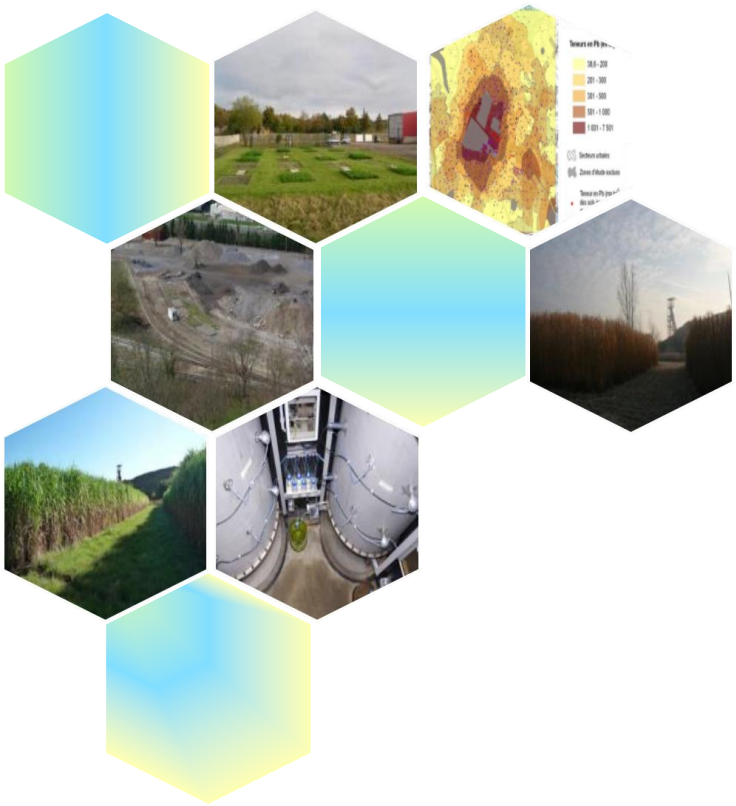
Les cahiers du réseau

n°2 : Immobilisation des éléments métalliques dans les sols par des amendements inorganiques



Edition : mai 2016
Avec le soutien financier de l'ADEME

Table des matières

Introduction 3
I. L'immobilisation des polluants dans les sols : Qu'est-ce que c'est ? Comment ça marche ? 4
L'immobilisation des polluants : le principe 4
Quels sont les mécanismes en jeu ? 5
Quels amendements utiliser ? 5
II. Les bonnes questions à se poser 6
Quels types de pollution traiter ? 6
Sur quels types de sols peut-on appliquer ces amendements ? 6
La technique par immobilisation de polluants est-elle applicable sur de vastes sites ? 6
Quel est le coût de la gestion par immobilisation des polluants ? 6
Quels sont les avantages à recourir à l'immobilisation des polluants ? 7
III. Retours d'expérience sur l'immobilisation des polluants métalliques 7
Sols de potagers urbains en milieu contaminé par des activités métallurgiques 7
Sols agricoles en milieu contaminé par des activités métallurgiques 15
Bilan 18

Introduction

L'objectif de ce cahier est de fournir à un vaste public (gestionnaires, propriétaires de sites contaminés, bureaux d'études, collectivités…) des informations sur un mode de gestion de sols contaminés par des éléments métalliques en utilisant des amendements minéraux. Qu'est-ce que l'immobilisation des sols ? Comment ça marche ? Les types d'amendements qui peuvent être utilisés ? Les conditions pour lesquelles la technique est applicable ? Des retours d'expériences portant sur des sols de potagers et de parcelles agricoles sont présentés.

Le cahier conclut sur quelques préconisations pratiques sur l'utilisation de la technique et renvoie à des sources plus spécialisées permettant d'approfondir le sujet.

Ont contribué à la rédaction de ce cahier Christophe Waterlot, Géraldine Bidar et Francis Douay (LGCgE, ISA Lille).

I. L'immobilisation des polluants dans les sols : Qu'est-ce que c'est ? Comment ça marche ?

Il s'agit de réduire la mobilité et la biodisponibilité des polluants dans les sols par l'ajout d'amendements inorganiques et/ou organiques. Ceux-ci ont pour effet de fixer les polluants par des réactions d'échanges ioniques, d'adsorption, de complexation, de précipitation. Les mécanismes de ces réactions dépendent des polluants et des substrats.

Pour accroître la stabilisation des polluants métalliques par ajout d'amendements, la technique peut être couplée à l'utilisation de végétaux. Cette approche est alors connue sous le nom de phytostabilisation aidée ou assistée. Il est aussi à noter que l'amendement des sols associé à l'utilisation de végétaux peut augmenter dans certains cas la mobilité des éléments métalliques, favorisant ainsi leur extraction. Dans ce contexte, est utilisé le terme de phytoextraction aidée ou assistée.

En cas de pollution organique des sols, la capacité de fixation des polluants par des amendements peut être accompagnée par des processus de dégradation de ces polluants en lien avec une modification des paramètres physico-chimiques et biologiques. Comme pour les métaux, la technique d'immobilisation des polluants organiques peut être associée à l'utilisation de végétaux. Fonction de la localisation des processus de dégradation de ces polluants, sont citées dans la littérature les termes de rhizodégradation et phytodégradation.

Toutes ces techniques ont des objectifs très variés selon la nature des amendements, les doses apportées, le type de polluants et leurs concentrations, les propriétés physico-chimiques et biologiques des sols et les végétaux utilisés éventuellement en complément. Toutefois, elles visent toutes à réduire des dangers environnementaux et sanitaires associés à une contamination métallique et/ou organique des sols.

Dans tous les cas, se pose la question de la pérennité des effets obtenus en lien notamment avec une évolution des paramètres physico-chimiques des sols amendés et causée par un changement des conditions environnementales (usage des sols, humidité, température, qualité de l'eau de pluie…) couplé à des processus d'évolution temporelle (teneurs en matières organiques, pH, potentiel rédox, modifications des amendements dans les sols…).

L'immobilisation des polluants : le principe

D'une façon générale, l'amendement des sols contaminés vise à limiter les vecteurs de transfert vers d'autres compartiments environnementaux et vers la biosphère. Pour des polluants métalliques, il ne s'agit pas d'un mode de dépollution. Pour des polluants organiques, la technique peut conduire à leur dégradation en sous-produits (métabolites) de toxicité variable.

