



HAL
open science

Dynamique du nickel, chrome, cuivre et zinc : du processus de compostage à l'épandage des matières fertilisantes d'origine résiduaire (MAFOR) dans des agrosystèmes de Nouvelle-Calédonie

Perrine Klein

► **To cite this version:**

Perrine Klein. Dynamique du nickel, chrome, cuivre et zinc : du processus de compostage à l'épandage des matières fertilisantes d'origine résiduaire (MAFOR) dans des agrosystèmes de Nouvelle-Calédonie. Sciences de la Terre. Université de la Nouvelle-Calédonie, 2023. Français. NNT : 2023NCAL0004 . tel-04610316

HAL Id: tel-04610316

<https://unc.hal.science/tel-04610316>

Submitted on 13 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 4.0 International License

UNIVERSITÉ DE LA NOUVELLE-CALÉDONIE

ÉCOLE DOCTORALE DU PACIFIQUE

Institut Agronomique néo-Calédonien (IAC)

Institut des Sciences Exactes et Appliquées (ISEA)

Doctorat

Discipline : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléo-biosphère

PERRINE KLEIN

DYNAMIQUE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC :
DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE A L'ÉPANDAGE
DES MATIÈRES FERTILISANTES D'ORIGINE RÉSIDUAIRE (MAFOR)
DANS DES AGROSYSTEMES DE NOUVELLE-CALÉDONIE

Thèse dirigée par Peggy Gunkel-Grillon et Frédéric Feder

Soutenue le 21 juin 2023

Jury :

Sabine Houot – Directrice de Recherche INRAE

Thierry Becquer – Directeur de Recherche IRD

Laurence Denaix – Directrice de Recherche INRAE

Jérôme Labanowski – Chargé de Recherche CNRS

Audrey Léopold – Chercheuse IAC

Farid Juillot – Directeur de Recherche IRD

Peggy Gunkel-Grillon – Professeure Univ. Nouvelle-Calédonie

Frédéric Feder – Directeur de Recherche CIRAD

Rapportrice

Rapporteur

Examinatrice

Examinateur

Co-Encadrante

Co-Encadrant

Co-Directrice de thèse

Co-Directeur de thèse

*A mes parents,
A mes grands-parents,*

REMERCIEMENTS

Après 3 ans et 6 mois, il est venu le temps d'écrire les remerciements... La partie qui devrait être la plus facile après avoir rédigé ce pavé, mais non la moins importante. Je vais essayer de faire de mon mieux pour employer les bons mots pour remercier l'ensemble des personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des partenaires sans qui ce travail n'aurait pu avoir lieu. Merci à l'IAC et l'UNC pour avoir co-financé cette thèse et m'avoir accordé un délai de quelques mois supplémentaires. Merci à l'IRD et au CIRAD pour l'accueil dans leurs locaux. Merci également à l'ADEME via l'appel à projet graine de 2017, le Comité de gestion des déchets Province Sud/ADEME NC, la SAEM SudForêt et la CDE avec un merci particulier à **Méryle Bloc** pour sa réactivité concernant la partie sur le compostage.

Je remercie chaleureusement les rapporteurs, **Sabine Houot** et **Thierry Becquer**, d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie également les autres membres du jury, **Laurence Denaix** et **Jérôme Labanowski**. Vos remarques me permettront d'améliorer et d'enrichir ces travaux.

Je remercie ensuite mes co-directeurs de thèse, **Peggy Gunkel-Grillon** et **Frédéric Feder**, pour le partage de vos connaissances dans vos domaines respectifs. Merci **Peggy** pour les conseils lors de la rédaction et de m'avoir donné l'opportunité de découvrir le monde de l'enseignement avec la prise en charge d'une partie des TP de chimie. Merci **Frédéric** de m'avoir donné l'opportunité de faire du réseautage auprès de l'équipe du Cirad lors d'une mission à la Réunion et à Montpellier. Ce fut une belle expérience stimulante scientifiquement et enrichissante pour découvrir le fonctionnement d'une grosse équipe de recherche. Merci également pour ta bienveillance et les nombreux Skypes pour répondre à mes questions, malgré les 9 h de décalage horaire, voire 10 h en hiver, et les 20 000 km nous séparant.

Mes plus grands remerciements s'adressent à mes co-encadrants de thèse, **Audrey Léopold** et **Farid Juillot**, pour tout votre soutien, votre investissement et vos conseils. **Audrey**, je ne sais par où commencer et ces quelques lignes ne suffiront pas pour exprimer toute ma gratitude à ton égard. Merci de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et de m'avoir fait confiance pour mener ce beau sujet dont tu es l'initiative. Mille merci de m'avoir enrôlée dans la Dream Team et de m'avoir formée au travail de chercheur ! Tu m'as remise sur les bons rails lorsqu'il s'agissait de bien poser les questions de recherches en début de thèse, puis lors de la mise en place des protocoles pour collecter et traiter les échantillons sur le terrain et au labo, les deux premières années de thèse. Mais finalement, l'essentiel de tout ce travail est l'analyse, « triturer » les données dans tous les sens (R n'est qu'un outil !) pour ensuite comprendre, interpréter et essayer de trouver une explication... et rédiger ! Merci pour ta pédagogie et ta patience lors de tes nombreuses explications sur les aspects scientifiques, statistiques et rédactionnels pour structurer mes idées. J'ai admiré en toi ta motivation, ton enthousiasme, ton ambition et je te remercie de m'avoir poussée jusqu'au bout dans ce marathon de la thèse semé d'embûches. En ces trois ans, tu as été bien plus qu'une encadrante sur le papier. J'ai également beaucoup apprécié ton côté humain. Merci pour ces longues discussions dans la voiture pendant les trajets jusque Pocquereux, ta générosité et ces fous rires. **Farid**, je te remercie pour tout ton aide, ton optimisme dans mon planning, ton efficacité et ta grande disponibilité lors de la partie rédaction. Merci pour tes bons conseils tant au niveau scientifique qu'humain. Tu as toujours eu une réponse rassurante à mes nombreuses interrogations. Merci également de m'avoir fait découvrir et expliquer les méandres de la minéralogie et des analyses Synchrotron, DRX, MEB...

Mes remerciements s'adressent également à mon comité de suivi de thèse, **Camille Larue**, **Fabian Carriconde** et **Laurent Maggia**, pour vos bons conseils, votre grande bienveillance, vos discours toujours positifs et pour avoir cru en moi. **Camille**, merci de m'avoir donné envie de poursuivre dans cette belle aventure qu'est la thèse, ton optimisme et ton amitié. **Fabian**, merci de m'avoir fait découvrir le monde fabuleux des champignons, pour tes nombreuses pauses au bureau à vérifier aussi bien mes réflexes que de l'état d'avancement de mon manuscrit et pour tous tes encouragements surtout en fin de thèse. **Laurent**, merci pour ton soutien et ta bienveillance.

Evidemment ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'équipe de la station agronomique de Pocquereux, donc merci à l'ensemble des agents pour leur aide à la mise en place et l'entretien de la parcelle. Un merci tout particulier à **Stéphane Lebegin** pour le partage de tes grandes connaissances en agronomie et sur les orangers. **Stéphane**, je te remercie pour tout ton appui sur la parcelle expérimentale Jaunet et ton aide jusqu'à la récolte des oranges aux phares des voitures à la tombée de la nuit... Merci également pour ta gentillesse et de m'avoir fait découvrir les richesses gustatives (avocat, mangue, pomelo...) produites sur la station. Je te remercie pour toutes tes explications sur la vie locale, la culture et la politique qui sont propres à la Nouvelle-Calédonie.

Un immense merci à **Hélène Kaplan** et **Anthony Pain** pour votre aide précieuse au labo et sur le terrain. Vous êtes tous les deux de superbes MacGyver, toujours volontaires, à ensoleiller les journées avec votre bonne humeur, vos bonnes idées pour solutionner les problèmes et vos délicieux gâteaux. **Hélène**, merci pour ton écoute, ta grande sympathie, tes douces attentions et ton aide sur les manip au labo. **Anthony**, merci pour toutes ces belles « balades » dans le Sud et à Pocquereux, c'était toujours agréable de partir avec toi sur le terrain !

Pour continuer avec l'équipe de l'IAC, je tiens à remercier l'ensemble des collègues avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger sur des sujets plus ou moins scientifiques et qui ont permis de confirmer que les garçons sont des pipelettes. Merci aux permanents : **Pierre-François** (alors quel prochain déficit trail ?), **Kelly**, **Nadia**, **Julien** (de Mawé). Merci également aux collègues/amis/kayafous partis bien plus tôt et qui n'ont pas eu à me supporter dans le bureau pendant la rédaction : **Matthias** (l'expert cookies rempli d'anecdotes qui permettent de relativiser), **Jessica** (BigBoss de QGis, à quand la roulotte ?) et **Quentin** (Karaték toujours plein d'attentions). Merci également aux stagiaires de passage : **Marie**, **Cyrielle**, **Mélody**, **Coline**, **Astrid**...

Je souhaite également remercier l'ensemble de l'équipe du LAMA pour votre aide pour les analyses, votre disponibilité et votre gentillesse. Merci à l'ensemble de l'unité Recyclage et Risques lors de mon passage de 4 mois à Montpellier pour avoir enrichi mes pensées scientifiques. Merci à l'ISEA pour les quelques manip effectuées au labo. Merci à **Véronique** pour l'aide sur les TP de chimie durant ces trois années. J'adresse également mes remerciements au laboratoire Ecolab de Toulouse dans lequel j'ai effectué mon stage de Master et qui m'a mené ici.

Mes remerciements vont ensuite à toute la bande de copains doctorants, post-doc, VSC, stagiaires de passage sur le caillou et qui deviennent la famille ! Merci **Valou**, tu as énormément contribué à cette thèse en étant ma coloc pendant ces 3 belles années. Je te remercie pour tous ces moments partagés ensemble à la découverte de ce coin de paradis, aux nombreuses expéditions (GR, trails, ...), nos péripéties, nos confidences. Merci également pour ton courage et ton entrain à faire bouger les choses, à l'école doctorale notamment ! Merci **Titi**, pour toutes ces grandes discussions scientifiques, philosophiques, ton soutien psychologique autour de ti-punchs, grogs ou autres verres traquenardisés (mais pas que !). Merci pour

m'avoir fait découvrir ta passion et la richesse du monde marin et qu'il était possible d'avoir le mal de Terre ! Tu as toujours été là et je te remercie pour tous ces moments partagés. Je terminerai tout simplement par la boucle est bouclée ! Merci aux deux p'tits boules d'acier, **Marie** (mentale d'acier, bras cassé) et **Vincent** (la flèche, cuisse en carton), toujours motivés, pour tous les entraînements trails, fractionnés, yogas pendant la dernière année qui ont permis de se vider la tête et ... savourer les mets raffinés de Chef Vincent. Merci **Ga Gash** pour avoir passé les échantillons au synchrotron mais également pour extérioriser toutes les pensées, discuter des résultats, mais également de m'avoir fait découvrir le Kava (il faudra que je revienne pour les cours de zouk !). Maintenant, je vous lègue le flambeau à tous les cinq, c'est à votre tour de passer le cap de docteur... Merci également à **Michou**, tu as toujours été présente quels que soit les moments pour mettre en marche le train et divulguer tes good vibes (intense mais motivée !). Merci **Tony** pour tes potions magiques, **Tonio** pour ce magnifique GR du milieu, **Seb** pour les volleys et les afters, **Numa** et **Arnaud** (les potoos) pour les expéditions, **Julie**, **Alice** et **Aubin** (3 petits cœurs), à toutes les cafetières qui ne percolent pas très vites et les autres copains de Calédo. Merci **Clarissette** pour ton soutien dans nos pêtes au casque et nos appels pour me mettre à jour sur l'actualité. C'est un peu grâce à toi que je suis là ! Merci également à tous les copains éparpillés un peu partout dans le monde pour tous les moments partagés et vos messages d'encouragement qui font chaud au cœur : les Lillois, les Toulousaings, les Alsaciens et les Miegoles. Merci à la coloc du 8 pour l'accueil ces dernières semaines et aux autres colocs qui ont défilés ces 3 années, petits et grands vous m'avez rappelée que la vie continue à côté de la thèse.

Pour finir, je remercie ma famille, et particulièrement mes parents pour l'envoi des nombreux ravitaillements colis afin que je n'oublie pas mes origines Alsaciennes ! Vous avez toujours été là pour moi et ce malgré la distance et les décalages horaires. Merci pour votre soutien inconditionnel dans tous les choix que j'ai pu prendre, qui m'a fait arriver jusque-là...

« Pour que les arbres et les plantes s'épanouissent, pour que les animaux qui s'en nourrissent prospèrent, pour que les hommes vivent, il faut que la terre soit honorée. » Pierre Rhabi

RESUME

Dans une optique de développement durable, la Nouvelle-Calédonie souhaite valoriser son gisement de déchets organiques par un retour au sol en agriculture. Ce territoire est connu pour la richesse de ces sols en éléments métalliques, notamment chrome, 30 000 mg.kg⁻¹ et nickel, 7 000 mg.kg⁻¹. En réponse, les composts de déchets verts et de boues issues du traitement des eaux usées exhibent des concentrations en chrome et nickel, dépassant jusqu'à dix fois les seuils maximums autorisés par la réglementation française (NFU 44-095). De telles concentrations n'ont jamais été décrites dans la littérature, engendrant des **questionnements environnementaux et agronomiques** quant aux risques liés à leur valorisation par un retour au sol. Afin de participer à cette réflexion, ce travail de thèse a eu comme objectifs d'apporter des éléments de réponse sur **l'origine et le devenir de ces ETM**, de la production du compost lors du compostage, à sa valorisation agricole par un retour au sol dans différents contextes agropédologiques. Les modifications de mobilité et de spéciation du nickel, chrome, cuivre et zinc ont été étudiées **pendant le processus de compostage**, à travers la réalisation d'extractions cinétiques à l'EDTA et séquentielles. Le chrome et le nickel apparaissent peu mobiles, *i.e.* respectivement <1% et <6% comparés au cuivre et au zinc. Le compostage impacte peu la mobilité du nickel, cuivre et zinc, tandis que le réservoir rapidement mobilisable du chrome a doublé pendant le processus, en lien avec la biodégradation de la matière organique. Néanmoins, les **concentrations mobilisables et totales en nickel et chrome demeurent élevées**. Aussi, les risques de mobilisation des ETM suite à **l'épandage ont été évalués sur deux sols agricoles** possédant des caractéristiques physico-chimiques contrastées en termes de concentrations métalliques. Pour les deux types de sol, l'apport de compost engendre une **augmentation significative des réservoirs mobilisables** des quatre ETM. Une **mobilisation des ETM du sol** est suggérée dans le cadre du Ferralsol. La réponse des phases porteuses minérales, chromite et goethite, aux modifications biogéochimiques du milieu suite à l'apport de compost serait impliquée. Dans le cas du Fluvisol, les **ETM mobilisés ont pour origine le compost épandu** ; bien que les risques de mobilisation soient fonction de l'élément considéré : à court terme pour le cuivre et le zinc ; à long terme pour le chrome et le nickel. La prise en compte de la nature du sol récepteur lors d'un épandage de compost apparaît donc comme indispensable pour l'évaluation des risques liés à la mobilisation des ETM. Enfin, le **devenir du chrome, nickel, cuivre et zinc disponibles** (extraits au CaCl₂) et **mobilisables** (extraits à l'EDTA) a été étudié dans **un verger d'orangers** implanté sur Fluvisol, avec différentes pratiques de fertilisation et de gestion des lignes de plantation. L'impact des caractéristiques biogéochimiques sur les relations entre ces différentes concentrations a été évalué. Ces différentes extractions susceptibles de mimer l'assimilabilité des éléments par la plante, ont été comparées aux concentrations en ETM mesurées dans les feuilles et les fruits des arbres cultivés. Après deux ans, l'apport de compost a généré une **augmentation des concentrations en nickel (X3) et en chrome (X4) des sols**. D'autre part, si les réservoirs mobilisables augmentaient en réponse à l'apport de compost, la mise en solution des ETM, nickel et zinc particulièrement, était modulée par les **caractéristiques du sol, pH** notamment. Les pratiques de **gestion des sols** sont apparues comme un facteur de contrôle du transfert des ETM vers les orangers. Les **plantes de couverture** ont facilité l'assimilation du nickel, cuivre et zinc dans les feuilles, tandis que l'inverse était observé pour le chrome. **A court terme**, l'apport de compost n'a pas augmenté le transfert en nickel et en chrome vers les orangers (feuilles et fruits), conduisant à une absence de risque sanitaire vis-à-vis de la consommation des fruits. **L'augmentation des réservoirs mobilisables et le contrôle du pH** sur la solubilisation de ces éléments, suggèrent qu'il est nécessaire de poursuivre l'étude du devenir de ces ETM, particulièrement dans une optique de mise en place d'un cadre réglementaire locale sur la valorisation des mafor riches en nickel et en chrome.

Mots clés : Compost, Eléments traces métalliques, Agrosystèmes, Pratiques culturales, Nouvelle-Calédonie

ABSTRACT

In the context of sustainable development, New Caledonia aims to recycle its organic waste resources by valorizing them by soil spreading in agriculture. This territory is known for its soils rich in metallic elements, particularly chromium at 30 000 mg kg⁻¹ and nickel at 7 000 mg kg⁻¹. In response, composts made from green waste and sewage sludge from wastewater treatment exhibit concentrations of chromium and nickel that exceed the maximum thresholds allowed by French regulations (NFU 44-095) by up to ten times. Such concentrations have never been described in the literature, **raising environmental and agronomic concerns** regarding the risks associated with their use as soil amendments. To contribute to this discussion, the objectives of this thesis were to **provide insights into the origin and fate of these trace elements (TEMs)**, from their production during composting to their agricultural valorization by soil amendment in different agropedological contexts. Changes in the mobility and speciation of nickel, chromium, copper, and zinc were studied **during the composting process** through kinetic and sequential extractions with EDTA. Chromium and nickel were found to be stabilized, with respectively less than 1% and less than 6% of mobility compared to copper and zinc. Composting had little impact on the mobility of nickel, copper, and zinc, while the readily mobilizable pool of chromium doubled during the process, likely due to the biodegradation of organic matter. However, the **mobilizable and total concentrations of nickel and chromium remained high**. Furthermore, the risks of TEM mobilization following **compost application were evaluated in two agricultural soils** with contrasting physico-chemical characteristics in terms of metal concentrations. In both soil types, compost application resulted in a **significant increase in the mobilizable pools** of the four TEMs. **Metal remobilization from the soil** was suggested in the case of Ferralsol, possibly due to the response of mineral-bearing phases such as chromite and goethite to biogeochemical changes induced by compost application. In the case of Fluvisol, the mobilized metals **originated from the applied compost**, although the risks of mobilization varied depending on the element, with short-term risks for copper and zinc, and long-term risks for chromium and nickel. Therefore, considering the nature of the receiving soil is crucial for evaluating the risks associated with TEM mobilization following compost application. Finally, the **fate of available** (extracted with CaCl₂) **and mobilizable pools** (extracted with EDTA) of **chromium, nickel, copper, and zinc was studied in an orange orchard** planted on Fluvisol, with different fertilization and planting line management practices. The impact of biogeochemical characteristics on the relationship between these different concentrations was evaluated, and these extractions, which may mimic the plant uptake of elements, were compared to the concentrations of TEMs measured in leaves and fruits of the cultivated trees. After two years, compost application resulted in an **increase in the concentrations of nickel (3-fold) and chromium (4-fold)** in the soils. Moreover, while the mobilizable pools increased in response to compost application, the solubilization of TEMs, particularly nickel and zinc, was modulated by **soil characteristics, especially pH**. **Soil management practices** appeared to be a controlling factor in the transfer of trace metals to orange trees. **Cover crops** facilitated the assimilation of nickel, copper, and zinc in leaves, while the opposite was observed for chromium. **At short term**, compost application did not increase the transfer of nickel and chromium to orange trees (leaves and fruits), indicating no health risk associated with fruit consumption. **The increase in mobilizable pools and pH control** on the solubilization of these elements suggest that further study is needed on the fate of trace metals, particularly with a view to establishing local regulatory framework for the valorization of nickel and chromium-rich composts.

