

Géosciences de surface (Pédologie)

# 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

Christelle Dère<sup>a,b,\*</sup>, Isabelle Lamy<sup>a</sup>, Folkert van Oort<sup>a</sup>, Denis Baize<sup>b</sup>, Sophie Cornu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Unité de science du sol, Inra, RD10/route de Saint-Cyr, 78026 Versailles cedex, France

<sup>b</sup> Unité de recherche en science du sol, Inra, avenue de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France

Reçu le 6 juin 2005 ; accepté après révision le 7 février 2006

Disponible sur Internet le 11 mai 2006

Présenté par Ghislain de Marsily

## Résumé

Des eaux usées brutes ont été massivement épandues sur des luvisols sableux de la région parisienne de 1899 à 2002. Actuellement, les sols présentent une importante pollution par les éléments traces métalliques (ETM). Afin d'estimer la migration verticale des ETM, un bilan de masse a été réalisé sur un profil de sol. La contamination des différents horizons a été calculée par soustraction du fond pédo-géochimique et les apports ont été reconstitués à l'aide de Cr. On montre ainsi que Pb et Cr n'ont pas migré dans le *solum* contrairement à Ni, Zn, Cu et Cd. Ces derniers sont refixés en profondeur, selon les propriétés physico-chimiques des horizons traversés. **Pour citer cet article :** C. Dère et al., C. R. Geoscience 338 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

## Abstract

**Trace metal inputs reconstitution and migration assessment in a sandy Luvisol after 100 years of massive irrigation with raw wastewaters.** Raw wastewaters were massively spread on sandy luvisols near Paris from 1899 to 2002, leading to high trace metals (TM) pollution of soils. Mass balance calculations were performed on a soil profile to assess vertical migration of TM. The contamination was estimated by subtracting the natural pedo-geochemical background of the horizons. TM inputs were estimated using Cr as an invariant. It is shown that Pb and Cr remained in the surface horizon, while Ni, Cd, Cu and Zn migrated downward, being more or less trapped depending on the physicochemical properties of the horizons. **To cite this article:** C. Dère et al., C. R. Geoscience 338 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots-clés :** Eaux usées brutes ; Sol sableux ; Long terme ; Élément invariant ; Fond pédo-géochimique

**Keywords:** Raw wastewater; Sandy soil; Long-term; Invariant element; Pedo-geochemical background

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [christelledere@yahoo.fr](mailto:christelledere@yahoo.fr) (C. Dère).

## Abridged English version

### 1. Introduction

Spreading of raw wastewater is classical in agriculture. This cheap process allows crop irrigation, water treatment, and nutrient recycling but may induce accumulations of trace metals (TM) within the soils [18, 25, 39]. In semi-arid zones with strong water needs, the spreading of wastewater is presently also increasing. The quantities of water to be spread being generally huge, sandy-soils are interesting as they have a good filtration capacity. These soils are mainly composed of quartz and contain only small quantities of minerals able to retain TM, e.g., carbonates, clay-minerals, Fe- and Mn-oxides [3, 26]. In order to determine TM exportation out of the *solum* [24], mass balance calculations have to be performed. Such calculations do not exist in the literature for raw wastewater spreading, certainly due to the difficulty of reconstructing the inputs.

We reconstruct here the TM input due to 100 years of wastewater spreading on sandy-soil. TM migration in the *solum* and exportation out of it were estimated through mass balance calculations (i) after estimation of the local pedo-geochemical background [5, 23]; (ii) using Cr considered as a reference [27].

### 2. Materials and methods

#### 2.1. Site description

The studied site is located at the North-West of Paris. Raw wastewaters were spread from 1899 to 2002. The site was used for vegetable production until 1970, and cropped since. *Solums* were sampled in 2001.

The studied *solums* are developed on a sandy-calcareous parent material. The polluted *solum* is a Luvisol characterised by a thick (40 cm) and organic rich plough horizon (L), a 20 cm thick E horizon, a 20 cm thick sandy-clay BT horizon and two sandy-calcareous horizons (C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub>, 15- and 10-cm thick, respectively), that contain CaCO<sub>3</sub> (Table 1). Non-polluted *solums* are similar to the polluted one, and are located out of the spreading zone (about 0.5 to 3 km around).

#### 2.2. Soil sampling and analyses

One *solum* under wastewater irrigation and four non-polluted *solums* were sampled. The five horizons of the polluted *solum* were sampled along a pit, as well as 8 subsurface (E-, BT- and C-) horizons of the unpolluted *solums*. Soil samples were air-dried and sieved at 2 mm. Particle size fractionation in five classes, water pH, cobaltihexamine CEC, organic carbon content,

total carbonate content and free iron content (Mehra-Jackson) were measured. Total Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Al and Pb, Cd contents were measured by OES-ICP and MS-ICP, respectively, after diacidic dissolution. Bulk density was measured on the polluted *solum* using the cylinder sampling method.

#### 2.3. Stocks of exogenous TM

Exogenous TM content equals the total TM content minus the TM content naturally present in soil. This TM content naturally present in soil was estimated using the typological approach [5, 22, 23], based on linear relationships between trace and major elements found in non-polluted soils of a same soil series. These relationships are used to estimate natural background levels in polluted soil. Stocks of exogenous TM were then estimated by multiplying the exogenous TM concentrations by the horizon bulk density and thickness.

