

Impact de la dégradation de la matière organique sur l'évolution de la dynamique des éléments traces métalliques dans les sols agricoles

Résumé

Ce projet de thèse s'intéresse à l'effet de l'apport d'amendements organiques (produits résiduels organiques, PRO) sur la disponibilité des éléments traces métalliques (ETM : Cd, Cu, Pb, Zn, Ni) dans les sols agricoles de l'IR QualiAgro (SOERE-PRO) au cours du temps. Il est articulé autour de 3 axes de recherche. Le premier porte sur la caractérisation de la spéciation des ETM et des complexes matière organique-ETM dans les solutions de sol, notamment par spectrophotométrie. Le deuxième porte sur l'identification des phases porteuses des ETM dans les sols, par cinétique d'échange isotopique et spectroscopie d'absorption des rayons X. Le dernier axe concerne la construction d'un modèle géochimique basé sur les processus à partir de ces données expérimentales, prenant en compte l'évolution de la réactivité de la matière par rapport aux ETM au cours du temps, pour pouvoir prédire la disponibilité de ces ETM à long terme. L'originalité de ce projet de thèse repose sur la combinaison de méthodes spectroscopiques, isotopiques, et analytiques de pointe et de modélisation géochimique permettant de déterminer les liens structure-réactivité des complexes ETM-MOD, à la fois en solution et en phase solide. Ce projet s'appuie une collaboration entre l'UMR ISPA (N. Janot) et l'équipe ACE de l'IPGP (Y Sivry, R. Marsac).

Environnement de la thèse

Etudiant : Héctor Saúl Apreza
Directeur : Rémi MARSAC, CR CNRS HDR, marsac@ipgp.fr
Co-encadrants : Noémie JANOT, CR INRAE, noemie.janot@inrae.fr
Yann SIVRY, McF IPGP, HDR, sivry@ipgp.fr

Equipes d'accueil : IPGP – Equipe ACE – UMR 7154
INRAE – ISPA – UMR 1391

Financement : Contrat doctoral ANR-INRAE

Description du projet

Enjeux scientifiques et socio-économiques auxquels répond le projet

Les terres cultivées contiennent des métaux à l'état de traces (ETM : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), qui, s'ils sont trop abondants, s'avèrent être des contaminants problématiques à la fois pour la sécurité sanitaire des produits récoltés mais aussi pour l'écosystème environnant. L'épandage répété d'amendements organiques contenant des quantités variables d'ETM peut conduire à une accumulation préoccupante de ces éléments avec le temps si les quantités apportées sont supérieures aux pertes par lixiviation ou prélèvement par les cultures^{4,5}. Dans un contexte où le recyclage des produits résiduels organiques (PRO) en agriculture est fortement encouragé, il y a un enjeu fort pour comprendre si cette pratique à visée vertueuse ne présente pas de risque sanitaire et environnemental.

L'apport de matière organique (MO) fraîche, à la fois dans la phase solide (MOS) et dissoute dans la solution du sol (MOD) provoque une modification de la spéciation et de la répartition solide-solution des ETM, qui est susceptible d'évoluer au cours du temps et de la dégradation des amendements. Prédire l'évolution de la disponibilité des ETM dans un sol est actuellement un verrou scientifique, a fortiori dans le contexte de l'épandage de PRO, notamment en raison de la difficulté d'estimer expérimentalement la spéciation des ETM, tant sur la phase solide qu'en solution, et de prédire la dynamique des flux entre les différentes phases du sol.

La construction d'un modèle basé sur les processus, prenant en compte l'évolution de la réactivité de la MOD/MOS par rapport aux ETM au cours du temps, permettrait de pouvoir prédire la disponibilité de ces ETM à long terme. Cette problématique répond à des enjeux socio-économiques forts, notamment aux objectifs de développement durable de l'ONU (ODD) 2.4 "agriculture performante et résiliente", et 3.9 "Santé-environnement".

