



HAL
open science

Caractérisation des sources de contaminants dans un bassin versant à usage mixte (agricole, urbain) (Claduègne, Ardèche)

Ons Chtiba

► **To cite this version:**

Ons Chtiba. Caractérisation des sources de contaminants dans un bassin versant à usage mixte (agricole, urbain) (Claduègne, Ardèche). *Géochimie*. 2023. hal-04605495

HAL Id: hal-04605495

<https://hal.inrae.fr/hal-04605495v1>

Submitted on 7 Jun 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

RAPPORT DE STAGE

MASTER 2 : Sciences de l'eau parcours Contaminants Eau et Santé

Caractérisation des sources de contaminants dans un bassin versant à usage mixte (agricole, urbain) (Claduègne, Ardèche).



Rapport réalisé par : Ons CHTIBA

Structure d'accueil : Institut des Géosciences de l'Environnement

UGA

CS 40 700

38058 Grenoble cedex 9

Maîtres de stage : Céline DUWIG

Chargée de Recherche IRD

IGE (UMR CNRS, IRD, UGA)

CS 40700

38 058 Grenoble Cedex 9

Matthieu MASSON

Laboratoire de chimie des milieux aquatiques

UR RiverLy

CS 20244

69625 Villeurbanne Cedex

Tuteur universitaire : Frédérique COURTANT

Maître de Conférences HDR

Département Sciences de l'Environnement et Santé Publique - Faculté de Pharmacie

UMR Hydrosociétés - Université de Montpellier

34093 Montpellier Cedex 05

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Faculté de Pharmacie

Master 2 Sciences de l'Eau

2022-2023



Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'enrichissement et à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Céline DUWIG et Matthieu MASSON pour leur disponibilité et leurs conseils judicieux qui ont grandement contribué à nourrir ma réflexion tout au long de ce stage, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je souhaite également exprimer ma sincère gratitude à Lorenzo, Christine, Hervé et Armelle pour leurs précieux conseils, leur aide et leur disponibilité.

Mes remerciements vont également à Cédric Legout et Guillaume Nord pour avoir fourni les données nécessaires à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à toutes les personnes de l'équipe Hydrimz de l'IGE et du LAMA de l'INRAE.

Je suis profondément reconnaissant envers toutes ces personnes qui ont contribué à la réussite de ce projet.

Je remercie particulièrement Lionel, mon binôme de travail, ainsi que tous les autres stagiaires et doctorants de l'IGE pour leur gentillesse et leur bienveillance.

Je remercie Madame Frédérique COURANT, Maître de conférences et responsable de notre parcours Contaminant Eau Santé, UFR Pharmacie, pour son accompagnement tout au long de ce stage.

C'est en effet, une expérience qui m'a apporté une richesse en termes de connaissances mais aussi de compétences dans la recherche bibliographique.

Résumé

Ce rapport de stage s'inscrit dans le cadre du projet IDESOC, qui vise à construire des méthodologies pour aider à identifier les sources de contaminants dans des bassins de méso-échelles et à usage mixte. L'objectif de cette étude est d'analyser l'impact des différentes occupations de sol sur la composition de l'eau qui s'écoule à travers ces sols afin de tracer leur origine en fonction des types d'occupation. La méthodologie comprend la collecte d'échantillons de sol, leur caractérisation et l'analyse des extractions de solutions de sol pour déterminer les concentrations des différents éléments chimiques. Des analyses statistiques sont utilisées pour créer des empreintes biogéochimiques distinctes pour chaque type d'occupation des sols. Les résultats montrent une distinction claire entre les sols basaltiques et sédimentaires en termes de granulométrie, de composition chimique et de géologie. En revanche la corrélation entre l'occupation des sols et la composition de la matière organique dans le bassin de la Cladugène est moins évidente à déterminer. L'ACP avant incubation a révélé que la matière organique présentait une corrélation avec l'usage des sols. Quatre groupes d'usage des sols ont été identifiés : culture, landes/prairies, prairies/landes/forêts et urbain. Cependant, il a été observé que la distinction des groupes en fonction de l'occupation du sol était difficile en raison de l'hétérogénéité des usages des sols dans le bassin de la Cladugène. Après l'incubation de la MO, les groupes en fonction de l'occupation du sol ne se distinguaient pas clairement dans l'analyse de la MO. Concernant la comparaison entre l'eau extraite du sol et l'eau de rivière, les ACP des données de la MO des cours d'eau ont été moins évidentes à exploiter que celles de la MO incubée, ce qui suggère que la composition de la MO se complexifie au fur et à mesure de son trajet vers les cours d'eau.

Table des matières

Résumé	3
Table des figures	5
Table des tableaux	5
Glossaire du sol	6
Mots clés	6
Introduction	7
Chapitre I : Etat de l'art	8
1. Occupation des sols et sources de contamination dans un bassin versant	8
2. Relation entre le compartiment sol et eau (transfert des contaminants).....	9
3. Méthodes d'extraction de la solution du sol	10
Chapitre 2 : sujet de recherche : contexte et problématique	12
1. Projet IDESOC et contexte de l'étude	12
2. Méthodologie.....	12
Chapitre 3 : Matériel et méthodes	13
1. Sites de l'étude	13
A. Présentation du BV de la Claduègne (Ardèche) et de l'Yzeron (Lyon).....	13
B. Topographie et géologie du BV	13
C. Occupation du sol et activités dans le BV.....	14
2. Échantillonnage et préparation des échantillons avant les expériences en laboratoire	15
3. Caractérisation des sols (granulométrie, CEC, Ntot et Corg.....)	16
4. Extraction de la solution du sol (lixiviation avec CaCl ₂)	17
5. Expérience d'incubation de la matière organique	17
6. Contrôles qualités de la méthode analytique.....	18
7. Les méthodes analytiques	18
A. Ions majeurs (chromatographie échangeuse d'ions)	18
B. Métaux traces (spectroscopie de masse)	19
C. MO (COD, spectroscopie UV-Visible).....	19
8. Méthodes statistiques (ACP et CAH).....	20
Chapitre 4 : Résultats.....	20
1. Les caractéristiques des sols	20
2. Vérification de la méthode analytique	21
3. Paramètres majeurs mesurés dans les extractions des sols	22
A. Les ions majeurs	22
B. Les métaux traces	23
C. Matière organique dissous	24
Chapitre 5 : Discussion	26
1. Empreinte biogéochimique de chaque occupation du sol.....	26
A. Géologie : granulométrie, texture, ions et métaux	26
B. Occupation des sols : Matière organique.....	28
C. Avant/après incubation de la MOD : comment évolue l'empreinte biogéochimique ?.....	29
2. Comparaison entre l'eau extraite du sol et l'eau de rivière (Claduègne).....	31
Conclusion	32
Bibliographie.....	33
Annexes	35

Table des figures

Figure 1 : Carte occupation des sols dans le BV de la Claduègne.....	15
Figure 2 : Carte occupation des sols dans le BV de l'Yzeron.....	15
Figure 3 : Plan d'échantillonnage des sols (projet IDESOC).....	16
Figure 4 : Triangle de texture (Logiciel R).....	26
Figure 6 : Cercle corrélation ions majeurs.....	27
Figure 5 : ACP ions majeurs.....	27
Figure 7 : Cercle corrélation métaux.....	28
Figure 8 : ACP métaux.....	28
Figure 9 : Cercle corrélation MO T0.....	29
Figure 10 : ACP MO T0.....	29
Figure 12 : Cercle corrélation MO T28.....	30
Figure : 11 ACP MO T28.....	30
Figure : 13 ACP et cercle de corrélation MO échantillons eau.....	31

Table des tableaux

Tableau 1 : Termes et définitions.....	6
Tableau 2 : Méthodes d'extraction de la solution du sol.....	11
Tableau 3 Occupations des sols, (Données projet CHYPSTER).....	14
Tableau 4 : Caractéristiques des sols (Texture, granulométrie et géologie).....	21
Tableau 5 : Résultats analyse ions majeurs.....	22
Tableau 6 : Résultats analyse métaux.....	23
Tableau 7 : Résultats MOD avant incubation.....	24
Tableau : 8 Résultats MOD après incubation.....	24

Liste des abréviations

ACP : analyse en composante principale

BV : bassin versant

CAH : classement ascendant hiérarchique

CHYPSTER : approche biogéochimique, géographiques et hydrologiques intégrées pour suivre les sources de contaminants dans les bassins versants à utilisation mixte des terres

Corg : carbone organique

HPSEC : chromatographie d'exclusion de taille à haute pression (High pressure size exclusion chromatography en anglais)

IDESOC : identification et caractérisation des sources de contaminants dans des bassins versants d'usage mixte : approche intégrée

INRAE : Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement

LAMA : laboratoire de chimie des milieux aquatiques

LQ : limite de quantification

MO : matière organique

MOD : matière organique dissoute

Ntot : azote total

RSD : écart type relatif (Relative standard deviation en anglais)

UV VIS: spectroscopie UV/Visible spectroscopy

Glossaire

Tableau 1 : Termes et définitions

Termes	Définitions
Empreinte biogéochimique	Les caractéristiques chimiques spécifiques associées à chaque type d'occupation des sols, qui permettent de les différencier et de comprendre leur influence sur la composition de l'eau.
Matière organique (MO)	Les composés contenant du carbone, d'origine végétale ou animale, présents dans les sols et les eaux.
Occupation des sols	La manière dont les terres sont utilisées ou occupées, que ce soit pour l'agriculture, l'urbanisation, la foresterie, etc.
Solution du sol	Les solutions obtenues en extrayant les composés chimiques du sol par des méthodes d'extraction appropriées.
Sources de pollution	Les origines des contaminants présents dans l'eau, pouvant être des sources ponctuelles (rejets industriels, déversements accidentels, etc.) ou des sources diffuses (agriculture, érosion des sols, etc.).

Mots clés

Empreintes biogéochimiques, extraction de la solution du sol, matière organique dissoute, composition de l'eau, Occupation des sols.

Introduction

Depuis le milieu du XIX^e siècle, de nombreuses substances ont été synthétisées par des usages anthropiques. Ces substances sont utilisées pour l'industrie, l'agriculture, la métallurgie, les transports, les biens de consommation, la médecine, la construction ou encore l'électronique. Elles finissent par être rejetées dans l'atmosphère, les eaux ou les sols, transportées par les réseaux d'assainissement, puis se retrouvent dans les cours d'eau et les nappes phréatiques (Basilico et al., 2013). Des contaminants chimiques et microbiologiques ont été détectés dans les milieux aquatiques dont certains sont toxiques, comme le Bisphénol A, les phtalates, ou les pesticides organochlorés qui sont responsables des perturbations du système endocrinien chez les organismes aquatiques. Ces produits chimiques synthétisés peuvent se dégrader dans les différents milieux, formant ainsi des produits de dégradation. Ces produits de dégradation sont le résultat de processus physicochimiques et peuvent présenter des caractéristiques différentes des molécules d'origine (Zhang et al., 2015). Face à cet enjeu, il est primordial de se pencher sur cette problématique pour mieux connaître les différentes origines de ces contaminants afin d'agir à la source et limiter leur émission dans l'environnement. A l'échelle d'un bassin versant (BV) méso-échelle (10-100 km²) à usage mixte, les sources de contaminants peuvent être nombreuses en particulier pour les bassins péri-urbains, agricoles et/ou influencés par le tourisme.

Ce mémoire s'intègre dans le projet « Identification et caractérisation des sources de contaminants dans des BV d'usage mixte : approche intégrée » IDESOC, qui a pour but de construire des méthodologies pour aider à identifier les sources de contaminants dans des bassins de méso-échelles et à usage mixte. Les sources ponctuelles (par exemple les rejets d'eau usée ou industriels) sont facilement identifiables mais les sources diffuses (par exemple impact des terres cultivées ou de l'élevage) sont plus difficiles à identifier (Martins et al., 2019). L'objectif de cette étude est d'analyser l'impact des différentes occupations de sol sur la composition de l'eau qui s'écoule à travers ces sols, afin de pouvoir tracer l'origine des eaux en fonction des types d'occupation. En établissant le lien entre l'occupation des sols et l'origine de l'eau, nous pourrions mieux comprendre le cheminement des contaminants et identifier les sources potentielles de pollution. En comprenant comment l'eau se comporte en fonction des différentes occupations de sol, nous pourrions évaluer l'influence de chaque type d'occupation sur les flux d'eau et les apports en contaminants.

Il convient de souligner que cette étude s'intègre dans le projet plus vaste CHYPSTER, qui se concentre spécifiquement sur l'étude des cours d'eau. En examinant le lien entre pollution, occupation des sols et cheminement de l'eau, nous contribuons à une compréhension globale de l'impact de l'occupation des sols sur la qualité de l'eau.

Cette étude sera menée sur deux BV de méso-échelles, à savoir la Claduègne et l'Yzeron. Une campagne d'échantillonnage a été réalisée sur chaque BV afin de collecter des échantillons de sols à partir de différents sites. Les échantillons ont ensuite été traités, et la solution du sol, c'est-à-dire la partie mobile des éléments

chimiques, a été extraite en utilisant une méthode de lixiviation avec un extractant à base de CaCl_2 . Cette méthode douce permet de simuler les conditions de pluie et d'extraire les composés présents dans le sol. Les sols prélevés ont été caractérisés pour comprendre leur composition et leurs propriétés physico-chimiques. Parallèlement, les solutions des sols extraites ont été analysées afin de déterminer les concentrations des différents éléments chimiques présents : concentration des ions majeurs et des métaux traces dissous et caractérisation de la matière organique dissoute. Les données collectées ont été analysées statistiquement, en utilisant des méthodes d'analyse multivariée, pour créer des empreintes biogéochimiques distinctes pour chaque occupation du sol. Ces empreintes, qui tiennent compte à la fois de la composition chimique et de la géologie du BV, permettent de caractériser de manière précise les signatures spécifiques associées à chaque type d'occupation des sols. Elles contribuent ainsi à une meilleure compréhension de l'impact des occupations de sol sur la composition de l'eau.

Le lien entre le lixiviat des sols et les mesures effectuées dans les cours d'eau adjacents sera étudié dans la dernière phase de la recherche. Cette étape vise à analyser les données recueillies sur le lixiviat des sols ainsi que les résultats des mesures réalisées dans les cours d'eau (CHYPSTER) directement en aval des sites d'échantillonnages.