Keywords: Compost, Trace metal elements, Agrosystems, Agronomical practices, New Caledonia.

PREAMBULE

Cette thèse a été co-financée par l'Institut Agronomique néo-Calédonien et l'Université de la Nouvelle-Calédonie. Ces travaux sont adossés au projet ValoPRO-NC (Valorisation des produits résiduels organiques en Nouvelle-Calédonie), lauréat de l'appel à projet Graine 2017 de l'ADEME qui a pour but d'étudier les risques liés à l'épandage de mafor sur les sols néo-calédoniens. Coordonnée par l'Institut Agronomique néo-Calédonien (IAC), ce projet implique différents partenaires de recherche et techniques : l'Institut de Sciences Exactes et Appliquées (ISEA) de l'Université de la Nouvelle-Calédonie, l'EMR 206 IMPMC 206 de l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) et l'unité Recyclage et risque du Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), la Calédonienne des Eaux (CDE) et la SAEM Sud Forêt.



VALORISATIONS DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Publications

- Chapitre 3** Klein P., Gunkel-Grillon P., Juillot F., Feder F., Kaplan H., They G., Pain A., Bloc M., Léopold A. (2023). Behavior of trace metals during composting of mixed sewage sludge and tropical green waste: a combined EDTA kinetic and BCR sequential extraction study in New Caledonia. *Environmental Monitoring Assessment*. <https://doi.10.1007/s10661-023-11151-7> *Publié*
- Chapitre 4** Klein P., Gunkel-Grillon P., Juillot F., Feder F., Kaplan H., Pain A., Léopold A. Ni and Cr remobilization from ultramafic soils after compost input: Evidence from EDTA kinetic extractions in New Caledonia. *Environmental Chemistry Letters*. *Soumis*
- Chapitre 4** Klein P., Juillot F., Kaplan H., Pain A., Léopold A. Effect of geogenic Cr- and Ni-rich compost inputs on trace metal mobility in a low trace metal soil: a preliminary assessment *En préparation*
- Chapitre 5** Klein P., Lebegin S., Feder F., Kaplan H., Pain A., Léopold A. Impact of Ni- and Cr-rich compost and soil management on CaCl₂- and EDTA-extractable trace metals: a two years case study in a Navel orchard *En préparation*
- Chapitre 5** Klein P., Lebegin S., Feder F., Kaplan H., Pain A., Léopold A. Soil management of line plantation has a greater impact on trace metal transfer than fertilization in a Navel orchard (New Caledonia) *En préparation*

Présentations orales

Présentation orale de 10 min lors de la cession « Chromitite, Chromite, Chromium: The Good, The Bad, and The Ugly » de la conférence Goldschmidt Virtual :

Klein P., Léopold A., Gunkel-Grillon P., Kaplan H., Juillot F., Feder F. (2021). Temporal evolution of chromium leachability in compost, a case study in New Caledonia. *European Association of Geochemistry*.

Présentation orale de 10 min lors des doctoriales de l'Université de la Nouvelle-Calédonie :

Klein P., Gunkel-Grillon P., Feder F., Farid J., Léopold A. (2021). Dynamique du nickel et du chrome : du compostage à l'épandage de matière fertilisante d'origine résiduaire (mafor)

Poster

Réalisation d'un poster lors des doctoriales de l'Université de la Nouvelle-Calédonie :

Klein P., Gunkel-Grillon P., Feder F., Farid J., Léopold A. (2020). Valorisation de matières fertilisantes par un retour au sol ? Impact sur le transfert du nickel et du chrome en agriculture en Nouvelle-Calédonie

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1	État de l'art	6
I.	Les éléments traces métalliques (ETM) dans le sol	7
I.1.	Les constituants des sols	7
I.1.1.	La phase aqueuse du sol	8
I.1.2.	La phase solide du sol	8
I.2.	La contamination des sols par les ETM	10
I.2.1.	Les origines des ETM dans les sols	10
I.2.2.	Les caractéristiques géochimiques des ETM considérés dans l'étude	12
I.3.	La toxicité des ETM	17
I.3.1.	Concept et définition : spéciation, mobilité et biodisponibilité des ETM	17
I.3.2.	Les mécanismes mis en jeu dans le devenir des ETM	20
I.3.3.	Les phases porteuses des ETM	22
I.3.4.	Les paramètres influençant la dynamique des ETM	25
II.	L'évaluation de la mobilité des ETM par des méthodes chimiques	28
II.1.	Extractions simples	28
II.2.	Extractions séquentielles	31
II.3.	Extractions cinétiques	32
III.	La Nouvelle-Calédonie : un cas d'étude particulier pour la valorisation de matière fertilisante d'origine résiduaire (mafor)	34
III.1.	Un contexte pédologique et agricole influencé par des conditions particulières	34
III.1.1.	Des caractéristiques géographiques insulaires	34
III.1.2.	Un climat variable	34
III.1.3.	Une diversité de sols particulièrement marquée	35
III.1.4.	Un développement agricole limité	37
III.2.	Le recyclage de matière fertilisante d'origine résiduaire (mafor) en agriculture : de l'échelle globale à l'échelle locale	39
III.2.1.	Enjeux et limites de la valorisation des mafor par un retour au sol	39
III.2.2.	L'origine et le devenir des ETM dans les mafor	40
III.2.3.	Le devenir des ETM pendant le processus de compostage	47
III.3.	Le devenir des ETM dans les sols amendés par des mafor	51
III.3.1.	Le transfert sol-plante-eau des ETM après apport de mafor	54
III.3.2.	Une voie de valorisation des mafor en sylviculture	54
III.3.3.	Une voie de valorisation des mafor en arboriculture fruitière	55
III.3.4.	Influence des pratiques agricoles sur le devenir des ETM	55

IV.	Verrous scientifiques à lever et objectifs de la thèse	57
V.	Références	60
Chapitre 2	Matériels et méthodes	77
I.	Caractéristiques du compost et des sites d'étude.....	78
I.1.	Caractérisation du processus de compostage	78
I.2.	L'apport de compost sur des parcelles agricoles contrastées	78
I.3.	Les parcelles expérimentales en sylviculture, sur Ferralsol dérivé des substrats ultrabasiques	80
I.3.1.	Description des parcelles sylvicoles étudiées	80
I.3.2.	Description des dispositifs expérimentaux	80
I.3.3.	Description des échantillonnages	81
I.4.	La parcelle expérimentale en agrumiculture, sur Fluvisol développé sur alluvions anciennes ...	82
II.	Méthodes analytiques physico-chimiques.....	87
II.1.	Composts et sols.....	89
II.2.	Caractérisation des ETM.....	92
II.2.1.	Mesure des concentrations totales en ETM dans les sols et les composts	92
II.2.2.	Extractions simples.....	92
II.2.3.	Extractions cinétiques	93
II.2.4.	Mesure des ETM totaux dans les plantes.....	94
II.2.5.	Spéciation des ETM	95
Chapitre 3	Évolution de la mobilité du nickel, chrome, cuivre et zinc au cours du processus de compostage	102
I.	Mise en évidence de phases minérales porteuses de chrome et de nickel dans le compost mature	105
II.	Behavior of trace metals during composting of mixed sewage sludge and tropical green waste: a combined EDTA kinetic and BCR sequential extraction study in New Caledonia.....	108
III.	Labilité du chrome et nature de la matière organique.....	138
IV.	Conclusion et perspectives du chapitre.....	143
V.	Synthèse graphique du chapitre 3.....	146
VI.	Références.....	147
Chapitre 4	Mobilité du nickel, chrome, cuivre et zinc dans deux sols contrastés avec et sans amendement.....	154
I.	Ni and Cr remobilization from ultramafic soils after compost input: Evidence from EDTA kinetic extractions in New Caledonia	158
II.	Effect of geogenic Cr- and Ni-rich compost inputs on trace metal mobility in a low trace metal soil: a preliminary assessment	178
III.	Influence des paramètres du sol sur les cinétiques de mobilisation des ETM	196
IV.	Conclusions et perspectives du chapitre.....	201

V. Synthèse graphique du chapitre 4.....;	204
VI. Références.....	205
Chapitre 5 Évolution de la mobilité du nickel, chrome, cuivre et zinc après l'Épandage d'un compost riche en nickel et en chrome en agrumiculture	210
I. Impact of Ni- and Cr-rich compost and soil management on CaCl ₂ - and EDTA-extractable trace metals: a two years case study in a Navel orchard	213
II. Prédiction des flux d'ETM apportées dans les sols au sein de la parcelle d'oranger.....	256
III. Soil management of line plantation has a greater impact on trace metal transfer than fertilization in a Navel orchard (New Caledonia)	262
IV. Conclusion et perspectives du chapitre.....	288
V. Synthèse graphique du chapitre 5.....	291
VI. Références.....	292
Chapitre 6 Applicabilité des usages et des normes dans le contexte Néo-Calédonien.....	300
Discussion générale et perspectives	315
Annexes	327

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1-1 : Les compartiments du sol (Cortet 2018)	7
Figure 1-2 : Diagramme Eh-pH pour le chrome calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de 10^{-5} M et une force ionique de 10^{-3} M.13	
Figure 1-3 : Diagramme Eh-pH pour le nickel calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de 10^{-5} M et une force ionique de 10^{-3} M.	14
Figure 1-4 : Diagramme Eh-pH pour le cuivre calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de 10^{-5} M et une force ionique de 10^{-3} M.	15
Figure 1-5 : Diagramme Eh-pH pour le zinc calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de 10^{-5} M et une force ionique de 10^{-3} M.	16
Figure 1-6 : Le transfert des ETM contenus dans le sol à ses effets avec la mise en lien des concepts de spéciation, mobilité et biodisponibilité (ISO 17402, Lanno et al. 2004 modifié).....	17
Figure 1-7 : Caractéristiques des ETM sous forme d'oligo-éléments ou d'éléments toxiques (Houot et al. 2014).....	19
Figure 1-8 : Localisation et spéciation des ETM dans le sol (Juste 1995; Tremel-Schaub et Feix 2005)	20
Figure 1-9 : Fractionnement des ETM dans le sol - (Schneider 2016)	22
Figure 1-10 : Capacité des différentes méthodes chimiques à extraire les ions d'ETM contenus dans les différents compartiments du sol (de Vaufleury et al. 2011 modifié).....	28
Figure 1-11 : Schéma de l'extraction au CaCl_2 sur un sol.....	30
Figure 1-12 : Schéma de l'extraction à l'EDTA sur un sol.....	30
Figure 1-13 : Les réservoirs Q_1 , Q_2 et Q_3 déterminés après modélisation des courbes d'extraction.....	33
Figure 1-14: Localisation de la Nouvelle-Calédonie dans le Pacifique Sud (Carassou 2014).....	34
Figure 1-15 : Carte pédologique de la Nouvelle-Calédonie (Fritsch 2012).....	36

Chapitre 2

Figure 2-1 : Séchage à l'air libre d'un échantillon de compost prélevé ©Léopold, 2019 (A) et quartage d'un échantillon de compost ©Klein, 2020 (B)	78
Figure 2-2 : Carte d'échantillonnage des sites d'étude ; la plateforme de compostage localisée à Nakutakoin collectant les boues de STEP du Grand Nouméa et les déchets verts de la commune du Mont-Dore au sud de Nouméa ; trois parcelles sylvicoles sur Ferralsols dérivés des sols latéritiques ultrabasiques (FSol1, FSol2 et FSol3) et une parcelle en agrumiculture « Jaunet » sur Fluvisol, un sol brun tropical (CSol).....	79
Figure 2-3 : Echantillonnage du sol sur la parcelle FSol2, ©Klein, 2020.....	81
Figure 2-4 : Vue aérienne par drone de la parcelle « Jaunet » ©Bourgine ; Province Sud, 2021	82
Figure 2-5 : Plan de la parcelle « Jaunet » d'oranger Washington Navel	84
Figure 2-6 : Modalité des sols amendés (A) par le compost et (B) par la fertilisation minérale ©Klein, 2020 et 2021	85
Figure 2-7 : Balles de pailles (A) amenées sur les billons (B) ©Klein, 2020.....	85
Figure 2-8 : Billon avec les plantes de couverture Arachis pintoi ©Klein, 2021.....	85
Figure 2-9 : Schéma de l'échantillonnage des sols (A) et échantillonnage d'une carotte de sol au niveau d'un pied d'oranger (B) ©Klein, 2020	86
Figure 2-10 : Schéma de prélèvement des feuilles	87
Figure 2-11 : Production d'orange	88
Figure 2-12 : Découpe des oranges et séparation pulpe/peau	88
Figure 2-13 : Résumé des analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons.....	91

Figure 2-14 : Table d'agitation (A) et filtration des échantillons (B)	93
Figure 2-15 : Schéma simplifié illustrant les trois types de particules émises suite à l'interaction d'un faisceau électronique avec la matière dans un microscope électronique à balayage.....	97
Figure 2-16 : Exemple d'un spectre XANES enregistré au seuil K du chrome sur un échantillon de Ferralsol de Nouvelle-Calédonie.....	98
Figure 2-17 : (A) Exemple d'un spectre XANES obtenu sur un échantillon de compost (andain A_t0). (B) Illustration de la procédure utilisée pour extraire les pré-pics du spectre XANES enregistré au seuil K du chrome. (C) Comparaison de l'intensité des pré-pics à 5990 eV et 5994 eV extraits du spectre de l'échantillon avec ceux extraits de composés modèles contenant 0% Cr(VI) (bleu) et 5% Cr(VI) (rouge)	99

Chapitre 3

Figure 3-1 : Image au microscope électronique à balayage (MEB) obtenue en backscattered electron detector (BED) sur le compost mature t=180 j de l'andain B	105
Figure 3-2 : Image en mode secondary electron detector (SED) (A) et spectre MEB-EDX (B) obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une chromite dans le compost mature t=180j de l'andain B	106
Figure 3-3 : Image en mode secondary electron detector (SED) (A) et le spectre MEB-EDX (B) obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une goethite sur le compost mature t=180j de l'andain B	106
Figure 3-4 : Location of the composting platform (Nakutakoin), as well as sewage sludges and green wastes from Noumea and Mont-Dore, respectively, in the South Province (New Caledonia).....	111
Figure 3-5: Experimental (dots) and modelled (curves) results of Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) concentrations obtained from kinetic EDTA extraction in the original (t=d0) and mature (t=d180) composts (A, B and C). EDTA extractions were realized at 0, 10, 20; 40, 60, 120, 240, 420, 840 and 1440 min (see method section for more information). Y scale is different for each trace metal	122
Figure 3-6: Mean concentrations of Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) in the labile pool (Q ₁), less labile pool (Q ₂), and the non-extractable pool (Q ₃) in the original (t=d0) and the mature (t=d180) composts. The entire bars represent total content (Q _{tot} =Q ₁ +Q ₂ +Q ₃). The red horizontal bars represent the threshold contents for organic amendments according to the NFU44 095 regulation. Error bars correspond to the standard deviation calculated on the three composts A, B and C. Letters a, b and c represent statistically different groups (p-value<0.05). The absence of letters indicates no significative difference between groups. Y scale is different for each trace metal.....	124
Figure 3-7: Mean concentrations of Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) in the four BCR fractions for original (t=d0) and mature (t=d180) composts (see method section for more information about BCR procedure and SI1). Error bars indicate the standard deviation. Letters represented statically different groups of F1, F2, F3 and F4 between initial and mature composts (p-value<0.05). The absence of letters indicates no significative difference between groups	125
Figure 3-8: Comparison of pre-edge peaks intensity at 5 990 eV and 5 994 eV XANES spectra in the original (t=d0) (a, c, e) and mature (t=d180) (b, d, f) composts (A, B, C) respectively (black line), with those extracted with models 0% of Cr(VI) (blue line) and 5% of Cr(VI) (red line)	126
Figure 3-9 : Variations de la teneur en matière organique (MO %) labile (PC) et récalcitrante (RC) sur les 3 andains A, B et C sur les composts initiaux (t0) et matures (t180) (A) et variations du ratio de la matière organique sur le carbone organique total (MO/COT %) (B)	139
Figure 3-10 : Réservoirs labiles extraits rapidement Q ₁ , extraits moins rapidement Q ₂ , et extractibles total (Q ₁ +Q ₂) (mg.kg ⁻¹) pour les trois andains A, B et C sur les composts initiaux (t0) et matures (t180)	140
Figure 3-11 : Relations linéaires entre les réservoirs Q ₁ , Q ₂ , Q ₁ +Q ₂ de chrome (Cr) et les concentrations en matière organique labile (PC %) ou récalcitrante (RC %).....	141

Chapitre 4

Figure 4-1: Extractable Ni (A), Cr (B), Cu (C) and Zn (D) (mg kg^{-1}) obtained by kinetic EDTA extractions for compost (red square), control (yellow circle) and amended (orange triangle) soil₁. The blue dashed line is the theoretical extractable metal concentration calculated for amended Soil₁ and considering extractable metals provided by the compost and by the control soil. For Ni and Cr, extractable contents in amended soil are higher than the blue dashed line indicating that they are remobilized from mineral-bearing phases of the soil. For Cu and Zn, extractable contents in amended soil are superimposable to the blue dashed line indicating that they are mainly provided by compost having the higher extractable metal content

Figure 4-2: Extractable Ni (A), Cr (B), Cu (C) and Zn (D) (mg.kg^{-1}) obtained by kinetic EDTA extractions for compost, control and amended soils at t_{3-1} , t_{11-1} and t_{3-2} . The blue dashed lines are the theoretical extractable metal concentration calculated for amended soils at t_{3-1} and t_{3-2} , considering extractable trace metals provided by the compost. The Y scale on each panel depends on the trace metal concentration.