#### 2.4. Estimation of the TM inputs due to wastewater spreading

We hypothesized that raw wastewater was the main source of TM on the site. As wastewater TM inputs are unknown, we estimated them using Cr as a reference [27]. As Cr is non-mobile, we estimated the TM inputs (*I*) from the TM/Cr ratio in wastewater (*R*) and from the exogenous stock of Cr in the soil surface horizon (*S*<sub>Cr</sub>):  $I = R \times S_{Cr}$ . We hypothesized that TM ratios in wastewaters are less variable than TM concentrations, and we used 43 wastewaters collected from 8 January 1997 to 24 December 1998 for estimating the total past inputs (Table 2).

#### 2.5. Error estimations

Errors are equal to 5% for the TM concentrations in soil samples, and 1 cm for depth measurements. For bulk densities and water analyses [13], standard errors were calculated. Errors on calculation were estimated according the following rules:  $\Delta(A + B) = \Delta(A - B) = \Delta A + \Delta B$ , and for  $C = A \times B$  or  $C = \frac{A}{B}$ ,  $\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$ . For pedo-geochemical background, the error due to the linear correlation was taken into account [38].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Estimation of the pollutant stocks

The natural pedo-geochemical TM content was estimated using the best relations: Cr and Ni with Fe, Zn, Cu and Pb with Al (Fig. 1). For Cd, we used the mean Cd content measured in the C horizons of non-polluted

*solums*. Stocks of exogenous TM are reported in Fig. 2. The L-horizon is the most polluted one. In subsurface horizons, exogenous Zn, Cu, Ni and Cd were found, but no exogenous Pb nor Cr.

Exogenous TM in the E-, BT-, C<sub>1</sub>- and C<sub>2</sub>-horizons represent 45% for Ni, 31% for Zn, 14% for Cu and 10% for Cd, of the whole exogenous TM stock in the *solum*. For Cu, the exogenous stock decreases with depth. For Cd, stocks are homogeneous within the *solum*, increasing slightly within the C<sub>1</sub>-horizon. Stocks of exogenous TM observed at the bottom of the *solum* show that the BT-horizon is not functioning as a barrier but as a filter, adsorbing Ni, Zn and Cd.

Stocks of exogenous Cd, Zn, Ni and Cu in the E, BT, C<sub>1</sub>, and C<sub>2</sub> horizons are huge compared to those displayed in literature [29,40].

Pb and Cr are exclusively located in the surface horizon. These two TM are known to be poorly mobile [1], so they probably did not migrate downward. However, export out of the *solum* under non-reactive forms cannot be excluded. Citeau [11] observed that Pb in soil water was mainly under colloidal form in the studied luvisols, so did Cornu et al. [12] in a sludge amended Ferrasol. Richards et al. [32] showed that Cr is under colloidal form in a sludge-spread soil. However, the contents in colloidal Pb or Cr that they observed were small (some  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

The distribution of exogenous TM within the *solum* indicates the following mobility sequence: Ni > Zn > Cu = Cd > Pb = Cr, without considering possible TM exports out of the *solum*, that exist according to Cornu et al. [12] and Richards et al. [32]. It is thus necessary to differentiate between the absence of migration and the absence of trapping in deep soil horizons.

### 3.2. Estimation of TM input through wastewater irrigation using Cr ratios

Estimated TM inputs are reported in Fig. 2. They are consistent with exogenous TM stocks in the *solum* (Fig. 2). TM exportations represent 84, 83, and 67% of the Ni, Cd, and Cu inputs, respectively. For Zn, the exportation (38%) is within the error range, so it is possible that Zn has only been redistributed along the *solum*. For Pb, estimated export is zero. It is coherent with the well-recognised poor mobility of Pb and is reinforcing the validity of our hypotheses. Despite similar distributions with depth in the *solum*, Ni and Zn behave differently, only Ni being massively exported from the *solum*. The following mobility sequence is obtained: Ni = Cd > Cu > Zn > Pb.

### 3.3. Relative mobility of TM within the *solum*

The relative TM mobility is due to TM speciation within soil water and to the soil horizons properties.

Two TM groups are to be distinguished according to their form in solution: TM that are mainly present as free cations in solution as Zn [14,15] and Ni [16], and those that are mainly present as organic complexes as Cu [14,16,27] or colloids as Pb [11,12]. Cd has an intermediary behaviour being both as Cd<sup>2+</sup> [14,16] and as organic complexes [21]. This last form limits Cd fixation on the soil matrix [21].

Zn<sup>2+</sup> has a large affinity for clay minerals and oxides [20]. Boyle and Fuller [8] showed that Zn refixation in soils is mainly linked to CEC and to the fine fraction (<2  $\mu\text{m}$ ) content. Considering that the BT-horizon comprises 8% of the fraction <2  $\mu\text{m}$ , 0.8% of free iron (Mehra Jackson), and 13  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  of CEC, this explains the preferential Zn refixation in this horizon. Ni was observed to migrate in soils [12,23,27,28]. Cd, as Cd<sup>2+</sup>, has a large affinity for iron oxides and calcite [2], that can explain Cd stocks observed in the BT and in the C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> horizons, respectively. The large export of this element out of the *solum* could be explained by Cd-organic complexes as described by Lamy et al. [21].

Concerning Cu, organic Cu-complexes present in solution may coagulate while pH and Ca<sup>2+</sup> concentration in the soil solution increase [14,33,37]. Such a mechanism could explain the stock of Cu observed in the E-horizon.