Dans un premier temps, une revue de la littérature est réalisée pour explorer les recherches existantes sur l'occupation des sols, les sources de contaminations, la relation entre le compartiment d'eau et du sol, ainsi que les différentes méthodes d'extraction de la solution du sol mentionnées dans la littérature. Ensuite, nous aborderons les sites d'études sélectionnés pour notre recherche. Les caractéristiques de ces sites ainsi que les occupations de sols qui y sont présentes seront présentées en détail. La méthodologie utilisée pour collecter les échantillons de sol, réaliser les extractions et les analyses sur les solutions extraites seront présentées. Les résultats obtenus à partir des différentes analyses seront présentés et discutés seulement pour le bassin versant de la Claduègne. Nous mettrons notamment en évidence les relations entre l'occupation des sols et la composition de l'eau, en utilisant les empreintes biogéochimiques spécifiques établies pour chaque occupation du sol.

Chapitre I : Etat de l'art

1. Occupation des sols et sources de contamination dans un bassin versant

Les cours d'eau sont des systèmes fragiles et complexes, leur fonctionnement est influencé par les pratiques anthropiques sur le cours d'eau en lui-même mais aussi l'usage des sols à proximité, c'est-à-dire sur l'ensemble du BV. Les différentes activités génèrent une pression sur ces cours d'eau en altérant à la fois les caractéristiques physico-chimiques, hydromorphologiques et biologiques (Lalande, 2020 ; Allan, 2004).

Il existe deux types de pollution, les pollutions ponctuelles qui consistent à rejeter les polluants dans l'eau ou sur les sols, et la pollution diffuse dont l'origine géographique est difficile à localiser. Les pollutions

d'origine agricole sont issues de différents effluents tels que la pulvérisation des produits phytosanitaires, l'irrigation et la pluie ruisselant sur les cultures. Il est difficile de localiser d'une manière précise l'origine des pollutions agricoles à cause de la multitude des intrants existants et les différentes pratiques agricoles. L'occupation du sol au sein d'un BV peut-être classée en trois types : occupation du sol artificielle, occupation du sol agricole et occupation du sol naturelle (Lhoste, 2020).

La complexité consiste à identifier et différencier les types de pollution au sein des BV périurbains à usage mixte qui contiennent à la fois des zones naturelles, agricoles et urbaines. Vernier et al (1999) ont étudié la relation entre l'occupation du sol et la qualité de l'eau. Des enquêtes hydrologiques sur différentes occupations de sols ont été effectués, une avec des forêts et une autre avec des champs et des forêts. Ces enquêtes ont montré que les flux de nutriments N et P étaient liées au type d'occupation des sols ainsi qu'aux pratiques agricoles. En effet, selon l'usage du sol il peut avoir un apport plus ou moins important des polluants vers les sols puis vers les cours d'eau.

2. Relation entre le compartiment sol et eau (transfert des contaminants)

Il est nécessaire de prendre en compte les mécanismes de transfert des polluants de la matrice du sol vers les eaux afin de préserver de façon durable la ressource d'eau et limiter les transferts des polluants d'un compartiment à un autre. Le transfert des polluants du sol vers l'eau est très variable selon les types des polluants, les caractéristiques des sols, les réactions chimiques des molécules avec le sol ainsi que l'activité microbienne. Tous ces facteurs influençant les mécanismes de transfert consistent une difficulté pour la détermination des polluants transférés, il est alors fondamental d'utiliser une approche pluridisciplinaire.

Des chercheurs ont étudié le transfert de polluants du sol vers l'eau dans différents BV, la démarche suivie par ces chercheurs est similaire à celle utilisée dans le projet IDESOC. En effet, dans l'étude de Tazioli et al. (2019), une comparaison a été réalisée entre deux zones dont la géologie, la pédologie et l'hydrologie sont différentes.. Les deux zones se distinguent par leurs occupations du sol différentes avec une zone plus anthropisée et une importante activité agricole et une autre zone plus naturelle avec quelques pratiques agricoles. Les chercheurs ont alors effectué un échantillonnage des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines au cours de la période étudiée. Les teneurs chimiques, les pesticides, le carbone organique, la biomasse et les isotopes ont été déterminés dans chaque échantillon. Les résultats des différentes analyses ont montré que la géologie affecte la teneur du chlorure, nitrate, sulfate et phosphate des sols et des eaux mais l'occupation du sol a eu une contribution directe sur la teneur de ces éléments. Les résultats ont mis en évidence les mécanismes de transfert des polluants dans les eaux de surface et souterraines, qui sont étroitement liés aux caractéristiques hydrologiques des deux zones. Dans le BV, les sources de contamination se transfèrent rapidement des sols vers l'eau. Cela s'explique par la proximité des terres cultivées par rapport à la rivière. Les activités agricoles (utilisation de fertilisants et de pesticides) peuvent entraîner un ruissellement direct vers les cours d'eau, augmentant ainsi la charge en contaminants. Les processus

hydrologiques, tels que les précipitations abondantes et les pentes raides, favorisent également le transfert rapide des polluants vers les eaux de surface. Dans la seconde zone, le mécanisme de transfert des contaminants est différé. La majeure partie de l'eau de la rivière provient d'un aquifère calcaire alimenté par des zones éloignées et à une altitude plus élevée. Les eaux souterraines agissent comme un réservoir qui se recharge lentement à partir de sources distantes. Par conséquent, les polluants présents dans les sols mettent plus de temps à atteindre les cours d'eau, car ils doivent d'abord être transportés par les eaux souterraines jusqu'à la rivière.

Ces résultats montrent l'importance de prendre en compte les caractéristiques hydrologiques et géologiques dans l'analyse des transferts de polluants. De plus, ces résultats mettent en évidence l'importance d'étudier le transfert des eaux dans les différents compartiments du sol ainsi que l'influence de l'occupation des sols et des pratiques agricoles (e.g. application de pesticides sur les cultures) pour comprendre le transfert des polluants de leur source). Cette étude met en évidence les différences de dynamique entre les BV, soulignant ainsi la nécessité des approches spécifiques adaptées à chaque contexte pour prévenir et gérer la contamination des eaux.

3. Méthodes d'extraction de la solution du sol

Dans cette étude, nous cherchons à explorer la relation entre les différents types d'occupation des sols et la composition des cours d'eau qui drainent ces sols. Notre hypothèse est que les caractéristiques de l'occupation des sols, telles que les activités agricoles ou urbaines, peuvent influencer la qualité de l'eau qui s'écoule à travers ces sols vers les cours d'eau. Il convient de noter que cette étude se concentre spécifiquement sur la partie mobile de la solution du sol, c'est-à-dire la fraction qui est susceptible de se déplacer et de contribuer à l'écoulement de l'eau. Nous supposons que cette partie mobile de la solution du sol sera mobilisée par les précipitations et qu'elle jouera un rôle essentiel dans l'alimentation des cours d'eau.

Ce rapport présente des techniques d'extraction, certaines sont complexes à mettre en œuvre, comme le lysimètre ou l'échantillonneur à mèche, qui ne seront pas utilisées dans cette étude. En revanche, des méthodes plus simples, telles que la centrifugation et l'extraction au CaCl_2 , seront privilégiées (tab.2).

<u>Méthodes</u>	<u>Principe</u>	<u>Inconvénients</u>	<u>Avantages</u>	<u>Etude</u>
Colonne de sol à l'échelle du laboratoire (LSSC)	Processus de lixiviation simulé avec une colonne de sol et une reproduction fidèle des couches de sol de différentes caractéristiques et profondeurs.	-Ne convient pas au sol sableux -Durée importante de l'extraction -Nécessite des compétences du manipulateur/Complexe	- Grand volume de la solution sol récupéré - Convient au sol argileux	(Adams et al.,1980)
Centrifugation	La centrifugation utilise la force centrifuge pour séparer des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité.	- Ne convient pas au sol dont la texture est fine -Volume maximum extrait limité -Nécessite un sol humide -Libération contenu cellules vivantes	- Pas de compétences spécifiques - Simple à utiliser - Rapide	

Extraction lixiviation CaCl ₂	Agitation de l'échantillon sol avec CaCl ₂ puis centrifuger pour obtenir le surnageant.	-Concentration Cd et Zn plus importantes dans l'extrait CaCl ₂ -Forte sous-estimation de la concentration de Zn pour certains échantillons -Interaction avec certains métaux	-Bonne corrélation avec les observations sur terrain - Faible extraction des métaux fixes -Simplicité de la procédure d'analyse	(Degryse et al., 2003)
CEOC/WEOC PH-WEOC	Corg extractible à l'eau chaude sous pression (PH-WEOC), extraction avec un solvant. Corg extractible à l'eau (WEOC), une agitation d'une heure (lixiviation en batch). Corg extractible par lessivage (LEOC), un lessivage des colonnes de sol dans des conditions ambiantes.	- Rendement d'extraction (RE) moyen ou faible pour CEOC (extraction par agitation) et LEOC (lixiviation avec colonne)	- Concentration extraite de COD similaire entre les trois méthodes - Meilleure RE (PH-WEOC = carbone organique extractible à l'eau chaude sous pression) - Bonne reproductibilité	(Guigue et al., 2014)
Echantillonneur à mèche	Tapis de fibres sur une plaque de verre rectangulaire avec une mèche de fibres s'écoulant du centre de la plaque vers une bouteille de collecte. L'eau se déplace par capillarité à travers le tapis de verre jusqu'à la mèche centrale et descend jusqu'à la bouteille en verre.	- Modification de la composition solution du sol	- Pas d'altération des valeurs isotopiques - Collecte de la partie mobile seulement - Plus représentative de la composition de l'eau mobile	(Landon et al., 1999).
Lysimètre à succion	Installé au fond de trous verticaux de 5 cm de diamètre creusés à l'aide d'une tarière manuelle et remblayé avec le matériau excavé. L'eau du sol est recueillie en appliquant un vide d'environ pendant au moins 1 h.	- Sol humide - Dispositif complexe et coûteux - Entretien des installations (Iggy, 1988)	- Meilleure collecteur d'eau mobile - Collecte partie mobile et immobile - Automatisé ou pas (Cole et al., 1968)	

Tableau 2 : Méthodes d'extraction de la solution du sol

Dans le cadre de cette étude, chaque méthode d'extraction présente des limites spécifiques qui ont conduit à leur exclusion. La colonne de sol à l'échelle du laboratoire ne peut pas être envisagée en raison de son installation complexe et de la durée d'extraction importante qu'elle requiert. De même, la centrifugation n'est pas adaptée car elle ne permet pas d'obtenir un volume suffisant de la solution de sol extraite. Les méthodes d'extraction par CEOC/WEOC et PH-WEOC présentent un rendement d'extraction limité, ce qui peut entraîner une sous-estimation des composés d'intérêt. L'utilisation de l'échantillonneur à mèche est également problématique, car elle entraîne une modification de la composition de la solution du sol, rendant les résultats peu fiables pour la suite de l'étude. Quant au lysimètre à succion, en plus d'être une technique complexe et coûteuse, il ne permet pas d'extraire un volume suffisant de la solution du sol.

La méthode choisie pour cette étude est la lixiviation avec l'extractant CaCl₂. Cette méthode a été sélectionnée en raison de sa simplicité et de sa rapidité, ainsi que de sa capacité à extraire un volume suffisant de solution du sol pour les différentes analyses à effectuer. Toutefois, il convient de noter que cette méthode présente également certaines limites. Elle peut entraîner des interactions entre le CaCl₂ et certains métaux (e.g. Zn, Cd), et il est impossible de mesurer les deux ions en raison de leur présence dans l'extractant.

Chapitre 2 : sujet de recherche : contexte et problématique

1. Projet IDESOC et contexte de l'étude

Le projet IDESOC vise à développer et valider une approche simplifiée pour localiser, identifier et caractériser les différentes sources de contamination responsables de la dégradation de l'état des eaux, qu'elles soient d'origine urbaine ou agricole, diffuses ou ponctuelles, provenant des nappes ou des sols. À cet effet, une approche intégrée novatrice est mise en place, combinant des données socio-économiques (enquêtes de terrain et cartographie) avec des mesures chimiques et microbiologiques.

Dans le cadre de cette étude, des échantillons de sols sont prélevés selon un plan d'échantillonnage précis (chapitre 3.2). Une gamme variée de paramètres est analysée, incluant les ions majeurs, les éléments traces métalliques, les contaminants émergents, les contaminations fécales, ainsi que des marqueurs chimiques pour caractériser la matière organique dissoute (MOD). Les deux BV étudiés sont au centre de ce projet :

- **La Claduègne**, d'une superficie de 42 km², est situé dans le Bas-Vivarais en Ardèche. Ce BV fait partie de la zone "Rivières Cévenoles" de la ZABR et de l'Observatoire Hydrométéorologique Méditerranéen Cévennes-Vivarais (OHMC) de l'Infrastructure de Recherche OZCAR qui étudie "le risque hydrométéorologique associé aux pluies intenses et aux crues éclairs en région méditerranéenne".
- **L'Yzeron**, d'une superficie de 150 km², est situé dans la périphérie ouest de Lyon. Il prend sa source à Montromant, dans les Monts du Lyonnais. Il fait partie de l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU), qui se concentre sur l'étude des polluants générés par l'urbanisation et leurs impacts.

Le projet IDESOC est étroitement lié au projet ANR CHYPSTER, qui se concentre sur les empreintes biogéochimiques des cours d'eau en relation avec l'occupation des sols drainés. Ce projet consiste à comparer deux modèles (un biogéochimiques et un modèle hydrologique distribué) pour estimer l'origine des eaux (en termes de compartiments verticaux, ainsi que d'occupation des sols) dans les deux BV.

2. Méthodologie

La méthodologie suivie pour atteindre cet objectif consiste à prélever des échantillons de sol, extraire la solution des sols par lixiviation (méthode simulant la pluie), étudier la MO et enfin comparer les empreintes des extractions avec les différentes occupations des sols. Les éléments chimiques tels que les ions majeurs, les métaux et la matière organique dissoute (MOD) sont mesurés pour identifier les différentes caractéristiques de chaque bassin ou sol (géologie, pédologie et occupation du sol). Une comparaison entre l'eau extraite d'un sol et l'eau de la rivière en aval du site sera réalisée dans le bassin de la Claduègne. Cela permettra, par exemple, de déterminer si les eaux provenant d'un BV élémentaire sous forêt sont similaires aux eaux extraites des sols forestiers. Une autre comparaison sera réalisée entre les eaux des rivières et les eaux extraites avant et après l'incubation de la MO. Il est intéressant de réaliser une incubation de la MO car celle-ci évolue dans les sols, et il est important de déterminer quelle fraction se retrouve dans les cours d'eau (MO fraîche ou dégradée).