État de l'art scientifique – Originalité du projet

Schématiquement, dans les sols, les ETM sont distribués entre (i) une fraction inerte aux échelles de temps étudiées (quelques décennies) et (ii) une fraction disponible, mobilisable vers les différents compartiments de l'environnement, correspondant à la fraction mobile sorbée de façon réversible sur la phase solide du sol et la fraction en solution. En solution, seule une partie des ETM se trouve biodisponible, généralement l'ion libre en solution⁶. La répartition des ETM entre ces différentes fractions et entre les différentes formes

chimiques en solution (spéciation) est fortement dépendante du pH, de la force ionique, des conditions redox, mais aussi de l'affinité et de la concentration des phases réactives (MO, oxydes, argiles). La MO a un impact déterminant sur le contrôle du devenir des ETM dans l'environnement puisqu'en fonction des conditions physico-chimiques du milieu elle peut favoriser le transport des métaux par complexation avec les composés organiques en solution (MOD), ou au contraire avantager leur fixation par adsorption sur la phase solide du sol (MOS). Les amendements de PRO apportent de la MO et des ETM au sol, et modifient bon nombre de propriétés physico-chimiques fortement impliquées dans la mobilité des ETM comme le pH, et la CEC^{5,7}. Ces effets sont liés à la fois à la MO apportée et à la dynamique de sa transformation dans le sol, qui est fortement liée à sa nature biochimique. Ainsi, l'évolution de la MO contenue dans les amendements organiques (principalement des effluents d'élevage et des déchets urbains, épandus en l'état ou après compostage ou méthanisation) est susceptible de modifier la répartition des ETM entre phase solide et solution aussi en remobilisant les ETM initialement présents sous forme inerte⁴. Il est donc crucial de développer des méthodes pour déterminer les propriétés des groupements réactifs de la MO (carboxyliques et phénoliques), afin de calibrer des modèles numériques basés sur les processus permettant de prédire l'écodynamique des ETM (partitionnement solide-solution et spéciation en solution).

L'originalité de ce projet de thèse repose sur la combinaison de méthodes spectroscopiques, isotopiques, et analytiques de pointe et de modélisation géochimique permettant de déterminer les liens structure-réactivité des complexes ETM-MOD, à la fois

(i) en solution, en quantifiant le pool d'ETM libre et non uniquement le partitionnement solide-solution, et en utilisant les propriétés optiques de la MOD pour caractériser son affinité aux ETM (en termes de densité de sites réactifs et constantes d'affinité) via des titrages spectrophotométriques. Cette technique a déjà été utilisée pour les ETM ayant une forte affinité pour la MO (Cu, Pb)^{8,9}, il sera à vérifier son applicabilité aux autres métaux d'intérêt (Cd, Zn).

(ii) sur la phase solide, en caractérisant les différentes phases porteuses des ETM dans les sols et les PRO, directement par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)^{10,11}, mais également en caractérisant l'évolution de la fraction mobilisable des ETM par cinétique d'échange isotopique (CEI)¹².

L'objectif est d'implémenter ces observations expérimentales dans un modèle numérique. En effet, le couplage de ces deux approches permettra de paramétrer des modèles de complexation ETM-MO⁸ sur des échantillons naturels, et ainsi de construire une approche de modélisation basée sur les processus pour comprendre comment la spéciation des ETM évolue dans le temps en lien avec la dynamique de la MO et de savoir qui de l'évolution des propriétés de la MO ou des conditions physico chimiques est le facteur majeur d'évolution de la disponibilité. Cette modélisation mécaniste de la spéciation des ETM dans le sol est nécessaire pour caractériser et prédire le risque associé à ces pratiques agricoles. Or, à l'heure actuelle, les paramètres génériques des modèles de spéciation calibrés sur des substances humiques purifiées ne permettent pas de décrire correctement les observations faites sur des échantillons naturels^{13,14}.

Question de recherche proposée au candidat

Comment l'évolution des propriétés physico-chimiques de la matière organique des amendements organiques dans les sols agricoles, au cours de sa dégradation, affecte-t-elle la disponibilité des ETM à court et long terme ?

Hypothèses de travail

- L'apport de PRO modifie la nature et la réactivité par rapport aux ETM des compartiments soluble et solide de la MO du sol.
- Le changement de quantité et d'affinité de la MO vis-à-vis des ETM a un effet plus important sur la disponibilité des ETM que la modification des conditions physico-chimiques du sol (pH, force ionique, CEC) induites les apports répétés de PRO au cours du temps.
- La disponibilité des ETM dans des sols agricoles recevant régulièrement des amendements organiques peut être décrite par un modèle géochimique de spéciation couplé à un modèle d'évolution du carbone organique des sols.