## 4. Conclusion

Wastewater irrigation is responsible for a large pollution with Zn, Pb, Cu, Cd, Cr and Ni of the soil surface horizon. Estimation of TM stocks in deep horizons, and reconstitution of TM inputs, showed that Ni, Zn, Cu, and Cd largely migrated within, and/or were exported out of the *solum*. To our knowledge, this has never been observed before, concerning wastewater spreading or other organic waste pollutions.

## 1. Introduction

L'épandage d'eaux usées brutes, pratique courante en agriculture car elle est économique, permet d'irriguer les cultures, d'épurer l'eau et de recycler des éléments nutritifs, mais elle peut mener à l'accumulation d'éléments traces métalliques (ETM) dans le sol [18,25,39]. En région semi-aride, l'épandage des eaux usées est une pratique qui se développe actuellement. Une fois les ETM apportés au sol, leur mobilité est conditionnée par les propriétés chimiques (nature des constituants, pH,

Eh) [4,9,19,31,34], mais aussi physiques (perméabilité, structure) [10,36] des horizons en place. Ces caractéristiques variant en fonction du type de sol et de la forme sous laquelle les ETM ont été apportés [7,17], il est difficile de prévoir le comportement des ETM dans les sols. Dans le cas d'épandages massifs d'eaux usées, les sols sableux sont choisis préférentiellement, afin de limiter les engorgements. Constitués principalement de quartz, ils contiennent peu de minéraux susceptibles de retenir les ETM dans l'horizon de surface (carbonates, argiles, oxyhydroxydes de fer et de manganèse) [3,26]. Cette particularité physico-chimique (haute filtrabilité et faible réactivité) engendre un risque élevé de migration des ETM vers la profondeur. Compte tenu de la faible réactivité du quartz, on peut penser que si des ETM migrent, ils seront principalement exportés hors du *solum* [24], et peu ou pas refixés le long du *solum*. Or, seule une approche de type bilan entrée/sortie permet d'estimer ce type d'exportations. À notre connaissance, peu d'études proposent ce type d'approche dans le cas de pollution par les eaux usées brutes, notamment en raison de la difficulté à reconstituer les apports. Ainsi, Schirado et al. [35], ne disposant que de 23 analyses d'eau récoltées entre 1977 et 1981 pour reconstituer les apports d'ETM liés à 100 ans d'irrigation par des eaux usées brutes, et ne disposant pas de *solum* témoin, ne parviennent pas à établir de bilan satisfaisant. Dans cet article, nous avons réalisé un bilan de flux des ETM dans un sol sableux ayant subi 100 ans d'irrigation massive par des eaux usées brutes. Les migrations verticales le long d'un *solum* échantillonné en situation plane, et les exportations hors de ce dernier sont estimées (i) après calcul du fond pédo-géochimique naturel local, selon Baize [5] et Legret et al. [23]; (ii) après reconstitution des apports, grâce à l'utilisation de Cr pris comme élément invariant [27].

## 2. Matériel et méthode

### 2.1. Description du site

Le site étudié se situe au nord-ouest de Paris. L'irrigation par les eaux usées brutes y a duré de 1899 à 2002, date à laquelle l'utilisation d'eau clarifloculée a été imposée. La zone a été exploitée en maraîchage jusqu'en 1970, puis convertie en maïsiculture. Les échantillons de sols ont été prélevés en 2001.

Tous les sols étudiés sont développés dans une formation superficielle sablo-calcaire issue du calcaire de Saint-Ouen, des sables de Beauchamp et du calcaire du Lutétien. Le *solum* pollué est un luvisol, sableux en surface, qui présente de haut en bas, un horizon cultivé (L),

Tableau 1  
Caractéristiques générales du sol contaminé  
Table 1  
General characteristics of the contaminated soil

Horizon	Granulométrie (µm)		C <sub>org</sub>	CaCO <sub>3</sub>	FeM*	FeT**	CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	pH	Mv*** (g cm <sup>-3</sup> )	Teneurs totales en métaux (mg kg <sup>-1</sup> )					
	0–2	2–50								Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni
L	85	134	781	30,4	28	7,2	10,9	12,1	1,4	982 ± 49	436 ± 22	259 ± 13	4,7 ± 0,2	89 ± 4	22 ± 1
E	39	72	889	1,6	<1	2,9	5,4	3,8	1,7	179 ± 9	7,4 ± 0,4	45 ± 2	0,25 ± 0,01	13,5 ± 0,7	6,9 ± 0,3
BT	180	83	737	2,8	<1	8,1	19,6	13,5	1,6	420 ± 21	10,7 ± 0,5	22 ± 1	0,31 ± 0,02	41 ± 2	23 ± 1
C <sub>1</sub>	120	135	745	0,4	296	2,9	7,6	5,9	1,6	147 ± 7	5,1 ± 0,3	11,6 ± 0,6	0,49 ± 0,02	15,9 ± 0,8	11,9 ± 0,6
C <sub>2</sub>	98	123	779	3,1	252	2,6	7,4	5,4	nd	177 ± 9	5,3 ± 0,3	10,4 ± 0,6	0,51 ± 0,03	15,8 ± 0,8	12,7 ± 0,6

\* Fer extrait selon la méthode de Mehra et Jackson (1960).

\*\* Fer total (extraction HF + HClO<sub>4</sub>).

\*\*\* Masse volumique.

