $< 5 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$), clairement plus appauvris que l'horizon E du sol témoin (Fig. 42a). Les horizons BT et BC, au contraire, sont riches en argile ($200 - 450 \text{ g kg}^{-1}$), et les valeurs de CEC y sont les plus élevées ($15 - 30 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$). Les valeurs de CEC et de la teneur en argile des deux horizons BT et BC du sol témoin sont en accord avec ces données. Les contrastes entre les valeurs CEC/argile des horizons E et BT sont particulièrement forts dans les sols de la tranchée T4 (Fig. 42c).

Les proportions d'Al et Fe échangeable par rapport aux concentrations totales en Al et Fe, des horizons E et BT, se trouvent également à l'opposé sur les alignements de points, les plus fortes proportions étant caractéristiques des horizons E, et cela pour les trois tranchées (Fig. 42b,d,f). Si les valeurs des rapports des horizons BT et BC sont du même ordre de grandeur que dans les mêmes horizons du sol témoin, la comparaison des valeurs entre horizons E des sols irrigués et du sol témoin, montre qu'elles diffèrent d'un facteur de 2 - 5. Toutefois, les figures 42b,d,f montrent également que la dispersion des proportions d'Al et Fe échangeables dans les horizons E est important, entre les sols de tranchées différentes, mais aussi dans les sols d'une même tranchée. Ceci suggère que la position par rapport aux structures de cryoturbation et/ou le drainage des eaux usées, influence la nature et le degré de dégradation des minéraux argileux, et donc le développement de la ferrolyse.

Une étude pédogéochimique plus détaillée du cortège argileux des sols a été menée sur une sélection des fractions $< 2\mu\text{m}$ extraites de 42 horizons caractéristiques pour leur analyse minéralogique (cf. annexes - 2). Dans la Figure 43 sont présentées les résultats de la CEC et des proportions de Al et Fe échangeables, déterminées sur les fractions $< 2\mu\text{m}$ des horizons E, E/BT et BT de 8 sols, couvrant différents secteurs de la plaine : 2 sols de la tranchée T1 (T1-10.5, T1-13.5), 1 sol de la tranchée T4 (T4-36.0) ; les 2 sols PC-25 et 18 (ré-échantillonné en 2011) , les 2 sols P1 et P6 du secteur des Boërs (échantillonnés en 2009), et enfin le sol témoin DBZ-2 (ré-échantillonné en 2010).

La présentation des résultats des analyses chimiques déterminées sur 27 fractions argileuses d'horizons E, E/BT, et BT des 8 sols sélectionnés a été raisonnée en tenant compte des différences constatées dans la géochimie des substrats Cca (cf. Fig. 35). En observant la relation $CEC = f(\text{teneur en argile})$ des horizons Cca de ces 8 sols, deux ensembles se distinguent (Fig. 43a). Les valeurs en bleue correspondent aux sols T4, P6, T1-10.5, ainsi que le sol témoin DBZ-2, les points en rouge aux sols P1, T1-13.5, PC-25, et PC-18.

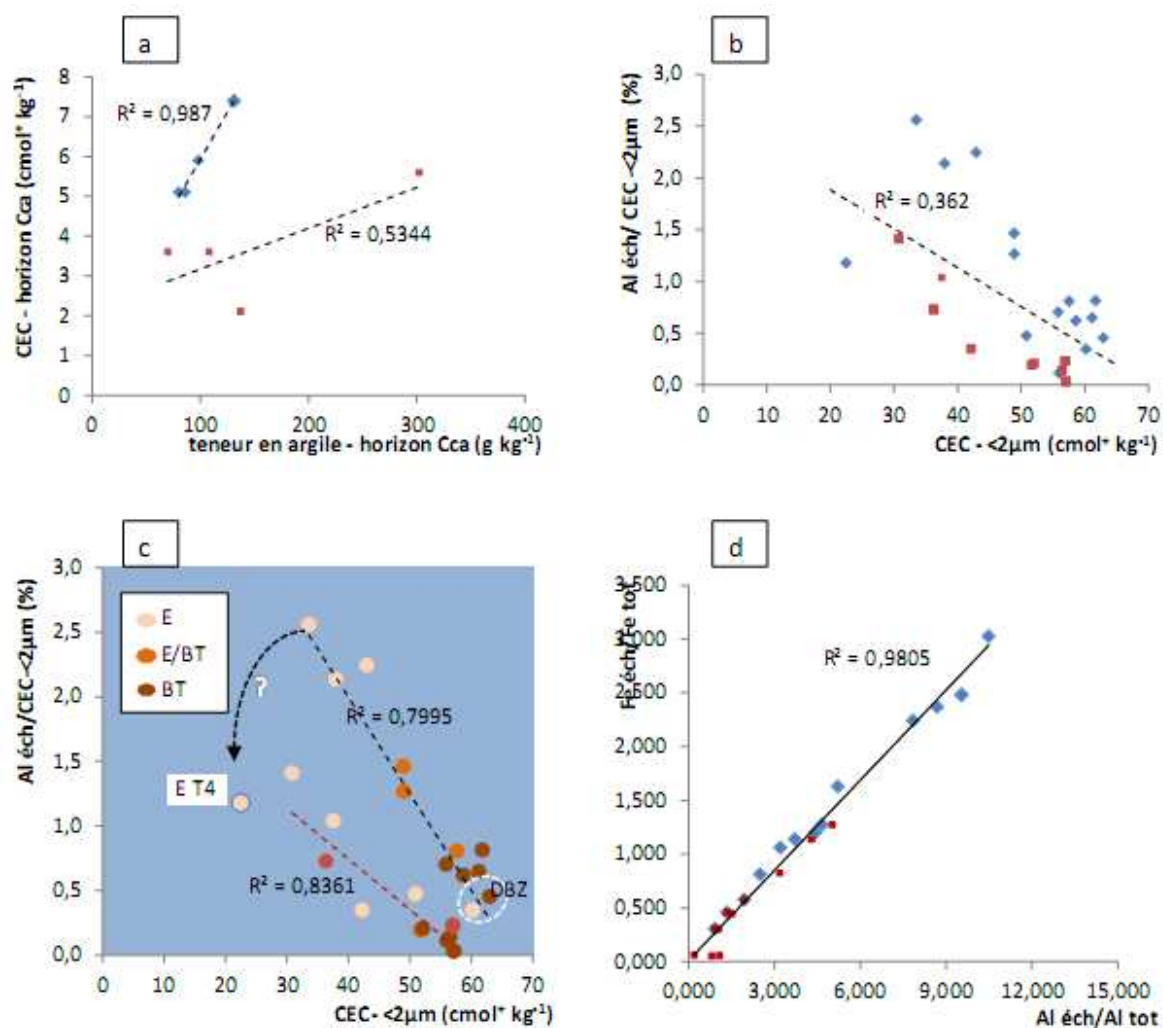


Fig. 43. Pédogéochimie des substrats calcaires et des fractions argileuses (<2µm) extraites de différents horizons caractéristiques E, E/BT, et BT de 8 sols sélectionnés dans différents secteurs de la plaine. (a) : relations (sol total) entre CEC et teneur en argile dans les horizons Cca, représentant le substrat des sols sélectionnés pour l'analyse des fractions <2µm ; (b) : relations entre la proportion d'Al échangeable sur la capacité d'échange cationique (Al éch/CEC) déterminées sur les fractions <2µm, ordonnées selon la géochimie du substrat Cca ; (c) : idem, mais les valeurs sont renseignées quant à leur appartenance aux horizons E, E/BT, ou BT par des couleurs spécifiques ; (d) : relations entre les rapports de proportions échangeables et concentrations totales en Fe et Al dans les fractions <2µm, ordonnées par rapport à la géochimie de leur substrat.

La relation entre la proportion d'aluminium échangeable sur le complexe d'échange en fonction de la CEC de l'argile, déterminée sur l'ensemble des 27 fractions <2µm des horizons E, E/BT, et BT (Fig. 43b), montre un large faisceau de points, moyennement corrélés ($R^2 = 0.36$). Par contre, en prenant en compte les différences des horizons Cca (Fig. 43a), on obtient deux ensembles de valeurs, chacun avec un bon coefficient de corrélation $R^2 \geq 0.8$ (Fig. 43c). En indiquant l'appartenance aux différents horizons (Fig. 43c), ces deux ensembles de points montrent une évolution des paramètres examinés de l'horizon BT vers l'horizon E, où les proportions d'Al/CEC sont maximales pour une valeur de la CEC minimale. Cependant, les valeurs du rapport Al/CEC déterminées sur les fractions argileuses des horizons E montrent de grandes différences d'un sol à l'autre, indiquant qu'outre la nature des substrats calcaires, les évolutions minéralogiques et pédogéochimiques liées à la ferrollyse sont sous la dépendance d'autres facteurs comme la qualité et la quantité des eaux usées épandues sur les sols. Par ailleurs, les valeurs pour les horizons E et BT du sol témoin DBZ sont très proches, avec des valeurs de CEC les plus fortes.

Enfin, en comparant les proportions d'Al et Fe échangeables par rapport aux concentrations totales en Al et Fe pour l'ensemble des fractions argileuses des différents horizons, l'alignement des points montre un coefficient de corrélation R^2 de 0.98 (Fig. 43d). Toutefois, la séparation en deux sous-ensembles, selon les observations de la Fig. 43a, montre que l'amplitude des proportions d'Al et Fe échangeables sur le complexe d'échange varie en fonction de la nature des substrats calcaires.

4.2.6 Impact de l'irrigation sur les paramètres pédologiques des sols

Les pratiques d'épandage massif d'eaux usées affectent de manière importante les paramètres pédologiques majeurs des sols. Ces impacts affectent majoritairement les horizons E et la partie supérieure de l'horizon BT argileux et se manifestent par (1) une diminution des teneurs en argile, (2) une baisse de la CEC, (3) une augmentation des proportions d'Al et de Fe échangeable sur le complexe d'échange, (4) une diminution en Fe libre, et un enrichissement relatif en aluminium. Ces résultats, et l'évolution minéralogique des smectites gonflantes (dans le sol témoin) en smectite Intergrade alumineux (dans les sols irrigués), ainsi que des observations en microscopie optique (cf. Fig. 41), montrent qu'un processus pédologiques particulier, la ferrollyse, est actif dans les sols irrigués. Sous l'action durable et répétée des inondations complètes du sol, des conditions d'anoxie temporaire se manifestent, entraînant la réduction du fer, qui s'oxyde quand le sol se ressuie. Des protons H^+ sont alors libérés qui saturent les argiles les rendant instables et favorisant ainsi leur dissolution.

Les argiles smectitiques ferrifères, formées à partir du substrat sablo-calcaire riche en glauconite, sont particulièrement sensibles à la ferrollyse. La dissolution de ces smectites est à l'origine d'une baisse de la teneur en argile dans les horizons affectés par la ferrollyse et entraîne la diminution de la CEC, la rétrogradation d'une partie de l'aluminium libéré dans les espaces interfoliaires d'autres argiles (augmentation relative d'Al dans l'horizon), la libération et la migration du fer vers la profondeur (appauvrissement en Fe) ce qui explique le blanchissement très significatif des horizons éluviaux dans les sols. Des indicateurs de ces modifications ont été étudiés en détail, dans un premier temps dans un solum représentatif, puis dans différents endroits de la plaine de Pierrelaye. Cela a permis de montrer que la dégradation des sols par la ferrollyse était non seulement fonction de la quantité d'eau épandue par l'irrigation, mais que des facteurs géomorphologiques et topographiques jouaient aussi un rôle important, notamment la position des sols par rapport aux structures de cryoturbation et la présence de sables calcaires glauconieux, source de formation de smectites ferrifères.

Les relations entre la dégradation des argiles, les changements des propriétés des sols et le devenir des polluants métalliques, en termes de distributions et de rétention, apparaissent évidentes à ce stade de l'étude.

4.3 Relations entre les évolutions pédologiques et le devenir des ETM.

4.3.1 Distributions des ETM dans les sols.

La distribution des ETM au sein des structures de cryoturbation apparaît plus complexe que le long d'un simple profil vertical dans une fosse pédologique (cf. Fig. 32c,d).

La distribution des teneurs en Zn dans une structure invaginée, tranchée T4 aux coordonnées (36.0, 0), montre des contrastes importants, mais sur des courtes distances (Fig. 44). Ces contrastes, à la fois horizontaux et verticaux, sont liés à la disposition des différents horizons pédologiques. Ainsi, dans les fines bandes E/Bfe, présentes dans l'horizon E, la teneur en Zn dépasse les 200 mg kg⁻¹, alors qu'au-dessus et en-dessous dans l'horizon E, la teneur est d'environ 80 mg Zn kg⁻¹ seulement. De même, entre l'horizon BT et les horizons Cca, parfois distant de moins de 10 cm, la teneur en Zn peut varier de la dizaine à plusieurs centaines de mg kg⁻¹, comme par exemple à l'extrémité de l'invagination. Par conséquent, compte tenu de la stratégie d'échantillonnage retenu, combinant des prélèvements parfois selon des profils de sols, parfois prioritairement dans des structures de cryoturbation, la présentation de la distribution des ETM sous la forme de gradients de concentrations en fonction de la profondeur (Fig. 45) montre avant tout une grande variabilité des concentrations en ETM, mais n'apporte que peu d'information sur leur migration dans les sols.

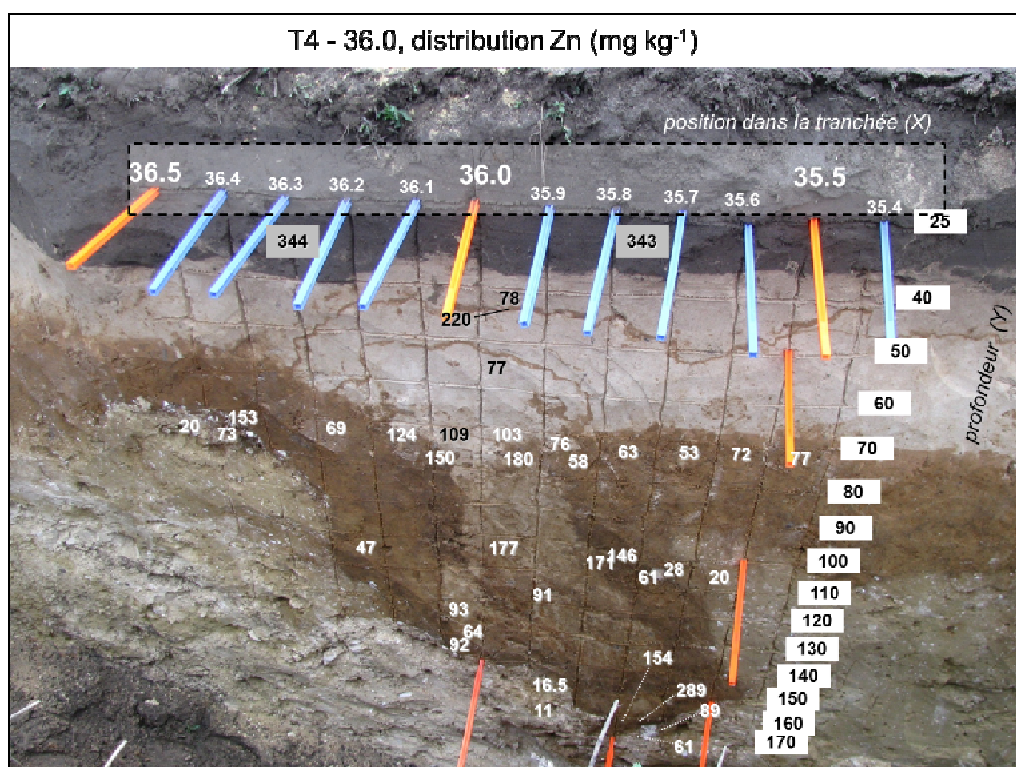


Fig. 44. Distribution des teneurs en zinc à différentes profondeurs dans une structure de cryoturbation; plan d'échantillonnage centré sur les coordonnées (36.0, 0) de la tranchée T4.

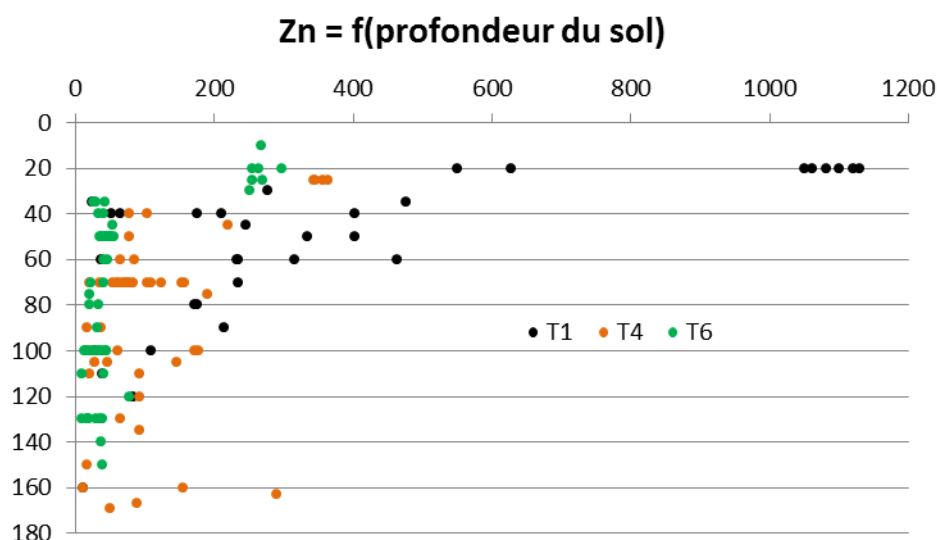


Fig. 45. Relation entre la concentration totale en zinc déterminée à différents profondeurs des sols des tranchées T1, T4 et T6.

L'examen de rapports entre les concentrations en certains ETM considérés comme mobiles dans les sols, (Zn, Cd) (Citeau *et al.*, 2003) et un élément considéré comme peu ou non-mobile (Pb) (Erel *et al.*, 1997 ; Semlali *et al.*, 2004 ; Fernandez *et al.*, 2007) permet d'apprécier des enrichissements relatifs dans différents horizons des sols. Dans l'hypothèse qu'au sein des mêmes horizons (E, BT, Cca), les natures minéralogiques sont similaires, un rapport Zn/Pb ou Cd/Pb indiquerait donc une migration et accumulation de Zn ou Cd dans l'horizon, pour une même teneur en Pb. De tels rapports Zn/Pb, Cu/Pb et Cd/Pb ($\times 100$) sont présentés dans la Fig. 46a-i), pour l'ensemble des horizons de sols des tranchées T1, T4, et T6. De plus, dans les 3 graphes de T1 (Fig. 46a, d, g) figurent également les valeurs des rapports déterminées dans les horizons L, E, BT, BC et Cca du sol témoin DBZ (points en vert claire, reliés par un trait en pointillé).

Ces graphes montrent de manière générale une faible dispersion des rapports pour les horizons de labour (sauf cas exceptionnels comme le rapport Cu/Pb dans la tranchée 6, Fig. 46f). Cette faible dispersion dans l'horizon de labour peut être attribuée à i) la présence des polluants métalliques dans les eaux d'irrigation, ii) l'arrivée concomitante des ETM avec la MO d'origine urbaine, iii) le rôle de cette dernière dans la rétention des ETM en surface, et iv) l'homogénéisation de l'horizon de surface par le labour annuel. Cependant, pour les horizons L des sols de T6, les graphes montrent une plus grande variabilité, aussi bien pour Zn/Pb (0.5 – 2, Fig. 46c), Cu/Pb (0.2 – 3, Fig. 46e, que pour Cd/Pb (0.2 – 1.0, Fig. 46i). Cette grande dispersion indique soit une plus grande variabilité dans la distribution spatiale des polluants (hétérogénéité d'irrigation, autres apports de déchets), soit un appauvrissement relatif en éléments mobiles dans cet îlot d'irrigation, dépendant d'un autre réseau de distribution des eaux usées que l'îlot de T1 et T4, comme cela avait déjà été suggéré par Tamtam *et al.* (2010) au cours de leurs recherches sur le devenir des polluants organiques.

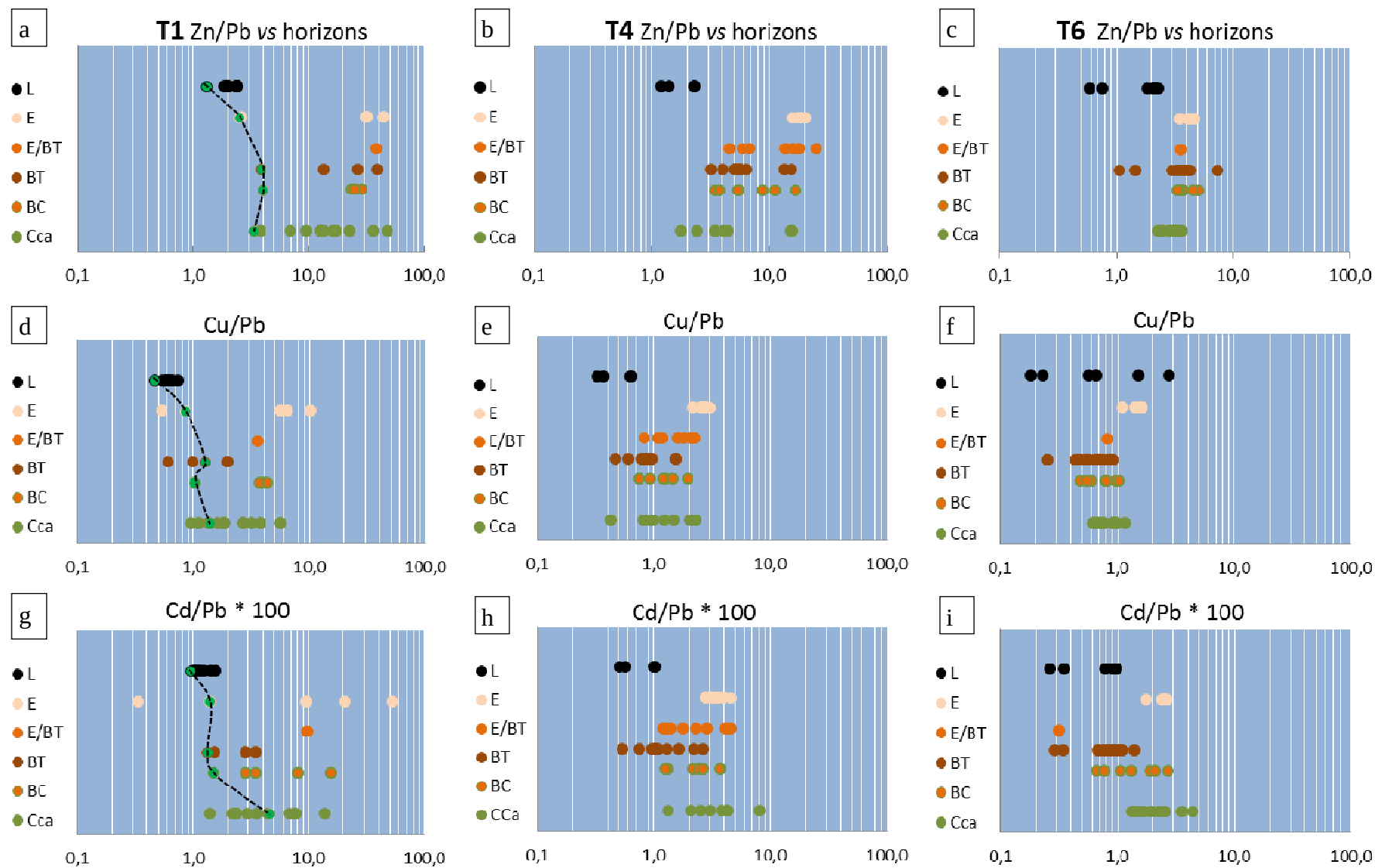


Fig. 46. Rapports des concentrations totales en Zn, Cu, Cd et la concentration en Pb dans les horizons de sols de T1, T4, et T6 ; en pointillé, les valeurs du sol témoin.

Dans les horizons plus profonds, la variabilité des valeurs est importante, et les rapports sont presque toujours plus grands que les valeurs observées dans les horizons correspondants du sol témoin DBZ (Fig. 46a,d,g). L'étendue des valeurs est particulièrement grande pour les horizons de la tranchée T1, avec des rapports Zn/Pb qui peuvent atteindre jusqu'à 30 – 50 en E, 15 – 40 en BT et qui varient de 5 à 50 dans l'horizon Cca (Fig. 46a). Mais cette variabilité importante s'observe aussi pour les rapports Cu/Pb (Fig. 46d) et Cd/Pb (Fig. 46g). Elle est sans doute liée au plan d'échantillonnage, selon une dizaine de profils de sols de la tranchée T1 (aux coordonnées 2.0, 6.0, 10.0, 10.5, 13.0, 13.5, 23.0, 27.5, et 28.5), couvrant ainsi différentes structures d'origine cryogénique : invaginations et zones de remontées de bouillies calcaires directement sous l'horizon de labour. Par contre, dans les tranchées T4, et T6 où le plan d'échantillonnage a privilégié le prélèvement d'échantillons au sein de deux grandes structures de cryoturbation, la variabilité des rapports Zn/Pb, Cu/Pb et Cd/Pb dans les différents horizons est, vue dans son ensemble, plus restreinte. D'autre part, le niveau de contamination en surface est plus important en T1 par rapport aux tranchées t4, et T6 (cf. Fig. 45).

Cette grande variabilité des rapports entre Zn/Pb, Cu/Pb, et Cd/Pb dans les horizons situés sous l'horizon de labour indique une certaine migration et accumulation en profondeur des sols, mais à des degrés très variables. On note en particulier la large étendue des valeurs de Zn/Pb (et dans un moindre mesure pour Cd/Pb) dans les horizons Cca des sols du T1. En regardant de plus près les données de Zn/Pb de la Fig. 46a pour les horizons Cca des sols de la tranchée T1 (Fig. 47) on peut noter une tendance à l'augmentation de ce rapport quand l'horizon Cca apparaît plus haut dans le solum. Le transfert maximal de Zn dans le substrat calcaire se manifesterait donc dans les remontées de l'encaissant calcaire. Cependant, le drainage vertical et latéral des quantités d'eaux usées dépend de plusieurs facteurs, de la position des sols aux bouches d'irrigation, de la microtopographie locale, de la présence de structures de cryoturbation, et de la perméabilité du fond des horizons de labour, permettant l'eau de s'infiltrer vers les horizons profonds.

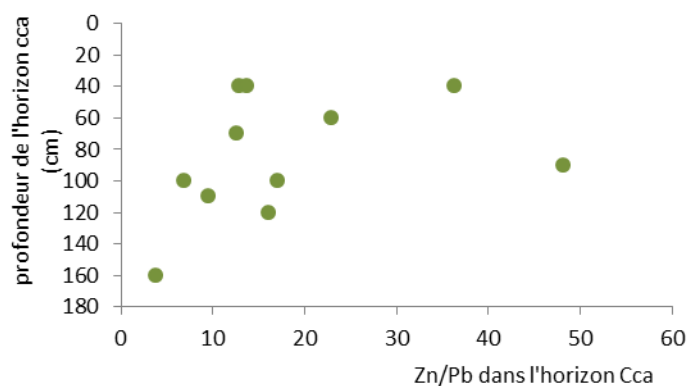


Fig. 47. Relation entre le rapport Zn/Pb dans l'horizon Cca et sa profondeur d'apparition à différentes localisations de la tranchée T1.

Enfin, les indications de migration pour le Cu et Cd qui s'observent dans la Fig. 46, en tenant compte de leurs affinités respectives fortes pour les matières organiques, suggèrent qu'une partie importante du transfert des ETM dans les sols de Pierrelaye s'effectue sous forme colloïdale.

Cette constatation implique qu'il faut envisager aussi la possibilité d'existence de distributions particulières des différents éléments métalliques, qui auraient migrés en profondeur par des mécanismes de transfert différents, et qui peuvent par conséquent se

retrouver à différents endroits en profondeur des sols. Ces accumulations localisées ne sont pas nécessairement mesurables par un échantillonnage suivant une grille en carrés de 10 x 10 cm, voire un échantillonnage centimétrique, même si la stratégie d'échantillonnage a été basée sur des caractères morphologiques des horizons sur le terrain. D'autant plus que ces échantillons prélevés en vrac sont homogénéisés, broyés et tamisés avant leur mise en solution totale pour l'analyse du contenu en métaux (ISO no. 1-1380 ; Afnor, 2004). De telles accumulations de métaux, non détectables par un échantillonnage raisonné sur la macromorphologie d'horizons, avaient été mise en évidence pour le cas du plomb dans des horizons profonds d'un sol contaminés par des résidus de la métallurgie dans le Nord de la France (van Oort *et al.*, 2006 ; 2007).

Nous avons donc étudié sur des échantillons non-perturbés (lames minces) prélevés dans les différents horizons des sols afin de vérifier la présence de telles accumulations microscopiques, qui pourraient confirmer l'existence de transfert de polluants métalliques par voie colloïdale.

4.3.2 Relations "ferrolyse – localisation du zinc".

L'évolution pédologique produite sous l'action prolongée de l'épandage d'eaux usées a affecté la minéralogie des argiles, principalement dans la partie supérieure des sols irrigués. Le processus de ferrolyse a notamment accentué le contraste dans la réactivité des argiles entre horizon E et BT, notamment vis-à-vis des ETM. Dans la Fig. 48, les relations entre la CEC et la teneur totale en Zn déterminées sur la fraction argileuse extraite des horizons E, /BT, et BT sont montrées pour une sélection de sols de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt.

N.B. Rappelons que ces horizons E, E/BT, et BT sont pauvres en MO et dépourvus de carbonates, par conséquent l'extraction des fractions argileuses a été effectuée à l'aide de l'eau seulement, sans ajout d'autres agents chimiques qui peuvent déplacer les métaux d'une phase du sol à une autre.

Cette présentation des relations entre la teneur totale en Zn et la CEC de la fraction argileuse montre que le rapport Zn/CEC est toujours maximal dans les horizons E des sols soumis à l'épandage centenaire, alors qu'il est minimal dans l'horizon BT. Dans le sol témoin, DBZ-2, les valeurs de Zn/CEC sont identiques entre les horizons E et BT. En outre, rappelons également les profils caractéristiques des concentrations en ETM dans les Luvisols (cf. Fig. 32c, d), montrant généralement une teneur minimale en Zn dans l'horizon éluviaux et son accumulation dans les horizons illuviaux (BT), attribué à la rétention de Zn^{2+} sur le complexe d'échange des argiles.

L'ensemble de ses observations soulève des questions sur la distribution du Zn et la réactivité des argiles silicatées dans les horizons affectés par la ferrolyse (cf. Fig. 40, 38, 43). Il intervient probablement des différences de localisation et de spéciation du Zn.

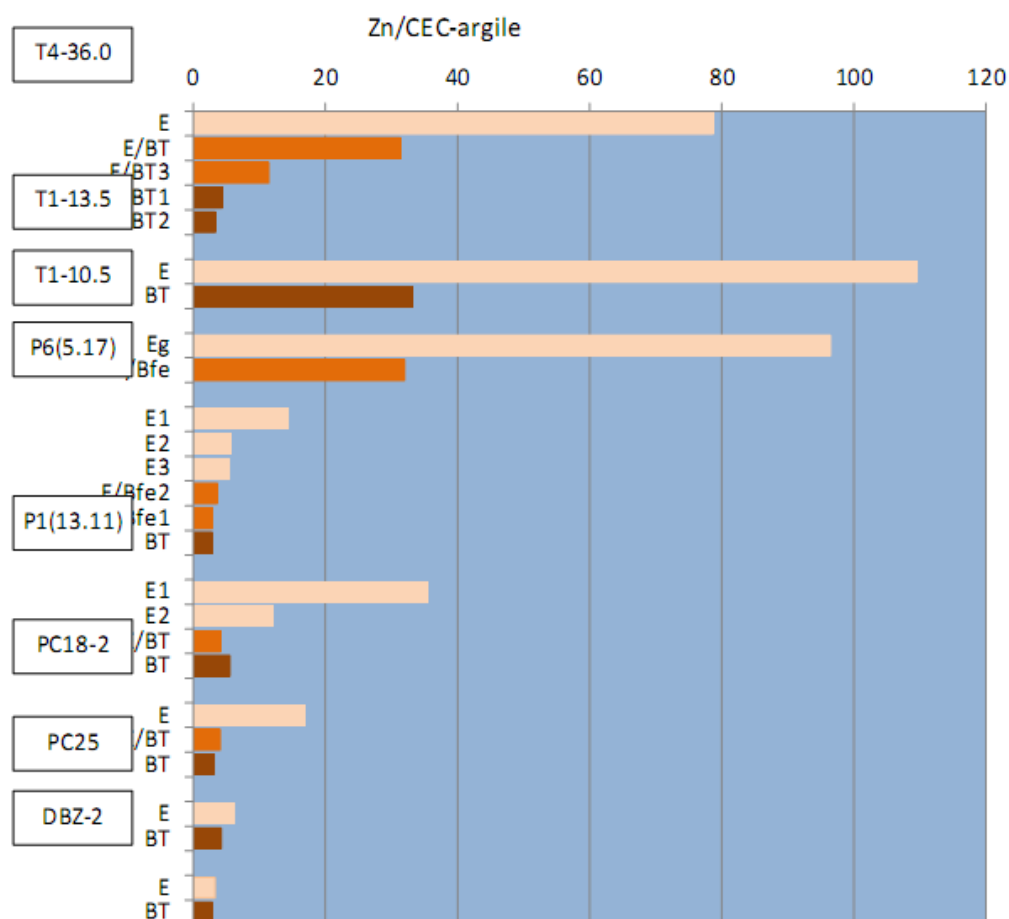


Fig. 48. Rapport de la teneur totale en Zn et la valeur de la CEC déterminées sur les fractions argileuses extraites des horizons E, E/BT et BT de sols sélectionnés dans différents endroits de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, ainsi que des horizons E et BT d'un sol de référence dans le secteur non-irrigué (DBZ-2).

Afin d'élucider cette apparente contradiction dans la distribution du Zn, une partie des fractions argileuses préparées pour leur examen par la diffraction des rayons-X, préalablement saturées en cation Ca (plus de Zn échangeable !) a été soumise à des extractions chimiques par citrate-Na. Ce traitement est utilisé en minéralogie des argiles pour extraire l'aluminium placé en position interfoliaire des smectites alumineuses et chlorites secondaire, afin de vérifier leur nature smectitique initiale (Tamura, 1958 ; Robert & Tessier, 1974 ; Barnishel & Bertsch, 1989). Dans ces extraits, les concentrations en Al et Zn ont été analysées (Fig. 49).

Les résultats de ces extractions montrent que dans certains horizons E, les quantités de Zn extraites sont considérables, similaires (T1-13.5) ou supérieures (T1-10.5) aux quantités d'Al extraites des espaces interfoliaires des minéraux argileux. Dès les années 1960, des études minéralogiques ont signalé la rétention du zinc sur des argiles de type smectite, en excès par rapport à la valeur de CEC (Bingham *et al.*, 1964). Par ailleurs, des études récentes de Jacquat *et al.* (2009) montrent que le Zn s'incorpore préférentiellement dans le réseau des polymères d'aluminium dans les smectites Intergrades hydroxylés. Bien que réalisées sur un nombre restreint de fractions argileuses, nos résultats sont en accord avec les résultats de ces deux études. Dans l'horizon E du sol PC-25, la valeur du rapport Zn/Al extrait au citrate et la valeur de la CEC sont confondus avec les résultats des horizons BT, ce qui est en accord avec le faible degré de ferrolytisation constaté dans ce sol développé sur substrat calcaire de type Cca2 (cf. Fig. 35).

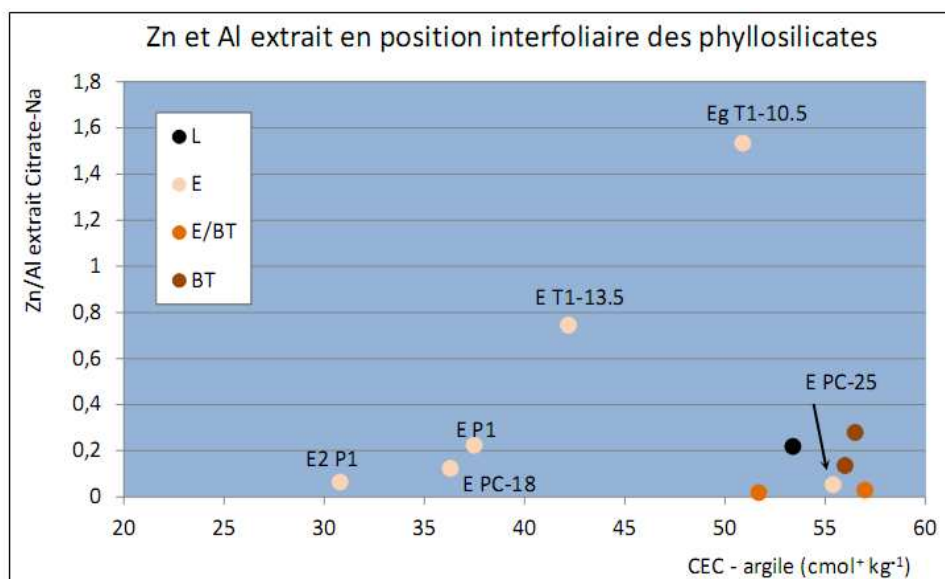


Fig.49. Rapport de la teneur totale en Zn et la valeur de la CEC déterminées sur les fractions argileuses extraites des horizons E, E/BT et BT de sols sélectionnés dans différents endroits de la plaine de Pierrelaye-Bessancourt, ainsi que des horizons E et BT d'un sol de référence dans le secteur non-irrigué (DBZ-2).

Cependant, il faut encore expliquer pourquoi certains horizons E, à très faible valeur de CEC (de 30 – 40 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) comparé à environ 60 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ observés dans les horizons BT, les proportions de Zn et Al sont très faibles. Pour certains sols (PC-18) on peut invoquer le faible degré de contamination des sols (Lamy *et al.*, 2006), mais pour d'autres, est-ce parce que la ferrolyse a conduit à la présence de chlorites secondaires, dans lesquels la couche hydroxylée [Al +Zn] s'est stabilisée au point de ne plus être extractible par le traitement Citrate de sodium ? Ces questions restent du domaine de recherches futures.

4.3.3 Structures pédologiques et migration des ETM

L'étude des distributions de métaux dans les structures de cryoturbation montrent une grande variabilité des teneurs sur de courtes distances. Cette variabilité est liée à la nature des constituants dans les différents horizons, et aux conditions d'écoulement des eaux de drainage. Le zinc et le cadmium, qui migrent essentiellement sous forme dissoute dans la solution du sol, sont donc en grande partie interceptés et retenus par les charges négatives développées par les argiles dans les horizons BT. La dégradation des argiles par la ferrolyse a donc nécessairement un impact sur la rétention des polluants métalliques. L'utilisation d'extractions chimiques ciblées, a permis de mettre en évidence la présence du Zn dans les espaces interfoliaires des argiles de type Intergrade, vraisemblablement retenus au sein de polymères d'aluminium hydroxylés. Ceci explique que dans les argiles aluminisées, avec une capacité d'échange fortement diminuée, les teneurs en Zn sont plus importantes que dans les argiles de l'horizon BT, pourtant de nature smectitique et en principe plus réactives. Compte tenu de cette "séquestration" dans les espaces interfoliaires, le risque d'écotoxicité du Zn se retrouve fortement diminué.

D'autre part, l'établissement de rapports entre éléments métalliques mobiles (Zn, Cd, Cu) et non-mobiles (Pb) dans les différents horizons des sols, suggère aussi le transfert de métaux sous forme colloïdale et d'accumulations localisées en profondeur par précipitation des colloïdes. Ces micro-localisations seront examinées plus loin sur des échantillons non-remaniés par des techniques (sub)microscopiques.

4.4 Distribution des métaux à l'échelle micro- et submicroscopique

4.4.1 Contexte.

Une quarantaine d'échantillons de sols non remaniés ont été collectés dans des horizons de sols, sélectionnés dans les tranchées ou dans des fosses à différents endroits de la plaine. Ces échantillons ont été séchés et imprégnés par une résine de type polyester pour la réalisation de lames minces (Vepraskas & Wilson, 2008). L'étude des lames minces en microscopie optique polarisant renseigne sur la genèse et le fonctionnement des sols, par la caractérisation de microsites (assemblages de constituants minéraux et/ou organiques, inertes ou réactifs, d'organismes vivants, et de vides, remplis d'air ou d'eau). Ces microsites représentent des microenvironnements variables, par exemple vis-à-vis de la disponibilité d'éléments nutritifs ou encore de l'exposition des êtres vivants aux micropolluants (van Oort *et al.*, 2011).

On a recherché d'identifier en lames minces des assemblages particuliers ou des modifications de microstructures anciennes, en relation avec l'utilisation des sols sous épandage de longue durée d'eaux usées. Ces assemblages et microstructures ont ensuite été analysés par micro-fluorescence-X (μ -XRF) sur un RU-200B (Rigaku) anode tournant générateur de rayon-X (CEA, Gif-sur-Yvette), permettant de cartographier les distributions spatiales des métaux à l'échelle déca-micrométrique, avec une taille de faisceau de 30 × 50 μm^2 .

Les horizons de surface, ayant déjà fait l'objet de telles études (van Oort *et al.*, 2008), nous nous focalisons sur quelques exemples d'accumulations d'éléments métalliques (Zn, Pb, Cu) dans les horizons profonds.

NB. Compte tenu de l'utilisation de la technique de micro-fluorescence-X dans des conditions d'air ambiante, le cadmium ne peut être détecté, à cause de la présence de l'Argon dans l'air, les principales raies d'énergie de Cd et Ar se superposant.

4.4.2 Assemblages plasmiques particuliers dans les sols irrigués.

La Fig. 50 présente des exemples d'assemblages plasmiques, de type revêtement, qui s'observent fréquemment des horizons sous la couche de labour dans les sols sous épandage des eaux usées de la plaine de Pierrelaye. Ces revêtements sont essentiellement de deux types : des ferranes de Fe (Fig. 50a) dans les horizons E, E/BT, des manganèses de Mn (Fig. 50b) dans un horizon BT. Ce type de revêtements sont absents dans les sols témoins, non-irrigués.

La présence de tels revêtements à la surface des pores indiquent le transfert via la solution du sol de fer et de manganèse, qui s'accumulent par précipitation ou immobilisation. La pureté et la limpidité des ferranes et leur localisation, en superposition aux revêtements d'argiles, plus anciens, suggèrent une origine colloïdale d'oxyhydroxydes de fer, comme déjà démontrée dans des horizons profonds de sols pollués par des déchets de la métallurgie, dans le Nord de la France (van Oort *et al.*, 2006). D'autre part, la présence de manganèses dans les sols de Pierrelaye avait déjà été mentionnée (van Oort *et al.*, 2008), mais aucune association privilégiée entre le Mn et des métaux polluants avait alors été observée.

En profondeur, et préférentiellement dans la zone de contact entre les horizons argileux et le substrat calcaire, d'autres organisations microscopiques remarquables s'observent dans les sols irrigués (Fig. 51).

