

24611-4 D RM



## **Caractérisation de la biodisponibilité du nickel dans les sols du jurassique inférieur et du trias de la région Lorraine**

Décembre 2000

# **Caractérisation de la biodisponibilité du nickel dans les sols du jurassique inférieur et du trias de la région Lorraine**

Etude réalisée par le  
Laboratoire Sols et Environnement  
ENSAIA-INRA/INPL  
2, Avenue de la Forêt de Haye, BP 172,  
54505 Vandœuvre-lès-Nancy CEDEX  
Auteurs : G. ECHEVARRIA, S. MASSOURA et J.L. MOREL  
200 exemplaires

© 2001 Agence de l'Eau Rhin-Meuse – Conseil Général de Moselle – Communauté Urbaine du Grand  
Nancy

—  
**SYNTHESE**  
**Décembre 2000**  
—

L'épandage de boues de stations d'épuration des eaux usées est soumis au décret du 7 décembre 1997 et à l'arrêté du 8 janvier 1998. La qualité du sol devant recevoir des boues exigée par l'arrêté impose notamment des teneurs totales en éléments en traces métalliques ne dépassant pas un seuil fixé. Parmi les éléments concernés par le décret se trouve le nickel dont la concentration maximale autorisée dans les sols destinés à recevoir des boues est de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ <sup>a</sup>.

Dans le monde le nickel est présent dans les sols à l'état naturel à des concentrations variant de moins d'un  $\text{mg kg}^{-1}$  dans des sols carencés à plusieurs dizaines de milliers de  $\text{mg kg}^{-1}$  dans les sols de serpentine. En moyenne, la concentration reportée dans les sols cultivés non pollués varie de 25 à  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les régions tempérées (Holmgren *et al.*, 1993). Certains sols cultivés présentent des concentrations supérieures à ces valeurs moyennes (Buatier *et al.*, 1994). Ces concentrations peuvent atteindre plus de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  sur des sols agricoles développés sur certains étages géologiques notamment présents dans le nord-est de la France (Jurassique Inférieur et Trias). Il n'est donc pas possible directement d'épandre de boues de stations d'épuration sur de tels sols.

À l'exception de sols fortement pollués (McIlveen et Negusanti, 1994) ou de sols développés sur serpentines (L'huillier, 1994 ; L'huillier et Edighoffer, 1996), aucune toxicité du nickel du sol pour les plantes n'a été signalée à ce jour. La biodisponibilité du nickel dans les sols ou son aptitude à être transféré vers les organismes vivants, en particulier les plantes, est en général faible à l'image de la solubilité de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans les sols. Celle-ci dépend essentiellement du pH du sol (Anderson et Christensen, 1988) et est en moyenne trois à quatre fois inférieure à celle du zinc. Sur des sols développés sur des roches mères naturellement très riches en nickel (péridotites) de Nouvelle Calédonie, la biodisponibilité du nickel est indépendante de la teneur totale de nickel et dépend de la nature du sol ainsi que des conditions environnementale y régnant : nature des oxydes de fer, présence de conditions réductrices, etc. (Becquer *et al.*, 1995). Ainsi dans ces régions où la teneur totale moyenne en nickel avoisine les  $10\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ , on peut rencontrer des sols ne présentant aucune toxicité pour les cultures dans lesquels le transfert n'est pas supérieur à celui observé sur des sols agricoles « pauvres » en nickel (L'huillier, 1994 ; L'huillier et Edighoffer, 1996).

Dans le nord-est de la France, les teneurs totales en nickel dans les sols développés sur les étages calcaires du Jurassique Inférieur et du Trias sont fréquemment supérieures à la valeur de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Deux études précédentes ont permis dans deux sous-régions lorraines de caractériser la biodisponibilité du nickel dans les sols développés sur ces étages géologiques (Echevania *et al.*, 1999, 2000). Elles ont montré qu'elle ne dépend pas de la quantité de nickel totale du sol et que le pH en est le principal facteur explicatif. La biodisponibilité de ce nickel issu des matériaux géologiques n'est cependant pas suffisamment caractérisée dans cette région pour pouvoir en extrapoler les résultats à d'autres situations sur ces mêmes matériaux géologiques. En particulier, certains étages géologiques dans lesquels les anomalies Ni sont fréquentes ont été sous-représentés dans ces deux études (Domérien inférieur, Carixien, Lettenkohle inférieur et Mushelkalk moyen supérieur). Deux étages dont la surface est significative sur le Plateau Lorrain étaient déjà bien représentés dans les deux études précédentes : le Lotharingien (argiles à Promicroceras) et le Sinémurien-Hettangien (calcaires à Gryphée).