.....	187
Figure 4-3: Analyse par diffraction aux rayons X des sols témoins sans fertilisation des Ferralsols développés sur substrats ultrabasiques, i.e. Sol1, Sol2 et Sol3 (Chapitre 4 Partie I) et du Fluvisol de la parcelle d'oranger, i.e. PO (Chapitre 4 Partie II).....	197
Figure 4-4: Analyse en Composantes Principales (ACP) réalisée sur les Ferralsols et le Fluvisol avant et après amendement. Les paramètres physico-chimiques pris en compte dans l'ACP sont : pH, C/N, carbone organique dissous (DOC, mg.kg^{-1}), matière organique (OM, g.100g^{-1}), capacité d'échange cationique (CEC, $\text{cmol}_{(+).kg}^{-1}$), concentrations totales (mg.kg^{-1}) : phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), cuivre (Cu), et zinc (Zn) et réservoirs extractibles EDTA (Q_1 , Q_2 et Q_1+Q_2 en mg.kg^{-1}) du nickel, du chrome, du cuivre et du zinc	199

Chapitre 5

Figure 5-1: Evolution of soil physical and chemical parameters: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, N and C contents (g kg^{-1}), concentrations (mg kg^{-1}) of N assimilable, Ni, Cr, Cu and Zn over the two years period (t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} , t_{11-2}) according fertilization (0, FM, D1, D2) and soil management (P and PC). Y scale is different regarding each parameter	228
Figure 5-2: Evolution of Ni and Cr total concentrations (mg kg^{-1}) regarding total C (g kg^{-1}) and P (mg kg^{-1}) concentrations over the 2-years. For P, FM modality was excluded for the linear regression model	229
Figure 5-3: Scatter plot of 1h-EDTA regarding 24h-EDTA extractable Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) grouped by the fertilization modalities. Table (e) gave the linear equation $y=ax+b$ regarding x as 24h-EDTA extractable Ni, Cr, Cu and Zn with their corresponding p-value, R^2 adjusted and highlight a significative fertilization effect. * corresponding to degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***	231
Figure 5-4: Evolution of mobilizable EDTA concentrations (mg kg^{-1}) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and t_{11-2} regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter.....	232
Figure 5-5: Evolution of extractable EDTA concentrations (%) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and t_{11-2} regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter	233

Figure 5-6: Evolution of CaCl ₂ concentrations (µg L ⁻¹) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t ₃₋₁ , t ₁₁₋₁ , t ₃₋₂ and t ₁₁₋₂ regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to the mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined Y scale is different regarding each parameter	235
Figure 5-7: Evolution of CaCl ₂ fractions of the total concentrations (%) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t ₃₋₁ , t ₁₁₋₁ , t ₃₋₂ and t ₁₁₋₂ regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to the mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter	235
Figure 5-8: Scatter plot of CaCl ₂ regarding 1h-EDTA extractable Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) grouped by the fertilization modalities. Table gave the linear equation y=ax regarding CaCl ₂ and EDTA1h extractable Ni, Cr, Cu and Zn with their corresponding p-value, R ² adjusted and highlight a significative fertilization effect when p-value <0.05 and R ² close to 1. * corresponds to degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***	236
Figure 5-9: Evolution of extractable Kd (L kg ⁻¹) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t ₃₋₁ , t ₁₁₋₁ , t ₃₋₂ and t ₁₁₋₂ regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Some Cr- and Zn- CaCl ₂ concentrations are under quantification limits.....	237
Figure 5-10: PCA which explained more than 50% of dimension 1 and 2 of the different 35 variables (a), the contribution of the top 10 variables (b) and PCA with the individuals grouped by the modality of fertilizations (c).....	240
Figure 5-11: PCA which explained less than 30% of dimension 2 and 3 of the different 35 variables (a), the contribution of the top 10 variables (b) and PCA with the individuals grouped by the modality of fertilizations (c).....	241
Figure 5-12 : Concentrations totales en chrome et nickel (A) et en cuivre et zinc (B) dans les sols (mg.kg ⁻¹) en fonction des flux cumulés d'ETM apportés par le compost sur 2 ans.....	257
Figure 5-13 : Concentrations extractibles en chrome (A), nickel (B), cuivre (C) et zinc (D) à l'EDTA 1h et 24h dans les sols (mg.kg ⁻¹) en fonction des flux cumulés d'ETM extractibles EDTA apportés par le compost sur 2 ans.....	257
Figure 5-14 : Evolution des concentrations en chrome (A) et en nickel (B) (mg kg ⁻¹) dans les sols amendés par le compost	260
Figure 5-15 : Evolution of Cr, Ni, Cu and Zn concentrations of total and extractable EDTA (mg kg ⁻¹) and CaCl ₂ (µg L ⁻¹) in soils in two sampling campaigns (t ₃₋₁ and t ₃₋₂) for the different fertilization modalities, i.e., control without fertilization 0, positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input, and soil management modalities, i.e., straw mulch (P) and cover crop (PC).....	270
Figure 5-16: Correlation matrix of concentrations (mg kg ⁻¹) of calcium (Ca), potassium (K), magnesium, (Mg), phosphorus (P), sodium (Na), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), nickel (Ni) and chromium (Cr) measured in Navel leaves in two sampling campaigns (t ₈₋₁ and t ₈₋₂). Color and gradient indicate respectively the nature and the intensity of the correlation. Crosses correspond to a non-significant correlation at p-value=0.05.....	272
Figure 5-17: Evolution of Cr (A), Ni (B), Cu (C) and Zn(D) (mg kg ⁻¹) concentrations measured in Navel leaves over the two years period (t ₈₋₁ and t ₈₋₂) according to fertilization (0, FM, D1 et D2) and soil management (P	

et PC). Y scales were different for each trace metal, i.e., until 1 mg kg ⁻¹ for Cr, 2 mg kg ⁻¹ for Ni, 5 mg kg ⁻¹ for Cu and 30 mg kg ⁻¹ for Zn	274
Figure 5-18: Log of trace metal concentrations in leaves Cr-Leaves (A), Ni-Leaves (B), Cu-Leaves (C) and Zn-Leaves (D) (mg kg ⁻¹) according to their extractable CaCl ₂ concentrations (μg L ⁻¹) in soils	275
Figure 5-19: Evolution of bioaccumulation factor (BCF) from total, EDTA and CaCl ₂ concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn to leaves regarding fertilization (0, FM, D1 and D2), soil management (P and PC) between t ₈₋₁ and t ₈₋₂ . Y scale was different for each BCF	277
Figure 5-20: Concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn contained in peels and pulps regarding fertilization (0, FM, D1, D2) soil management (P and PC) modalities at t ₈₋₂ . Concentration of Cr in pulps was under limit of quantification. Y scale was different for each trace metals and orange part.	279
Figure 5-21: Translocation factor (TF) of Cr (A), Ni (B), Cu (C) and Zn (D) according concentrations of trace metals in fruits on those respectively in leaves regarding fertilization (0, FM, D1 and D2) and soil management (P and PC) at t ₈₋₂ . Y scale was different regarding trace metal considered. Blue line indicated a TF equal to 1.....	280

Chapitre 6

Figure 6-1 : Relation linéaire entre les concentrations (mg.kg ⁻¹) en nickel, chrome, cuivre et zinc, extraits à l'eau régale et par fusion alcaline sur les composts des andains à t0 et à t180 j (Chapitre 1) et les composts épandus sur les parcelles Ferralsol et Fluvisol (Chapitre 4), avec pour chaque ETM le R ² ajusté et la p-value associée.....	303
Figure 6-2 : Comparaison des concentrations EDTA 0,01 M, EDTA 0,05 M 1h et 2h (mg.kg ⁻¹) du nickel et du chrome dans les sols témoins et amendés du Ferralsol.....	306
Figure 6-3 : Relation linéaire entre les concentrations (mg kg ⁻¹) en nickel, chrome, cuivre et zinc, extraits à EDTA 0,05 M 1 h et à 2 h, avec pour chaque ETM le R ² ajusté et la p-value associée.....	307
Figure 6-4 : Schéma représentant l'influence des temps d'extractions sur les réservoirs Q ₁ et Q ₁ +Q ₂ sur les concentrations extractibles EDTA 1 h et 24 h.....	308

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1-1 : Sources des ETM naturelles et anthropiques avec l'évolution des quantités produites (tonne/an) dans le monde en 2004, 2010 et 2019.....	11
Tableau 1-2 : Les types de réactifs principalement utilisés pour estimer les fractions solubles, échangeables, mobilisables, pseudo-totales.....	29
Tableau 1-3 : Différents protocoles d'extractions séquentielles normalisées Tessier, BCR (Bureau Communautaire des Références) et GSC (Geological Survey of Canada) modifié avec les différentes fractions identifiées pour chaque réactif	32
Tableau 1-4 : Exemples d'origine des ETM contenus dans les mafor (Houot et al. 2014)	40
Tableau 1-5 : Liste des différents types de mafor selon leur origine avec leur concentration totale en Ni, Cr, Cu et Zn (mg.kg^{-1}) selon la méthode chimique	43
Tableau 1-6 : Teneurs en eau régale dans différentes mafor. Les valeurs en rouge dépassent les valeurs autorisées par les réglementations françaises (NFU 44-051, NFU 44-095 : 60 mg.kg^{-1} pour le Ni, 120 mg.kg^{-1} pour le chrome, 300 mg.kg^{-1} pour le cuivre et 600 mg.kg^{-1} pour le zinc) (Léopold et al. 2023).....	45
Tableau 1-7 : Comparaison des concentrations en nickel et en chrome recensées dans les composts à la Réunion et en Nouvelle-Calédonie (Léopold et al. 2023).....	47
Tableau 1-8 : Solubilité du Ni, Cr, Cu et Zn dans les boues de STEP et les composts de boues de STEP avec des déchets verts selon des extractions chimiques	49
Tableau 1-9 : Quelques références sur l'effet des fertilisations par mafor sur les concentrations totales et mobiles des ETM dans différents types de sols.....	52

Chapitre 2

Tableau 2-1: Quantité de compost apporté par rapport au % massique de sol pour les trois parcelles FSol1, FSol2 et FSol3.....	81
Tableau 2-2 : Calendrier cultural et modalité de fertilisation.....	83
Tableau 2-3 : Protocole BCR modifié.....	95
Tableau 2-4 : Étape 3 de l'extraction séquentielle répétée deux fois pour valider le protocole BCR avec un cycle d'extraction pour l'étape 3 pour les composts. Les résultats présentés correspondent aux concentrations en nickel, chrome, cuivre et zinc (mg.kg^{-1}) à t0 et t+180j des composts (A, B et C). 96	96

Chapitre 3

Table 3-1: Chemical characteristics of raw materials, i.e., sewage sludges and green wastes. Trace metal concentrations are expressed on a dry weight basis ($\text{mg kg}_{\text{DW}}^{-1}$) and were obtained from aqua regia (NF 13 650). Sd are standard deviation values (CDE data, n=12 for sewage sludges, n =5 for GW)	112
Table 3-2: Mean weight loss at different maturity stages (15, 30, 45, 60, 90 and 180 days) for the three composts studied (A, B and C). Numbers in brackets correspond to the standard deviation (see method section for more information).....	113
Table 3-3: Mean physio-chemical parameters (pH; DW; the dry weight (DW, %); C/N ratio; the organic matter (OM, %); the dissolved organic carbon (DOC, g kg^{-1}); the ash (%); the decomposition rate (%); the cationic exchange capacity (CEC $\text{cmol}_{(+) } \text{kg}^{-1}$); and the concentration of major elements (g kg^{-1}), i.e., potassium (K), calcium (Ca), sodium (Na), Magnesium (Mg), Manganese (Mn), Iron (Fe) and Aluminum (Al). Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate significant differences (p-value<0.05) between each maturity stage of the composts	118

Table 3-4: Concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn measured after EDTA extractions during 1h (EDTA-1h, mg kg ⁻¹) or 24h (EDTA-24h, mg kg ⁻¹) and total concentration (mg kg ⁻¹) at different maturity stages (t=0, 15, 30, 45, 60, 90 and 180d). All values are expressed in mg kg ⁻¹ and correspond to the average of the three composts (A, B, C). Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate statistically difference at the 0.05 probability level (p-value<0.05).....	119
Table 3-5: Contribution of mobilizable Ni, Cr, Cu and Zn assessed with EDTA extraction after 1h and at 24h to total contents after 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 180d of composting. All values correspond to the average of the three composts (A, B, C). Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate statistically difference at the 0.05 probability level (p-value<0.05).....	121
Table 3-6: Kinetic parameters obtained according to Eq. 3.4 and Eq. 3.5 for Ni, Cr, Cu and Zn in the original (t=d0) and mature (t=d180) composts (A, B and C). Q ₁ , the labile pool (mg kg ⁻¹); Q ₂ , the less labile pool (mg kg ⁻¹); Q ₃ , the non-extractable pool (mg kg ⁻¹); Q _{tot} , the total concentration (mg kg ⁻¹); k ₁ and k ₂ constant rates respectively for Q ₁ and Q ₂ (min ⁻¹). Quality of adjustments between extracted and modeled values are given by the R ² coefficient.....	123

Chapitre 4

Table 4-1: Physical and chemical parameters measured on control soil (P0) and amended (PD2) soils at the three sampling campaigns t ₃₋₁ , t ₁₁₋₁ , t ₃₋₂ and averaged values between the first (t ₃₋₁ and t ₁₁₋₁) and second (t ₃₋₂) compost applied. C/N ratio, dissolved organic carbon (DOC, mg kg ⁻¹), organic matter content (OM, g 100g ⁻¹), cation capacity exchange (CEC, cmol ₍₊₎ kg ⁻¹), total concentrations (mg.kg ⁻¹) of phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), iron (Fe), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu), and zinc (Zn). Letters represent statistically significant differences (p-value<0.05 with a t-test) between control soils (P0) and compost amended soils (PD2). When no letter is given the difference for the corresponding parameter was not significant. Numbers in brackets correspond to the standard deviation	183
Table 4-2: Extractable pools (mg kg ⁻¹) and fractions (%) obtained by EDTA kinetic extractions for Ni, Cr, Cu and Zn in the studied compost, control soils (P0) and amended soils (PD2) 3 months and 11 months after the first compost application (respectively t ₃₋₁ and t ₁₁₋₁) and 3 months after the second compost application (t ₃₋₂). Q ₁ , rapidly extractable; Q ₂ , slowly extractable; Q ₃ , non-extractable; Q ₁ +Q ₂ , total extractable, R ² and standard error (ε) relate to the quality of the model computed on experimental data. Letters represent statistically significant differences (p-value<0.05) between control soils (P0) and amended soils (PD2). When no letter is given the difference for the corresponding parameters is not significant. Numbers in brackets correspond to the standard deviation. All results given for the compost corresponded to averaged values between the first compost applied (t ₃₋₁ and t ₁₁₋₁) and the second compost applied (t ₃₋₂)	188
Tableau 4-3: Paramètres physico-chimiques du Ferralsol et du Fluvisol, i.e. pH, carbone (g.kg ⁻¹), C/N, carbone organique dissous (COD) (mg kg ⁻¹), capacité d'échange cationique au pH du sol (CEC) (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹); concentrations totales en phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg), fer (Fe) (g kg ⁻¹); manganèse (Mn), nickel (Ni) et chrome (Cr) (mg kg ⁻¹).	198

Chapitre 5

Table 5-1: Physical and chemical parameters of soil control measured at t ₃₋₁ , mean of the 3 blocs without fertilization with straw and cover crop. Numbers in brackets represent standard deviation (n=6).	216
Table 5-2: Physico-chemical parameters of the mineral fertilizers NPK 0.32.16 and 15.5.20 and composts used in the study, total content dry weight (DW) measured by alkali fusion and aqua regia and comparison with the limit values of NFU 44-051 regulation. Numbers in brackets correspond to standard deviation (n=2).....	217

Table 5-3: Trace metal input in soils; *mixed in the planting hole ** input divided in two parts (65 % in July/August at flowering and fruit setting and 35% in December at fruit growing). Amount of fertilizer applied in soils	218
Table 5-4: Concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn measured in mineral fertilizers and composts after extraction with CaCl ₂ (µg L ⁻¹) or with EDTA during 1h or 24h (mg kg ⁻¹). Their respective % of the total metal concentration measured by alkali fusion were also presented. Numbers in brackets are the standard deviation (n=3).....	223
Table 5-5: Total trace metal concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn (mg kg ⁻¹) measured in straw and in cover crops regarding the fertilization at the end of the 2-years. Brackets correspond to the standard deviation of the three blocks.....	223
Table 5-6: Soils characteristics in the beginning of the field experiment t ₃₋₁ regarding fertilization impact, asterisks correspond on different p-value: 0.05 - 0.01 *; 0.01 – 0.001 **; <0.001 ***. Numbers in bracket corresponded on standard deviation.....	225
Table 5-7: Igeo was calculated regarding the mean of the soil management per fertilization modality at the sampling time t ₁₁₋₂ . The background value used corresponded to the soil control without fertilization at t ₃₋₁	229
Table 5-8: Effect of fertilization and soil management regarding soil parameters over the two-years experiment. Statistical analyses resulting of a linear mixed model with bloc as an aleatory factor, with ns non significantly difference, and * corresponding to the degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***	230
Table 5-9: Calculation of the linear regression regarding CaCl ₂ extractable concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn and their Kd coefficient regarding the soil parameters of pH and C concentration (mg kg ⁻¹). * corresponding to p-values with a degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***	238
Tableau 5-10 : Concentrations en chrome, nickel, cuivre et zinc (mg kg ⁻¹) mesurées dans le compost de l'étude correspondant aux valeurs moyennes de la Partie 1 mesurées par fusion alcaline.....	260
Table 5-11: Trace metal input in soils; *mixed in the planting hole ** input divided in two parts (65% in July/August at flowering and fruit setting and 35% in December at fruit growing per tree)	264
Table 5-12: Physico-chemical parameters of the mineral fertilizers NPK 0.32.16 and 15.5.20 and composts used in the study, total content dry weight (DW) measured by alkali fusion and aqua regal and comparison with the limit values of NFU 44-051 regulation. Numbers in brackets correspond to standard deviation (n=2).....	265
Table 5-13: Mean concentrations (mg kg ⁻¹) of calcium (Ca), potassium (K), magnesium, (Mg), phosphorus (P), sodium (Na), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), nickel (Ni) and chromium (Cr) measured in Navel leaves in two sampling campaigns (t ₈₋₁ and t ₈₋₂) for the different fertilization modalities, i.e., control without fertilization 0, positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input, and soil management modalities, i.e., straw mulch (P) and cover crop (PC). Numbers in bracket represent standard deviation (n=3).....	271
Table 5-14: Statistic effect of time, fertilization and soil management factors on the concentrations of major and minor elements in Navel leaves. Results came from a mixed linear model with bloc factor as a random factor. Asterisks correspond to p-value ranged <0.05-0.01 *, 0.01-0.001**and <0.001***	273
Table 5-15: Linear regression between leave concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn according to their extractable CaCl ₂ , EDTA and total concentrations measured in soils for all fertilization and soil management modalities combined. ns corresponded to not statistically fit with the linear regression model (p-value > 0.05) and R ² a corresponded to adjusted R ²	276
Table 5-16: Statistic effect of time, fertilization and soil management of Cr, Ni, Cu and Zn bioaccumulation factors (BCF) by considering concentrations measured in leaves and extractable CaCl ₂ (BCF _{CaCl2}), EDTA (BCF _{EDTA}) and total (BCF _{total}) concentrations in soils. Results are issues from a mixed linear regression model with the bloc as a random factor	277