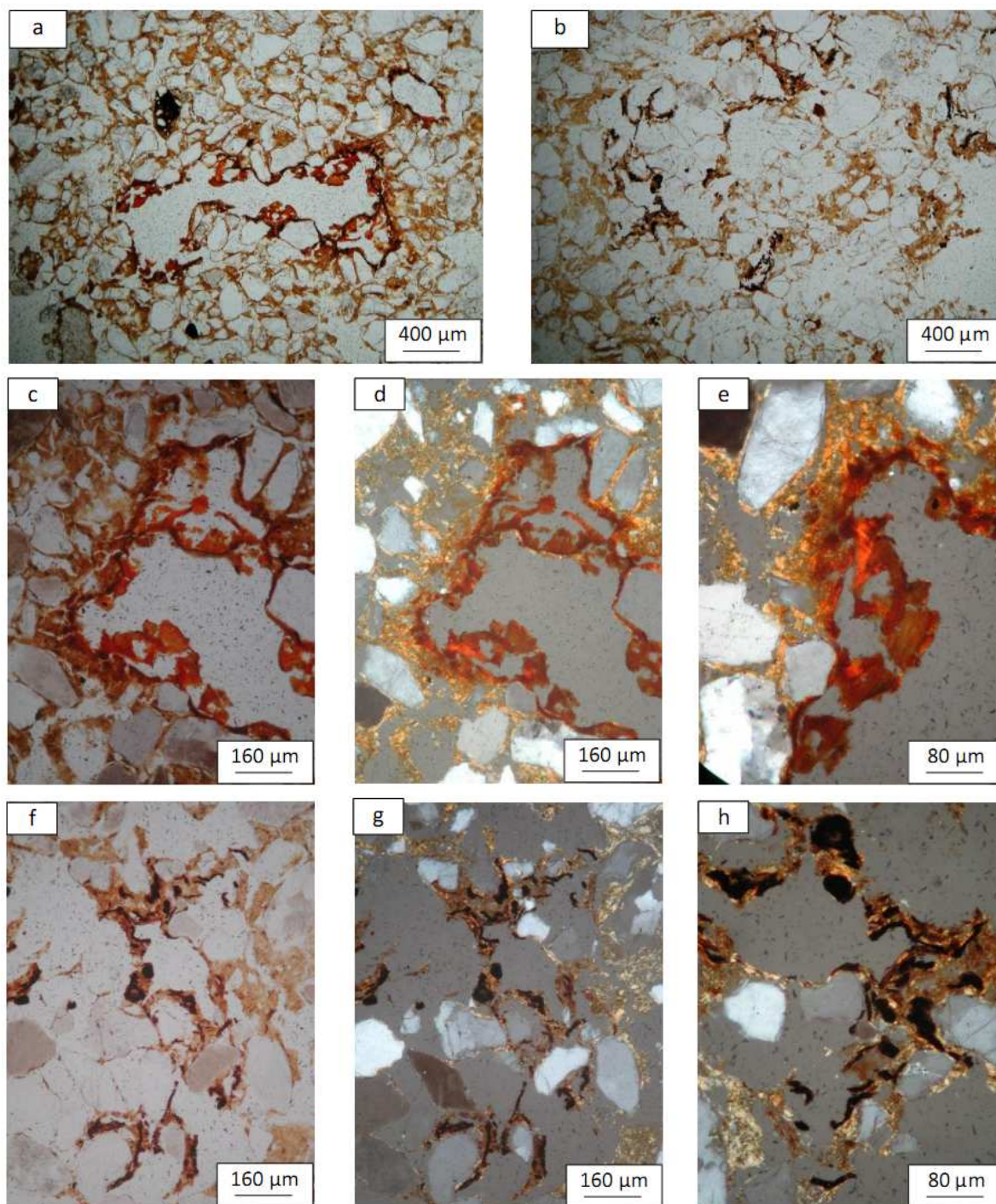


Fig. 50. Images en microscopie optique polarisante de revêtements de fer (ferrane) et de manganèse (manganes) dans des horizons E et E/BT de sols échantillonnés dans la tranchée T1 (10,4), Fig. 50a, c-e et dans la tranchée T6 (23,0), Fig. 50b, f-h). Les grossissements montrent qu'il s'agit d'assemblages purs et limpides de fer et de manganèse. Les photos a, b, c, et f sont obtenus en lumière naturelle, les photos d, e, g, et h en lumière polarisée.

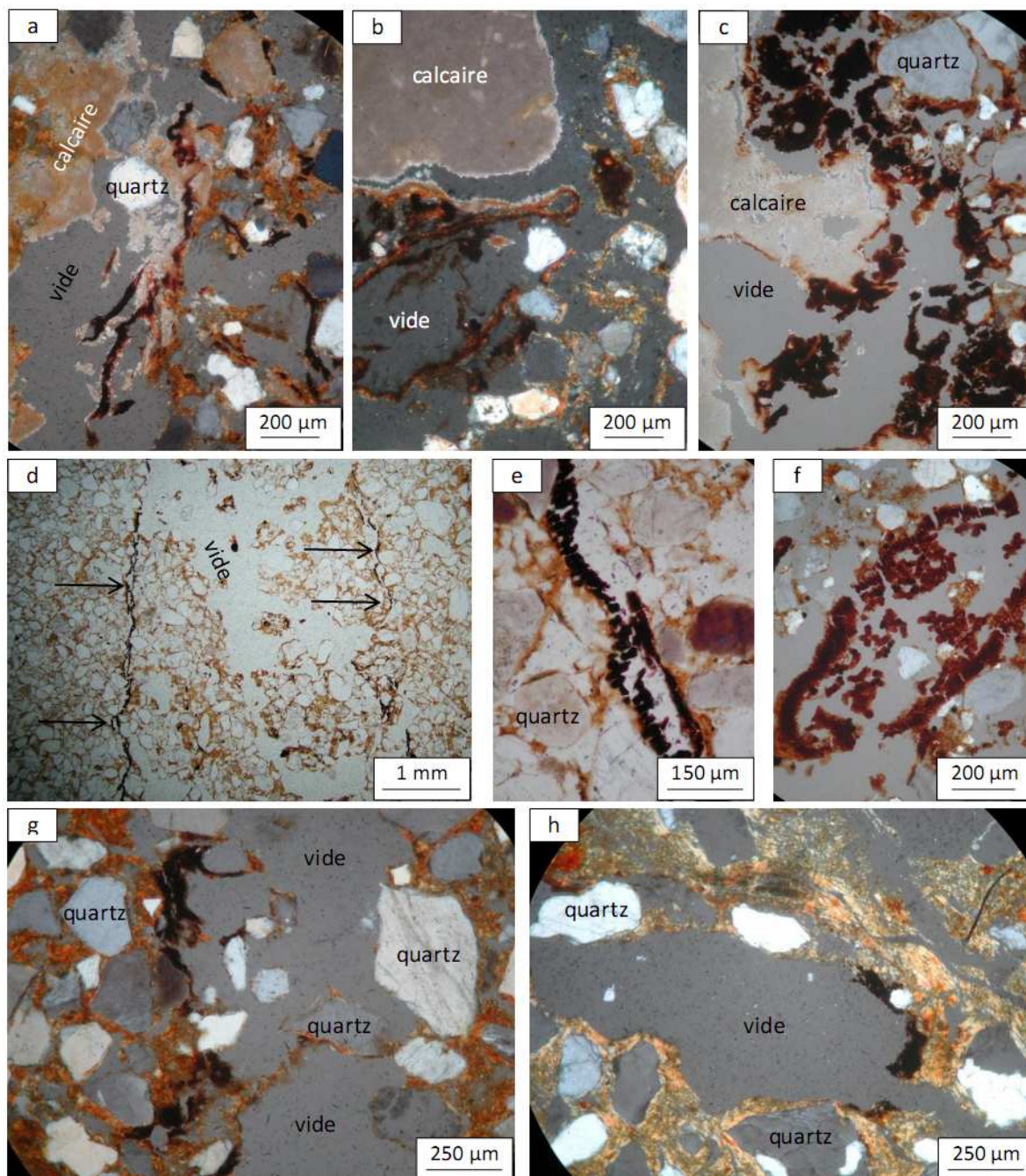


Fig. 51. Images en microscopie optique polarisante de structures opaques d'origine biologique fréquemment observées au contact entre l'horizon BT et le substrat calcaire (a-c), mais aussi dans l'horizon BT, E/BT et E (d-h). Leur provenance est précisée dans le texte ci-après. Les photos d et e sont obtenus en lumière naturelle, les photos a-c et f-h en lumière polarisée.

51a :	tranchée T6 (23;1),	horizon BT/Cca,	profondeur 155-163 cm
51b :	tranchée T6 (23;1),	horizon BT/C,	profondeur 83-92 cm
51c :	fosse BBF2 (<i>EPANDAGRI</i>),	horizon BT/C,	profondeur 85-93 cm
51d,e :	tranchée T4 (36;4),	horizon BT,	profondeur 80-88 cm
51f :	fosse BBF2,	horizon BT,	profondeur 65-73 cm
51g :	fosse P6,	horizon BT,	profondeur 109-117cm
51h :	tranchée T4 (36;1),	horizon Eg/BT,	profondeur 100-108cm

Ce sont des microstructures de morphologie souvent longiformes et arrondis, de couleur foncé, généralement opaques (Fig. 51a-c), dans laquelle on devine occasionnellement des structures cellulaires. Il peut s'agir d'amas sclérosés de champignons, notamment des cortex comme rapportés dans la littérature (cf. Bullock *et al.*, 1985 ; Stoops, 2003 ; Stoops *et al.*, 2010), composés essentiellement de matières organiques amorphes. Dans certains endroits, on peut observer des structures de tissus cellulaires plus identifiables (Fig. 51e,f). Dans ce cas, les structures ont des formes très allongées et leurs dimensions peuvent atteindre plusieurs millimètres (Fig. 51d) ; elles sont parfois observables à l'œil nu. Elles développent également des couleurs très foncées et les parois de cellules sont généralement opaques. On observe de telles structures très fréquemment au contact entre les horizons argileux BT et le substrat calcaires (Fig. 51 a-c) mais également au sein des horizons E/BT et E (Fig. 51g-h).

Ces structures témoignent d'une activité fongique en profondeur des sols soumis durablement à l'épandage d'eaux usées. La diversité de provenance des exemples de la Fig. 51 entre horizons profonds et sub-surface, ainsi qu'entre la zone explorée par les tranchées, que le secteur des Boërs, à l'Est de la plaine d'irrigation, souligne l'occurrence généralisée de ces structures.

4.4.3 Distributions de Zn, Pb, Cu dans les horizons profonds.

La Fig. 52 montre la cartographie par micro-fluorescence-X de la distribution des éléments en trace Zn, Cu, Pb par rapport à celle de Fe dans un revêtement de fer (ferrane) dans l'horizon E/BT d'un Luvisol examiné dans la tranchée 1 (position 10;4, profondeur 60-68 cm, cf. Fig. 50a, c-e). Le ferrane se superpose à un revêtement d'argile avec des oxydes de fer (ferri-argilane) à la surface d'un grand biopore. La surface analysée représente une partie du ferrane, et mesure 1000 (D(X)) sur 1380 (D(Y)) μm^2 (Fig. 52a, cadre blanc), c'est-à-dire environ 1.4 mm². Avec un temps de pose de 500s par point d'analyse et une taille de faisceau de 50 x 30 μm^2 , il a fallu au total 137 heures de mesures pour obtenir des cartes élémentaires avec une résolution suffisante.

Les cartes du Fe et du Zn (Fig. 52b) montrent des distributions fortement similaires, confirmées par une valeur remarquable de la corrélation Zn/Fe ($R = 0.99$, Fig. 52c). Le zinc est présent en grande quantité dans les ferranes, mais également, en quantité moindre, dans les associations fer-argile des revêtements argileux. Pour le plomb et le cuivre, on note également une co-localisation Pb-Fe et Cu-Fe, mais les valeurs de leurs corrélations $R_{\text{Cu/Fe}} = 0.57$, $R_{\text{Pb/Fe}} = 0.51$ ($p < 0.0001$) sont moins élevées (Fig. 52c). Les teneurs en Cu et en Pb sont sans doute plus faibles que celle du Zn, et seulement les parties les plus riches en fer montrent des accumulations significatives en Cu et Pb.

Ces distributions indiquent la coprécipitation du fer, qui est libéré en grande quantité dans cet horizon sous l'action de la ferrololyse, et des métaux Zn, Pb, et Cu qui migrent dans la solution du sol, soit sous forme dissoute (Zn) soit sous forme colloïdale (Cu, Pb).

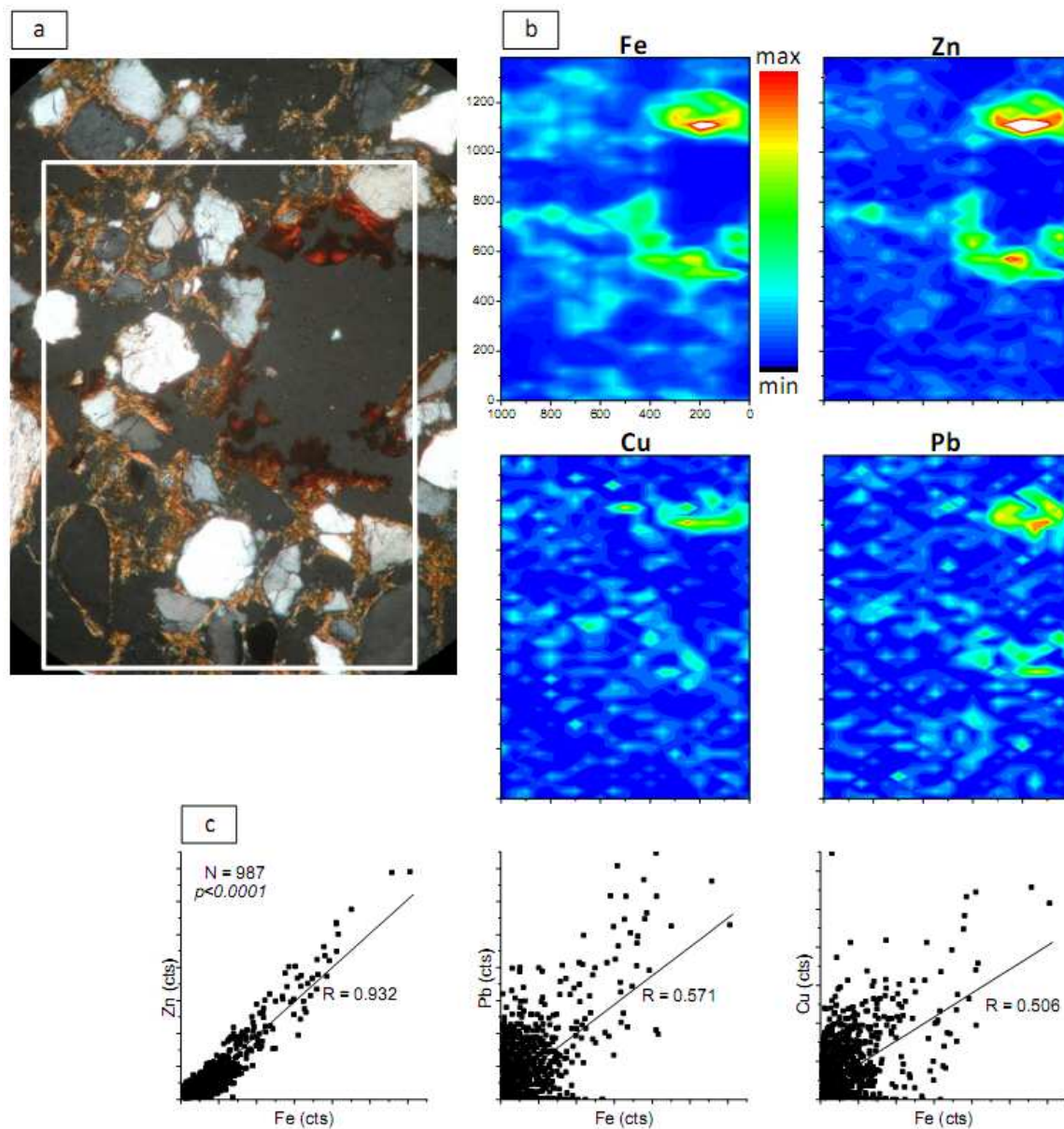


Figure 52. (a) Photographie d'un revêtement de fer (ferrane) dans un large biopore d'horizon E/BT, tranchée 1 (10,4) ; (b) cartographie par microfluorescence-X de la distribution élémentaire de Fe, Zn, Cu, et Pb ; (c) corrélations entre Zn, Cu, Pb et Fe. Taille du faisceau : 50*30 μ m ; N = 987 points ; t=500s/point d'analyse ; surface totale analysée : 1000 x 1380 μ m².

Dans la Fig. 53, les distributions de Ca, Fe, Zn, Cu, Pb sont présentées, cartographiées sur lame mince à la zone périphérique du substrat calcaire (Tranchée 1). La cartographie révèle une particule riche en fer (Fig. 53a), à droite qui contient également du Zn et du Pb (Fig. 53b). Les structures organiques contiennent à la fois du Fe, du Zn et, localement du Cu. Le Zn est fortement corrélé au Fe ($R = 0.86$), le Pb faiblement et pour Cu on observe une absence de corrélation (Fig. 53c). Cependant, la détection de Cu et de Fe à une profondeur de 70-80 cm, dans des structures d'origine biologique, suggère qu'il y a migration de métaux, logiquement associée au transfert de colloïdes organiques, qui est intercepté par des particules d'oxydes de fer et/ou de structures organiques liées à une activité microbienne. L'arrivée de colloïdes organiques pourraient fournir une source de carbone assimilable et de l'énergie pour l'activité des champignons dans les horizons profonds.

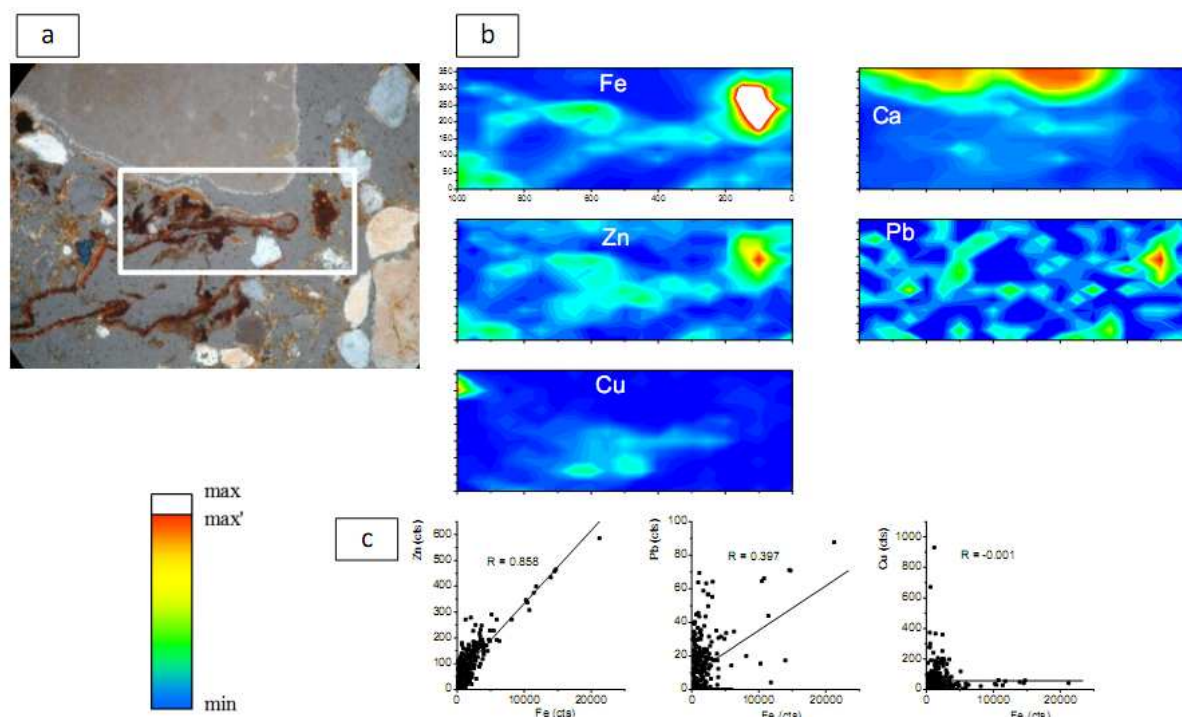


Figure 53. (a) photographie de structures organiques au contact du substrat calcaire, horizon BT/C1, tranchée 1 au coordonnées (10,4), profondeur 70-80cm ; (b) cartographie par microfluorescence-X de la distribution élémentaire de Fe, Ca, Zn, Pb et Cu ; (c) corrélations entre Zn, Cu, Pb et Fe. Taille du faisceau : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 273$ points ; $t=1000/\text{point d'analyse}$; surface totale analysée : $1000 \times 360 \mu\text{m}^2$.

Dans la Fig. 54, les distributions de K, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb sont cartographiées dans la zone de contact entre le substrat calcaire et l'horizon BT dans le sol P6 (secteur des Boërs). Les cartographies révèlent une particule riche en fer de couleur rouge-marron et des structures noires, opaques, qui ont été identifiées ci-avant comme des résidus de sclerotium fongique (cf. Fig. 51). Comme dans l'exemple précédent de la Fig. 53, la particule riche en fer accumule également du Zn et du Pb (Fig. 54b), confirmé par des coefficients de corrélation élevés ($R_{\text{Zn/Fe}} = 0.85$; $R_{\text{Pb/Fe}} = 0.53$, Fig. 54c). Par contre, les particules organiques opaques concentrent du manganèse, et contiennent du Zn et du Cu, et peut être des trace de Pb (Fig. 54b,c). Les corrélations Zn/Mn et Cu/Mn sont fortes (Fig. 54c).

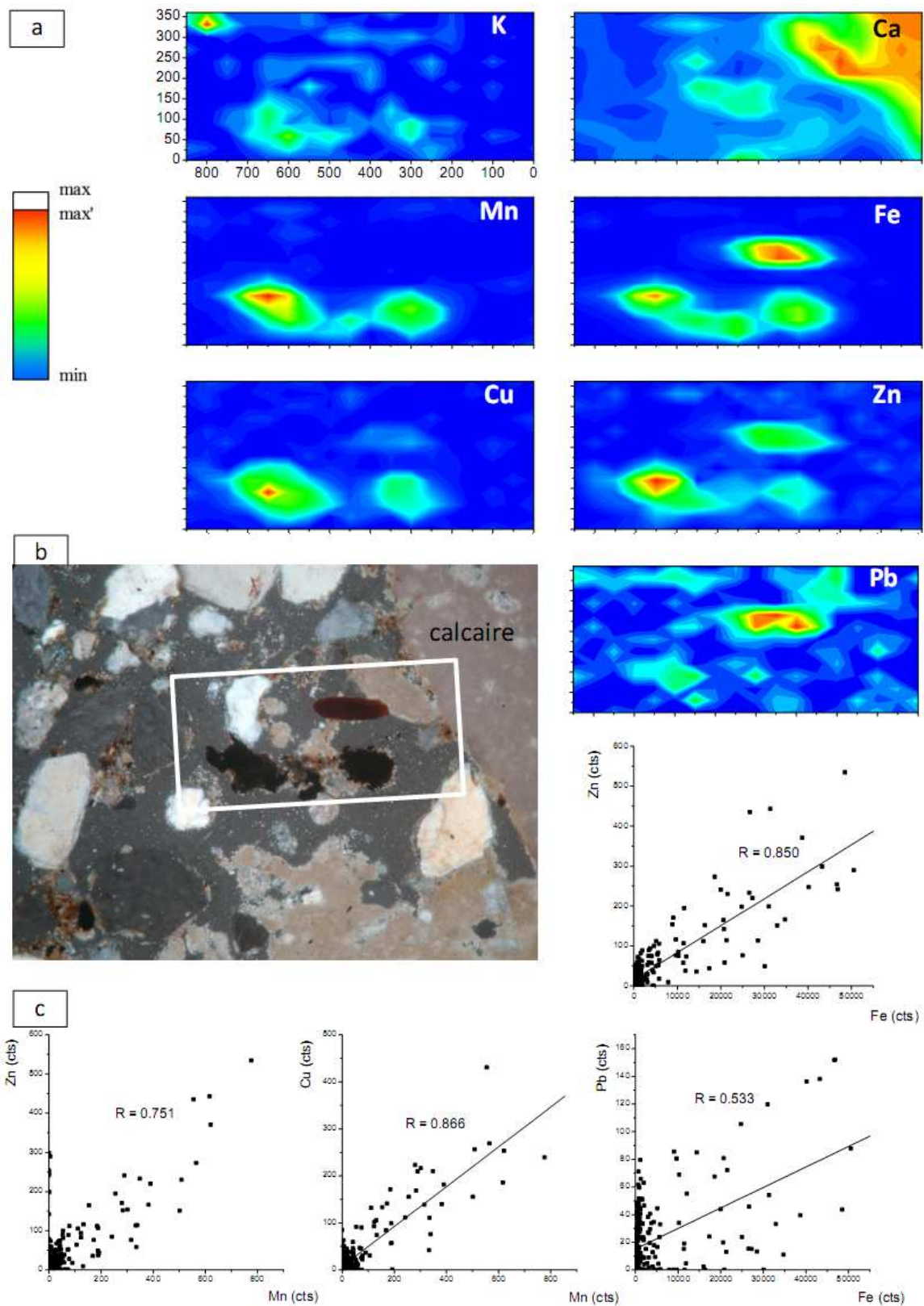


Figure 54. (a) photographie de particules opaques au contact du substrat calcaire, horizon BT/C1, P8 (les Boërs), au coordonnées (17;40), profondeur 64-72 cm ; (b) cartographie par microfluorescence-X de la distribution élémentaire de K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, et Pb ; (c) corrélations entre Zn/Fe, Zn/Mn, Cu/Mn, et Pb/Fe. Taille du faisceau : $50 \times 30 \mu\text{m}$; $N = 324$ points ; $t=1020/\text{point d'analyse}$; surface totale analysée : $850 \times 360 \mu\text{m}^2$.

Des structures fongiques semblables, accumulant le manganèse, sont décrites dans la littérature, en particulier dans le cas des sols présentant des conditions variées d'anoxie temporaires (Thompson *et al.*, 2005). Les microorganismes, jouant un rôle moteur essentiel dans le cycle biogéochimique du manganèse dans les sols (Ehrlich, 1998), sont à l'origine de son accumulation en transformant par oxydation le Mn^{2+} , mobile, à partir des zones anoxiques, en oxydes de Mn (Mn^{3+} ou Mn^{4+}). Ces oxydes de manganèse, noirs et opaques, épousent alors parfaitement l'emplacement des champignons, dans des zones distinctes, situées le long de l'interface aéré/saturé du sol (Thompson *et al.*, 2005).

A la vue de nos résultats (la morphologie particulière de structures de sclerotium, la présence localisée de manganèse, (ainsi que l'omniprésence de spores, notée dans l'ensemble des horizons des sols, pas présentée ici), une activité fongique d'oxydation du Mn semble probable dans les sols irrigués, où de fortes contrastes d'aération existent périodiquement après des inondations répétées des sols, entre les horizons Bt, très argileux, et le substrat de calcaire soit fortement fragmentée, soit très sableux. Les invaginations profondes de poches d'argile, longtemps saturées d'eau, au sein d'un substrat calcaire qui se dessèche rapidement, constituent des zones particulièrement favorables au développement d'une telle activité de champignons adaptés aux conditions anoxiques. Cette activité dans les horizons profonds peut s'expliquer par la migration de colloïdes organiques à partir de la surface du sol, fortement enrichie en matières organiques par les eaux usées. La présence de colloïdes organiques, notamment des bio-colloïdes dans la solution gravitaire des sols avait déjà été noté par les travaux de Citeau (2004) ; Citeau *et al.*, 2006 ; Lamy *et al.*, 2004). L'arrivée de ces colloïdes organiques en profondeur représenterait donc à la fois une source de carbone et d'énergie pour l'activité des champignons, ainsi qu'une source de polluants métalliques qui sont alors bio-accumulés.

Enfin, dans la Fig. 55, nous examinons les distributions des métaux polluants en relation avec la présence de structures noires opaques dans les horizons E/BT et BT, parfois interprétées comme des revêtements de manganèse (manganés, cf. Fig. 50b, f-h). L'exemple présenté dans la Fig. 55 correspond à l'horizon de transition Eg/BT d'un sol de la Tranchée 4, aux coordonnées (36,1). Cet exemple montre à nouveau, la remarquable distribution localisée du manganèse (Fig. 55b) dans des structures noires au contact d'un ancien revêtement d'argile (Fig. 55a). La localisation de Mn est fortement corrélée à celle de Zn, et de Ni, et dans une moindre mesure avec du Cu (Fig. 55b, c). On note l'absence d'une distribution organisée du plomb. Le fer est présent dans les structures noires, mais également dans le ferri-argilane, corrélé à la distribution du potassium (K), qui est un élément constitutif des argiles (Fig. 55c).

Si les structures noires correspondent bien à des fragments de sclerotium, des résidus rigidifiés d'origine fongique, cela signifie que l'activité microbiologique et notamment des champignons dans les sols durablement irrigués avec des eaux usées, concerne l'ensemble des horizons E, E/BT, BT, et Cca, jusqu'à des fortes profondeurs (1 à 2m) et qu'elle joue un rôle important dans le piégeage et l'immobilisation des métaux polluants.

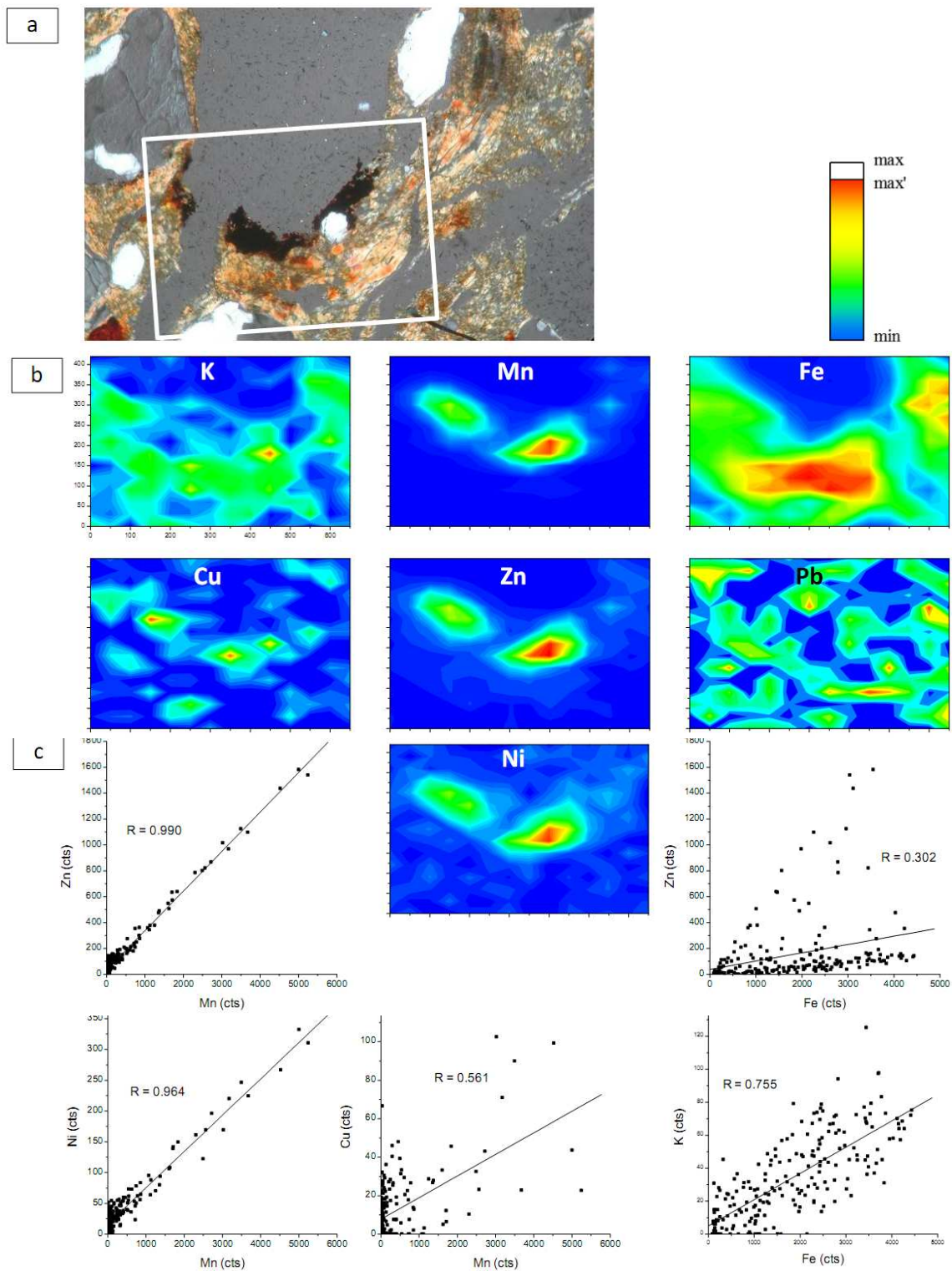


Figure 55. (a) photographie de particules opaques, formant des parties d'un revêtement de manganèse superposé, sur un revêtement d'argile dans un large biopore, horizon Eg/BT, Tranchée 4, aux coordonnées (36,1), profondeur 100-108 cm ; (b) cartographie par microfluorescence-X de la distribution élémentaire de K, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb et Ni ; (c) corrélations entre Zn/Mn, Zn/Fe, Ni/Mn, Cu/Mn, et K/Fe. Taille du faisceau : 50 $\times$ 30 μ m ; N = 210 points ; t=720/point d'analyse ; surface totale analysée : 650 $\times$ 420 μ m².

4.4.4 Localisation spécifique des ETM et vulnérabilité.

Les sols du secteur irrigué montrent des organisations particulières du plasma des horizons profonds et qui sont absentes dans les sols non-irrigués. Ces études ont été menées sur des échantillons dont l'architecture naturelle est conservée (lames minces) par la combinaison de la microscopie optique polarisante et une technique d'analyse spectroscopique, la micro-fluorescence-X (effectué en collaboration au laboratoire SIS2M / LAPA du CEA de Gif-sur-Yvette). La microscopie optique a permis l'observation de nombreux revêtements de fer et de manganèse dans les horizons affectés par la ferrolyse (E, E/BT, et la partie supérieure du BT). Plus en profondeur, et jusqu'à dans l'horizon calcaire, des structures opaques, longiformes ou fragmentés, montrant parfois des structures cellulaires indiquent la présence d'une activité fongique importante. Ces structures sont observées dans presque toutes les sites étudiés de la plaine.

Dans les revêtements de fer, tapissant les surface des grandes pores, les analyses par μ -XRF révèlent la présence de fer associé au Zn, Cu et Pb. Ce fer est libéré en grande partie dans les horizons E et E/BT par la ferrolyse, migre des cœurs des agrégats du sol et est transféré via la solution du sol vers la profondeur. Il précipite sous forme d'oxydes, très réactifs vis-à-vis des métaux qui transfèrent également dans la solution et forme alors des revêtements 'métallifères'.

La présence de résidus rigides d'origine fongique, très riche en manganèse, essentiellement localisée au contact entre des structures argileuses, durablement saturées en eaux et des structures fragmentées grossières, comme le substrat calcaire, ou des grands pores d'origine biologique suggèrent une activité fongique, impliquée dans le cycle réduction/oxydation du manganèse. A ces profondeurs, la présence de colloïdes organiques porteurs d'ETM, migrant via la solution du sol à partir de l'horizon de surface, constituerait alors une source de nutriments, mais aussi de polluants, bio-accumulés dans les tissus les plus résistants.

Ces interprétations, bien qu'encore à l'état d'hypothèses, restent à être vérifiées, mais ouvrent néanmoins des perspectives novatrices sur le rôle des champignons sur le devenir des polluants dans les horizons profonds des sols pollués.

4.5 Caractérisation de la matière organique des sols de Pierrelaye

4.5.1 Contexte.

Outre leur charge en polluants, les sols de Pierrelaye sont caractérisés par une teneur importante en matière organique (MO) résultant des apports exogènes par les irrigations. L'apport conjoint de MO et de micropolluants est facilement mis en évidence, par les épandages massifs et répétés d'eaux usées pendant environ un siècle. Cela est illustré par exemple avec les corrélations positives obtenues entre teneurs en métaux et en carbone organique (C.org) dans les horizons de surface des sols de la plaine (Bourennane *et al.*, 2006 ; Lamy *et al.*, 2004 : rapport final du programme EPANDAGRI) : les sols les plus contaminés de la plaine sont aussi ceux qui sont les plus riches en MO. Or, ces MO sont connues pour jouer un rôle primordial dans la dynamique des éléments traces dans les sols.

Ce sont leurs propriétés de complexation ou d'adsorption qui sont en jeu, par l'intermédiaire de la présence de groupements fonctionnels réactifs du type carboxylique (-COOH) ou phénolique (groupements -OH relié à un noyau aromatique). En général, on observe que la présence de MO a un effet protecteur vis-à-vis des effets des métaux, diminuant la mobilité et/ou la toxicité de ces derniers en agissant comme un **puits** de polluants dans les sols. Cependant, ces effets dépendent de la nature des MO présentes et actives dans les sols et sont variables dans le temps, les MO étant labiles et évoluant plus ou moins rapidement dans les sols sous l'action des organismes édaphiques. Mais quand les MO évoluent en se dégradant, elles deviennent alors une **source** de polluants dans les sols. C'est ce rôle à la fois de puits mais aussi de source de polluants dans les sols qui est le moins connu au sens de prévision par les modèles, notamment en raison d'un manque de connaissance de la relation entre nature et réactivité des MO.

Dans une précédente étude effectuée sur la plaine (rapports EPANDAGRI), nous avons déjà souligné certaines caractéristiques spécifiques des MO des sols de Pierrelaye : le turn-over du carbone organique ne semblait affecter que les restitutions organiques des cultures de l'année, et non le stock total organique du sol ; une autre caractéristique consistait en l'organisation particulière de cette MO : une microstructure typique, visible sur lames minces en microscopie optique, montrant des résidus organiques peu ou mal décomposés, voire amorphe, sans structure végétale identifiable, riche en cristaux d'évaporites. De plus, des études de micro-fluorescence-X (van Oort *et al.*, 2008) ont montré que cette MO contenait de grandes quantités de micropolluants métalliques. Ces travaux suggéraient qu'elle constitue, dans les horizons de surface, la phase principale impliquée dans la rétention des polluants métalliques.

Le présent volet du programme « Transfert » cherche à caractériser plus spécifiquement la MO des sols de la plaine, à l'aide de différents indicateurs, afin d'explicitier les différences qu'elle présente par rapport à la matière organiques des sols non irrigués avec les eaux usées brutes, situés hors zone d'épandage. Pour cela, trois indicateurs ont été choisis et les résultats ont été comparés entre des sols pollués de la plaine et un sol de référence, non contaminé, considéré ici comme un témoin pédogéochimique :

- 1) le pourcentage de minéralisation du carbone organique total (COT) des sols
- 2) la teneur et la nature du carbone organique dissous (COD) extrait à l'eau
- 3) la répartition du carbone organique dans différentes fractions granulométriques du sol.

4.5.2 Minéralisation du COT et conséquences sur l'extractabilité des métaux.

La minéralisation d'échantillons de sols de surface de la plaine de Pierrelaye (parcelles cultivées P1, P6, secteur des Boërs) a été comparée avec celle d'un échantillon du sol témoin (parcelle dite DBZ). Après prélèvement de plusieurs kg, les échantillons de sols ont été tamisés frais à <5 mm et séchés à l'air libre. Après quartage, environ 500 g de chaque échantillon ont été placés dans un bocal fermant hermétiquement. De l'eau a ensuite été ajoutée par pesée afin d'amener les sols à 60% de la capacité au champ puis les bocaux ont été fermés après avoir introduit un petit pot contenant de la soude 1M destinée à piéger le CO₂ émis suite à la minéralisation de la MO des sols. Des blancs ont été constitués par des bocaux contenant seulement les petits pots de soude, sans sol, et chaque expérience a été réalisée en triplicata. Les bocaux ont été placés au noir dans une enceinte à incubation à 28°C afin d'accélérer légèrement le processus de minéralisation. Les bocaux ont été ouverts régulièrement pour remplacer la soude et éviter l'anaérobiose. Le carbone organique minéralisé a été déterminé au laboratoire par dosage du CO₂ piégé dans la soude, en dosant le changement de titre de NaOH avec HCl 1M en présence d'un excès de BaCl₂.

Les teneurs en C Organique Total (COT) des échantillons ont été déterminées à t₀ et à t₆, en fin d'incubation (après 6 mois). Des extractions d'éléments en traces ont également été effectuées en début et en fin d'incubation afin de quantifier l'effet d'une modification du statut des matières organiques du sol suite à l'incubation. Deux types d'extractants ont été utilisés : le NH₄NO₃, couramment utilisé en agronomie pour déterminer les teneurs en ions facilement échangeables, et le DTPA utilisé pour extraire les ions potentiellement mobilisables, cette dernière fraction étant souvent assimilée à une fraction 'biodisponible' des éléments traces. Les dosages des éléments ont été faits au laboratoire d'analyse des sols d'Arras. Les résultats sont présentés dans la Fig. 56 et dans les tableaux III et IV.

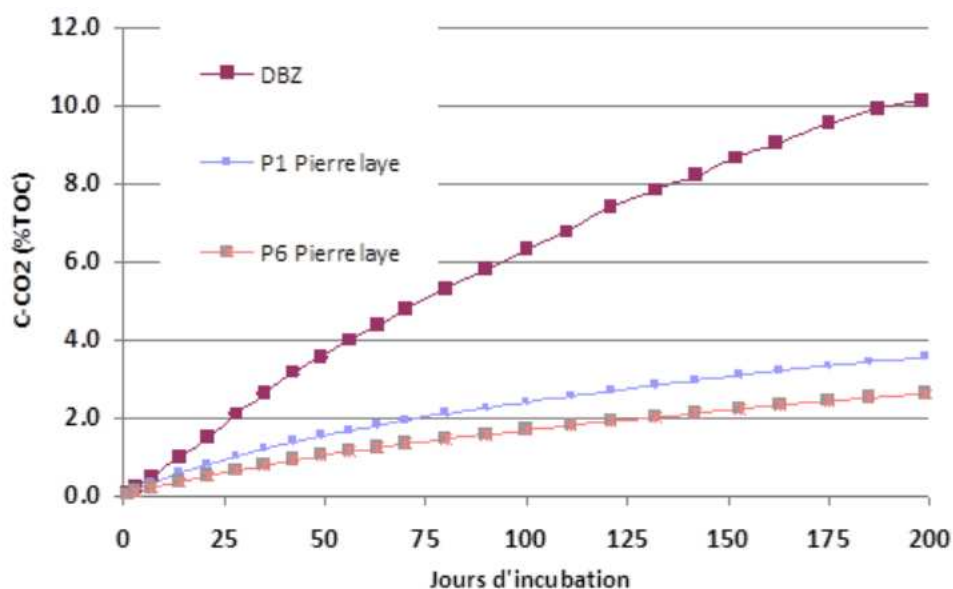


Figure 56: Courbes cumulées des dosages de CO₂ exprimés en % du carbone total du sol (TOC), déterminés lors des minéralisations des sols pollués de la plaine de Pierrelaye (pour deux échantillons nommés P1 et P6) et le sol non pollué de référence (DBZ).

Le sol pollué a une teneur initiale en C. org., environ 7 fois supérieure à celle du sol témoin (62.2 g C.org kg⁻¹ sol pour P6, et 9.6 g C. org. kg⁻¹ sol, respectivement). Le rapport C/N, indice de maturité du carbone organique du sol, est de 11 pour le sol témoin, une valeur

classiquement rencontrée pour un sol agricole. Ce rapport atteint une valeur de 23 pour le sol pollué, soulignant une nature de matière organique différente.

Malgré le fait que les sols de la plaine soient très riches en matières organique, les résultats montrent que leur carbone organique se minéralise moins bien que celui du sol témoin (Fig. 56). Par exemple au bout de 100 jours d'incubation, 6% du carbone organique du sol témoin était minéralisé, alors que dans les mêmes conditions seulement 2% du carbone du sol pollué l'était. Ainsi dans les sols pollués, une partie des matières organiques résiste à l'action des microorganismes du sol et à la minéralisation par rapport à un sol classique non contaminé qui n'a pas reçu d'eaux usées brutes. La nature du carbone associé à ces matières organiques récalcitrantes demanderait à être précisée. Une partie de ce carbone par exemple pourrait provenir de charbons.

Le sol pollué a des teneurs totales en mg kg^{-1} respectivement de : Cu 257.1 ; Pb 398.4 ; Zn 728.7 ; et Cd 3.38 ; de l'ordre de 20 fois supérieures à celles du sol témoin : Cu : 11.1 ; Pb 25.2; Zn 39.3; et Cd 0.25 mg kg^{-1} . Par rapport à ces teneurs totales, les extractions nous donnent une autre approche du risque.