Quelle que soit la nature du polluant, la technique peut conduire à une atténuation naturelle de la pollution des sols via une réduction des effets néfastes des polluants, voire pour certains une diminution de leurs concentrations (cf Cahier Atténuation naturelle).

Quels sont les mécanismes en jeu ?

Les processus physico-chimiques qui se manifestent dans les sols amendés résultent :

- d'interactions fortes entre les constituants minéraux les plus réactifs (oxydes et/ou oxyhydroxydes de Fe, Mn, Al…), les matières organiques, les organismes vivants (pédofaune et micro-organismes), le milieu rhizosphérique et la solution ;
- de transferts de matières et d'énergie ;
- d'organisations structurales (discontinues, hétérogènes, poreuses…) qui affectent le sol et ceci, quelle que soit l'échelle.

Les interactions entre le sol et les solutés sont fortement dépendantes des propriétés de surface des constituants du sol (capacité de sorption, d'échange, de complexation…) mais aussi, des propriétés colloïdales (floculation, dispersion…) de ces constituants. Elles dépendent bien souvent des conditions physico-chimiques du milieu (acidité, alcalinité, conditions oxydantes, réductrices…), contrôlées par les activités microbiennes, les cycles biogéochimiques des éléments et la solution du sol. Ainsi, sont distingués les mécanismes en lien avec les réactions d'adsorption ou complexation de surface (physisorption et chimisorption) des polluants sur le complexe argilo-humique du sol, chargé négativement, de ceux correspondant aux réactions de précipitation, de coprécipitation et de complexation.

Quels amendements utiliser ?

Il existe différents amendements susceptibles d'être utilisés pour réduire la disponibilité des polluants métalliques. Il peut s'agir :

- de grenailles d'acier, oxydes et hydroxydes de fer ou d'aluminium,
- de chaux et produits apparentés,
- de carbonates,
- de phosphates,
- d'acides de faible poids moléculaire,
- d'acides fulviques et humiques ou leurs sels,
- d'agents chélatants,
- de polymères et biopolymères,
- de produits naturels (composts, boues d'épuration, cendres volantes…),
- de produits transformés issus de la pyrolyse de boues d'épuration ou d'une biomasse végétale…

En modifiant les paramètres physico-chimiques des sols, ces amendements peuvent influer sur les activités biologiques des sols, les communautés faunistiques et floristiques, la croissance des végétaux,

la disponibilité environnementale (mobilité, biodisponibilité et phytodisponibilité) et sanitaire (bioaccessibilité pour l'homme (ingestion et inhalation)) des polluants.

Certains amendements peuvent toutefois contenir des composés organiques et/ou inorganiques à des concentrations incompatibles avec leur utilisation en tant qu'amendement des sols. Il convient donc au préalable d'évaluer leurs effets écologiques et toxicologiques. De plus, compte tenu d'une possible réversibilité des effets en lien avec une modification des paramètres physico-chimiques des sols, la surveillance sur le moyen et le long terme est une nécessité (monitoring).

II. Les bonnes questions à se poser

Quels types de pollution traiter ?

Les techniques d'immobilisation sont le plus souvent utilisées pour traiter des pollutions métalliques des sols.

Leur intérêt a été montré sur des sites fortement contaminés.

Sur quels types de sols peut-on appliquer ces amendements ?

Les meilleurs résultats sont obtenus sur des sols acides pour lesquels une légère élévation du pH peut conduire à réduire sensiblement la disponibilité de la plupart des polluants métalliques. Sur les sols à pH neutre et légèrement alcalin, les effets des amendements dépendent de la nature des contaminants, du degré de contamination et des paramètres physico-chimiques des sols.

Il est à noter toutefois qu'en cas de pollution par les métalloïdes (arsenic, antimoine…), un amendement engendrant une élévation du pH peut avoir des effets contraires à ceux recherchés.

La technique par immobilisation de polluants est-elle applicable sur de vastes sites ?

Comme pour les phytotechnologies, la technique est applicable sur de vastes surfaces. Les facteurs limitant peuvent être le coût du traitement des sols, la stabilité de l'amendement dans le temps et la pérennité des effets escomptés.

Quel est le coût de la gestion par immobilisation des polluants ?

Le coût du traitement des polluants métalliques dans les sols est fonction de la disponibilité des amendements et de la nécessité ou pas de répéter les apports au cours du temps. Dans le but de réduire les coûts de fourniture des amendements, il pourra être privilégié des sous-produits de l'industrie. Il conviendra toutefois de vérifier leur composition et d'établir un diagnostic de toxicité.

Quels sont les avantages à recourir à l'immobilisation des polluants ?

Les techniques visant à immobiliser les polluants dans les sols sont mises en œuvre dans une logique de respect de l'environnement. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'elles sont couplées aux phytotechnologies. Non destructrices des sols, ces techniques sont aussi facilement acceptées par les populations en répondant à de nouvelles attentes environnementales et socio-économiques. Selon la nature des amendements et des polluants, il peut s'agir d'un mode de gestion transitoire ou pérenne des espaces contaminés.

III. Retours d'expérience sur l'immobilisation des polluants métalliques

Sols de potagers urbains en milieu contaminé par des activités métallurgiques

Une contamination en cadmium (Cd), plomb (Pb) et zinc (Zn) a été mise en évidence sur les sols du site atelier Metaleurop. Au regard des sols agricoles, cette contamination est plus marquée sur les sols urbains et notamment, les sols de jardin. Ceci s'explique par la diversité des sources de contamination (pratiques culturales, circulation automobile, chauffage urbain…).

Les retours d'expérience présentés reposent sur des expérimentations menées en serre pour évaluer les effets de deux amendements distincts : produits phosphatés et cendres volantes issues de chaudières utilisant du charbon de houille comme combustible.