Table 5-17: Estimated daily intake (EDI mg kg bw⁻¹day⁻¹) in Ni, Cu and Zn in an orange of 200 g considering 85% of humidity and for a person of 70 kg, according to fertilization (0, FM, D1 et D2) and soil management (P et PC) modalities with the reference dose (RfD mg kg bw⁻¹ day⁻¹) for each trace metal issue to US EPA.
 280

Chapitre 6

Tableau 6-1 : Concentration (mg.kg ⁻¹) en phosphore, potassium, magnésium, fer, manganèse, nickel, chrome, cuivre et zinc des composts utilisés sur les parcelles agricoles Ferralsol et Fluvisol (Chapitres 4 et 5) déterminées après attaque à l'eau régale ou fusion alcaline.....	302
Tableau 6-2 : Concentration en nickel (Ni), chrome (Cr), cuivre (Cu) et zinc (Zn) (mg kg ⁻¹) extrait à l'EDTA 0,01 M 2 h, EDTA 0,05 M 1 h et EDTA 0,05 M 2 h. Les échantillons analysés sont les co-composts de déchets verts avec des boues de station d'épuration (DV +STEP) appliqués sur les parcelles Ferralsol et Fluvisol (Chapitre 4) et divers déchets organiques (DV+DO) et deux composts de déchets verts (DV) ; les sols témoins et amendés sur Fluvisol et Ferralsol ; un échantillon certifié CRM n°483 qui est un sol amendé avec des boues de stations d'épurations avec les valeurs certifiées obtenues selon l'extraction à l'EDTA 0,05 M 1 h.....	305
Tableau 6-3 : Réservoirs extractibles rapidement (Q ₁), total extractibles (Q ₁ +Q ₂) (mg kg ⁻¹) et leur ratio respectif des concentrations en ETM mesurées à 1h (%1hEDTA/Q ₁) et à 24h (%24hEDTA/(Q ₁ +Q ₂)) pour le nickel, chrome, cuivre et zinc sur les Ferralsol et Fluvisol (Chapitre 4).....	311

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

COD	Carbone organique dissout
DO	Déchet organique
DV	Déchet vert
EDTA	Acide éthylène diamine de chlorure de calcium
ETM	Eléments traces métalliques
FPGN	Fond pédogéochimique naturel
Mafor	Matière fertilisante d'origine résiduaire
MO	Matière organique
MOS	Matière organique du sol
MOP	Matière organique particulaire
MOD	Matière organique dissoute
AH	Acide humique
AF	Acide fulvique
SRA	Station de recherche agronomique
STEP	Station d'épuration

INTRODUCTION GENERALE

Les terres arables couvrent une superficie de 33 millions de km², soit 6,4 % de la superficie totale de la planète. Seuls 15 millions de km² de ces surfaces sont cultivés et cette proportion est en constante diminution en raison de la dégradation irréversible des sols (salinisation, pollution...) ainsi que de la croissance démographique qui impose une urbanisation toujours plus étendue. En 1960, 0,33 ha de terre étaient disponibles par habitant dans le monde contre 0,16 ha en 2010 (Brabant 2010). Dans ce contexte, la production alimentaire est devenue un des enjeux majeurs de l'Humanité, au même titre que l'accès à l'eau ou à la santé. D'ici 2050, la dégradation des sols affectera 2 milliards de personnes dans le monde selon les Nations Unies et concernera un tiers de la surface des terres arables. Les principales causes de cette dégradation sont l'agriculture intensive avec le recours aux engrais et pesticides, la déforestation, les pollutions industrielles et l'artificialisation des sols.

Les sols sont constitués de plusieurs compartiments dont la matière organique du sol (MOS) qui joue un rôle majeur dans leur qualité (Navel 2011). En effet, la MOS est un indicateur de la fertilité et de la capacité de production d'un sol. Les matières organiques impactent les propriétés physico-chimiques du sol en améliorant la structure, la capacité de rétention en eau et d'échange cationique (Francou 2003; Kirkby et al. 2011; Murphy 2015). De plus, elles sont impliquées dans les grands cycles biogéochimiques des éléments nutritifs du sol. Dans un contexte d'accroissement de la sécurité alimentaire, il est nécessaire d'adopter une approche intégrée de la gestion de la fertilité des sols reposant sur des pratiques agricoles raisonnées telles que l'utilisation d'engrais, en y substituant autant que possible des pratiques plus durables telles que l'utilisation d'intrants organiques et les rotations de culture (légumineuses) (ADEME 2018; Houot et al. 2014).

De nos jours, la production des déchets organiques est estimée à 2 milliards de tonnes par an dans le monde pour les déchets solides municipaux (Kaza et al. 2018). Le recyclage de ces déchets par un retour au sol apparaît alors comme une solution pertinente pour palier l'appauvrissement des sols en éléments nutritifs. Le procédé de recyclage tel que nous le connaissons s'est développé il y a environ 50 ans, mais le concept de réutiliser des matériaux existe depuis des milliers d'années. À la fin du 19^e siècle, la *Terra preta de índio*, aussi appelée Terre noire amazonienne a été découverte (Lehmann 2009). Ce sol est étonnement connu pour être très riche en matière organique et en éléments nutritifs (azote, potassium, phosphore) dans un environnement tropical peu fertile où les sols sont en général fortement altérés par les conditions climatiques. L'origine de ce sol est encore très controversée entre une création géogène ou anthropique. L'une des théories possibles serait liée aux populations Amérindiennes, entre -2500 et -500 ans, qui apportaient au sol du charbon, des cendres et d'autres déchets organiques domestiques selon des pratiques coutumières ; ou selon une démarche qui pourrait être volontaire dans le but d'améliorer la

production agricole (Glaser et al. 2004; Soentgen et al. 2017). Le recyclage des déchets organiques par épandage sur les sols agricoles constitue donc une valorisation intéressante du fait de leurs fortes teneurs en éléments nutritifs, *i.e.* azote, phosphore, potassium, magnésium, calcium supérieures à 2 %, et en matière organique, *i.e.* carbone pouvant atteindre 87 % améliorant les propriétés physico-chimiques et biologiques du sol (Gonawala and Jardosh 2018; Sayara et al. 2020; Siedt et al. 2021).

Les matières fertilisantes d'origine résiduaire (mafor) désignent l'ensemble des matières fertilisantes organiques et minérales issues des activités humaines telles que les effluents d'élevage, agroindustriels, les ordures ménagères, les boues d'épuration, les produits issus de déchets verts, les centres (ADEME 2018; Houot et al. 2014). Le gisement des mafor est très important avec 729 millions de tonnes de matière brute produites en France, dont 300 millions sont épandus sur les sols agricoles (ADEME 2018). Le recyclage des mafor présente de multiples intérêts en agriculture tout en s'inscrivant dans une démarche d'économie circulaire (Gaillot et al. 2015; Hargreaves et al. 2008; Houot et al. 2016; Sayara et al. 2020; Sharma et al. 2019). Cependant, les déchets organiques peuvent contenir des contaminants organiques et inorganiques, potentiellement toxiques, ainsi que des micro-organismes notamment des pathogènes. La qualité des mafor est ainsi évaluée selon des critères d'innocuité fixés par les normes en vigueur (concentrations en éléments métalliques, composés organiques, pathogènes, inertes et impuretés) et des critères d'efficacité agronomique (stabilité, disponibilité de l'azote) afin de pouvoir les utiliser efficacement en agriculture, sans crainte de générer des risques environnementaux et sanitaires (Avadí et al. 2022; Baize et al. 2005; Doelsch et al. 2010; Gaillot et al. 2015; Hargreaves et al. 2008; Smith 2009; Westerman and Bicudo 2005).

Parmi les risques de contamination possible des sols et des cultures, les éléments traces métalliques (ETM) ont une place historiquement prépondérante. Bien que les concentrations en ETM dans les mafor soient variables selon leur nature, le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) sont fréquemment recensés dans les mafor issus d'effluents d'élevage ou de boues de station d'épuration liée à l'alimentation animale (Houot et al. 2014; Legros et al. 2013; Lopes et al. 2011). Or, la mesure des concentrations totales en ETM ne permet pas d'apprécier leur dynamique de mobilité et/ou solubilité ainsi que leur biodisponibilité et leur (éco)toxicité potentielle pour l'environnement. La mobilité d'un élément correspond à son aptitude à migrer d'un compartiment du sol à un autre, par exemple des phases solides minérales et/ou organiques vers la solution du sol (Juste et Solda 1988). La biodisponibilité se définit quant à elle comme le degré d'assimilation d'un élément par un organisme (Qasim 2015). La spéciation correspond ainsi aux différentes formes chimiques sous lesquelles les ETM sont présents et interagissent avec les divers constituants du sol et impactera donc la disponibilité et la mobilité des ETM (Cuvier et al. 2021; Hass et Fine 2010).

Afin d'estimer les fractions mobiles et disponibles des ETM dans le sol ou les mafor, des extractions chimiques sont fréquemment utilisées. Les extractions simples consistent à mettre en solution des éléments présents dans le sol. Différents types de réactifs sont répertoriés dans la littérature (Cornu et Clozel-Leloup 2000; Lebourg et al. 1996). Parmi eux les sels, comme le CaCl_2 , permettent de mettre en évidence des fractions échangeables ou encore les chélatants, comme l'EDTA, permettent d'extraire des fractions mobilisables (Quevauviller et al. 1997). Cependant, ces extractions ne sont pas spécifiques des compartiments du sol, elles ne renseignent *a priori* pas sur la spéciation des ETM, et représentent plus ou moins bien certaines fonctions environnementales. Les extractions séquentielles permettent de préciser les formes mobiles d'ETM extraites dans les différentes phases minérales ou organiques d'un sol en utilisant une succession d'extractions simples (Quevauviller et al. 1997; Ure et Davidson 2008). Bien que les extractions séquentielles soient abondamment répertoriées dans la littérature, elles sont critiquées du fait d'un certain manque de sélectivité des réactifs. Pour pallier ces limitations, la spéciation des ETM peut également être caractérisée par l'utilisation de méthodes de spectroscopie qui donnent directement accès aux formes chimiques des éléments ciblés. Bien qu'elle nécessite une certaine expertise et un accès à des outils analytiques dont certains sont très spécifiques (grands instruments tels que les dispositifs de rayonnement synchrotron), cette approche s'est relativement bien développée ces vingt dernières années (Kopittke et al. 2017; Lombi et Susini 2009). En revanche, qu'il s'agisse d'extractions séquentielles ou d'analyses directes de la spéciation, les informations obtenues sont statiques et ne renseignent pas, ou seulement partiellement, sur la dynamique des éléments ciblés. Ainsi, une approche complémentaire permettant de préciser les vitesses de mobilisation des ETM à l'aide d'extractions cinétiques avec un même réactif (classiquement l'EDTA) est de plus en plus souvent utilisée (Fangueiro et al. 2005; Labanowski et al. 2008; Pasquet et al. 2018; Santos et al. 2010). Cependant, à notre connaissance, elle n'a jamais été utilisée directement sur des mafor.

La Nouvelle-Calédonie est un territoire d'outre-mer français localisé dans le Pacifique Sud-Ouest. Elle présente un patrimoine naturel exceptionnel, dont un lagon partiellement classé au patrimoine mondial de l'UNESCO. Cet archipel possède un climat sub-tropical aride à tropical humide et demeure géographiquement isolé (IOEM 2019). La Nouvelle-Calédonie est fortement dépendante des importations aussi bien pour les denrées alimentaires que pour les matières premières. C'est pourquoi, il existe une réelle volonté de dynamiser son secteur agricole afin d'accroître son autosuffisance alimentaire. En parallèle, les filières de recyclage se développent avec notamment le compostage des boues de stations d'épuration et des déchets verts (ADEME 2018). Enfin, la Nouvelle-Calédonie possède une réelle spécificité géographique avec un tiers de son territoire constitué de massifs ultrabasiques présentant des faibles concentrations en calcium (Ca), phosphore (P) et potassium (K), mais des concentrations conséquentes en fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), manganèse (Mn) ou cobalt (Co). Dans un tel contexte pédogéochimique,

il est d'intérêt d'épandre des mafor pour pallier à la faible fertilité (Becquer et al. 2010; Becquer et al. 2006; Latham et al. 1978). Cependant en raison du substrat ultrabasique riche en fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), manganèse (Mn) et cobalt (Co), les mafor produits sur le territoire peuvent contenir des concentrations en nickel et en chrome, *a priori*, géogènes (300 et 1 000 mg kg⁻¹ respectivement) qui dépassent jusqu'à 10 fois les concentrations autorisées par la réglementation française concernant l'épandage de composts de matière d'intérêt agronomique issues de traitement des eaux (NFU 44-095), les rendant ainsi inappropriés pour un apport sur les sols agricoles.

L'objectif du présent travail de thèse, dont les travaux sont partie intégrante du projet ValoPRO-NC, était de déterminer le comportement du nickel, chrome, cuivre et zinc dans les mafor, depuis le processus de compostage jusqu'à leur épandage sur des sols agricoles. En raison de la problématique concernant les concentrations en nickel et en chrome, ces éléments ont été plus particulièrement ciblés. La dynamique de ces ETM durant le processus de compostage, mais également après leur épandage de compost sur des sols tropicaux, est en effet peu connue. Ainsi le devenir du nickel et du chrome, mais également du cuivre et du zinc, habituellement présents dans de nombreux sols tempérés, ont été étudiés pendant le processus de compostage, puis dans des sols amendés.

Le présent manuscrit est organisé en six chapitres. Le premier chapitre reprend une revue bibliographique sur les interactions physico-chimiques des ETM avec les différents compartiments des sols, l'impact de l'apport de mafor sur le devenir des ETM dans les sols ainsi que les méthodes chimiques permettant d'évaluer leur comportement. Le cas de la Nouvelle-Calédonie est détaillé afin de montrer la spécificité de territoire pour ce sujet d'étude. Le second chapitre décrit les matériels et méthodes utilisés au cours de ce travail de thèse, soit les sites d'études, les stratégies d'échantillonnage et les méthodes d'analyses mises en œuvre. Les chapitres suivants présentent des résultats issus de ce travail de thèse. Le troisième chapitre décrit l'influence du compostage sur la mobilité et la spéciation du nickel, chrome, cuivre et zinc. Le chrome ayant un comportement différent des autres ETM, une étude plus poussée a été réalisée sur sa spéciation (synchrotron) et sur son lien avec l'évolution de la matière organique labile pendant le compostage. Le quatrième chapitre s'intéresse à l'impact de l'épandage du compost sur la solubilisation des ETM de deux sols contrastés chimiquement, et représentatifs de deux filières agricoles, la sylviculture et l'agrumiculture. Ces deux filières pourraient représenter des filières de recyclage à court terme de mafor présentant de telles concentrations en nickel et en chrome. L'approche par extractions cinétiques a permis d'évaluer l'évolution des fractions mobiles des ETM dans les sols amendés avec le compost. Ces résultats permettent d'évaluer le risque associé à la valorisation d'un compost produit localement sur deux types de sol. Le cinquième chapitre porte sur l'évolution de la mobilité du nickel, chrome, cuivre et zinc sur un verger *Washington Navel*. Une première partie vise à déterminer l'évolution de leur mobilité et disponibilité en réponse aux fertilisations (apport de compost notamment) et des pratiques

INTRODUCTION GENERALE

agroécologiques de gestion des sols des lignes de plantation (paillage et plantes de couverture). Une approche expérimentale par des extractions chimiques (CaCl_2 et EDTA) a permis d'estimer le comportement des ETM en fonction des paramètres physico-chimiques et des modalités de fertilisation et gestion du sol. La deuxième partie de ce chapitre porte sur le transfert du nickel, chrome, cuivre et zinc dans le système sol-plante en comparant les méthodes chimiques pour évaluer la mobilité avec les concentrations réelles mesurées dans les feuilles et les fruits récoltés. Ces résultats ont permis d'appréhender le facteur de bioaccumulation des ETM et d'évaluer le risque pour la santé humaine de consommer les fruits produits sur une parcelle ayant reçu différentes doses d'amendement et ayant fait l'objet de différentes pratiques agroécologiques. Le sixième chapitre fait le bilan de l'applicabilité des usages et des normes pour déterminer les concentrations totales, mobiles et disponibles dans les amendements organiques, les sols et les sols amendés dans le contexte néo-Calédonien. Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion sur l'ensemble des résultats qui ont permis de mieux appréhender le comportement des ETM, du compostage à l'épandage des mafor dans les agrosystèmes en Nouvelle-Calédonie. Des perspectives à ce travail sont également présentées et discutées concernant les directions à suivre pour mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les ETM et la minéralisation de la matière organique pendant le compostage et dans les sols amendés et ainsi évaluer le risque environnemental et sanitaire lié à la valorisation sur le long-terme du compost dans les agrosystèmes en Nouvelle-Calédonie.

Chapitre 1 ÉTAT DE L'ART

I. Les éléments traces métalliques (ETM) dans le sol

I.1. Les constituants des sols

Le sol est différemment défini selon les disciplines concernées, en agronomie, archéologie ou pédologie. En 2014, L'association Française de l'étude du sol (AFES) a proposé la définition suivante : Le sol est « un volume qui s'étend depuis la surface de la Terre jusqu'à une profondeur marquée par l'apparition d'une roche dure ou meuble, peu altérée, ou peu marquée par la pédogenèse. L'épaisseur du sol peut varier de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres, ou plus. Il constitue, localement, une partie de la couverture pédologique qui s'étend à l'ensemble de la surface de la Terre. Il comporte le plus souvent plusieurs horizons correspondant à une organisation des constituants organiques et/ou minéraux (la terre). Cette organisation est le résultat de la pédogenèse et de l'altération du matériau parental. Il est le lieu d'une intense activité biologique (racines, faune et micro-organismes). »

Le sol est un milieu triphasique complexe, constitué de différents compartiments avec une phase gazeuse, aqueuse et solide (**Figure 1-1**) (Darcheville 2008). La phase gazeuse correspond à « l'atmosphère du sol » et joue un rôle majeur dans l'activité des micro-organismes, la croissance des racines et des végétaux. Les éléments essentiels sont l'oxygène et le dioxyde de carbone et peuvent provenir de la dégradation de la matière organique (CO_2 , H_2 , CH_4). La phase liquide, appelée également la « solution du sol », est alimentée par les eaux de pluie ou d'irrigation et contient des ions minéraux dissous et des molécules organiques. Les ions solubles contenus dans la solution du sol proviennent de l'altération du sol, de la minéralisation de la matière organique, des apports anthropiques (engrais solubles...). La phase solide représente quant à elle 50-70 % du volume et est formée de trois constituants : les éléments minéraux (90 % du volume total), organiques et biotiques (faune, flore, micro-organismes) (Navel 2011). Les phases liquides et solides sont étayées plus en détail car ce sont les constituants du sol dont nous nous intéressons plus en particulier dans ce travail.