La biodisponibilité d'un élément en traces métallique (ETM) dans un sol est la propriété de cet élément à se retrouver sous forme soluble dans la solution du sol et donc à pouvoir potentiellement être absorbé par les organismes qui y vivent (en particulier par les racines des plantes). Une petite partie de la quantité biodisponible est déjà en solution tandis que la majeure partie est temporairement insoluble mais peut devenir soluble dans un intervalle de temps court. C'est pour cela que la mesure de cette quantité biodisponible n'est pas facile à mettre en œuvre. Pour caractériser la biodisponibilité d'un ETM dans les sols, plusieurs

<sup>a</sup> Les concentrations dans les sols s'entendent par kg de poids sec dans tout le document

méthodes peuvent être utilisées. La plus simple est de cultiver un végétal sur le sol étudié et de mesurer le transfert de cet élément vers les parties aériennes ou racinaires. Cependant cette méthode est très dépendante de l'espèce utilisée car certaines espèces sont plus sensibles que d'autres à la toxicité, d'autres ont une capacité supérieure à prélever le nickel (Shallari, 1997 ; Shallari et al., 2000 ; Massoura, 2000). Elle dépend aussi des conditions de croissance des espèces (fertilité du sol, conditions climatiques). Les tests végétaux sont longs à mettre en œuvre et la difficulté de les extrapoler pour pouvoir comparer des situations entre elles limite leur application. Pour caractériser la biodisponibilité du nickel ainsi que celle d'autres éléments en traces métalliques (ETM) dans les sols, la méthode des cinétiques d'échange isotopique est la seule qui permette de quantifier spécifiquement le compartiment exclusif où s'alimentent les plantes (Echevarria, 1996 ; Echevarria *et al.*, 1997, 1998 ; Shallari, 1997 ; Gérard *et al.*, 2000). En effet, l'utilisation d'un isotope radioactif, permet de mesurer de manière exacte la taille du compartiment biodisponible du nickel du sol et de prédire la dynamique de ses échanges avec la solution du sol, compartiment où les racines prélèvent l'élément.

Ce travail avait pour objectif de caractériser la biodisponibilité du nickel sur 75 sols développés sur ces étages géologiques dans la Région Lorraine et d'identifier les paramètres contrôlant cette biodisponibilité. Sur chacun des 75 échantillons une analyse de terre complète comprenant notamment la mesure des teneurs de, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Hg Zn, (teneur totale et extractible au DTPA) a été réalisée. Des cinétiques d'échange isotopique du nickel ont été effectuées sur 55 échantillons de terre choisis parmi les 75 pour leur représentativité dans l'optique de caractériser la biodisponibilité du nickel dans les sols.

L'ensemble des 75 sols prélevés représentent donc la répartition géologique suivante, avec une prédominance des trois étages riches en Ni affleurant sur les plus grandes surfaces au niveau régional (Lotharingien supérieur, Sinémurien-Hettangien et Muschelkalk supérieur) :

- Alluvions récentes : 2
- Limons des Plateaux : 6
- Rauracien (Meuse) : 1
- Domérien inférieur : 3
- Carixien, Lotharingien-Carixien : 5
- Lotharingien supérieur (Argiles à *Promicroceras*) : 16
- Lotharingien inférieur (Calcaires à *G. obliqua*) : 4
- Sinémurien-Hettangien : 18
- Keuper moyen : 1
- Lettenkohle inférieur : 5
- Muschelkalk supérieur : 10
- Muschelkalk moyen : 2
- Non déterminés : 2

Ils présentent une large gamme de variation des paramètres suivants :

- Teneur en argiles (de 13,0 à 53,4%)
- Teneur en matière organique (de 1,8 à 14,0 mg kg<sup>-1</sup>)
- Teneur en calcaire total (de 0,0 à 31,1%)
- Capacité d'échange cationique (de 72 à 435 meq kg<sup>-1</sup>)
- Teneur en Ni total (de 12,8 à 226,3 mg kg<sup>-1</sup>)
- pH (de 5,5 à 8,3)