Matériel nécessaire (disponible et/ou à produire), et méthodes envisagées

Les travaux seront conduits sur des échantillons de sol du dispositif QualiAgro (SOERE-PRO) de l'IR AnaEE-France ayant reçu des épandages de PRO depuis 1998 à raison d'un apport tous les 2 ans. Les ETM étudiés sont Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, choisis en raison de leur affinité pour la MO et/ou de leur abondance dans les PRO et les sols⁵ : Zn (50-70 mg/kg selon les traitements), Cd (0.2-0.3 mg/kg), Pb (22-26 mg/kg) présentent des affinités plus fortes pour les groupements carboxyliques de la MO, tandis que Cu (12-20 mg/kg), et Ni (15 mg/kg) se lient préférentiellement aux groupements phénoliques.

En lien avec les pratiques courantes, les PRO étudiés seront un fumier de bovins, considéré comme amendement de référence, et 3 composts d'origine urbaine (de boues, d'ordures ménagères, et de biodéchets)¹⁵. Ces PRO se différencient par leur composition et leur

indice de stabilité de la MO (ISMO¹⁶), le compost d'ordures ménagères se dégradant plus vite que les autres¹⁷. Tous les sols traités régulièrement avec ces PRO présentent une augmentation : du pH (entre 7.0 et 7.8 selon le type de PRO, contre 6.8 dans le sol contrôle non amendé), du carbone organique (13 à 17 contre 10 g/kg) et de la CEC (10.5 à 12.0 contre 8.5 cmol/kg). L'apport de PRO impacte ainsi différemment les paramètres physico-chimiques du sol et peut avoir des effets antagonistes sur la disponibilité des ETM^{18,19}. Leur comparaison permettra de mettre en évidence différents mécanismes de contrôle de la spéciation des ETM.

Des échantillons (n=19) ont déjà été acquis dans le cadre du projet DYMOMET (EC2CO 2021). Ils correspondent à un premier échantillonnage l'automne précédent l'apport de PRO, puis 2 et 14 mois suivant l'apport pour capturer les deux régimes observés dans les eaux gravitaires^{20,21} (effets à court et moyen terme). Les résultats seront comparés à ceux de la parcelle témoin ne recevant pas de PRO. La comparaison entre l'échantillon initial et le témoin permettra d'isoler les effets liés aux apports répétés de PRO depuis 20 ans (effets à long terme). En fonction des résultats, il sera possible de prévoir une nouvelle campagne de prélèvement durant la durée de la thèse.

Les 2 laboratoires impliqués rassemblent les outils analytiques envisagés pour les analyses en solution : Spectrophotomètre et ICP-OES pour les analyses de la solution de sol à l'UMR ISPA, complétés par des mesures en fluorimétrie et HR-ICP-MS à l'IPGP. En outre, l'IPGP dispose de couplage A4F-UV-ICP-MS pour la caractérisation des complexes ETM-MO, et de l'équipement nécessaire pour les expériences de CEI et les analyses associées.

Pour l'analyse de la spéciation solide des ETM par spectroscopie d'absorption des rayons X, des demandes de temps de faisceau seront déposées aux synchrotrons SOLEIL ou ESRF. Le taux de réussite aux AAP SOLEIL et ESRF des membres de notre équipe est très élevé (1 à 2 projets acceptés par an depuis 2020).

Programme de recherches

Ce projet de thèse est construit autour de 3 axes complémentaires :

Axe 1 : Caractérisation de la dynamique de la spéciation des ETM dans les solutions de sol

Les analyses en solution seront conduites sur des extraits représentatifs de la solution du sol (extrait 1:10 par une solution de sel de calcium 2 mM). Dans un premier temps, l'évolution de la fraction biodisponible sera suivie par détermination de la quantité d'ETM libre par Donnan Membrane Technique²². Cette technique repose sur l'utilisation d'une membrane échangeuse de cations qui sépare deux compartiments, la solution de sol (compartiment donneur) et une solution de composition ionique semblable (compartiment accepteur). A l'équilibre (2 jours pour les métaux divalents), la concentration en cations est égale des deux côtés de la membrane, et la concentration totale en métal dans le compartiment accepteur correspond à la concentration en métal libre dans la solution initiale.