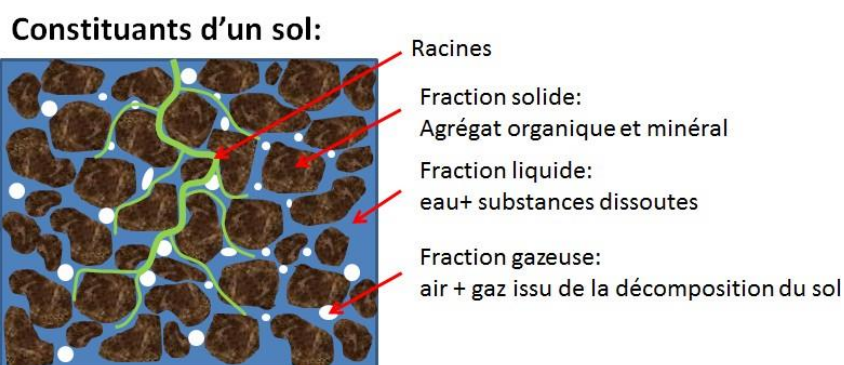


Figure 1-1 : Les compartiments du sol (Cortet 2018)

1.1.1. La phase aqueuse du sol

La solution du sol est constituée d'éléments minéraux et organiques dissous et particulaires provenant d'apports externes (anthropiques, notamment agricoles) et des échanges internes avec la phase solide du sol (Musy and Soutter 1991). La composition dépend du contexte géologique, des constituants de l'eau de pluie et de percolation dans le sol et de la matière organique présente. Des relations particulières existent entre l'eau et les différents compartiments du sol qui font que cette eau du sol n'est pas entièrement ni durablement disponible. L'eau du sol se divise en quatre fractions : (1) l'eau de constitution des minéraux hydratés qui entre dans la composition chimique des roches et est totalement indisponible à minima jusqu'à l'altération des minéraux ; (2) l'eau fortement adsorbée à la surface des colloïdes minéraux et organiques (argiles, humus) qui n'est pas utilisée par les végétaux mais peut intervenir dans les phénomènes d'évaporation ; (3) l'eau de rétention capillaire qui constitue les films et microporosités du sol et est utilisée par les végétaux ; cette eau peut s'évaporer, mais elle n'intervient pas dans l'approvisionnement des nappes ; (4) l'eau gravitaire qui correspond à la réserve hydrologique du sol (Bien 2013).

1.1.2. La phase solide du sol

1.1.2.1. Les éléments minéraux

Les éléments minéraux du sol sont issus de la dégradation biologique, physique et chimique de la roche mère par les processus de pédogénèse. Ils composent l'architecture du sol et peuvent être décrits de trois manières différentes telles que (1) la composition élémentaire qui correspond à la teneur des éléments chimiques ; (2) la minéralogie du sol qui correspond la nature et les teneurs en minéraux ; (3) la composition granulométrique des proportions et dimensions des particules (Calvet 2003).

Pour la composition élémentaire, sur l'ensemble des sols de la planète, les teneurs moyennes pour les neuf éléments chimiques principaux (O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg et Ti) sont quasiment identiques. Les cinq éléments les plus abondants sont l'oxygène et la silice, l'aluminium, le fer et le calcium (Sposito 1989).

Pour la composition minéralogique, les minéraux primaires correspondent aux minéraux constituant la roche mère (quartz, feldspath, ...). Les minéraux secondaires sont issus de l'altération des minéraux primaires et de la précipitation des éléments dissous. La minéralogie résulte de la réactivité spécifique des sols dont les argiles minéralogiques et les oxydes et les hydroxydes métalliques qui possèdent une grande réactivité vis-à-vis des autres compartiments du sol. Les argiles ont comme particularité leur morphologie (feuilletés composés de couches tétraédriques de silice et octaédriques d'hydroxydes métalliques), leur surface spécifique (entre 15 et 800m².g⁻¹) (Hillel 1998), leur capacité d'échange cationique (entre 2 et 200 cmol.kg⁻¹) (Alloway 1995) et leur capacité d'absorption de l'eau. Ces différentes caractéristiques

permettent aux argiles minéralogiques d'avoir de fortes capacités d'adsorption des cations et notamment des ETM. Les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse représentent également des éléments importants dans la réactivité des sols. Ils possèdent des assemblages différents plus ou moins complexes entre les éléments métalliques et les groupements hydroxyles (OH).

La composition granulométrique correspond à la répartition des minéraux en fonction de leur taille. Ce paramètre ne tient pas en compte de la nature et la composition des minéraux, mais de l'organisation spatiale des particules du sol (Calvet 2003).

1.1.2.2. Les éléments organiques

Les éléments organiques du sol ont pour origine la dégradation des débris des végétaux et animaux dans les horizons de surface. Ils se composent de la biomasse (organismes vivants, microflore, microfaune), de la matière organique fraîche (débris végétaux et animaux), de composés organiques intermédiaires (matière organique transitoire résultant de l'évolution de la matière organique fraîche) et de composés organiques stabilisés (matières humiques de l'évolution des matières précédentes) (Duchaufour 1997). La biomasse contient des matériaux facilement dégradables utilisés par les microorganismes du sol comme substrat. La décomposition des molécules complexes présentes dans la matière organique fraîche engendre la libération de composés simples et solubles le plus souvent dont une partie subira le processus de minéralisation (production d'éléments minéraux CO₂, nitrate, carbonate...), et l'autre partie celui d'humification (polymérisation d'éléments organiques amorphes, se liant aux argiles) (Duchaufour 1997). La matière organique du sol (MOS) est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg) dont les proportions varient en fonction des constituants organiques présents, leurs stades de décomposition et de la composition du sol. Par ailleurs, la dégradation de la MOS est influencée par les conditions physico-chimiques du milieu (pH, O₂, humidité, température...) et les microorganismes présents jouant un rôle majeur dans l'activité biologique des sols. La MOS est un élément de la fertilité et un indicateur de la capacité de production d'un sol. Les matières organiques influencent les propriétés physico-chimiques du sol en favorisant la stabilité des agrégats et la structure du sol, mais également en augmentant la capacité de rétention en eau et la capacité d'échange cationique (CEC) (Navel 2011).

Nous développerons la MOS en tant que phase porteuse d'ETM dans le sol dans la suite du chapitre (cf. 1.3.3) avec les autres phases porteuses d'ETM dans le sol, *i.e.*, les argiles, les oxydes/hydroxydes de Fe, Al et Mn, les carbonates et les phosphates.

1.2. La présence des ETM dans les sols

La lithosphère, aussi appelée croûte terrestre est composée de 80 éléments chimiques dont 12 éléments majeurs et 68 éléments traces. Ces derniers sont présents à une concentration inférieure à 0,1 % et représentent 0,6 % de la masse totale de la lithosphère (Baize 1997). Lorsque les éléments font partie de la famille chimique des métaux (Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb et Fe) et métalloïdes (As, Sb), ils sont désignés par le terme générique « éléments traces métalliques » (ETM) (Baize 2009; Kabata-Pendias et Pendias 2001). Cette dénomination sera par la suite utilisée dans l'ensemble du manuscrit.

1.2.1. Les origines des ETM dans les sols

Les ETM sont présents naturellement dans l'environnement comme une résultante de différents processus géologiques (volcanisme, érosion des roches et formation des sols). On parle alors du fond géochimique. Néanmoins, diverses activités anthropiques (retombées atmosphériques d'origine industrielles, apports de matières fertilisantes organiques ou minérales) représentent des sources importantes, parfois supérieures aux sources naturelles d'ETM.

1.2.1.1. Origine naturelle

L'origine des ETM dans les sols est liée à la roche-mère, le matériau géologique dont le sol est issu. Les teneurs naturelles des ETM constituent donc le fond pédogéochimique naturel (FPGN) dans un sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques en dehors de tout apport d'origine anthropique (Baize 1997). A travers les différents processus pédogénétiques, le FPGN peut se distinguer du « fond géochimique » local et initial. Il peut en effet se diversifier horizontalement et/ou verticalement (d'un horizon à un autre) par des phénomènes d'érosion, d'altération, de lixiviation, de migrations, de redistributions et éventuellement de concentration de matières. Ainsi, pour les sols les plus anciens et différenciés, les FPGN peuvent être très différents des fonds géochimiques initiaux, notamment dans les horizons très appauvris ou dans ceux où divers ETM s'accumulent (Baize 2009). Les sols développés sur des roches magmatiques, sédimentaires et métamorphiques, présentent généralement des concentrations en nickel, chrome et cuivre supérieures aux valeurs seuils définis par l'arrêté du 8 janvier 1998 qui impose les concentrations en ETM maximales dans les sols recevant des amendements agricoles (Baize et al. 2005; Collin et Doelsch 2008; Doelsch et al. 2006). Des concentrations encore plus importantes sont mesurées dans les sols développés sur des roches ultrabasiques (Dublet et al. 2012; Fandeur et al. 2009; Garnier et al. 2009). Par ailleurs, les apports aériens peuvent également intervenir dans la composition du FPGN (Pacyna et al. 2009). Ces émissions atmosphériques proviennent de l'activité volcanique, les embruns maritimes et les vents lointains. Les éléments sont alors disséminés naturellement sur les sols.

1.2.1.2. Origine anthropique

Les activités anthropiques modifient la composition en ETM des sols (Bourrelier et Berthelin 1998), à travers l'agriculture, les industries (émission de particules métalliques sous forme de poussière), le stockage des déchets. Cette contribution à la pollution des sols peut être diffuse (plusieurs hectares) ou ponctuelle (quelques m²). L'origine de la pollution agricole s'explique par l'utilisation intensive d'engrais, d'amendements et de pesticides mais aussi parfois par l'irrigation avec des ressources en eaux contaminées. Les engrais minéraux contribuent classiquement à une contamination des sols en cadmium (engrais phosphaté) et les pesticides à une contamination en arsenic, cuivre, mercure, manganèse et plomb. L'épandage de lisiers ou de fumiers peut être une source importante de cuivre et de zinc (Doelsch et al. 2010; Legros et al. 2013). Les boues de station d'épuration, les composts d'ordures ménagères ou les effluents des industries agroalimentaires contribuent également à l'apport d'ETM dans les sols (Amlinger et al. 2004; Hargreaves et al. 2008; Lopes et al. 2011; Smith 2009). Enfin, les activités industrielles, métallurgiques, sidérurgiques émettent des poussières et/ou gaz et produisent des effluents liquides plus ou moins riches en ETM qui sont ensuite susceptibles d'être dispersés dans l'environnement, et notamment dans et/ou à la surface des sols (Poznanović Spahić et al. 2019). Le **Tableau 1-1** résume les différentes origines naturelles et anthropiques pour les ETM auxquels nous nous intéressons dans ce manuscrit.

Tableau 1-1 : Sources des ETM naturelles et anthropiques avec l'évolution des quantités produites (tonne/an) dans le monde en 2004, 2010 et 2019

ETM	Sources naturelles	Sources anthropiques	2004 (t.an ⁻¹)	2010 (t.an ⁻¹)	2019 (t.an ⁻¹)	Références
Ni	Présence terrestre et atmosphère Croûte terrestre : 0,8 à 0,9 % Sols : 20 mg.kg ⁻¹	Industries chimiques et métallique. Agriculture : épandage boues d'épuration	1 400 000	1 550 000	2 000 000	Flem et al 2022 Alloway, 2012
Cr	Présence terrestre et atmosphérique Sols : 50 mg.kg ⁻¹	Industries métalliques. Agents de préservation du bois	17 000 000	22 000 000	44 000 000	Garside, 2022 Alloway, 2012
Cu	Présence terrestre et atmosphérique Croute terrestre : 0,5 à 5 % Sols : 10 à 40 mg.kg ⁻¹	Industries métallurgiques. Agriculture : fertilisants, biocides, alimentation animale	14 500 000	16 200 000	20 500 000	BRGM, 2019 Alloway, 2012
Zn	Présence dans les roches et les sols	Industrie chimique, cosmétique et métallurgique. Agriculture : insecticide, fongicide	9 100 000	12 000 000	12 800 000	Garside, 2022 Alloway, 2012

1.2.2. Les caractéristiques géochimiques des ETM considérés dans l'étude

Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à quatre ETM : le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn). Le nickel et le chrome ont été choisis car ils présentent des concentrations élevées dans les sols développés sur roches ultrabasiques qui représentent une fraction importante des sols de Nouvelle-Calédonie ; et pourraient ainsi avoir un signal géogène. À l'inverse, le cuivre et le zinc ont été choisis du fait de leur concentration bien plus faible dans ces sols, mais également car ces deux ETM ont été beaucoup étudiés en contexte tempéré du fait de leur abondance parfois significative dans les sols de ces régions et dans les déchets organiques ; ils pourraient quant à eux avoir un signal anthropique (Tella et al. 2013).

1.2.2.1. Le chrome

Le chrome est distribué dans la croûte terrestre, essentiellement sous la forme d'un minéral qui se nomme la chromite (FeCr_2O_4) (Pichard et al. 2005). Cet ETM est naturellement présent dans les sols, mais sa concentration est significativement plus élevée dans les sols associés aux roches ultrabasiques. Les principales activités anthropiques sources de chrome dans l'environnement sont la mine, le traitement de bois, la métallurgie, la chimie ou les industries de tannerie et chromage. Le chrome est présent dans les sols sous différents états d'oxydation et principalement sous ses formes trivalente Cr(III) et hexavalente Cr(VI). La forme trivalente Cr(III) est présente sous forme cationique (Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$) ou neutre ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) en solution (**Figure 1-2**). Sa solubilité est faible ($K_{\text{s}(\text{Cr}(\text{OH})_3)}=6,7 \cdot 10^{-31}$). De plus, cette forme trivalente du chrome a tendance à être efficacement retenue à la surface des solides et à former des complexes organo-métalliques avec la matière organique (Laborda et al. 2007). Enfin, le Cr(III) possède des propriétés chimiques comparables à celles du fer trivalent Fe(III) et du manganèse trivalent Mn(III) et s'associe fréquemment à ces éléments dans les minéraux. C'est notamment la raison pour laquelle le Cr(III) s'incorpore bien dans la structure des oxydes de fer et/ou de manganèse dans les sols (Bolaños-Benítez et al. 2018; X. Wang et al. 2015).

La forme oxydée Cr(VI) est présente sous forme d'oxy-anion HCrO_4^- et CrO_4^{2-} selon la gamme de pH (**Figure 1-2**). Cette forme hexavalente présente la particularité d'être très mobile et fortement toxique (Banks et al. 2006; Bolaños-benítez et al. 2020; Fendorf 1995; Garnier et al. 2009). Cependant, compte tenu de leur caractère anionique, la mobilité des espèces solubles de Cr(VI) peut être limitée du fait d'interactions avec les surfaces chargées positivement de certains minéraux des sols, tels que les oxydes de fer (Becquer et al. 2003; Garnier et al. 2006, 2021).

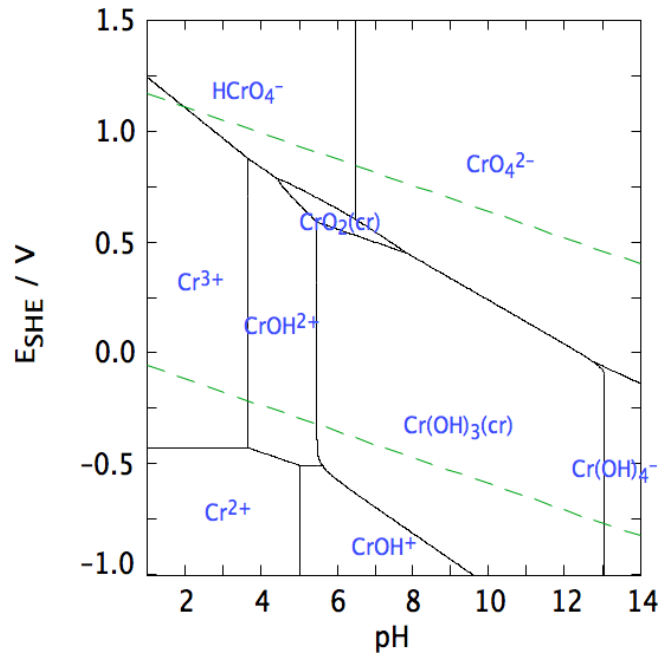


Figure 1-2 : Diagramme Eh-pH pour le chrome calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de 10^{-5}M et une force ionique de 10^{-3}M .

1.2.2.2. Le nickel

La principale source naturelle du nickel correspond aux roches magmatiques, ultrabasiques (péridotites), dans lesquelles il est associé à des silicates ferromagnésiens (olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ et enstatite MgSiO_3). L'altération de ces roches conduit à des accumulations de nickel à des concentrations suffisantes pour constituer des gisements de nickel. Ces gisements se présentent sous deux formes, en fonction de l'élément auquel le nickel est associé. Dans les gisements dits « oxydés », il est associé au fer dans des oxydes de fer (goethite FeOOH et hématite Fe_2O_3). Dans les gisements dits « silicatés », il est associé au silicium et au magnésium dans des phyllosilicates (serpentine $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Ces deux types de gisements représentent environ 60 % des réserves connues de nickel (Butt et Cluzel 2013). On les trouve notamment en Nouvelle-Calédonie, où ils constituent environ 20 à 25 % des réserves mondiales connues de nickel. L'exploitation des gisements de nickel est une source importante de dispersion de cet ETM dans l'environnement. Cependant, la présence de nickel dans l'environnement peut également provenir de sources anthropiques telles que les combustibles fossiles, l'industrie chimique (notamment la fabrication d'alliages et aciers inoxydables). Enfin, le nickel peut également être apporté artificiellement au sol par des fertilisants minéraux phosphatés ou des boues de station d'épuration. Le nickel est considéré comme un métal essentiel, mais il peut s'avérer toxique à fortes doses. La principale forme soluble du nickel dans l'environnement est Ni(II) (**Figure 1-3**). Cependant, dans la solution du sol, les ligands carbonatés, chlorés ou sulfatés sont susceptibles de favoriser la formation de complexes de type NiSO_4 , NiCO_3 ou NiCl_2 .