Effets d'un amendement phosphaté sur des sols de jardins fortement contaminés par des métaux (Waterlot et al., 2006, 2011, 2016)

L'efficacité des amendements phosphatés a été largement montrée pour le traitement des eaux et des sols contaminés. Les réactions entre les phosphates et les polluants métalliques (Cd, Pb et Zn) s'expliquent par des mécanismes d'adsorption, de précipitation, de coprécipitation ou de complexation. Ces réactions dépendent essentiellement de la solubilité des phosphates, de leur insolubilité mais aussi, de la nature du polluant métallique. Les composés formés après réactions entre les phosphates minéraux et les polluants métalliques cités sont généralement des précipités de type $Cd_3(PO_4)_3$, $Pb_3(PO_4)_3$, $Zn_3(PO_4)_3$, ou $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$. L'immobilisation très forte de Pb est en partie expliquée par la formation de pyromorphites ou composés apparentés, tels que les hydroxypyromorphites, espèces très stables et insolubles, même en solution acide.

Les expérimentations conduites avec les phosphates solubles montrent que le choix de l'amendement est très discuté. En effet, certains cations (K^+, NH_4^+, Na^+) associés aux ions phosphates peuvent

interférer sur la mobilité des métaux. Afin de minimiser ces effets, il a été suggéré l'utilisation de sources de phosphore différentes, l'une issue de phosphates solubles, l'autre provenant de phosphates moins solubles. Dans le retour d'expériences exposé, l'amendement minéral utilisé correspond à un mélange de produits phosphatés commerciaux : le phosphate de diammonium, soluble, et l'hydroxyapatite beaucoup moins soluble. Dans chacune des expérimentations réalisées, les quantités de l'amendement ont été calculées sur la base du ratio molaire P / [Cd+Pb+Zn] et ceci, dans le respect de la stœchiométrie des éléments formant la pyromorphite et les composés associés. Les concentrations totales en Cd, Pb et Zn de l'amendement ainsi élaboré sont respectivement < 0,5, < 2 et 3,4 mg kg^{-1} en poids sec.

Une terre agricole contaminée (T) et deux terres de jardin contaminées (K et A) du site atelier Metaleurop ont été étudiées en milieu semi-contrôlé. Le Tableau 1 renseigne sur les paramètres physico-chimiques des trois terres étudiées et prélevées dans l'horizon organo-minéral des jardins (0 – 25 cm). Ces terres ont été amendées et arrosées de manière à maintenir une humidité de 20 % pendant deux mois, temps jugé nécessaire à une stabilisation physique et chimique du système. Pour étudier les effets du pH de l'eau utilisée pour l'irrigation des terres amendées, deux conditions ont été étudiées : arrosage à l'eau osmosée de pH voisin 5,5 et à l'eau du robinet de pH voisin de 7. Les terres ont été ensemencées soit de ray-grass, soit de laitue (Reine de Mai). Dans chacune des expérimentations répétées trois fois, l'efficacité de l'amendement phosphaté a été évaluée : (1) 4 mois après le traitement des terres au moyen d'extractions chimiques, (2) 8 semaines après les semis par l'évaluation du rendement et la mesure des concentrations en métaux dans les feuilles de ray-grass ou de laitue. La Photographie 1 montre le ray-grass arrosé avec de l'eau à pH neutre et après 8 semaines de culture.

Tableau 1. *Caractéristiques physico-chimiques des terres étudiées*

	Terres		
Paramètres	T	K	A
Argile (%)	15,1	28,8	18,9
Limons (%)	76,6	52,0	50,5
Sables (%)	8,3	19,2	30,6
pH_{eau}	6,9	7,1	7,8
Carbone organique (g kg^{-1})	11,3	41,4	56,5
$CaCO_3$ total (g kg^{-1})	1,5	7,7	32,7
CEC ($cmol^+$ kg^{-1})	9,6	22,5	13,8
Cd (mg kg^{-1})	0,6	23,9	17,2
Pb (mg kg^{-1})	33	1708	387
Zn (mg kg^{-1})	73	2871	2350

Influence du pH de l'eau d'arrosage sur la disponibilité environnementale de Cd, Pb et Zn dans les terres non amendées

Les résultats ont montré que le pH de la solution d'arrosage influe sur :

- l'extractabilité de Cd, Pb et Zn au moyen du chlorure de calcium (1 M), des acides acétique et citrique (0,11 M) ;

- la distribution des métaux évaluée au moyen d'extractions séquentielles.

Les effets observés dépendent des métaux et des paramètres physico-chimiques des terres. De façon globale, la mobilité de Cd et Zn augmente lors d'un arrosage avec l'eau acide pour les terres étudiées. En revanche, une modification de la distribution de Pb présent dans la fraction la plus mobile vers celles les moins mobiles de la terre A s'est opérée lors de l'arrosage avec cette eau. Ce résultat a été expliqué par une solubilisation progressive des carbonates, ces derniers permettant néanmoins de maintenir le pH initial de la terre (pH = 7,1).

Effets de l'amendement phosphaté sur la mobilité de Cd, Pb et Zn en fonction des conditions d'arrosage

Les effets de l'amendement sur la mobilité de Cd, Pb et Zn dépendent des caractéristiques physico-chimiques des terres, des métaux et du pH des eaux utilisées pour l'arrosage. Les résultats montrent une réduction plus marquée des concentrations en Cd et Pb extractibles au chlorure de calcium, et aux acides acétique et citrique plus importante dans le cas des terres amendées et arrosée avec l'eau acide en comparaison de celles traitées et arrosées avec l'eau à pH neutre. En revanche, cette dernière condition permet de limiter l'augmentation des concentrations extractibles en Zn à l'aide des solutions acides (Tableau 2).

Tableau 2. *Effets des traitements sur l'extractabilité de Cd, Pb et Zn (4 mois après l'amendement des terres)*

Solution d'extraction	Métaux (%)	Terres			
		K		A	
		Eau acide	Eau à pH neutre	Eau acide	Eau à pH neutre
$CaCl_2$ (1 M)	Cd	− 5,7	− 3,7	− 18,5	− 5,7
	Pb	− 9,1	36,9	− 44,4	47,7
	Zn	104,6	65,9	54,4	69,1
Acide acétique (0,11 M)	Cd	− 37,9	− 11,5	− 24,1	− 9,4
	Pb	− 80,9	− 39,6	− 72,2	− 59,1
	Zn	0,3	− 2,6	8,4	6,2
Acide citrique (0,11 M)	Cd	− 1,5	0,3	4,7	9,9
	Pb	− 15,9	− 14,7	0,3	10,0
	Zn	17,0	1,3	4,3	3,3