Tableau III. Teneurs en $\mu\text{g/kg}$ en Cu, Pb, Zn et Cd extractibles NH_4NO_3 avant et après 6 mois d'incubation des sols témoin, non pollué (DBZ) et pollué (échantillon dit « P6 ») (nd = non déterminé) ; t_0 extr représente le pourcentage d'ETM extractible à t_0 par rapport à la teneur totale de l'élément dans l'horizon.

Sol	Cu (NH_4NO_3)			Pb (NH_4NO_3)			Zn (NH_4NO_3)			Cd (NH_4NO_3)		
	t_0	t_0 % extr	t_6	t_0	t_0 % extr	t_6	t_0	t_0 % extr	t_6	t_0	t_0 % extr	t_6
DBZ	59.2	0.5	nd	< 5		nd	< 5		nd	1.61	0.6	nd
P6	644.3	0.3	592.4	10.14	0.002	12.27	1352	0.2	1674	17.8	0.6	20.4

A t_0 , les extractions NH_4NO_3 (fraction des métaux facilement échangeables) donnent des valeurs très faibles pour les métaux en solution, qu'il s'agisse du sol témoin ou du sol pollué (tableau III). Les proportions d'extraction sont du même ordre de grandeur et inférieurs au pourcent. Les extractions DTPA (fraction des métaux potentiellement mobilisables) sont de l'ordre de la dizaine de pourcents ou plus (tableau IV). Les valeurs observées sont plus fortes pour le sol pollué P6 que pour le sol témoin DBZ, sauf pour Pb, indiquant peut être une nature différente des liaisons Pb-MO ou encore une origine différente du Pb dans le sol témoin, compte tenu de sa position proche d'une route passagère. C'est le cadmium qui présente le taux d'extraction DTPA le plus élevé, de l'ordre de 40%, que le sol soit pollué ou non : ce résultat montre que malgré des teneurs totales faibles en cadmium, le cadmium dans le sol témoin est autant, voir plus facilement, échangeable que dans le sol pollué.

Tableau IV. Teneurs en mg/kg en Cu, Pb, Zn et Cd extractibles DTPA avant et après incubation des sols témoin, non pollué (DBZ) et pollué (échantillon dit « P6 ») (nd = non déterminé) ; t_0 extr représente le pourcentage d'ETM extractible à t_0 par rapport à la teneur totale de l'élément dans l'horizon.

Sol	Cu (DTPA)			Pb (DTPA)			Zn (DTPA)			Cd (DTPA)		
	t_0	t_0 %	t_6	t_0	t_0 %	t_6	t_0	t_0 %	t_6	t_0	t_0 %	t_6
	extr			extr			extr			extr		
DBZ	1.64	14.7	nd	6.02	24	nd	3.43	8.7	nd	0.09	36	nd
P6	60.26	24.0	61.5	54.4	12	57.21	148.4	21	162.3	1.32	42	1.41

Après incubation, on obtient des résultats contrastés concernant les teneurs extractibles suivant les métaux : pour Cu et Pb, les résultats montrent que la minéralisation du carbone organique n'a pas changé leur extractibilité, quel que soit l'extractant, NH_4NO_3 ou DTPA, tandis que pour Zn et Cd les relargages tant de fraction échangeable que de fraction potentiellement mobilisables ont été augmentées suite à l'incubation pendant 6 mois.

Cette différence de résultat peut être reliée aux propriétés à la fois des métaux mais aussi à des natures différentes des MO dans le sol témoin et le sol pollué. En effet, Cu et Pb sont deux métaux ayant une forte affinité pour la matière organique, au contraire des éléments Zn et Cd. Or, le sol pollué de Pierrelaye est aussi très riche en C. org., et le peu de carbone minéralisé pendant l'incubation ne suffit pas à déplacer les métaux ou les rendre plus extractibles. Par contre, la matière organique n'étant pas un ligand majeur pour Zn et Cd, on voit que le peu d'évolution des matières organiques suffit à changer leur extractibilité.

4.5.3 Teneur et nature des matières organiques solubles

Nous avons examiné la fraction soluble des MO des sols de la façon suivante. 5 g de sols secs air et tamisés 2 mm ont été mélangés 30 min avec 25 mL d'eau permutée dans des tubes de centrifugation. Les suspensions ont ensuite été centrifugées durant 15 min à 20 000 *g*, puis le surnageant a été séparé en deux aliquotes. Le premier aliquote a été réservé pour doser le carbone organique dissous (COD) par analyse immédiat (combustion haute température et dosage du CO_2 émis par infra-rouge avec un appareil SCHIMADZU TOC-V). Le deuxième autre aliquote a été utilisé pour mesurer l'absorption UV à 254 nm (spectrophotomètre Hitachi U-2000) afin de qualifier la nature du carbone organique dissous : cette valeur est interprétée dans la littérature comme un indice d'aromaticité. On calcule alors un rapport appelé l'Absorption Spécifique d'UV (ou SUVA) qui est défini comme l'absorbance UV d'un échantillon à une longueur d'onde donnée normalisée pour le COD. Ce paramètre correspond à la concentration des chromophores et permet de caractériser le carbone organique d'une solution. Les données de la littérature indiquent que le SUVA, déterminé à 254 nm, est fortement corrélé avec l'aromaticité du COD même si certains paramètres peuvent influencer les mesures comme le pH, le nitrate et le fer. Le SUVA permet donc, dans certaines conditions d'apporter une information sur l'aromaticité de la MO et, par extrapolation, sur sa réactivité ou sa biodégradabilité ; les composés aromatiques étant plus récalcitrants à la dégradation que les composés aliphatiques.

Le SUVA s'exprime en $L \cdot g^{-1}$ et est caractérisé par la formule suivante :

$SUVA = Abs_{254} \cdot 1000 / [COD]$, avec Abs_{254} : Absorbance lue à 254nm dans une cuve en quartz et $[COD]$: concentration en carbone organique dissous ($mg \cdot L^{-1}$). Les résultats sont donnés dans le tableau V.

Tableau V. Teneurs totales et teneurs extraites à l'eau du carbone organique dissous (COD) en $mg \cdot L^{-1}$, % d'extraction et valeur de SUVA des solutions extraites pour les sols témoin et pollué

Sol	C.org sol $g \cdot kg^{-1}$	COD extrait $mg \cdot Corg \cdot L^{-1}$	% C extrait eau	SUVA
DBZ témoin	9.6	23.3	1.2	33.6
P6 pollué	62.2	37.2	0.3	25.4

Les résultats montrent que l'on extrait proportionnellement plus de carbone à l'eau dans les échantillons du sol témoin que dans ceux du sol pollué. Ce résultat suggère que le C. org. du sol pollué est plus fortement lié à la phase solide du sol. La nature du carbone extractible à l'eau peut être déduite des valeurs de SUVA du surnageant. En général, plus le SUVA est grand, plus les molécules organiques présentes dans l'extrait sont polymérisées, du type acide humique plutôt que acides fulviques. Les résultats obtenus montrent que le COD des sols pollués présente une structure moins aromatique que celle des sols témoins.

4.5.4 Distribution granulométrique des matières organiques solides

La répartition du carbone organique total du sol a été étudiée dans des fractions granulométriques couramment distinguées en Science du Sol : sables grossiers (200-2000 μm), sables fins (50-200 μm), limons grossiers (20-50 μm), limons fins (2-20 μm) et argile (< 2 μm). Ces différentes fractions ont été obtenues en effectuant des fractionnements granulométriques d'échantillons de sols témoin et pollué, par tamisage sous eau avec des tamis de diamètre de maille décroissant. Dans chaque fraction isolée, les teneurs en carbone organique et en éléments traces ont été déterminées afin d'évaluer leur répartition en fonction de la taille des particules et de les quantifier.

La Fig. 57 présente l'allure des courbes des quantités de carbone réparties dans chaque fraction granulométrique pour les deux sols (P6), pollué et témoin (DBZ).

Dans les différentes fractions granulométriques, le carbone ne se répartit pas de la même façon dans les sols pollués et le sol témoin. Dans le sol témoin, on observe une répartition avec des fractions grossières riches en carbone dû à la présence de matières organiques libres, avec des fractions de limons moins riches en carbone, et enfin une fraction fine < 2 μm de nouveau plus riche en carbone. Ce type de répartition du carbone dans les fractions granulométriques est couramment observé dans les sols agricoles non contaminés.

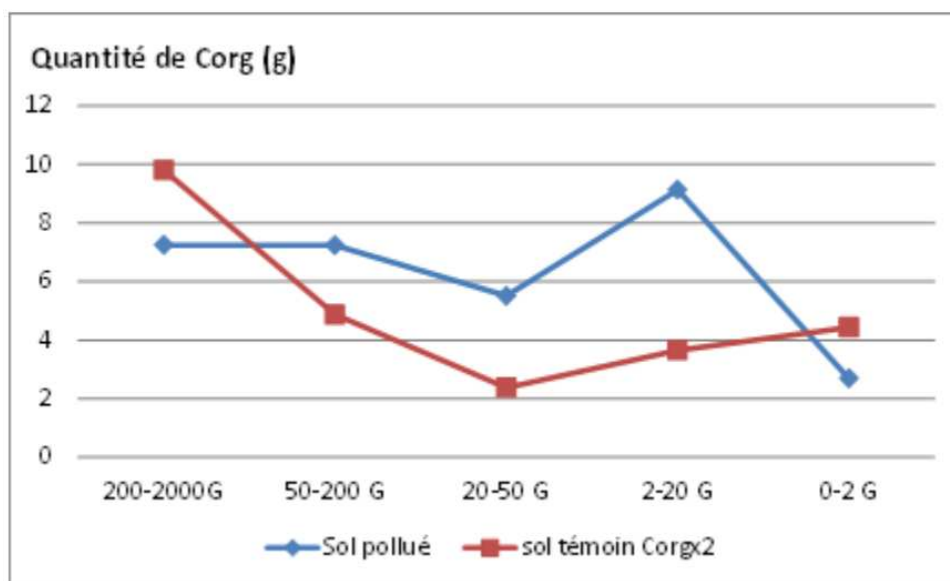


Figure 57. Répartition des quantités de carbone contenues dans chaque fraction granulométrique (en μm), des plus grossières sur l'axe des abscisses à gauche, vers les plus fines à droite. G : fractions globales, sans séparation des fractions légères (particules organiques figurées) et denses (minérales).

Par contre, dans le sol pollué, l'allure de la répartition du carbone dans les différentes fractions est différente (Fig. 57) : la fraction fine est la moins riche en carbone, tandis que les fractions de sable et les fractions limoneuses contiennent des quantités importantes de carbone. Cette répartition dans les sols pollués s'explique par la présence de fragments de MO fortement agrégée, isolés ou associés aux constituants minéraux, qui résistent aux traitements de fractionnement et qui se retrouvent alors dans des fractions granulométriques plus grossières. La présence de ces micro-agrégats est liée aux pratiques d'épandages des eaux usées, fortement chargées en matières organiques d'origine urbaine, qui s'aggrègent en (micro)-agréats quand les excès d'eau s'écoulent par drainage et le sol se ressuie.

Les rapports C/N des différentes fractions granulométriques montrent que quel que soit la fraction, les rapports C/N des fractions du sol pollué sont proches à celles observées dans les mêmes fractions du sol témoin (Fig. 58). Ce résultat est à priori surprenant, compte tenu de l'origine urbaine des MO dans les sols pollués. Dans le sol témoins, les valeurs varient de 24 dans la fraction la plus grossière, à environ 8 dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont représentatives des valeurs couramment observées dans les sols agricoles non contaminés. Si la matière organique exogène apportée par l'irrigation se répartie dans chaque fraction granulométrique, on devrait alors observer une variation moindre entre fractions grossières et fines. La variation constatée pour le sol pollué peut s'expliquer par la présence de quantités notables de charbons (Lamy et al., 2006) dans les fractions grossières, entraînant une augmentation de la valeur globale du C/N.

On peut faire l'hypothèse que plus il y a de carbone organique dans une fraction, plus il y aura de métaux associés à ce carbone, si celui-ci correspond à un type de carbone réactif vis-à-vis des ETM. Les relations entre teneurs en métaux et teneurs en C. org. de toutes les fractions sont présentées dans la figure 59 pour le sol témoin (relations avec les ETM du fond pédogéochimique et des contaminations agricoles habituelles) et dans la Fig. 60 pour le sol pollué (ETM apportés en sus par les eaux usées riches en MO exogènes).

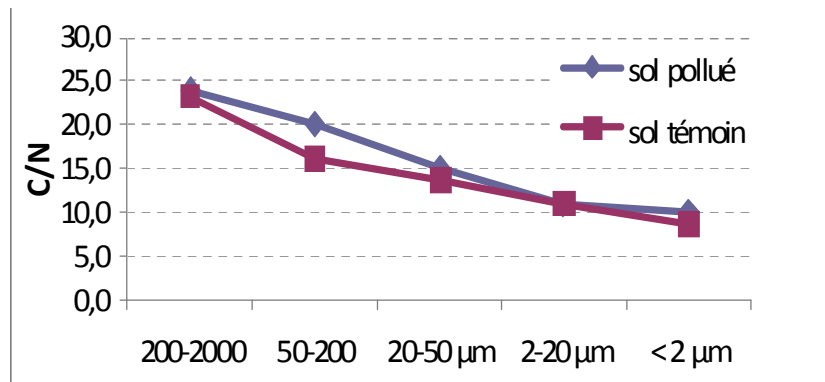


Figure 58. Répartition des valeurs de C/N dans les différentes fractions granulométriques (fractions globales).

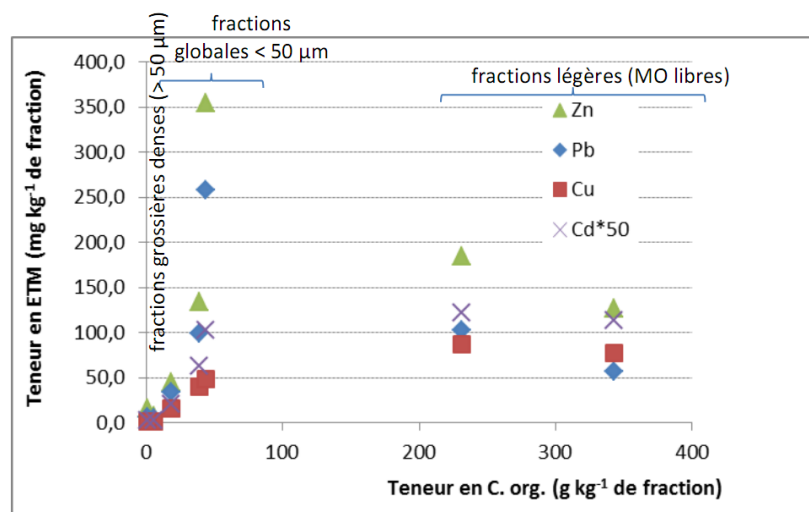


Figure 59. Sol témoin, non-irrigué. Relation entre la teneur en carbone organique (C. org.) et la teneur en éléments traces métalliques (ETM) dans les fractions granulométriques.

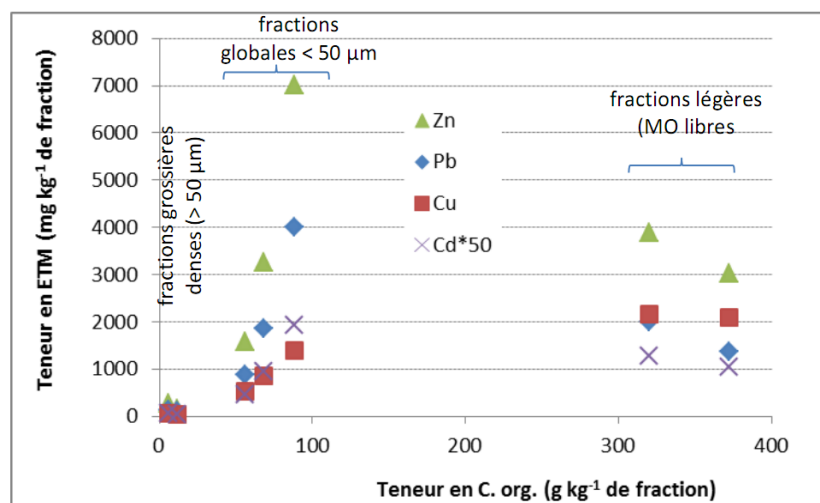


Figure 60. Sol irrigué, pollué. Relation entre la teneur en C. org et la teneur en ETM dans les fractions granulométriques.

Ces deux figures 59 et 60 montrent qu'il s'agisse du sol non pollué ou du sol pollué, on observe les mêmes allures de relations entre les métaux et le carbone organique : Pb et Zn n'ont pas une logique d'augmentation des teneurs dans les fractions lorsque la teneur en C.org augmente. On a des teneurs fortes en Pb et Zn associées à des teneurs faibles en C.org. A l'inverse dans les fractions à teneur en C.org élevées, les teneurs en Pb et Zn dans les fractions sont faibles. Au contraire, Cu et Cd montrent un comportement qui varie en fonction de la teneur en C.org, mais à partir d'une certaine teneur en métaux, la teneur en Cd ou Cu reste la même dans la fraction même si la teneur en carbone organique est importante, comme si on avait atteint un plateau.

Ce comportement identique des relations matières organiques –métaux entre sol témoin et sol pollué montre que l'introduction de MO exogène n'a pas fondamentalement changé ces relations. Les quantités mises en jeu ne sont pas du même ordre de grandeur, mais le type de relation est le même. En moyenne, de l'ordre de 40% du carbone organique total du sol se situe dans les fractions < 50µm pour le sol témoin, mais on en retrouve de l'ordre de 54 % dans le sol pollué. Le carbone des matières organiques libres (fractions légères) dans le sol, de taille > 50µm et qui présentent un turn-over plus rapide que les matières organiques liées aux fractions globales < 50 µm, représente un pourcentage plus faible dans le sol pollué que dans le sol témoin : respectivement environ 25 et 40% du carbone total du sol. Ces matières organiques libres représentent également des puits de métaux dans les sols, dans l'ordre Cu>Pb>Cd>Zn pour le sol pollué, et qui représentent respectivement 18, 14, 9 et 8 % des stocks totaux de chacun des métaux du sol pollué. L'ordre de réactivité des matières organiques libres du sol témoin vis-à-vis des métaux est légèrement différent : Cu>Cd>Zn>Pb, avec une représentation respectivement de 16, 14, 7 et 5% des stocks de métaux du sol témoin non pollué. Le positionnement du cadmium malgré des valeurs totales faibles pour le sol témoin provient probablement du fait de sa présence dans le sol à partir des pratiques culturales comme impureté avec les engrais phosphatés par exemple.

4.5.5 Multiplicité des matières organiques des sols

Dans les sols, il n'y a pas un, mais plusieurs types de MO. La teneur en carbone organique total donnée pour un échantillon de sol peut être divisée en différentes fractions, selon que ce carbone est sous forme libre dans le sol ou lié aux constituants minéraux, en solution ou dans la phase solide. Chaque fraction de MO a un turn-over propre (temps de vie plus ou moins long dans le sol avant minéralisation) et une réactivité propre vis-à-vis des micropolluants (due à des structures ou compositions plus ou moins humifiées). Même si on ne sait pas encore hiérarchiser quelle fraction a un rôle prépondérant dans la dynamique des micropolluants suivant les conditions de milieu, on sait plus ou moins facilement isoler ces fractions de MO du sol et les caractériser, afin de mettre en évidence leurs différentes propriétés. C'est ce que nous avons effectué ici en étudiant, d'une part, le sol dans sa totalité à partir de la minéralisation du C.org total, et d'autre part i) la fraction soluble des MO (aussi appelée COD : carbone organique dissous), et ii) la fraction solide, à la fois des fractions libres des MO (aussi appelées MOP, matières organiques particulaires) et des fractions liées (appelées aussi le complexe argilo-humique).

Les résultats de ce travail montrent clairement que même si les sols pollués sont plus riches en carbone organique, en comparaison avec le sol témoin non-irrigué, une partie de ce carbone n'est pas, ou très peu, accessible à la minéralisation. Le carbone organique du sol pollué est localisé davantage dans les fractions fines et moins dans les fractions grossières, ces dernières étant connues pour leur turn-over plus rapide. Le même type de relation MO-ETM mais cependant à des amplitudes de concentration très différentes s'observe pour le sol témoin et le sol pollué. On note néanmoins dans le sol pollué moins de carbone organique dans les

fractions grossières, pour des % de stocks de métaux équivalents à ceux du sol non pollué : dans les sols pollués, la MO serait donc plus réactive vis-à-vis des métaux que celle du sol non pollué. C'est cette réactivité, associée à un comportement sur le long terme sous la dépendance étroite de l'utilisation future des sols, qui déterminera le risque de relargage des métaux dans le temps dans les sols pollués de la plaine.

4.6 Conclusions

Ce volet du programme de recherche « Transfert » sur les sols de Pierrelaye avait pour but d'étudier les impacts des pratiques centenaires d'épandage des eaux usées. Nos travaux ont cherché à préciser les impacts à différentes échelles, à la fois sur les caractéristiques de la couverture pédologique, et sur le devenir des métaux polluants, en termes de distribution dans les différents compartiments des sols et de la nature de leurs liaisons chimiques avec les différents constituants (localisation/spéciation). Dans ce but, des analyses et observations ont été réalisées pour une partie importante sur des échantillons collectés dans les tranchées ouvertes dans un premier stade de ce programme, mais également dans des fosses ouvertes dans d'autres zones de la plaine soumises à l'épandage des eaux usées. Ceci dans un souci de généralisation de nos résultats et interprétations à l'ensemble de la plaine. Enfin, les résultats obtenus sur les échantillons de sols pollués ont été systématiquement comparés à ceux d'échantillons comparables collectés dans des sols hors secteur d'irrigation (secteur du Veau Content, commune de Méry sur Oise) considérés comme sols témoins car développés dans des conditions topographiques et pédologiques identiques. C'est la présence d'une telle situation témoin pédologique, qui permet de juger des impacts de l'irrigation sur les sols de la plaine.

4.6.1 Impacts de l'irrigation sur les caractères de la couverture pédologique

L'effet le plus visible des pratiques d'épandage est le contraste de la couleur entre de surface foncé (horizon labouré, L), dû à l'accumulation de grandes quantités de matières organiques apportés avec les eaux usées, et la couleur claire de l'horizon directement sous-jacent (horizon E, éluvial). Un tel contraste de couleur ne s'observe pas dans les sols hors du périmètre d'irrigation. Le blanchissement de l'horizon E est le résultat d'un processus pédologique particulier qui s'est initié par les hydromorphies temporaires du site, entraînant la ferrolyse. Ce processus bien connu dans les sols hydromorphes en milieu tropical, consiste en une dissolution de minéraux argileux dans des conditions alternées d'oxydation et de réduction, répétées dans les sols de Pierrelaye pendant plus de cent ans. Le compartiment du sol affecté par la ferrolyse est la partie supérieure de l'horizon argileux (horizon BT illuvial). Un horizon de transition entre E et BT s'est individualisé au cours du temps, avec une limite inférieure irrégulière, tachetée, laissant apparaître des îlots de plages plus riches en argile et en fer dans un environnement blanchi et plus sableux (désigné ici comme un horizon E/BT). La présence de fines particules de smectites ferrières dans le cortège argileux des sols, originaires de l'altération des glauconites des sables à la base de la couverture pédologique, rendent les sols de Pierrelaye particulièrement sensibles à ce processus de ferrolyse.

Lors de la destruction de minéraux argileux, les trois éléments constitutifs majeurs : Si, Al et Fe évoluent différemment. Le fer, partiellement sous forme Fe^{2+} , est mobile, et migre dans la solution du sol, vers la porosité de drainage et vers les horizons profonds. L'aluminium, peu mobile, se fixe en grande partie sous forme d'Al échangeable et de complexes d'aluminium hydroxylé dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux. Cette rétrogradation d'Al est à l'origine de la formation d'un type d'argile particulier dans les horizons affectés par la ferrolyse : la smectite intergrade, peu réactive. Enfin, la silice précipite généralement sur place, sous forme de fines particules de silice amorphe, conférant aux plages argileuses un aspect granuleux caractéristique. La ferrolyse modifie les propriétés des sols par :

- 1) une diminution de la teneur en argile, entraînant une baisse de 30 à 50% de la Capacité d'échange (CEC) dans l'horizon E ;
- 2) une évolution de la nature minéralogie des argiles, avec des smectites gonflantes dans les sols témoins qui se transforment en un Intergrade alumineux, non gonflant ;
- 3) une augmentation des proportions d'Al et de Fe échangeable, ainsi qu'une diminution de la teneur en Fe libre, et un enrichissement relatif en aluminium ;

L'altération des argiles et le lessivage du fer expliquent le blanchissement des horizons éluviaux, ainsi que leur texture sableuse. Au cours de cette dégradation, l'épaisseur de l'horizon E augmente et, par conséquent, le caractère drainant des sols. Par contre, l'épaisseur de l'horizon argileux BT diminue et, par conséquent, sa capacité de rétention des polluants métalliques véhiculés par infiltrations. La ferrololyse conduit donc à une diminution du rôle de filtre environnemental des horizons argileux profonds, vis-à-vis des ETM présent sous forme dissoute dans les eaux de drainage.

4.6.2 Impacts des pratiques d'irrigation sur le devenir des ETM

Dans ce travail nous avons également étudié les distributions des métaux polluants dans les sols, afin de rechercher des témoins de leur transfert vers les horizons profonds et d'établir des relations entre l'évolution de la couverture pédologique et le devenir des métaux.

Les teneurs en Zn de la fraction argileuse sont plus élevées dans les horizons affectés par la ferrololyse, avec des Intergrades à faible CEC, que dans les horizons BT, contenant pourtant des proportions importantes en smectites réactives, avec une CEC deux fois plus fortes. Cette apparente contradiction s'explique par l'immobilisation conjointe de zinc et d'aluminium sous forme de complexes hydroxylés dans les couches interfoliaires des argiles de type Intergrade. Des extractions chimiques ciblées des espaces interfoliaires corroborent cette localisation de Zn. Les changements de spéciation du Zn sont actuellement en cours d'étude par des techniques spectroscopiques.

Les analyses chimiques ont montré des profils de distribution des ETM qui globalement diminuent avec la profondeur. Cependant, des valeurs élevées de leurs concentrations ont été localement observées, jusqu'à des profondeurs dépassant 1.5m. De plus, la comparaison des rapports de concentrations entre les éléments mobiles (Zn, Cd, Cu) et un élément peu ou pas mobile (Pb) suggère des accumulations dans tous les horizons pédologiques, y compris le substrat calcaire. La microscopie optique sur des échantillons de sol non remaniés, combinée à des techniques analytiques spectroscopiques (la microfluorescence-X) a permis de mettre en évidence des accumulations localisées de Zn et de Cu (l'approche méthodologique ne permet pas la détection de Cd), mais aussi de Pb dans les horizons profonds.

Le fer associé au Zn, Cu et Pb est lié aux revêtements de fer tapissant les surface des grandes pores des horizons E, E/BT et BT. Ce fer est libéré en grande partie dans les horizons E et E/BT par la ferrololyse, migre des cœurs des agrégats du sol et est transféré via la solution du sol vers la profondeur. Il précipite sous forme d'oxydes, très réactifs vis-à-vis des métaux qui transitent également dans la solution et forme alors des revêtements 'métallifères'.

La détection de Zn dans les horizons profonds n'est pas une surprise en tenant compte de la mobilité de Zn^{2+} sous forme dissoute dans la solution du sol. Par contre, la mobilité de Cu et Pb est généralement expliquée par un transport colloïdal, associée à des particules organiques et/ou des oxydes. Un tel transport de métaux associé à des colloïdes organiques partant de l'horizon de surface et entrant en « compétition » avec des phases réactives, comme des revêtements d'oxydes de fer, permettrait donc d'expliquer les accumulations locales de Cu et Pb en profondeur.

De plus, presque tous les sols contiennent les résidus rigides d'origine fongique, ou sclerotium, qui sont très riche en manganèse, et sont préférentiellement localisée au contact entre des structures argileuses, durablement saturées en eaux et des structures fragmentées grossières, comme le substrat calcaire, ou des grands pores d'origine biologique. Cette liaison indique qu'une activité fongique est impliquée dans le cycle réduction/oxydation du manganèse. Or les oxydes de manganèse sont connus pour leur grande affinité vis-à-vis des métaux. Compte tenu de la grande profondeur (60 - >160cm) où nous avons détectés ces résidus fongiques manganifères, la présence de colloïdes organiques porteurs d'ETM, migrant via la solution du sol à partir de l'horizon de surface, constituerait alors une source de nutriments et d'énergie, mais aussi de polluants, bio-accumulés dans les tissus les plus résistants. Ces interprétations, bien qu'encore à l'état d'hypothèses, doivent être étayées, mais ouvrent néanmoins des perspectives nouvelles sur le rôle des champignons sur le devenir des polluants dans les horizons profonds des sols pollués.

Enfin, il apparaît évident que toute modification significative et/ou brutale de la gestion des sols, entraînerait une déstabilisation des équilibres de liaisons entre les MO et ETM. Cette association MO-ETM a permis, malgré les évidences de « fuites » vers le sous-sol, de maintenir la majeure partie des polluants dans l'horizon de surface. Mais les évolutions résultantes en ce qui concerne les quantités et la nature des matières organiques, et donc dans leur réactivité vis-à-vis des métaux entraîneraient des risques accrues de migration des fortes quantités d'ETM de la surface vers la profondeur et vers les nappes.

5 Tests de lessivage des métaux

Pour préciser les quantités de métaux "mobilisables" et appréhender les mécanismes susceptibles d'intervenir dans la remobilisation des métaux il a été procédé à un certain nombre d'essais de lixiviation des métaux sur des échantillons prélevés dans les horizons de labour de la plaine de Pierrelaye. Des extractions sélectives ont été faites pour déterminer les fractions de métaux liés à différents sites : adsorption, carbonate, oxydes, silicates, sulfures, matière organique, etc. Deux types de tests ont été faits.

- Des tests d'extractions dynamiques, sur colonnes pour simuler les conditions de lessivage dans les sols. Dans ce cas l'éluant se charge progressivement en éléments solubles lors de la percolation à travers la colonne, comme dans un sol. Le rapport liquide/solide est faible.
- Des tests d'extraction en batch, pour approcher l'équilibre et éventuellement les vitesses. L'échantillon est mis en contact pendant une durée déterminée avec une solution lixiviante et agité pour favoriser au maximum l'extraction. Le rapport liquide/solide est élevé.

5.1 Méthodologie

5.1.1 Les éluants

L'étude EPANDAGRI a montré que les sols de la plaine de Pierrelaye sont peu argileux, essentiellement sableux (quartzeux) avec des teneurs fortes en matières organique et la présence de carbonates. Les tests de lixiviation, et en particulier le choix des solutions lixiviantes (éluants), ont été montés pour essayer d'appréhender les différents compartiments de rétention des éléments métalliques, c'est à dire rechercher les liaisons spécifiques des métaux avec les différentes composantes du sol (Fig. 61). Pour cela 3 éluants ont été mis en œuvre de façon systématique.

- 1) **De l'eau distillée.** C'est le lessivage ménagé, comparable à l'eau de pluie, il n'entraîne que les éléments les plus solubles ou les fractions déjà libérées de structures minérales ou organiques. On parle fréquemment de fraction échangeable ou adsorbée.
- 2) **Une solution acide.** C'est un lessivage "forcé" par lequel les composés minéraux sont attaqués chimiquement pour libérer les métaux. Sont libérés par attaque acide : les métaux adsorbés plus fortement sur les particules minérales ou organiques ; les métaux en positions échangeables avec des ions H^+ , en particulier au sein des feuillets argileux ; enfin, les métaux incorporés à des carbonates qui sont susceptible d'être dissous par la solution acide. Deux acides ont été utilisés dans ces tests de lixiviation, de l'acide nitrique HNO_3 à 0,02 mol/L (soit 1,26 g/L), et de l'acide chloridrique HCl à 0,02 mol/L (soit 0,76 g/L).
- 3) **Une solution oxydante.** C'est l'attaque de la matière organique qui est visée. Pour assurer que les métaux libérés par l'attaque de la matière organique soient solubles, et donc récupérés dans les solutions analysées, il convient d'acidifier la solution oxydante. C'est l'eau oxygénée qui a été utilisée comme agent oxydant. Une première série d'essais (colonne de percolation) a été conduite avec une solution à 20% de H_2O_2 . Dans ce cas l' H_2O_2 a été ajouté à la solution acide, qui a donc été diluée, et la concentration finale en acide nitrique HNO_3 a été de 0,0075 mol/L.
Suite à ces premiers tests, la concentration en H_2O_2 a été considérablement abaissée pour les tests en batch et ramenée à 0,6% de H_2O_2 . De plus, pour pouvoir comparer les tests entre eux, ces solutions à H_2O_2 ont été acidifiées de manière à ce que les solutions

aient la même acidité que dans les lixiviations acides, soit des solutions HNO_3 ou HCl à 0,02 mol/L.



Figure 61 – Représentation schématique de la position et des liaisons des métaux lourds vis-à-vis des différentes composantes du sol. Des tests de lixiviation spécifiques peuvent permettre de préciser et/ou de distinguer différents sites.

5.1.2 Les difficultés méthodologiques

L'eau oxygénée défait et disloque les agrégats de matière organique et génère le dégagement de CO_2 . Les deux effets conjugués, avec génération de particules fines et formation de microbulles gazeuses, ont amené à bloquer la percolation au travers des colonnes traitées à l'eau oxygénée, l'échantillon de sol augmentait de volume (gonflait) sous l'effet de l'accumulation du gaz. Il a fallu retirer de la matière de la colonne en cours d'essai pour permettre la percolation de la solution. La colonne à H_2O_2 a même été complètement arrêtée quelques jours, avant une remise en percolation. Cet arrêt se marque clairement dans les résultats (voir discussion plus bas). Il est évident que les résultats de ces essais ne sont pas strictement comparables avec les essais sur colonnes lixiviées à l'eau distillée ou à l'acide. C'est la raison pour laquelle la concentration en H_2O_2 a été fortement diminuée pour les essais ultérieurs, passée de 20% à 0,6% de H_2O_2 .

Sont également apparus au cours des essais des résultats analytiques qui apparaissaient contradictoire, avec en particulier des teneurs en métaux beaucoup plus fortes dans les lixiviations à l'eau distillée que dans les lixiviations avec des solutions acides. La vérification des différentes procédures analytiques (y compris des tests à blanc, Tab. VI) a conduit à mettre en évidence que les solutions des lixiviations à l'eau distillée étaient très fortement chargées en particules colloïdales, donc en métaux pas sous forme de solution vrai. Cela a conduit à refaire toute une série de tests en menant les analyses chimiques parallèlement sur des solutions filtrées classiquement (filtre $<0,45 \mu\text{m}$) et les mêmes solutions ultra-centrifugées à 20.000 tours/mn pendant 2 heures. De fortes teneurs en colloïdes ont été confirmées pour certains tests, ce qui a conduit à repenser les procédures et les interprétations.

dénomination	paramètres physiques				métaux en µg/L				
	T°C	pH	Eh mV/EN H	Cond µS/cm	Fe	Pb	Cd	Zn	Al
H ₂ O	22,8	7,14	323	26	3				
HCl 0,02 mol/L	22,8	1,78	476	7 930	25				
Fe 2 mg/L	23,0	3,01	565	344	1 725				
Fe 2 mg/L + HCl 0,02 mol/L	22,9	1,75	593	8 200	1 979				
H ₂ O	22,1	6,39	322	79	3	<1	<0,5	2	<15
HCl 0,02 mol/L	22,7	1,81	528	8 250	21	4	<0,5	4	<15
HNO ₃ 0,02 mol/L	22,7	1,90	547	6 700	23	14	<0,5	5	<15
HCl 0,02 mol/L + H ₂ O ₂ 0,6%	22,1	1,83	564	8 000	17	7	<0,5	2	<15
HNO ₃ 0,02 mol/L + H ₂ O ₂ 0,6%	22,3	1,85	536	7 760	20	15	<0,5	3	<15

Tableau VI – Test à blanc (solution sans solide) effectués dans les conditions des tests batch. Il faut noter que la qualité de H₂O₂ a été différente pour les essais sur colonne (qualité pharmaceutique, contenant du Na). La "perte" de Fe dans l'essai à l'eau distillée (et sans acidification après prélèvement) doit être interprétée comme de l'adsorption sur les parois des flacons en polypropylène.

5.1.3 Les dispositifs expérimentaux

5.1.3.1 Colonnes de percolation

La solution lixivante est introduite en tête de colonne (Fig. 62). Le débit de la percolation a été ajusté à la porosité du sol étudié par expérimentation préalable de manière à ne pas saturer la colonne, mais qu'au contraire le matériel reste au contact de l'air et que l'eau se limite à un fin film qui entoure les grains. Un débit de 500 mL/jour a été retenu pour ces essais sur colonne. L'ensemble du dispositif a été placé à l'abri de la lumière de manière à limiter le développement éventuel d'algues sur les parois de la colonne.

Les tests conduits à l'eau distillée sont équivalents aux tests de percolation selon la norme N EN 7373, N EN 7383 et pr EN 14 405 –tests dits dynamiques ou tests de caractérisation.

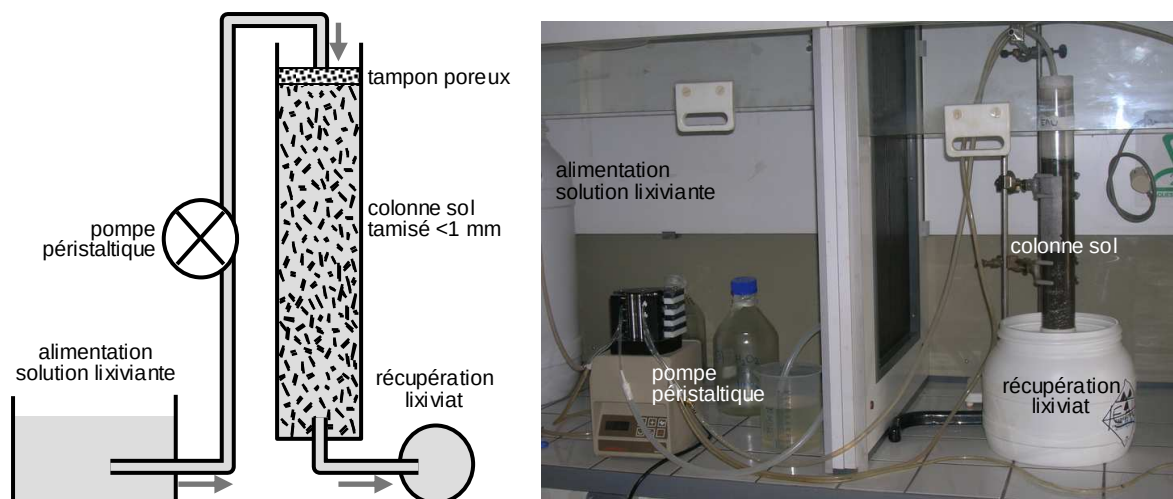


Figure 62 – Dispositif expérimental des tests sur colonne de percolation. Le réglage du débit de la pompe a été ajusté à la porosité du sol percolé par des essais préalables.

Les sols utilisés ont été tamisés < 1 mm. Les colonnes ont été remplies par dépôts successifs de petites quantités de sols de manière à éviter les ségrégations granulométriques au remplissage et créer des chemins de circulation préférentielle. Les colonnes n'ont pas été tassées pour garder le maximum de porosité. Les colonnes ont été remplies avec 1 kg de sol.

La solution d'acide nitrique HNO_3 a été titrée à 0,02 mol/L. La solution oxydante a été titrée à 20% de H_2O_2 ajoutée d'acide nitrique HNO_3 pour atteindre 0,0075 mol/L.

Les prélèvements ont été fait à pas de temps de l'ordre de 2 prélèvements par semaine, avec néanmoins des prélèvements plus rapprochés en début de percolation et surtout des mesures rapprochées des paramètres physicochimiques (pH, Eh et conductivité).

5.1.3.2 Tests en batch

Pour les tests statiques en batch les échantillons et les solutions ont été placés dans des flacons en polypropylène de 2 L, et mis à tourner dans un agitateur rotatif à la vitesse de 15 tours/mn (Fig. 63). Comme dans tous les systèmes d'agitation les chocs entre les grains tendent à créer des particules fines et éventuellement "d'amorphiser" la surface de certains grains et les rendre plus solubles. Mais, les essais ont montré que l'abondance des colloïdes récupérés dans certains lixiviats ne devait pas être imputée au mode d'agitation des échantillons, mais était directement lié aux propriétés physico-chimiques de la solution.

Les tests conduits à l'eau distillée sont équivalents aux tests en batch selon la norme EN-12 457 1-4 – tests dits statiques ou de conformité.

Les tests ont été conduits avec des solutions acides (acide nitrique HNO_3 et chloridrique HCl) titrée à 0,02 mol/L. La solution oxydante a été titrée à 6% de H_2O_2 ajoutée d'acide nitrique HNO_3 pour atteindre 0,02 mol/L.

Les échantillons testés ont été tamisés < 1 mm. Le rapport Solide/Liquide a été d'environ 1/10 (50 g de sols pour 500 mL de solution). Les premiers tests ont été faits sur des durées de 2 et 24 h, les suivants uniquement sur des durées de 24 h.

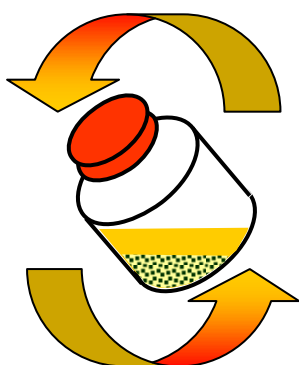


Figure 63 – Agitateur rotatif utilisé pour les tests en batch.

5.1.4 Les échantillons testés

L'échantillon utilisé pour les tests en colonnes est un échantillon provenant du Bois-Boulet, à environ 10 m de la sortie d'une bouche d'irrigation. Il correspond au solum PC01 de l'étude EPANDAGRI (Tab. VII). C'est un Luvisol utilisé en culture céréalière depuis 25 ans. Cet échantillon PC01 a également été utilisé pour une série de tests en batch.

D'autres échantillons ont aussi été utilisés pour les tests en batch. Ce sont les échantillons provenant de la campagne de surveillance 2008 et prélevés par les services de la DRIAAC (Direction Régionale Interdépartementale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt). Ces échantillons ont été traités avec l'idée d'éventuellement pouvoir corrélérer les teneurs des sols et/ou les fractions lixiviables avec les accumulations dans les céréales (Pailles et grains). La localisation des échantillons est donnée par la figure 64.

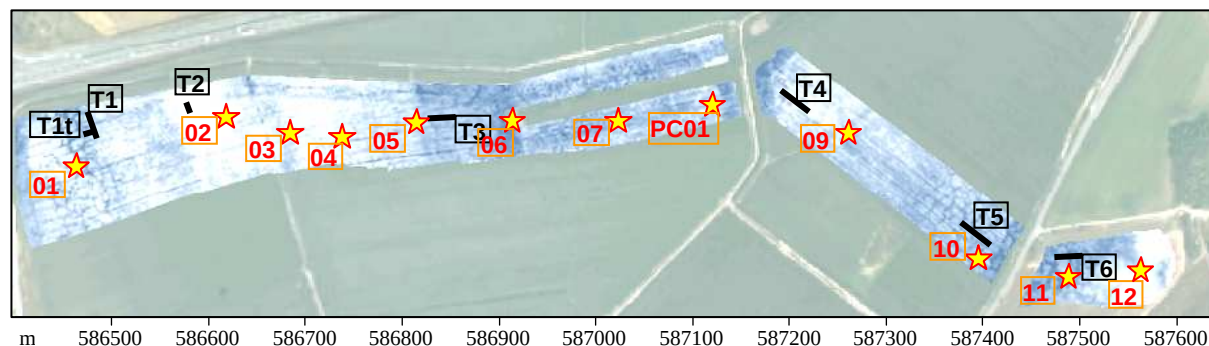


Figure 64 - Localisation des échantillons utilisés pour les tests de lixiviation. Les échantillons notés 0X, correspondent aux échantillons TSN_L_00X ou p_t0X dans les essais de lixiviation batch et les analyses chimiques des terres de labour (Tab. VII). Ces échantillons ont été prélevés par les services de la DRIAAC pour la de la campagne de surveillance 2008.