En parallèle, les solutions extraites seront analysées par absorbance UV-Visible et fluorescence afin d'obtenir des informations sur la nature, la composition et le degré d'évolution de la MOD. En effet, ces techniques permettent la mesure d'indices corrélés à des caractéristiques des composés organiques. Ainsi, les spectres d'absorbance permettent de calculer le SUVA (Specific UV absorbance at 254 nm) lié à l'aromaticité de la MOD, et le rapport des pentes spectrales est corrélé au poids moléculaire de la MOD. L'analyse des spectres de fluorescence fournit d'autres indications comme l'indice d'humification HIX, ou l'indice de production autochtone BIX qui renseignent sur l'état de dégradation de la MOD et dont l'évolution sera comparée à celle de l'affinité de la MO pour les ETM déterminée par titrages spectro-photométriques¹.

En complément, des mesures des assemblages MOD-ETM en solution seront effectuées en couplant des techniques A4F et ICP-MS-UV-Vis pour déterminer la distribution des ETM dans la solution du sol.

Axe 2 : Identification des phases porteuses des sols

L'évolution de la fraction mobilisable des ETM depuis les phases porteuses des sols et des PRO (fractions échangeable et dissoute) se fera par cinétique d'échange isotopique (CEI) afin de caractériser les mécanismes de sorption et leur évolution suite à un apport de PRO. Les CEI seront réalisées à différents temps d'échange (de l'ordre de la minute pour estimer la fraction échangeable, la journée à différents temps pour la fraction complexée, à la semaine pour la fraction inerte). Ces évolutions seront mises en relation avec les propriétés optiques de la MOD.

En complément, la spéciation solide des ETM dans les sols et dans les PRO sera effectuée par spectroscopie aux rayons X (XAS), qui renseigne sur la nature des phases porteuses des éléments d'intérêt.

Axe 3 : Modélisation

Modélisation géochimique de la spéciation en solution

La détermination des constantes d'affinités de la MOD du sol pour les ETM pourra se faire par titrages spectrophotométriques. Les solutions de sol extraites seront titrées avec une solution de métal concentré à pH fixé. Après soustraction du signal initial sans métal ajouté, les spectres différentiels obtenus présentent différentes bandes d'absorption dont l'intensité est liée à la quantité de proton ou

de métal complexé^{1,8,9,23}. L'analyse des résultats permettra de déterminer des nombres de sites et constantes d'affinité conditionnelle de la MO en solution pour le métal étudié : Cu, Pb dans un premier temps, qui ont une forte affinité pour la MO et dont la complexation avec des MO purifiées a déjà été caractérisée par spectrophotométrie^{8,24} (Gao et al., 2015; Lu et al., 2017). En fonction des résultats, l'approche sera étendue à Zn, puis Cd si les concentrations observées sont suffisantes.

Les différentes informations obtenues expérimentalement permettront de calibrer des modèles de complexation ETM-MOD classiquement utilisés comme NICA-Donnan ou Modèle VII, dont les paramètres de complexation pourront être ajustés dans des logiciels de spéciation existants, par exemple ORCHESTRA²⁵.

Construction d'un modèle prédictif à long terme

Un modèle sera mis au point pour décrire l'évolution de l'affinité de la MOD et de la MOS pour les ETM suivant les apports de PRO. Ces sorties prédictives seront comparées aux données disponibles pour QualiAgro depuis la mise en place de l'essai longue durée¹⁸. Un couplage pourra être envisagé avec les modèles d'évolution de la MO développés au sein d'INRAE (à ECOSYS).