Les teneurs en nickel total dans les 75 échantillons de terre varient de 12,8 à 226,3 mg kg<sup>-1</sup> ). La moyenne arithmétique de ces valeurs est de 62,2 et l'écart-type de l'échantillonnage est de 33,1. Ceci montre la grande variabilité spatiale de ce paramètre sur les 75 sols échantillonnés et la forte représentativité des sols dont la teneur en nickel total est au delà de

la teneur fixée par l'arrêté. Pour trois étages géologiques l'échantillonnage est suffisamment représentatif ce qui permet de présenter la répartition de la variable nickel total pour ces sous-populations échantillonnées :

16 échantillons pour les argiles à *Promicroceras* du Lotharingien (en y incluant les faibles dépôts limoneux) avec une moyenne arithmétique de 62,0 et un écart-type de 29,7.

18 pour les calcaires à *Gryphea arcuata* du Sinémurien-Hettangien avec une moyenne arithmétique de 58,0 et un écart-type de 11,5.

9 pour les calcaires à *Ceratites* du Muschelkalk supérieur avec une moyenne arithmétique de 58,3 et un écart-type de 9,6.

Dans l'ensemble, ces valeurs reflètent une tendance indiquant une variabilité plus grande des teneurs en Ni dans les étages géologiques les plus récents (Domérien, Carixien et Lotharingien) que dans les étages les plus anciens (Lettenkhole et Muschelkalk).

Les résultats montrent que la quantité de nickel biodisponible ( $E_{1min}$ ) dans l'ensemble des 75 sols ne dépend pas de la teneur totale du métal mais qu'elle est dépendante du pH de la solution du sol (Figure 1). De plus, sur l'ensemble des sols la majorité du nickel n'est pas échangeable. Les transferts prévisibles vers la plante sont donc faibles en relation avec la concentration de Ni dans la solution du sol elle-même faible (au moins dix fois inférieur au seuil général de toxicité). Une corrélation très hautement significative existe entre  $E_{1min}$  et Ni DTPA (Figure 2):

$$(1) \quad Ni \text{ DTPA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0,485 E_{1min} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} + 0,660$$
$$r_2 = 0,371, n = 55$$

L'extraction par le DTPA est donc une méthode permettant d'estimer de manière satisfaisante la quantité de nickel biodisponible (i.e. le paramètre  $E_{1min}$ ).

Les quantités de Ni extraites par le DTPA varient de 0,6 mg kg<sup>-1</sup> de terre à 4,2 mg kg<sup>-1</sup>. La moyenne arithmétique de ces valeurs est de 1,4 et l'écart-type de l'échantillonnage est de 0,9. Plusieurs analyses statistiques ont été effectuées sur la variable Ni DTPA pour tenter d'identifier les facteurs contrôlant ou non cette variable. En ce qui concerne les valeurs de Ni DTPA pour les trois étages géologiques les moyennes sont les suivantes :

Pour les argiles à *Promicroceras* du Lotharingien (en y incluant les faibles dépôts limoneux) avec une moyenne arithmétique de 1,8 et un écart-type de 1,1.

Pour les calcaires à *Gryphea arcuata* du Sinémurien-Hettangien avec une moyenne arithmétique de 1,2 et un écart-type de 0,6.

Pour les calcaires à *Ceratites* du Muschelkalk supérieur avec une moyenne arithmétique de 1,1 et un écart-type de 0,7.

Ces différences entre étages géologiques sont vraisemblablement dues à des différences de caractéristiques physico-chimiques des sols propres à chaque étage. Il n'est pas possible de réaliser un test statistique pour vérifier un éventuel effet de l'étage sur la quantité de nickel extraite par le DTPA, ces moyennes sont données à titre indicatif.