N°échantillons			PC 01	p_t01	p_t02	p_t03	p_t04	p_t05	p_t06	p_t07	p_t08	p_t09	p_t10	p_t11	p_t12
paramètres pédologiques	granulométrie	ARG %	8,1	10,7	6,2	9,1	5,8	6,3	7,0	6,1	6,9	9,6	8,9	7,2	5,6
		LF %	7,7	6,9	8,3	11,9	5,9	6,6	5,9	5,9	6,7	8,9	5,2	4,0	2,9
		LG %	8,9	10,0	5,9	6,0	5,2	5,7	5,5	4,7	5,6	8,1	6,8	6,1	3,4
		SF %	36,1	43,0	45,6	37,8	47,1	43,8	42,9	44,5	45,1	41,3	43,0	43,6	48,0
		SG %	39,2	29,5	34,0	35,2	36,1	37,4	38,7	38,8	35,7	32,1	36,2	39,1	40,1
	carbonate %		-	2,24	3,33	3,30	1,84	2,36	1,58	1,52	2,26	1,91	1,08	0,70	0,82
	Corg %		4,18	1,61	2,03	3,02	1,69	1,74	1,14	1,23	1,50	1,60	0,99	0,84	1,00
	CEC (meq/100g)		7,86	8,17	7,67	11,54	6,46	7,27	5,49	4,87	5,24	8,06	5,51	4,53	3,40
	pH		7,40	7,23	7,43	7,41	7,39	7,40	7,65	7,42	7,33	7,47	7,73	7,49	7,19
ETM mg/kg	Cd		7	1	3	7	2	3	2	2	3	6	2	1	2
	Cr		97	51	93	136	137	50	68	50	76	91	46	35	39
	Cu		219	122	281	356	352	138	189	123	187	179	94	76	108
	Pb		567	187	446	521	505	201	283	223	294	273	129	129	158
	Zn		1052	464	979	1326	1335	491	714	464	814	697	327	240	401

Tableau VII – Analyses physiques et chimiques des échantillons qui ont fait l'objet de tests de lixiviation. L'échantillon PC01 correspond à un échantillon de référence du programme EPANDAGRI, les autres proviennent des prélèvements faits par la DRIAAC pour le contrôle des céréales en 2008.

5.1.5 . Les analyses

Le pH, Eh, l'oxygène dissous, la conductivité électrique et l'alcalinité (accès au dosage du HCO_3^-) ont été mesurés systématiquement sur tous les prélèvements. Les échantillons ont été filtrés à $0,45\ \mu\text{m}$ et partagés en 2 fractions : l'une destinée à l'analyse des anions et de la silice, l'autre acidifiée pour le dosage des cations et des métaux.

Les anions, les cations et la silice (silice monomère) ont été analysés par Chromatographie Ionique en phase liquide (appareil DIONEX DX 500) et les métaux dosés en Spectrométrie d'Absorption Atomique flamme et/ou four (appareil PERKING ELMER Analyst 300) selon les méthodes habituelles au laboratoire (Huet-Taillanter & Thiry, 1998a & 1998b). Ont été analysés systématiquement : les anions HCO_3^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; les cations Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} ; SiO_2 ; et les métaux Fe, Pb, Cd, Zn, Al.

5.2 Les résultats

5.2.1 Les tests de percolation

Les tests de percolation ont été conduits pendant 45 jours, simultanément sur 3 colonnes. Le pas d'échantillonnage a été de 0,5 jour en début de test, puis de 5 jours en fin de test. Les percolations de H_2O et de HNO_3 se sont déroulées correctement. La percolation de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ a été perturbée par une forte baisse de la perméabilité due : (1) au dégagement de CO_2 ; (2) à la libération de fines par désagrégation des complexes organiques. Il a fallu intervenir en : (1) réduisant le débit ; (2) retirant environ la moitié du volume de terre de la colonne.

L'ensemble des mesures physico chimiques sont donnés dans le tableau VIII et les compositions des solutions dans le tableau IX.

5.2.1.1 Les paramètres physico chimiques

Le pH varie peu au cours de l'essai, excepté un point de mesure au 25^{ème} jour de percolation, qui est vraisemblablement à attribuer à un calibrage de la sonde de mesure (Fig. 65).

Le Eh présente également peu de variations, avec néanmoins une inflexion des valeurs vers le milieu de l'essai. Mais il faut souligner que ces valeurs doivent être relativisées : les solutions étaient recueillies à l'air et donc se rééquilibraient avec l'atmosphère à la sortie de la colonne. A mi-durée ce sont les lixiviats à H_2O_2 qui présentent les Eh les plus faibles. Ceci peut paraître paradoxal, mais il faut souligner que ce sont ces lixiviats qui ont les plus fortes teneurs en carbone organique (TOC) (voir plus loin).

La conductivité des solutions présente de très fortes valeurs en tout début de percolation, puis elle chute rapidement et reste stable tout au long de l'expérience. Les valeurs "plateau" atteintes après le premier pic de conductivité doivent être rapprochées des valeurs des solutions à l'entrée (solution lixivante mise en œuvre) : très faibles pour l'eau distillé, forte pour la solution acidifié en raison de la conductivité de ions H^+ , et intermédiaire pour la solution oxydante en raison d'une acidité plus faible.

5.2.1.2 Les anions et cations alcalino-terreux

Les évolutions des concentrations en Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{++} et Ca^{++} sont tout à fait similaires pour toutes les percolations. Les courbes (Fig. 66) montrent de fortes concentrations en début de percolation qui chutent rapidement et se stabilisent à des concentrations relativement faibles. Les valeurs "plateau" entre les différents lixiviats sont directement proportionnelles à l'acidité des solutions : très faibles pour l'eau distillée, moyenne pour la solution $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$, forte

pour la solution HNO_3 . Il faut encore noter que les courbes d'évolution des lixiviats $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ se distinguent des autres courbes par 2 points : (1) des concentrations beaucoup plus fortes dans les premières solutions de percolation et un "étalement" du pic de départ sur un temps plus long avant d'atteindre la concentration "plateau". Ces différences sont à mettre en rapport avec les volumes percolés (Tab. VIII). En effet, la perméabilité de la colonne à eau oxygénée a été très réduite en raison des réactions avec la matière organique. De ce fait le pic de concentration s'étale dans le temps, un tracé des courbes en fonction du volume percolé au lieu du temps efface presque entièrement cet "étalement". De même, les plus fortes concentrations du pic d'entrée seraient beaucoup réduites si ces valeurs avaient été diluées avec les volumes des prélèvements suivants à plus faibles concentrations. Ainsi, l'évolution des concentrations des lixiviats à H_2O_2 montrent les mêmes évolutions que les autres lixiviats.

5.2.1.3 Les cations alcalins

Les cations Na^+ et K^+ présentent les mêmes évolutions que les éléments précédents, à savoir de fortes concentrations au départ des percolations, chute rapide des valeurs et courbe "plateau" (Fig. 67). Les concentrations des lixiviats à H_2O_2 montrent les mêmes singularités liées à des flux plus faibles. Les fortes valeurs "plateau" de Na^+ sont dues à l'eau oxygénée de qualité "industrielle" utilisée pour ces essais. Les valeurs de Na^+ un peu plus faibles après la retombée du pic de départ sont probablement à mettre en relation avec des phénomènes d'absorptions sur les particules ou éventuellement à des échanges cationiques.

5.2.1.4 Les métaux

L'aluminium et le fer montrent également des concentrations plus fortes au départ des percolations (Fig. 68). Mais, c'est surtout la lixiviation avec H_2O_2 qui se marque avec des concentrations très fortes, d'environ 50 fois plus fortes que dans les percolations à l'eau et à l'acide nitrique, et des concentrations en fer de 50 à 500 fois plus fortes. Il faut encore souligner que les concentrations en aluminium et fer sont plus fortes pour les lixiviations avec l'eau que pour les lixiviations acides. C'est là un résultat qui est contraire à ce qui était attendu de ces lixiviations. Il faut aussi noter la rupture provoquée par l'arrêt de la percolation avec H_2O_2 , la reprise de la percolation se marque à nouveau par des valeurs équivalentes à celles du début de la percolation.

Les métaux en traces se comportent de la même manière (Fig. 69). Concentrations fortes au départ et à la reprise de la percolation de la colonne à H_2O_2 , et concentrations beaucoup plus fortes pour la percolation avec H_2O_2 que pour les autres percolations. Les concentrations en début de percolation et à la reprise étant environ 10 fois plus fortes que les concentrations à l'équilibre dynamique (valeur "plateau"). Enfin, les concentrations sont très différentes pour les différents éléments : environ 100 $\mu\text{g/L}$ pour Pb, 200 $\mu\text{g/L}$ pour Cd, et 20.000 à 60.000 $\mu\text{g/L}$ pour Zn. Il convient de comparer ces valeurs avec les teneurs de l'échantillon PC01 : Pb environ 600 ppm, Cd environ 7 ppm et Zn environ 1.000 ppm (Tab. VII). Les concentrations des lixiviats du début de la percolation en H_2O_2 présentent des rapports très différents entre les éléments. Zn et Cd semblent se comporter de la même manière avec un rapport entre teneur sol et concentration lixiviats d'environ 1.000, alors que pour Pb ce rapport est d'environ 10.000. Ainsi, Pb apparaît beaucoup moins mobile que Zn et Cd dans ces percolations $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$. Par ailleurs il faut noter que les valeurs à l'équilibre dynamique (valeur "plateau") sont les plus fortes pour la percolation avec $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ et les plus faibles (environ 10 fois moindre) pour la percolation à H_2O , et intermédiaires pour la percolation avec HNO_3 . Dans le détail les concentrations en Zn présentent des valeurs proches pour HNO_3 et $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ et les concentrations en Cd présentent des valeurs vraiment intermédiaires pour HNO_3 . Ainsi, Zn apparaît surtout sensible à la lixiviation acide, alors que

Cd est sensible et à la lixiviation acide et à l'oxydation. Pb est dans tous les cas très peu mobile, et c'est apparemment l'oxydation qui conduit à le libérer le plus.

5.2.1.5 Carbone organique dissous (TOC)

Le carbone organique a été dosé dans les lixiviats du début des percolations (Fig. 70). Les courbes des concentrations sont en tout point similaires avec celles des métaux : fortes concentrations en début de percolation et qui chutent très rapidement et surtout des valeurs beaucoup plus fortes dans la percolation avec H_2O_2 que dans les autres essais.

5.2.1.6 L'Azote

Les concentrations et la spéciation de N appelle quelques remarques (Tab. X). Les concentrations en NO_3^- doivent avant tout être rapportées à l'acide nitrique de la solution ; les concentrations en NO_3^- sont en première approximation proportionnelles à l'addition d'acide (20 mmol/L de NO_3^- pour la solution acide à 0,02 M et 6 mmol/L de NO_3^- pour la solution H_2O_2 acidifiée à 0,0075 M). Peu de choses apparaissent avec l'acidification, uniquement de très faibles concentrations en NO_2^- et NH_4^+ . C'est dans la percolation avec H_2O_2 que des espèces de N sont vraiment libérées, NO_2^- et surtout NH_4^+ (Tab. X). En même temps, les sulfates sont également "relâchés". De plus, la lixiviation des sulfates et des espèces azotées s'accompagne d'un déséquilibre de la balance ionique : les lixiviats apparaissent excédentaires en charges positives (Tab. X). Ce déséquilibre en charges positives pourrait s'expliquer par l'oxydation d'espèces réduites, en particulier par l'oxydation de l'espèce réduite N_3^- (NH_4^+) en N_3^- (NO_2^-) ou N_5^+ (NO_3^-). Avec l'apparition concomitante des sulfates il peut être envisagé de façon symétrique une libération d'espèces sulfurées et leur oxydation ultérieure en sulfates.

Ainsi, le déséquilibre des lixiviats issus de la percolation avec H_2O_2 s'expliquerait par la libération d'espèces réduites liées à la matière organique et leur oxydation subséquente en présence de H_2O_2 ou simplement l' O_2 atmosphérique. Dans ce cas N et S liés à la matière organique seraient principalement sous forme de nitrite et de sulfure. Les sols contiendraient des espèces réduites liées à la matière organique accumulée par épandage. L'état réduit peut paraître "exotique" dans un horizon de labour de terres céréalières, mais il ne faut considérer que l'irrigation intensive de ces sols a conduit à des phénomènes d'hydromorphie qui ont pu entraîner des milieux réducteurs, ou du moins des micro-milieux réducteurs liés aux particules organiques.

5.2.1.7 Apport des percolations

Les tests de percolation ont montré clairement un certain nombre de comportements géochimiques.

- 1) Le départ des percolations s'accompagne toujours de valeurs élevées de la conductivité et de fortes concentrations en tous les éléments, qui diminuent très rapidement quand la percolation se poursuit. L'interruption, puis la reprise de la percolation (voir essais H_2O_2), montre le même phénomène pour les métaux, mais pas pour les éléments alcalins et alcalino-terreux. Ce pic initial dans les percolations correspondrait à 2 composantes : des éléments solubles (alcalins et alcalino-terreux) formés lors du séchage de l'échantillon et qui seraient lessivés par la première percolation lixiviante ; un second composé de nature différente qui est présent dans l'échantillon initial, mais qui est aussi susceptible de se former ou d'être remobilisé lors de l'intervention sur une colonne et dont on n'a pas d'indication sur la nature à partir des tests effectués.
- 2) La lixiviation acide entraîne le lessivage des éléments alcalino-terreux, correspondant à l'attaque des carbonates.

- 3) La percolation avec H_2O_2 a un effet majeur sur le sol testé. La matière organique est attaquée de manière évidente, du CO_2 est formé. les éléments métalliques et Al sont libérés en de fortes proportions. Ce n'est pas seulement en début de percolations que les concentrations sont plus fortes, mais également lors de l'équilibre dynamique sur la "valeur plateau". La libération des métaux concomitante avec l'attaque de la matière organique est la traduction de liaisons privilégiées des métaux avec la matière organique.
- 4) Les différents métaux ont des comportements différenciés. C'est le Pb qui apparaît dans tous les cas le moins mobile, en conditions acides comme en conditions oxydantes. C'est le Zn qui est dans tous les cas l'élément métallique le plus soluble. Le Cd apparaît préférentiellement lié à la matière organique.
- 5) Les balances ioniques non équilibrées des lixiviats à H_2O_2 , indiquent clairement que des espèces réduites de N et S sont liées à la matière organique des sols. Il est évident que si les conditions qui ont conduit à cette réduction (hydromorphie ?) ne se font plus ces éléments vont s'oxyder et seront lessivés, ainsi que les éléments métalliques associés.

	Date et heure	Nb jours	Volume mL	V cumulé mL	pH	Eh mV/ENH	Cond (en µS)	O ₂ dissous
H ₂ O	22/05/08 12:00	1,0	500	500	6,79	638		4,57
	22/05/08 17:00	1,5	104	604	7,28	573	1441	6,68
	23/05/08 11:45	2,0	396	999	7,38	600	359	5,04
	23/05/08 16:00	2,5	83	1 083	7,45	644		3,71
	26/05/08 16:00	5,5	1 009	2 092	7,17	694		
	27/05/08 12:00	6,0	583	2 675	7,56	616	194	7,67
	27/05/08 17:00	6,5	97	2 772	7,41	646		
	28/05/08 11:00	7,0	352	3 124	7,36	659	183	7,88
	28/05/08 16:30	7,5	115	3 238	7,38	678		7,80
	29/05/08 10:30	8,0	375	3 613	7,29	677	178	8,00
	29/05/08 16:15	8,5	104	3 717	7,32	696	170	8,51
	30/05/08 09:30	9,0	354	4 071	7,30	669	175	8,45
	30/05/08 16:15	9,5	146	4 217	7,50	642	192	7,78
	03/06/08 11:30	13,0	1 895	6 111	7,19	680	177	9,25
	04/06/08 17:00	14,5	615	6 727	7,26	656	170	7,91
	06/06/08 09:00	15,0			7,25	639	173	6,80
	06/06/08 17:00	15,5			7,23	639	172	8,01
	09/06/08 12:00	18,0			7,30	619	162	7,50
	11/06/08 09:15	20,0			7,00	639	163	7,75
	13/06/08 15:00	22,5			6,72	654	158	7,97
	16/06/08 11:30	25,0			5,35	655	129	6,88
	23/06/08 14:00	32,0			7,28	620	175	6,83
	01/07/08 09:00	40,0			7,82	748	198	
	04/07/08 13:55	43,0			7,59	765	182	11,21

	Date et heure	Nb jours	volume mL	V cumulé mLI	pH	Eh mV/ENH	Cond (en µS)	O ₂ dissous
HNO ₃ 0,02M	22/05/08 12:00	1,0	500	500	6,96	606	3640	5,86
	22/05/08 17:15	1,5	104	604	7,02	583	6410	6,50
	23/05/08 12:00	2,0	396	999	7,07	568	2330	5,37
	23/05/08 17:00	2,5	83	1 083	7,18	679		
	26/05/08 16:00	5,5	1 009	2 092	7,53	709		
	27/05/08 11:45	6,0	583	2 675	7,02	674	2490	9,34
	27/05/08 17:00	6,5	97	2 772	7,23	660		
	28/05/08 11:15	7,0	352	3 124	7,22	677	2430	8,88
	28/05/08 16:30	7,5	115	3 238	7,18	693		8,26
	29/05/08 11:00	8,0	375	3 613	7,02	730	2400	8,35
	29/05/08 16:30	8,5	104	3 717	7,12	715	2340	8,37
	30/05/08 09:30	9,0	354	4 071	7,02	677	2240	8,46
	30/05/08 16:45	9,5	146	4 217	7,17	657	2190	7,36
	03/06/08 11:45	13,0	1 895	6 111	6,95	674	3070	9,50
	04/06/08 17:00	14,5			7,00	661	3150	8,37
	06/06/08 09:00	15,0			7,00	650	2610	8,80
	06/06/08 17:00	15,5			7,00	628	2770	9,26
	09/06/08 12:30	18,0			7,07	617	2360	8,38
	11/06/08 09:30	20,0			6,74	651	2420	8,15
	13/06/08 15:15	22,5			6,56	657	2610	8,41
	16/06/08 12:00	25,0			5,8	645	1922	8,49
	23/06/08 13:45	32,0			6,26	668	2050	7,20
	01/07/08 08:45	40,0			6,92	754	2010	10,30
	04/07/08 13:55	43,0			7,29	809	1990	9,63

Tableau VIII – début ... *légende page suivante*

	Date et heure	Nb jours	volume mL	V cumulé mL	pH	Eh mV/ENH	Cond (en μS)	O ₂ dissous
H₂O₂ 20% + HNO₃ 0,0075M	22/05/08 09:15	22h	458	458	6,53	625	10680	7,68
	22/05/08 14:30	1,0	104	562	6,54	611	9130	7,48
	22/05/08 17:00	1,5	52	614	6,76	575		7,60
	23/05/08 12:00	2,0	396	1 010	6,46	608	7260	4,39
	23/05/08 16:30	2,5	94	1 103	7,27	752		X
	26/05/08 16:15	5,5	350	1 453	7,20	723		X
	27/05/08 12:15	6,0	200	1 653	7,01	644	1980	2,89
	27/05/08 17:00	6,5	50	1 703	7,28	650		
	28/05/08 11:30	7,0	250	1 953	6,51	788	1576	
	28/05/08 16:45	7,5	60	2 013	7,22	735		
	29/05/08 11:15	8,0	150	2 163	7,18	659	1845	7,37
	29/05/08 17:00	8,5	60	2 223	7,19	690		7,98
	30/05/08 09:45	9,0	50	2 273	8,08	655		9,43
	30/05/08 17:00	9,5	100	2 373	7,12	645	1811	7,39
	03/06/08 12:00	13,0	950	3 323	5,48	661	2520	7,10
	04/06/08 17:15	14,5			6,69	644	1851	7,60
	06/06/08 09:00	15,0			6,70	645	1611	5,25
	06/06/08 17:15	15,5			6,83	598	1865	1,36
	09/06/08 13:30	18,0			7,57	539	1495	5,52
	11/06/08 09:45	20,0			6,94	612	1278	2,82
	13/06/08 15:30	22,5			6,92	624	1421	5,34
	16/06/08 12:15	25,0			6,39	601	1186	7,85
	23/06/08 14:15	32,0			7,53	589	1544	1,70
	01/07/08 09:10	40,0			7,47	771	1162	6,89

Tableau VIII – Date des prises d'échantillon, volumes percolés et valeurs des paramètres physico-chimiques des colonnes de percolation. Il faut noter que les volumes percolés de la colonne à H₂O₂ sont d'environ moitié des volumes percolés par les 2 autres colonnes. Pour pouvoir continuer la percolation, il a fallu intervenir pour réduire le volume de sol (hauteur percolée) dans cette colonne à la date du 03/06/08.

Dénomination	Date de prélèvement	Mesures de terrain					Anions en mg/L							Cations en mg/L						Silice en mg/L	TOC en mg/L	Métaux en µg/L					Total ANIONS en mg/L	Total CATIONS en mg/L	Ecart Anion/Cation en mg/L	Balance ionique en %
		Temp en °C	pH	Eh en mV/ENH	Cond en µS/cm	O2 dissous en mg/L	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺			Fe	Pb	Cd	Zn	Al				
H ₂ O																														
PL-E-G1	22/05/2008	21,4	7,27	344	5770	5,1	110,0	< 1	13,06	< 1	< 1	3277	68,78	< 1	16,92	2,64	65,14	17,22	646,6	11,6	93,06	98,5	4,2	12,0	1640	26,1	56,46	36,28	-20,18	-43,51
PL-E-G2	23/05/2008	21,8	7,50	437	498	6,0	129,3	0,40	1,55	3,76	< 0,05	100,6	4,3	< 0,04	3,97	0,91	22,58	1,45	55,94	11,7	32,50	49,2	< 1	14	196	16,4	3,98	3,72	-0,26	-6,69
PL-E-G3	26/05/2008	21,3	7,37	352	237	6,3	100,7	0,48	0,58	0,135	< 0,02	2,51	2,4	< 0,02	2,91	1,01	16,31	0,73	22,56	7,9	22,68	36,3	5,5	15	151	15,3	1,79	1,79	0,01	0,45
PL-E-G4	27/05/2008	21,4	7,64	390	198	7,7	97,0	0,48	0,64	< 0,02	< 0,02	0,34	2,21	< 0,02	1,16	1,04	12,77	0,55	17,12	6,0		56,4	< 1	19	131	13,4	1,68	1,34	-0,34	-22,57
PL-E-G5	29/05/2008	21,9	7,53	498	185	8,8	72,6	0,43	0,56	< 0,02	0,08	0,42	1,89	< 0,02	0,81	1,03	11,91	0,53	16,72	5,3	11,53	32,3	< 1	23	108	11,5	1,28	1,28	0,01	0,48
PL-E-G6	30/05/2008	22,7	7,58	405	180	8,3	78,7	0,43	0,58	< 0,04	< 0,04	0,54	2,30	< 0,02	0,5	1,02	11,19	0,6	16,26	4,2		70,1	1,7	< 0,5	71	11,2	1,39	1,23	-0,15	-11,76
PL-E-G7	02/06/2008	22,4	7,20	441	174	7,9	47,6	0,49	0,64	< 0,02	< 0,02	0,21	6,77	< 0,02	0,37	1,1	11,16	0,62	16,35	4,0		79,5	< 1	< 0,5	57	20,0	0,97	1,24	0,27	24,44
PL-E-G8	06/06/2008	21,5	7,23	422	171	8,0	53,1	0,56	0,70	< 0,02	< 0,02	1,30	2,45	< 0,02	0,41	0,87	9,96	1,53	21,66	3,0		242,0	< 1	< 0,5	109	14,9	0,96	1,55	0,58	46,58
PL-E-G9	09/06/2008	21,1	7,30	402	162	7,5	78,1	0,55	0,43	< 0,02	< 0,02	2,24	2,23	< 0,02	0,75	1,67	7,23	1,6	22,16	2,7		350,4	< 1	< 0,5	102	3,5	1,40	1,57	0,17	11,19
PL-E-G10	11/06/2008	22,6	7,00	422	163	7,8	75,0	0,57	0,54	< 0,02	< 0,02	0,77	2,37	< 0,02	0,48	0,73	6,28	1,65	24,42	2,8		359,5	5,4	< 0,5	128	3,3	1,34	1,60	0,26	17,91
PL-E-G11	13/06/2008	21,5	6,72	437	158	8,0	90,9	0,56	0,47	< 0,02	< 0,02	0,39	2,35	< 0,02	0,70	1,3	5,63	1,88	24,95	2,2		401,2	< 1	< 0,5	117	6,7	1,59	1,67	0,08	5,17
PL-E-G12	16/06/2008	21,0	5,35	438	129	6,9	72,0	0,53	0,48	< 0,02	< 0,02	0,75	1,99	< 0,02	0,38	0,28	4,46	1,76	24,45	2,2		577,2	< 1	< 0,5	120	< 1	1,27	1,55	0,27	19,20
PL-E-G13	23/06/2008	24,6	7,28	403	175	6,8	78,7	0,50	0,54	< 0,02	< 0,02	1,57	1,80	< 0,02	0,5	0,48	3,42	1,7	24,03	2,4		558,9	< 1	< 0,5	98	< 1	1,39	1,51	0,12	8,07
PL-E-G14	01/07/2008	25,0	7,82	529	198		90,3	0,58	0,77	0,26	< 0,02	5,34	1,90	< 0,02	0,29	0,35	3,13	1,7	29,47	3,4		26900	< 1	< 0,5	102	2,1	1,66	3,17	1,51	62,36
PL-E-G15	04/07/2008	25,0	7,59	548	182	11,2	79,9	0,59	0,75	0,95	< 0,02	0,43	1,65	< 0,02	0,48	0,22	2,59	1,84	27,21	3,1		9070,0	< 1	< 0,5	76	4,5	1,42	2,10	0,67	38,30
HNO ₃ à 0,02M																														
PL-AN-G1	22/05/2008	21,9	6,99	369	6410	6,0	110,0	< 1	16,73	6,88	< 1	3135	60,16	< 1	18,99	5,08	185,0	28,48	896,4	11,1	41,81	9,8	6,5	21	1762	12,0	54,25	52,96	-1,29	-2,40
PL-AN-G2	23/05/2008	22,1	7,37	466	2380	6,7	114,1	< 0,4	< 4	2,21	< 0,4	1016	9,85	< 0,2	7,31	1,86	75,14	12,27	302,6	11,5	16,90	7,5	< 1	16	665	5,4	18,51	18,47	-0,04	-0,23
PL-AN-G3	26/05/2008	21,5	6,86	407	2340	5,9	108,6	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1041	5,73	< 0,2	< 2	0,73	67,94	12,94	323,1	9,6	9,58	4,6	< 1	18	525	1,3	18,69	18,98	0,29	1,54
PL-AN-G4	27/05/2008	21,3	7,26	395	2450	8,4	83,6	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1109	5,04	< 0,2	< 2	1	39,54	14,02	388,4	9,1	7,97	18,6	< 1	24	665	3,3	19,36	21,62	2,27	11,06
PL-AN-G5	29/05/2008	22,0	7,37	493	2470	9,3	75,6	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1116	5,57	< 0,2	< 2	< 0,2	18,71	12,36	297,3	8,9	6,12	2,9	< 1	14	731	3,6	19,36	16,35	-3,01	-16,84
PL-AN-G6	30/05/2008	22,6	7,40	425	2290	8,3	66,5	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1028	3,41	< 0,2	< 2	< 0,2	12,16	8,18	280,5	8,5		7,7	< 1	4,9	732	< 1	17,74	15,00	-2,74	-16,72
PL-AN-G7	02/06/2008	22,1	6,94	451	2750	8,5	75,0	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1278	3,8	< 0,2	< 2	< 0,2	8,39	7,10	359,7	9,3		54,2	< 1	13	888	29,3	21,92	18,78	-3,14	-15,43
PL-AN-G8	06/06/2008	21,5	7,00	411	2770	9,3	80,5	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1490	3,93	< 0,2	1,61	1,28	6,1	18,09	454,2	10,1		45,2	< 1	6,4	872	< 1	25,44	24,48	-0,96	-3,84
PL-AN-G9	09/06/2008	21,1	7,07	400	2360	8,4	63,4	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1271	3,58	< 0,2	1,50	< 0,2	4,17	15,57	403,2	10,1		210,3	< 1	5,8	896	< 1	21,62	21,54	-0,07	-0,33
PL-AN-G10	11/06/2008	22,2	6,74	434	2420	8,2	74,4	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1287	3,20	< 0,2	1,02	< 0,2	4,44	15,64	400,6	10,1		38,5	< 1	6,0	935	< 1	22,05	21,42	-0,63	-2,89
PL-AN-G11	13/06/2008	21,3	6,56	440	2610	8,4	63,4	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1388	2,71	< 0,2	1,54	0,36	5,22	17,2	442,2	11,1		35,3	< 1	6,1	914	< 1	23,48	23,66	0,18	0,76
PL-AN-G12	16/06/2008	20,7	5,80	428	1922	8,5	95,8	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1260	4,45	< 0,2	1,91	1,88	4,23	15,71	394,9	12,0		109,7	< 1	5,7	922	< 1	21,99	21,14	-0,84	-3,92
PL-AN-G13	23/06/2008	24,9	6,26	451	2050	7,2	59,2	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1314	4,80	< 0,2	1,20	< 0,2	3,84	16,11	411,9	11,3		30,1	< 1	5,4	676	< 1	22,26	22,00	-0,27	-1,21
PL-AN-G14	01/07/2008	25,0	6,92	537	2010	10,3	45,8	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1286	3,88	< 0,2	1,66	0,27	4,57	15,76	410,7	14,4		30,2	< 1	5,7	682	< 1	21,57	21,93	0,36	1,65
PL-AN-G15	04/07/2008	24,8	7,29	592	1990	9,6	68,9	< 0,4	< 4	< 0,4	< 0,4	1269	< 2	< 0,2	1,97	1,28	4,25	16,20	402,6	13,8		64,7	< 1	5,4	629	< 1	21,60	21,55	-0,04	-0,21
HNO ₃ à 0,02M + H ₂ O ₂ à 0,0075M																														
PL-OA-G1	22/05/2008	22,0	6,91	378	10050	7,6	793,0	131,62	111,01	51,87	< 5	5 552	499,6	< 2	31,97	37,62	167,9	65,79	1 835	29,6	4100	1623,0	47,8	73	11 470	808,7	124,13	105,26	-18,87	-16,45
PL-OA-G2	23/05/2008	22,0	6,67	563	7100	15,5	314,2	128,34	39,72	17,15	< 2	1 218	222,2	< 1	18,06	99,66	174,2	41,68	1 390	31,1	4192	4812,0	69,4	96	16 770	2 318	37,66	84,59	46,93	76,77
PL-OA-G3	26/05/2008	21,5	6,30	607	3860	>19	414,8	234,13	20,55	14,17	< 0,5	422,4	113,1	< 0,2	15,29	72,98	75,83	12,03	658,7	2,3	1560	1616,0	15,9	184	9 470	398,5	29,18	40,93	11,75	33,53
PL-OA-G4	27/05/2008	22,0	7,54	385	2070		488,0	93,90	5,51	6,06	< 0,4	409,4	70,08	< 0,2	13,39	57,88	44,92	4,57	261,4	18,3	221	847,0	19,3	142	2 104	383,4	21,29	18,51	-2,78	-13,96
PL-OA-G5	29/05/2008	22,1	6,93	550	1755		276,9	11,59	3,50	1,93	< 0,2	421,0	23,82	< 0,1	17,65	41,20	25,25	3,02	181,8	1 045										

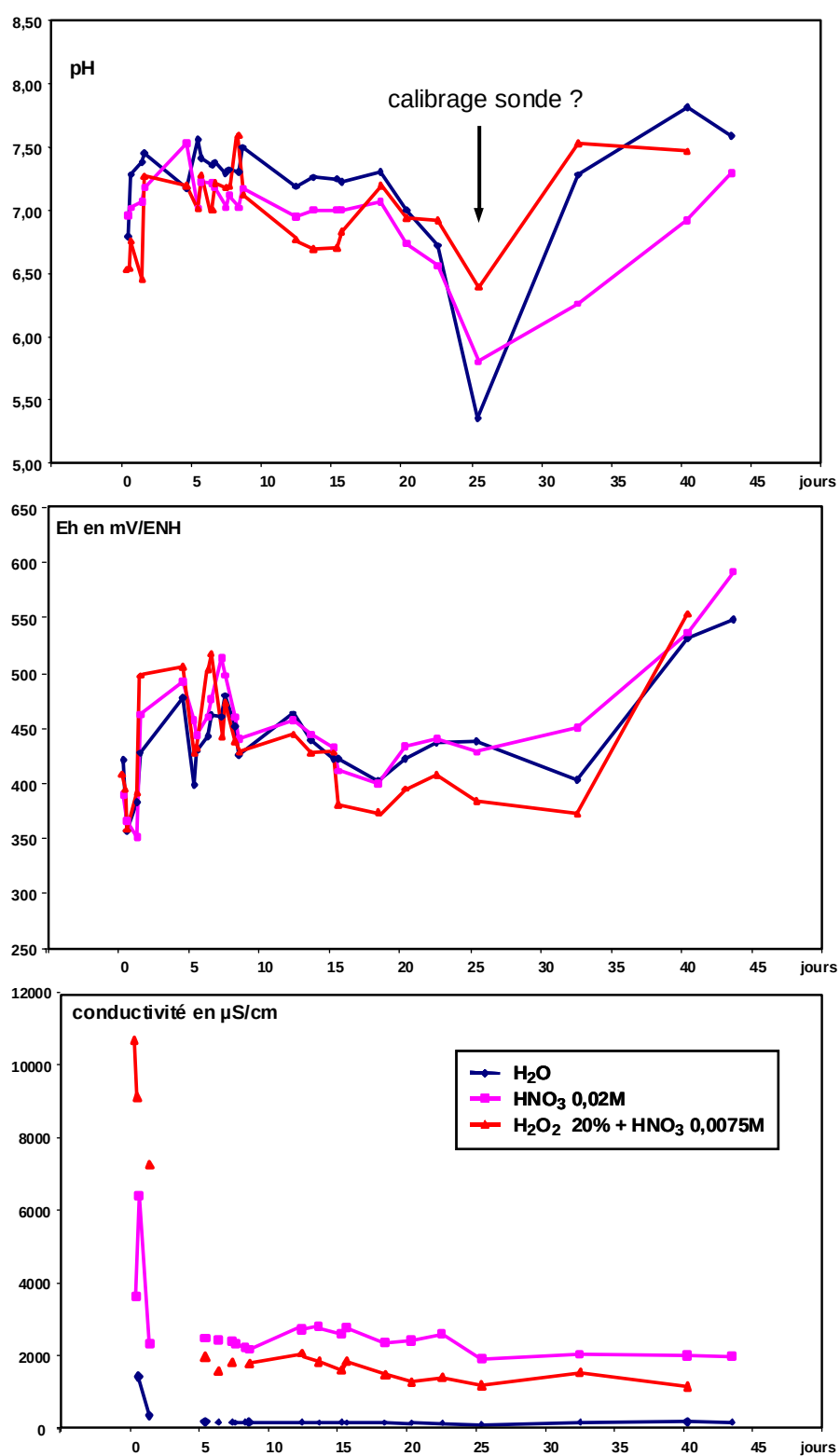


Figure 65 – Evolution des paramètres physicochimiques des lixiviats au cours de la percolation.

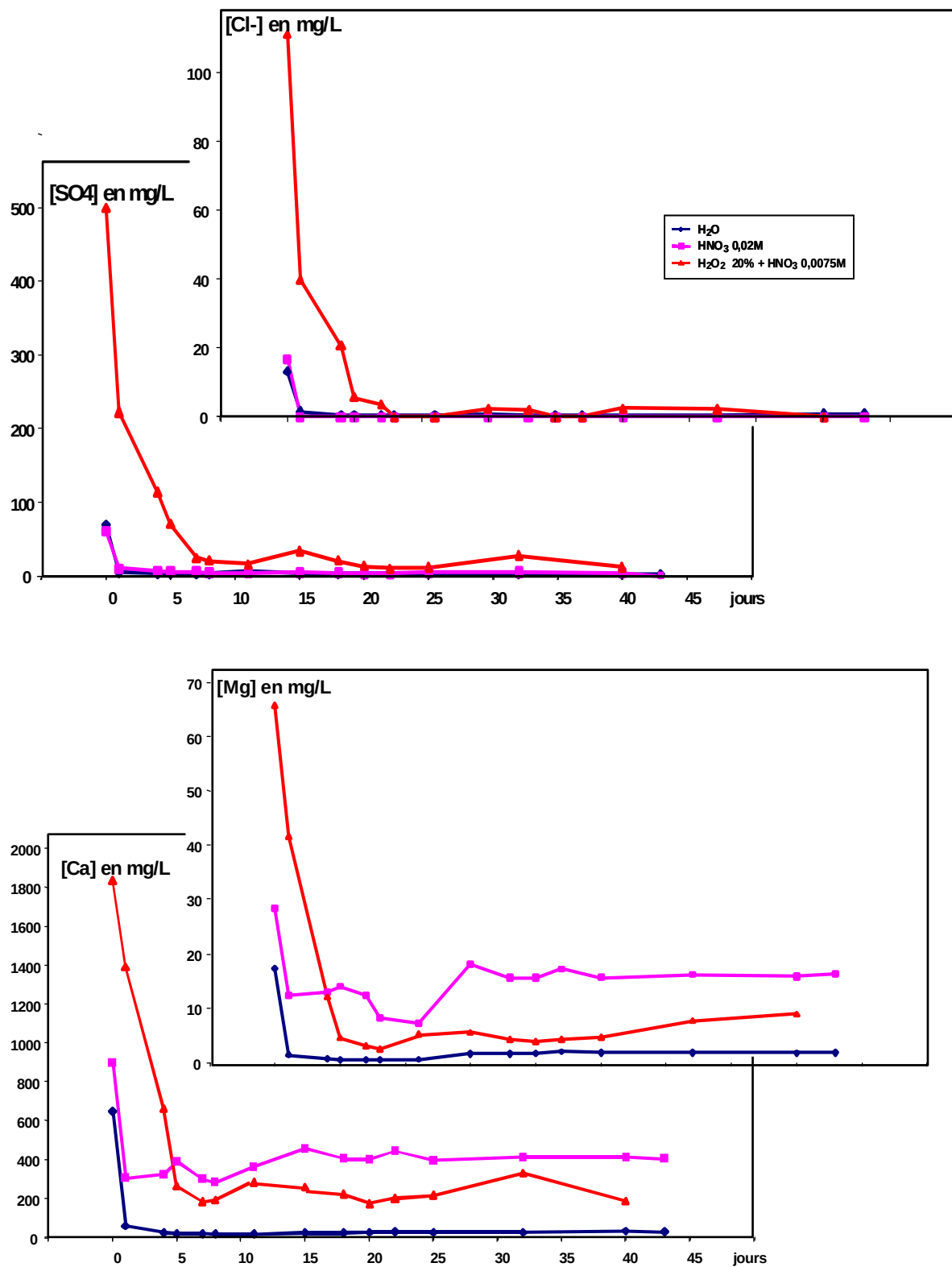


Figure 66 - Evolution des concentrations en Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} et Ca^{2+} dans les lixiviats au cours des percolations.

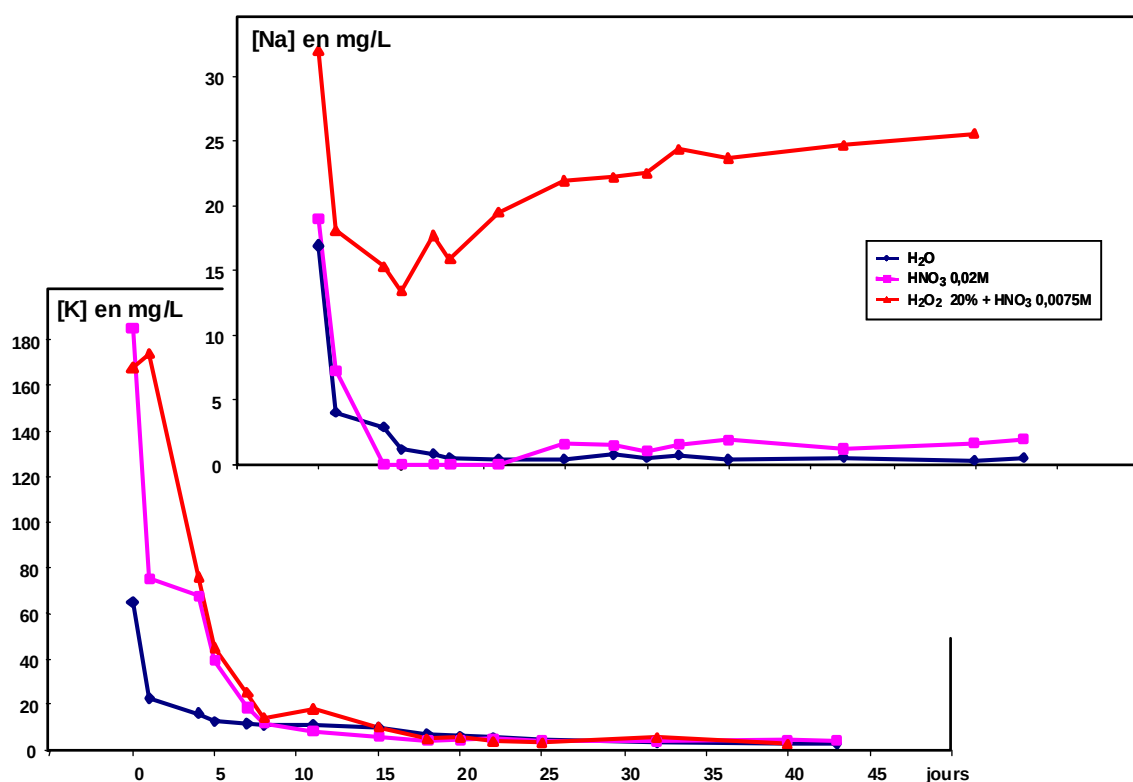


Figure 67 - Evolution des concentrations en Na^+ et K^+ dans les lixiviats au cours des percolations. Les fortes valeurs "plateau" de Na^+ sont dues à l'eau oxygénée de qualité "industrielle" utilisée pour ces essais.