Chapitre 3 : Matériel et méthodes

1. Sites de l'étude

A. Présentation du BV de la Claduègne (Ardèche) et de l'Yzeron (Lyon)

La Claduègne est une rivière affluente de l'Auzon (affluent de l'Ardèche). Elle prend sa source du ruisseau de Fuses dans le massif basaltique du Coiron et qui se trouve aux limites des communes de Darbres et Berzeme (fig.1). La source de la Claduègne se situe à 740 m d'altitude et sa confluence avec l'Auzon se situe à 191 m. La longueur de la Claduègne est de 19,7 km. Son régime hydrologique comporte des périodes de faible débit, des cours d'eau intermittents en été, et des crues importantes au printemps et en automne.

L'observatoire OHMCV est chargé de réaliser des suivis pour améliorer les connaissances et la capacité de prévention des risques hydrométéorologiques liés aux fortes pluies et aux crues éclair dans la région méditerranéenne (Boudevillain et al., 2011). Les cours d'eau intermittents de ce BV (fig.1) sont soumis à des événements hydrologiques importants, ce qui en fait un site pilote pour les études. Le contexte hydrométéorologique de ce bassin provoque les premières crues de l'année pendant la période automnale, entraînant la mobilisation de sédiments et de contaminants (Martins et al., 2019).

L'Yzeron est une rivière principale du bassin et qui s'écoule sur 26 km. Il s'agit d'un affluent de rive droite du Rhône drainant les Monts du Lyonnais et le plateau lyonnais. Il est intéressant d'étudier le BV de l'Yzeron (fig.2) car il est suivi depuis de nombreuses années et des données chimiques et hydrologiques sont disponibles dans le cadre de l'OTHU. L'autre raison du choix de ce BV est l'hétérogénéité de l'occupation des sols, combinant des zones forestières, des exploitations agricoles et des zones urbaines. En effet, l'aval du bassin est fortement urbanisé tant dis que l'amont reste rural avec des forêts, agricultures, et des villages plus au moins denses. La partie médiane du bassin s'étend dans la banlieue résidentielle de l'Ouest lyonnais. Le projet IDESOC se focalise sur le sous bassin emboîté du Ratier dont la superficie est de 20 km². Ce sous BV péri-urbain présente des types d'occupations des sols et des niveaux d'anthropisation variables (Martins et al.2019). Ces deux cours d'eau principaux sont le Mercier et le Ratier (fig.2). Le Ratier subit le même climat que l'ensemble du BV de l'Yzeron, ce climat se caractérise par des fortes crues au printemps et en automne et des sécheresses durant l'été.

B. Topographie et géologie du BV

Le bassin de la Claduègne se caractérise par une géologie partagée entre les roches basaltiques au Nord (plateau du Coiron dont l'altitude évolue entre 600 et 800 m) et les roches sédimentaires au Sud (altitude comprise entre 200 et 500 m) (fig.1). La particularité de ces deux types de roches est la différence entre l'occupation du sol au niveau du plateau basaltique où on trouve principalement des forêts, pâturages et élevages des bovins et le plateau sédimentaire qui regroupe d'autres occupations de sol tels que la culture des vignes, des zones urbaines en plus du pâturages, forêts et élevages. Ainsi, la partie nord est dominé par

des sols limoneux et caillouteux sur un dépôt de cailloux de composante basaltique, tandis que les sols dans la partie sud sont principalement rendzinas. La profondeur du sol est généralement inférieure à deux mètres. Dans la partie centrale du BV de la Claduègne, la rivière est profondément creusée dans le plateau, exposant ainsi les roches sédimentaires qui se trouvent sous le plateau basaltique (Josse, 2021).

Le BV de l'Yzeron est constitué de deux grandes unités géologiques dont la principale est dominée par des roches cristallines (granit, gneiss et schistes), qui expliquent le faible pouvoir d'absorption de l'eau et la rapide saturation des sols.

C. Occupation du sol et activités dans le BV

Le BV de la Claduègne se caractérise par une occupation des sols hétérogène (foret, élevage, prairie, cultures). Le tableau (T.3A) suivant ainsi que la carte (fig 1) mettent en avant l'occupation de chaque site, il est important de préciser que les sites du BV de la Claduègne ne sont pas homogène en terme d'usage des sols mais dans le cadre de ce projet, seulement l'occupation prédominante est étudiée. Il est important de préciser que dans les groupes construits pour les occupations des sols, l'occupation "prairie" regroupe à la fois les sols cultivés et les pâturages, en raison de pratiques agricoles mixtes.

L'Yzeron est un bassin péri-urbain (fig 2) avec des occupations des sols et des niveaux d'anthropisations différentes (Martin et al. 2019). L'ensemble des sites étudiés sont listés dans le tableau (T.3B) suivant avec leurs occupations dominantes.

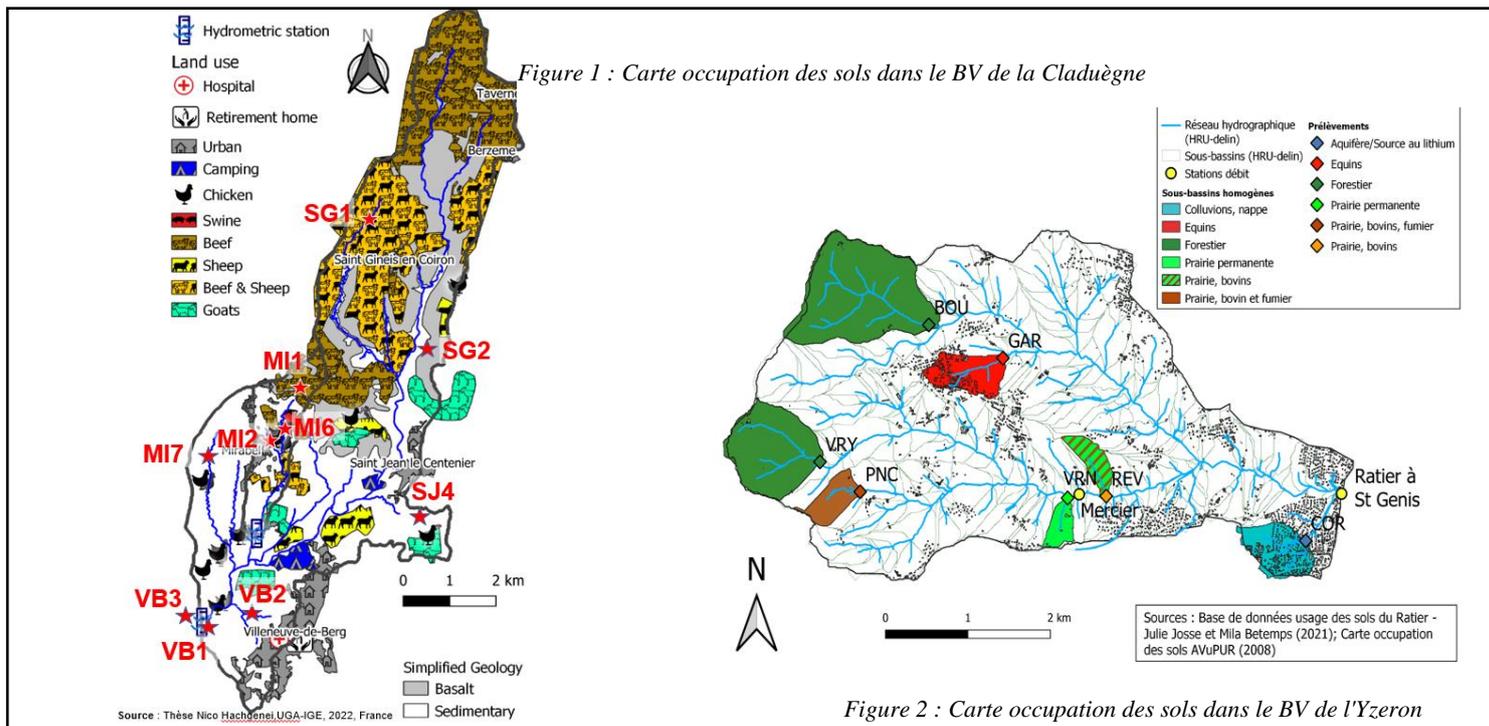
Tableau 3 Occupations des sols, (Données projet CHYPSTER)

T.3A : Occupation des sols dans le BV de la Claduègne

Sites	Occupation du sol dominante	Occupation secondaire
VB1	Forêt	-
VB2	Urbain + Ruissellement urbain	-
VB3	Cultures vinicoles	Prairie (volaille)
SG1	Pâturage	Culture/Céréale
SG2	Forêt	Pâturage
SJ4	Elevage porcin	Landes
MI1	Pâturage	Culture/Céréale
MI2	Urbain	Landes
MI6	Elevage porcin	Pâturage/Prairie
MI7	Landes	Peu urbain

T.3B : Occupation des sols dans le BV de l'Yzeron

Sites	Occupation du sol dominante	Occupation secondaire
REV	Elevage bovin sans fumier	-
VRN	Prairie permanente	-
PNC	Elevage bovin avec fumier	Forestier/Décharge
BOU	Forêt	-
GAR	Equins	Urbain/Prairie/Bovin
VRY	Forêt	-



2. Échantillonnage et préparation des échantillons avant les expériences en laboratoire

Les sous-BV des deux BV ont été échantillonnés de manière à obtenir des échantillons représentatifs des différents usages et occupations des sols. Pour la sélection des sites d'échantillonnage dans les deux BV, plusieurs critères ont été pris en compte, tels que les données sur l'usage des sols, la géologie et la pédologie. Plutôt que de se baser uniquement sur une vérification visuelle, des critères précis ont été utilisés pour établir l'homogénéité des sources. L'objectif était de trouver un équilibre entre des sous-bassins de taille réduite mais homogènes, tout en ayant une surface drainée suffisante pour générer un écoulement pouvant être échantillonné. Dans le BV de l'Yzeron, les 6 sites échantillonnés (fig.2) ont été considérés comme homogènes, ce qui signifie qu'ils présentent des caractéristiques similaires. En revanche, dans le bassin de la Claduègne, les sites 9 présentent une occupation du sol plus diversifiée (fig.1). Néanmoins, un ou deux usages prédominent sur chaque site.

Dans le cadre du projet IDESOC, les sites dans des deux BV ont été échantillonnés en prélevant 8 sous-échantillons par site. Ces sous-échantillons ont ensuite été combinés pour former des échantillons composites, dans le but d'obtenir une représentativité plus précise des sols de chaque site. Cette approche permet de réduire la variabilité inhérente aux différentes zones d'un même site et de mieux caractériser les propriétés des sols étudiés. Ces sous échantillons sont prélevés en amont du point d'échantillonnage des eaux (projet CHYPSTER) selon le plan suivant (fig.3). Prélèvement systématique de sous-échantillons à 5m de chaque côté du cours d'eau à 20%, 50% et 80% de la longueur du linéaire du cours d'eau principal et deux sous-échantillons supplémentaires sont collectés sur les versants de chaque côté du cours d'eau à 50% de la longueur du linéaire du cours d'eau et à une distance de 50% entre cours d'eau et limite du sous-bassin.

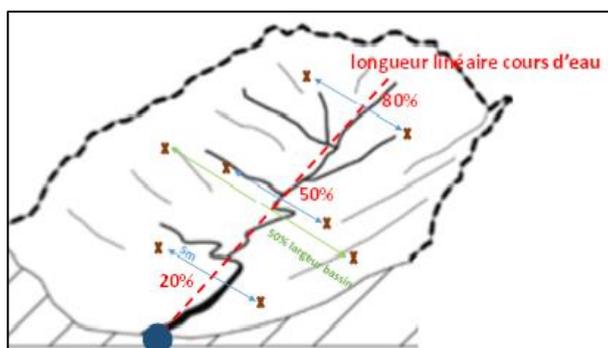


Figure 3 : Plan d'échantillonnage des sols (projet IDESOC)

La méthode d'échantillonnage du sol utilisée consiste en plusieurs étapes. Tout d'abord, la tarière est nettoyée en utilisant de l'eau de la rivière, de l'eau ultra pure et de l'éthanol successivement. Ensuite, la végétation à la surface est enlevée, et environ les 20 premiers centimètres de sol sont prélevés à l'aide d'une tarière. Les échantillons de sol prélevés à 8 points différents d'un même site sont ensuite placés et mélangés dans un sac en

plastique. Ce sac est ensuite placé dans une glacière pour assurer la conservation des échantillons pendant la campagne d'échantillonnage. À la fin, les échantillons sont transférés et conservés dans le réfrigérateur du laboratoire. Au laboratoire, une étape importante dans l'analyse des échantillons de sol est la préparation des échantillons avant les différentes analyses. En effet, pour la granulométrie, le carbone organique et l'azote total (Ntot) et l'extraction les sols ont été séchés dans une étuve à 40°C pendant 96h, tamisés à 2mm 1.6mm (pour la granulométrie) et broyé pour le Corg et Ntot. Le tamisage doit être à 1.6 mm pour la granulométrie. Pour l'analyse de la capacité d'échange cationique (CEC), 30g d'échantillon de sol ont été séchés dans l'étuve à 105°C pendant 24h puis tamisés à 2mm et transférés dans des Falcon de 15 mL (Boukra et al, 2023).

3. Caractérisation des sols (granulométrie, CEC, Ntot et Corg...)

La **granulométrie** consiste à mesurer la distribution de taille des particules élémentaires d'un échantillon. Les mesures ont été réalisées avec un granulomètre Fritsch Analysette 22, en utilisant un protocole en voie liquide avec sonication tout au long de la mesure afin de casser les agrégats. Afin d'obtenir un résultat représentatif de l'ensemble de l'échantillon, l'échantillon a été rigoureusement mélangé et homogénéisé. Une seule prise d'essai a été réalisée, sur laquelle 3 mesures ont été réalisées et une moyenne est obtenue à la fin de l'analyse.