La quantité de Ni ingérée quotidiennement par l'homme est de 170 µg. Il n'existe pas pour l'instant de valeurs seuils réglementaires imposées pour la concentration de Ni dans les denrées agricoles et alimentaires. Cependant, des bases de données existent qui répertorient les concentrations mesurées dans divers types d'aliments. De ces bases, il apparaît que les concentrations de Ni dans les aliments sont très variables (en moyenne de 136 µg kg<sup>-1</sup>) et atteignent 500 à 1000 µg kg<sup>-1</sup> dans les aliments dérivés des légumineuses (US Food and Drug Administration, 1999). Il est donc difficile en l'absence de réglementation de définir des

Figure 1 : Influence du pH du sol sur la quantité de Ni extrait par le DTPA

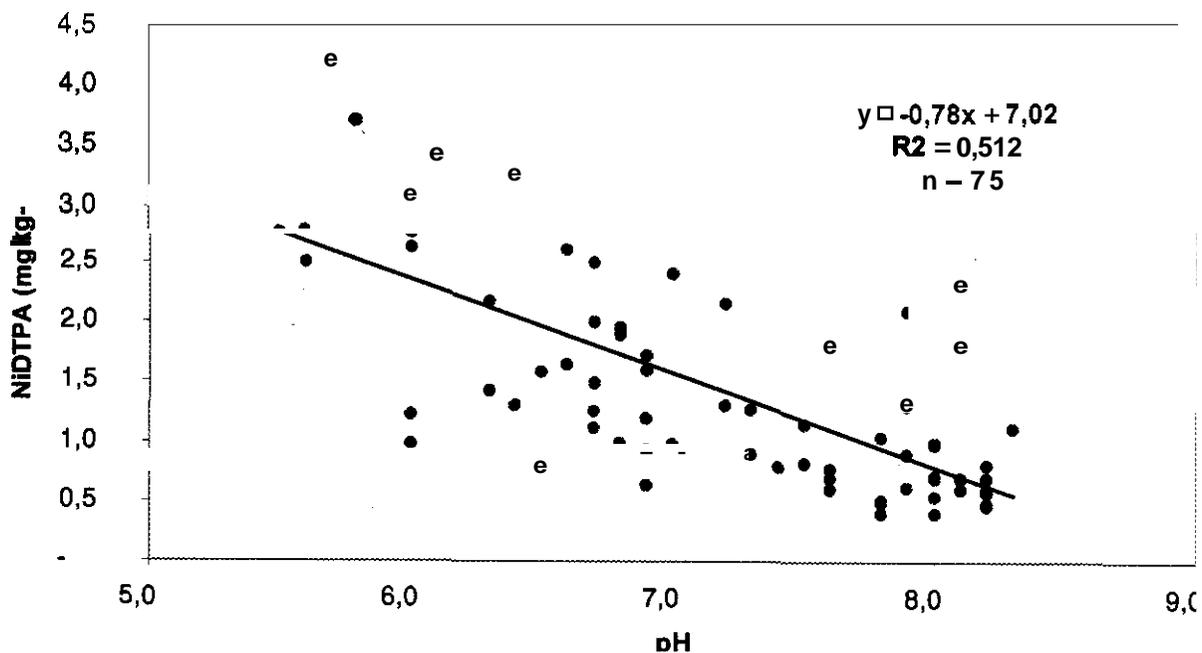
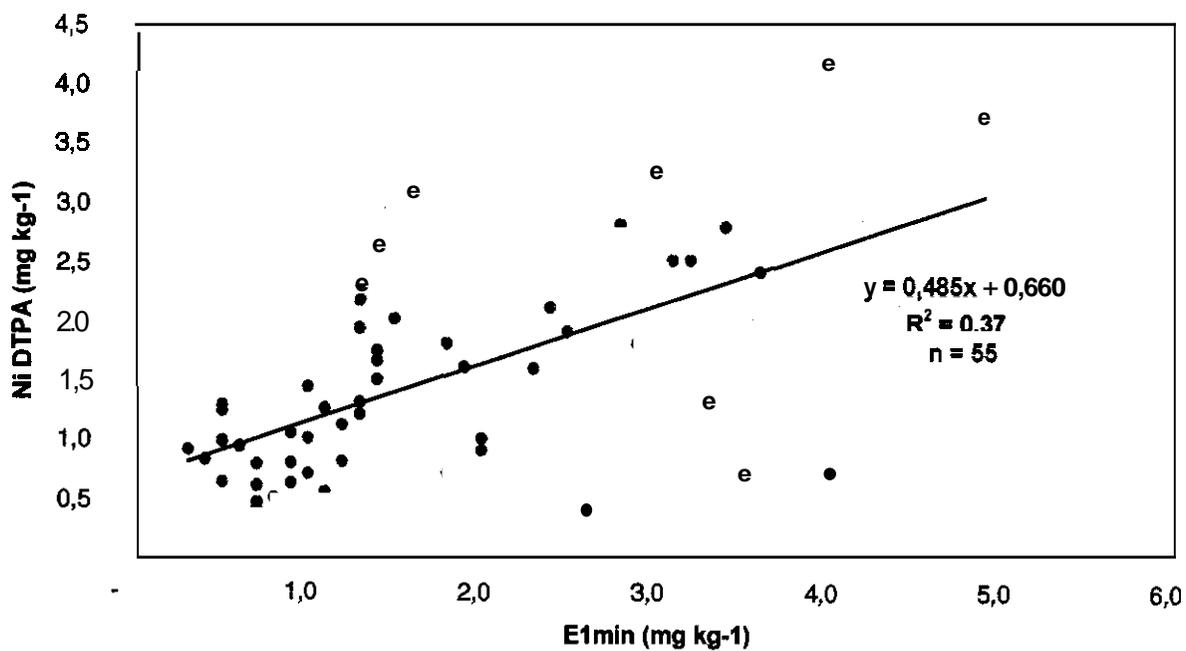