Tableau 2

Composition moyenne des eaux usées brutes récoltées entre le 08 janvier 1997 et le 24 décembre 1998 (43 échantillons)

Table 2

Mean composition of the raw wastewaters collected between 8 January 1997 and 24 December 1998 (43 samples)

	Teneurs totales						Moyenne des rapports					
	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni	Zn/Cr	Pb/Cr	Cu/Cr	Cd/Cr	Ni/Cr	
	(mg kg <sup>-1</sup> )											
Moyenne	194	32	76	2,2	6,8	8,8	34,9	5,9	13,6	0,5	2,3	
Intervalle de confiance*	77,2	13,2	29,2	1,1	2,7	1,7	8,1	1,8	4,5	0,2	0,8	

\* Dagnelie (1998).

épais (40 cm), de couleur noire, riche en carbone organique (3%), un horizon éluvial (E) (20 cm), un horizon illuvial (BT) sablo-argileux (18% d'argile) (20 cm), et deux horizons sableux calcaires (C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>, 15 et 10 cm respectivement), contenant 30 et 25% de CaCO<sub>3</sub> respectivement (Tableau 1). Les *solums* témoins appartiennent à la même série que le *solum* pollué, mais se situent en dehors de la zone d'épandage (0,5 à 3 km de distance).

## 2.2. Prélèvements de sol et analyses

Un *solum* sous irrigation et quatre *solums* en dehors de la zone d'épandage ont été choisis. Les cinq horizons du *solum* pollué, ainsi que huit horizons de subsurface (E, BT, C) des *solums* témoins ont été prélevés sur fosses. Les échantillons ont été séchés à l'air puis tamisés à 2 mm. La granulométrie (cinq fractions sans décarbonatation), le pH eau, la CEC cobaltihexammine, ainsi que les teneurs en carbone organique, en calcaire total et en fer libre [30] ont été mesurés. Après minéralisation totale des échantillons par HF+HClO<sub>4</sub>, les teneurs totales en Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Al et en Pb, Cd ont été déterminées par ICP-OES et ICP-MS, respectivement. La masse volumique du sol pollué a été mesurée par prélèvement de cylindres [6].

## 2.3. Stocks d'ETM dus à la contamination

La teneur en ETM apportés par la contamination est égale à la teneur totale en ETM mesurée dans les différents horizons, moins la teneur en ETM naturellement présents dans chacun d'entre eux. Cette dernière est estimée par la démarche typologique [5,22,23] qui consiste à utiliser les relations linéaires existant entre ETM et éléments majeurs dans les horizons non contaminés d'une même série de sols, pour déterminer les quantités d'ETM issus du fond pédo-géochimique dans les sols contaminés. Les stocks d'ETM exogènes sont ensuite calculés pour chaque horizon, en multipliant les teneurs en ETM exogènes par la masse volumique et l'épaisseur de l'horizon.

## 2.4. Reconstitution des apports d'ETM en surface

L'irrigation par les eaux usées brutes ayant duré cent ans, nous ne disposons pas des données nécessaires (qualité et quantité d'eau épandue) pour reconstituer directement les apports sur une période aussi longue. Pour contourner ce problème, McBride [27] utilise le chrome – élément peu mobile dans le sol et apporté uniquement par les eaux usées – comme marqueur du stock total de polluants apportés. À partir du rapport ETM/Cr dans ces eaux (*R*), et du stock de Cr exogène de l'horizon de surface du sol contaminé (*S*<sub>Cr</sub>), nous estimons le stock d'ETM apportés par les eaux usées brutes (*I*), tel que :  $I = R \times S_{Cr}$ . En effet, une chronologie de la composition chimique de boue d'épuration montre que le rapport ETM/Cr varie moins que les teneurs en ETM (données non présentées). Par extension, nous considérons que ceci est extrapolable aux eaux usées brutes. Nous disposons de 43 analyses d'eaux usées brutes, récoltées du 8 janvier 1997 au 24 décembre 1998 (Tableau 2).

Étant donné la faible pente de la zone étudiée (1%), on considère qu'il n'y a pas eu de redistribution massive des ETM en surface par l'érosion, et que le stock de chrome exogène actuellement présent dans l'horizon de surface représente bien tout le chrome qui a été apporté par les épandages.

## 2.5. Calcul des incertitudes

L'incertitude est de 5% pour les teneurs en ETM, en Fe et en Al ; 1 cm pour l'épaisseur des horizons ; égale à l'écart type pour les densités ; à l'intervalle de confiance d'une moyenne [13] pour les rapports d'éléments dans les eaux usées. Pour le fond pédo-géochimique, l'incertitude est égale à l'écart type résiduel de la régression [38]. Pour les variables dérivées, l'incertitude d'une somme ou d'une différence est égale à la somme des incertitudes ( $\Delta(A + B) = \Delta(A - B) = \Delta A + \Delta B$ ) et l'incertitude relative d'un produit ou d'un quotient est la somme des incertitudes relatives (pour  $C = A \times B$  ou  $C = \frac{A}{B}$ ,  $\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$ ).

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Estimation des stocks de polluants

Le fond pédo-géochimique local est estimé avec les relations présentant les meilleurs coefficients de corrélation, i.e. Cr, Ni avec Fe, et Zn, Cu, Pb avec Al (Fig. 1). Pour Cd, la teneur moyenne des horizons C des sols témoins est utilisée (Tableau 3).

Les stocks d'ETM exogènes sont présentés Fig. 2. L'horizon L est le plus contaminé, quel que soit l'élément considéré. Zn, Cu, Ni et Cd exogènes sont présents dans les horizons inférieurs, contrairement à Pb et Cr.