L'ensemble des résultats obtenus est en parfaite adéquation avec ceux des extractions séquentielles. Si les effets de l'amendement sur la distribution des métaux montrent globalement une diminution de la mobilité de Cd et Pb et une augmentation de la mobilité de Zn, les effets restent plus marqués en arrosant les terres amendées avec l'eau acide. Ces résultats ont été expliqués par une dissociation plus rapide de l'hydroxyapatite, permettant la stabilisation du pH des terres durant l'expérimentation et favorisant dans ce contexte la formation de composés stables avec Cd et Pb via des mécanismes en lien avec des réactions de précipitation, voire de coprécipitation. L'arrosage des terres avec l'eau à pH neutre n'ayant pas favorisé la dissociation de l'hydroxyapatite, les mécanismes d'immobilisation de Cd et Pb par l'hydroxyapatite ont été plus lents car différents en ce sens qu'ils reposent essentiellement sur des mécanismes de substitution isomorphique, voire d'échanges d'ions et/ou d'adsorption de surface.

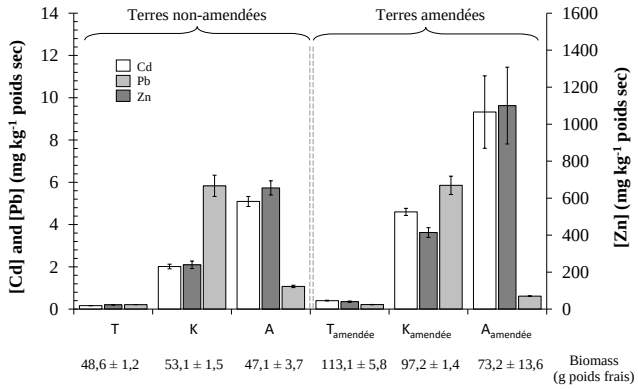
Effets de l'amendement phosphaté sur la phytodisponibilité de Cd, Pb et Zn

Dans les conditions expérimentales, les effets des amendements sur l'accumulation de Cd, Pb et Zn dans les feuilles de ray-grass et de laitue diffèrent selon les polluants, les terres et le pH de l'eau d'arrosage.

Ray-grass

Sous l'effet d'un arrosage à pH neutre, il est montré que l'amendement phosphaté induit une augmentation significative de l'accumulation de Cd et Pb dans le ray-grass et ceci, pour les deux terres K et A. En revanche, pour Pb, les résultats dépendent de la terre : aucun effet n'est observé pour la terre K, une diminution significative de l'accumulation est induite par l'amendement pour la terre A (Figure 1). Il est à noter que quelles que soient les terres amendées, une augmentation significative de la biomasse a été mise en évidence (Photographie 1).

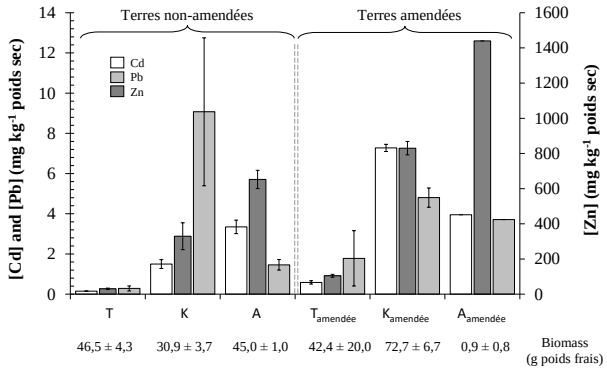
Figure 1. *Effets de l'amendement sur l'accumulation de Cd, Pb et Zn (moyenne ± écart type) dans les parties aériennes du ray-grass lors d'un arrosage à l'eau à pH 7*



Photographie 1. *Le dispositif expérimental portant sur la culture du ray-grass (les pots du haut renferment les terres témoins (T) et les terres contaminées (K et E) amendées, ceux du bas, les mêmes terres non amendées) arrosé à l'eau à pH neutre*

Sous l'effet d'un arrosage acide, et à l'exception du Pb dans les parties aériennes du ray-grass poussé sur la terre K, l'amendement a accentué l'accumulation des métaux (Figure 2). Par ailleurs, la biomasse végétale est nettement plus faible en comparaison des résultats obtenus avec l'eau à pH neutre. Il est important de noter que les conditions acides de l'arrosage favorisent le transfert de Zn dans le ray-grass poussé sur la terre K au point de générer une phytotoxicité, laquelle est traduite visuellement par une biomasse très faible (Photographie 2).

Figure 2. *Effets de l'amendement sur l'accumulation de Cd, Pb et Zn (moyenne ± écart type) dans les parties aériennes du ray-grass lors d'un arrosage à l'eau acide*



Photographie 2. *Le dispositif expérimental portant sur la culture du ray-grass arrosé à l'eau acide*

Laitue

Les effets de l'amendement phosphaté sur la biomasse des laitues sont similaires à ceux obtenus avec le ray-grass :

- une augmentation significative de la biomasse sur les terres amendées lorsque ces dernières sont arrosées avec l'eau à pH neutre ;
- une biomasse nulle des laitues sur les terres amendées lorsque ces dernières sont arrosées avec l'eau acide.

Contrairement au ray-grass, l'amendement phosphaté étudié a permis de diminuer significativement l'accumulation de Cd et Pb dans les feuilles de laitue quelles que soient les terres étudiées. En revanche, les concentrations en Zn des feuilles de laitue poussées sur les terres amendées excèdent celles des feuilles obtenues sur les terres non amendées.

La démarche a été complétée en considérant des terres plus carbonatées que celles présentées dans le cadre de ce travail. Il a été montré que les teneurs en carbonates des terres modifient les effets des amendements sur la phytodisponibilité de Cd et Pb pour la laitue.

Effets d'un apport en cendres volantes sur la phytodisponibilité des métaux dans des sols de jardin (Douay et al., 2000)

Les cendres volantes sont des déchets provenant de diverses installations industrielles : centrales thermiques génératrices d'électricité, incinérateurs d'ordures ménagères... Leurs propriétés physico-chimiques sont très variables selon le combustible utilisé et le type de chaudières. Ainsi, les cendres des centrales d'incinération sont réputées pour être très chargées en polluants métalliques.