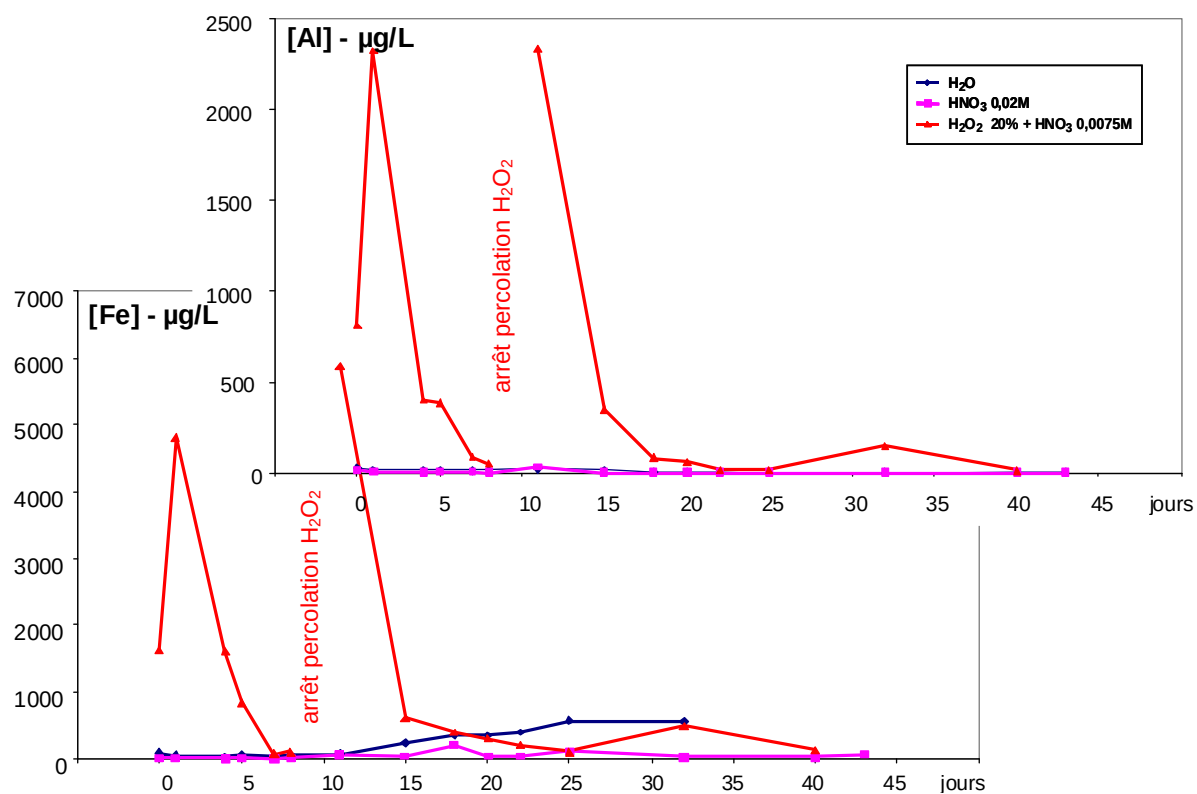


Figure 68 - Evolution des concentrations en Al et Fe dans les lixiviats au cours des percolations.

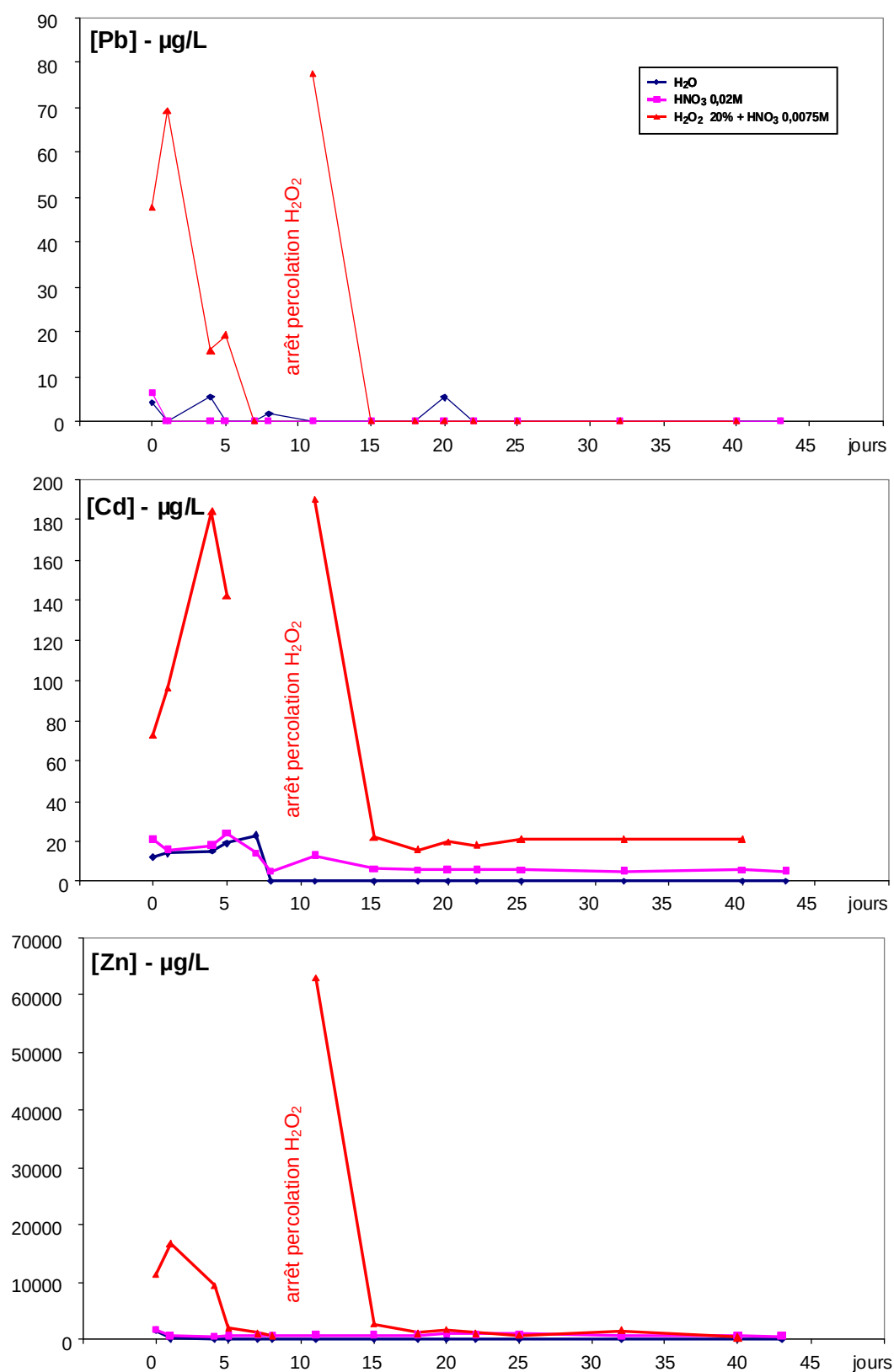


Figure 69 - Evolution des concentrations des EMT (Pb, Cd et Zn) dans les lixiviats au cours des percolations.

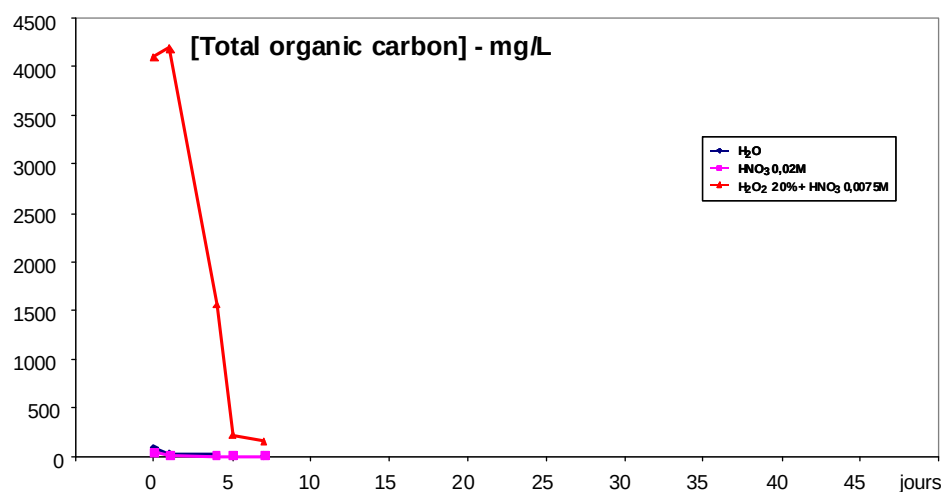


Figure 70 - Concentrations en Carbone organique dans les lixiviats au début des percolations.

Dénomination	Mesures de terrain			Total ANIONS en méq/L	Total CATIONS en méq/L	Ecart Anion/Cation en méq/L	NO ₃ ⁻ en mmol/L	NO ₂ ⁻ en mmol/L	NH ₄ ⁺ en mmol/L	SO ₄ ²⁻ en mmol/L
	pH	Eh en mV/E _{NH}	Cond en µS/cm							
H2O										
PL-E-G1	7,27	344	5770	56,46	36,28	-20,18	52,86	0,022	0,15	0,716
PL-E-G2	7,50	437	498	3,98	3,72	-0,26	1,62	0,082	0,05	0,045
PL-E-G3	7,37	352	237	1,79	1,79	0,01	0,04	0,003	0,06	0,025
PL-E-G4	7,64	390	198	1,68	1,34	-0,34	0,01	0,000	0,06	0,023
PL-E-G5	7,53	498	185	1,28	1,28	0,01	0,01	0,000	0,06	0,020
PL-E-G6	7,58	405	180	1,39	1,23	-0,15	0,01	0,001	0,06	0,024
PL-E-G7	7,20	441	174	0,97	1,24	0,27	0,00	0,000	0,06	0,071
PL-E-G8	7,23	422	171	0,96	1,55	0,58	0,02	0,000	0,05	0,026
PL-E-G9	7,30	402	162	1,40	1,57	0,17	0,04	0,000	0,09	0,023
PL-E-G10	7,00	422	163	1,34	1,60	0,26	0,01	0,000	0,04	0,025
PL-E-G11	6,72	437	158	1,59	1,67	0,08	0,01	0,000	0,07	0,024
PL-E-G12	5,35	438	129	1,27	1,55	0,27	0,01	0,000	0,02	0,021
PL-E-G13	7,28	403	175	1,39	1,51	0,12	0,03	0,000	0,03	0,019
PL-E-G14	7,82	529	198	1,66	3,17	1,51	0,09	0,006	0,02	0,020
PL-E-G15	7,59	548	182	1,42	2,10	0,67	0,01	0,021	0,01	0,017
HNO3 à 0,02M										
PL-AN-G1	6,99	369	6410	54,25	52,96	-1,29	50,57	0,150	0,282	0,627
PL-AN-G2	7,37	466	2380	18,51	18,47	-0,04	16,39	0,048	0,103	0,103
PL-AN-G3	6,86	407	2340	18,69	18,98	0,29	16,79	0,001	0,041	0,060
PL-AN-G4	7,26	395	2450	19,36	21,62	2,27	17,88	0,001	0,056	0,053
PL-AN-G5	7,37	493	2470	19,36	16,35	-3,01	18,01	0,001	0,111	0,058
PL-AN-G6	7,40	425	2290	17,74	15,00	-2,74	16,58	0,001	0,111	0,036
PL-AN-G7	6,94	451	2750	21,92	18,78	-3,14	20,61	0,001	0,111	0,039
PL-AN-G8	7,00	411	2770	25,44	24,48	-0,96	24,03	0,001	0,071	0,041
PL-AN-G9	7,07	400	2360	21,62	21,54	-0,07	20,50	0,001	0,011	0,037
PL-AN-G10	6,74	434	2420	22,05	21,42	-0,63	20,76	0,001	0,011	0,033
PL-AN-G11	6,56	440	2610	23,48	23,66	0,18	22,39	0,001	0,020	0,028
PL-AN-G12	5,80	428	1922	21,99	21,14	-0,84	20,32	0,001	0,104	0,046
PL-AN-G13	6,26	451	2050	22,26	22,00	-0,27	21,19	0,001	0,011	0,050
PL-AN-G14	6,92	537	2010	21,57	21,93	0,36	20,74	0,001	0,015	0,040
PL-AN-G15	7,29	592	1990	21,60	21,55	-0,04	20,47	0,001	0,071	0,021
HNO3 à 0,02M + H2O2 à 0,0075M										
PL-OA-G1	6,91	378	10050	124,13	105,26	-18,87	89,54	1,128	2,090	5,204
PL-OA-G2	6,67	563	7100	37,66	84,59	46,93	19,64	0,373	5,537	2,314
PL-OA-G3	6,30	607	3860	29,18	40,93	11,75	6,81	0,308	4,054	1,178
PL-OA-G4	7,54	385	2070	21,29	18,51	-2,78	6,60	0,132	3,216	0,730
PL-OA-G5	6,93	550	1755	12,58	13,07	0,49	6,79	0,042	2,289	0,248
PL-OA-G6	7,58	432	1819	7,03	12,56	5,54	6,50	0,112	1,836	0,205
PL-OA-G7	5,63	405	5660	1,51	68,79	67,28	0,79	0,000	5,640	0,155
PL-OA-G8	6,83	381	1865	13,49	20,01	6,53	6,52	0,907	1,872	0,346
PL-OA-G9	7,57	322	1495	8,90	13,64	4,74	8,35	0,093	1,219	0,201
PL-OA-G10	6,94	395	1278	6,35	11,21	4,86	4,69	1,398	1,167	0,132
PL-OA-G11	6,92	407	1421	7,44	12,38	4,93	6,33	0,912	0,884	0,101
PL-OA-G12	6,39	384	1186	7,96	12,84	4,88	6,82	0,860	0,654	0,109
PL-OA-G13	7,54	372	1544	7,80	19,76	11,96	6,00	1,175	1,382	0,280
PL-OA-G14	7,47	554	1162	8,31	11,86	3,55	7,88	0,195	0,678	0,120

Tableau X – Analyse après filtration <0,45 µm des solutions.

5.2.2 Les tests batch sur sols des contrôles sanitaires

Les tests en batch ont été effectués après les essais de percolation sur les colonnes. Une première série de tests batch a été faite sur les sols prélevés en été 2008 lors du contrôle des récoltes. Les 12 sols échantillonnés correspondent directement aux sols sur lesquels les céréales contrôlées ont été prélevées. L'ensemble des résultats des analyses est donné dans le tableau XI.

Les tests ont été conduits avec des solutions acides (acide nitrique HNO_3 et chloridrique HCl) titrée à 0,02 mol/L. La solution oxydante a été titrée à 0,6% de H_2O_2 ajoutée d'acide nitrique HNO_3 pour atteindre 0,02 mol/L. Les tests ont été conduits sur 2 et 24 h, sauf pour HCl , pour lequel n'ont été effectués que les tests sur 24 h. Les tests à 2 et 24 h donnent sensiblement les mêmes résultats, sauf pour quelques éléments (Tab. XI). Ce sont les tests à 24 h qui sont présentés ci-dessous avec commentaire des tests à 2h quand ils montrent des différences.

5.2.2.1 Les paramètres physico-chimiques

Il y a peu de commentaires à faire concernant les paramètres mesurés sur les lixiviats (Fig. 71). Le pH est en accord avec l'acidification des solutions, à noter des pH systématiquement plus bas pour les tests à l' $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$. Il faut noter les fortes conductivités des solutions acides, ceci est avant tout le fait de la solution acide elle-même. La conductivité des lixiviats à l'eau distillée restent faibles.

5.2.2.2 Les cations alcalins et alcalino-terreux

Les concentrations à l'eau distillée sont faibles pour tous les cations (Fig. 72). Le calcium est clairement libéré par les attaques acides (concentrations multipliées par 20 ou 30) et présente des concentrations similaires dans tous les échantillons. C'est la traduction de la présence et d'un équilibre avec un carbonate de calcium, la calcite selon toute vraisemblance. Le magnésium a un comportement plus variable d'un échantillon à l'autre : pour certains échantillons il n'y a que peu d'augmentation des concentrations lors des attaques acides, pour d'autres l'augmentation est forte. Il faut rapprocher les concentrations plus fortes à la présence éventuelle de carbonates magnésiens (proto-dolomite ? ou plus probablement calcite magnésienne). Le potassium est enrichi dans les lixiviats acides, mais l'augmentation des concentrations reste ménagée (multipliées par 2 ou 3).

5.2.2.3 Les anions sensibles à l'oxydoréduction

Les concentrations en NO_3^- sont directement liées à l'acide introduit dans les solutions d'attaque. De l'azote réduit (ammonium NH_4^+) et du soufre sont libérés lors de l'attaque oxydante (Fig. 73). Ces éléments sont selon toute vraisemblance liés à la matière organique. Les résultats sont en tous points comparables à ceux obtenus sur les tests de percolation sur colonnes, et indiqueraient la présence d'espèces réduites de N et S liées à la matière organique des sols de labour.

5.2.2.4 Les métaux

Aluminium et fer présentent des comportements tout à fait atypiques (Fig. 74) : les plus fortes concentrations sont liées aux lixiviations à l'eau ! Ceci est complètement contradictoire avec le comportement géochimique de ces éléments qui sont plus solubles en milieu acide qu'en milieu de pH neutre. Il n'y a aucun éléments d'analyse qui puisse permettre d'argumenter ce comportement. Le plomb présente le même comportement (sauf pour l'échantillon n° 11 qui présente aussi un comportement particulier pour Al).

En revanche, Zn et Cd présentent des comportements plus "conformes" avec une solubilité plus forte en milieu acide que dans l'eau à pH proche de la neutralité. Pour ces 2 éléments il

faut en outre noter une solubilité légèrement plus forte avec l'acide chlorhydrique qu'avec l'acide nitrique. Ceci pourrait résulter de la présence d'anion Cl^- qui sont connus pour favoriser la solubilité de certains métaux lourds (en particulier Pb, mais aussi Zn et Cd dans une certaine mesure). De plus il y a des concentrations plus fortes dans les tests à H_2O_2 , ce qui indique clairement qu'une partie de Zn et Cd est liée à la matière organique.

5.2.2.5 Apport des tests batch

Cette série de tests menés sur les sols correspondant aux contrôles des récoltes 2008 confirment les observations et conclusions faites sur les tests de percolation effectués sur l'échantillon PC01.

Les conductivités des lixiviats sont comparables pour tous les tests en percolation et en batch. De même, les concentrations en cations alcalins et alcalino-terreux sont équivalents dans les tests en percolation et les tests en batch.

En revanche les métaux présentent des comportements différents entre les 2 types de tests, et surtout des comportements singuliers en batch. Le résultat le plus surprenant concerne des concentrations plus fortes dans les lixiviats à l'eau que dans les lixiviats à l'acide, et ceci avec des concentrations très fortes. Seul Zn et Cd présentent un comportement "habituel" avec des concentrations plus fortes dans les lixiviats acides. Il faut noter que dans ce cas les concentrations en Zn et Cd sont environs 3 à 5 fois plus fortes que dans les percolations en régime dynamique (valeurs plateaux). Ceci s'explique par l'agitation et le temps de contact solide/solution qui est plus long dans les tests batch 24 h que lors de la percolation d'une colonne. Néanmoins, ces concentrations sont bien inférieures aux concentrations des lixiviats de début de percolation, c'est là l'effet de la dilution par le volume d'eau qui est bien plus important dans les tests batch.

Il faut encore souligner, que comme dans les tests de percolation, il y a libération de SO_4^{2-} et de NH_4^+ lors des lixiviations oxydantes qui attaquent la matière organique. Des complexes nitrogénés réduits sont liés à la matière organique, et il est fort probable que le S libéré sous forme de sulfates soit initialement aussi lié à la matière organique sous forme réduite.

Le comportement singulier des métaux dans les lixiviations à l'eau et aux acides, nous a conduits à tester toutes les procédures analytiques. C'est ce qui sera exposé ci-dessous.

Dénomination	Date de prélèvement	Paramètres physiques				Anions en mg/L					Cations en mg/L					Silice mg/L	Métaux en µg/L					Total ANIONS en mg/L	Total CATIONS en mg/L	Ecart Anion/Cation en mg/L	Balance ionique en %
		T°C	pH	Eh mV/ENH	Cond µS/cm	HCO3-	Cl-	NO2-	NO3-	SO4--	Na+	NH4+	K+	Mg++	Ca++		SiO2 (aq)	Fe	Pb	Cd	Zn	Al			
TSN_L_001 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	19,7	6,75	548	153	22,0	3,73	< 0,04	31,82	6,38	5,30	0,45	5,45	1,38	15,80	< 1	1 487	12,42	19	88	1 698	1,12	1,57	0,45	33,55
	22/01/2009	19,7	6,88	540	189,0	36,6	3,59	0,26	31,73	6,37	1,85	< 0,02	4,15	2,64	12,32	1,9	850	13,78	16	71	1 568	1,35	1,24	-0,11	-8,72
	20/03/2009	20,4	5,46	583	2150	43,3	3,29	< 0,4	1263	6,52	8,99	1,43	11,01	14,54	359,6	< 1	95,4	6,8	11,8	3 487	22,2	21,31	20,00	-1,31	-6,34
	18/03/2009	21,2	5,66	559	2050	47,0	3,44	< 0,4	1288	7,20	6,40	0,84	12,71	19,16	398,7	1,9	486,4	4,6	9,3	2 537	36,5	21,79	22,18	0,39	1,76
	10/03/2010	20	5,34	306	2410												23	2,97	18	3515	13				
	26/05/2009	23,9	5,12	567	2240	36,0	6,07	< 0,4	1 321	10,23	10,90	2,88	12,96	12,79	379,9	304,4	68,2	3,4	49	5 665	62,2	22,28	21,16	-1,13	-5,18
	03/06/2009	22,6	5,23	563	2360	79,3	9,13	< 0,4	1 350	21,52	9,45	5,56	13,77	16,59	470,1	292,1	335,2	7,5	52	6 614	478,6	23,78	25,86	2,08	8,37
TSN_L_002 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	19,4	6,72	555	73,8	24,4	1,05	< 0,01	6,90	2,32	1,01	0,32	5,46	0,11	8,52	< 1	579	16,19	21	148	6 200	0,61	1,36	0,75	76,73
	22/01/2009	19,7	7,02	547	99,0	41,5	0,72	0,16	8,22	1,33	0,16	0,04	4,94	< 0,02	10,26	1,1	2 417	92,33	10	274	1 393	0,88	0,94	0,06	6,66
	20/03/2009	20,1	5,73	576	2090	59,2	2,09	< 0,4	1262	2,32	3,17	1,62	10,86	4,97	373,3	< 1	77,8	< 1	10,4	3 381	15,1	21,43	19,65	-1,78	-8,68
	18/03/2009	21,4	5,85	558	2110	55,5	2,68	< 0,4	1281	< 1	2,47	0,58	12,39	5,89	415,5	< 1	44,4	1,2	9,7	2 903	33,8	21,65	21,28	-0,36	-1,69
	10/03/2010	20	5,61	255	2410												20,4	1,69	19,61	3 987	9,3				
	26/05/2009	24,0	5,39	556	2090	42,1	5,43	< 0,4	1 446	12,50	7,37	3,39	13,95	2,56	391,5	909,1	70,9	3,1	42	4 793	46,6	24,42	20,76	-3,66	-16,19
	03/06/2009	22,6	5,31	558	2300	97,6	6,58	< 0,4	1 293	18,89	4,77	5,9	12,33	4,44	449,0	319,0	460,6	7,4	52	8 287	543,0	23,03	23,59	0,56	2,39
TSN_L_003 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	19,2	6,57	558	73,9	26,8	1,07	< 0,01	7,79	1,98	0,85	0,19	6,06	0,55	10,26	< 1	963	29,63	16	126	440,6	0,65	0,86	0,21	27,55
	22/01/2009	19,8	7,01	525	75,4	37,8	1,12	0,11	9,49	2,50	0,21	< 0,02	4,83	3,72	6,5	1,0	2 641	93,08	14	296	2 067	0,88	1,14	0,27	26,44
	20/03/2009	20,7	5,62	561	2140	50,6	2,13	< 0,4	1219	3,43	5,03	3,66	12,68	7,42	372,1	< 1	53,8	1,1	15,7	3 775	13,0	20,62	20,04	-0,58	-2,86
	18/03/2009	22,1	5,74	467	2090	56,1	3,15	< 0,4	1238	2,95	2,53	0,55	14,41	8,76	408,7	1,5	43,3	< 1	15,1	3 070	14,1	21,04	21,69	0,65	3,04
	10/03/2010	20,7	5,57	321	2420												23,9	1,46	30,97	4 104	7,8				
	26/05/2009	24,3	5,3	559	2200	52,5	7,92	< 0,4	1 356	10,01	6,27	3,19	15,32	4,98	378,1	386,8	74,5	3,3	46	5 674	44,8	23,16	20,30	-2,86	-13,17
	03/06/2009	23	5,21	568	2410	83,0	6,94	< 0,4	1 326	25,67	6,79	10,76	20,62	10,53	655,9	283,4	496,4	9,2	64	10 580	544,2	23,48	34,83	11,35	38,93
TSN_L_004 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	19,3	6,64	545	76,8	35,4	1,25	0,07	6,04	1,39	0,60	0,19	6,66	0,48	10,01	< 1	1 144	27,27	15	191	1 103	0,76	0,91	0,15	18,30
	22/01/2009	19,8	7,11	533	91,2	36,6	1,11	0,13	7,67	2,20	0,48	0,17	5,21	0,53	10,03	< 1	3 028	83,59	25	244	2 187	0,82	1,06	0,24	25,68
	20/03/2009	20,7	5,54	567	1980	37,8	2,52	< 0,4	1237	2,20	2,34	2,68	12,48	6,04	378,9	< 1	105,2	< 1	14,9	5 109	23,4	20,69	20,04	-0,65	-3,21
	18/03/2009	22,1	5,7	581	2120	53,7	1,26	< 0,4	1239	3,18	1,12	0,46	14,2	6,93	410,3	1,5	74,1	< 1	12,6	3 943	13,5	20,97	20,99	0,02	0,11
	10/03/2010	20,7	5,54	319	2370												27,3	1,28	24,14	5 143	10,9				
	26/05/2009	24,3	5,22	560	2120	57,3	5,07	< 0,4	1 313	11,85	5,34	3,56	14,72	2,78	374,5	824,6	77,7	2,7	42	5 657	52,6	22,51	19,67	-2,83	-13,44
	03/06/2009	22,9	5,24	567	2270	87,8	4,72	< 0,4	1 270	20,12	5,31	6,38	15,28	5,06	495,5	352,5	483,0	6,9	53	9 226	649,4	22,48	25,85	3,37	13,95
TSN_L_005 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	19,4	6,89	542	77	28,1	1,03	< 0,01	9,03	1,5	0,59	0,21	7,1	0,15	10,47	< 1	985	23,52	18	112	824,5	0,68	0,88	0,20	25,36
	23/01/2009	19,7	7,02	541	114,4	46,4	0,91	0,18	10,65	1,76	0,69	0,17	6,13	0,59	12,34	< 1	2 727	74,51	27	284	2 087	1,01	1,22	0,21	18,73
	30/03/2009	19,3	5,46	487	2230	50,0	1,15	< 0,4	1300	1,50	3,83	2,06	14,1	5,25	406,3	< 1	50,9	< 1	14,8	4 438	19,0	21,85	21,32	-0,53	-2,46
	19/03/2009	20,8	5,76	565	2140	68,9	2,75	< 0,4	1271	3,69	1,53	0,80	16,33	6,10	416,3	< 1	34,1	< 1	13,1	3 780	12,1	21,79	21,85	0,07	0,32
	11/03/2010	20,2	5,69	344	2410												27,8	1,27	26,06	4 799	10,3				
	26/05/2009	22,7	5,4	560	2050	43,3	6,20	< 0,4	1 261	5,79	12,19	3,11	16,38	2,82	386,1	878,9	64,8	2,0	48	5 319	51,5	21,34	20,26	-1,08	-5,17
	04/06/2009	21,9	5,35	565	2210	82,4	4,54	< 0,4	1 213	18,01	5,34	5,61	15,75	5,71	488,8	290,9	507,6	6,0	56	9 179	495,6	21,42	25,94	4,52	19,09
TSN_L_006 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	19,4	6,88	532	64,4	32,94	1,18	0,08	4,01	1,41	0,77	0,24	4,78	0,21	8,79	< 1	4 495	40,8	20	262	2 454	0,67	1,15	0,48	52,72
	23/01/2009	19,8	7,3	535	99,9	46,36	1,84	0,19	5,48	2,34	1,03	0,18	4,93	0,90	13,40	1,5	8 571	90,27	23	482	1 615	0,95	1,58	0,63	49,88
	30/03/2009	19,2	4,9	525	2180	25,01	2,67	< 0,4	1273	3,88	1,92	0,73	12,91	17,69	369,5	1,6	168,1	6,5	41,0	7 061	196,6	21,10	20,59	-0,51	-2,42
	19/03/2009	20,8	5,58	572	2140	42,09	2,04	< 0,4	1256	3,50	2,33	0,61	12,96	20,98	392,1	2,9	28,4	1,1	22,5	5 059	33,2	21,08	21,92	0,84	3,89
	11/03/2010	20,1	5,49	337	2400												16,4	2,22	44,10	5 085	29,7				
	26/05/2009	22,8	4,89	590	2040	37,21	6,87	< 0,4	1 237	6,87	4,91	0,69	11,57	15,6	354,6	745,2	71,4	6,9	68	7 361	226,3	20,90	19,78	-1,12	-5,52
	04/06/2009	21,9	5,18	573	2130	59,8	4,13	< 0,4	1 242	15,66	6,47	5,05	16,31	23,22	531,6	267,0	389,9	10,7	69	7 439	1 086	21,46	29,78	8,33	32,51

Tableau XI - Analyses chimiques des lixiviats des essais batch effectués sur les sols correspondant aux contrôles céréaliers de la campagne 2008. Analyse après filtration <0,45 µm des solutions.

Dénomination	Date de prélèvement	Paramètres physiques				Anions en mg/L					Cations en mg/L					Silice mg/L	Métaux en µg/L					Total ANIONS en mg/L	Total CATIONS en mg/L	Ecart Anion/Cation en mg/L	Balance ionique en %
		T°C	pH	Eh mV/ENH	Cond µS/cm	HCO3-	Cl-	NO2-	NO3-	SO4--	Na+	NH4+	K+	Mg++	Ca++		Fe	Pb	Cd	Zn	Al				
TSN_L_007 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	20,0	6,81	563	58,5	30,5	0,78	0,08	3,83	1,34	0,63	0,18	5,19	0,54	10,78	< 1	2 206	32,29	18	147	1 881	0,63	1,08	0,46	53,49
	23/01/2009	20,3	7,02	530	97,6	53,7	0,91	0,17	5,01	1,63	1,01	0,17	6,70	0,76	16,95	2,1	6 353	125,3	19	457	1 454	1,04	1,65	0,61	45,43
	30/03/2009	19,9	5,1	556	2150	21,4	1,61	< 0,4	1284	1,35	1,46	0,6	10,62	10,38	389,4	< 1	76,1	1,5	20,6	7 440	50,5	21,13	20,89	-0,24	-1,16
	19/03/2009	21,8	5,57	569	2140	51,9	2,2	< 0,4	1235	3,81	1,49	0,44	11,33	13,32	392,3	1,4	28,9	< 1	14,4	5 018	25,9	20,91	21,21	0,30	1,41
	11/03/2010	20,8	5,6	320	2140												21,8	1,29	23,46	5 329	12,7				
	26/05/2009	23,3	5,16	572	2030	34,2	4,63	< 0,4	1 215	4,44	5,45	1,21	10,79	6,87	384,0	500,6	45,5	2,4	50	7 261	69,9	20,39	20,54	0,16	0,76
	04/06/2009	22,5	5,31	566	2010	70,8	5,34	< 0,4	1 250	15,60	5,22	3,81	12,30	8,4	442,3	332,2	363,4	5,5	53	9 399	869,6	21,80	23,92	2,12	9,26
TSN_L_008 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	21/01/2009	20,0	6,95	559	58	26,8	0,77	< 0,01	4,06	1,26	0,68	0,17	4,41	0,47	10,77	< 1	1 073	29,22	16	106	794,5	0,57	0,88	0,31	42,63
	23/01/2009	20,3	7,05	541	128,5	63,4	2,16	0,12	4,78	1,32	0,89	0,24	7,45	0,75	15,71	< 1	3 150	107,8	22	307	2 142	1,22	1,51	0,28	20,61
	30/03/2009	19,8	5,4	535	2150	42,7	5,26	< 0,4	1304	< 1	1,89	0,32	8,25	4,95	402,2	< 1	43,7	< 1	20,1	4 861	25,2	21,88	20,94	-0,94	-4,40
	19/03/2009	21,9	5,71	464	2060	42,7	2,76	< 0,4	1239	2,00	1,76	0,42	9,74	6,44	414,0	1,3	21,5	117,9	18,4	4 094	17,7	20,80	21,66	0,86	4,05
	11/03/2010	20,6	5,55	321	2400												27,3	1,51	36,18	5 276	9,4				
	26/05/2009	23,2	5,36	562	2040	55,5	3,78	< 0,4	1 226	6,42	5,17	0,94	9,52	3,24	419,5	656,0	52,4	1,9	53	5 444	55,4	20,93	21,90	0,97	4,53
	04/06/2009	22,6	5,37	562	2130,0	76,3	5,46	< 0,4	1 225	22,14	5,63	4,96	10,53	5,22	466,2	236,6	374,9	6,3	59	8 808	580,6	21,62	24,83	3,21	13,82
TSN_L_009 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) H ₂ O (24h) bis HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	26/01/2009	18,7	6,78	559	74,1	43,9	1,22	< 0,01	8,21	1,60	0,68	0,19	7,13	0,33	10,59	< 1	2 178	40,21	19	168	1 663	0,94	1,09	0,15	14,63
	27/01/2009	19,2	7,3	542	98,7	45,1	0,98	0,20	9,19	1,76	0,36	0,07	6,77	< 0,02	13,18	1,8	4 879	119,3	21	542	4 676	0,97	1,65	0,67	51,53
	28/01/2009	19,6	6,99	531	103,3	40,3	0,81	0,27	8,87	1,43	0,22	0,08	7,11	0,41	13,02	1,3	3 698	108,5	24	296	3 346	0,87	1,45	0,58	49,83
	27/03/2009	19,9	5,29	557	2150	59,2	2,35	< 0,4	1292	1,69	2,67	0,64	14,87	7,72	407,8	< 1	52,6	< 1	38,2	5 601	26,6	21,91	21,69	-0,22	-1,00
	31/03/2009	20,5	5,55	482	2110	45,8	2,3	< 0,4	1250	3,11	2,11	0,97	18,07	8,3	420,0	1,4	67,5	2,7	31,1	4 337	25,7	21,04	21,65	0,61	2,86
	12/03/2010	20,3	5,57	364	2340												12,4	1,14	55,60	5 209	9,6				
	28/05/2009	21,2	5,38	571	2040	48,2	3,97	< 0,4	1 252	6,56	5,21	1,2	13,86	4,01	387,9	386,7	56,9	2,4	67	6 081	66,3	21,23	20,53	-0,70	-3,36
	27/05/2009	20,7	5,28	579	2370	77,5	6,27	< 0,4	1 330	24,56	7,14	7,08	17,24	6,27	502,9	135,2	327,6	6,3	97	9 715	545,0	23,41	26,22	2,81	11,33
TSN_L_010 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	26/01/2009	18,9	6,98	540	58,3	35,4	0,78	< 0,01	3,15	1,33	0,70	0,15	3,87	0,26	9,86	< 1	4 367	38,76	13	180	1 483	0,70	1,06	0,36	41,16
	27/01/2009	19,1	7,42	533	77,7	35,4	0,68	0,05	3,80	1,18	0,26	< 0,02	4,56	1,96	9,13	1,4	8 077	92,75	23	459	2 595	0,70	1,48	0,78	71,49
	27/03/2009	20	5,04	586	2250	21,4	1,48	< 0,4	1303	2,68	1,40	0,44	10,55	16,33	388,3	2,1	69,9	1,7	40,5	6 100	107,4	21,46	21,28	-0,19	-0,87
	31/03/2009	20,6	5,46	484	2180	37,2	1,61	< 0,4	1295	2,75	3,49	0,36	11,53	18,97	406,8	2,8	29,9	1,4	28,1	3 919	27,9	21,60	22,43	0,83	3,76
	12/03/2010	20,1	5,52	361	2330												10,9	1,48	47,18	4 395	19,6				
	28/05/2009	21,1	5,1	588	2060	16,5	5,00	< 0,4	1 240	5,02	5,84	0,93	10,5	12,76	369,6	852,9	54,4	5,3	38	6 040	141,8	20,52	20,27	-0,25	-1,20
	27/05/2009	20,7	5,18	584	2250	47,6	4,83	< 0,4	1 312	23,29	6,65	5,52	12,12	16,42	452,0	110,5	354,7	7,6	68	7 309	1 232	22,56	24,89	2,32	9,79
TSN_L_011 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	26/01/2009	19,6	6,76	546	57,5	39,0	0,72	< 0,01	2,08	1,21	0,66	0,14	3,93	0,7	10,02	< 1	4 016	46,77	16	185	1 203	0,73	1,05	0,32	35,90
	27/01/2009	19,8	7,4	534	83,2	29,3	0,73	0,09	2,68	1,25	0,20	< 0,02	4,55	< 0,02	13,27	1,8	6 447	65,61	20	290	6 496	0,58	1,87	1,28	104,63
	27/03/2009	21	3,12	662	2360	0,0	2,73	< 0,4	1277	4,70	2,19	0,39	11,82	20,6	349,5	3,8	229,6	243,9	64,6	11 470	4 761	20,77	20,44	-0,33	-1,59
	31/03/2009	22,6	3,53	556	2120	0,0	2,08	< 0,4	1276	2,52	2,83	0,32	11,67	23,52	371,0	4,9	120,4	106,1	55,2	11 230	2 568	20,69	19,57	-1,12	-5,56
	12/03/2010	20,9	3,63	397	2310												75,0	116,7	87,10	12 660	1639				
	28/05/2009	21,8	3,38	672	2160	0,0	27,95	< 0,4	1 305	8,80	6,06	0,66	25,09	19,6	355,5	614,2	296,1	126,8	104	10 830	10 310	22,02	21,79	-0,23	-1,06
	27/05/2009	21,2	3,49	670	2190	0,0	6,31	< 0,4	1 290	21,94	6,56	4,92	11,44	24,26	385,0	260,8	2 177	143,5	107	12 610	9 656	21,44	21,37	-0,08	-0,35
TSN_L_012 H ₂ O (2h) H ₂ O (24h) HNO ₃ (2h) HNO ₃ (24h) HCl (24h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (2h) HNO ₃ + H ₂ O ₂ (24h)	26/01/2009	19,6	6,92	550	78,7	37,8	1,48	< 0,01	6,51	1,91	1,94	0,14	2,83	0,15	10,62	< 1	908	24,77	14	83	505,2	0,81	0,81	0,00	-0,10
	27/01/2009	19,8	7,35	538	94,0	43,9	1,35	0,16	6,76	1,81	0,83	< 0,02	2,60	0,16	11,79	1,6	1 973	81,61	23	141	1 190	0,91	0,95	0,03	3,43
	27/03/2009	21	3,57	644	2360	0,0	3,95	< 0,4	1235	4,22	3,45	0,37	7,71	13	390,1	1,6	178,0	83,6	92,3	18 800	1 952	20,12	21,70	1,59	7,58
	31/03/2009	22,6	4,46	532	2170,0	21,4	2,39	< 0,4	1236	2,93	4,09	0,33	7,64	14,49	398,4	2,4	87,7	17,5	48,6	14 000	1 771	20,42	22,07	1,66	7,81
	12/03/2010	20,9	4,43	368	2350												21,4	17,64	85,12	15 810	472,7				
	28/05/2009	21,9	3,82	644	2090	0,0	5,17	< 0,4	1 271	5,44	7,06	0,53	7,24	9,68	375,1	622,8	169,4	32,2	107	17 640	1 818	20,76	20,79	0,02	0,12
	27/05/2009	21,1	4,24	629	2180,0	26,2	7,73	< 0,4	1 242	14,94	8,91	2,87	7,65	13,92	428,2	623,5	623,7	32,8	100	16 810	5 072	20,99	24,21	3,21	14,22

Tableau XI – Suite.

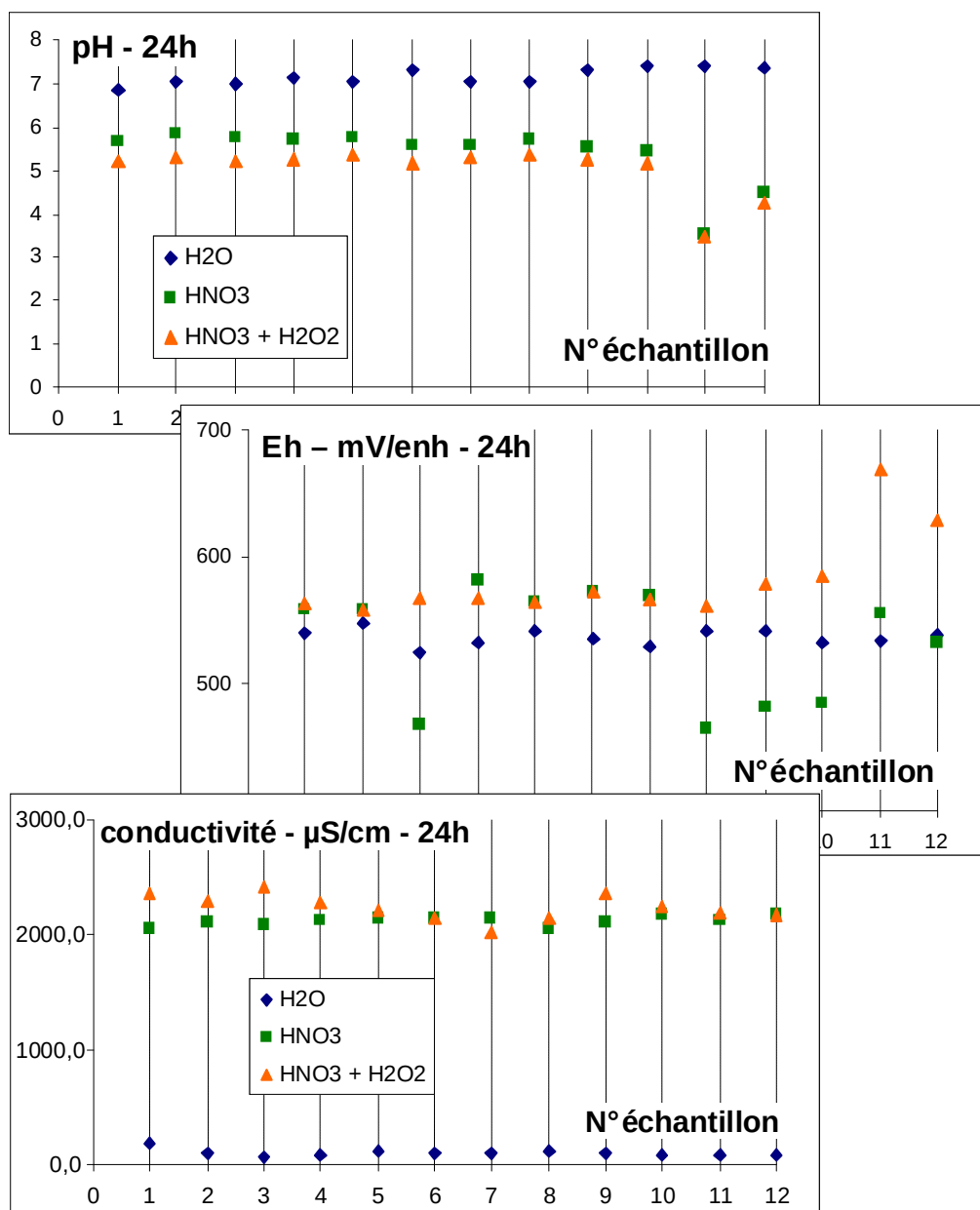


Figure 71 – Paramètres physico chimiques des lixiviats des tests batch effectués sur les échantillons de sol correspondant aux contrôles des céréales de la campagne 2008.