Concernant la texture du sol, elle est déterminée en fonction de la répartition volumique des particules en trois composants essentiels : le sable, les limons et les argiles. Le sable contient des éléments dont la taille est supérieure à 0,05 mm (50 µm), les limons se situent entre 2 µm et 50 µm, et les argiles ont une taille inférieure à 2 µm. Les valeurs de granulométrie, exprimées sous forme de D10, D50 et D90 indiquent que respectivement 10%, 50% et 90% des particules (en volume) ont un diamètre inférieur à ces valeurs.

L'analyse **CEC**, permet d'estimer le potentiel de fixation des cations échangeables sur le complexe argilo-humique du sol. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire Arras de Lyon.

Les mesures de **Corg et Ntot** ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de carbone et d'azote Thermo Flash 2000 par le laboratoire de l'équipe LAMA de d'INRAE Lyon-Villeurbanne. Les échantillons ont été préalablement décarbonatés à l'acide phosphorique avant analyse. Le rapport C/N fournit des informations

sur le type de la MO présente dans le sol. Une MO fraîche est caractérisée par une forte teneur en azote (N), tandis qu'une MO plus ancienne présente un rapport C/N élevé.

4. Extraction de la solution du sol (lixiviation avec CaCl_2)

La solution du sol a été extraite des tous les échantillons en suivant le même protocole (annexe 1) : 20g de sol sont placés dans une bouteille de 250mL (en métal free), auquel 200mL d'eau ultra pure et 10 mM de CaCl_2 (0.22g) ont été ajoutés. L'échantillon est agité à 180 rotations/min à 20°C dans l'obscurité. Le contenu du flacon est transféré dans une bouteille de 500 mL en plastique PP (polypropylène) en agitant avant pour bien récupérer le sol au fond du tube. La bouteille est ensuite centrifugée à 4500g pendant 15min. Le surnageant a été filtré avec un filtre PVDF de 0,45 μm et un système de filtration en Nalogène. L'ensemble du matériel a été nettoyé à l'eau ultra pure entre chaque échantillon. La solution filtrée a été transférée vers des flacons avec une pipette : 60 mL dans un flacon en verre pour la MO, 50 mL dans des flacons en plastique PE pour la mesure des cations et anions et alcalinité (carbonates/hydrogénocarbonates), 15 mL dans un Falcon en métal free pour la mesure des métaux et 60 mL dans un flacon de 250 mL en plastique pour réaliser l'incubation de la MOD (Boukra et al., 2023).

5. Expérience d'incubation de la matière organique

Une partie du lixiviat (60 mL) a été incubée dans le noir à 20°C sous agitation afin de dégrader la MOD (la fraction labile). Le lixiviat incubé est récupéré au bout de 28 jours, filtré puis analysé. Environ 10 à 88 % des MOD, selon le type de MOD, pourraient être dégradés par des microorganismes (Kalbitz et al., 2003). La décomposition du MOD est un processus important qui contrôle la dynamique du DOM dans le sol. L'incubation des différents sols dure 28 jours (à partir du 3ème jours la dégradation commence (Boukra et al., 2023)), pour être le plus proche de la réalité il faut préparer deux inoculum :

- L'apport des micro-organismes en préparant un inoculum à partir des sols étudiés.
- La solution nutritive qui permet d'apporter les nutriments nécessaires aux micro-organismes pour les mettre dans les conditions optimales. Elle est obtenue à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et KH_2PO_4 (ratio molaire C:N:P:S:K de <5:1:1:1:1) et préparée 1h avant l'incubation.

Pour l'incubation de la MOD extraite des sols, nous avons utilisé 60 ml de solution du sol de l'échantillon, auxquels nous avons ajouté 35 μL d'inoculum et 1 mL de solution nutritive. Un blanc d'extraction (utilisant l'inoculum préparé à partir du sol MI6 et de la solution nutritive) ainsi qu'un blanc d'inoculum (filtre de filtration sans inoculum mais avec solution nutritive) ont été préparé. Les échantillons et les blancs ont ensuite été incubés à 20°C, dans l'obscurité et avec une agitation continue à 180 rotations/min pendant 28 jours. Le 17 mai 2023, soit après 28 jours d'incubation, les échantillons ont été filtrés à l'aide de filtres seringue de 0,45 μm , puis ils ont été analysés (UV-vis, HPESEC et COD).

6. Contrôles qualités de la méthode analytique

Tout au long du processus analytique, des contrôles qualité ont été réalisés pour assurer la fiabilité des résultats. Ces contrôles ont été effectués depuis l'étape d'échantillonnage jusqu'à l'analyse.

- Au niveau de l'échantillonnage des sols, un duplicat a été prélevé pour l'échantillon VB3 en effectuant deux prélèvements très proches l'un de l'autre. Cela permettra d'évaluer la variation due au processus d'échantillonnage.
- Un triplicat a été réalisé pour le sol VB3 en effectuant trois fois la même chaîne analytique à partir d'un seul prélèvement de sol. Le triplicat vise à étudier la variation entre les analyses.
- Des blancs de flaconnage ont été réalisés avec un Falcon en métal free de 15 mL et une bouteille de 500 mL provenant de la centrifugeuse, tous deux remplis avec de l'eau ultrapure. Les métaux ont ensuite été analysés dans ces blancs. L'objectif de ces contrôles est de vérifier si les flacons libèrent des métaux et faussent ainsi les résultats. Seuls les métaux ont été analysés, car ils sont présents à des quantités traces et peuvent être en dessous de la limite de quantification (LQ).
- Deux blancs de préparation ont été réalisés. Le blanc d'extraction a été réalisé en utilisant de l'eau ultrapure et du CaCl_2 . Ce blanc permet de mesurer les métaux et les ions apportés par l'agent d'extraction (CaCl_2) ou par d'éventuelles contaminations lors de l'extraction ou du stockage des échantillons. Le blanc de filtration, quant à lui, consiste à étudier les éventuels polluants apportés lors de l'étape de filtration en utilisant uniquement de l'eau ultrapure.
- D'autres contrôles qualité ont été effectués, tels que des blancs, des autocontrôles ou l'utilisation de solutions certifiées (comme de l'eau de rivière) pour vérifier la performance des méthodes analytiques.

7. Les méthodes analytiques

A. Ions majeurs (chromatographie échangeuse d'ions)

La chromatographie ionique permet d'identifier et quantifier différents ions dans un échantillon en utilisant des résines échangeuses d'ions et un détecteur conductimétrique. Avant analyse en chromatographie ionique, les échantillons sont obligatoirement filtrés sur des filtres à $0.45 \mu\text{m}$ (filtres seringues Millex - HV $0.45 \mu\text{m}$ en PVDF ou équivalent). Les échantillons ont été analysés avec un système composé de 2 chaînes de chromatographie ionique de marque Metrohm, modèle IC Flex 930, l'une est destinée à l'analyse des anions et l'autre à l'analyse des cations. La chromatographie d'analyse des anions (flex1) est équipée d'une pompe haute pression, un four à colonne, un dégazeur automatique d'éluant, un système de surpression qui élimine les carbonates (stripping du CO_2) et un conductimètre. Pour les analyses des anions, il faut une pré-colonne RP2 et RP3 (élimination des acides organiques), et une pré-colonne C Trap1 (100 mm/4 mm) qui piège les métaux et une colonne analytique Metrosep ASupp7 (250 mm/ 4 mm). La chromatographie d'analyse des cations (flex1) est équipée des mêmes éléments que la chromatographie des anions mais cette dernière ne possède pas de système de suppression. Elle est équipée d'une pré colonne Metrosep C4S (4

mm) et une colonne C6 Metrosep (250 mm/4 mm). Le volume injecté est de 50 μ L pour les échantillons et les contrôles qualité. La détection est réalisée avec un conductimètre et des chromatogrammes (temps de rétention en fonction de la conductivité mesurée) sont obtenus. Une gamme d'étalonnage permet ensuite de relier les aires des pics de chaque ion à leur concentration.

La concentration de carbonate dans les échantillons est déterminée à partir d'un dosage pH-métrique par l'acide sulfurique. Dans un bécher, la prise d'essai de l'échantillon est de 25mL au quelle de l'eau ultra pure est ajoutée. Le bécher est placé sous agitation, une sonde ainsi qu'un injecteur d'acide sulfurique sont placés dans le bécher. L'appareil mesure automatiquement le volume d'équivalence pour le carbonate et le bicarbonate qui permet, après calcul, d'obtenir les concentrations des deux ions.

B. Métaux traces (spectroscopie de masse)

Les métaux en quantités traces ont été analysés avec ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) selon les normes NF EN ISO11885 et ICP-TQ-MS (Inductively Coupled Plasma Triple Quadrupole Mass spectrometer) selon les normes NF EN ISO17294-3. L'ICP-OES est permet de faire une analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif, cette technique mesure les longueurs d'ondes émises par les ions. L'ICP-TQ-MS permet l'analyse des éléments selon leur charge et leur masse après leur ionisation dans un plasma à couplage inductif . Les deux appareils ont été testés pour mieux s'adapter à la matrice des échantillons et d'obtenir le plus de résultats quantifiés possibles. La limite de quantification (LQ) la plus faible est obtenue par ICP-TQ-MQ, c'est pourquoi c'est cette méthode qui a été utilisée pour l'analyse des métaux.

C. MO (COD, spectroscopie UV-Visible)

- Carbone organique dissous (COT analytique)

Le carbone organique dissous (COD) est le carbone composant les molécules organiques. Il a été analysé par combustion catalytique à haute température (norme NF EN 1484). L'appareil utilisé est un analyseur de COT Analytique Jena multi N/C 3100, équipé d'un passeur et d'un système de nettoyage. Les solutions d'étalonnage, de rinçage, de contrôle de qualité et les échantillons sont introduits dans des flacons en verre précombustion (à 500°C pendant 2h). Ces solutions sont acidifiées par l'acide chlorhydrique à pH = 1... Des spectres pour l'azote et le carbone sont obtenus simultanément, les pics sont intégrés automatiquement ce qui permet d'obtenir directement les concentrations en utilisant les droites d'étalonnages. La limite de détection de cet appareil est de 0,2 mg/L.

- MO : Spectroscopie UV-Visible

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 1900 équipé d'une cellule en quartz d'une longueur de trajet de 1 cm. L'absorbance des échantillons filtrés à 0,45 μ m a été mesurée de 200 à 800 nm, avec une résolution de 1 nm et une vitesse de balayage de 0,2 s/nm. Une correction de la ligne de base a été effectuée en premier lieu, puis un blanc d'eau ultrapure a été utilisé.

8. Méthodes statistiques (ACP et CAH)

Différentes méthodes statistiques ont été utilisées dans ce travail en utilisant R Studio (version 4.3.0), un environnement de développement intégré pour le langage de programmation R. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode d'analyse multivariée exploratoire des données.

L'ACP est une projection d'observation dans un espace de dimension inférieure permettant leur observation sur un graphique à 2 ou 3 dimensions. Les composantes principales sont classées par ordre d'importance en fonction de la variance initiale qu'elles expliquent. Les packages FactoMineR, factoextra, corrplot, missMDA, explor et cowplot ont été utilisés pour réaliser des ACP (Preys, s.f).

La classification ascendante hiérarchique (CAH) permet de classer les échantillons dans un nombre défini de groupe en regroupant les échantillons dont la dissimilarité est la plus faible en un seul groupe. C'est un groupement fondé sur la méthode de Ward qui consiste à regrouper les stations présentant la plus faible inertie interclasse en calculant la distance entre deux échantillons. Pour obtenir une CAH, la fonction HCPC (Hierarchical Clustering on Principal Components) du package FactoMineR a été utilisée.

Chapitre 4 : Résultats

Dans ce rapport, les résultats des analyses des échantillons du BV de la Claduègne seront présentés et discutés (chapitre 5). Les analyses des échantillons du BV de l'Yzeron étaient en cours de réalisation lors de la rédaction de ce rapport.

1. Les caractéristiques des sols

Différentes analyses ont été réalisées pour étudier les caractéristiques des sols prélevés. Le tableau 4, présente les résultats des analyses de granulométrie. Les analyses du Corganique et de l'Ntot pour le calcul du rapport C/N sont en cours de réalisation. Par exemple, pour le site VB1, 10% des particules ont un diamètre inférieur à 1,41 μm , 50% ont un diamètre inférieur à 12,80 μm , et 90% ont un diamètre inférieur à 49,45 μm . La texture du sol et la granulométrie renseignent également sur la géologie du sol et permettent de créer deux groupes : basaltique et sédimentaire pour les sites de la Claduègne (chapitre 5.1). Les sols basaltiques se caractérisent par une granulométrie présentant des pourcentages élevés de limons et de sables, ce qui les classe comme sols limoneux sableux. Les sables représentent jusqu'à 35,43% (SG1) de la composition granulométrique, tandis que les limons atteignent un maximum de 62,93% (SG2). En revanche, les sites sédimentaires présentent des pourcentages plus élevés d'argile, atteignant jusqu'à 13,32% (MI7). Les pourcentages de sable sont plus faibles, avec un maximum de 12,58% (site SJ4).

Les données des différents paramètres sont exploitables car les coefficients de variation (RSD) des échantillons analysés en triplicat sont compris entre 9% et 15%. Ce coefficient de variation mesure la dispersion relative des données autour de la moyenne, et ces valeurs montrent que les résultats sont fiables et cohérents.