Les cendres volantes issues de centrales thermiques utilisant des lignites ou des charbons de houille sont connues pour influer sur les paramètres agronomiques des sols et le comportement des polluants métalliques. Ceci est expliqué par leurs teneurs en certains nutriments (S, Cu, Zn, Mn…) et leur caractère plus ou moins alcalin (Tableau 3). Cette alcalinité des cendres explique la forte capacité d'immobilisation des polluants métalliques via des réactions d'échange d'ions, de précipitation et de coprécipitation.

Les résultats présentés dans le Tableau 3 portent sur des cendres volantes provenant d'une chaudière de la centrale thermique de Gardanne, utilisant du charbon de houille pulvérisé.

Tableau 3. Composition des cendres étudiées

pH	12,6	S soluble (g kg^{-1})	10,99	Cr (mg kg^{-1})	45,6
$CaCO_3$ total (g kg^{-1})	45	Al (g kg^{-1})	42,7	Cu (mg kg^{-1})	31,7
N (g kg^{-1})	0,02	Mg total (g kg^{-1})	6, 8	Hg (mg kg^{-1})	< 0,02
P_2O_5 (g kg^{-1})	0,34	Fe (g kg^{-1})	26,5	Pb (mg kg^{-1})	43,9
CEC ($cmol^+ kg^{-1}$)	10,3	K total (g kg^{-1})	9,1	Mn (mg kg^{-1})	< 0,2
Ca^{2+} échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	993,2	Na total (g kg^{-1})	1,2	Ni (mg kg^{-1})	38,4
K^+ échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	0,26	As (mg kg^{-1})	85,37	Se (mg kg^{-1})	5,5
Mg^{2+} échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	5,92	Cd (mg kg^{-1})	0,39	Zn (mg kg^{-1})	74,7
Na^+ échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	0,78	Co (mg kg^{-1})	15,2		

Pour évaluer l'intérêt agronomique des cendres retenues et leurs effets sur le comportement des métaux, deux terres de jardin (nommées E et A) fortement contaminées ont été sélectionnées. Le Tableau 4 présente leurs paramètres physico-chimiques.

Tableau 4. *Paramètres physico-chimiques des terres étudiées*

	Terres	
Paramètres	E	A
Argile (%)	243	189
Limons (%)	448	505
Sables (%)	309	306
pH_{eau}	6,7	8,0
Carbone organique (g kg^{-1})	50,0	28,1
$CaCO_3$ total (g kg^{-1})	4,0	33,0
Cd (mg kg^{-1})	14,9	22,9
Pb (mg kg^{-1})	872	536
Zn (mg kg^{-1})	1 100	3 040

Les doses de cendres apportées aux terres ont été raisonnées selon le pH de ces dernières. Trois doses pondérales ont été appliquées :

- terre E : 0 %, 1,5 %, 3 %
- terre A : 0 %, 0,75 %, 2 %.

Des essais culturaux ont été réalisés dans des bacs contenant 23 kg de terres séchées à l'air. Ils ont porté sur un légume feuille (laitue Reine de Mai) et un légume racine (radis 18 Jours). Chacune des

modalités a fait l'objet de trois répétitions. Sur les végétaux parvenus à un stade de consommation, ont été déterminés le rendement et les concentrations en Cd, Pb et Zn.

Si le traitement des terres n'a pas d'effet sur la texture et le comportement mécanique des terres, il n'est est pas de même pour leur perméabilité. Il a été noté un accroissement de celle-ci pour la terre E quelles que soit les doses de cendres apportées. Cet accroissement est sensible pour la terre A avec la dose 1. La dose 2 n'a sur cette terre qu'un effet limité.

L'amendement a aussi induit une élévation sensible du pH. Elle est plus marquée pour la terre E. Les teneurs en carbonates, calcium, soufre, bore et manganèse ont fortement augmenté quelles que soient les terres et les doses de cendres apportées. Aucun enrichissement en Cd, Pb et Zn n'a été mis en évidence dans les sols amendés (Tableau 5).

Tableau 5. Evolution des paramètres chimiques des terres après amendement

	Terre E		Terre A	
Dose de cendres (%)	1,5	3	0,75	2
pH	+ 1,5	+ 1,6	+ 0,9	+ 1
$CaCO_3$ (g kg^{-1})	+ 2	+ 10	+ 5	+ 8
CaO échangeable (g kg^{-1})	+ 5,2	+ 8,8	+ 1,1	+ 2,6
% CaO ajouté sous forme soluble	+ 95	+ 80	+ 40	+ 34
SO_4= soluble (mg kg^{-1})	+ 879	+ 1 155	+ 459	+ 1 047
B soluble (mg kg^{-1})	+ 0,18	+ 0,68	+ 0,15	+ 0,70
Mn échangeable (mg kg^{-1})	+ 1,8	+ 2,9	+ 0,9	+ 2,2

Radis

Le suivi des cultures a montré que l'amendement des terres n'a pas influencé la germination des plantules. De plus, il a été noté des effets positifs des cendres sur le rendement des tubercules de radis et des parties aériennes (Photographie 3 et Tableau 6).

Photographie 3. *Les radis au stade de la récolte*

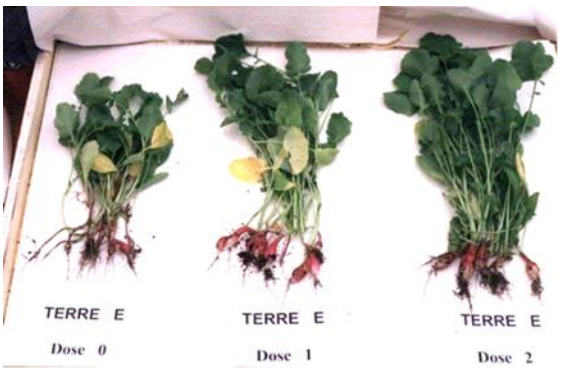


Tableau 6. Rendement des tubercules de radis (moyenne ± écart type, en g de poids brut)

Terre E		
Dose 0	Dose 1	Dose 2
76,8 ± 21,3	157,0 ± 24,6	104,1 ± 44,9
Terre A		
Dose 0	Dose 1	Dose 2
55,4 ± 33,9	64,3 ± 3,8	110,7 ± 18,8

Les concentrations en Cd, Pb et Zn des tubercules de radis diminuent selon les doses de cendres apportées, à l'exception du Pb pour les radis obtenus sur la terre E pour lesquels les concentrations augmentent (Tableau 7).