Figure2 : Estimation du Ni isotopiquement échangeable à 1 min par l'extraction au DTPA



seuils de biodisponibilité acceptables sachant que les plantes répondent très différemment à ces seuils (cas des légumineuses qui accumulent ou des grains de céréales qui excluent : Massoura, 2000).

Il est relativement aisé de distinguer des seuils de toxicité du Ni dans les sols pour chaque espèce végétale, cependant, la contamination de la chaîne alimentaire peut avoir lieu significativement alors que la biodisponibilité du Ni n'induit pas encore de toxicité. Ce seuil est donc insuffisant pour interpréter les quantités de Ni biodisponibles dans les sols. Les travaux menés en Nouvelle-Calédonie ont permis de relier la quantité extraite par le DTPA avec la concentration de Ni dans les tissus de dix plantes différentes dont le radis, la tomate, la carotte, la courgette, l'aubergine et le chou chinois (L'huillier et Edighoffer, 1996). De cette relation, il ressort que jusqu'à des quantités extraites de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , la concentration de Ni dans les tissus des plantes reste inchangée et inférieure à  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ce seuil paraît largement raisonnable pour assurer des transferts limités de Ni dans la plupart des plantes cultivées. Cependant, l'acquisition de références régionales permettrait, dans le cas des sols agricoles, de constituer une grille d'interprétation plus précise des résultats, notamment en introduisant les espèces de grande culture (blé, colza, orge, maïs,...) et fourragères (ray-grass, trèfle, luzerne,...) représentatives de la région.

Dans ces conditions, l'épandage de boues urbaines ne présente pas de risques supérieurs dans les sols où la teneur totale en nickel dépasse le seuil de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  à condition que la quantité de Ni extrait par le DTPA ne soit pas supérieure à  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  (valeur obtenue dans la bibliographie en dessous de laquelle la biodisponibilité du Ni ne semble pas influencer son absorption par la plante).

Il est difficile de cartographier la biodisponibilité du nickel pour chaque étage géologique voire pour chaque type de sol au sein d'un étage donné car les analyses tendent à montrer que les variables expliquant la biodisponibilité du Ni sont indépendantes de la couche géologique. En revanche, dans ce contexte géologique du nord-est de la France, il est possible à partir d'analyses de routine de prévoir la quantité de Ni biodisponible à partir de la quantité de Ni extrait par le DTPA.

Par conséquent, sur des parcelles dépassant la teneur limite ~~fixée~~ par l'arrêté du 8 janvier 1998, il est possible de recommander une procédure visant à s'assurer que la biodisponibilité du nickel est suffisamment faible pour autoriser un éventuel épandage de boues. Cette procédure consisterait à effectuer systématiquement une mesure de nickel extrait par le DTPA et de vérifier avant autorisation que la valeur obtenue est inférieure à  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Une nouvelle mesure pourrait être effectuée après épandage pour vérifier l'effet de ce dernier sur la biodisponibilité du nickel. Dans ces conditions, il est possible d'assurer un risque minimum de transfert de nickel vers les cultures et les produits alimentaires.