Tableau 4 : Caractéristiques des sols (Texture, granulométrie et géologie)

Sites BV	Texture			Granulométrie			Géologie
	Argile	Limon	Sable	D10	D50	D90	
VB1	10,54	79,83	9,63	1,41	12,8	49,45	Sédimentaire
VB2	10,96	79,05	9,985	1,66	14,97	49,97	Sédimentaire
VB3.1	12,69	83,5	3,75	1,45	12,77	39,1	Sédimentaire
VB3.2	12,1	83,33	4,56	1,51	13,63	40,92	Sédimentaire
VB3.3	10,53	81,38	8,07	1,71	16,84	46,93	Sédimentaire
SG1	5,59	58,96	35,43	3,45	33,56	86,15	Basaltique
SG2	7,6	62,93	29,46	2,32	23,42	75,28	Basaltique
SJ4	11,18	76,22	12,58	1,63	15,49	53,95	Sédimentaire
MI1	7,24	74,33	18,41	2,48	21,64	60,18	Basaltique
MI2	12,53	77,23	10,22	1,48	13,72	50,32	Sédimentaire
MI6	12,42	80,29	7,27	1,49	13,63	45,71	Sédimentaire
MI7	13,32	78,8	7,86	1,41	12,69	46,51	Sédimentaire
Max	13,32	83,33	29,46	3,45	33,56	86,15	Sédimentaire
Min	5,59	58,96	3,75	1,41	12,69	39,1	Sédimentaire
Moyenne	10,56	76,32	13,10	1,83	17,10	53,71	Sédimentaire
Médiane	11,07	78,925	9,8075	1,57	14,345	49,71	Sédimentaire
Ecart type	2,47	7,71	9,87	0,62	6,26	13,95	Sédimentaire
RSD sites	23%	10%	75%	34%	37%	26%	Sédimentaire
Moy triplicat	11,77	82,74	5,46	1,56	14,41	42,32	Sédimentaire
Ecart-type triplicat	1,12	1,18	2,30	0,14	2,15	4,10	Sédimentaire
RSD triplicat	9%	1%	42%	9%	15%	10%	Sédimentaire
	Granulométrie						
	Sites basaltiques						
	Echantillons en triplicat						

2. Vérification de la méthode analytique

Pour chaque site BV, trois analyses ont été effectuées : les ions majeurs, les métaux et la MO. Avant d'utiliser les données, il était nécessaire de les vérifier, car certains résultats ne sont pas exploitables ou semblent peu fiables. Certains métaux, ions et indicateurs UV ont été exclus de l'étude pour les raisons suivantes :

- Les données obtenues sont proches de la limite de quantification (LQ), ce qui signifie que les concentrations mesurées sont proches de la limite de détection de la méthode analytique utilisée.
- Les blancs (échantillons de contrôle utilisés pour évaluer les éventuelles contaminations) présentent des concentrations plus élevées que les échantillons réels, ce qui indique une contamination ou une erreur dans le processus de préparation des échantillons.
- Les données des échantillons en triplicat d'extraction (échantillons VB3 extrait trois fois avec le même protocole) ou en duplicat de prélèvement (échantillons prélevés deux fois dans le même site, VB3 et VB3C) montrent une grande variabilité, ce qui peut indiquer des erreurs expérimentales ou des problèmes de reproductibilité. Le coefficient de variation du duplicat de prélèvement a été calculé à partir de la valeur de VB3.1 et VB3C
- Les ions Ca^{2+} et Cl^- ont été éliminés car ils sont introduits par le CaCl_2 utilisé lors de l'extraction des échantillons, ce qui peut fausser les résultats.

Tout au long du chapitre 4.3, la même démarche de vérification est réalisée en utilisant un tableau regroupant l'ensemble des données, y compris les valeurs minimales et maximales, les écarts-types, les moyennes, les RSD, les LQ et les médianes. Cela permet d'évaluer la qualité des données et de détecter les éventuelles anomalies ou erreurs.

3. Paramètres majeurs mesurés dans les extractions des sols

A. Les ions majeurs

Les ions majeurs ont été mesurés dans les 13 échantillons d'extraction de sols de la Claduègne et 2 blancs (blancs d'extraction et blanc de filtration). Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau 5.

Pour la sélection des ions à utiliser dans le reste de l'étude, certaines mesures ont été prises en compte. Les critères de sélection comprenaient la LQ, les valeurs des blancs de filtration/extraction, ainsi que la cohérence des concentrations entre les triplicats d'extraction et les duplicats de prélèvement. Les ions Ca^{2+} et Cl^- ne sont plus utilisés dans l'étude (chapitre 5.2) en raison de leur présence dans les blancs de filtration/extraction. Les ions PO_4^{3-} ont été quantifiés uniquement dans les triplicats d'extraction et les duplicats de prélèvement, et leurs concentrations étaient faibles avec un maximum à 0,27 mg/L et proches de la LQ (<10 mg/L). Cependant, il est intéressant de les conserver pour comprendre pourquoi ils ont été quantifiés uniquement dans les échantillons provenant du site VB3. Les ions Na^+ ont été conservés, malgré leur faible concentration quantifiée dans les échantillons SG1, SG2 et MI1, car le point commun entre ces sites est leur géologie (zone basaltique). Les ions HCO_3^- ont été éliminés de l'étude en raison des coefficients de variation élevés observés dans les duplicats, les sites et les triplicats. Les concentrations en nitrate mesurées dans les échantillons sont 1.5 à 4 fois plus élevées que la concentration mesurée dans la solution extractante : les concentrations sont utilisées en retranchant systématiquement des concentrations des échantillons la concentration mesurée dans le blanc d'extraction. Les autres ions ont été conservés car ils ont été quantifiés à des concentrations supérieures à la LQ dans les échantillons, et leurs concentrations dans les blancs de filtration/extraction étaient soit non quantifiées (<LQ) ou quantifiées à de faibles concentrations. De plus, les concentrations obtenues étaient cohérentes entre les triplicats d'extraction et les duplicats de prélèvement, avec un RSD maximum de 19% pour le NO_2^- dans le triplicat d'extraction et un RSD maximum de 20% pour le NO_3^- dans le duplicat de prélèvement. Cela indique une bonne reproductibilité des mesures et renforce la fiabilité des résultats obtenus. Ces sélections ont été effectuées pour garantir la fiabilité et la cohérence des données.

Tableau 5 : Résultats analyse ions majeurs

Ions majeurs	[HCO ₃ ⁻] = mg/L	[Cl ⁻] = mg/L	[NO ₂ ⁻] = mg/L	[NO ₃ ⁻] mg/L (-blanc)	[PO ₄ ³⁻] = mg/L	[SO ₄ ²⁻] = mg/L	[Na ⁺] = mg/L	[K ⁺] = mg/L	[Mg ²⁺] = mg/L	[Ca ²⁺] = mg/L	[NH ₄ ⁺] = mg/L
LQ	<10		<0,02	<1	<0,1		<1	<1	<1	<4	<0,02
Max	44	693	0.79	4,52	0.27	2.62	2.05	21,2	51,7	396	1.84
Min	15	559	0.22	0,89	0.17	1.79	1.01	0.77	3,79	249	0.41
Moyenne	29,62	676,00	0.38	2,64	0.14	2,18	1,18	8,49	14,57	364,62	1,05
Médiane	33,00	687,00	0.36	2,83	0.10	2,14	1,00	9,38	6,11	389,00	0,94
Ecart-type	13,57	35,88	0.16	1,43	0.06	0,24	0,35	4,97	17,40	49,74	0,54
RSD sites	67%	98%	48%	58%	50%	83%	57%	40%	28%	92%	57%
Variation du sol (duplicat)	75%	1%	10%	20%	26%	3%	0%	3%	0%	1%	13%
Moy triplicat	25,33	689,00	0.48	3,95	0.22	2,36	1,00	9,54	6,12	385,67	0,45
Ecart-type triplicat	8,96	3,46	0,09	0,33	0,05	0,06	0,00	0,14	0,06	2,31	0,05
RSD triplicat	35%	1%	19%	8%	23%	3%	0%	1%	1%	1%	10%
Blanc filtration	10	1,15	0,02	1	0,1	1,42	1	1	2,38	4	0,02
Blanc extraction	10	680	0,02	1,63	0,1	1,42	1	1	1	390	0,02
Ions problématiques											
Valeurs problématiques (RSD importants et/ou blancs avec importantes concentrations des ions)											

B. Les métaux traces

Les métaux en quantités traces ont été analysés (tab.6) dans les échantillons provenant des différents sites, ainsi que dans les blancs. En appliquant le même raisonnement que pour les ions majeurs, certains métaux n'ont pas été retenus pour la suite de l'étude. Les métaux suivants : Zn, Al et Fe, ont été quantifiés dans les deux blancs à des concentrations supérieures à celles quantifiées dans certains sites. Par exemple, la concentration de Zn dans le blanc de filtration était mesurée à 5,2 µg/L, tandis que la concentration minimale dans les échantillons était de 2 µg/L. De plus, les coefficients de variation des duplicats et triplicats pour ces métaux sont élevés, allant de 36% à 83% pour les duplicats de prélèvement et de 20% à 77% pour les triplicats d'extraction, ce qui rend les données peu fiables. Par conséquent, ces métaux ont été éliminés de l'analyse de données. Mn, Rb et Ni ont été conservés en utilisant une méthode de soustraction des concentrations quantifiées dans les blancs. Cette approche a permis d'obtenir des concentrations supérieures à la LQ dans les échantillons, rendant les données exploitables malgré leur présence dans les blancs. Les éléments Li (ICP-OES) et Cu (ICP-OES) ont été éliminés car la technique d'analyse utilisée dans le reste des analyses est l'ICP-TQ-MQ (chapitre 3.6), et il est préférable de conserver la cohérence de la méthode d'analyse pour l'ensemble des métaux. Enfin, les autres métaux ont été conservés car leur quantification dans les blancs était soit nulle, soit très faible. De plus, les coefficients de variation pour ces métaux étaient relativement faibles, avec un RSD maximum de 20% pour le Co dans le triplicat d'extraction et un RSD maximum de 34% pour le Co dans le duplicat de prélèvement. Ces faibles variations indiquent une meilleure précision et cohérence des mesures pour ces métaux, ce qui renforce la fiabilité des données obtenues.

Tableau 6 : Résultats analyse métaux

Métaux (µg/L)	Li	Li (ICP-OES)	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Métaux	Cu	Cu (ICP-OES)	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Ba	Pb	U
LQ	0.020	1.0	2.0	1.0	0.10	0.020	0.020	1.0	1.0	0.020	0.050	LQ	0.10	1.0	2.0	0.005	0.010	1.0	0.005	0.005	1.0	0.020	0.010
Max	2.74	2.7	34.4	253	29.6	0.92	0.67	1203	304	8.5	6.24	Max	10.5	9.5	12.5	0.92	28.3	2618	1.31	0.51	1700	1.06	0.51
Min	0.38	1	11.8	1.7	1.2	0.45	0.22	39.9	3	0.27	0.58	Min	1.97	1.2	2	0.14	1.17	806	0.37	0.13	43.8	0.64	0.51
Moyenne	1.81	1.60	21.29	28.00	2.73	0.75	0.14	244.79	31.01	1.44	1.63	Moyenne	5.31	4.54	5.21	0.53	6.08	1188.27	0.48	0.09	296.68	0.13	0.04
Médiane	2.12	1.92	20.73	4.97	0.00	0.55	0.00	85.65	7.27	0.50	0.98	Médiane	3.94	2.90	4.70	0.60	2.19	892.25	0.54	0.00	58.93	0.00	0.00
Ecart-type	0.88	1.00	5.30	68.62	8.13	0.65	0.21	338.72	82.10	2.25	1.78	Ecart-type	3.31	3.02	2.75	0.28	8.57	576.37	0.36	0.16	562.93	0.33	0.14
Rsd sites	49%	63%	25%	245%	298%	86%	153%	138%	265%	156%	109%	ites	62%	67%	53%	54%	141%	49%	74%	178%	190%	253%	361%
Coéf var duplicat	9%	11%	7%	57%	0%	7%	0%	44%	36%	34%	21%	Coéf var	13%	13%	83%	16%	13%	4%	18%	0%	4%	0%	0%
Moy triplicat	2.62	2.50	19.50	3.18	0.00	0.55	0.00	58.13	4.12	0.35	0.66	Moy	9.70	8.38	6.81	0.77	1.25	842.42	0.66	0.00	47.23	0.00	0.00
Ecart-type triplicat	0.15	0.16	1.10	1.11	0.00	0.03	0.00	15.92	0.84	0.07	0.08	Ecart-type	0.70	0.15	5.28	0.03	0.09	18.87	0.07	0.00	1.22	0.00	0.00
RSD triplicat	6%	6%	6%	35%	0%	6%	0%	27%	20%	20%	12%	RSD triplicat	7%	2%	77%	4%	7%	2%	10%	0%	3%	0%	0%
Blanc extraction	LQ	LQ	LQ	3.2	LQ	LQ	LQ	LQ	3.5	LQ	LQ	Blanc extraction	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	1,2	LQ	LQ
Blanc filtration	LQ	LQ	LQ	2,3	LQ	LQ	LQ	1,9	1,5	LQ	1,4	Blanc filtration	LQ	LQ	5,2	LQ	0,18	5,5	LQ	LQ	1,1	LQ	LQ
Analyse avec ICP-OES																							
Métaux problématiques																							
Valeurs problématiques (RSD importants et/ou blancs avec importantes concentrations en métaux)																							

C. Matière organique dissous

Tableau 7 : Résultats MOD avant incubation

UV-Vis (MO)	E2E3	E2E4	E3E4	E4E6	SUVA	S1	S2	SR	COD (Therm.) mg/L
LQ									
Max	7,5	25,6	6,6	24,7	2,3	0,02	0,02	1,13	32,9
Min	5,1	17,5	5,5	7,9	0,8	0,01	0,02	0,74	6,05
Moyenne	5,91	20,45	5,80	14,09	1,40	0,02	0,02	0,90	3,23
Médiane	5,80	20,20	5,80	12,40	1,20	0,02	0,02	0,88	18,00
Ecart-type	0,65	2,30	0,29	5,16	0,51	0,002	0,001	0,13	7,97
RSD sites	11%	11%	5%	37%	36%	13%	7%	14%	50%
Variation du sol (duplicat)	42%	13%	0%	87%	54%	23%	17%	44%	123%
Moy triplicat	6,0	18,77	5,57	15,73	1,80	0,02	0,02	0,88	15,87
Ecart-type triplicat	1,3	0,98	0,06	8,8	0,7	0,002	0,002	0,22	14,75
RSD triplicat	22%	5%	1%	56%	39%	13%	10%	25%	93%
Blanc filtration	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,55
Blanc extraction	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,50
COD éliminé									
Valeurs problématiques									

Tableau : 8 Résultats MOD après incubation

UV-Vis (MO)	E2E3	E2E4	E3E4	E4E6	SUVA	S1	S2	SR	COD (Therm.) mg/L
LQ									
Max	6,6	27,2	7,1	101,2	2,7	0,015	0,02	0,8	8,48
Min	5,2	20,7	6	19,3	1,6	0,014	0,01	0,62	0,62
Moyenne	5,82	22,75	6,35	39,77	2,31	0,01	0,02	0,72	6,31
Médiane	5,80	22,30	6,30	36,40	2,45	0,01	0,02	0,73	6,30
Ecart-type	0,40	1,99	0,34	20,83	0,34	0,001	0,001	0,05	1,02
RSD sites	7%	9%	5%	52%	15%	4%	5%	7%	16%
Variation du sol (duplicat)	0,11	0,05	0,03	0,23	0,04	0,03	0,17	0,20	0,07
Moy triplicat	5,57	22,17	6,27	63,47	2,47	0,01	0,02	0,68	5,48
Ecart-type triplicat	0,35	0,99	0,12	33,03	0,06	0,000	0,001	0,06	0,65
RSD triplicat	6%	4%	2%	52%	2%	3%	7%	8%	12%
Blanc filtration	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,22
Blanc extraction	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,49
Valeurs problématiques									

Dans le cadre de cette étude, nous avons analysé la MOD à deux moments clés : au départ (T0) et après une période d'incubation. Pour évaluer la MOD, nous avons utilisé le COD, c'est une mesure indirecte qui permet d'estimer la quantité totale de Corg présent dans la solution. Il est couramment utilisé comme indicateur de la charge organique d'une solution. En complément de l'analyse du COD, nous avons exploité les données de spectrophotométrie UV-vis pour caractériser plus en détail la nature de la MOD. Des indicateurs classiquement utilisés dans la littérature ont été calculés, tels que l'absorbance à différentes longueurs d'onde et les rapports d'absorbance (tab.7). Ces indicateurs fournissent des informations sur la composition et la qualité de la MOD, en termes de degré de dégradation, de présence de composés aromatiques et de MO humique.