Tableau 7. Concentrations en métaux dans les tubercules de radis (moyenne ± écart type, en mg kg^{-1} de poids sec)

	Terre E			Terre A		
	Dose 0	Dose 1	Dose 2	Dose 0	Dose 1	Dose 2
Cd	2,81 ± 0,19	2,40 ± 0,10	2,08 ± 0,24	4,72 ± 0,56	4,52 ± 0,68	3,94 ± 0,45
Pb	2,34 ± 0,20	2,58 ± 0,36	4,25 ± 0,44	5,01 ± 1,63	4,86 ± 1,05	3,69 ± 0,08
Zn	214,89 ± 32,14	99,58 ± 5,33	114,65 ± 16,13	329,57 ± 45,25	204,88 ± 19,70	177,68 ± 17,99

Laitue

Huit jours après le semis, le nombre de laitues est plus important sur les terres amendées. Lors de la récolte, la biomasse aérienne est plus élevée sur les terres E amendées. Pour les terres A, le rendement global varie peu en fonction des doses de cendres, une légère baisse est même constatée (Photographie 4 et Tableau 8).

Photographie 4. *Les radis au stade de la récolte*

Tableau 8. Rendement foliaire des salades (moyenne ± écart type, en g de poids brut)

Terre E		
Dose 0	Dose 1	Dose 2
5,1 ± 3,1	7,9 ± 1,8	8,9 ± 0,6
Terre A		
Dose 0	Dose 1	Dose 2
9,8 ± 0,5	8,7 ± 2,4	8,6 ± 2,0

En comparaison des résultats obtenus sur les terres non amendées, les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les feuilles de laitue décroissent pratiquement de moitié sur les terres E amendées avec les cendres (Tableau 9). Sur les terres A amendées, une réduction des concentrations en métaux dans les feuilles est aussi observée. Elle est toutefois plus faible (35 % pour Cd et 13 % pour Pb et Zn).

Tableau 9. Concentrations en métaux dans les feuilles de laitue (moyenne ± écart type, en mg kg^{-1} de poids sec)

	Terre E			Terre A		
	Dose 0	Dose 1	Dose 2	Dose 0	Dose 1	Dose 2
Cd	12,00 ± 0,97	6,05 ± 0,46	6,45 ± 3,24	12,33 ± 2,49	7,82 ± 0,70	7,93 ± 1,03
Pb	2,90 ± 0,37	1,86 ± 0,23	1,39 ± 0,21	2,17 ± 0,14	2,38 ± 0,20	1,88 ± 0,38
Zn	226,54 ± 16,05	125,83 ± 13,23	119,65 ± 2,59	202,78 ± 2,12	170,94 ± 9,94	172,86 ± 25,30

Au bilan, il a été montré que l'ajout des cendres volantes étudiées engendre une amélioration indéniable sur le plan agronomique des terres étudiées, notamment pour les radis. Par ailleurs, l'ajout de ces cendres permet de réduire notablement les concentrations en Cd et Zn dans les radis et les salades. Pour Pb, une réduction est aussi notée pour la laitue. En revanche, les effets de l'amendement sur la phytodisponibilité de Pb pour le radis dépendent des paramètres physico-chimiques des terres.

Sols agricoles en milieu contaminé par des activités métallurgiques

Sur une parcelle agricole très fortement contaminée par les activités passées de la fonderie de plomb Metaleurop Nord ([Cd] = 14-20 mg kg^{-1}; [Pb] = 696-1 150 mg kg^{-1}; [Zn] = 916-1 400 mg kg^{-1}), a été mise en place en 2000 une expérimentation pour évaluer les effets de deux cendres volantes issues de chaudières à lit fluidisé circulant utilisant comme combustibles pour l'une, des schlamms de houille (SODELINE® ; FA1) et pour la seconde, un mélange de 90 % de lignite de Provence et de 10 % de schlamms du Gard (SOPROLINE® ; FA2). Le Tableau 10 présente la composition des deux cendres volantes étudiées.

Tableau 10. Composition des cendres étudiées

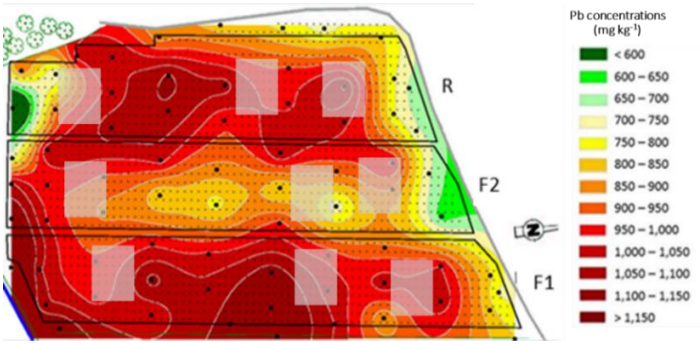
Eléments	FA1	FA2	Eléments	FA1	FA2	Eléments	FA1	FA2
pH	9,9	12,6	Na^+ échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	0,58	0,19	Cu (mg kg^{-1})	81	38
$CaCO_3$ total (g kg^{-1})	21	67	S soluble (g kg^{-1})	5,5	13,9	Hg (mg kg^{-1})	0,9	0,4
N (g kg^{-1})	0,22	1,04	Al (g kg^{-1})	122	47	Pb (mg kg^{-1})	142	39
P_2O_5 (g kg^{-1})	0,09	0,24	Fe (g kg^{-1})	38	31	Mn (mg kg^{-1})	717	418
CEC ($cmol^+ kg^{-1}$)	5,1	6,4	As (mg kg^{-1})	43,1	115,0	Ni (mg kg^{-1})	94	48
Ca^{2+} échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	101,3	658,1	Cd (mg kg^{-1})	1,0	0,4	Zn (mg kg^{-1})	257	85
K^+ échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	1,93	0,45	Co (mg kg^{-1})	32	17			
Mg^{2+} échang. ($cmol^+ kg^{-1}$)	14,52	9,86	Cr (mg kg^{-1})	169	46			

Trois sous parcelles (3 000 m²) ont été délimitées : F1, amendée avec la cendre FA1 silico-alumineuse ; F2, amendée avec la cendre FA2 sulfo-calcique ; R, non amendée et destinée à servir de référence dans l'expérimentation. Les sols des sous parcelles F1 et F2 ont été amendées en apportant 6 % (m/m) de cendres respectives sur une épaisseur de 30 cm.