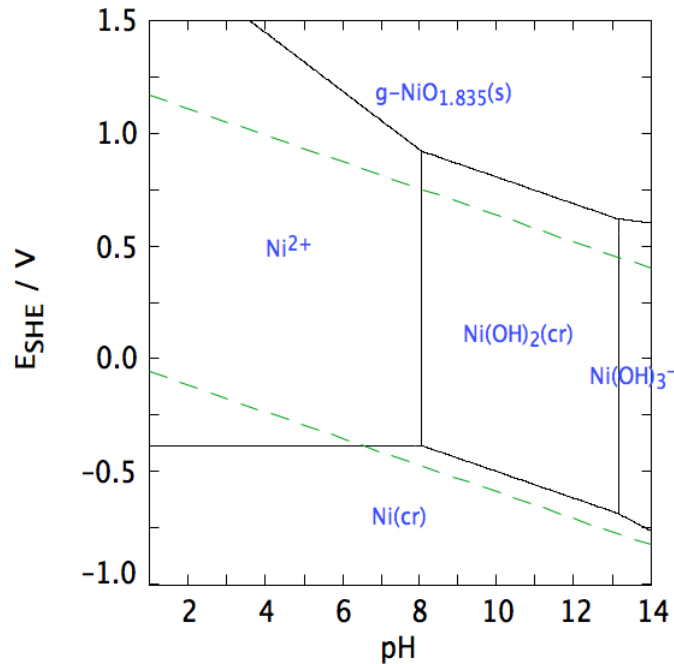


Figure 1-3 : Diagramme Eh-pH pour le nickel calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de $10^{-5}M$ et une force ionique de $10^{-3}M$.

Le nickel présente une certaine affinité pour la surface des oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse (McGrath 1995) et dans une moindre mesure pour la surface des minéraux argileux (serpentine, olivine) (Dublet et al. 2012). Dans les sols, le devenir du nickel dépend essentiellement de la matière organique, du pH, de la CEC et des oxydes de fer (Hertel et al. 1991; S. McGrath 1995). La présence de cations Ca^{2+} ou Mg^{2+} peut entraîner un effet de compétition, entraînant une diminution de l'adsorption du nickel à la surface des composés du sol. Du fait de sa présence sous forme d'ions libres en solution, le nickel peut être prélevé relativement facilement par la plante et la dégradation de la matière organique dans le sol amplifie son transfert sol-plante (Cornu et al. 2001; He et al. 2012; Jakubus et Graczyk 2020). Certaines techniques agricoles, qui ont pour objectif d'augmenter le pH du sol, influencent la mobilité du nickel. Ainsi, le chaulage diminue le transfert des ETM sol-plante (Bisessar 1989; Chen et Wong 2006). Le nickel joue également un rôle important dans les processus métaboliques de la plante et régule notamment l'activité de diverses enzymes facilitant la symbiose légumineuse-rhizobium. Son interaction avec d'autres ions métalliques tels que le fer va favoriser son accumulation dans les légumineuses en comparaison à d'autres espèces végétales comestibles (Parwez et al. 2021).

1.2.2.3. Le cuivre

Le cuivre existe à l'état natif dans les roches et les minéraux de la croûte terrestre et peut ainsi être libéré pendant les processus naturels d'altération (Bisson et al. 2019). Le cuivre peut également être émis par diverses activités anthropiques (seul ou sous forme d'alliage) telles que la confection de feuilles métalliques ou de câbles électriques, l'utilisation de peinture ou l'altération des conduites d'eau. Les composés du cuivre se présentent sous quatre états

d'oxydation : (I), (II), (III) et (IV). Les deux premiers sont les plus fréquents dans les environnements de surface (**Figure 1-4**). La forme Cu (I) est la principale forme que l'on retrouve dans les minerais. La forme Cu(II) se rencontre quant à elle très couramment au quotidien, avec notamment les sels de Cu(II) qui sont utilisés dans la fabrication des pigments et dans les arts décoratifs (Bisson et al. 2019).

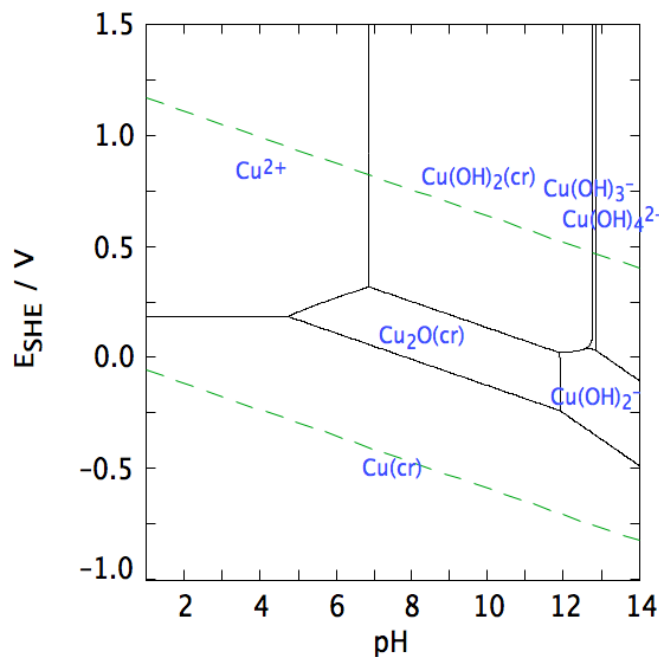


Figure 1-4 : Diagramme Eh-pH pour le cuivre calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de 10⁻⁵M et une force ionique de 10⁻³M.

Par ailleurs, le cuivre est un oligo-élément qui est autant étudié pour ses effets de carence que pour sa toxicité chez les végétaux, les animaux ou l'Homme. La phytotoxicité la plus fréquente du cuivre se traduit par des symptômes de chloroses ferriques induits par une diminution de l'absorption du fer (Mengel et Kirkby 2001; Michaud 2007). Les micro-organismes du sol sont très sensibles à la toxicité du cuivre qui peut engendrer une diminution de leur capacité à fixer l'azote atmosphérique et à dégrader les débris végétaux (McGrath et al. 1988; Stowhas et al. 2018). Le cuivre présente une affinité particulière pour la matière organique, et notamment les substances humiques avec lesquelles il établit fréquemment des complexes organo-métalliques (Singh et Kalamdhad 2013). La solubilité du cuivre est minime lorsque le pH est compris entre 6 et 8. Aux pH inférieurs à 6, cet ETM est majoritairement présent en solution sous forme Cu(II) (Dortwegt et Maughan 2001). Aux pH supérieurs à 8, le cuivre en solution est majoritairement

présent sous forme complexée avec la matière organique dissoute (MOD) (Steinberg et Hodge 2018).

1.2.2.4. Le zinc

Le zinc est un ETM dont l'origine naturelle est associée au volcanisme et à l'érosion des roches. Les sources anthropiques majoritaires du zinc sont l'industrie (galvanisation de l'acier), mais également la production des produits cosmétiques (crèmes, shampoings), des pigments et des peintures. Dans le sol, le zinc se trouve principalement sous son état d'oxydation Zn(II). Dans la solution du sol, sa forme majoritaire est la forme libre Zn^{2+} (**Figure 1-5**), mais il peut également être présent sous forme complexée avec la matière organique dissoute (Laurent et al. 2020; Singh et Kalamdhad 2013). De plus, le zinc peut également former des complexes insolubles stables avec des matières organiques particulaires ou des ligands inorganiques tels que les carbonates, les phosphates ou les sulfates (Clemente et al. 2006; Usman et al. 2004).

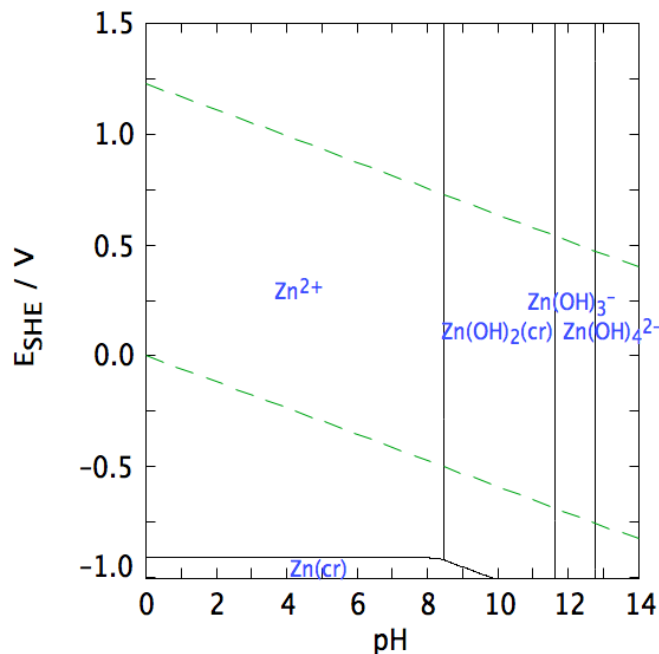


Figure 1-5 : Diagramme Eh-pH pour le zinc calculé à l'aide du logiciel Spana© 2012-2016 (Puigdomènech et al. 2014) en considérant une concentration de $10^{-5}M$ et une force ionique de $10^{-3}M$.

Dans les sols agricoles, les concentrations en zinc sont en général élevées en raison de l'épandage de boues urbaines (Døelsch et al. 2006). L'épandage de fumiers de bovins, de lisiers de porcs et de fientes volailles est également une source importante de cet ETM en raison de sa présence dans l'alimentation animale (Amlinger et al. 2004; Doelsch et al. 2010; Legros et al. 2013). Le pH joue un rôle primordial dans l'assimilation du zinc par les plantes (Hafeez et al. 2013; Laurent et al. 2020). À titre d'illustration, des études ont montré qu'un pH acide entraîne la présence de concentrations significatives en zinc dans les végétaux tels que le cresson ou la laitue (Cornu et Denaix 2006; Zhang et al. 2004).

I.3. La toxicité des ETM

Le dosage des concentrations totales en ETM ne permet pas d'apprécier leur mobilité, leur réactivité ainsi que leur biodisponibilité et leur toxicité pour l'environnement. Cette mesure n'est donc pas suffisante pour évaluer le risque de transfert dans les différents compartiments de l'environnement. Pour ce faire, il apparaît alors nécessaire d'identifier la forme sous laquelle les ETM se trouvent et de caractériser les conditions physico-chimiques du milieu (**Figure 1-6** ; Alexander 2000; Harmsen 2007; Peijnenburg et al. 2007).

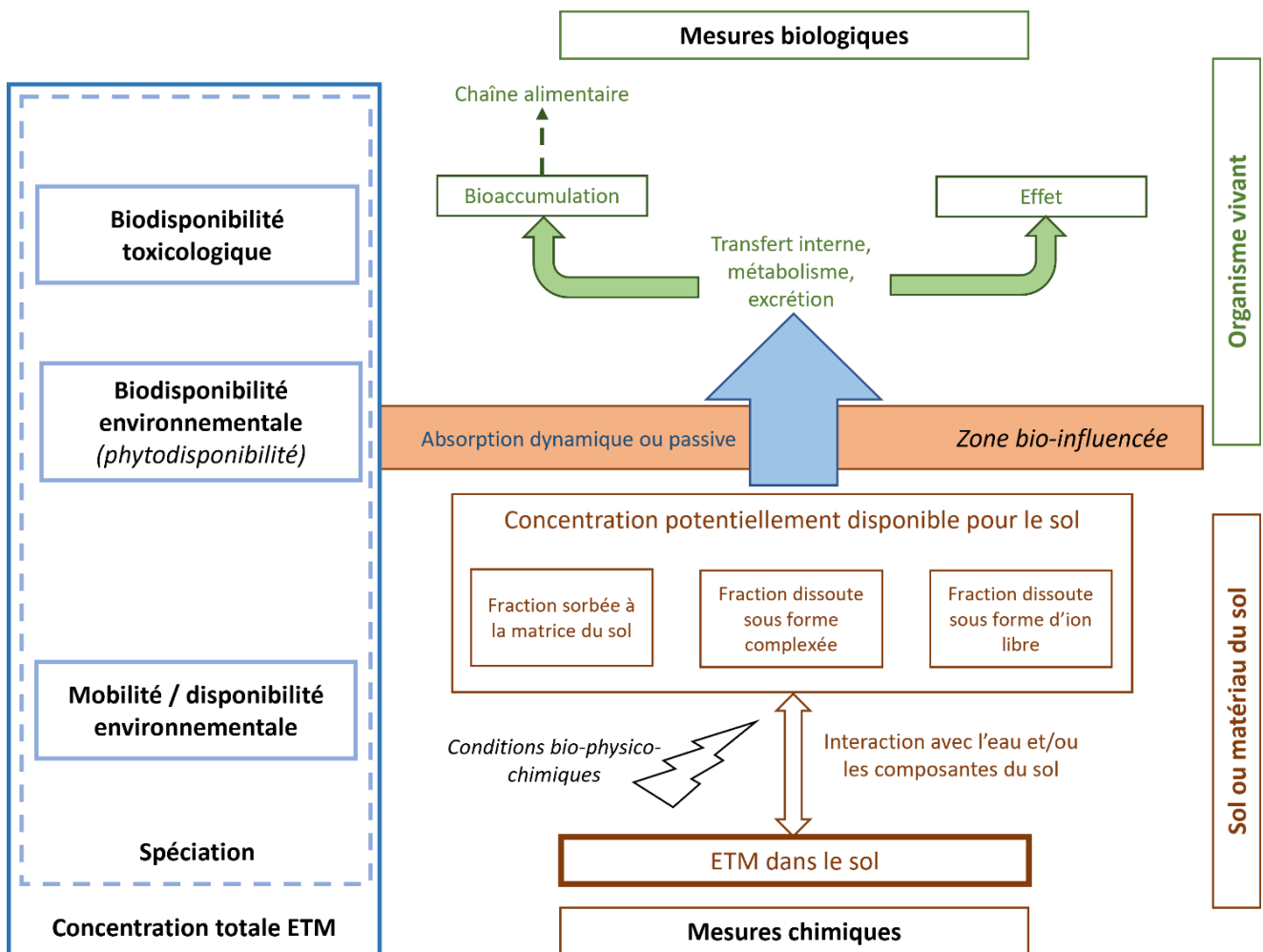


Figure 1-6 : Le transfert des ETM contenus dans le sol à ses effets avec la mise en lien des concepts de spéciation, mobilité et biodisponibilité (ISO 17402, Lanno et al. 2004 modifié)

I.3.1. Concept et définition : spéciation, mobilité et biodisponibilité des ETM

I.3.1.1. La spéciation des ETM

La **spéciation** au sens strict recouvre la distribution des espèces chimiques d'un élément au sein d'un système solide ou liquide. L'espèce chimique dépend de la forme spécifique de l'élément considéré selon

sa structure moléculaire, électronique ou nucléaire (Cornu et Clozel-Leloup 2000). La spéciation correspond ainsi aux différentes formes chimiques sous lesquelles les ETM sont présents et interagissent avec les divers constituants du sol. La **concentration totale** des ETM correspond quant à elle à la somme de toutes les formes chimiques.

La spéciation est influencée par différents facteurs physiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction, CEC, taux d'humidité et température, solubilité des phases porteuses) et biologiques (capacité des plantes et des micro-organismes à solubiliser les ETM) (Tercé et Baize 2002). La spéciation impacte directement la biodisponibilité et la mobilité des ETM (Cuvier et al. 2021).

1.3.1.2. La mobilité, la biodisponibilité et la phytodisponibilité des ETM

La **mobilité** d'un ETM est son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergétiquement retenu, d'une forme chimique à l'autre ou à changer de phase (passage en phase solide à liquide) (Qasim 2015). Ce terme peut être pondéré par le facteur temps. On parle alors de *fraction mobile* pour le court terme de *fraction mobilisable* pour le long terme.

La **biodisponibilité** représente la « proportion des substances chimiques présentes dans le sol qui peut être absorbées ou métabolisées par un récepteur humain ou écologique, ou être disponible pour une interaction avec les systèmes biologiques » (norme ISO 11074). La biodisponibilité est variable selon la nature et la concentration de l'ETM considéré, l'organisme vivant cible et les propriétés bio-physico-chimiques du milieu (sol, eau, sédiment). Il est donc toujours important de préciser le type d'ETM biodisponible pour chaque organisme et les conditions d'exposition. La biodisponibilité est un processus dynamique qui repose sur trois concepts :

- La disponibilité environnementale qui englobe les processus physico-chimiques régissant la mobilité de l'ETM étudié entre la phase solide et la phase liquide du sol ;
- La disponibilité biologique ou biodisponibilité environnementale qui considère la bioaccumulation de l'ETM vers l'organisme considéré selon ses processus physiologiques ;
- La biodisponibilité toxicologique qui correspond à la redistribution de l'ETM dans l'organisme et qui inclut des effets toxiques.

La **phytodisponibilité** est une notion incluse au concept de disponibilité biologique en ciblant la quantité d'un ETM transférable, c'est-à-dire « prélevée » par la plante pendant son développement (Bourrelier et Berthelin 1998). Une fois les ETM accumulés par la plante, ils peuvent être stockés dans les racines ou redistribués vers d'autres organes (tiges, feuilles, fruits) en fonction de la physiologie de la plante et de l'élément considéré, s'il a un caractère utile ou toxique.

1.3.1.3. La biotoxicité

La **biodisponibilité environnementale et toxicologique** se traduit par la bioaccumulation de l'ETM dans l'organisme cible. Elle intègre la notion d'une contamination potentielle de la chaîne alimentaire et/ou l'apparition de signes de toxicité chez l'organisme cible l'empêchant de remplir ses fonctions de manière optimale, comme la production de biomasse pour les plantes cultivées. Tous les ETM (essentiels ou toxiques) présentent une toxicité sous leur forme soluble au-delà d'un seuil limite (**Figure 1-7**; Gadd et al. 2012). Les ETM ne se dégradant pas, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. L'évaluation des risques, la mesure des effets toxiques et la bioaccumulation des ETM peut être estimée par des modèles qui permettent de comprendre et d'anticiper les pertes de biodiversité.