Les résultats de l'analyse par spectrophotométrie UV-visible avant et après incubation (tab.7 et 8) seront présentés dans ce rapport mais les résultats de l'analyse par HPSEC sont en cours d'exploitation par le laboratoire et ne sont donc pas inclus dans ce rapport. Les spectres UV-visibles de la MO avant et après incubation présentent une allure classique d'eau de rivière, comme illustré dans (Annexe 2).

On observe une diminution exponentielle entre 200 et 250 nm, ainsi qu'une légère diminution entre 250 et 400 nm. Au-delà de 400 nm, le signal devient similaire au bruit de fond. En ce qui concerne les données UV-

visibles, tous les spectres d'échantillons ont été corrigés en utilisant le spectre de l'échantillon de la solution extractante. On observe une absorbance non nulle pour les longueurs d'onde proches de 200-210 nm, probablement due à la présence de nitrates. De plus, nous avons observé un plateau ou un épaulement vers 250-300 nm des spectres UV-visible. Ce profil est typique de la MOD et indique la présence de composés organiques complexes tels que les acides aminés, les acides fulviques et les acides humiques.

Dans les tableaux 7 et 8 avant et après l'incubation, nous avons remarqué une augmentation de la valeur de l'absorption UV spécifique (SUVA) pour tous les échantillons. Le SUVA est un indicateur qui mesure la quantité de MOD par unité d'absorption UV à une longueur d'onde spécifique, généralement 254 nm. Au cours des 28 jours d'incubation, la valeur de $SUVA_{254}$ a augmenté de manière significative. Elle est passée d'un maximum de 2,3 à 2,7 L/m/mg C et d'un minimum de 0,8 à 1,6 L/m/mg C. Cette augmentation indique une augmentation de la concentration de composés organiques absorbant les UV dans les échantillons pendant la période d'incubation (Boukra et al, 2023). Il est important de noter que les indices UV-visibles n'ont pas été calculés pour les échantillons de contrôle (blancs de filtration et d'extraction) car l'absorbance des blancs est très proche de la ligne de base et du bruit de fond.

Les résultats des analyses de la MOD avant l'incubation montrent une faible variation entre les triplicats d'extraction et le duplicat de sol, à l'exception de certains paramètres tels que le COD et les indicateurs E2E3, E4E6, SUVA et SR. Cette variation est principalement due à un des triplicats d'extraction (VB3.1) qui présente des valeurs différentes des autres. Lorsque cet échantillon atypique est exclu de l'analyse, les résultats des analyses de la MOD avant incubation deviennent plus reproductibles, avec une variation minimale. En raison de la variabilité importante des résultats (allant de 22% à 93%), l'échantillon VB3.1, à la fois dans les triplicats et le duplicat, a été exclu de l'analyse. Le profil du spectre UV-visible correspond bien à la concentration élevée en COD de l'échantillon VB3.1. Cependant, l'apparence du spectre ne correspond pas à la faible concentration en nitrate.

Le COD est une mesure couramment utilisée pour estimer la quantité totale de MOD dans une solution. Il représente la concentration de carbone organique présent sous forme dissoute. Avant l'incubation, les concentrations de COD variaient de 32,9 à 6,05 mg/L dans l'ensemble des échantillons. La diminution significative des concentrations de COD dans les sols, met en évidence la dégradation progressive de la MOD au fil du temps. Des études antérieures ont démontré que la diminution du COD varie en fonction du type de sol (forêt, pâturage, culture, etc.) et des méthodes d'extraction utilisées (extraction à l'eau chaude, extraction à l'eau) (Guigue et al., 2014 ; Kalbitz et al., 2003). La diminution du COD observée est directement liée à la dégradation de la MOD par les microorganismes. Avant l'incubation, la MOD extraite des sols contient à la fois des fractions facilement dégradables et des fractions plus résistantes à la dégradation. L'incubation favorise l'activité microbienne qui cible principalement les fractions labiles de la MOD, les dégradant en composés plus simples. Cette dégradation de la MOD pendant l'incubation se traduit

par une diminution significative du COD. La disparition des fractions facilement dégradables pendant l'incubation contribue à cette diminution.

Dans le cadre de cette étude, nous émettons l'hypothèse que le type de MOD qui se retrouve dans les rivières, en provenance des sols, dépend des caractéristiques des écoulements. Lorsqu'il y a un écoulement en surface, cela favorise l'apport de MOD provenant des couches superficielles du sol. Cette MOD est généralement moins dégradée et contient à la fois des fractions labiles et réfractaires. En revanche, lorsque l'écoulement se fait en profondeur, il entraîne également de la MOD provenant des couches plus profondes du sol. Cette MOD a subi une dégradation plus avancée, est humifiée et contient moins de fractions labiles. Ainsi, l'hypothèse suggère que les écoulements jouent un rôle déterminant dans le transport et la composition de la MOD dans les rivières. L'objectif de l'étude est de se focaliser sur la nature ou la qualité de la MOD plutôt que sur sa quantité totale extraite, c'est pourquoi le COD ne sera pas conservé pour construire des empreintes biogéochimiques des solutions extraites des sols et en lien avec les occupations de sol.

Chapitre 5 : Discussion

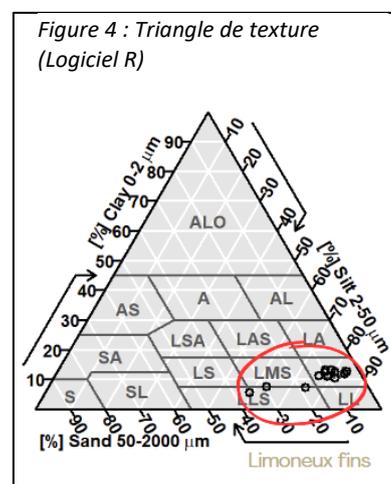
1. Empreinte biogéochimique de chaque occupation du sol

A. Géologie : granulométrie, texture, ions et métaux

❖ **Granulométrie et texture**

Les résultats granulométriques ont permis de mettre en évidence une distinction claire entre deux types de géologie dans les sols étudiés : la géologie basaltique et la géologie sédimentaire. Cette distinction se manifeste à travers des différences significatives au niveau de la granulométrie des échantillons. En analysant le triangle de texture (fig.4) réalisé à partir des données granulométriques, on observe deux groupes de points. Un premier groupe qui réunit SG1, SG2 et MI1, est caractérisé par une proportion plus importante en sable que pour le deuxième groupe. Cette différence de granulométrie est corrélée à la géologie, le premier groupe de sols étant prélevé dans le basalte alors que tous les autres sols sont prélevés dans le sédimentaire.

La différence de granulométrie entre les sols basaltiques et les sols provenant des roches sédimentaires est due à leurs processus de formation géologique distincts. Le basalte, une roche volcanique, se forme par le refroidissement rapide du magma à la surface de la Terre. L'érosion du basalte entraîne la fragmentation de la roche en particules de sable basaltique. En revanche, les roches sédimentaires, comme le calcaire, se forment par l'accumulation de sédiments déposés au fond des océans, des lacs ou des rivières. Le calcaire est principalement constitué de carbonate de calcium provenant des coquilles et des squelettes d'organismes marins. Le calcaire est sensible à l'érosion chimique, notamment à l'action de l'eau et des acides, ce qui peut



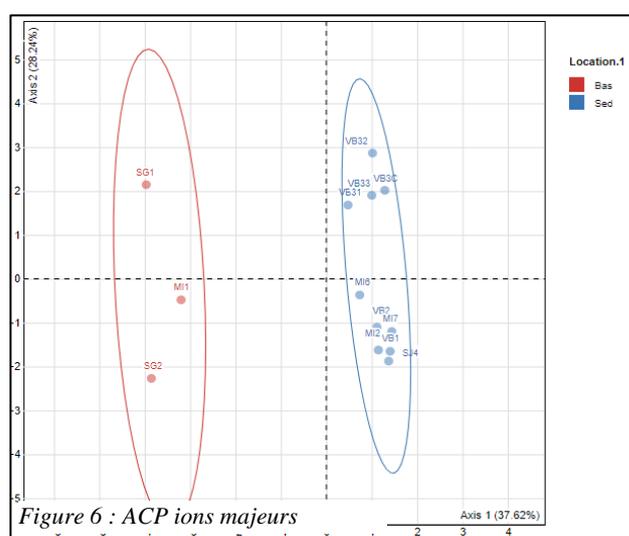
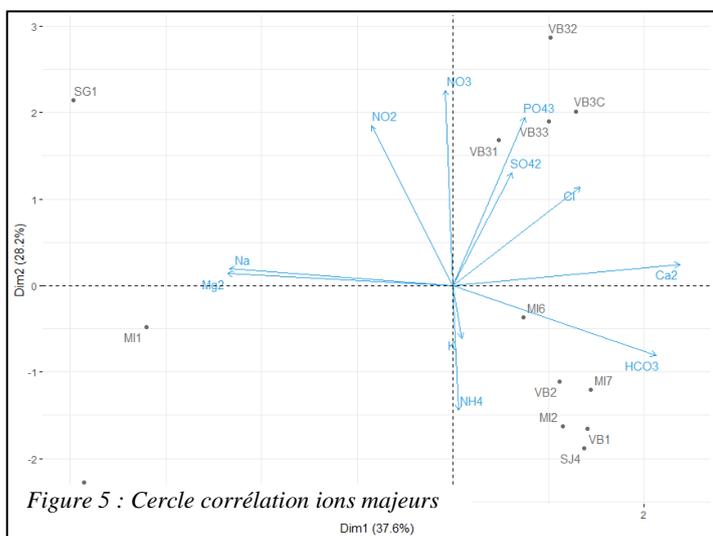
entraîner sa dissolution et sa désagrégation en particules plus fines, telles que l'argile. Ces différences dans les processus de formation et les compositions minérales des roches basaltiques et sédimentaires contribuent à la variation de la granulométrie des sols qui en résulte (Jenny, 1994 ; Donald et al., 2004 et Newell et al., 2004).

❖ Ions majeurs

À partir des résultats des ions majeurs dans les solutions des sols analysées, des ACP ont été réalisées en prenant en compte la géologie (fig 5). Deux groupes d'individus sont observés : groupe basaltique et groupe sédimentaire. Dans le cercle de corrélation (fig.6), on observe que Mg^{2+} et Na^+ sont les deux ions qui contribuent le plus dans le groupe des sites basaltiques, ce qui indique une corrélation entre la géologie basaltique et les concentrations de Mg^{2+} et Na^+ dans la solution du sol. Maintenant, en nous tournant vers les sols sédimentaires, nous pouvons observer une relation similaire où le Ca^{2+} et le HCO_3^- sont les deux ions qui contribuent le plus dans le groupe des sites sédimentaires, comme indiqué par l'axe de l'ACP.

La contribution importante de Mg^{2+} et Na^+ dans le groupe basaltique peut être expliquée par le fait que le basalte, en tant que roche dominante dans les sols basaltiques, contient naturellement des quantités significatives de magnésium (Mg) et de sodium (Na). En effet, le basalte est une roche volcanique principalement composé de silicates de fer et de magnésium, ainsi que de silicates d'aluminium, de calcium, de sodium et de potassium (Carson et al., 2017). Les roches sédimentaires sont constituées d'un assortiment varié de minéraux, de fragments de roches préexistantes et de matière organique. Leur composition chimique peut contenir divers éléments tels que le calcium, le potassium, le sodium, le magnésium et d'autres. Plus particulièrement, dans le cas des roches sédimentaires calcaires, une fois que les ions calcium et les carbonates se sont dissous, ils sont libérés dans l'environnement (McLennan et al., 2003).

La classification hiérarchique réalisée (Annexe 2) confirme la séparation des sites en deux groupes distincts, en fonction de leur géologie. Cette classification confirme donc l'existence d'une empreinte biogéochimique de la géologie, où la composition chimique des sols est influencée par la nature géologique des sols.



❖ Métaux

Le cercle de corrélation (fig.7) et l'ACP des métaux (fig.8) fournissent la même information que celle constaté à partir des données des ions majeurs. En effet, les 2 même groupes sont obtenues selon la géologie. Lors de l'ACP des métaux, il a été identifié que le strontium (Sr), le rubidium (Rb) et le manganèse (Mn) sont les métaux qui contribuent le plus à la variation observée le long de l'axe principale de l'ACP pour les sites basaltiques (Carson et al., 2017). Ces métaux peuvent servir d'indicateurs importants de la composition chimique spécifique des basaltes et permettent de distinguer les sites basaltiques des autres types de roches. En outre, l'ACP révèle une relation significative entre l'axe de la composante principale et la présence de lithium (Li) et de cuivre (Cu) dans les sites sédimentaires. En effet, ces deux éléments sont présents dans les roches sédimentaires (McLennan et al., 2003). Ces observations révèlent la présence d'une empreinte biogéochimique typique de la géologie, caractérisée par la présence de certains métaux tels que Li, Cu, Mn et Rb.