Quatre mois plus tard, l'ensemble du dispositif expérimental a été ensemencé à l'aide d'un mélange herbacé (fétuque, brome, ray-grass, trèfle). Onze mois après le début de l'expérimentation, des robiniers faux-acacia, d'aulnes glutineux, de chênes pédonculés, d'érables sycomores et de saules blancs ont été plantés en mélange et de façon alignée (1 800 arbres au total).

Sur chacune des sous placettes, trois plots ont été délimités sur la base d'une contamination similaire en Pb des sols (900 – 1 000 mg kg^{-1} ; Figure 3). Entre 2001 et 2011, des échantillons de sol (0 – 25 cm) ont été constitués et analysés.

Figure 3. Concentrations en plomb dans les sols (0 – 25 cm) du dispositif expérimental et localisation des plots étudiés

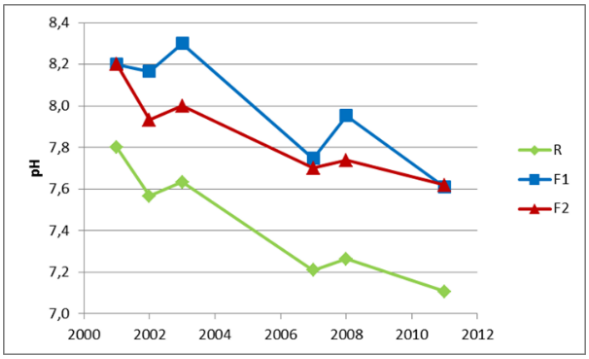


Effet des amendements de cendres volantes sur le comportement des métaux dans les sols (Lopareva et al., 2011)

Sur la période 2001 – 2011, il a été montré une évolution temporelle de certains paramètres physico-chimiques des sols selon la nature des cendres apportées.

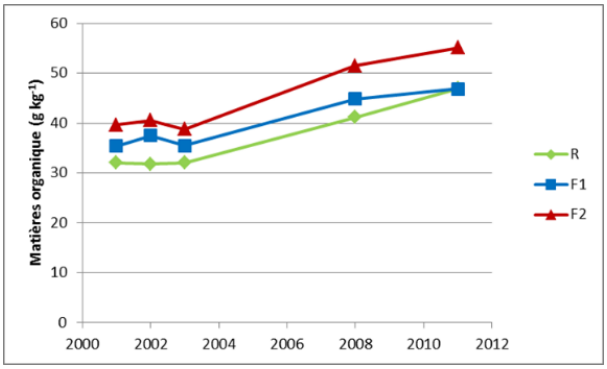
Ainsi, l'apport des cendres FA1 et FA2 a engendré une forte élévation du pH de l'horizon organo-minéral des sols F1 et F2 (+ 0,4 unité au regard de R ; Figure 4). Il en est de même pour les teneurs en carbonates (+ 2 et + 41 g kg^{-1}, respectivement) et en soufre (+ 77 et + 6 055 mg kg^{-1}, respectivement).

Figure 4. Evolution temporelle du pH des sols (0 – 25 cm) des parcelles boisées



A l'inverse, il est noté une augmentation des teneurs en matières organiques des sols des trois plots (Figure 5). Cette évolution marque le passage d'un fonctionnement des sols correspondant à celui d'un agrosystème vers ceux de jeunes sols forestiers.

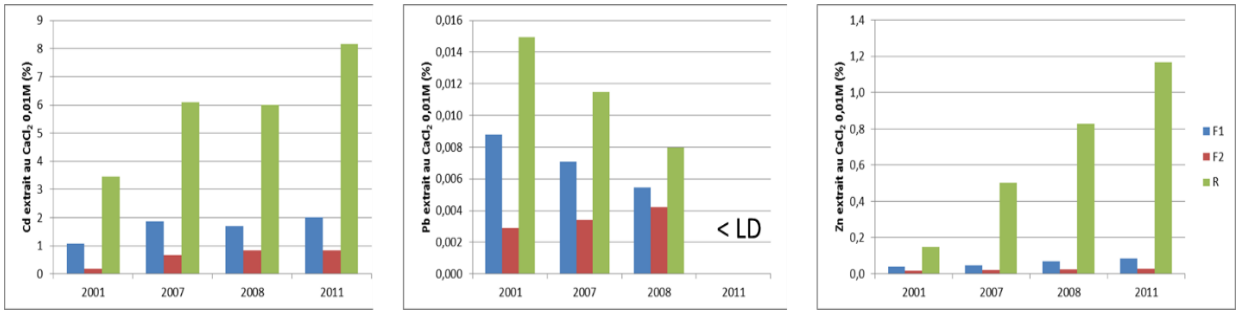
Figure 5. Evolution temporelle des teneurs en matières organiques dans les sols R, F1, F2 (0 - 25 cm)



L'apport de litière au sol conjugué à une colonisation de la parcelle par des communautés microbiennes et faunistiques détritivores adaptées à ce type de végétation, composée essentiellement de ligneux, a favorisé l'accumulation de débris organiques à la surface des sols. Ce phénomène est plus marqué pour le sol de F2 pour lequel est constaté un ralentissement de la minéralisation et de l'humification des matières organiques au regard des deux autres parcelles. Ceci a été expliqué par des teneurs en carbonates nettement plus élevées (71,6 g kg^{-1} pour F2 contre 5,8 g kg^{-1}pour F1 et 1,5 g kg^{-1} pour R en 2001).

La disponibilité environnementale des métaux a été évaluée au moyen d'extractions au $CaCl_2$ (0,01 M) sur les dix premières années de l'expérimentation (Figure 6). Il est constaté des différences selon les métaux, les sous-parcelles et la temporalité. Un accroissement du taux d'extractabilité de Cd dans les sols du dispositif expérimental est observé. Il est nettement plus marqué sur R où il atteint 8,1 % des concentrations totales. Pour Pb, l'extractabilité reste faible sur l'ensemble du dispositif (inférieur à 0,015 % des concentrations totales) et ceci, sur les 10 années. Pour Zn, il est constaté une augmentation du taux d'extraction sur R (jusqu'à 1,18 % des concentrations totales) alors que celui-ci reste constant sur F1 et F2.