Tableau 3

Teneurs en ETM issus du fond pédo-géochimique dans les horizons du sol contaminé

Table 3

Pedo-geochemical background TM contents in the horizons of the polluted soil

	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni
	(mg kg <sup>-1</sup> )					
L	17 ± 3	6 ± 2	4 ± 1	0,10 ± 0,04	24 ± 3	8,8 ± 1,1
E	12 ± 3	5 ± 1	3 ± 1	0,10 ± 0,04	13 ± 2	4,8 ± 0,9
BT	35 ± 4	9 ± 2	7 ± 2	0,10 ± 0,04	41 ± 4	15 ± 1,4
C <sub>1</sub>	12 ± 3	5 ± 1	4 ± 1	0,10 ± 0,04	18 ± 2	6,4 ± 0,9
C <sub>2</sub>	11 ± 3	5 ± 1	3 ± 1	0,10 ± 0,04	17 ± 2	6,2 ± 0,9

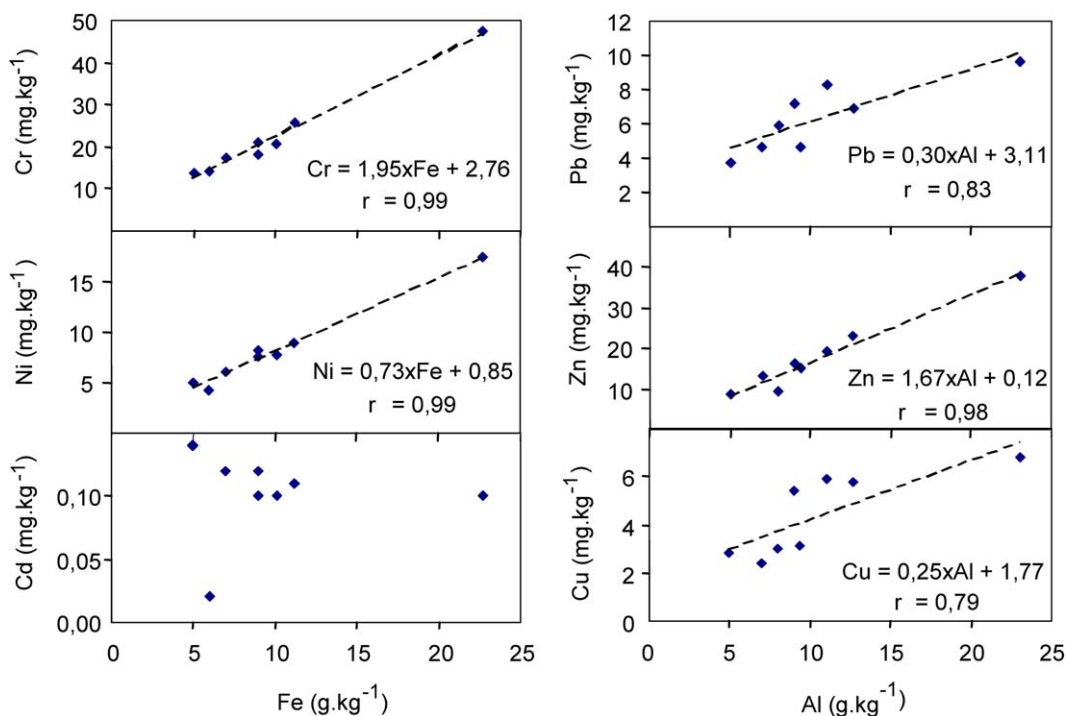


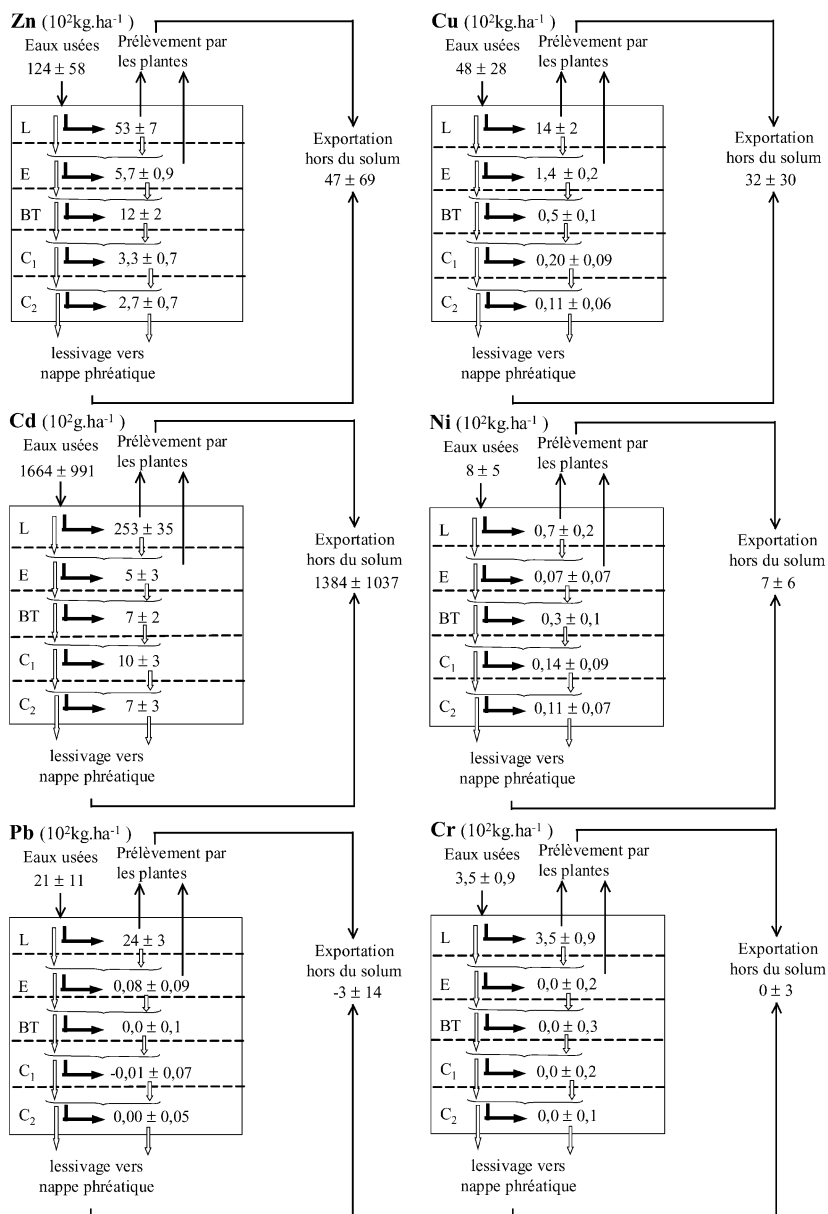
Fig. 1. Relation entre teneurs en éléments majeurs et teneurs en ETM dans les sols non contaminés (horizons de surface exclus).