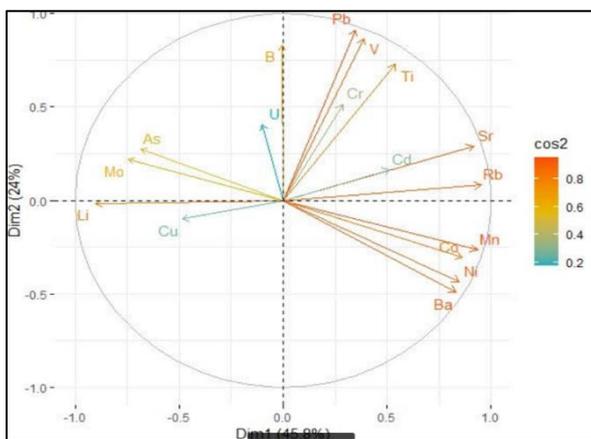


Figure 7 : Cercle corrélation métaux

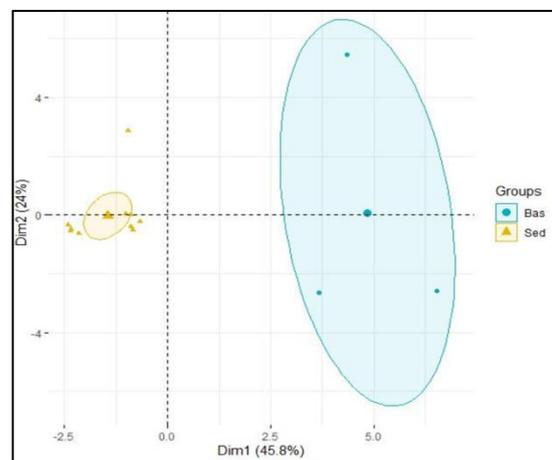


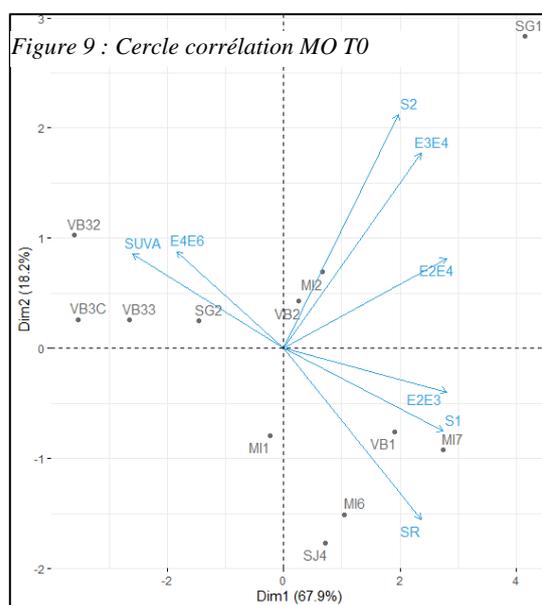
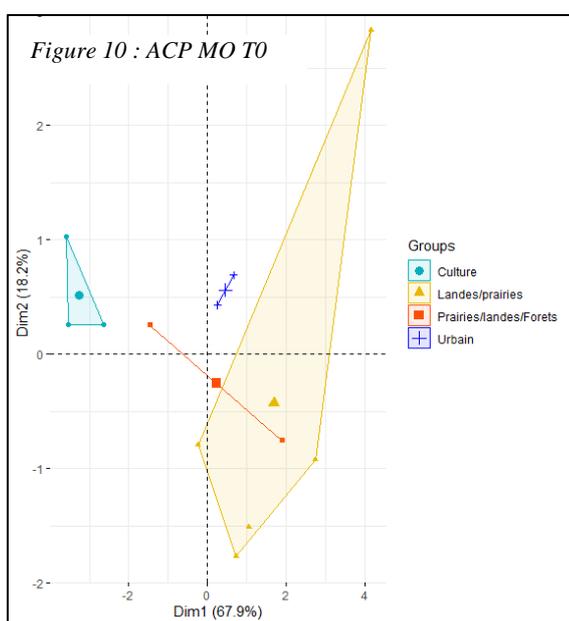
Figure 8 : ACP métaux

B. Occupation des sols : Matière organique

- MO avant incubation

Des analyses de la solution d'eau ont été effectuées (UV-vis) dans différents sites (à T0). Une ACP (fig.10 et 9) a été réalisée pour regrouper les sites en fonction de leurs similarités dans la composition de la MO avant incubation. Cependant, il a été observé que les données de la MO ne permettent pas une distinction évidente des groupes de sites en fonction de la géologie et de l'occupation du sol. Cette difficulté peut être attribuée en grande partie à l'hétérogénéité des usages des sols dans le bassin de la Cladugene. C'est principalement l'occupation du sol dominante qui a été prise en compte, ce qui rend difficile la formation de groupes distincts, car plusieurs sites sont utilisés pour différents usages mais ont été inclus dans un seul groupe. Il est alors nécessaire de prendre en considération l'occupation de sol secondaire pour mieux comprendre la construction de ces groupes dans l'ACP. Contrairement aux éléments majeurs et aux métaux, qui sont principalement corrélés à la géologie des sites, la MO présente une corrélation plus faible avec la

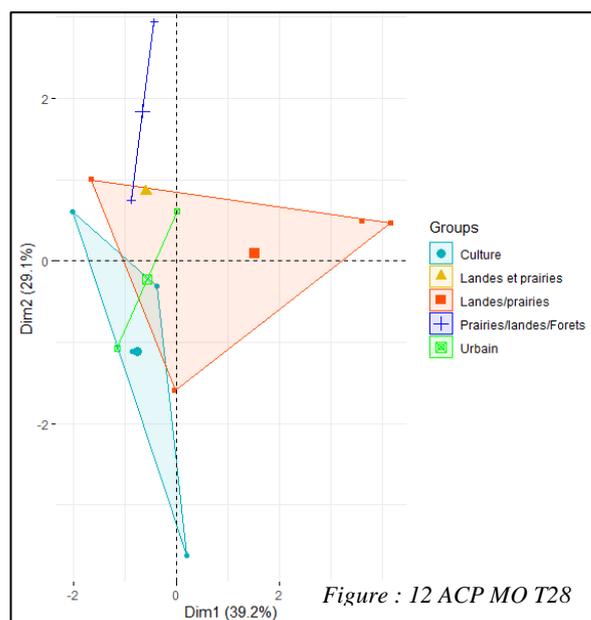
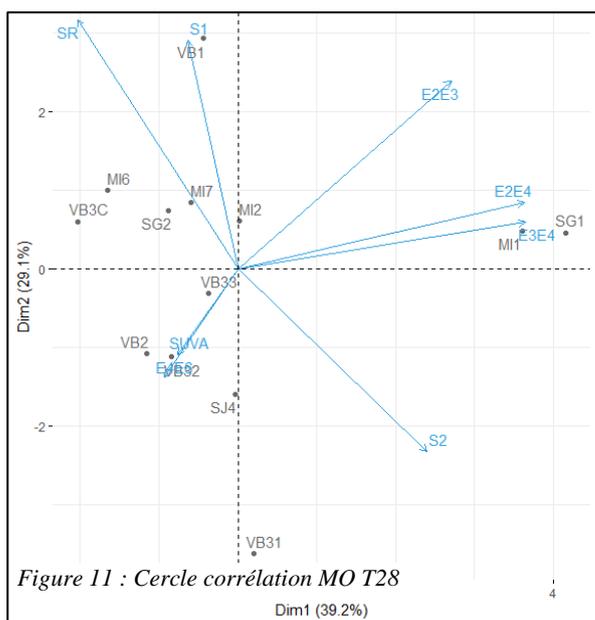
géologie et est principalement liée à l'usage des sols. L'ACP a permis de définir quatre groupes d'usage des sols : le groupe "culture", comprenant le site VB3 occupé par les vignes (le triplicat et le duplicat sont dans le même groupe). Le groupe "landes/prairies" regroupe les sites SJ4, MI6, MI1, MI7 et SG1 caractérisés par la présence de landes et de prairies (tab.3) on peut observer que les landes et/ou les prairies (sols cultivés) sont l'occupation dominante ou secondaire dans l'ensemble de ces sites. Les sites VB1 et SG2 constituent le groupe "prairies/landes/forêts", où la forêt prédomine. Le groupe "urbain" est composé des sites MI2 et VB2, dont l'occupation dominante est l'urbain. En conclusion, les observations soulignent la corrélation entre l'occupation des sols, les indicateurs UV-Vis (tels que E2E3, S2, S1, et le SUVA) et l'empreinte biogéochimique. Ces observations mettent en évidence la présence d'une empreinte biogéochimique liée à l'occupation des sols, qui se manifeste par la présence d'indicateurs UV-Vis.



C. Avant/après incubation de la MOD : comment évolue l'empreinte biogéochimique ?

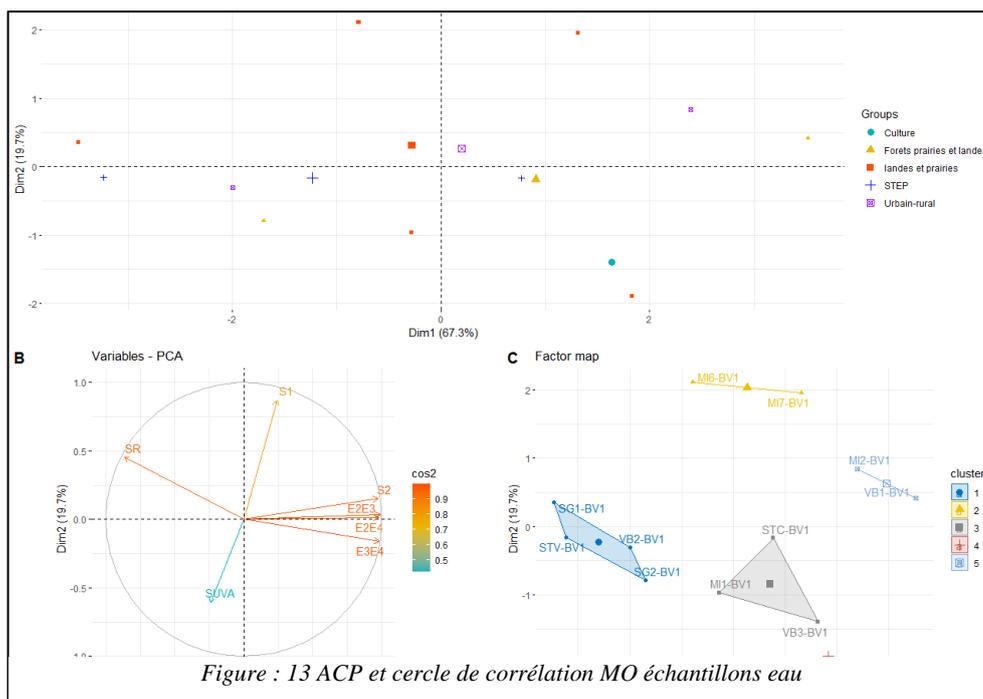
Les indicateurs UV-Vis ont été mesurés dans les échantillons de sols après incubation afin de dégrader la MOD labile, comme cela peut se produire dans un sol en profondeur avant l'infiltration et le transport vers les cours d'eau. Cette analyse de la MO dégradée permet de révéler des empreintes biogéochimiques distinctes en fonction de l'occupation du sol. Les données de MO avant incubation à l'aide de l'ACP (partie précédente), donne une meilleure distinction des différents groupes de sites en fonction de l'occupation du sol. Cela signifie que les sites avec des utilisations du sol similaires se regroupent plus clairement dans l'ACP. En revanche, lors de l'analyse de la MO après incubation, on constate que les groupes en fonction de l'occupation du sol ne sont pas clairement différenciés. Les sites présentent un mélange de caractéristiques qui ne permet pas une interprétation évidente de l'ACP (fig.11) en termes d'occupation du sol.

Sur l'axe principal du cercle de corrélation de l'ACP (fig.12), les sites SG1 et MI1 sont influencés par les composantes E2E4 (autochtone contre terrestre) et E3E4 (corrélation négative avec l'humification). Cette observation est logique car l'humification correspond à la condensation de la matière organique dégradée, formant des macromolécules et des molécules humiques complexes. Ainsi, du côté de SG1 et MI1 (principalement pâturages), on observe une faible teneur en matière humique, tandis que du côté des forêts, landes, prairies et cultures, on trouve davantage de macromolécules complexes. En ce qui concerne l'indice E2E4, cela peut correspondre à des substances issues de l'activité biologique, notamment l'activité microbienne. En effet, pour SG1 et MI1, où l'élevage et les pâturages sont présents, cela peut apporter des déjections animales et des fumiers riches en micro-organismes. L'axe secondaire, quant à lui, est influencé par les composantes S1 (pente spectrale S) et le rapport de pente, qui sont négativement corrélés avec le poids moléculaire. Ainsi, les molécules sont plus grandes dans les forêts car elles contiennent de la MO qui se dégrade en produisant beaucoup d'acides humiques et de molécules plus complexes (Boukra et al, 2023). L'ACP met en évidence des corrélations logiques entre les sites et les composantes mesurées, mais cette relation est moins évidente dans l'analyse de la MO après incubation (fig.11). Les différences d'humification et de taille des molécules organiques expliquent en partie les variations observées entre les sites, en fonction de leurs caractéristiques d'occupation du sol. En résumé, les résultats montrent que les indicateurs UV-Vis de la MOD permettent de regrouper les échantillons de sol en fonction des différentes occupations des sols. Cependant, après l'incubation, les différences entre les occupations des sols deviennent moins prononcées. Il est possible que les processus de dégradation de la MOD pendant l'incubation conduisent à une MOD plus universelle, présente de manière similaire dans tous les échantillons. Cela pourrait expliquer pourquoi les différences entre les occupations des sols sont moins apparentes et sont "floutées" par les processus de dégradation dans les sols.