Calendrier

Programme		Année 1				Année 2			Année 3				
Axe 1	Mesure de la fraction d'ETM libre par DMT	x	x	x	x								
	Evolution des propriétés de la MOD		x	x	x	x							
Axe 2	Analyses isotopiques						x	x	x				
	Analyses XAS (synchrotron)					x				x			
Axe 3	Modélisation géochimique					x		x	x	x			
	Modèle de disponibilité (à long terme)										x	x	
Rédaction (articles, manuscrit)						x	x			x	x	x	x
Comités de pilotage		x				x				x			

Publications envisageables

Une publication par axe peut être envisagée, soit 3 sur la durée de la thèse, sur les thématiques suivantes :

Temporal evolution of DOM affinity towards trace metals (Cu, Pb, Zn) in temperate agricultural soil solutions after organic amendments

Impact of organic waste products application on trace metal speciation in agricultural soils : multi-element stable isotopic exchange kinetics and X-Ray absorption spectroscopy investigation

Multi-surface modelling to assess the speciation of trace metals in agricultural soils amended with organic waste products

Compétences cognitives et techniques acquises par le doctorant

Compétences cognitives en biogéochimie, chimie analytique, agronomie.

Compétences techniques en modélisation, méthodes analytiques de spéciation et, si possible, spectroscopie aux rayons X

Partenariat scientifique et industriel dans lequel s'inscrit le travail

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration scientifique entre l'UMR ISPA pour ses compétences en écotoxicologie des éléments traces en sols agricoles et l'équipe ACE de l'IPGP, pour son expertise en biogéochimie et son savoir-faire analytique. Il concrétise des collaborations entamées avec Yann Sivry, directeur de l'équipe ACE, lors d'un projet EC2CO financé en 2021. Celui-ci a permis le développement d'un protocole expérimental qui a donné des résultats préliminaires prometteurs, notamment sur la réactivité de la MO des PRO avant apport au sol. Cela nous permet de délimiter un projet de thèse pluridisciplinaire complet, et assure un démarrage rapide de la thèse vers des résultats valorisables.

Références bibliographiques

- (1) Tesfa et al. *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57 (32), 12053–12062. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04965>.
- (2) Marsac et al. *Chemical Geology* 2021, 567, 120099. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120099>.
- (3) Otero-Fariña, A. et al. *Environ. Chem.* 2023. <https://doi.org/10.1071/EN23049>.
- (4) Benoît et al. *Expertise Scientifique Collective ESCo; INRA, 2014; p 204.*
- (5) Michaud et al. *Environ Sci Pollut Res* 2020, 27 (5), 5367–5386. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07166-8>.
- (6) Lin et al. *Plant Soil* 2016, 399 (1–2), 89–107. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2663-6>.
- (7) Peltre et al. *Soil Biology and Biochemistry* 2017, 104, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.10.016>.
- (8) Lu et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2017, 213, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.014>.
- (9) Yan et al. *Water Research* 2013, 47 (2), 588–596. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.020>.
- (10) Formentini et al. *Environmental Pollution* 2017, 222, 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.056>.
- (11) Formentini et al. *Science of The Total Environment* 2022, 848, 157779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157779>.
- (12) Sivry et al. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45 (15), 6247–6253. <https://doi.org/10.1021/es2006644>.
- (13) Djae et al. *Environ Toxicol Chem* 2017, 36 (4), 898–905. <https://doi.org/10.1002/etc.3622>.
- (14) Ren et al. *Chemical Geology* 2015, 398, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.01.020>.
- (15) Houot et al. *Expertise Scientifique Collective ESCo; INRA, 2014; p 8.*
- (16) Lashermes et al. *European Journal of Soil Science* 2009, 60 (2), 297–310. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01110.x>.
- (17) Noirot-Cosson et al. *Soil Biology and Biochemistry* 2016, 94, 138–153. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.11.014>.
- (18) Cambier et al. *Science of The Total Environment* 2019, 651, 2961–2974. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.013>.
- (19) Peltre et al. *Soil Biology and Biochemistry* 2012, 52, 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.03.023>.
- (20) Bourdat-Deschamps et al. *Science of The Total Environment* 2017, 607–608, 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.240>.
- (21) Cambier et al. *Science of The Total Environment* 2014, 499, 560–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.105>.
- (22) Weng et al. *European Journal of Soil Science* 2001, 52 (4), 629–637. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00416.x>.
- (23) Janot et al. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44 (17), 6782–6788. <https://doi.org/10.1021/es1012142>.
- (24) Gao et al. *Water Research* 2015, 81, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.038>.
- (25) Meeussen, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37 (6), 1175–1182. <https://doi.org/10.1021/es025597s>.
- (26) Janot et al. *Water Research* 2012, 46 (3), 731–740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.042>.