Fig. 1. Relation between major elements contents and TM contents in the non-contaminated soils (surface horizons excluded).

Les stocks d'ETM exogènes dans les horizons E, BT, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> représentent 45% pour Ni, 31% pour Zn, 14% pour Cu et 10% pour Cd, des stocks totaux d'ETM exogènes présents dans le *solum*. Pour Ni et Zn, le stock d'exogène maximal est dans l'horizon BT. Pour Cu, les stocks décroissent progressivement depuis la surface vers la profondeur. Pour Cd, les stocks sont relativement homogènes sur toute la hauteur du *solum*, avec une légère augmentation dans l'horizon calcaire C<sub>1</sub>. À notre connaissance, ces quantités de métaux exogènes en profondeur sont bien supérieures à celles rapportées dans la littérature dans le cas de pollutions par des amendements organiques [29,40].

Les stocks observés en bas de profil montrent que le BT ne constitue pas une barrière étanche, mais fonctionne plutôt comme un filtre qui retient partiellement Ni, Zn et Cd. Cet effet filtre est dû au taux de fraction <2 μm (18%). L'horizon agit comme un filtre chimique d'une part (adsorption plus importante des ETM du fait du nombre de sites de fixation plus important) et comme un filtre physique, d'autre part, en bloquant d'éventuels transferts particuliers.

Pb et Cr sont entièrement présents dans l'horizon de surface. Ces deux éléments sont relativement peu mobiles [1]; il est donc probable qu'ils n'ont pas migré.

Fig. 2. Stocks de métaux exogènes apportés, présents, et exportés, le long du *solum* contaminé.Fig. 2. Stocks of exogenous metals, added, present, and lost, along the contaminated *solum*.

Cependant, des exportations sous des formes non réactives vis-à-vis du sol (complexes stables, dissous ou colloïdaux), ne peuvent être exclues. Citeau [11] rapporte que Pb est principalement sous forme colloïdale dans les eaux des Luvisols étudiés ici, tout comme Cornu et al. [12] dans le cas d'un Ferrasol ayant reçu des boues de station d'épuration. Richards et al. [32] ont eux observé du chrome colloïdal dans un sol sous apport de boues de STEP. Cependant, les teneurs mises en jeu dans ces études restent faibles (quelques dizaines de  $\mu\text{g l}^{-1}$  au maximum).

Les profils de pollution montrent une migration des ETM selon une séquence  $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} = \text{Cd} > \text{Pb} = \text{Cr}$ . Toutefois, l'étude des stocks des différents horizons ne prend pas en compte les éventuelles exportations d'éléments hors du *solum*. Cornu et al. [12] et Richards et al. [32] ont montré, dans un sol pollué par des boues, que de telles exportations d'ETM pouvaient avoir lieu, sans qu'elles se marquent sur la phase solide du sol. Il convient donc de distinguer « non-migration » et « non-refixation », les pertes totales en ETM ne pouvant être estimées que par un bilan entrée/sortie.

### 3.2. Reconstitution des apports par le Cr

Les apports en métaux estimés sont cohérents avec les stocks de polluants mesurés dans le sol (Fig. 2). Tout d'abord, aucun apport estimé n'est significativement inférieur aux quantités de métaux exogènes présentes dans le sol. Ensuite, la quantité de métaux exportée, différence entre les apports estimés et les stocks présents dans le *solum*, est importante dans le cas de Ni et Cd, réputés mobiles, mais nulle dans le cas de Pb, élément considéré comme peu mobile. Ces résultats confortent les hypothèses faites pour l'estimation des apports. Comme il n'y a pas de Pb exogène sous l'horizon de surface, on peut raisonnablement penser que Pb n'a pas migré. Ni, Cd et Cu ont été massivement exportés hors du *solum* (84, 83 et 67% respectivement). L'exportation estimée en Zn (38%) se situe dans la gamme d'incertitude ; il est donc possible qu'il n'ait pas été exporté, mais juste redistribué le long du profil. Ainsi, alors que Ni et Zn présentent des profils de distribution proches au sein du *solum*, seul Ni semble avoir été exporté massivement.