2. Comparaison entre l'eau extraite du sol et l'eau de rivière (Claduègne)

L'hypothèse avancée suggère que la MO accumulée à la surface des sols est transférée vers les cours d'eau par le biais de l'eau de ruissellement lors des précipitations. Au fur et à mesure qu'elle pénètre dans le sol, la MO se dégrade progressivement, de sorte que la MO fraîche se trouve principalement en surface, tandis que la MO plus dégradée se trouve en profondeur. La MO labile, quant à elle, est davantage dégradée entre ces deux zones. Dans le contexte des cours d'eau, le type de MO qui atteint ces derniers dépend largement du débit de l'eau. Lorsque le débit est élevé et qu'il survient sur un sol sec, ce sont principalement les fractions de MO des horizons supérieurs qui sont transportées vers les cours d'eau. En revanche, lors de pluies moins intenses et sur des sols humides, ce sont plutôt les fractions de MO réfractaire qui sont transportées. Ces observations soulignent l'importance de l'écoulement de l'eau et des conditions du sol dans le transport et la composition de la MO dans les cours d'eau. Elles mettent également en évidence les différences entre la MO fraîche, la MO labile et la MO réfractaire, qui peuvent être mobilisées différemment en fonction des conditions environnementales. En suivant cette hypothèse, on pourrait s'attendre à observer une similarité entre l'analyse en composantes principales des données des cours d'eau (haute eaux, campagne du mois de mars 2022) et celle obtenue après l'incubation de la matière organique. Cependant, selon les informations fournies, les ACP (fig.13) des analyses de la MO des cours d'eau des différents sites sont encore moins évidentes à exploiter que les ACP de la MO incubée. Cela suggère que plus la MO avance dans son trajet vers les cours d'eau, plus il devient difficile de regrouper les sites en fonction de l'occupation du sol d'origine. Cela peut être dû à plusieurs facteurs, tels que les conditions hydrologiques, les processus de dégradation de la MO et les différentes sources de DOM influencent la composition et les caractéristiques du DOM dans les cours d'eau (Boukra et al., 2023).



Conclusion

En conclusion, ce rapport de recherche s'inscrit dans le cadre du projet IDESOC, qui vise à développer des méthodologies pour identifier les sources de contaminants dans des bassins à usage mixte. L'objectif principal de cette étude était d'analyser l'impact des différentes occupations des sols sur la composition de l'eau qui s'écoule à travers ces sols, afin de tracer l'origine des eaux en fonction des types d'occupation.

Des campagnes d'échantillonnage ont été réalisées dans les BV de la Claduègne et de l'Yzeron, en collectant huit échantillons de sol par site associé à différents types d'occupations de sols. Ces échantillons ont été caractérisés pour comprendre leur composition et leurs propriétés physico-chimiques. Les solutions de sol extraites ont été analysées pour déterminer les concentrations des éléments chimiques présents. Cette étude a confirmé une corrélation étroite entre la géologie, la granulométrie et la composition des solutions sol avec des indicateurs clés associés à la géologie. Pour les sols sédimentaires, ces indicateurs comprenaient le Ca^{2+} , le HCO_3^- (ions), le Li et le Cu (métaux), tandis que pour les sols basaltiques, ils comprenaient le Mg^{2+} , le Na^+ (ions), le Mn et le Rb (métaux). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une corrélation entre l'occupation des sols et la MO. Après incubation, on observe une diminution de la distinction entre les différentes occupations des sols, qui étaient plus marquées avant l'incubation, telles que les landes, les landes/forêt et les zones urbaines. En ce qui concerne la MOD, quelques spécificités ont été observées. Les sols agricoles présentaient une MOD moins humique et de taille plus réduite par rapport aux sols de forêt. Pour aller plus loin, des améliorations sont envisageables. Plusieurs campagnes d'échantillonnage pourraient être réalisées à différentes périodes dans des sites plus homogènes en termes d'occupation des sols (comme cela a été fait pour le BV de l'Yzeron). En effet, les données de l'Yzeron viennent d'être analysées, ce qui va permettre d'étudier de la même manière les 6 nouveaux sols prélevés dans un autre bassin versant. Cela permettra d'élargir l'analyse et de mieux comprendre les caractéristiques et les différences des sols dans cette nouvelle région. L'utilisation de techniques avancées, comme la spectroscopie infrarouge ou la HPSEC, permettrait une meilleure caractérisation de la MO dans l'eau et le sol. L'intégration de données complémentaires, telles que des informations hydrologiques, climatiques et d'utilisation des terres, serait également pertinente pour comprendre les processus de transport et de transformation des contaminants. De plus, l'extension de cette recherche à d'autres régions géographiques, en tenant compte des particularités locales, permettrait une comparaison approfondie des résultats et une meilleure compréhension des liens entre l'occupation des sols et la composition de l'eau. Par exemple, la comparaison avec le bassin de l'Yzeron est prévue, mais les résultats ne sont pas encore disponibles.

Pour finir, en combinant des campagnes d'échantillonnage plus diversifiées, l'utilisation de techniques d'analyse avancées et l'intégration de données complémentaires, les futures recherches dans ce domaine pourraient approfondir notre compréhension des liens entre l'occupation des sols et la composition de l'eau, facilitant ainsi une gestion plus efficace et durable des ressources en eau.

Bibliographie

A.Boukra, M. Masson, C. Brosse, et al., 2023. Sampling terrigenous diffuse sources in watercourse: Influence of land use and hydrological conditions on dissolved organic matter characteristics, *Science of the Total Environment*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162104>

A.Tazioli, C. Casucci, R.Damato, A. De Bernardi. 2019. Pollutants transfer from Soil to water: Geochemical investigation in different watersheds. 10.3301/ROL.2019.24

Allan, J. D. 2004a. Influence of land use and landscape setting on the ecological status of rivers. *Limnetica* 23: 187-198.

B.Boudevillain, G. Delrieu, B. Galabertier, L. Bonnifait, L. Bouilloud, P. Kirstetter, et al. 2011. The Cevennes-Vivarais Mediterranean Hydrometeorological Observatory database. *Water Resources Research*, 47

Basilico, Staub, Olivier. 2013. Synthèse du séminaire Surveiller, évaluer et réduire les contaminations chimiques des milieux aquatiques.

Carson et al. 2017. Geochemical Characteristics and Petrogenesis of Basaltic Rocks from the Columbia River Basalt Group, USA.

F. Adams, C. Burmester, N. V. Hue, F. L. Long. 1980. A comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:733-735.

F. Vernier, H. Beuffe, G. Mestelan. 1999. Impact de l'occupation du sol sur la qualité des eaux de l'écosystème sableux landais.

F.Degryse, K. Broos, E. Smolders, R. Merckx. 2003. Soil solution Cd and Zn concentration can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European Journal of Soil Science*, 54, 149-157.

J. Josse 2021, identification et cartographie des sources potentielles de pollutions diffuses en milieu agricole : utilisation combinée d'enquêtes de terrain et série temporelle d'images sentinel-2. Rapport de stage M2.

J. Maclennan et al. 2003. *Mineralogy and Geochemistry of Sedimentary Rocks*.

J. Martins, G. Nord, C. Duwig, C. Legout et al. 2019. Origine et devenir des contaminants pharmaceutiques dans les bassins versants agricoles. Le cas de la Claduègne (Ardèche). Rapport final PharmaBV.

K. Kalbitz, J. Schmerwitz, D. Schwesig, E. Matzner. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties (Biodégradation de la matière organique dissoute dérivée du sol en fonction de ses propriétés). *Geoderma. Ecological aspects of dissolved organic matter in soils* 113, 273-291. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00365-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00365-8)

L. Zhang, L. Gu, P. Ringler. 2015. Évaluation complète de l'émission et du devenir des antibiotiques dans les bassins fluviaux de la Chine. *ES&T*.

Landon et al. 1999. Journal of Hydrology 224 45–54 I.A., Jensen, M.E. (Eds.). Lysimeters for Evapotranspiration and Environmental Measurements, American Society of Civil Engineers, New York, pp. 290–298.

M, Lhoste. 2013. Analyse spatiale pour l'élaboration d'outils de diagnostic DCE: cas de l'IBGN et des indicateurs d'occupation du sol. Secteur de l'Azergues - Brévenne dans le Beaujolais (69). Sciences de l'environnement. hal-02599784

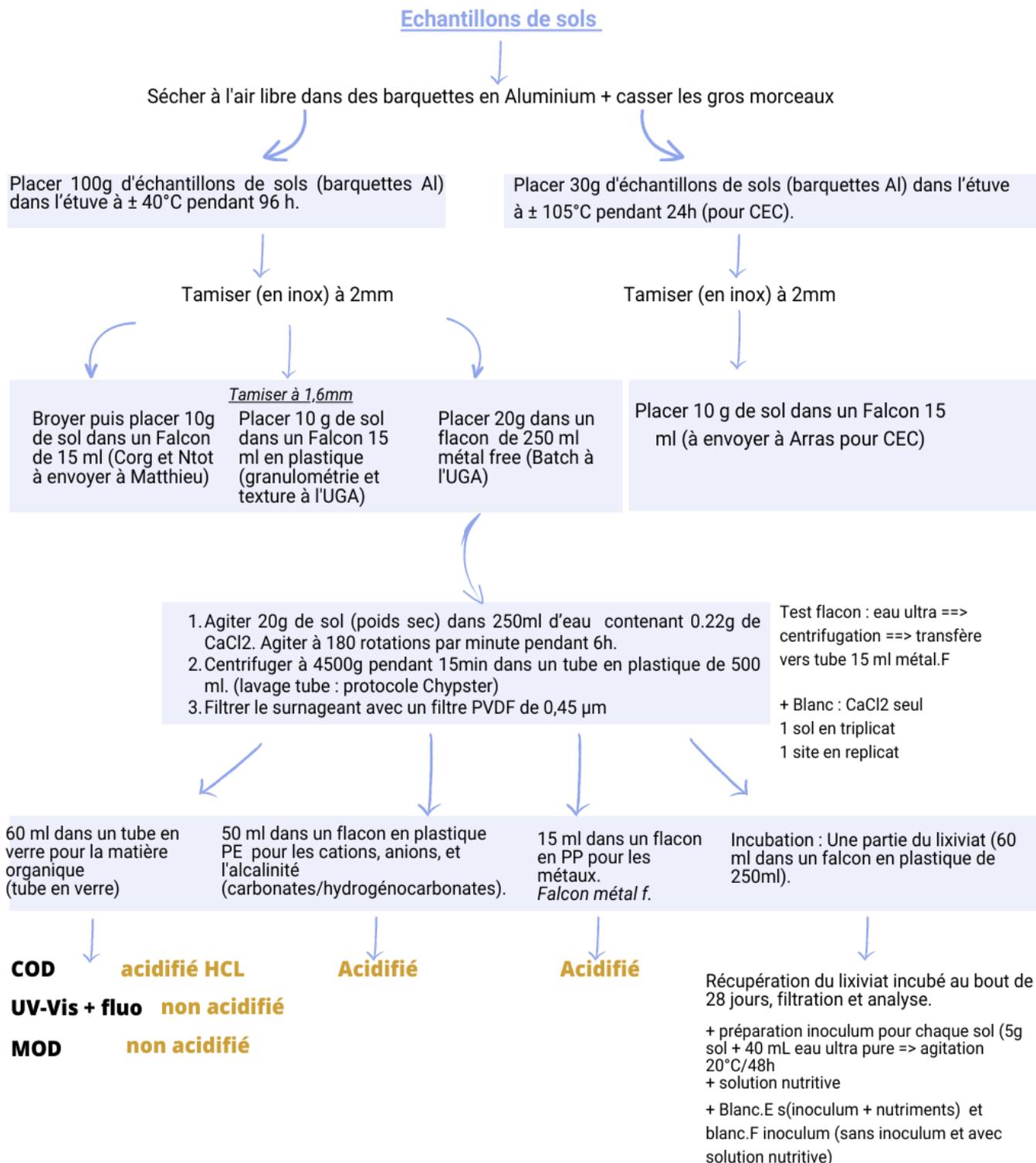
N. Lalande. 2013. Impacts multi-échelles de l'occupation du sol sur l'état écologique des cours d'eau : élaboration et test d'un cadre d'analyse et de modélisation. Sciences de l'environnement. Doctorat en Sciences de l'Environnement, AgroParisTech, 2013. Français. (NNT :). (tel-02599786)

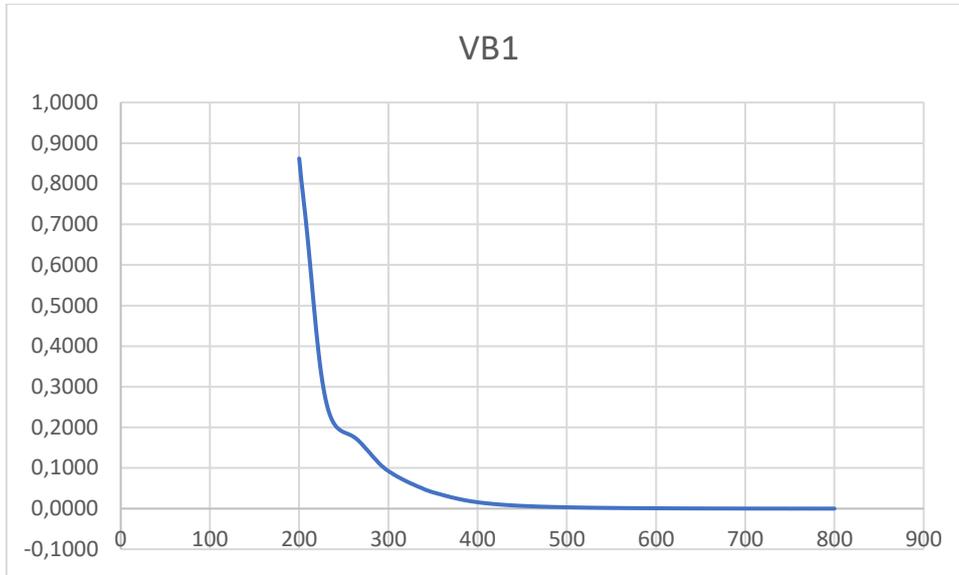
O. Guigue, J. Mathieu, S. Lévêque, R. Mounier, P. Laffont, A. Maron, N. Navarro, C. Chateau, P. Amiotte-Suchet, Y. Lucas., 2014. A comparison of extraction procedures for water-extractable organic matter in soils.

S. Preys. S.f. Ondalys, multivariate data analysis.

Annexes

Annexe 1 : Méthode suivie lors de l'étude





Annexe 3 : Classification hiérarchique de l'analyse granulométrique