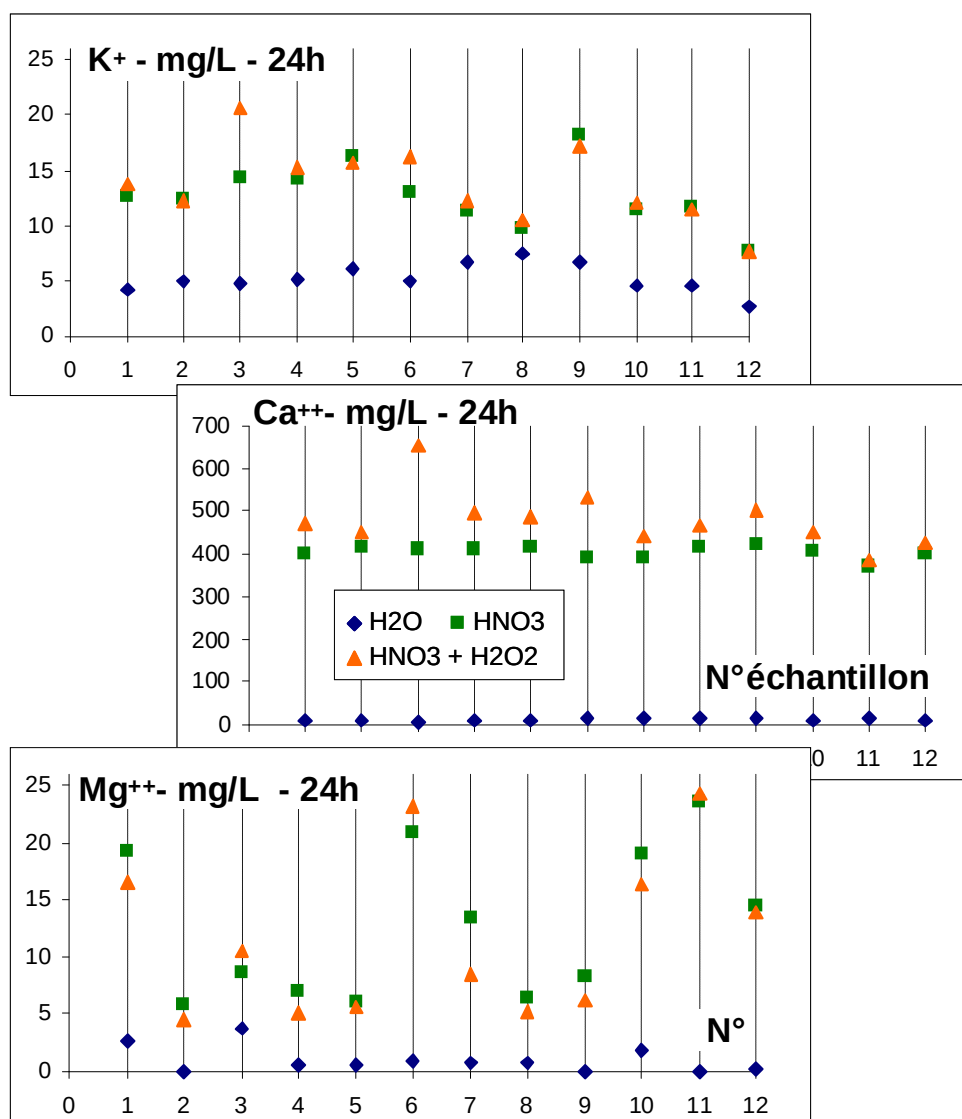


Figure 72 – Concentrations en cations alcalins et alcalino-terreux des lixiviats des tests batch effectués sur les échantillons de sol correspondant aux contrôles des céréales de la campagne 2008. Le sodium n'est pas donné car l'H₂O₂ utilisé pour les tests n'était pas dépourvu de Na.

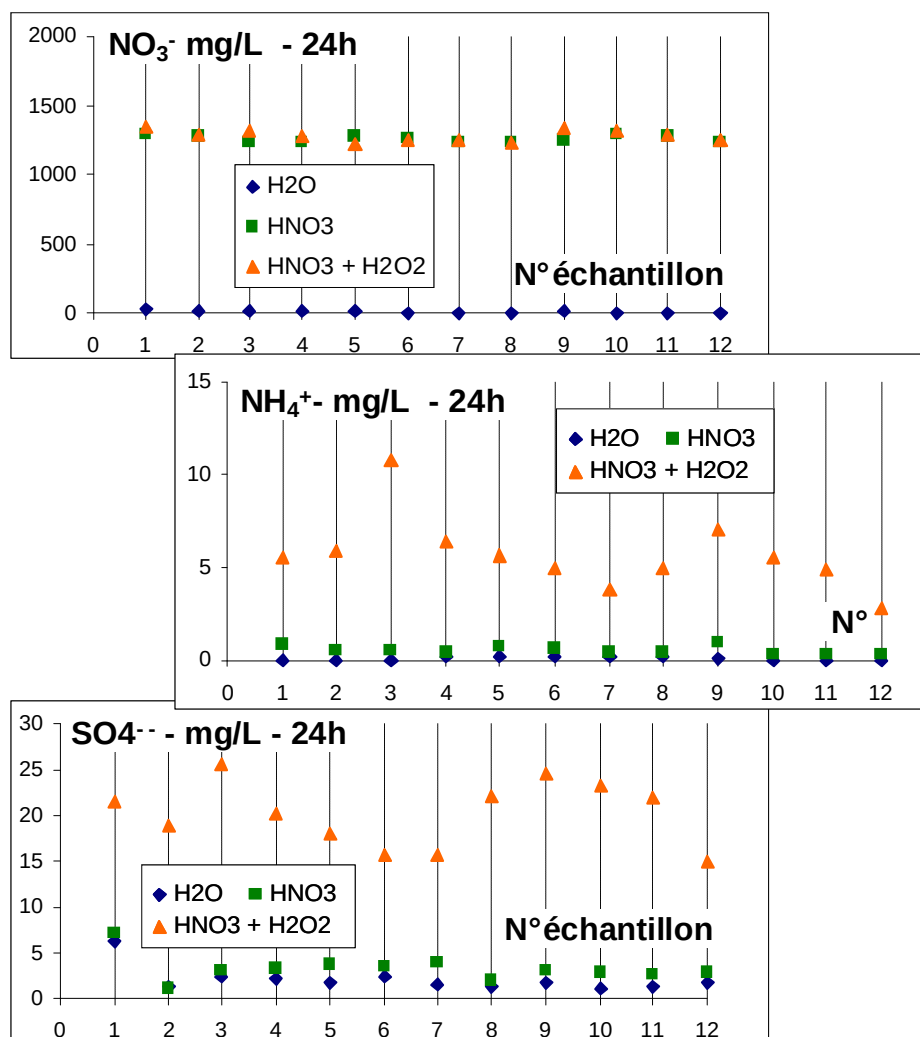


Figure 73 – Concentrations des espèces de N et S dans les lixiviats des tests batch effectués sur les échantillons de sol correspondant aux contrôles des céréales de la campagne 2008. Les concentrations en NO₃⁻ sont directement liées à l'acide introduit dans les solutions d'attaque. De l'azote réduit (ammonium) et du soufre sont libérés lors de l'attaque oxydante.

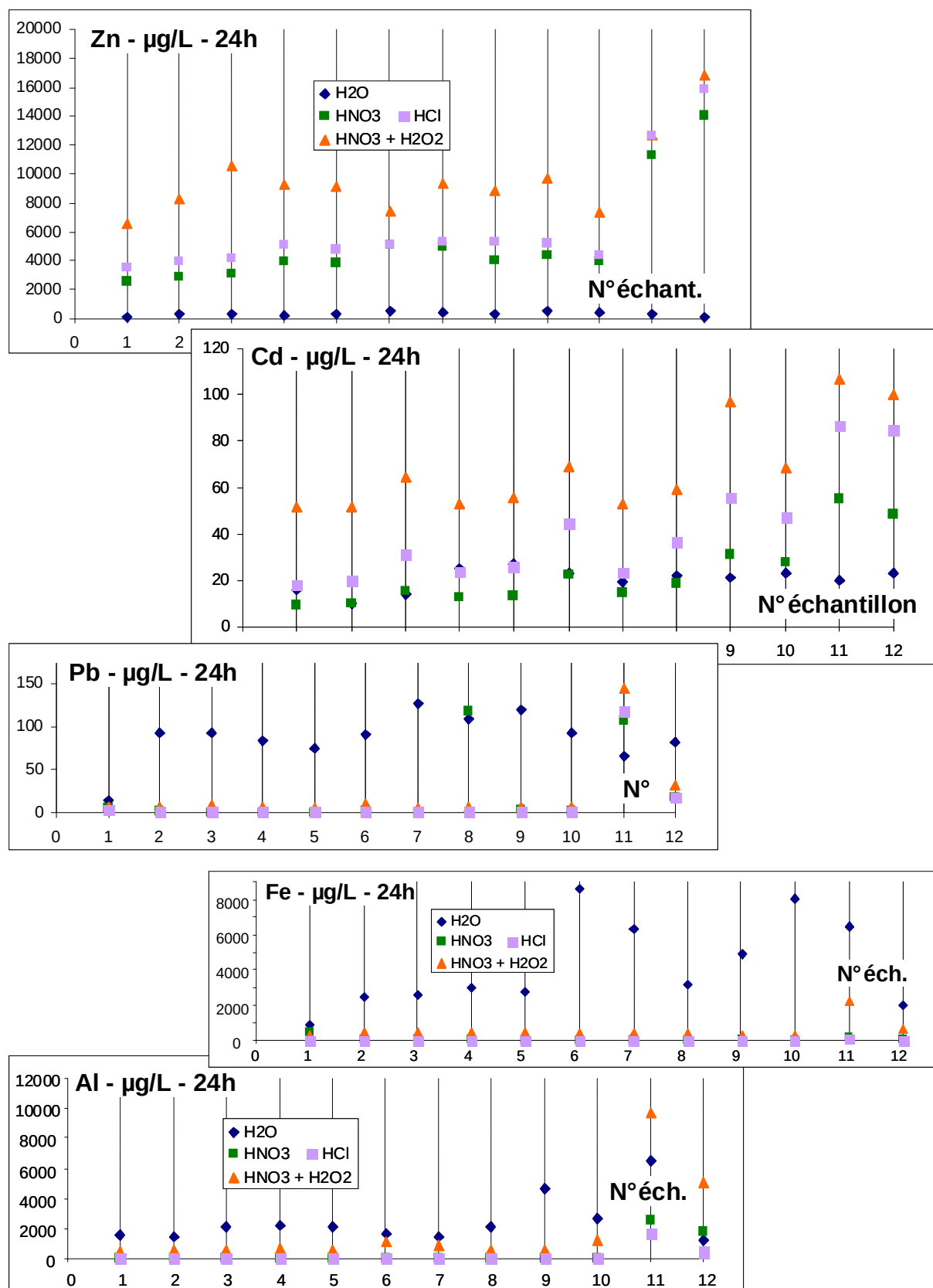


Figure 74 – Concentrations d'Al et Fe et des EMT dans les lixiviats des tests batch effectués sur les échantillons de sol correspondant aux contrôles des céréales de la campagne 2008. Noter que pour Al, Fe et Pb les concentrations apparaissent plus fortes dans les tests à l'eau que dans les tests à l'acide.

5.2.3 Présence de colloïdes dans les lixiviats des tests batch

Les "singularités" des concentrations de certains éléments métalliques dans les lixiviats des tests batch ont fait soupçonner la présence de particules fines contenant ces éléments. En effet, les concentrations en cations alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les anions, étaient comparables dans tous les tests, seuls certains éléments métalliques étaient affectés par des valeurs très fortes et qui ne s'expliquaient pas par la géochimie des solutions. Aussi il a été procédé à différents tests de centrifugation des solutions. Ces tests de centrifugation ont d'une part, été faits sur des solutions déjà analysées et dont il restait un aligot, et d'autre part, sur une série complémentaire de tests effectués systématiquement sur 2 échantillons (un échantillon des prélèvements de contrôle et l'échantillon de référence PC01 déjà utilisé dans les essais de percolation. L'ensemble des essais comparatifs effectués est donné par le tableau XII et les résultats analytiques dans le tableau XIII.

	échantillon	TSN-L-004	TSN-L-011	TSN-L-012	PC01
tests batch 24 h	H ₂ O				
	HNO ₃				
	HNO ₃ + H ₂ O ₂				
	HCl				
	H ₂ O				
	H ₂ O + x3 000 trs/mn				
	H ₂ O + x20 000 trs/mn				
	HCl + x20 000 trs/mn				
	H ₂ O + x20 000 trs/mn				
	H ₂ O				
	HNO ₃				
	HNO ₃ + x20 000 trs/mn				
	HCl				
	HCl + x20 000 trs/mn				
	HCl + H ₂ O ₂				
	HCl + H ₂ O ₂ + x20 000 trs/mn				

Tableau XII – Procédures successives mises en œuvre pour caractériser les lixiviats des essais batch. Tous les échantillons ont été préalablement filtrés à < 0,45 µm. Les essais ont eu pour objectif de tester la présence de particules fines et/ou de colloïdes dans les solutions filtrées.

5.2.3.1 Reproductibilité des tests

Le tableau XIII et la figure 75 permettent de comparer les résultats de tests batch qui ont été dédoublés, voire triplés et quadruplés. Ils montrent que la reproductibilité est variable. Certains tests successifs montrent une très bonne reproductibilité. D'autres tests montrent des écarts significatifs entre 2 tests et qui sont vraisemblablement à imputer aux conditions expérimentales, comme la manière de prélever les solutions et/ou le temps de décantation plus long (?). C'est le cas de l'échantillon TSN-L-004 et TSN-L-011 lixiviés à H₂O : le troisième et le second test donnent des concentrations diminuées quasi de moitié pour Al et Fe, alors que les métaux lourds ne sont pas affectés (Tab. XIII).

Dénomination		paramètres physiques				anions en mg/L					cations en mg/L					silice mg/L	métaux en µg/L				
		T°C	pH	Eh mV/ENH	Cond µS/cm	Cl-	NO2-	NO3-	SO4--	F-	Na+	NH4+	K+	Mg++	Ca++	SiO ₂	Fe	Al	Pb	Cd	Zn
TSN L_004	H ₂ O	19,8	7,11	533	91	37	1,1	0,1	7,7	2,2	0,5	0,2	5,2	0,5	10	< 1	3 028	2 187	84	25	244
	H ₂ O bis	21,8	6,34	375	123												3 146	2 100	76	1	644
	H ₂ O ter	20,9	6,79	298	117												2 471	1 007	162	2	314
	H ₂ O + x3 000trs/mn	21,3	6,02	325	116												1 177	1 157	51	1	480
	H ₂ O + x20 000trs/mn	20,9	6,79	298	117												194	210	42	1	93
	HNO ₃	22,1	5,70	581	2 120	54	1,3	< 0,4	1 239	3,2	1,1	0,5	14	6,9	410	1,5	74	13	< 1	13	3 943
	HNO ₃ + H ₂ O ₂	22,9	5,24	567	2 270	88	4,7	< 0,4	1 270	20	5,3	6,4	15	5,1	495	353	483	649	7	53	9 226
	HCl	20,7	5,54	319	2 370												27	11	1	24	5 143
	HCl + x20 000trs/mn	17,4	5,46	332	2 310												33	16	4	26	4 123
TSN L_011	H ₂ O	19,8	7,40	534	83	29	0,7	0,1	2,7	1,3	0,2	< 0,02	4,6	< 0,02	13	1,8	6 447	6 496	66	20	290
	H ₂ O bis	21,8	6,55	351	104												4 053	1 635	38	1	458
	H ₂ O + x3 000trs/mn	21,4	6,27	285	97												1 097	1 386	23	<0,5	341
	HNO ₃	22,6	3,53	556	2 120	0,0	2,1	< 0,4	1 276	2,5	2,8	0,3	12	24	371	4,9	120	2 568	106	55	11 230
	HNO ₃ + H ₂ O ₂	21,2	3,49	670	2 190	0,0	6,3	< 0,4	1 290	22	6,6	4,9	11	24	385	261	2 177	9 656	144	107	12 610
	HCl	20,9	3,63	397	2 310												75	1 639	117	87	12 660
TSN L_012	H ₂ O	19,8	7,40	534	83	29	0,7	0,1	2,7	1,3	0,2	< 0,02	4,6	< 0,02	13	1,8	6 447	6 496	66	20	290
	H ₂ O + x20 000trs/mn	20,8	6,20	321	103												271	143	7	<0,5	63
	HNO ₃	22,6	4,46	532	2 170	21	2,4	< 0,4	1 236	2,9	4,1	0,3	7,6	14	398	2,4	88	1 771	18	49	14 000
	HNO ₃ + H ₂ O ₂	21,1	4,24	629	2 180	26	7,7	< 0,4	1 242	14,9	8,9	2,9	7,7	14	428	624	624	5 072	33	100	16 810
	HCl	20,9	4,43	368	2 350												21	473	18	85	15 810
	HCl + x20 000trs/mn	17,4	4,92	348	2 280												55	404	7	93	11 950
TSN L_012 bis	H ₂ O	19,6	6,75	285	103	2,1	0,2	13	1,9	0,2	4,1	0,5	3,6	0,8	14		750	6 798	73	1	170
	H ₂ O + x20 000trs/mn	19,6	6,75	285	103	2,1	0,2	13	1,6	0,2	3,9	0,5	3,4	0,9	13		111	199	40	1	63
	HCl	20,9	4,88	353	2 360	576	<1	14	4,0	<1	4,6	0,7	6,8	20	371	3,0	54	333	23	18	12 400
	HCl + x20 000trs/mn	20,9	4,88	353	2 360	546	<1	14	4,0	<1	5,0	1,0	7,4	21	381	3,1	48	989	23	20	12 350
	HNO ₃	20,2	5,11	361	2 100	4,1	<1	1 114	3,8	<1	4,6	0,7	6,6	19	354	3,0	109	608	28	11	10 420
	HNO ₃ + x20 000trs/mn	20,2	5,11	361	2 100	3,9	<1	1 103	3,5	<1	4,4	0,7	6,1	17	325	4,1	36	654	17	12	10 340
	HCl + H ₂ O ₂	21,5	4,16	439	2 450	572	<1	16	9,9	<1	4,4	2,3	7,3	16	390		383	2 011	171	14	16 000
	HCl + H ₂ O ₂ + x20 000trs/mn	21,5	4,16	439	2 450	559	<1	18	7,6	<1	4,4	2,4	7,1	17	388		494	1 901	163	14	15 740
PC 01	H ₂ O	23,5	6,73	335	228	2,4	0,9	66	1,6	0,3	3,8	1,8	10	2,2	29	1,9	747	289	74	2	197
	H ₂ O + x20 000trs/mn	23,5	6,73	335	228	2,3	1,0	61	1,9	0,3	3,7	1,6	10	2,2	28	1,7	385	141	40	1	94
	HCl	24,2	5,84	333	2 450	571	<1	69	3,4	<1	3,3	1,9	13	8,1	419	2,6	12	18	13	13	2 956
	HCl + x20 000trs/mn	24,2	5,84	333	2 450	576	<1	68	<1	<1	3,3	2,0	13	7,5	412	2,4	17	23	22	14	2 954
	HNO ₃	23,1	5,88	334	2 230	8,0	<1	1 234	10	<1	3,0	1,8	12	6,8	382	2,5	15	15	9	8	2 585
	HNO ₃ + x20 000trs/mn	23,1	5,88	334	2 230	<1	<1	1 193	2,7	<1	3,0	1,7	12	6,8	381	2,5	15	17	9	8	2 572
	HCl + H ₂ O ₂	23,2	5,41	368	2 720	567	<1	70	19	<1	3,3	8,3	14	8,1	409		236	507	21	7	8 325
	HCl + H ₂ O ₂ + x20 000trs/mn	23,2	5,41	368	2 720	568	<1	74	18	<1	3,4	8,8	14	8,9	436		433	603	19	7	8 218
						diminué après centrifugation										augmenté après centrifugation					

centrifugation sur lixiviats différents

centrifugation sur même lixiviat

Tableau XIII - Analyses chimiques des lixiviats des essais batch complémentaires effectués pour le contrôle des colloïdes. Toutes les analyses ont été faites après filtration classique à <0,45 µm des solutions. Des différentes centrifugations ont été effectuées, d'abord sur de nouveaux test de percolation, puis de façon plus systématique avec analyses filtrées et centrifugées sur le même lixiviat.

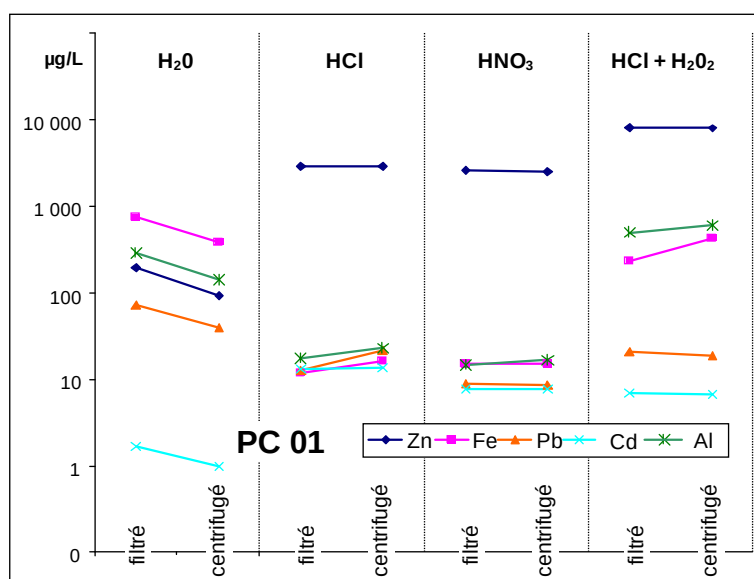
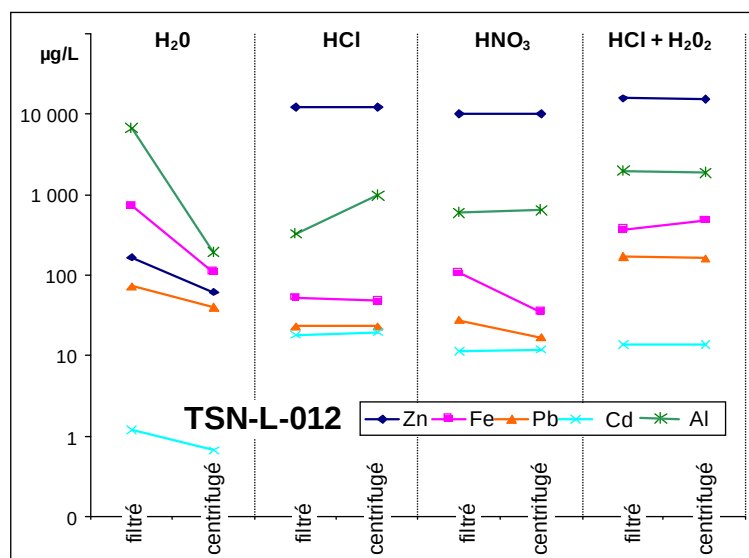


Figure 75 – Schéma montrant les variations des concentrations en métaux dans les différents tests batch et les variations introduites par la centrifugation (20 000 tours/mm pendant 2 h) des lixiviats. Le schéma montre clairement que la centrifugation élimine une proportion importante de métaux des lixiviats à l'H₂O. Il existe une importante fraction colloïdale porteuse de métaux dans ces lixiviats. Le schéma illustre aussi l'importance des acides dans la libération de Zn, alors que Al, Fe et Pb sont surtout libérés quand la matière organique est attaquée par H₂O₂.

5.2.3.2 Effet de la centrifugation

La centrifugation des lixiviats à l'eau distillée a un effet drastique sur les concentrations en éléments métalliques, en particulier Al et Fe, mais aussi, dans une moindre mesure, de façon très régulière sur le Pb, moins systématique sur Zn, et est sans effet notoire sur Cd (Tab. XIII et Fig. 75). Certaines concentrations sont divisées par 20, c'est à dire que 95% des éléments présents dans ces lixiviats sont éliminés par centrifugation (voir Al de TSN_L_012bis et Al et Fe de TSN_L_011) (Tab. XIII). Il faut noter que l'effet de la centrifugation est progressif, puisque les concentrations commencent à chuter dès une centrifugation de 3 000 t/mn pendant 2 heures.

Il faut encore souligner, qu'un test (éch. TSN_L_012 bis, lixiviation HCl) montre une concentration plus forte en Al après centrifugation. En l'absence d'une donnée comparable nous considérons qu'il y a peut-être là une difficulté analytique. Néanmoins on peut envisager qu'il s'agit éventuellement de colloïdes ou complexes organiques moins denses que la solution acide et qui surnageraient. Ce phénomène de concentrations plus fortes se retrouve dans d'autres tests. Même si c'est dans des proportions plus faibles, une légère augmentation des concentrations est à noter dans les tests HCl (Tab. XIII et Fig. 75). Des colloïdes organiques seraient libérés par la lixiviation HCl et ils seraient porteurs de métaux.. On ne peut exclure que de tels colloïdes existent aussi dans les lixiviations à H₂O, mais leur effet n'est pas perceptible, car ce sont les colloïdes minéraux qui l'emportent dans le bilan.

5.2.3.3 Interprétation

L'abaissement des concentrations après centrifugation indique clairement que pour les lixiviations à l'eau distillée une grande partie des éléments métalliques sont sous forme figurée, colloïdale. La nature des colloïdes n'est pas connue, organique, complexés, ou simplement oxy-hydroxydes minéraux ? Aucune des solutions acides ne montre la présence de colloïdes. Deux explications peuvent être avancées.

- Les colloïdes sont très solubles et sont donc attaqués par l'acide ? Mais dans ce cas les produits de dissolutions devraient se retrouver dans les solutions et celles-ci atteindre des concentrations proches de celles des lixiviats H₂O bruts, avant centrifugation. Ce n'est pas le cas.
- Les colloïdes ne sont pas récupérés dans les lixiviats, car les solutions acides provoquent la floculation des colloïdes, qui s'agglomèrent et de ce fait sont retenus sur les filtres <45 µm.

Ces colloïdes n'ont pas été détectés dans les essais de percolation sur colonnes, car la percolation à travers la colonne de sol joue le rôle de filtre et en même temps ces essais se font sans agitation de l'échantillon, donc pas de risque de disperser les particules fines et les colloïdes présents dans l'échantillon.

Il faut retenir de ces essais qu'une fraction des métaux des sols de Pierrelaye est sous la forme colloïdale, fraction fine aisément transportée dans l'eau, mais aussi dans l'air. Mais, ces fractions colloïdales sont surtout très sensibles à la dissolution et peuvent ainsi être mises en solution et exportées vers la nappe.

5.3 Conclusion : comparaison des résultats à des tests normalisés.

Les tests conduits à l'eau distillée sont équivalents aux tests en batch selon la norme EN-12 457 1-4 – tests dits statiques ou de conformité. Il faut en particulier souligner que les tests normalisés en batch se font avec un rapport solide/liquide (S/L) de 1/10, que les solutions sont récupérées après 15 mn de repos, puis filtrée avec un filtre <0,45 µm. C'est la procédure appliquée pour les tests menés lors de cette étude. Les résultats d'analyse obtenus avant centrifugation sont donc conformes à la procédure préconisée pour les tests normalisés. Ce sont les résultats de ces tests batch qui déterminent la recevabilité des terres pour le stockage des terres en installation de stockage de déchets inertes. Pour cela il faut convertir les concentrations des éluants en les rapportant à la masse du solide de l'essai afin d'obtenir la teneur en métaux lixiviés pour 1 kg de matière sèche (terre). Ces résultats sont présentés dans le tableau XIV.

Il ressort de ces essais batch qu'aucun échantillon testé n'est recevable pour un stockage en déchets inertes. Les résultats des tests dépassent en moyenne 3 fois la valeur seuil pour Pb, 10 fois la valeur seuil pour Cd et environ 10 fois la valeur seuil admise pour le Zn.

Dénomination	Métaux en µg/L					Métaux en mg/kg de matière sèche					fraction sol. mg/kg ms
	Fe	Pb	Cd	Zn	Al	Fe	Pb	Cd	Zn	Al	
TSN_L_001	850	13,8	16,0	71,0	1 568	17,0	0,3	0,32	1,42	31,4	2 079
TSN_L_002	2 417	92,3	10,0	274	1 393	48,3	1,8	0,20	5,48	27,9	1 452
TSN_L_003	2 641	93,1	14,0	296	2 067	52,8	1,9	0,28	5,92	41,3	1 449
TSN_L_004	3 028	83,6	25,0	244	2 187	60,6	1,7	0,50	4,88	43,7	1 414
TSN_L_005	2 727	74,5	27,0	284	2 087	54,5	1,5	0,54	5,68	41,7	1 720
TSN_L_006	8 571	90,3	23,0	482	1 615	171	1,8	0,46	9,64	32,3	1 778
TSN_L_007	6 353	125	19,0	457	1 454	127	2,5	0,38	9,14	29,1	1 951
TSN_L_008	3 150	108	22,0	307	2 142	63,0	2,2	0,44	6,14	42,8	2 072
TSN_L_009	4 879	119	21,0	542	4 676	97,6	2,4	0,42	10,8	93,5	1 795
TSN_L_010	8 077	92,8	23,0	459	2 595	162	1,9	0,46	9,18	51,9	1 393
TSN_L_011	6 447	65,6	20,0	290	6 496	129	1,3	0,40	5,80	129,9	1 344
TSN_L_012	1 973	81,6	23,0	141	1 190	39,5	1,6	0,46	2,82	23,8	1 487
PC 01	747	289	73,8	1,68	197	14,9	1,5	0,03	3,94	5,8	2 439
seuil pour stockage en déchets inertes						-	< 0,5	< 0,04	< 4	-	<4000

Tableau XIV – Teneurs en métaux lixiviés rapportées à 1 kg de matière sèche. Tous les échantillons testés dépassent les critères pour l'admission des terres en stockage dans des installations pour déchets inertes. Les sols de labour analysés dépassent souvent de plus de 10 fois les seuils fixés, et ceci pour plusieurs éléments.

6 Recherche d'antibiotiques résiduels

6.1 Problématique

L'élimination des antibiotiques est souvent incomplète lors du traitement des eaux usées, et à fortiori ils s'accumulent d'autant plus lors d'épandage d'eaux brutes, non traitées comme cela a été le cas à Pierrelaye où des eaux brutes ont été épandues jusqu'en 2000, puis des eaux clari-floculées jusqu'en 2005.

De faibles taux d'épuration ont été signalés pour certains composés comme les sulfaméthoxazole, triméthoprim et certains macrolides, qu'on attribut à leur faible potentiel d'adsorption aux boues d'épuration (McArdell *et al.*, 2003 ; Paxeus 2004 ; Lindberg *et al.*, 2005). La décharge d'eaux usées traitées dans les eaux de surface a été reconnue comme une source potentielle de contamination en antibiotiques (Miao *et al.*, 2004). En fait, comparé à la documentation exhaustive dont on dispose sur la contamination des sols par les métaux lourds, très peu de choses sont connues concernant la contamination par des produits pharmaceutiques et en particulier des antibiotiques. De tels composés actifs sont néanmoins susceptibles d'agir sur les microorganismes des sols, même à faible concentration, et de ce fait présenter des sérieux risques environnementaux (Westergaard *et al.*, 2001 ; Schauss *et al.*, 2009). De plus, métaux lourds et antibiotiques sont suspectés d'inter-réagir en favorisant la résistance des bactéries (Baker-Austin *et al.*, 2006 ; Matyar *et al.*, 2008). Et de nombreuses questions subsistent à propos de l'impact à long terme sur les organismes vivants d'expositions à faibles doses de contaminants organiques et minéraux en situation de terrain.

Ceci est particulièrement importants pour les antibiotiques qui ont de fortes propriétés d'absorption, et pour lesquels l'accumulation dans les sols, à la surface des constituants aussi bien minéraux qu'organiques, est avérée (Chang *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2009). De plus, la migration vers des horizons plus profonds des composés les plus mobiles représente un risque additionnel de contamination des nappes phréatiques (Kinney *et al.*, 2006 ; Ternes *et al.*, 2007 ; Heberer *et al.*, 2008). Il a été montré que certains antibiotiques ont une demi-vie relativement longue, de plusieurs mois, dans les sols (Marengo *et al.*, 1997), alors que d'autres sont biodégradés en quelques jours (Burkhardt & Stamm, 2007 ; Kotzerke *et al.*, 2008). Il a été montré que l'adsorption des antibiotiques sur les constituants des sols jouait un rôle important dans cette persistance, en réduisant les possibilités de biodégradation (Ingerslev & Halling-Sorensen, 2001). Néanmoins, les études *in situ* de la distribution et de l'accumulation des antibiotiques restent rares, il a été clairement montré que leur comportement dépendait largement de la nature des molécules (Kinney *et al.*, 2006 ; Ternes *et al.*, 2007). Le rôle de la nature du sol et des caractéristiques des constituants sur le devenir des molécules antibiotiques est peu documenté.

Dans cette perspective, nous nous sommes attachés à comparer *in situ* le devenir d'éléments non-biodégradables, qui jouent le rôle de traceurs du fonctionnement des sols, avec des molécules antibiotiques *a priori* biodégradables. L'étude s'est focalisée sur 2 groupes d'antibiotiques qui ont des propriétés contrastées : 1) les quinolones, connues pour leurs fortes capacités d'absorption sur des constituants des sols, et 2) les sulfonamides, qui présentent des caractères de mobilité.

6.2 Méthodologie

6.2.1 Echantillonnage

Neuf échantillons de sol de labour (profondeur 15-25 cm) ont été prélevés le long du profil du Bois-Boulet (Fig. 76) ainsi que les différents horizons de 2 profils de sols (T1-18 et T6-02) jusqu'à 1,50 m de profondeur.

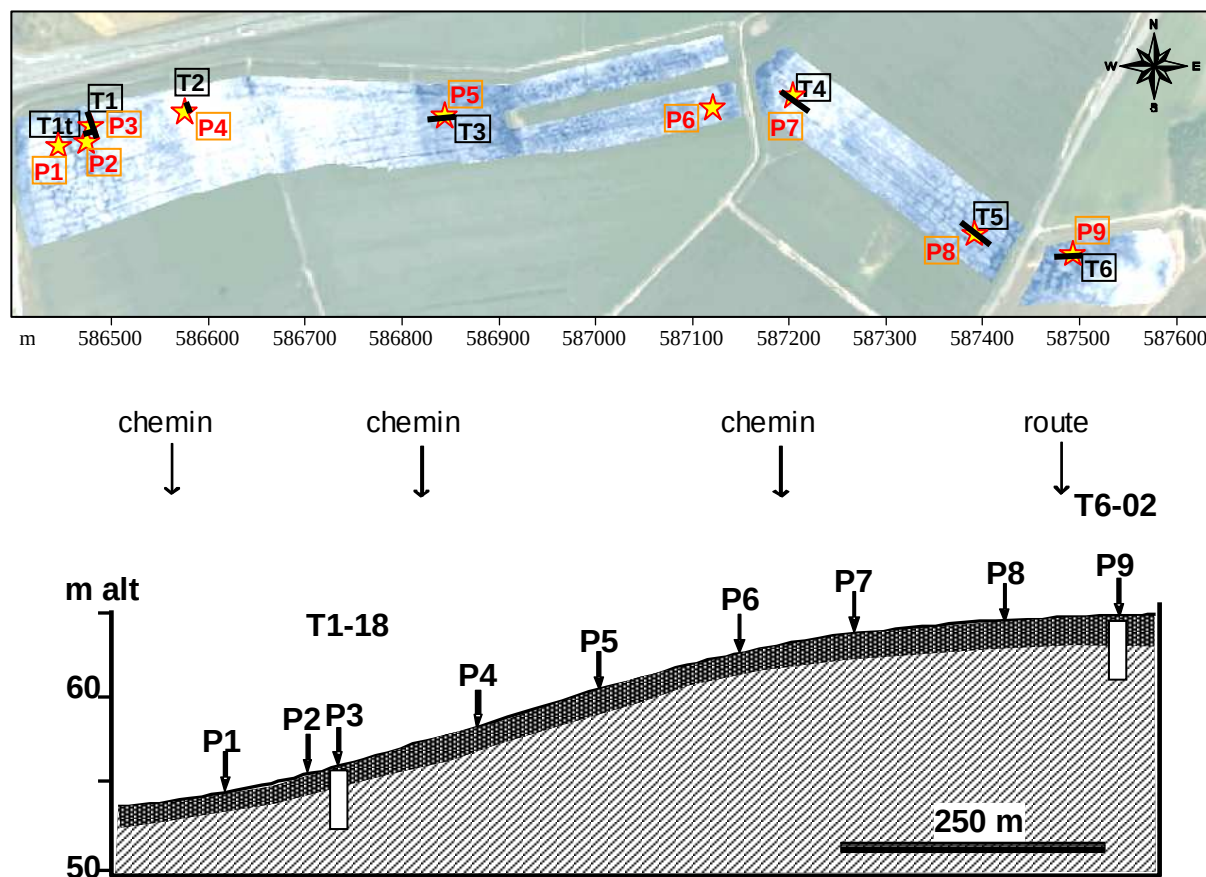


Figure 76 – Localisation des échantillons étudiés pour la recherche d'antibiotiques. Outre les sols de labour ont été échantillonnés 2 profils dans les tranchées T1 et T6.

6.2.2 Analyse des antibiotiques

Une première sélection de 17 composés a été faite pour leur usage en médecine humaine et vétérinaire pour le traçage des antibiotiques dans les eaux de la Seine (Tamtam *et al.*, 2008). Une optimisation de la méthode d'extraction des antibiotiques des sols a été faite. Des tests d'extraction au Soxwave ont été conduits à différents pH, de pH2 à pH10, pour déterminer pour chaque composé les conditions optimales d'extraction. Il n'a pas pu être trouvé un pH unique qui puisse être utilisé pour les différentes familles de composés : pour les quinolones les meilleurs rendements ont été obtenus à faible pH, avec de très faibles rendements pour les fluoroquinolones, et *vice-versa* à pH élevé. Ainsi, il a été adopté un protocole avec 2 extractions successives, une première en milieu acide à pH2, puis une seconde en milieu alcalin à pH10. Avec ce protocole les extractions étaient satisfaisantes pour les quelques composés ci-dessous et qui ont été retenus pour cette étude : sulfamethoxazole (sulfamides), diaminopyrimidine (trimethoprime), acide nalidixique, acide oxolinique, acide pipemidique, flumequine (quinolones), norfloxacin (fluoroquinolones).

Les antibiotiques ont été extraits de 2g de sol humide en utilisant un extracteur Soxhlet combiné à des micro-ondes (Soxwave 100, Prolabo), selon la procédure adaptée de Prat *et al.* (2006) et détails dans Tamtam *et al.* (2009).

6.2.3 Résultats

Le contenu en antibiotiques des sols est donné dans le tableau XV. Finalement, ce sont 3 antibiotiques (acide nalidixique, acide oxolinique, flumequine) qui ont été trouvés dans les sols de labour et un 4^{ème} (sulfamethoxazole) dans les horizons plus profonds.

Les concentrations les plus élevées ont été observées dans les échantillons P3 et P6 pour l'acide oxolinique, acide nalidixique et flumequine. Les antibiotiques des horizons de labour sont inter-corrélés (Fig. 77), ce qui est cohérent avec une source d'apport commune. La distribution des antibiotiques le long des profils étudiés est donnée par la figure 78.

	depth (cm)	sulfamethoxazole ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	oxolinic acid ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	nalidixic acid ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	flumequine ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	TOC (g kg^{-1})
P1	15	< <i>ld</i>	< 1.2*	3.5	< 2.2*	<i>nd</i>
P2	15	< <i>ld</i>	2.2	9.0	2.7	16.4
P3	15	< <i>ld</i>	4.8	20.8	6.9	38.9
	20	< <i>ld</i>	4.8	18.4	6.7	26.9
	40	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	3.8	< <i>ld</i>	1.5
	60	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	1.1	< <i>ld</i>	1.3
	75	2.5	< <i>ld</i>	< 1*	< <i>ld</i>	2.8
	90	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< 1*	< <i>ld</i>	0.7
	100	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< 1*	< <i>ld</i>	1.6
	115	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	2.7
	130	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	0.9
P4	15	< <i>ld</i>	< 1.2*	8.0	2.2	17.1
P5	15	< <i>ld</i>	1.2	6.2	< 2.2*	14.5
P6	15	< <i>ld</i>	5.9	22.1	6.3	<i>nd</i>
P7	15	< <i>ld</i>	1.3	7.7	3.0	13.0
P8	15	< <i>ld</i>	1.2	8.1	2.9	15.9
P9	20	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	12.8
	35	< <i>ld</i>	< 1.2*	4.7	< 2.2*	1.2
	50	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	2.1
	70	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	1.3
	100	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	1.8
	120	< 2*	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	2.0
	150	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	< <i>ld</i>	1.4

Tableau XV – Concentrations des 4 antibiotiques le plus souvent détectés dans les échantillons de la séquence du Bois-Boulet et contenu en carbone organique (TOC) des échantillons. (<*ld*) inférieure à la limite de détection ; (*) détecté mais sous la limite de quantification ; (*nd*) non déterminé.

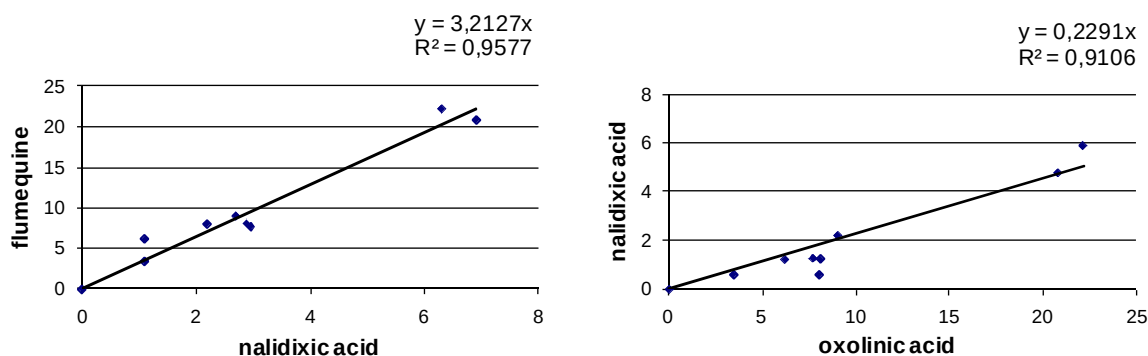


Figure 77 – Inter-corrélations entre les antibiotiques dosés dans l'horizon de labour. Quand les concentrations mesurées étaient comprises entre la limite de détection et de quantification, les concentrations ont été considérées comme égales à la moitié de la limite de quantification.

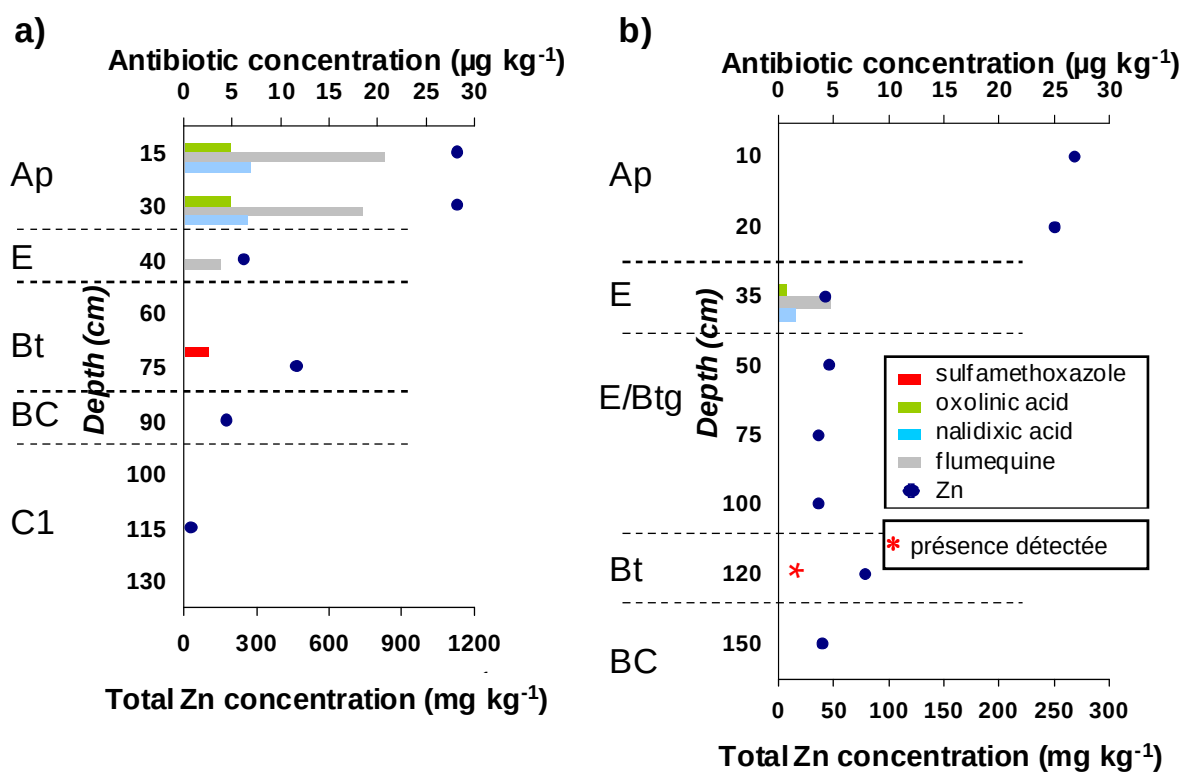


Figure 78 – Distribution verticale des antibiotiques dans les horizons pédologiques des profils T1-18 (a) et T6-02 (b) en relation avec les teneurs en Zn dans ces profils.