On obtient la séquence de mobilité suivante : Ni = Cd > Cu > Zn > Pb. Que l'on se base sur l'étude des stocks au sein du *solum* ou sur les exportations hors du profil, on voit que Ni est l'élément le plus mobile et Pb le moins mobile.

### 3.3. Discussion sur la mobilité relative des ETM au sein du *solum*

La mobilité relative des différents ETM s'explique par la spéciation des ETM en solution, ainsi que par les propriétés physico-chimiques des horizons traversés.

On distingue deux principaux groupes d'éléments selon leur forme en solution : des éléments principalement présents sous forme cationique, à savoir Zn [14,15] et Ni [16], et des éléments plutôt présents sous forme de complexes organiques, comme Cu [14,16,27] ou sous forme colloïdale comme Pb [11,12]. Cd semble avoir un comportement mixte, dans la mesure où certains auteurs le décrivent comme étant sous la forme majoritairement Cd<sup>2+</sup> [14,16], alors que d'autres observent une complexation importante avec la matière organique dissoute. Ainsi Lamy et al. [21] ont montré que la matière organique dissoute favorisait la mobilisation de Cd dans des sols soumis à des épandages de boues et limitait sa refixation dans le sol.

Zn<sup>2+</sup> est très réactif vis-à-vis des argiles et des oxyhydroxydes [20]. Boyle et Fuller [8] indiquent que la CEC et la teneur en fraction <2 µm sont les principaux facteurs impliqués dans la rétention de Zn dans un sol. Étant donné que l'horizon BT contient 18% de

fraction <2 µm, 0,8% de fer libre (Mehra Jackson), et présente une CEC de 13 cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>, c'est dans cet horizon que Zn a été préférentiellement piégé. En ce qui concerne Ni, beaucoup d'auteurs ont observé une migration nette de Ni dans les sols [12,23,27,28]. Cd, sous sa forme cationique, présente une haute affinité pour les oxyhydroxydes de fer et la calcite [2], ce qui expliquerait les quantités de Cd observées dans l'horizon BT et les horizons C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>, respectivement. Sa possible complexation en solution par de la matière organique dissoute laisserait supposer que, dans notre cas, Cd est parti majoritairement sous forme de complexes Cd-MO, non refixés sur le sol lors de leur migration dans le profil, et que Cd, sous forme Cd<sup>2+</sup>, minoritaire, s'est lui refixé dans les horizons riches en oxyhydroxydes de fer (BT) ou en carbonates (C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>) au cours de la descente.

Pour ce qui est de Cu, les complexes Cu-matière organique en solution peuvent coaguler à haut pH (≥7) et en présence de [Ca<sup>2+</sup>], et ainsi être piégés dans le *solum* [14,33,37]. Ce mécanisme pourrait expliquer l'important stock de Cu exogène observé dans l'horizon E. Cu étant un oligoélément, il est probable qu'une quantité non négligeable de Cu exporté hors du *solum* l'a été par les plantes, lorsque la plaine était encore sous maraîchage. Cette quantité ne peut cependant être différenciée de celle exportée vers la nappe.

## 4. Conclusion

A la suite d'une irrigation massive par des eaux usées brutes, le Luvisol étudié présente une contamination importante de l'horizon de surface en Zn, Pb, Cu, Cd, Cr et Ni. L'étude des stocks d'ETM dans les horizons E, BT, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> indique qu'une migration importante de Ni, Zn, Cu, et Cd vers la profondeur a eu lieu, dans des proportions qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été rapportées par quelque auteur que ce soit, dans le cadre de pollutions par des eaux usées brutes ou d'autres effluents organiques. De plus, malgré les approximations faites pour reconstituer les apports, il semble que les quantités de Ni, Cd et Cu ayant quitté l'horizon de surface contaminé dépassent largement les quantités présentes dans les horizons inférieurs (i.e. refixées), ce qui indiquerait une exportation massive de ces ETM hors du profil, avec une incidence forte sur les plantes et/ou les eaux de subsurface de la région.

## Remerciements

Les auteurs remercient la région Île-de-France et l'Inra qui ont financé cette étude, M. Alain Lefaux du Siaap qui a fourni les analyses d'eaux usées, ainsi que



le laboratoire d'analyse des sols de l'Inra d'Arras qui a réalisé les analyses de sol.