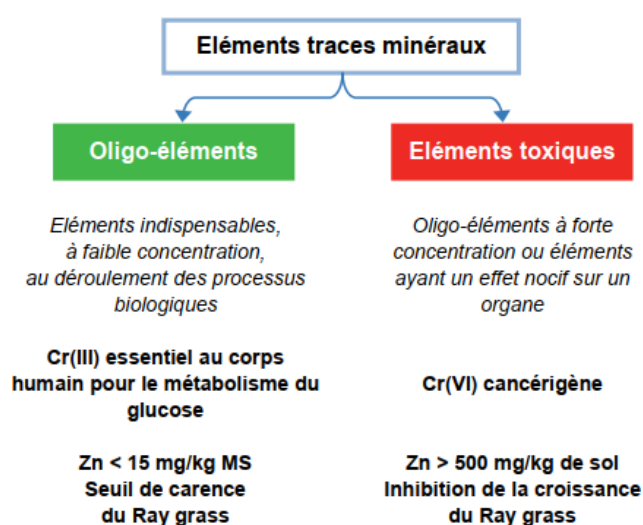


Figure 1-7 : Caractéristiques des ETM sous forme d'oligo-éléments ou d'éléments toxiques (Houot et al. 2014)

Les plantes prélèvent les ETM présents dans le sol *via* leur système racinaire. Ce mécanisme d'absorption est complexe mais il apparaît que la plupart des ETM prélevés sont essentiellement des ions libres. Les ETM en solution sont transférés au sein de la rhizosphère soit par diffusion (transport passif) en créant une différence de concentration entre la rhizosphère et le sol, soit par flux de masse (convection) en prélevant les éléments solubles avec l'eau. Les ETM sont ensuite prélevés par la racine sous forme cationique soit par voie symplasmique, *i.e.* les ETM traversent la paroi puis la membrane plasmique et se déplacent de cellules en cellules par plasmodesmes, ou alors par voie apoplasmique, *i.e.* à travers la paroi perméable et les espaces entre les cellules (Tremel-Schaub et Feix 2005). La rhizosphère des plantes avec leur communauté microbienne correspondante joue un rôle important dans la tolérance, la séquestration et le transport des ETM (Pinto et al. 2014). En effet, les micro-organismes et les champignons associés aux plantes peuvent produire des sidérophores amino-acides, engendrant la solubilisation extra-cellulaire des ETM les rendant alors disponibles pour le consortium plantes-micro-organismes. Ce mécanisme est notamment connu pour le fer, le cuivre, le zinc ou encore le manganèse (Cesco et al. 2006; Page et Feller

2015; Pinto et al. 2014; Tremel-Schaub et Feix 2005). L'accumulation des ETM dans les tissus des plantes peut causer *in fine* de la toxicité en détruisant la structure cellulaire ou en défavorisant l'assimilation des éléments essentiels. Ces effets peuvent alors se répercuter sur la croissance ou encore le rendement des plantes et dépendent de l'espèce, du stade de croissance des plantes, des concentrations en ETM et des paramètres physico-chimiques du sol (pH, matière organique) (Pinto et al. 2014). Puis, les ETM peuvent bioaccumuler jusque dans la chaîne alimentaire (**Figure 1-6**). L'homme est alors exposé aux ETM par ingestion. Il est nécessaire de surveiller la présence des ETM dans les produits agricoles pour s'assurer d'une qualité acceptable en teneurs en ETM n'engendrant pas d'effets néfastes pour la santé humaine.

1.3.2. Les mécanismes mis en jeu dans le devenir des ETM

De nombreux processus peuvent modifier les formes physico-chimiques ou la spéciation des ETM et sont donc susceptibles d'impacter leur mobilité. Les processus les plus fréquemment impliqués sont l'adsorption/désorption, la précipitation/dissolution et la complexation/dissociation (**Figure 1-8**).

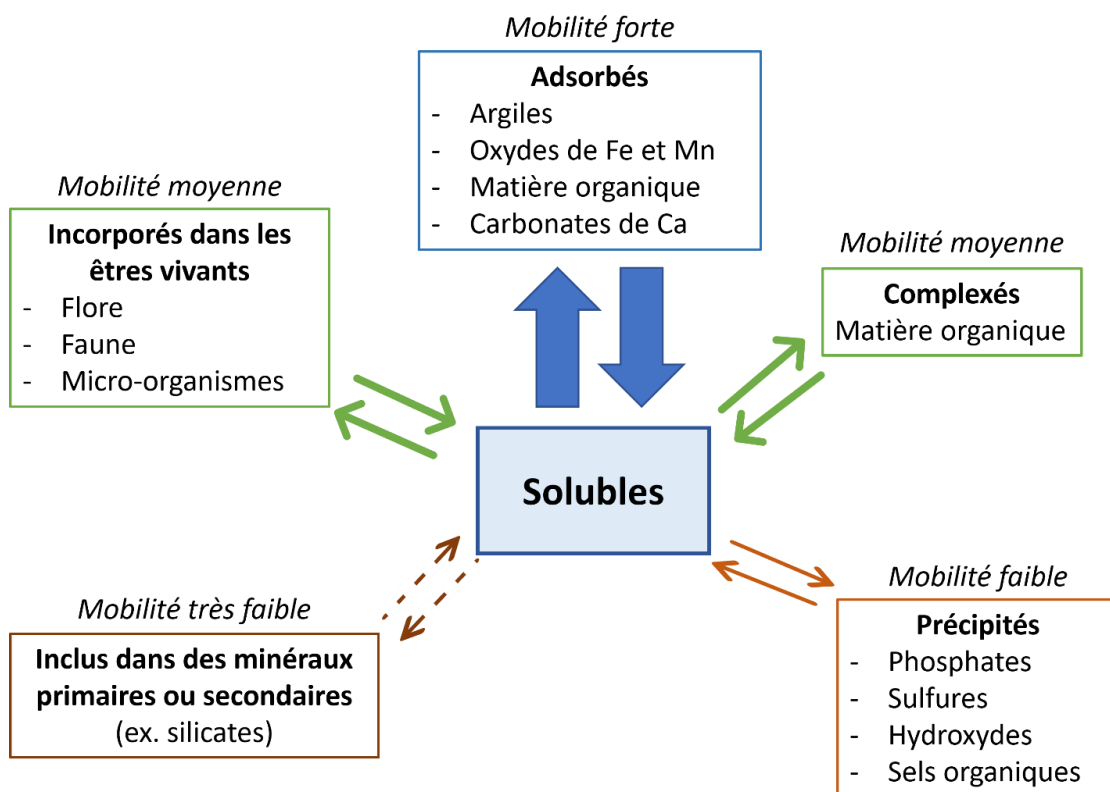


Figure 1-8 : Localisation et spéciation des ETM dans le sol (Juste 1995; Tremel-Schaub et Feix 2005)

1.3.2.1. Adsorption et désorption

L'adsorption est définie comme la fixation d'atomes ou de molécules à la surface d'un solide (Sposito 1989). La désorption est quant à elle la transformation inverse par laquelle les molécules ou les atomes

adsorbés se détachent du substrat. Deux mécanismes d'adsorption sont généralement distingués : l'adsorption physique non spécifique (physisorption) et l'adsorption chimique spécifique (chimisorption) (Blanchard 2000; Sastre et al. 2006).

L'adsorption physique correspond à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée pour maintenir l'électroneutralité. Pour les cations chargés positivement en solution, cette adsorption physique se manifeste sous la forme de forces Van der Waals ou coulombiennes vers les charges négatives de la surface des particules du sol, telles que les argiles (Majone et al. 1996), les oxydes (Martínez et McBride 1999) ou la matière organique (Xue et al. 2003). La faculté d'un substrat de retenir des cations par l'adsorption physique est appelée la capacité d'échange cationique (CEC) (Kabata-Pendias 2011). Les ETM adsorbés sont considérés comme potentiellement mobiles car facilement désorbables et donc échangeables. Les sols ayant des teneurs importantes en minéraux argileux présentent ainsi généralement une fraction plus importante d'ETM facilement mobilisables (Manceau et al. 2004).

La chimisorption correspond à l'adsorption des molécules à la surface avec l'établissement de véritables liaisons ioniques ou covalentes avec les atomes du solide. La notion de complexation de surface intervient lorsqu'un ion métallique agit avec un groupement anionique fonctionnant comme un ligand inorganique (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Les ETM chimisorbés sont plus difficilement échangeables et donc moins mobilisables que les ETM physisorbés. Un élément retenu à la surface d'un substrat (physisorption, chimisorption) peut rapidement être remis en solution et sera plus facilement mobile avec des risques de toxicité plus élevés qu'un élément inséré dans le réseau cristallin d'une phase minérale (Deschamps et al. 2006).

1.3.2.2. Précipitation et dissolution

La précipitation est le passage entre un état dissous et un état solide. Pour les ETM, ce passage est contrôlé par le produit de solubilité des phases minérales porteuses. L'ETM précipite quand le produit de solubilité de la phase minérale à laquelle il est associé, est dépassé. Dans les sols, les ETM peuvent précipiter sous la forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates, de sulfates et de sulfures (Alloway 1995; Kabata-Pendias 2011). Pour les cations, la précipitation est généralement favorisée à des pH élevés pour les cations métalliques, car la concentration en solution des ligands hydroxyles augmente avec le pH. La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un ETM (zinc, plomb, cuivre, nickel, cadmium...) avec un élément majeur (fer, manganèse, aluminium...) dont l'affinité chimique est souvent proche afin de former des oxydes de fer, de manganèse ou des phyllosilicates (Alloway, 1995 ; Sposito 1996). Des conditions réductrices dans les sols peuvent conduire à la dissolution des oxydes de fer et de manganèse, et donc une libération des ETM associés (Davranche et Bollinger 2000).

1.3.2.3. Complexation et dissociation

La complexation correspond à la formation d'entités chimiques stables, nommées complexes, entre un ETM et un ligand organique ou inorganique. Le phénomène inverse se nomme la dissociation. Cette liaison de coordination s'effectue entre un atome « donneur » (ligand avec au moins une paire d'électrons libres) et un atome ou un ion métallique « accepteur » (au moins un orbital libre) (Stumm et Morgan 1996). Chaque ETM a une constante de complexation (K) pour un composé et dans des conditions données. Plus cette constante K est élevée, plus le complexe est stable (Blanchard 2000). Les complexes formés avec les ligands inorganiques sont généralement plus stables que ceux formés avec les ligands organiques.

1.3.3. Les phases porteuses des ETM

Les ETM sont présents dans le sol sous différentes formes : en solution, dissoute, colloïdale, libre ou complexée, solide ou précipitée, en liaison avec des phases minérales ou organiques (Violante et al. 2010). Il est ainsi important de mettre en évidence les phases porteuses des ETM pour comprendre leurs cycles biogéochimiques au cours duquel ils sont susceptibles de migrer d'un compartiment à un autre en changeant de forme chimique sous l'influence de processus naturels ou de l'activité humaine (**Figure 1-9**).

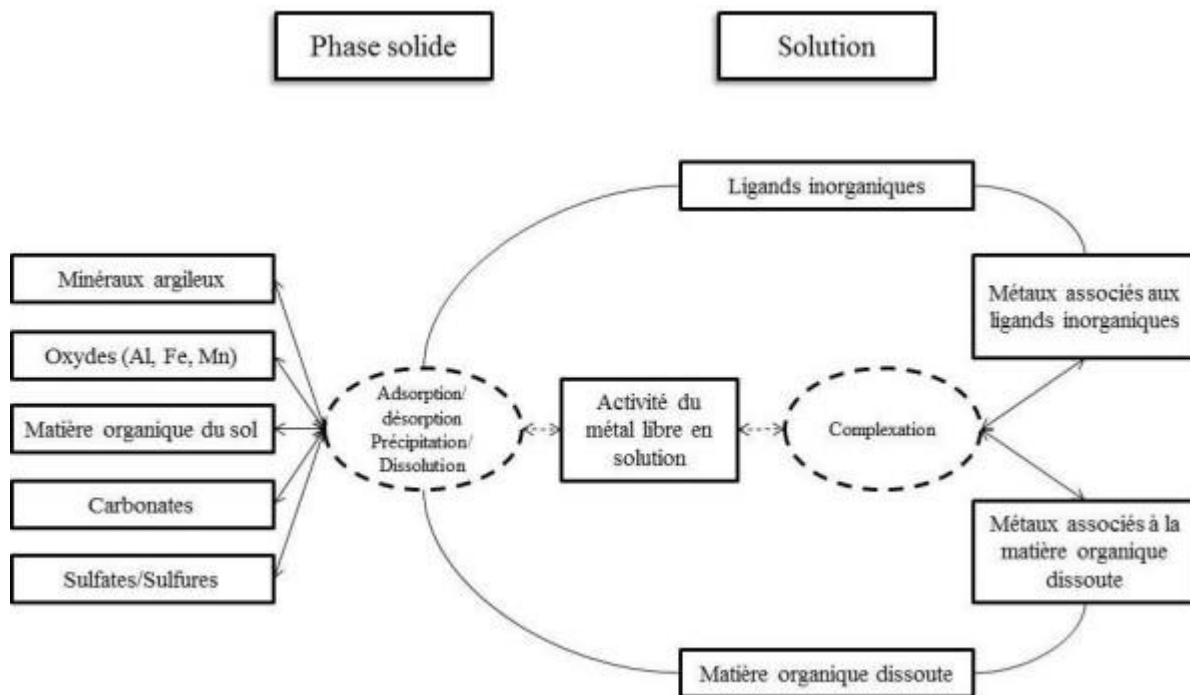


Figure 1-9 : Fractionnement des ETM dans le sol - (Schneider 2016)

1.3.3.1. La matière organique

La matière organique du sol (MOS) est constituée de produits végétaux et animaux à différents stades de décomposition et de substances humiques (des polymères organiques naturels). La MOS est subdivisée en matière organique dissoute (MOD) et en matière organique particulaire (MOP) dont la distinction se fait à 0,45 μm (Pernet-Coudrier 2008). La MOP est divisée en trois catégories selon leur solubilité : les humines insolubles en milieu alcalin et acides, les acides humiques (AH) solubles en milieu alcalin et les acides fulviques (AF) solubles en milieu acide et alcalin. Leur degré de décomposition et d'humification se classe selon l'ordre : humine > AH > AF. De manière générale, plus le degré de décomposition est élevé, plus la masse molaire est élevée (Legros 2008 ; Chenu et Brunand, 1997).

La MOD possède de nombreux groupes fonctionnels (OH, C=C, COOH, SH, N) qui peuvent interagir de manière différente avec les ETM (échange ionique, complexation de surface ou chélation). Plusieurs études ont montré les liens entre les matières organiques et les ETM dans les sols. En effet, la complexation des ETM par la MOD dans les sols influence significativement leur spéciation, leur solubilité, leur mobilité et leur biodisponibilité (Bolan et Duraisamy 2003; Borggaard et al. 2019; Bravin et al. 2012; Christl et al. 2005; Khan et al. 2006; Weng et al. 2002). La MOD est capable de complexer les ETM et d'augmenter ainsi leur solubilité, ou de modifier leur distribution entre les formes oxydées et réduites, ou encore de modifier leur capacité d'adsorption avec la matière en suspension (Pelfrène 2008). Les nombreux groupes fonctionnels présents dans la MOS permettent de grandes capacités d'adsorption des ETM sur une plus large gamme de pH (pH = 3-5, carboxyle ; pH = 9, amine ; pH = 10, hydroxyle) (Warren et Haack 2001) que les oxydes de fer et manganèse. Dans des sols acides (pH inférieur à 5,5), Bravin et al. (2012) ont montré que l'augmentation des concentrations de MOD produite par la rhizosphère entraînait une diminution des ions Cu^{2+} complexés par les MOD, mais également adsorbé par les autres phases solides du sol. Ces auteurs ont également signalé une augmentation de la labilité du complexe MOD-Cu dans la solution rhizosphérique. Dans une autre étude, Borggaard et al. (2019) ont également montré la capacité de la MOD à former des complexes solubles avec les ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} dans une gamme de pH comprise entre 4 et 9 et pour des potentiels d'oxydo-réduction compris entre -0,3 V (sol insaturé en anaérobie) et +0,9 V (sol bien aéré en aérobie). Par ailleurs, la MOD possède la capacité de réduire les formes solubles de Cr(VI) et de former des complexes organiques de Cr(III) sous l'action des micro-organismes (Bolan et Duraisamy 2003; Kamaludeen et al. 2003; Puzon et al. 2008; Szulczewski et al. 2001).

1.3.3.2. Les argiles

Les argiles appelées également phyllosilicates sont issues de l'altération de minéraux primaires silicatés (feldspath, micas, amphiboles, pyroxènes,...). Elles sont constituées d'une superposition de feuillets élémentaires avec des couches tétraédriques à base de Si-O et des couches octaédriques à base de Al-OH

et Mg-OH (Blanchard 2000). Ces couches s'empilent de différentes manières pour constituer différents types d'argiles 1:1 ou 2:1 (Kabata-Pendias 2011). En fonction de la succession des couches et la distance qui sépare les feuillets (espaces inter-foliaires), des grandes familles d'argiles sont déterminées :

- Argiles de type 1/1 : une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique (kaolinite, serpentinite) ;
- Argiles de type 2/1 : deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique (illites, vermiculites, smectites) ;
- Argiles de types 2/1/1 : même structure que celle des argiles 2/1 avec un espace inter-foliaire de couche octaédrique de brucite $Mg(OH)_2$ (chlorite).

Les argiles possèdent des propriétés particulières caractérisant leur potentiel d'adsorption à travers la surface spécifique et leur capacité d'échange cationique (CEC). Les charges négatives sont situées sur les surfaces internes et externes et en bordure de feuillets et peuvent retenir les ETM par des forces électrostatiques non-spécifiques. Ces réactions d'échange sont rapides et réversibles (Majone et al. 1996). Les argiles jouent un rôle très important sur les propriétés chimiques et physiques des sols et sur la spéciation des ETM (Alvarez-Puebla et al. 2005; Manceau et al. 2000).

1.3.3.3. Les oxydes/hydroxydes de fer, aluminium et manganèse

Le terme *oxyde* regroupe les précipités sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes. Ils sont principalement situés dans la fraction granulométrique argileuse du sol, sans être des phyllosilicates. Les oxydes et hydroxydes de fer, manganèse et aluminium sont formés au cours de l'altération des minéraux primaires. Ils possèdent une structure cristalline avec des liaisons de type ionique dominant. Ils sont généralement composés de groupes fonctionnels hydroxyles sujets aux réactions de protonation ou de déprotonation qui permettent de produire des charges de surface positives/négatives en fonction du pH (variant de 7 à 9,3 en fonction du type d'oxyhydroxyde). Ceci explique le rôle important des oxydes sur la spéciation des ETM (Chadwick et Chorover 2001; Kabata-Pendias 2011; Kirpichtchikova et al. 2006). Les ETM peuvent être adsorbés à la surface des oxydes via des échanges d'ions, co-précipités à leur surface, ou encore précipités comme des oxydes individuels (Kabata-Pendias 2011; Martínez et McBride 1999). Cependant, la capacité de sorption des oxydes est très variable selon leur degré de cristallinité, les impuretés associées, leur taille, la présence de co-précipités et leur degré d'altération. Les mécanismes de liaisons peuvent être différents d'un oxyde à l'autre. Ils sont influencés par la disponibilité des différents types de sites d'adsorption à la surface des oxydes, et également par le pH et les conditions d'oxydo-réduction (Eh) (Pokrovsky et al. 2005; Warren et Haack 2001). Ces mécanismes de liaisons entre les ETM et les oxydes de fer, manganèse et aluminium ont été étudiés par de nombreux auteurs.

Chang et al. (2005) ont signalé la présence significative du cuivre précipité sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pour des valeurs de pH supérieures à 5,6, et une désorption importante de cet ETM pour des valeurs inférieures de pH. Le chrome est connu pour être lié à la chromite, le nickel à la goethite et pour ces deux ETM aux oxydes de fer dans les sols latéritiques (Becquer et al. 2006; Fandeur et al. 2009; Kierczak et al. 2021).