Dans le profil T1-18 (Fig. 78a), les concentrations les plus élevées en quinolones sont observées dans l'horizon de labour (Ap). Dans l'horizon E sous-jacent, il n'a pas été détecté d'acide oxolinique ni de flumequine, et les concentrations en acide nalidixique décroissent fortement. Aucun antibiotique de la famille des quinolones n'a été détecté dans les horizons plus profonds. Pour le profil T6-02 (Fig. 78b), une distribution verticale différente est mise en évidence : les antibiotiques de la famille des quinolones sont absents de l'horizon superficiel (Ap), mais ils sont détectés dans l'horizon E sous-jacent, à des concentrations similaires à celles rencontrées dans le même horizon du profil T1-18. En revanche, le sulfamethoxazole a été peu détecté dans les échantillons superficiels de l'horizon de labour, mais est présent dans les horizons Bt des profils étudiés. De façon surprenante, les concentrations en sulfamethoxazole sont plus fortes dans cet horizon profond que dans l'horizon superficiel.

6.2.4 Discussion

La distribution spatiale des concentrations en antibiotiques dans l'horizon de labour est directement liée à la géométrie et à la proximité du réseau de distribution des eaux usées, comme pour la distribution des métaux lourds (Lamy *et al.*, 2004 ; van Oort *et al.*, 2008; Bourennane *et al.*, 2006). Les échantillons proches des bouches d'irrigation montrent les plus fortes valeurs en antibiotiques, tout comme en métaux et en matière organique. Les antibiotiques, les métaux et la matière organique ont la même source, le déversement des eaux usées.

Dans les 2 profils étudiés, la distribution des antibiotiques montre un comportement opposé entre les 2 familles : les quinolones ont principalement été trouvées dans les horizons de surface, alors que le sulfamethoxazole n'a été rencontré que dans les horizons Bt plus profonds. Une telle immobilisation des antibiotiques dans les horizons pédologiques superficiels a également été mise en évidence pour les fluoroquinolones norfloxacine et la ciprofloxacine, dans des sols amendés par des eaux usées (Golet *et al.*, 2003). Ces derniers composés n'ont pas été détectés lors de notre étude, malgré des propriétés similaires aux quinolones. Nos résultats suggèrent une association des quinolones avec la matière organique et qui limiterait leur migration vers la profondeur. La non-détection de quinolones dans l'horizon de labour P9 du profil T6-02 est éventuellement liée à la faible teneur en matière organique et métaux lourds de ce site de la partie amont de la toposéquence échantillonnée. Une gestion différente de l'irrigation de ce site, au regard des quantités déversées et de la qualité des eaux, est peut-être la raison du comportement particulier des antibiotiques dans l'horizon de labour de ce site. Néanmoins, la présence d'acides oxolinique et nalidixique et de flumequine dans l'horizon E du profil T6-02 indique que des quinolones ont un jour été apportées à l'horizon de labour.

En revanche, la détection de sulfamethoxazole dans les horizons argileux Bt plus profonds, est en accord avec les observations publiées sur la capacité de migration dans les sols d'autres sulfonamines (Blackwell *et al.*, 2007 ; Burkhardt & Stamm, 2007). Ces horizons Bt interceptent aussi du zinc, vraisemblablement sous forme de Zn^{++} sur les charges négatives des complexes argilo-ferrugineux (Blackwell *et al.*, 2007 ; Burkhardt & Stamm, 2007), conduisant à des concentrations plus ou moins marquées de Zn. Cette migration du sulfamethoxazole à plus de 1 m de profondeur est en accord avec les résultats rapportant la présence de ces antibiotiques dans les eaux de nappe (Lindsey *et al.*, 2001 ; Sacher *et al.*, 2001 ; Ternes *et al.*, 2007).

6.3 Conclusion : présence et persistance des antibiotiques

Cette étude met en évidence la contamination des sols par des antibiotiques à partir de l'épandage d'eaux usées. Quatre composants ont été détectés à différentes concentrations dans les échantillons de sol : oxolinic acid, nalidixic acid, flumequine et sulfamethoxazole. Les relations entre antibiotiques, carbone organique et métaux polluants (Zn) indique une source unique de contamination, les eaux usées.

Comme l'apport d'eaux usées a continuellement diminué sur ces parcelles depuis 2000, avec arrêt total en 2005, la détection de concentrations significatives d'antibiotiques dans les sols de labour, démontre une certaine persistance des antibiotiques dans les sols. Les profils de concentration montrent une concentration plus forte en quinolone dans les horizons de labour riches en matière organique, et des concentrations faibles de ces composés dans les horizons E plus profonds et de texture plus sableuse. Ce comportement est conforme aux propriétés d'absorbance reconnues pour ces molécules. En revanche, le sulfamethoxazole a été détecté dans les horizons argileux Bt plus profonds, au même niveau où se font les accumulations de Zn, suggérant des mécanismes similaires d'adsorption électrostatique.

Cette étude montre une similarité de comportement des antibiotiques et des métaux lourds dans les sols contaminés.

7 Conclusions générales et perspectives

Les travaux menés dans le cadre de cette étude permettent d'amorcer la discussion sur la pollution des sols de la plaine de Pierrelaye replacée dans la perspective de l'avenir de ce site.

7.1 La structure des sols

La prospection géophysique a complètement renouvelé la connaissance de la structure des sols au regard de la continuité des sols avec le sous-sol et plus particulièrement la nappe.

Les niveaux argileux, horizon Bt des sols, sont discontinus. Les zones argileuses ont été structurées par les phénomènes de cryoturbation périglaciaire. Elles sont discontinues et forment un réseau polygonal plus ou moins continu constitué d'invaginations à l'origine de structures argileuses épaissies et qui forment des poches relativement imperméables. Le cœur de ces structures polygonales est en général dépourvu de niveau argileux, la terre de labour repose directement sur le substratum calcaire. Ces zones dépourvues d'horizon Bt sont probablement les zones préférentielles d'infiltration de l'eau des sols. C'est par ces zones que se fait sûrement l'essentiel des transferts de métaux vers la nappe.

Cette structure héritée des climats périglaciaires anciens a une seconde incidence sur la valorisation future de la plaine. Dans l'hypothèse d'un décapage mécanique, pour mise en stock des terres polluées, la plaine se présenterait comme un patchwork de zones à terres argilo sableuses d'environ 1m de profondeur, et surtout des zones rocheuses/caillouteuses où affleurent les calcaires de l'Eocène moyen. Ceci n'est sûrement pas sans incidence sur une éventuelle végétalisation ou forestation de la plaine. Que faire pousser ? Les sols rocheux, calcaires, seraient pauvres, probablement propices aux pins, les zones correspondant aux polygones argileux (sur une maille d'environ 30 m) seraient probablement plus favorables au développement de feuillus (Fig. 79).

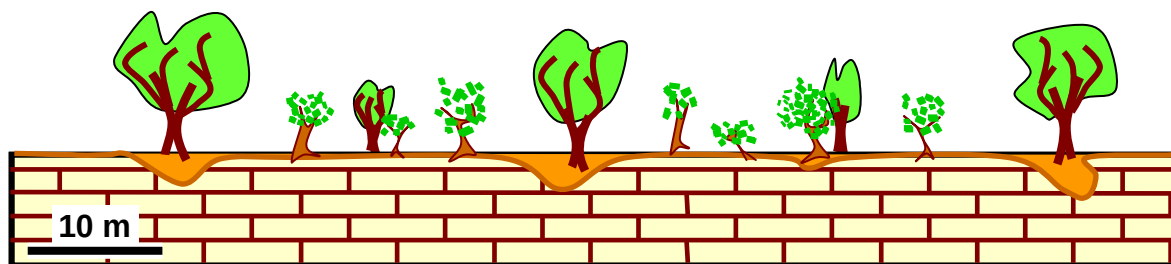


Figure 79 – Schéma "prospectif" de la végétalisation de la plaine en cas de décapage de l'horizon de labour. Les zones argileuses correspondant aux polygones cryoturbés présenteront des terres avec réserve hydrique, mais les zones calcaires seront beaucoup plus sèches et pauvres.

7.2 Le fonctionnement des sols

L'étude des sols a mis en lumière l'impact de l'irrigation sur les organisations fondamentales des matériaux constitutifs des sols. C'est une altération particulière, spécifique des sols hydromorphes et temporairement noyés : la ferrolyse. Elle provoque une acidification des sols par oxydation du fer. Les conséquences de la ferrolyse au niveau des propriétés des sols se résument par :

- 1) une diminution de la teneur en argile, entraînant une baisse de 30 à 50% de la CEC dans l'horizon E ;

- 2) une évolution de la minéralogie du cortège argileux, dominé par des smectites gonflantes dans les sols témoins, vers une argile de type Intergrade, riche en aluminium, non gonflante ;
- 3) une augmentation des proportions d'Al et de Fe échangeable sur le complexe d'échange, ainsi qu'une diminution de la teneur en Fe libre, et un enrichissement relatif en aluminium.

La dégradation des argiles par la ferrollyse touche la rétention des polluants métalliques.

Par ailleurs, les sols anciennement irrigués se caractérisent aussi par l'abondance des matériaux amorphes et mal cristallisés, métastables, tant minéraux qu'organiques. L'essentiel des métaux est lié à ces phases métastables. Il n'y a pas dans les sols de complexes ou de minéraux stables qui séquestrent les métaux de façon durable. Toutes les phases porteuses de métaux sont plus ou moins directement liées aux anciennes conditions d'hydromorphie (irrigation). **L'arrêt de l'irrigation va déstabiliser progressivement ces complexes porteurs et libérer à échéance plus ou moins lointaine les métaux retenus.**

7.3 La mobilité des métaux

Les essais de lixiviation sur colonnes et en batch ont montré que :

- 1) l'acidité augmentait la mobilité des métaux, particulièrement Zn, mais aussi Pb et Cd ;
- 2) l'oxydation de la matière organique libérait des quantités importantes de métaux.

Ces résultats doivent également être replacés dans une perspective d'évolution des sols de la plaine. La richesse en matière organique de ces sols est due aux apports par les eaux d'épandage. L'accumulation et la préservation de cette matière organique est essentiellement le fait de l'hydromorphie engendrée par l'irrigation intensive (voir étude EPANDAGRI). Avec l'arrêt de l'irrigation le caractère hydromorphe des sols a disparu. Les sols sont aérés et oxygénés, la matière organique va progressivement s'oxyder et sa teneur se réduire. Cette altération/oxydation de la matière organique va engendrer une acidification des sols. Deux étapes successives peuvent être envisagées :

- 1) dans un premier temps l'acide engendré par l'altération de la matière (augmentée de l'acidité naturelle des eaux de pluie) va dissoudre les carbonates des sols, le pH des sols restera tamponné tant que des carbonates seront présents ;
- 2) dans un second temps, quand les carbonates auront été dissous, l'acidité des sols se développera, les métaux libérés par l'altération de la matière organique, ainsi que ceux des autres fractions minérales chargées, deviendront mobiles et seront progressivement évacués vers la nappe.

Il est difficile de prédire le pas de temps de ces altérations. Il est fonction de nombreux facteurs (contenu en carbonates, contenu en matière organique, acidité générée,) et très variable spatialement (van Oort *et al.*, 2008 ; Dairon, 2011 ; Fujisaki, 2010). Néanmoins, **on peut émettre l'hypothèse que l'acidification progressive des sols et la libération concomitante de métaux peut intervenir en une ou quelques dizaines d'années.**

7.4 Les polluants organiques

Les polluants organiques n'avaient pas fait l'objet de recherches jusqu'à présent. Une première étude a permis de mettre en évidence la **présence, et ceci de façon persistante, d'antibiotiques** (Tamtam *et al.*, 2010). D'autres familles sont probablement présentes. Ce sont des sujets d'étude très récents et peu de choses sont connues sur les effets de ces pollutions. Les résultats sur leur présence, persistance et distribution dans les profils de sol montrent que ces composés nécessitent d'être davantage étudiés.

7.5 Les alternatives

Si les sols restent en place... qu'advient-il ? Trois alternatives se dessinent (Fig. 80).

- 1) Avec l'arrêt de l'irrigation (qui est le cas actuel), la mobilité des métaux entraînera leur évacuation vers d'autres compartiments ... fixation totale ou plutôt partielle dans les roches du sous-bassement. Au regard de l'épaisseur des sols contaminés et de l'épaisseur des terrains géologiques désaturés sous ces sols, de l'ordre de 10 m, il y aura dispersion de la pollution, mais aussi dilution. Mais une partie des métaux transitera tôt ou tard vers la nappe, et de là vers les rivières. Là aussi dispersion et dilution. Quel est l'impact ? Jusqu'où est-il acceptable. Ce sont des questions qui restent entièrement ouvertes.
- 2) Si les sols continuent à être irrigués, mais de façon intensive pour maintenir l'hydromorphie, la mobilité des métaux sera réduite, mais non nulle, et les métaux migreront à terme dans le sous-bassement, mais moins vite.
- 3) Mais les sols qui restent en surface (irrigués ou non irrigués) resteront pollués pendant longtemps encore. Tant que ces sols seront en surface ils généreront des poussières ... agents de dispersion dans l'environnement, mais surtout risque d'inhalation pour les populations ... et pour le Plomb (et le Mercure également présent) l'ingestion est le risque d'intoxication.

Dans cette perspective, la poursuite de l'agriculture nécessiterait dans la mesure du possible une gestion de cultures à vocation non alimentaire (même si la valorisation du blé, du colza et du maïs en alimentation animale est autorisée – arrêté préfectoral de juin 2009), mais aussi une gestion des pratiques culturales qui limitent la génération des poussières (1) lors du travail de la terre, et (2) par des cultures couvrantes. **Le boisement est à double tranchant. La forêt évitera les travaux générateurs de poussière, de plus la litière de feuille protégera le sol de l'érosion et du soulèvement de poussière. Mais, d'un autre côté, l'évolution de la litière végétale accélèrera probablement l'acidification des sols et donc la mobilité des métaux vers la nappe.** Par ailleurs, si des activités de loisir sont mises en place, elles seront génératrice de poussière (par le piétinement). Il faudrait donc prévoir un traitement des zones fréquentées (équipements, chemins, sentiers, ...) par enlèvement des terres polluées de ces zones et remplacement par une couverture de terre non polluée.

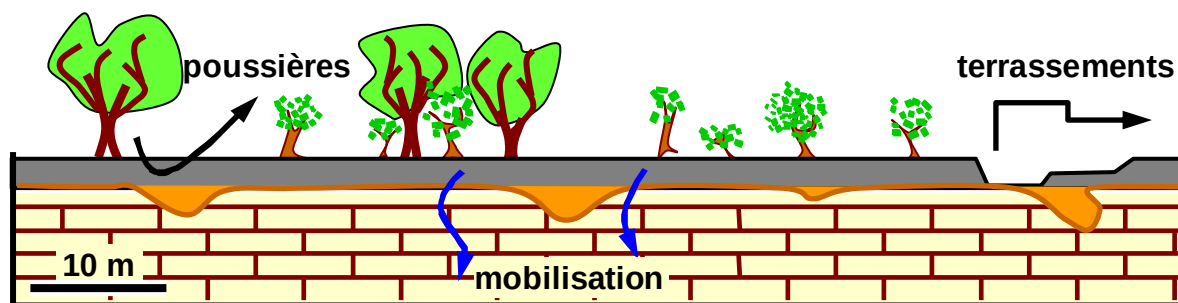


Figure 80 – Schéma récapitulant les différentes voies envisageables pour la dispersion de la pollution des sols de la plaine de Pierrelaye. La dispersion lors de travaux de terrassement apparaît comme un aléa majeur.

Enfin, dans tous les cas, il faut être attentif pour tous les travaux de terrassement qui seront entrepris. Avoir un plan de gestion des terres remuées et évacuée. L'expérience des dernières années a montré que dans le cas de travaux les terres étaient évacuées sans contrôle ! ... c'est là un danger majeur. Où vont les terres. Elles sont dispersées dans la nature ... mais la pollution n'est pas diluée ... elle est transplantée ... peut-être dans les aménagements urbains qui ont besoin de terres "arables" pour les aménagements paysagers, les jardins publics ... ou simplement les jardins des maisons particulières ! **La dispersion incontrôlée des terres est certainement un risque majeur.**

8 Références

- Abe, S.S., Oyediran, G.O., Masunaga, T., Yamamoto, S., Honna, T., Wakatsuki, T. 2009. Soil Development and Fertility Characteristics of Inland Valleys in the Rain Forest Zone of Nigeria: Mineralogical Composition and Particle-Size Distribution. *Pedosphere*, 19, 505-514.
- Abudelgawad G., Page A.L., Lund, L.J., 1975. Chemical weathering of glauconite. *Soil Science Society of America, Proceedings*, 39, 567-571.
- Afnor, 2004. *Évaluation de la qualité des sols. Recueil Normes et Réglementation*, 1. *Méthodes d'analyse chimique*. AFNOR, Paris.
- Amatekpor, J.K. 1989. The effect of seasonal flooding on the clay mineralogy of a soil series in the Volta Lake drawdown area, Ghana. *Land Degradation and Development*, 1, 89-100.
- Anderson D., 2004, *Glacial and Periglacial Environments*. Access to Geography, Hodder Arnold, London. 136 p.
- Baize, D. 2001. Evaluer les contaminations diffuses en éléments traces dans les sols. Journées Gemas-Comifer, Blois, pp 281-295.
- Baize, D., Lamy, I., van Oort, F., Dère, C., Chaussod, R., Sappin-Didier, V., Bermond, A., Bourgeois, S., Schmitt, C., Schwartz, C. 2002. 100 years spreading of urban waste water on market-garden soils close to Paris (France): subsequent impacts and hazards. *CDRom Transactions 17th World Congress of Soil Science*, August, 14-21, Bangkok, Thailand, 204, 1-10.
- Baker-Austin, C., Wright M.S., Stepanauskas R., McArthur J.V., 2006, Co-selection of antibiotic and metal resistance. *Trends Microbiol.*, 14(4), p. 176-182.
- Balabane, M., Balesdent, J. 1995. Medium-term transformations of organic nitrogen in a cultivated soil. *European Journal of soil Science*, 46, 497-505.
- Balabane, M., Faivre, D., van Oort, F., Dahmani-Muller, H. 1999. Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland. *Environmental Pollution*, 105, 45-54.
- Balesdent, J., Chenu, C., Balabane, M. 2000. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil & Tillage Research*, 53, 215-230.
- Barbiero, L., Mohan Kumar, M.S., Violette, A., Olivia, P., Braun, J.J., Kumar, C., Furian, S., Babic, M., Riotte, J., Valles, V. 2010. Ferrolysis-induced soil transformation by natural drainage in Vertisols of sub-humid South India. *Geoderma*, 156, 173-188.
- Barnhisel, R. I., Bertsch, P. M. 1989. Chlorites and hydroxyl-interlayered vermiculite and smectite. In: J.B. Dixon and S.B. Weed, Editors, *Minerals in Soil Environments* (2nd Edition), Soil. Sci. Soc. Am., Madison (1989), pp. 729-788. SSSA Book Ser. No. 1.
- Benn D.I., Evans D.J.A., 2010, *Glaciers and Glaciation*. Hodder Arnold, London, 816 p.
- Bertouille H., 1972, Effets du gel sur les sols fins. *Revue de Géomorphologie dynamique*, 2, XXI ème année, p. 71-84.
- Bingham, F.T., Page, A.L., Sims, J.R. 1964. Retention of Cu and Zn by H-Montmorillonite. *Soil Science of America Journal*, 28, 351-354.
- Blackwell P., Kay A., P, Boxall B.A., 2007, The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere*, 67(2), p. 292-299.
- Boivin, P., Saejiew, A., Grunberger, O., Arunin, S. 2004. Formation of soils with contrasting textures by translocation of clays rather than ferrolysis in flooded rice fields in Northeast Thailand. *European Journal of Soil Science*, 55, 713-724.
- Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M. 1978. *Soil chemistry. A. Basic Elements*. Developments in Soil Science, 5A. Elsevier, Amsterdam, 281 p.

- Bourennane H., Dère C., Lamy I., Cornu S., Baize D., van Oort F., King D., 2006, Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography. *Sci. Total Environ.*, 361, p. 229-248.
- van Breemen, N. 1998. *Plant-Induced Soil Changes: Processes and Feedbacks*. Kluwer Academic, Dordrecht.
- van Breemen, N., Buurman, P. 1997. *Soil Formation*. Kluwer Academic, Dordrecht.
- Brindley, G.W., Brown, G. 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London, Mineralogical Society, 495 p.
- Brinkman, R. 1970. Ferrollysis, a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, 3, 199-206.
- Brinkman, R. 1979. Ferrollysis, a soil-forming process in hydromorphic conditions. Doctoral thesis. Wageningen Publications. n° 699, Wageningen, The Netherlands.
- Brinkman, R., Jongmans, A.G., Miedema, R., Maaskant, P. 1973. Clay decomposition in seasonally wet soils: micro-morphological, chemical, and mineralogical evidence from individual argillans. *Geoderma*, 10, 259-270.
- Brinkman, R. 1977. Surface-water gley soils in Bangladesh : genesis. *Geoderma*, 17, 11-144.
- Brinkman, R., Jongmans, A.G., Miedema, R. 1977. Problem hydromorphic soils in north-east Thailand. 1. Environment and soil morphology. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 25, 108-125.
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, G., Stoops, G., Tursina, T. 1985. *Handbook for soil thin section description*. Waine Research Publications, Wolverhampton, UK
- Burkhardt M., Stamm C., 2007, Depth Distribution of Sulfonamide Antibiotics in Pore Water of an Undisturbed Loamy Grassland Soil. *J Environ Qual.*, 36(2), p. 588-596.
- Chaussod, R., Breuil, M.C., Echairi A., Nouaïm, R., Nowak V., Ranjard, L. 2003. *Qualité Biologique des Sols*. In: (Lamy, I. coord.) *Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées : bilan environnemental et possibilités de reconversions végétales*. 3^{ème} rapport du projet EPANDAGRI, INRA, Unité de Science du Sol, 204 p.
- Chang P.-H., Li Z., Jiang W.-T., Jean J.-S., 2009, Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, 46(1), p. 27-36.
- Chemin M., 2008, Etude géophysique. Site de Pierrelaye. Rapport Géocarta du 17/04/2008, 8 p.
- 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 à l'INA – Paris-Grignon.
- Citeau, L., Lamy, I., van Oort, F., Elsass, F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces*, 217, 11-19.
- Citeau, L., Gaboriaud, F., Elsass, F., Thomas, F., Lamy, I. 2006. Investigation of physico-chemical features of soil colloidal suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 287, 94-105.
- Dairon, R. 2011. *Impact d'un siècle d'irrigation par des eaux usées sur la pédogenèse et la contamination métallique des sols : le cas des LUVISOLS sableux de la plaine de Pierrelaye*. Rapport de stage M2, master ECH UPMC-AgroParisTech, pp. 35.
- Dère C., 2006, Mobilité et redistribution à long terme des éléments trace métalliques exogènes dans les sols : application à des Luvisols pollués par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye». Doctorat de l'ENGREF, Paris, spécialité Sciences de l'environnement.
- Dère C., Cornu S., Lamy I., 2007, Factors affecting the three-dimensional distribution of exogenous zinc in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewaters, *Soil Use and Management*, 22: 289-297
- Dère, C., Lamy, I., Jaulin, A., Cornu, S. 2007. Long-term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater. *Environmental Pollution*, 145, 31-40.

- Dère, C., Lamy, I., van Oort, F., Baize, D., 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 Géoscience*, 338, 565-573.
- Duchaufour, P. 1997. *Abrégé de pédologie*. Sol, végétation, environnement. Paris, Masson, 290 p.
- Eeckman, J. P., Laudelout, H. 1961. Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Colloid and Polymer Science*, 178, 99-107.
- Eaqub, M., Blume, H.P. 1982. Genesis of a so-called ferrolysed soil of Bangladesh. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 145, 470-482.
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L. 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 61, 4495-4505.
- Ehrlich, H.L. 1998. Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth Science Reviews*, 45, 45-60.
- Espiau, P., Pedro, G. 1983. Etude du phénomène de ferrolyse par voie expérimentale. Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux. *Science du Sol*, 3-4, 173-184.
- Fernandez, C., Labanowski, J., Cambier, P., Jongmans, A.G., van Oort, F. 2007. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn and Pb distribution in soil profiles. *European Journal of Soil Science*, 58, 547-559.
- Fujisaki, K. 2010. *Impacts des pratiques agricoles sur la pédogenèse : le cas des LUVISOLS sableux irrigués avec des eaux usées dans le Bassin Parisien*. Rapport M2, master MT2E, Université de Tours, pp. 39.
- Golet E.M., Xifra I., Siegrist H., Alder A. C., Giger W., 2003, Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 37(15), p. 3243-3249.
- Heberer T., Massmann G., Fanck B., Taute T., Dünnebier U., 2008, Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. *Chemosphere*, 73(4), p. 451-460.
- Huet-Taillanter S., Thiry M., 1998, Méthodes d'analyse des eaux : I – Chromatographie ionique en phase liquide. Rapport Ecole des Mines, LHM/RD/98/32, 45 p.
- Huet-Taillanter S., Thiry M., 1998, Méthodes d'analyse des eaux : II – Spectrométrie d'absorption atomique flamme et four. Rapport Ecole des Mines, LHM/RD/98/33, 40 p.
- Ingerslev F., Halling-Sorensen B., 2001, Biodegradability of Metronidazole, Olaquinox, and Tylosin and Formation of Tylosin Degradation Products in Aerobic Soil-Manure Slurries. *Ecotox. Environ. Safe*, 48(3), p. 311-320.
- Jacquat, O., Voegelin, A., Kretschmar, R. 2009. Local coordination of Zn in hydroxy-interlayered minerals and implications for Zn retention. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 73, 348-363.
- Jamagne, M., Bégon, J.-C. 1984. *Les sols lessivés de la zone tempérée*. Apports de la pédologie française. A.F.E.S. Livre Jubilaire, pp. 55-76.
- Kinney C. A., Furlong E. T., Werner S. L., Cahill J. D., 2006, Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25(2), p. 317-326.
- Kotzerke A., Sharma S., Schauss K., Heuer H., Thiele-Bruhn S., Smalla K., Wilke B.-M., Schlöter M., 2008, Alterations in soil microbial activity and N-transformation processes due to sulfadiazine loads in pig-manure. *Environ. Poll.*, 153(2), p. 315-322.
- Labanowski, J., Sebastia, J., Foy, E., Jongmans, A.G., Lamy, I., van Oort, F. 2007. Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout. *Environmental Pollution*, 149, 59-69.
- Lamy I., Denaix L., Chaussod R., Schwartz C., Baize D., Bermond A., 2004, Etude d'un secteur agricole pollué par des épandages d'eaux usées: bilan environnemental et

- possibilités de reconversions végétales. In: Rapport final, document de synthèse, Unité de Science du Sol, INRA, Versailles. 33 p.
- Lamy, I., van Oort, F., Dère, C., Baize, D. 2006. Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science*, 57, 731-740.
- Latrille, Ch. 1994. *Evolution des phyllosilicates 2:1 dans les sols de climat tempéré : application à la glauconite de Cormes*. Mémoire de DEA, Université de Nancy I, INRA-Science du Sol, Versailles, 50 p.
- Leguédais, S., van Oort, F., Jongmans, A.G., Chevallier, P. 2004. Morphology, chemistry and distribution of neoformed mineral species in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environmental Pollution*, 130, 135-148.
- Legros, J.P. 2007. *Les grands sols du monde*. Presses Polytechn. Univ. Romandes, Lausanne, 574 p.
- Lindberg R. H., Wennberg P., Johansson M.I., Tysklind M., Andersson B.A.V., 2005, Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. *Environ. Sci. Technol.*, 39(10), p. 3421-3429.
- Lindsey M.E., Meyer M., Thurman E.M., 2001, Analysis of Trace Levels of Sulfonamide and Tetracycline Antimicrobials in Groundwater and Surface Water Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 73 (19), p. 4640-4646.
- Marengo J.R., Kok, R.A., Obrien, K., Velagaleti, R.R., Stamm, J.M. 1997. Aerobic biodegradation of (C-14)-sarafloxacin hydrochloride in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(3), p. 462-471
- Martini I.P., Brookfield M.E., Sadura S., 2001, *Principles of Glacial Geomorphology and Geology*. Prentice Hall, 381 p.
- Matyar F., Kaya A., Dinçer S., 2008,. Antibacterial agents and heavy metal resistance in Gram-negative bacteria isolated from seawater, shrimp and sediment in Iskenderun Bay, Turkey. *Sci. Total Environ.*, 407(1), p. 279-285.
- McArdell C.S., Molnar E., Suter M.J.F., Giger W., 2003, Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 37(24), p. 5479-5486.
- Miao X.S., Bishay F., Chen M., Metcalfe C.D., 2004, Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 38(13), p. 3533-3541.
- Montagne, D., Cornu, S., Le Forestier, L., Hardy, M., Josière, O., Caner, L., Cousin, I. 2008. Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol : Input of mineralogical data in mass balance modeling. *Geoderma*, 145, 426-438.
- van Oort F., Jongmans A.G., Lamy I., Chevallier P., Baize D., 2008, Impacts of long-term waste-water irrigation on the development of sandy Luvisols: consequences for metal pollutant distributions. *European J. Soil Sci.*, 59, p. 925-938.
- van Oort, F. 1988. Présence et évolution des minéraux argileux accessoires de type 2:1 dans les sols ferrallitiques d'origine volcanique de la Guadeloupe. Conséquences physico-chimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Science de la terre et des planètes, Paris*, 307, 1297-1302.
- van Oort, F., Jongmans, A.G., Citeau, L., Lamy, I., Chevallier, P. 2006. Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science*, 57, 154-166.
- van Oort, F., Jongmans, T., Foy, E. 2011. Les structures du sol analysées en microscopie optique et par des techniques submicroscopiques. In: D. Baize (ed). *Les structures en pédologie/Science du Sol*. Chapitre 10, pp. 1-12. Editions Quae, Versailles.
- van Oort, F., Labanowski, J., Jongmans, T., Thiry, M. 2007. Le devenir des polluants métalliques dans les sols : révélateur d'impacts de l'activité humaine sur la pédogenèse? *Etude et Gestion des Sols*, 14(4), 287-303.

- van Oort, F., Lamy, I., Baize, D., Jongmans, A.G., Chevallier, P. 2008. Impacts of long-term waste-water irrigation on the development of sandy Luvisols; consequences for metal pollutant distributions. *European Journal of Soil Science*, 59, 925-938.
- van Oort, F., Thiry, M., Jongmans, T., Bourennane, H., Cambier, P., Lamy, I., Citeau, L., Nahmani J. 2009. Pollutions métalliques : distributions hétérogènes du Zn, Pb, Cd, et Cu et relations avec l'usage des sols. In : *Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-urbains*. P. Cambier, C. Schvartz & F. van Oort (coord.), Éditions Quae, Versailles, France, pp. 15-44.
- Paxeus N., 2004, Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Sci.Technol.*, 50(5), p. 253-260.
- Pernes-Debuyser, A., Tessier, D. 2002. Influence de matières fertilisantes sur les propriétés des sols. Cas des 42 parcelles de l'INRA à Versailles. *Etude et Gestion des Sols*, 9, 177-186.
- Pernes-Debuyser, A., Pernes, M., Velde, B., Tessier, D. 2003. Soil mineralogy evolution in the INRA 42-plot experiment (Versailles, France). *Clays and Clay Minerals*, 51, 577-584.
- Péwé T.L, 1969, Periglacial environment. - McGill-Queen's Univ. Press, Montréal, 544 pp.
- Pidwirny M., 2006, "Periglacial Processes and Landforms". *Fundamentals of Physical Geography*, 2nd Edition. <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/10ag.html>.
- Prat M.D., Ramil D., Compano R., Hernandez-Arteseros J.A., Granados M., 2006, Determination of flumequine and oxolinic acid in sediments and soils by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-fluorescence. *Anal. Chim. Acta*, 567(2), p. 229-235.
- Pulleman, M.M., Six, J., Jongmans, A.G., van Breemen, N. 2005. Soil organic matter distribution and micro-aggregate characteristics as affected by agricultural management. *European Journal of Soil Science*, 56, 453-467.
- van Ranst, E., De Coninck, F. 2002. Evaluation of ferrolysis in soil formation. *European Journal of Soil Science*, 53, 513-519.
- Robert, M. 1975. Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide de rayons X. *Annales Agronomiques*, 26, 363-399.
- Robert, M., Tessier, D. 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annales agronomiques*, 25, 859-882.
- Roque, J. 2003. Référentiel régional pédologique de l'Ile de France à 1/250 000. Editions INRA, Paris.
- Sacher F., Lange F.T., Brauch H.-J., Blankenhorn I., 2001, Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *J. Chromat.*, 938(1-2), p. 199-210.
- Schauss K., Focks A., Heuer H., Kotzerke A., Schmitt H., Thiele-Bruhn S., Smalla K., Wilke B.-M., Matthies M., Amelung W., Klasmeier J., Schlöter M., 2009, Analysis, fate and effects of the antibiotic sulfadiazine in soil ecosystems. *Trends Anal. Chem.*, 28(5), p. 612-618.
- Semlali, R.M., Dessogne, J.B., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Denaix, L., Loubet, M., van Oort, F. 2004. Modelling lead input and output in soils by using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 38, 1513-1521.
- Six, J., Feller, C., Denef, K., Ogle, S.M., de Moraes Sa, J.C., Albrecht, A. 2002. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils: effects of no-tillage. *Agronomie*, 22, 755-775.
- Stoops, G. 2003. *Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith Thin Sections*. Soil Science Society of America Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F. 2010. *Interpretation of morphological features of Soils and Regolith*. Elsevier, Amsterdam, NL.

- Tamtam F., Mercier F., Le Bot B., Eurin J., Tuc Dinh Q., Clement M., Chevreuil M., 2008, Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Total Environ.*, 393(1), p. 84-95.
- Tamtam F., Mercier F., Eurin J., Chevreuil M., Le Bot B. 2009. Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry performance evaluation for analysis of antibiotics in natural waters. *Anal Bioanal Chem.*;393, p.1709–1718.
- Tamtam, F., van Oort, F., LeBot, B., Dinh, Mompelat, S., Chreveuil, M., Lamy, I., Thiry, M. 2010. Assessing antibiotic contamination in metal contaminated soils four years after cessation of long-term waste water irrigation. *Science of the Total Environment*, 409, 540-547.
- Tamura, T. 1958. Identification of clay minerals from acid soils. *Journal of Soil Science*, 9, 141-147.
- Ternes TA., Bonerz M., Herrmann N., Teiser B., Andersen H.R., 2007, Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66(5), p. 894-904.
- Texier J.-P., 1996, Présence d'un réseau de grands polygones au sud de l'Estuaire de la Gironde (France): interprétation et implications paléoclimatiques. *Géographie Physique et Quaternaire*, 50/1, p. 103-108.
- Thiry, M., Thiesson, J., Tabbagh, A., Tamtam, F., van Oort, F., Lamy, I. 2010. *Etude d'évaluation du risque de mobilité des métaux dans l'agrosystème contaminé de Pierrelaye-Bessancourt : prospections du site*. Rapport intermédiaire, n° R100302MTHI, Centre de Géosciences, EMP, Fontainebleau, 78 p.
- Thompson, A., Huber, D.M., Guest, C.A., Schulze, D. G. 2005. Fungal manganese oxidation in a reduced soil. *Environmental Microbiology*, 7, 1480–1487.
- Védry, B., Gousailles, M., Affholder, M., Lefaux, A., Bontoux, J. 2001. From sewage water treatment to waste water reuse. One century of Paris sewage farms history. *Water Science and Technology*, 43, 101–107.
- Vepraskas, M.J., Wilson, M.A. 2008. *Soil Micromorphology: Concepts, Techniques, and Applications*. In: A.E. Ulery, L.R. Drees (Eds), *Methods of Soil Analysis*. Part 5 Mineralogical Methods. SSSA Book Series, no. 5. Soil Science Society of America, 677 S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA, pp. 191-225.
- Westergaard K., Müller A.K., Christensen S., Bloem J., Sørensen S.J., 2001, Effects of tylosin as a disturbance on the soil microbial community. *Soil Biol. Biochem.*, 33(15), p. 2061-2071.
- Zhang J., Li Z., Ge G., Sun W., Liang Y., Wu L., 2009, Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils. *J. Environ. Sci.*, 21(5), p. 632-640.

9 ANNEXES

1 .Résultats des analyses chimiques

résultats corrigés par rapport à l'humidité à 105°C des échantillons de sols ;
analyses réalisées au laboratoire d'analyses des sols de l'INRA – Arras,
selon des normes ISO - AFNOR

TRANCHEE 1		granulométrie																			
n°	coordonnées	H. 105°C	A	LF	LG	SF	SG	pH	CaCO3	C. org	N tot	C/N	P total	Fe tot	Fe Mj	Mn tot	Mn Mj				
					g/kg			eau		g/kg				g/100g		mg/kg					
421	T1-27.5-20-L	10,2	95	79	59	407	360	7,17	44,8	33,2	2,33	14,1	0,706	1,23	0,87	158,6	119,1				
422	T1-27.5-30-E	3,31	52	31	18	481	418	7,44	4,1	5,0	0,43	11,8	0,113	0,70	0,45	123,4	67,4				
423	T1-27.5-50-B/C3	5,14	90	70	34	364	442	8,03	212,1	4,2	0,35	12,0	0,090	0,89	0,49	223,1	190,2				
424	T1-28.5-70-C3	4,73	115	118	41	350	376	8,32	367,7	2,9	0,26	10,9	0,092	0,75	0,40	234,1	203,4				
425	T1-287.5-100-C3	3,62	154	172	54	274	346	8,67	502,8	1,1	0,17	6,6	0,064	0,66	0,24	116,4	61,4				
426	T1-23.0-20-L	9,57	104	74	66	374	382	7,47	42,5	31,4	2,22	14,0	0,703	1,30	0,85	172,7	116,7				
427	T1-23.0-40-B/C3	5,27	95	61	37	382	425	7,9	169,9	3,3	0,46	7,2	0,123	1,05	0,60	308,6	271,4				
428	T1-23.0-60-C3	3,36	171	196	33	208	392	8,48	623,1	2,8	0,31	9,0	0,082	0,58	0,32	121,4	86,0				
429	T1-13.5-20-L	9,28	91	75	67	401	366	7,11	43,9	31,0	2,26	13,6	0,723	1,25	0,85	160,5	115,7				
430	T1-13.5-45-E	2,98	41	42	40	406	471	7,28	<1	1,3	0,19	7,1	0,136	0,56	0,32	39,5	11,8				
431	T1-13.5-60-BT	13,2	206	36	41	354	363	7,47	2,5	2,4	0,45	5,2	0,156	2,49	1,07	117,6	61,2				
432	T1-13.5-80-B/C1	4,47	89	36	53	372	450	8,31	161,7	1,5	0,23	6,6	0,100	1,06	0,48	117,5	73,7				
433	T1-13.5-100-C1	3,9	108	113	28	349	402	8,72	381,5	1,4	0,13	10,9	0,068	0,75	0,35	159,6	127,6				
434	T1-13.0-20-L	10,1	93	76	71	389	371	6,95	45,6	33,1	2,39	13,7	0,724	1,23	0,88	156,6	121,1				
435	T1-13.0-40-E	1,49	35	38	56	456	415	7,32	<1	1,0	0,15	6,8	0,218	0,50	0,37	37,1	13,7				
436	T1-13.0-60-BT	16,5	270	40	43	347	300	7,51	<1	2,3	0,43	5,2	0,111	3,20	1,32	188,1	120,0				
437	T1-13.0-80-BT	21,2	338	20	20	324	298	7,47	<1	2,3	0,44	5,1	0,127	3,93	1,55	215,6	154,4				
438	T1-13.0-110-C1/C3	4,32	149	152	25	260	414	8,65	467,0	1,1	0,18	6,2	0,061	0,79	0,36	162,7	135,9				
439	T1-10.5-20-L	10,2	95	79	74	407	345	7,04	47,1	31,6	2,26	13,8	0,720	1,31	0,90	172,8	120,8				
440	T1-10.5-35-Eg	3,71	51	30	47	411	461	7,18	<1	2,3	0,31	7,3	0,405	0,98	0,66	54,6	27,9				
441	T1-10.5-50-E/Bg	9,62	186	24	40	433	317	7,37	1,1	2,6	0,43	6,0	0,181	2,39	1,15	115,1	68,1				
442	T1-10.5-60-B/C1	4,28	89	45	40	488	338	7,75	165,7	2,2	0,33	6,5	0,085	1,11	0,48	102,4	66,9				
443	T1-10.5-90-C1	3,81	80	44	47	490	339	8014	196,7	1,7	0,20	8,8	0,100	1,03	0,44	248,9	209,2				
444	T1-10.5-120-C1	3,68	79	31	46	544	300	8,56	227,8	0,3	0,12	2,8	0,065	1,08	0,41	175,6	137,5				
445	T1-10.5-160-C1/C3	4,44	196	236	37	175	356	8,84	777,5	1,8	0,10	16,9	0,028	0,44	0,21	105,5	72,0				
446	T1-2.0-20-L	10,3	100	70	84	408	338	7,29	45,9	33,1	2,30	14,2	0,717	1,33	0,84	179,9	121,4				
447	T1-2.0-40-C3	4,09	162	147	40	328	323	8,56	456,9	2,5	0,24	10,5	0,054	0,61	0,28	92,2	59,4				
448	T1T-6.0-20-L	7,19	90	51	68	398	393	7,31	34,4	16,9	1,23	13,7	0,381	1,09	0,66	148,1	110,6				
449	T1T-6.0-40-C3	4,46	184	216	46	200	354	8,74	730,3	2,6	0,18	14,1	0,042	0,46	0,22	70,9	38,7				
450	T1T-10.0-20-L	7,24	93	56	68	406	377	7,45	31,8	15,9	1,18	13,4	0,329	1,09	0,66	152,1	116,6				
451	T1T-10.0-40-C3	3,94	169	183	51	268	329	8,59	573,3	1,7	0,22	7,8	0,053	0,56	0,23	80,8	39,1				
complexe d'échange		CEC	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al												
Cobalt hexamine						cmol+/kg															
421	T1-27.5-20-L	10,41	12,4	0,509	0,0502	0,29	0,016	<0,005	0,034												
422	T1-27.5-30-E	4,46	5,2	0,277	0,0197	0,209	0,03	0,006	0,083												
423	T1-27.5-50-B/C3	6,41	7,4	0,895	0,0378	0,206	0,022	<0,005	0,066												
424	T1-28.5-70-C3	5,39	7,4	0,696	0,0304	0,156	0,015	<0,005	0,041												
425	T1-287.5-100-C3	3,97	6,1	0,538	0,0342	0,121	0,007	<0,005	<0,02												
426	T1-23.0-20-L	10,60	11,7	0,562	0,0326	0,624	<0,005	<0,005	0,029												
427	T1-23.0-40-B/C3	6,84	7,9	1,136	0,0277	0,201	0,02	<0,005	0,052												
428	T1-23.0-60-C3	4,28	6,5	0,632	0,0391	0,088	<0,005	<0,005	<0,02												
429	T1-13.5-20-L	10,50	12,6	0,539	0,052	0,332	0,011	<0,005	0,026												
430	T1-13.5-45-E	2,83	3,0	0,213	0,0569	0,154	0,026	<0,005	0,055												
431	T1-13.5-60-BT	13,78	13,0	1,5	0,0677	0,529	0,031	0,007	0,086												
432	T1-13.5-80-B/C1	5,34	7,4	0,639	0,0578	0,183	0,028	<0,005	0,082												
433	T1-13.5-100-C1	3,55	5,8	0,596	0,0629	0,137	0,011	<0,005	0,026												
434	T1-13.0-20-L	10,61	12,8	0,601	0,2394	0,282	0,007	<0,005	<0,02												
435	T1-13.0-40-E	1,85	2,1	0,135	0,0699	0,104	0,025	<0,005	0,044												
436	T1-13.0-60-BT	18,00	16,4	1,607	0,1729	0,592	0,028	0,011	0,074												
437	T1-13.0-80-BT	21,45	18,6	2,442	0,2646	0,661	0,027	0,009	0,068												
438	T1-13.0-110-C1/C3	4,80	6,9	0,83	0,0955	0,17	0,006	<0,005	<0,02												
439	T1-10.5-20-L	10,71	12,9	0,567	0,2991	0,26	0,011	<0,005	0,024												
440	T1-10.5-35-Eg	4,36	4,6	0,261	0,1285	0,188	0,041	<0,005	0,085												
441	T1-10.5-50-E/Bg	12,92	12,0	1,06	0,2938	0,513	0,047	0,007	0,114												
442	T1-10.5-60-B/C1	5,71	8,0	0,626	0,1436	0,263	0,017	<0,005	0,024												
443	T1-10.5-90-C1	5,14	6,9	0,5	0,1114	0,191	0,027	<0,005	0,050												
444	T1-10.5-120-C1	4,59	6,5	0,548	0,1084	0,197	0,019	<0,005	0,038												
445	T1-10.5-160-C1/C3	2,47	4,9	0,622	0,0592	0,115	<0,005	<0,005	<0,02												
446	T1-2.0-20-L	10,41	12,3	0,659	0,2001	0,337	0,011	<0,005	0,026												
447	T1-2.0-40-C3	4,12	6,6	0,687	0,1105	0,149	0,007	<0,005	<0,02												
448	T1T-6.0-20-L	7,50	9,7	0,709	0,2468	0,304	0,107	<0,005	0,044												
449	T1T-6.0-40-C3	3,20	5,8	0,678	0,1085	0,115	<0,005	<0,005	<0,02												
450	T1T-10.0-20-L	7,61	9,6	0,917	0,2589	0,273	0,019	<0,005	0,053												
451	T1T-10.0-40-C3	4,04	6,5	0,844	0,1265	0,142	0,006	<0,005	<0,02												
Elements totaux		Cr	Cu	Ni	Zn	Co	Pb	Cd	Th	Mo	Al	Ca	K	Mg	Na						
mise en solution HF						mg/kg								g/100g							
421	T1-27.5-20-L	111,1	319,3	25,5	1060,8	4,88	542,5	5,78	0,235	0,829	1,08	2,18	0,45	0,20	0,112						
422	T1-27.5-30-E	25,5	56,49	10,1	27,69	3,84	104,3	0,35	0,129	0,369	0,74	0,29	0,34	0,08	0,059						
423	T1-27.5-50-B/C3	21,2	51,77	14,6	334,7	2,99	1,30	0,37	0,146	0,437	0,96	4,88	0,36	2,67	0,089						
424	T1-28.5-70-C3	17,4	34,76	12,9	234,1	2,63	18,6	0,54	0,126	0,435	0,78	9,22	0,31	3,68	0,093						
425	T1-287.5-100-C3	15,3	17,16	8,8	108,4	2,28	6,3	0,29	0,115	0,451	0,70	13,55	0,29	4,11	0,098						
426	T1-23.0-20-L	109,0	314	25,6	1050,0	4,95	529,1	5,58	0,244	0,735	1,13	2,24	0,49	0,22	0,117						
427	T1-23.0-40-B/C3	23,9	58,41	17,8	40,21	4,77	13,9	0,48	0,158	0,506	1,03	3,71	0,37	2,07	0,082						
428	T1-23.0-60-C3	15,1	38,33	8,9	232,8	1,65	10,1	0,79	0,108	0,470	0,56	14,75	0,20	6,64	0,096						
429	T1-13.5-20-L	118,1	329,1	28,1	113,5	4,93	606,6	7,02	0,250	0,850	1,14	2,25	0,48	0,21	0,123						
430	T1-13.5-45-E	18,7	44,63	11,1	24,57	1,58	7,9	0,76	0,115	0,181	0,72	0,12	0,36	0,05	0,081						
431	T1-13.5-60-BT	52,7	23,31	33,1	463,1	7,85	11,8	0,41	0,285	0,890	2,44	0,40	0,67	0,35	0,090						
432	T1-13.5-80-B/C1	26,0	27,12	14,1	170,8	3,46	7,3	0,59	0,143	0,358	1,05	5,64	0,46	0,65	0,090						
433	T1-13.5-100-C1	16,0	5,471	9,9	27,4	2,46	4,0	0,13	0,094	0,376	0,62	9,68	0,31	2,82	0,068						
434	T1-13.0-20-L	119,2	322,3	26,9	1101,1	4,92	539,4	6,73	0,249	0,902	1,13	2,22	0,47	0,20	0,128						
435	T1-13.0-40-E	12,6	66	6,7	211,3	1,20	6,5	1,34	0,098	0,131	0,57	0,12	0,34	0,03	0,083						
436	T1-13.0-60-BT	62,8	11,79	32,8</																	