Figure 6. Evolution temporelle de l'extractabilité de Cd, Pb et Zn au $CaCl_2$ (0,01 M) dans les sols R, F1, F2

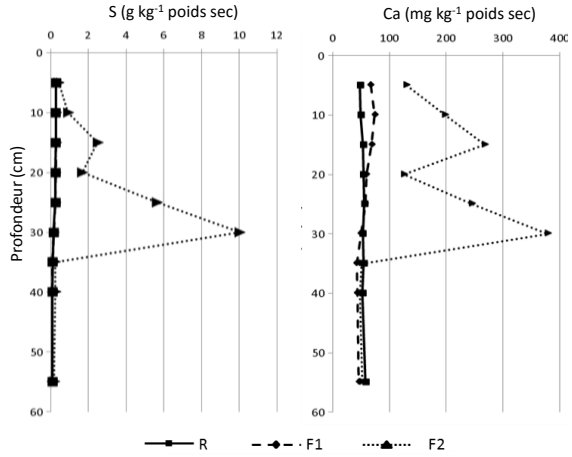


Au regard des résultats obtenus, il apparaît que le développement de la végétation arborée de la parcelle R engendre un accroissement de la disponibilité de Cd et Zn au cours du temps. Ceci est expliqué par des processus naturels d'acidification de l'horizon organo-minéral de surface en lien notamment avec les activités microbiennes, la production d'exsudats racinaires, la dégradation des matières organiques… Des effets similaires sont observés sur les sous parcelles F1 et F2 mais dans une moindre mesure. Ceci est expliqué par les quantités de $CaCO_3$ apportées par les cendres FA1 et FA2 permettant de tamponner les effets des processus naturels d'acidification des sols.

Evolution minéralogique des cendres volantes dans le temps (Bidar et al., 2016)

Plus de dix années après la mise en place du dispositif expérimental, il s'avère que les effets des cendres volantes sur la disponibilité environnementale de Cd, Pb et Zn dans les sols étudiés persistent, bien qu'une modification de la structure des amendements se soit opérée. En effet, des agglomérats de fines particules et des pertes ont été mise en évidence notamment sur la parcelle F2 amendée avec la cendre sulfo-calcique FA2. Ainsi, dans les amas de cendre qui persistent dans l'horizon organo-minéral amendés, il a été démontré la formation de gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) et la migration en profondeur de soufre et de calcium (Figure 7).

Figure 7. Profil de migration en profondeur du soufre et du calcium de la cendre FA2



L'intérêt des cendres volantes réside *in fine* dans une réduction des effets d'une évolution naturelle des sols en lien avec le boisement qui contribue à une acidification du milieu. Ceci laisse penser qu'une phytostabilisation assistée au moyen d'un amendement minéral basique est une technique qui peut répondre aux attentes en termes d'immobilisation des métaux dans le cadre d'une gestion durable de sols contaminés basée sur la mise en place d'une végétation de feuillus.

Bilan

Les résultats des expérimentations présentées illustrent des comportements différents des amendements selon leur nature, leur dose, la nature des polluants métalliques, les paramètres physico-chimiques des terres et d'une façon générale, les conditions environnementales. Si la technique par immobilisation des polluants peut répondre aux attentes en termes de réduction des dangers environnementaux, ceci ne peut être généralisé à tout contexte. L'assurance d'une pérennité des effets favorables est aussi à intégrer dans la mise en place d'un mode de gestion et nécessite la réalisation d'un monitoring pour évaluer les évolutions temporelles du système Sol. La prise en compte des effets de la technique sur l'exposition aux polluants des populations est aussi une composante majeure à considérer dans l'évaluation du mode de gestion choisi.

Sur le plan opérationnel, la mise en place d'un traitement in situ par amendement minéral et/ou organique ne peut être fondée uniquement sur des données bibliographiques et sur des expérimentations ex situ. Elle nécessite une étude fine préalable in situ des paramètres physico-chimiques des terres et du comportement des polluants présents. Il conviendra de raisonner la nature de l'amendement et sa dose apportée selon le mode de gestion envisagée (durée, espèces végétales utilisées en complément).

Enfin, rappelons que les réflexions ne peuvent se limiter à intégrer le seul transfert des polluants du sol vers les plantes. Dans des contextes industriels ou urbains, la part des retombées de poussières (particules émises par les activités humaines ou liées aux réenvols de terres contaminées) est à considérer sur une contamination foliaire éventuelle des végétaux.

Références citées

Douay, F., Dubourguier, H.C., Girard, M.A. (2000) Effets de l'apport de cendres d'une chaudière à charbon pulvérisé sur la mobilité des métaux (Pb, Cd et Zn) dans les sols de jardins familiaux contaminés par des poussières atmosphériques issues d'industries métallurgiques. Rapport ISA, Apinor, Metaleurop, Umicore, 66 pp.

Bidar, G., Waterlot, C., Proix, N., Verdin, A., Courcot, D., Détriché, S., Fourrier, H., Richard, A., Douay, F. (2016) Sustainability of an in situ aided-phytostabilisation on highly contaminated soils. Journal of Environmental Management, 171, 204-216.

Lopareva-Pohu, A., Pourrut, B., Waterlot, C., Garçon, G., Bidar, G., Pruvot, C., Shirali, P., and Douay, F. (2011). Assessment of fly ash-aided phytostabilisation of highly contaminated soils after an 8-year field trial. Part 1. Influence on soil parameters and metal extractability. Science of the Total Environment 409, 647-654.

Waterlot, C., Douay, F., Pruvot, C., Ciesielski, H. (2006) Assessment of the mobility and the phytoavailability of heavy metals in kitchen garden soils: Effect of a phosphatic amendment. Difpolmine Conference ADEME, 12-14 December, Montpellier.

Waterlot, C., Pruvot, C., Ciesielski, H., Douay, F. (2011) Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils. Ecological Engineering, 37, 1081-1093.

Waterlot, C., Pruvot, C., Marot, F., Douay, F. (2016) Impacts of a phosphorus amendment on the environmental availability of Cd and Pb in moderate and highly carbonated contaminated urban soils. Soumis pour publication.