## Références

- [1] I. Ahumada, J. Mendoza, E. Navarrete, L. Ascar, Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30 (9–10) (1999) 1507–1519.
- [2] B.J. Alloway, Cadmium, in: B.J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, Blackie, Glasgow, 1990, pp. 100–124.
- [3] B.J. Alloway, *Heavy Metals in Soils*, Blackie, Glasgow, Royaume-Uni, 1990.
- [4] B.J. Alloway, The mobilisation of trace elements in soils, in: R. Prost (Ed.), *Contaminated Soils*, in: *Les colloques n° 85, Actes du 3<sup>e</sup> ICOBTE*, Inra, Paris, 15–19 mai 1995.
- [5] D. Baize, Recherche des contaminations par démarche typologique, in: *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, Inra, Paris, 1997, pp. 215–218.
- [6] D. Baize, *Guide des analyses en pédologie*, Inra, Paris, 2000.
- [7] P. Bataillard, P. Cambier, C. Picot, Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination, *Eur. J. Soil Sci.* 54 (2) (2003) 365–376.
- [8] M. Boyle, W.H. Fuller, Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc migration through soils, *J. Environ. Qual.* 16 (4) (1987) 357–360.
- [9] A. Bruand, Toward conditions favourable to mobility of trace elements in soils, *C. R. Geoscience* 337 (2005) 549–550.
- [10] V. Camobreco, B.K. Richards, T.S. Steenhuis, J.H. Peverly, M.B. McBride, Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns, *Soil Sci.* 161 (11) (1996) 740–750.
- [11] L. Citeau, Étude 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, INA-PG, Paris, 2004 (251 p.).
- [12] S. Cornu, C. Neal, J.P. Ambrosi, P. Whitehead, M. Neal, J. Sigo, et al., The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferrasols (Sao Paulo, Brazil), *Sci. Total Environ.* 271 (2001) 27–48.
- [13] P. Dagnelie, *Statistique théorique et appliquée*, tome 2, De Boeck & Larcier, Bruxelles, 1998.
- [14] F.L. Domergue, J.-C. Vedy, Mobility of heavy metals in soil profiles, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 46 (1992) 13–23.
- [15] W.E. Emmerich, L.J. Lund, A.L. Page, A.C. Chang, Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils, *J. Environ. Qual.* 11 (2) (1982) 174–178.
- [16] W.E. Emmerich, L.J. Lund, A.L. Page, A.C. Chang, Predicted solution phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils, *J. Environ. Qual.* 11 (2) (1982) 182–186.
- [17] W. Haiyan, A.O. Stuanes, Heavy metal pollution in air–water–soil–plant system of Zhuzhou City, Hunan Province, China, *Water Air Soil Pollut.* 147 (1–4) (2003) 79–107.
- [18] A.G. Jiries, F.M. Al-Nasir, F. Beese, Pesticide and heavy metals residue in wastewater, soil and plants in wastewater disposal site near Al-Lajoun Valley, Karak/Jordan, *Water Air Soil Pollut.* 133 (1–4) (2002) 97–104.
- [19] A. Kabata-Pendias, Behavioural properties of trace metals in soils, *Appl. Geochem.* 2 (Suppl.) (1993) 3–9.
- [20] L. Kiekens, Zinc, in: B.J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, Blackie, Glasgow, 1990, pp. 261–279.
- [21] I. Lamy, S. Bourgeois, A. Bermond, Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal, *J. Environ. Qual.* 22 (4) (1993) 731–737.
- [22] I. Lamy, F. van Oort, C. Dère, D. Baize, Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy luvisols irrigated with wastewater, *Eur. J. Soil Sci.* (2006), doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00765.x.
- [23] M. Legret, L. Divet, C. Juste, Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni, *Water Res.* 22 (8) (1988) 953–959.
- [24] J. Lozet, C. Mathieu, *Dictionnaire de science du sol*, Lavoisier, Paris, 1990.
- [25] Y. Luo, X. Jiang, L. Wu, J. Song, S. Wu, R. Lu, et al., Accumulation and chemical fractionation of Cu in a paddy soil irrigated with Cu-rich wastewater, *Geoderma* 115 (1–2) (2003) 113–120.
- [26] M.B. McBride, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [27] M.B. McBride, B. Richards, T. Steenhuis, J. Russo, S. Sauvé, Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application, *Soil Sci.* 162 (7) (1997) 487–500.
- [28] S.P. McGrath, Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge, *Pollut. Transp. Fate Ecosyst.* 6 (Suppl.) (1987) 301–317.
- [29] S.P. McGrath, P.W. Lane, An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge, *Environ. Pollut.* 60 (1989) 235–256.
- [30] O.P. Mehra, M.L. Jackson, Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clays Clay Miner.* 7 (1960) 317–327.
- [31] C. Quantin, T. Becquer, J. Berthelin, Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferrasols, *C. R. Geoscience* 334 (4) (2002) 273–278.
- [32] B. Richards, T. Steenhuis, J. Peverly, M. McBride, Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site, *Environ. Pollut.* 99 (1998) 965–977.
- [33] P.F. Romkens, J. Bril, W. Salomons, Interaction between Ca<sup>2+</sup> and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization, *Appl. Geochem.* 11 (1/2) (1996) 109–115.
- [34] M. Sager, Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils, in: M. Stoeppeler (Ed.), *Hazardous Metals in the Environment*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 133–175.
- [35] T. Schirado, I. Vergara, B. Schalscha, P. Pratt, Evidence of movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater, *J. Environ. Qual.* 15 (1) (1986) 9–12.
- [36] S.L. Simpson, E.J. Maher, D.F. Jolley, Processes controlling metal transport and retention as metal-contaminated groundwaters efflux through estuarine sediments, *Chemosphere* 56 (9) (2004) 821–831.
- [37] E.J. Temminghoff, S.E. van der Zee, F.A. de Haan, Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil, *Eur. J. Soil Sci.* 49 (4) (1998) 617–628.
- [38] R. Tomassone, E. Lesquoy, C. Millier, La régression : nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique, Inra, Paris, 1983.
- [39] R.K. Yadav, B. Goyal, R.K. Sharma, S.K. Dubey, P.S. Minhas, Post-irrigation impact of domestic sewage effluent on composition of soils, crops and ground water – a case study, *Environ. Int.* 28 (6) (2002) 482–486.
- [40] L. Yingming, R.B. Corey, Redistribution of sludge-borne cadmium, copper, and zinc in a cultivated plot, *J. Environ. Qual.* 22 (1) (1993) 1–8.