Elements totaux		Cr	Cu	Ni	Zn	Co	Pb	Cd	Th	Mo	Al	Ca	K	Mg	Na
mise en solution HF		mg/kg										g/100g			
374	T4-35,7-160-E/B-	47,18	19,78	19,58	154,22	7,11	9,49	0,274	0,22	0,64	2,15	0,26	0,61	0,31	0,06
375	T4-35,7-160-E/B/C1	88,94	34,17	47,01	288,88	16,46	17,29	0,650	0,41	1,41	4,32	1,03	0,92	0,87	0,06
376	T4-35,7-160-C1	28,07	11,61	14,95	88,86	3,82	5,62	0,241	0,15	0,53	1,25	3,34	0,47	1,08	0,06
377	T4-35,7-160C3	15,08	7,67	9,76	50,67	2,20	3,31	0,266	0,10	0,73	0,75	11,56	0,27	5,12	0,10
378	T4-35,9-160	13,85	3,14	4,34	11,24	1,15	2,52	0,109	0,06	1,03	0,50	16,76	0,21	8,63	0,12
379	T4-35,9-150	21,11	4,71	6,98	16,49	2,91	4,79	0,098	0,11	0,44	0,94	6,22	0,40	1,77	0,07
380	T4-36,1-130-BT	54,76	11,63	19,38	64,25	8,57	10,71	0,127	0,22	0,60	2,72	0,33	0,67	0,39	0,06
381	T4-36,1-130-BT/C1	98,13	15,40	33,51	92,09	11,55	16,55	0,233	0,39	1,31	4,79	0,68	1,01	0,80	0,06
382	T4-36,1-120-BT/E	26,50	15,32	9,43	93,11	3,58	6,74	0,119	0,14	0,37	1,26	0,16	0,44	0,15	0,06
383	T4-36,3-100-BT	55,96	8,26	19,40	46,87	8,38	10,06	0,133	0,22	0,75	2,81	0,34	0,70	0,40	0,07
384	T4-36-100-BT/E	26,43	26,63	11,40	177,56	4,06	6,99	0,290	0,15	0,32	1,29	0,16	0,49	0,15	0,08
385	T4-35,8-100-E/BT	43,58	19,91	17,27	171,70	8,71	9,51	0,222	0,20	0,51	2,15	0,26	0,63	0,28	0,10
386	T4-35,8-100-BT	60,25	16,57	25,06	146,28	13,60	10,74	0,244	0,21	0,54	3,05	0,36	0,77	0,41	0,10
387	T4-35,7-100-BT	65,21	10,85	26,31	60,91	10,85	11,57	0,196	0,27	0,95	3,31	0,49	0,84	0,46	0,12
388	T4-35,7-100-BC	33,64	5,81	14,25	26,77	5,58	7,74	0,171	0,21	0,55	1,86	4,81	0,63	0,49	0,12
389	T4-35,6-100-C1	26,74	4,80	9,92	20,41	4,06	5,84	0,154	0,15	0,40	1,32	7,78	0,55	0,60	0,13
390	T4-36-110-BTg	83,07	11,19	27,96	91,66	10,02	14,19	0,149	0,36	0,89	4,25	0,51	0,95	0,59	0,09
391	T4-36-70-BT	64,92	21,85	32,31	189,74	15,69	12,00	0,551	0,27	0,48	3,37	0,35	0,82	0,43	0,09
392	T4-36-70-E	21,14	14,80	9,76	103,68	5,93	5,85	0,180	0,13	0,32	1,08	0,12	0,46	0,11	0,09
393	T4-36,1-70-BT/bord	58,74	15,76	23,84	157,59	6,94	10,16	0,286	0,25	0,80	2,91	0,33	0,72	0,39	0,06
394	T4-36,1-70-E	20,25	14,10	8,82	108,80	4,20	5,33	0,168	0,12	0,31	1,00	0,12	0,44	0,10	0,08
395	T4-36,2-70-BT	84,33	13,29	28,87	123,59	11,94	21,91	0,220	0,42	0,96	4,30	0,50	0,95	0,60	0,06
396	T4-36,3-70-BT	72,42	10,63	24,45	68,81	11,76	13,31	0,133	0,35	0,94	3,74	0,43	0,92	0,53	0,08
397	T4-36,5-70-BT	68,56	17,27	32,28	153,17	9,97	13,47	0,334	0,35	1,05	3,47	0,58	0,87	0,58	0,09
398	T4-36,5-70-BC	37,40	12,30	16,87	72,87	5,28	8,33	0,224	0,21	0,71	1,88	4,57	0,57	1,96	0,08
399	T4-36,6-70-C1	18,21	5,39	7,38	19,82	3,01	8,18	0,117	0,09	0,36	0,89	7,16	0,42	1,33	0,08
400	T4-35,9-70-BT/E	45,49	13,33	19,03	76,52	9,12	11,30	0,162	0,24	0,58	2,40	0,27	0,69	0,30	0,10
401	T4-35,9-70-BT	51,14	10,41	18,78	58,19	8,15	11,43	0,118	0,25	0,56	2,65	0,35	0,73	0,35	0,10
402	T4-35,8-70	56,40	11,04	21,05	63,25	11,04	12,47	0,125	0,28	0,73	3,00	0,34	0,79	0,39	0,11
403	T4-35,7-70	66,77	10,65	22,94	53,76	10,04	13,31	0,100	0,30	0,84	3,46	0,38	0,88	0,46	0,11
404	T4-35,6-70	62,99	12,50	23,66	71,90	10,86	12,91	0,138	0,29	0,80	3,27	0,36	0,83	0,43	0,11
405	T4-35,5-70	65,36	11,47	22,74	77,25	7,92	13,52	0,135	0,30	0,80	3,43	0,38	0,87	0,46	0,11
406	T4-36,0-40-E	10,61	13,71	3,86	77,97	1,22	4,92	0,176	0,06	0,17	0,66	0,09	0,37	0,04	0,10
407	T4-36,0-40-E/Bfe	23,13	26,75	10,56	220,23	4,53	8,83	0,402	0,13	0,38	1,25	0,15	0,46	0,11	0,10
408	T4-36,0-50-E	10,31	11,41	4,06	77,19	1,33	4,12	0,139	0,08	0,17	0,66	0,07	0,37	0,04	0,10
409	T4-36,2-25-L	41,11	94,89	11,96	344,78	2,89	147,76	1,478	0,11	0,33	0,85	0,38	0,38	0,10	0,09
410	T4-35,8-25-L	43,24	93,12	11,46	343,93	2,85	283,59	1,448	0,11	0,31	0,85	0,40	0,39	0,10	0,09
411	T4-38-25-L	45,27	100,30	12,47	364,19	3,06	158,95	1,620	0,12	0,34	0,88	0,47	0,39	0,11	0,09
412	T4-38-40-E	14,63	15,14	5,81	104,24	2,19	5,69	0,225	0,08	0,24	0,80	0,11	0,40	0,06	0,10
413	T4-38-60-BT	63,92	11,80	22,78	64,22	8,03	12,41	0,160	0,30	1,14	3,23	0,41	0,78	0,46	0,10
414	T4-38-70-BC	27,40	7,85	10,02	34,98	3,66	6,46	0,243	0,14	0,68	1,41	9,89	0,44	2,62	0,11
415	T4-38-90-C3	14,45	3,82	5,31	16,86	2,08	4,07	0,156	0,06	0,63	0,74	13,55	0,28	4,14	0,11
416	T4-35-25-L	42,98	93,60	11,75	356,52	2,88	258,10	1,456	0,12	0,36	0,87	0,47	0,39	0,10	0,09
417	T4-35-60-E	13,42	9,99	4,27	84,51	1,65	4,66	0,132	0,07	0,18	0,67	0,09	0,39	0,04	0,10
418	T4-35-70-BT	63,85	12,30	24,20	82,97	14,64	25,72	0,143	0,30	0,78	3,25	0,37	0,83	0,43	0,11
419	T4-35-90-BC	44,06	7,18	18,69	36,18	6,96	9,49	0,122	0,20	0,57	2,24	0,46	0,69	0,32	0,11
420	T4-35-110-C1	21,79	4,77	9,09	20,08	3,92	11,45	0,153	0,09	0,32	1,01	6,01	0,45	0,56	0,09

TRANCHEE 6																	
n°	coordonnées	H. 105°C	A	LF	LG	SF	SG	pH	CaCO3	C.org	N tot	C/N	P total	Fe tot	Fe Mj	Mn tot	Mn Mj
				g/kg				eau		g/kg				g/100g			mg/kg
315	T6-23-150	24,1	236	17	43	364	340	8,37	11,8	2,14	0,276	7,8	0,042	2,44	0,96	204,9	168,1
316	T6-23-140	27,5	251	18	35	359	337	8,24	1,5	1,62	0,252	6,5	0,037	2,47	0,99	210,8	148,4
317	T6-23-130	25,2	236	11	27	355	371	8,11	<1	1,57	0,249	6,3	0,033	2,44	1,05	175,4	127,4
318	T6-23-120	24,8	258	26	37	332	347	8,12	<1	1,43	0,243	5,9	0,034	2,58	1,10	197,9	143,0
319	T6-23-110	22,4	236	17	31	374	342	8,06	<1	1,47	0,249	5,9	0,034	2,45	1,04	189,2	139,4
320	T6-23-100	20,4	215	10	24	352	399	8,03	<1	1,31	0,227	5,8	0,032	2,26	0,97	164,4	119,4
321	T6-23-90	16,8	180	3	24	349	444	8,01	<1	1,13	0,211	5,4	0,033	2,00	0,90	181,0	137,1
322	T6-23-80	15,9	178	11	38	376	397	8,04	<1	1,06	0,197	5,4	0,042	1,91	0,87	188,0	141,9
323	T6-23-70	20,9	221	17	35	355	372	7,98	<1	1,39	0,237	5,9	0,049	2,37	1,02	204,3	162,7
324	T6-23-60	26,2	271	14	37	355	323	7,9	<1	1,63	0,273	6,0	0,051	2,87	1,15	220,8	155,2
325	T6-23-50	28,9	265	16	31	376	312	7,83	<1	1,68	0,286	5,9	0,053	2,86	1,17	221,4	160,6
326	T6-23-40	21,6	213	31	36	382	338	7,57	<1	1,68	0,292	5,7	0,073	2,28	0,99	197,3	138,5
327	T6-23-35	6,41	80	38	45	419	418	7,37	<1	0,95	0,181	5,2	0,040	0,90	0,42	242,6	203,1
328	T6-23-30	7,02	64	46	59	429	402	7,5	11,7	10,78	0,605	17,9	0,173	0,90	0,55	174,2	133,3
329	T6-23-20	7,02	71	46	49	400	434	7,45	11,2	13,09	0,691	18,9	0,180	0,89	0,53	145,0	109,1
330	T6-23-10	7,24	77	45	58	427	393	7,45	15,4	12,89	0,773	16,7	0,188	0,97	0,58	155,1	118,7
331	T6-23-1-50	2,6	272	22	27	381	298	7,78	<1	2,04	0,323	6,3	0,066	2,93	1,21	236,1	174,2
332	T6-23-2-50	24,6	264	19	26	396	295	7,87	2,3	4,01	0,650	6,2	0,075	2,79	1,18	266,6	198,3
333	T6-23-3-50	26,4	269	17	25	410	279	7,82	1,7	2,06	0,334	6,2	0,077	2,95	1,20	257,8	192,6
334	T6-23-4-50	28,4	303	18	32	369	278	7,85	5,3	2,23	0,364	6,1	0,090	3,09	1,27	282,0	211,2
335	T6-23-5-50	32,6	284	23	39	405	249	7,67	<1	2,63	0,381	6,9	0,075	3,26	1,24	259,5	183,4
336	T6-22-9-50	24,9	241	19	41	363	336	7,84	<1	2,12	0,325	6,5	0,050	2,66	0,99	235,9	165,3
337	T6-22-8-50	23,9	224	18	36	408	314	7,79	<1	1,65	0,296	5,6	0,058	2,47	1,02	221,3	172,7
338	T6-22-7-50	24,1	221	20	39	394	326	7,72	<1	1,68	0,303	5,5	0,084	2,40	1,02	267,4	225,7
339	T6-22-6-50	20,7	204	22	41	433	300	7,95	6,4	1,74	0,289	6,0	0,076	2,25	0,91	321,7	266,9
340	T6-22-5-50	19,7	202	19	42	421	316	7,92	2,2	1,54	0,271	5,7	0,066	2,20	0,94	248,9	204,1
341	T6-23-1-100	19,4	197	15	36	355	397	7,98	<1	1,25	0,225	5,6	0,034	2,28	0,92	182,5	142,2
342	T6-23-2-100	18,3	183	18	49	355	395	8,39	8,9	1,26	0,224	5,6	0,043	2,01	0,82	179,3	141,2
343	T6-23-3-100	4,81	67	27	64	405	437	8,71	137,7	0,91	0,113	8,1	0,072	0,91	0,47	153,7	164,9
344	T6-23-4-100	4,94	60	34	49	372	485	8,84	198,0	2,18	0,103	21,2	0,066	0,77	0,32	141,7	117,6
345	T6-23-5-100	6,17	90	37	65	375	433	8,75	185,1	0,99	0,140	7,1	0,057	0,85	0,34	122,8	88,5
346	T6-22-9-100	20,1	194	13	33	385	375	8,04	<1	1,32	0,232	5,7	0,031	2,19	0,86	176,5	138,8
347	T6-22-8-100	27,2	253	26	35	309	377	8,03	1,6	1,51	0,256	5,5	0,037	2,79	1,06	219,0	159,0
348	T6-22-7-100	23,2	225	36	36	366	337	8,35	13,7	1,39	0,251	5,5	0,046	2,48	0,97	223,2	172,9
349	T6-22-6-100	15,2	155	55	45	387	358	8,5	103,6	2,83	0,236	12,0	0,061	1,70	0,65	187,9	143,6
350	T6-22-5-100	12	131	75	53	362	379	8,57	209,5	1,83	0,232	7,9	0,056	1,46	0,52	176,1	115,5
351	T6-23-1-130	6,86	98	124	23	315	440	8,81	337,3	1,24	0,130	9,5	0,034	0,83	0,35	103,7	73,5
352	T6-23-2-130	3,15	87	183	31	269	430	9,14	487,5	2,33	0,083	28,1	0,034	0,49	0,21	92,8	51,6
353	T6-22-9-130	23,2	230	42	49	387	292	8,33	4,8	1,58	0,248	6,4	0,043	2,50	0,95	255,9	193,9
354	T6-22-8b-130	14,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	171,1
355	T6-22-8-130	11	161	31	54	402	352	8,58	33,2	1,26	0,194	6,9	0,047	1,73	0,78	205,3	164,5
356	T6-22-7-130	4,03	76	41	75	430	378	8,82	154,6	1,33	0,093	14,3	0,044	1,00	0,44	152,6	108,1
357	T6-22-6-130	5,55	79	85	84	352	400	8,88	175,0	1,05	0,094	11,1	0,047	1,02	0,42	154,9	108,1
358	T6-22-5-130	4,86	82	61	80	330	447	8,71	173,8	0,65	0,086	7,6	0,052	1,01	0,43	173,8	118,5
359	T6-23-4-35	4,57	65	38	49	420	428	7,35	<1	0,71	0,190	4,0	0,035	0,75	0,42	150,7	113,7
360	T6-22-7-35	6,03	91	42	46	420	401	7,47	<1	1,04	0,205	5,0	0,051	1,05	0,56	177,1	136,5
361	T6-22-7-20	6	79	41	49	343	488	7,48	15,8	17,00	0,810	20,9	0,231	0,97	0,58	166,0	116,3
362	T6-23-2-20	6,71	72	46	53	400	429	7,35	11,6	13,69	0,817	16,8	0,205	0,95	0,55	138,9	96,0
363	T6-21-5-25	6,6	75	48	50	424	403	7,5	15,4	13,49	0,780	17,3	0,225	0,94	0,56	155,0	116,5
364	T6-21-5-40	13,5	193	31	30	379	367	7,94	<1	1,51	0,268	5,6	0,057	2,08	0,94	223,0	197,0
365	T6-21-5-70	7,66	129	79	64	328	400	8,72	263,0	2,49	0,236	10,6	0,067	1,24	0,52	171,3	122,0
366	T6-21-5-80	6,4	120	93	76	337	374	8,75	320,0	3,08	0,202	15,2	0,061	1,05	0,43	160,0	101,5
367	T6-21-5-100	5,72	120	84	71	319	406	8,92	337,9	2,56	0,198	12,9	0,056	0,82	0,35	122,7	75,3
368	T6-24-5-25	6,22	73	44	56	376	451	7,59	11,8	11,67	0,735	15,9	0,200	0,95	0,56	164,0	117,0
369	T6-24-5-35	4,96	86	38	58	413	405	7,4	<1	1,00	0,211	4,7	0,043	0,80	0,45	118,6	88,1
370	T6-24-5-45	15,7	221	25	40	364	350	7,63	<1	2,31	0,361	6,4	0,090	2,38	1,08	231,6	183,3
371	T6-24-5-60	8,71	141	46	59	377	377	8,46	130,1	2,09	0,298	7,0	0,076	1,46	0,67	271,4	230,7
372	T6-24-5-75	4,65	88	58	68	322	464	8,85	178,8	1,03	0,112	9,3	0,057	0,99	0,41	177,8	131,4
373	T6-24-5-110	5,05	168	86	40	262	444	8,85	401,0	3,00	0,277	10,8	0,042	0,50	0,22	78,7	54,2

Tranchée – 6 (suite)

complexe d'échange	CEC	Co	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al
Cobaltihexamine									
315 T6-23-150		15,0	15,1	1,88	0,176	0,42	0,039	<0,005	0,117
316 T6-23-140		17,0	15,4	2,08	0,206	0,45	0,325	<0,005	0,095
317 T6-23-130		15,4	13,7	1,84	0,196	0,42	0,036	<0,005	0,105
318 T6-23-120		17,4	15,5	1,96	0,201	0,49	0,034	<0,005	0,099
319 T6-23-110		15,3	13,8	1,70	0,172	0,47	0,043	<0,005	0,139
320 T6-23-100		13,2	11,9	1,47	0,132	0,48	0,024	<0,005	0,07
321 T6-23-90		11,2	10,4	1,26	0,103	0,46	0,023	0,005	0,068
322 T6-23-80		10,8	10,0	1,25	0,089	0,46	0,024	<0,005	0,072
323 T6-23-70		14,0	12,7	1,60	0,108	0,62	0,027	0,005	0,08
324 T6-23-60		17,8	15,5	2,04	0,12	0,80	0,028	0,005	0,081
325 T6-23-50		17,4	15,2	2,06	0,104	0,83	0,018	<0,005	0,05
326 T6-23-40		13,5	12,2	1,63	0,062	0,68	0,022	0,006	0,067
327 T6-23-35		4,5	4,1	0,53	0,016	0,21	0,027	0,009	0,094
328 T6-23-30		5,1	6,9	0,59	0,021	0,22	0,032	<0,005	0,099
329 T6-23-20		5,1	7,5	0,73	0,015	0,27	0,019	<0,005	0,06
330 T6-23-10		5,4	7,5	0,89	0,015	0,40	0,028	<0,005	0,091
331 T6-23,1-50		17,4	15,1	2,03	0,09	0,82	0,021	<0,005	0,06
332 T6-23,2-50		17,1	15,4	2,16	0,085	0,82	0,021	<0,005	0,06
333 T6-23,3-50		17,4	15,5	2,17	0,076	0,83	0,032	<0,005	0,094
334 T6-23,4-50		19,7	17,8	2,62	0,085	0,90	0,029	<0,005	0,088
335 T6-23,5-50		19,6	17,5	2,36	0,092	0,93	0,033	<0,005	0,099
336 T6-22,9-50		15,8	13,9	1,89	0,089	0,75	0,03	0,005	0,093
337 T6-22,8-50		15,4	13,5	1,90	0,086	0,77	0,032	0,008	0,094
338 T6-22,7-50		15,1	13,3	2,02	0,082	0,74	0,034	<0,005	0,101
339 T6-22,6-50		14,0	13,2	2,05	0,081	0,69	0,034	<0,005	0,099
340 T6-22,5-50		13,3	12,5	1,74	0,087	0,68	0,036	<0,005	0,116
341 T6-23,1-100		13,4	12,0	1,49	0,131	0,51	0,039	<0,005	0,12
342 T6-23,2-100		12,3	13,0	1,32	0,118	0,46	0,03	<0,005	0,095
343 T6-23,3-100		4,2	6,6	0,54	0,041	0,22	0,028	<0,005	0,089
344 T6-23,4-100		3,6	5,3	0,50	0,029	0,18	0,025	<0,005	0,078
345 T6-23,5-100		4,7	7,1	0,54	0,033	0,20	0,024	<0,005	0,073
346 T6-22,9-100		12,9	11,7	1,41	0,126	0,48	0,044	<0,005	0,134
347 T6-22,8-100		17,4	15,4	1,85	0,177	0,60	0,034	<0,005	0,101
348 T6-22,7-100		17,6	17,7	1,80	0,172	0,57	0,04	<0,005	0,12
349 T6-22,6-100		11,7	13,1	1,25	0,115	0,43	0,027	<0,005	0,08
350 T6-22,5-100		8,6	10,7	1,05	0,077	0,35	0,025	<0,005	0,083
351 T6-23,1-130		5,5	7,7	0,77	0,069	0,18	0,008	<0,005	0,038
352 T6-23,2-130		3,0	5,1	0,48	0,032	0,12	0,006	<0,005	<0,02
353 T6-22,9-130		15,4	14,7	1,88	0,195	0,40	0,034	<0,005	0,1
354 T6-22,8b-130	-	-	-	-	-	-	-	-	-
355 T6-22,8-130		9,4	11,3	1,14	0,129	0,29	0,049	<0,005	0,154
356 T6-22,7-130		4,5	6,5	0,56	0,061	0,18	0,023	<0,005	0,077
357 T6-22,6-130		4,7	6,4	0,55	0,055	0,19	0,02	<0,005	0,066
358 T6-22,5-130		4,6	6,3	0,56	0,051	0,20	0,026	<0,005	0,087
359 T6-23,4-35		3,6	3,3	0,48	0,015	0,15	0,045	0,012	0,168
360 T6-22,7-35		5,8	4,9	0,64	0,022	0,28	0,05	0,011	0,162
361 T6-22,7-20		6,0	7,6	0,75	0,016	0,32	0,038	<0,005	0,121
362 T6-23,2-20		5,0	8,0	0,92	0,017	0,28	0,036	<0,005	0,109
363 T6-21,5-25		5,9	7,4	0,71	0,019	0,24	0,028	<0,005	0,092
364 T6-21,5-40		11,3	10,7	1,49	0,049	0,58	0,04	<0,005	0,124
365 T6-21,5-70		6,4	9,2	0,79	0,055	0,29	0,031	<0,005	0,1
366 T6-21,5-80		6,1	8,1	0,66	0,052	0,22	0,025	<0,005	0,083
367 T6-21,5-100		5,0	7,3	0,57	0,051	0,18	0,021	<0,005	0,068
368 T6-24,5-25		6,0	7,5	0,80	0,014	0,36	0,028	<0,005	0,094
369 T6-24,5-35		4,3	3,8	0,53	0,017	0,18	0,046	0,01	0,17
370 T6-24,5-45		14,3	13,6	1,73	0,054	0,63	0,035	0,007	0,108
371 T6-24,5-60		8,4	10,9	1,06	0,041	0,40	0,036	<0,005	0,111
372 T6-24,5-75		4,6	6,5	0,59	0,025	0,21	0,036	<0,005	0,113
373 T6-24,5-110		3,9	7,2	0,57	0,051	0,13	0,015	<0,005	0,041

Tranchée – 6 (suite)

Elements totaux		Cr	Cu	Ni	Zn	Co	Pb	Cd	Th	Mo	Al	Ca	K	Mg	Na
mise en solution HF		mg/kg										g/100g			
315 T6-23-150		51,952	5,11	18,14	38,63	7,501	10,35	0,105	0,29	0,787	2,613	0,774	0,6814	0,427	0,086
316 T6-23-140		53,3676	5,13	18,1	36,5	7,64	10,28	0,088	0,277	0,807	2,643	0,432	0,6704	0,386	0,085
317 T6-23-130		52,6262	4,88	17,44	35,7	7,684	10,46	0,095	0,246	0,95	2,595	0,348	0,6288	0,364	0,065
318 T6-23-120		57,4241	9,58	24,41	77,42	8,368	10,46	0,095	0,238	0,97	2,81	0,353	0,7034	0,38	0,09
319 T6-23-110		53,1915	5,27	17,59	40,1	8,47	11,87	0,079	0,264	0,853	2,68	0,333	0,669	0,361	0,083
320 T6-23-100		49,3058	5,02	16,64	35,42	7,544	9,167	0,066	0,193	0,804	2,43	0,323	0,6207	0,328	0,07
321 T6-23-90		43,2262	4,87	15,05	31,73	6,397	8,36	0,073	0,165	0,833	2,116	0,271	0,5757	0,283	0,065
322 T6-23-80		42,4754	5,81	15,45	34,04	5,985	8,607	0,088	0,191	0,804	2,073	0,275	0,6168	0,277	0,086
323 T6-23-70		50,046	6,68	19	40,04	7,18	9,335	0,104	0,2	0,98	2,553	0,308	0,6894	0,345	0,088
324 T6-23-60		59,7659	7,54	21,36	46,62	8,513	11,3	0,104	0,24	1,14	3,112	0,361	0,8061	0,421	0,09
325 T6-23-50		60,4469	8,16	21,93	44,79	8,393	12,25	0,114	0,307	1,246	3,079	0,373	0,7991	0,421	0,835
326 T6-23-40		49,2641	9,21	17,78	39,96	7,124	11,14	0,091	0,274	1,114	2,504	0,358	0,6858	0,329	0,091
327 T6-23-35		25,3626	11,4	9,008	42,47	3,986	10,27	0,253	0,149	0,771	1,157	0,172	0,4519	0,116	0,096
328 T6-23-30		36,1538	78,1	13,7	251,8	4,693	136	1,078	0,176	0,769	1,067	0,667	0,4159	0,143	0,106
329 T6-23-20		35,9524	78,2	12,99	254,8	4,038	334,3	1,168	0,179	0,751	1,057	0,656	0,4159	0,148	0,096
330 T6-23-10		37,8742	179	13,6	267,9	4,221	117,9	1,158	1,196	0,682	1,088	0,77	0,4311	0,179	0,097
331 T6-23,1-50		61,9097	8,91	23,1	50,92	8,398	12,83	0,125	0,311	1,407	3,08	0,373	0,7988	0,429	0,081
332 T6-23,2-50		57,1048	8,3	22,25	45,11	7,73	12,61	0,14	0,273	1,517	2,942	0,411	0,7843	0,426	0,08
333 T6-23,3-50		60,4971	8,46	23,62	50,53	8,124	12,63	0,14	0,272	1,448	3,051	0,451	0,8053	0,443	0,08
334 T6-23,4-50		64,0181	10,2	26,14	47,76	8,923	14,1	0,15	0,323	1,564	3,252	0,565	0,8316	0,495	0,085
335 T6-23,5-50		68,1207	12,9	26,36	54,89	11,06	51,17	0,15	0,332	1,52	3,422	0,399	0,86	0,473	0,084
336 T6-22,9-50		56,0968	12,5	21,74	48,2	8,143	139,5	0,126	0,293	1,231	2,861	0,334	0,7671	0,392	0,086
337 T6-22,8-50		52,0438	7,45	20,59	39,03	7,458	11,37	0,112	0,282	2,838	2,623	0,366	0,7141	0,374	0,075
338 T6-22,7-50		50,2101	9,08	19,67	43,24	7,286	10,96	0,123	0,239	1,24	2,562	0,326	0,7029	0,361	0,077
339 T6-22,6-50		47,3808	9,31	19,3	37,07	6,954	10,72	0,152	0,272	1,133	2,369	0,452	0,6831	0,39	0,08
340 T6-22,5-50		45,2923	7,47	17,34	35,5	6,406	10,51	0,109	0,223	1,081	2,346	0,35	0,6794	0,331	0,082
341 T6-23,1-100		45,6863	5,47	16,72	34,37	6,588	11,42	0,083	0,251	0,76	2,386	0,289	0,6323	0,333	0,074
342 T6-23,2-100		42,7829	6,21	16,2	39,73	5,898	77,62	0,15	0,244	0,799	2,16	0,601	0,6295	0,299	0,087
343 T6-23,3-100		18,8909	4,65	7,888	17,18	3,045	7,506	0,109	0,123	0,412	0,965	5,446	0,4502	0,219	0,08
344 T6-23,4-100		16,3809	3,9	6,603	13,87	2,573	5,568	0,113	0,1	0,369	0,763	7,648	0,3688	0,346	0,068
345 T6-23,5-100		18,8161	4,14	7,194	15,39	2,938	6,208	0,115	0,122	0,379	0,955	7,285	0,4347	0,178	0,081
346 T6-22,9-100		46,2292	5,9	16,63	33,68	7,133	23,17	0,077	0,237	0,843	2,337	0,296	0,6133	0,317	0,072
347 T6-22,8-100		57,977	7,21	21,69	44,82	9,601	11,92	0,082	0,289	0,903	2,981	0,428	0,7514	0,419	0,086
348 T6-22,7-100		52,8256	7,02	21,19	43,61	7,903	130	0,102	0,242	0,939	2,682	0,842	0,7258	0,384	0,093
349 T6-22,6-100		37,2665	6,03	14,52	27,52	5,412	8,093	0,11	0,201	0,632	1,848	4,224	0,5879	0,411	0,094
350 T6-22,5-100		30,2632	5,68	12,15	23,79	5,152	8,401	0,127	0,176	0,581	1,599	7,237	0,5405	0,967	0,101
351 T6-23,1-130		18,4264	2,74	6,686	13,69	2,376	4,259	0,107	0,123	1,047	0,856	9,807	0,3313	2,417	0,068
352 T6-23,2-130		12,1382	2,8	4,263	9,139	1,505	2,809	0,097	0,099	1,194	0,524	13,94	0,2638	4,003	0,08
353 T6-22,9-130		54,5659	6,32	20,78	38,29	7,985	11,36	0,102	0,285	0,835	2,764	0,521	0,7566	0,4	0,115
354 T6-22,8b-130		-	-	-	27,71	-	10,86	0,116	-	-	-	-	-	-	-
355 T6-22,8-130		38,2204	7,96	15,87	28,92	5,733	8,281	0,11	0,2	0,657	1,921	1,527	0,6299	0,299	0,102
356 T6-22,7-130		22,089	5,23	9,056	19,28	3,615	5,442	0,088	0,121	0,405	1,114	5,894	0,5131	0,528	0,114
357 T6-22,6-130		23,6312	5,64	9,322	18,2	3,69	6,003	0,078	0,126	0,441	1,146	6,265	0,5309	0,67	0,131
358 T6-22,5-130		23,3133	5,51	9,577	16,48	3,919	5,688	0,077	0,131	0,415	1,176	6,19	0,5436	0,712	0,14
359 T6-23,4-35		21,9001	9,94	6,65	28,53	3,456	6,038	0,163	0,122	0,5	0,967	0,14	0,4239	0,088	0,096
360 T6-22,7-35		28,0693	12,5	9,266	28,07	4,366	7,938	0,144	0,154	0,692	1,278	0,187	0,4749	0,132	0,097
361 T6-22,7-20		35,1107	393	13,98	296,8	4,406	141,9	1,278	0,175	0,846	1,107	0,81	0,4266	0,19	0,104
362 T6-23,2-20		35,0351	82,4	13,69	263,8	4,047	444	1,178	0,165	0,777	1,057	0,641	0,4087	0,156	0,099
363 T6-21,5-25		34,7292	83,6	13,69	269,8	4,157	125,8	1,228	0,17	0,81	1,077	0,789	0,4198	0,176	0,098
364 T6-21,5-40		44,6021	6,44	15,91	33,86	6,427	9,306	0,097	0,195	1,024	2,22	0,266	0,6346	0,295	0,087
365 T6-21,5-70		25,9992	5,07	9,997	21,46	3,829	6,288	0,156	0,163	0,678	1,37	9,452	0,5039	1,028	0,11
366 T6-21,5-80		21,7391	4,87	8,927	19,42	3,523	6,31	0,144	0,132	0,508	1,208	11,57	0,4871	1,127	0,127
367 T6-21,5-100		17,9024	4,87	7,01	17,4	2,856	5,381	0,13	0,105	0,406	0,938	12,37	0,4103	0,847	0,102
368 T6-24,5-25		33,7097	76,7	12,98	254,6	4,055	117,7	1,137	0,172	0,735	1,097	0,715	0,4357	0,159	0,102
369 T6-24,5-35		19,1952	8,58	7,738	26,53	3,859	6,02	0,146	0,131	0,478	1,035	0,129	0,4342	0,098	0,096
370 T6-24,5-45		50,188	10,8	19,1	53,34	7,599	14,22	0,119	0,247	1,118	2,56	0,325	0,6837	0,333	0,089
371 T6-24,5-60		30,4654	9,54	13,01	41,36	5,256	9,039	0,189	0,19	0,891	1,614	4,731	0,5458	0,5	0,096
372 T6-24,5-75		22,3037	5,01	8,761	19,29	3,717	5,275	0,097	0,119	0,482	1,055	6,601	0,4762	0,505	0,11
373 T6-24,5-110		11,3574	3,23	4,995	9,206	1,92	2,704	0,121	0,061	0,299	0,499	14,88	0,2412	0,601	0,05

2. Résultats d'analyses minéralogiques par DRX de la fraction < 2 μm extraites des sols

estimation semi-quantitatives des minéraux argileux

Annexes – 2. Présence des principales raies de diffraction d(00l) dans les échantillons de fractions < 2 µm extraites de différents horizons des sols témoin, non irrigué et des sols irrigués, contaminés P6 et T4. S = smectite, SIH = smectites, alumineuses, K = kaolinite, I = illite

Sol	Horizon	< 2 µm saturé Ca			< 2 µm traité Na-citrate, saturé Ca		Espèces minérales présentes
		(N)	EG	550°C	EG	550°C	
Témoin DBZ-2	E	14,7 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10	16,7 >> 7,2 > 10	10	S >> K > I
	BT	14,7 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10	-	-	S >> K > I
	BC	14,7 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10	-	-	S >> K > I
	Cca1	14,7 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10	-	-	S >> K > I
	Cca1	14,7 >> 7,2 > 10	16,7 >> 10 > 7,2	10 > 9,6	-	-	S >> K > I
P6	E1	14,3 >> 7,2 > 10	14,3 >> 7,2 > 10	10 > 13,9 > 7	16,6 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	S > SIH >> K > I
	E/BFe1	14,7 >> 7,2 > 10	17 >> 7,2 > 10	10	-	-	S >> K > I
	E2	14,2 >> 7,2 > 10	14,3 > 16,4 >> 7,2 > 10	10 > 13,9 > 7	16,2 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	S > SIH >> K > I
	E/BFe2	14,3 >> 7,2 > 10	17 >> 14,3 > 7,2 > 10	10 > 14 > 7	16 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	S > SIH >> K > I
	E3	14,3 >> 7,2 > 10	14,1 > 16,3 >> 7,2 > 10	13,9 - 10 > 7	16,3 - 14,3 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	SIH-S >> K > I
	BT	14,3 >> 7,2	16,7 >> 10 > 7,2	10	17 >> 7,2 > 10	10	S >> K > I
	B/Cca	14,3 >> 7,2	17 >> 10 > 7,2	10	-	-	S >> K > I
T4 (cryoturbé)	L	14 >> 7,2 > 10	17 >> 14 > 7,2 > 10	10 > 14 > 7	-	-	S > SIH >> K > I
	E	14 >> 7,2 > 10	14 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	16,5 > 14,4 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	SIH-S >> K > I
	BT1	14,5 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10	-	-	S >> K > I
	BT2	14,7 >> 7,2 > 10	16,6 >> 7,2 > 10	10	16,7 >> 7,2 > 10	10	S >> K > I
	BT/E	14,3 >> 7,2 > 10	16,5 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	16,5 >> 7,2 > 10	10 > 14 > 7	S > SIH >> K > I
	BT3	14,8 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10	-	-	S >> K > I
	B/Cca	15 >> 7,2 > 10	16,7 >> 7,2 > 10	10 - 9,6	-	-	S >> K > I

Annexes – 2. (suite). Présence des principales raies de diffraction d(00l) dans les échantillons de fractions < 2 µm extraites de différents horizons des sols témoin, non irrigué et des sols irrigués, contaminés T1, P1, PC-25 et PC-18. S = smectite, SIH = smectites, alumineuses, K = kaolinite, I = illite

Sols	Horizon	< 2 µm saturé Ca				< 2 µm traité Na-citrate, saturé Ca				Argiles présentes
		(N)	EG	250°C	550°C	(N)	EG	250°C	550°C	
T1-13,5	E	14,3 >> 7,15 > 10	14,3>16,6>7,15>10		10 >> 14,3	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>14,3>7,15>10	14,3>7,15>16,6>10	10 > 14,3	SIH>S>>K>I
	BT	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	BT-Cca1	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	Cca1	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
T1-10,5	E	14,3 >> 7,15 > 10	14,3>16,6>7,15>10		10 > 7 > 14	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>14,3>7,15>10	14,3>7,15>16,6>10	10 > 14,3	SIH-S>K>I
	E-BT	14,3 >> 7,15 > 10		10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	BT/Cg	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	Cca1	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	Cca1	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
P1	E1	14,3 >> 7,15 > 10	14>>10>16,6	14,3>16,6>7,15>10	10 > 14	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>14,3>7,15>10	14,3>7,15>16,6>10	10 > 14,3	SIH-S>K>I
	E2	14,3 >> 7,15 > 10		14,3>>16,6>7,15>10	10 > 14	14,3 >> 7,15 > 10	14,3>>16,6>7,15>10	14,3>7,15>16,6>10	10 > 14,3	SI>S>>K>I
	E-BT	14,3 >> 7,15 > 10		10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	Bt	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	Cca1	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
PC25	E	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10>7,15>>T10-14	10>>T10-14	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10>7,15>>14,3	10>>14,3	S >> K > I>>SIH
	BT	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	BT-Cca2	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	Cca2	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
PC18	E	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>14,3>7,15>10	10>>7,15>T10-14	10>>14	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>14,3>7,15>10			S>>SIH>K>I
	E/BT	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I
	BT	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	14,3 >> 7,15 > 10	16,6>>7,15>10	10	10	S >> K > I