1.3.3.4. Les carbonates

Les carbonates correspondent aux composés contenant le groupe CO_3 . Les plus fréquemment rencontrés sont la calcite (CaCO_3) et la dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ils peuvent se présenter sous la forme de particules fines, concrétions, nodules et encroûtements. Plus leur état de division est élevé, plus leur dissolution est facilitée. Leur surface présente également des groupes hydroxyles (-OH) et carbonyles (C=O) permettant de fixer les ions en solution (Stipp et Hochella 1991). La calcite est peu soluble, mais elle peut former les carbonates secondaires à travers différents phénomènes de dissolution, précipitation dans certaines conditions. Ces réactions peuvent favoriser une interaction avec les ETM par divers mécanismes (complexation en solution, co-précipitation, précipitation de surface, voire adsorption) qui peuvent se produire simultanément. Les carbonates métalliques formés par précipitation sont importants dans les milieux alcalins contaminés par les ETM et riches en CO_2 dissous. Cependant ces phases peuvent facilement être solubilisées lors d'une acidification du milieu (Alloway 1995; Kabata-Pendias 2011; Vansimaey 2011).

1.3.3.5. Les phosphates

Les phosphates correspondent aux composés dérivés du phosphore. La formation des phosphates s'effectue quand un cation se lie à un anion PO_4^{3-} . Les formes solubles de phosphates les plus fréquentes dans les eaux naturelles sont les phosphates de sodium, les phosphates de calcium et les phosphates de potassium. La présence de phosphates métallifères est rare dans les sols et les sédiments (Nriagu 1984). Toutefois, les différents composés de phosphates métastables sont primordiaux dans les processus pédogénétiques. Les phosphates de calcium ou à base d'un mélange de calcium, fer et aluminium prédominent dans les sols (Kabata-Pendias 2011). La co-précipitation des ETM tels que le plomb, le cuivre et le zinc avec les phosphates est courante dans les sols, mais également dans les sédiments. Selon Prasad et al. (2008) les phosphates peuvent également adsorber ces ETM avec une certaine efficacité.

1.3.4. Les paramètres influençant la dynamique des ETM

La mobilité des ETM dans le sol est conditionnée d'une part par la nature et la concentration de l'ETM considéré, d'une part, et par les facteurs du milieu tels que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction ou la CEC, d'autre part (Albrecht et al. 2007; Blanchard 2000; Juste 1995; Kabata-Pendias 2011; Manceau et al. 2004;

Tremel-Schaub et Feix 2005; Warren et Haack 2001). D'autres facteurs tels que la salinité, la texture du sol et la teneur en matière organique peuvent également jouer un rôle significatif sur cette mobilité.

1.3.4.1. Le pH

Le pH joue un rôle majeur dans la spéciation des ETM en solution et dans les réactions physico-chimiques telles que les réactions de précipitation/solubilisation ou adsorption/désorption sur les phases solides du sol (Weng et al. 2002). En effet, le pH contrôle tout particulièrement la solubilité des ETM. La diminution du pH rend généralement les ETM plus disponibles en raison de l'augmentation de la concentration en ions H^+ qui entrent en compétition avec les cations vis-à-vis des charges négatives sur les surfaces minérales (Warren et Haack 2001). En conséquence, la disponibilité des cations diminue lorsque le pH augmente. Lorsque le pH est supérieur à 7, la solution du sol se charge en ions carbonates et bicarbonates et la biodisponibilité des ETM pour les plantes diminue (Bargagli 1998 ; Smith 2009). Cette influence du pH est inversée pour les ETM anioniques tels que Cr(VI), As(V) ou Se(IV).

1.3.4.2. Le potentiel d'oxydo-réduction (Eh)

Les changements de potentiel d'oxydo-réduction (Eh) sont étroitement liés au pH. Le potentiel d'oxydo-réduction peut être réducteur (Eh négatif dans un sol hydromorphe, gorgé en eau, par exemple) ou oxydant (Eh positif dans un sol bien aéré, par exemple). Le potentiel d'oxydo-réduction permet de mesurer l'aptitude d'un milieu à fournir des électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. Il peut influencer la solubilisation des ETM en modifiant son degré d'oxydation ou celui de la phase porteuse de l'ETM considéré (Alloway 1995; Davranche et Bollinger 2000). Le potentiel d'oxydo-réduction peut fortement diminuer dans les conditions hydromorphes de surface (zone d'inondation temporaire ou permanente) ou de profondeur (zones de battement de nappes). Ces modifications peuvent affecter le pH et entraîner des précipitations et des dissolutions susceptibles d'impacter le comportement géochimique des ETM (Alloway 1995; Davranche et Bollinger 2000).

1.3.4.3. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est un paramètre général qui représente la quantité maximum de cations qu'un sol est capable de retenir. La CEC correspond ainsi à la somme des charges négatives du sol qui sont disponibles pour fixer les cations métalliques, Al^{3+} ou les ions H^+ . Une CEC élevée indique une forte capacité d'adsorption ou de complexation des cations métalliques par le sol. En conditions tempérées, les principaux contributeurs de la CEC du sol sont la matière organique, les argiles et les oxydes (Bargagli 1998). Dans les zones tropicales, la CEC, variable selon le type de sol, se compose principalement d'argile à faible activité et de matière organique ; sa valeur est généralement faible, liée à plus de 50 % avec la matière organique ($< 10 \text{ cmolc.kg}^{-1}$) (Ramos et al. 2018; Ribeiro Filho et al. 2015).

1.3.4.4. Les micro-organismes

Les micro-organismes sont présents de manière abondante dans la couche superficielle des sols et jouent un rôle important pour leur fonctionnement. Ils sont impliqués dans les cycles biogéochimiques des éléments impactant la spéciation et la mobilité des ETM dans le sol (Kabata-Pendias 2011) par divers processus tels que :

- le transport intra (ou extra) cellulaire des ETM ;
- la modification de la charge de l'ETM ;
- la biosorption ou la complexation des ETM avec des acides organiques ou d'autres composés produits par les microorganismes ;
- l'accumulation et la mobilisation des ETM ;
- la méthylation des ETM ;
- la dégradation des MOS et MOE (matière organique exogène) qui contribue à la libération des ETM dans le sol.

Les microorganismes ont un ratio surface sur volume élevé en raison de leur petite taille. Cette grande surface de contact leur permet d'interagir fortement avec les ETM (Ledin 2000; Zouboulis et al. 2004). Ledin (2000) a montré que l'activité des microorganismes influence les propriétés physico-chimiques (pH, Eh, concentrations ioniques) et donc la spéciation des ETM par divers mécanismes qui conduisent à leur mobilisation ou immobilisation. Cependant, les ETM présents à des concentrations élevées peuvent significativement inhiber les activités des micro-organismes (minéralisation et fixation de l'azote) dans les sols (McGrath et al. 1988; Stowhas et al. 2018). Ces effets toxiques sont fréquemment rapportés pour le zinc et le cuivre, même à de faibles concentrations pour ce dernier (Kabata-Pendias 2011).

II. L'évaluation de la mobilité des ETM par des méthodes chimiques

L'analyse de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM est classiquement réalisée par le biais d'extractions chimiques qui permettent de simuler la fraction mobile et biodisponible des ETM pour s'affranchir de mesures directes sur les organismes (**Figure 1-10**). Ces extractions chimiques regroupent différentes variantes, telles que des extractions simples, les extractions séquentielles et les extractions cinétiques (Fedotov et al. 2012; Gleyzes et al. 2002; Hass et Fine 2010; Labanowski et al. 2008).

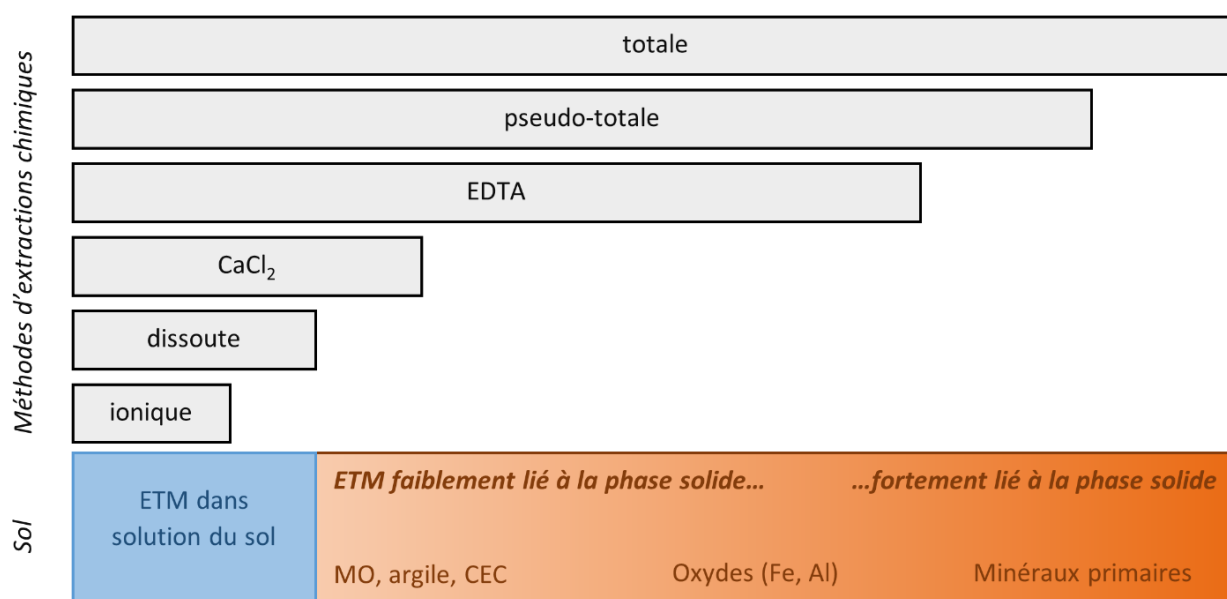


Figure 1-10 : Capacité des différentes méthodes chimiques à extraire les ions d'ETM contenus dans les différents compartiments du sol (de Vaufleury et al. 2011 modifié)

II.1. Extractions simples

Les extractions chimiques simples consistent en la mise en solution plus ou moins sélective des éléments présents dans le sol. Le principe est d'utiliser un extractant unique afin d'évaluer un mécanisme particulier de libération, tel que la désorption avec l'augmentation de la salinité ou la complexation avec des ligands organiques. Ces extractions permettent de différencier un compartiment labile, ou « disponible », d'un compartiment peu mobile (Fedotov et al. 2012). Quatre types de réactifs sont principalement utilisés pour estimer la fraction extractible à l'aide d'extractions simples : l'eau pure, les acides dilués, les solutions salines et les complexants (**Tableau 1-2**) (Cornu et Clozel-Leloup 2000; Fedotov et al. 2012; Pasquet 2016)(S. Cornu et Clozel-Leloup 2000; Pasquet 2016). Il existe une multitude de protocoles expérimentaux pour lesquels le temps de mise en solution, les concentrations de la solution extractante, le rapport solide/liquide varient (Lebourg et al. 1996).

Tableau 1-2 : Les types de réactifs principalement utilisés pour estimer les fractions solubles, échangeables, mobilisables, pseudo-totales

Groupe	Extractant	Identification de la fraction extraite	Références
Eau déionisée	H ₂ O	Fraction ionique, dissoute	Mench et al., 1992
Solution saline	CaCl ₂ 0,01 M	Fraction échangeable	Houba et al. 1996
	NH ₄ NO ₃ 1 M		ISO 19730
Complexant	EDTA 0,05 M + solution ammonium	Fraction mobilisable	Quevauviller, 1997 (BCR)
	EDTA 0,01 M + acétate d'ammonium		NF X 31-120
Acide	CH ₃ COOH 0,1 M HCl 0,1 M	Non spécifique : fraction échangeable, adsorbée et/ou associée aux carbonates ; complexée aux oxy-hydroxydes ; complexée à la matière organique	Lebourg, 1996
	HNO ₃ + HCl (eau régale)	Fraction pseudo-totale	NF ISO 11466

Les extractions à l'eau déionisée sont considérées comme des analogues des conditions naturelles de lixiviation par l'eau de pluie. La fraction extraite est généralement faible et elle correspond à la fraction la plus soluble de l'élément ciblé (Ure 1996). Cette technique présente cependant quelques écueils analytiques, notamment du fait que l'extraction à l'eau ne permet pas une floculation appropriée de la suspension. Cela peut engendrer des perturbations lors du dosage ou des résultats en excès en raison de la présence de particules colloïdales en suspension dans la solution d'extraction. De plus, les mesures peuvent être difficiles à cause des faibles quantités mises en solution et des interférences chimiques possibles (Lebourg et al. 1996).

Bien que les acides forts soient fréquemment utilisés pour déterminer les quantités pseudo-totales d'ETM contenus dans les sols, les acides dilués (acide acétique, acide chlorhydrique...) permettent d'évaluer leur fraction biodisponible. Ces réactifs permettent notamment la mise en solution des ETM : (1) échangeables, représentés par les ETM sous forme d'ions libres ou fixés aux particules par des liaisons faibles ; (2) adsorbés et/ou associés aux carbonates ; (3) adsorbés et/ou associés aux oxydes-hydroxydes de fer et de manganèse ; (4) adsorbés et/ou associés aux sulfures ou complexés par la matière organique sous forme soluble, solide ou dans les organismes vivants. Cependant, ces extractions par les acides dilués peuvent parfois être trop agressives et trop peu discriminantes pour permettre une identification fiable dans les différentes fractions du sol (Lebourg et al. 1996).

Les solutions salines permettent quant à elles d'extraire les ETM solubles, non spécifiquement adsorbés et qui sont donc facilement échangeables. Les principales solutions salines utilisées sont des solutions de chlorure de calcium, de baryum ou d'aluminium ainsi que des nitrates de sodium, de calcium ou d'ammonium ou bien l'acétate d'ammonium (Fedotov et al. 2012; Gupta et Aten 1993; Lebourg et al. 1996).

La solution de chlorure de calcium (CaCl_2) est fréquemment utilisée pour déterminer la fraction échangeable des ETM. Avec une concentration à 0,01 M, le pH est peu modifié pendant l'extraction et les ions calcium Ca^{2+} permettent le déplacement des ions fixés sur les complexes argilo-humiques grâce à une réaction par échange ionique (**Figure 1-11** ; Lebourg et al. 1996). L'extraction au CaCl_2 est bien répertoriée dans la littérature et est suggérée d'être utilisée comme extraction universelle pour l'évaluation des risques (Fedotov et al. 2012; Houba et al. 1996; Novozamsky et al. 1993; Peijnenburg et al. 2007). En effet, une extraction au CaCl_2 à 0,01 M n'influence pas la concentration totale d'électrolytes dans les solutions du sol et plusieurs études ont montré que cette extraction reflète les concentrations en ETM mesurées dans les plantes (Ciadamidaro et al. 2017; Fedotov et al. 2012; Novozamsky et al. 1993; Wang et al. 2004; Zhang et al. 2010) C'est pourquoi, dans la suite de ce manuscrit, **les ETM extraits à l'aide d'une solution CaCl_2 seront nommés la fraction extractible au CaCl_2 .**

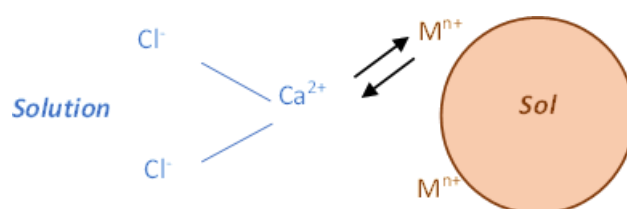


Figure 1-11 : Schéma de l'extraction au CaCl_2 sur un sol

Une autre approche consiste à utiliser des agents chélatants tels que l'acide éthylène diamino-tétraacétique (EDTA) ou l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique (DTPA). Ces molécules ont la capacité à former des complexes stables avec les cations métalliques et à mettre en solution la totalité des cations échangeables, ainsi que ceux complexés à la matière organique, ou fixés sur les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (Lebourg et al. 1996; Manouchehri et Bermond 2009). L'EDTA est un complexant fort, non spécifique. Une molécule d'EDTA est capable de complexer un cation métallique avec ses six sites de coordination et former ainsi un complexe stable sur un large éventail de pH (**Figure 1-12**).

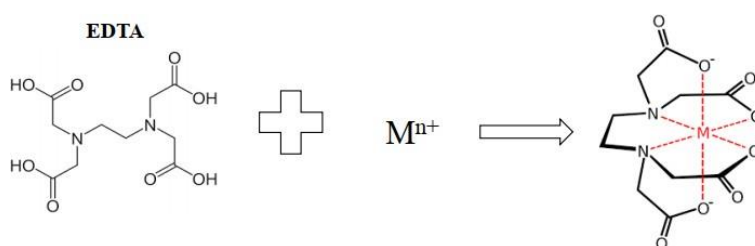


Figure 1-12 : Schéma de l'extraction à l'EDTA sur un sol

Il existe une norme française AFNOR qui propose de déterminer les concentrations en cuivre, manganèse, zinc et fer assimilables par les végétaux à l'aide d'une extraction EDTA (NF X 31-120). Bien que les quantités

extraites par l'EDTA ou le DTPA soient souvent décrites comme les plus élevées et reflètent peu la biodisponibilité réelle des ETM (Gupta et Aten 1993), une étude en Nouvelle-Calédonie a démontré que les concentrations en nickel mesurées dans les racines des tomates et aubergines sont corrélées avec les fractions extraites par le DTPA (L'Huillier et Edighoffer 1996). Cependant, il faut noter que de telles corrélations entre les concentrations mesurées dans les plantes et les concentrations extraites par des méthodes chimiques demeurent rares (Greger 1999). Ce dernier point est probablement à relier au fait que les mécanismes d'absorption des ETM par les organismes vivants (végétaux ou animaux) présentent une grande variabilité. Les fractions des ETM extraites par l'EDTA ou le DTPA sont néanmoins considérées comme de bons analogues des fractions mobilisables et permettent de borner la quantité maximale d'ETM mobile (Brunori et al. 2005; Fangueiro et al. 2005; Manouchehri et al. 2006). Dans la suite de ce manuscrit, **les ETM extraits à l'aide d'une solution EDTA seront définies comme représentatives de la fraction extractible EDTA.**

II.2. Extractions séquentielles

Les méthodes d'extractions séquentielles sont largement utilisées pour étudier la distribution des ETM dans les fractions minérales ou organiques des sols, des sédiments ou des déchets (Cuvier et al. 2021; Doelsch et al. 2008; Hass et Fine 2010; Jakubus et Czekala 2010). Une succession d'extractions simples est réalisée sur un échantillon en utilisant des réactifs chimiques de force croissante vis-à-vis de leur pouvoir d'extraction des ETM qui sont rattachées à différents compartiments du sol. Un premier protocole a été proposé par Tessier et al. (1979) avec 5 fractions identifiées en fonction des réactifs utilisées : (1) fraction soluble-échangeable ; (2) fraction adsorbée et/ou liée aux carbonates ; (3) fraction réductible (oxyde de fer ou manganèse) ; (4) fraction oxydable liée aux matières organiques et aux sulfures ; (5) fraction résiduelle (non mobile). Cette méthode, facile, rapide et rentable à mettre en œuvre, permet de relier une entité chimique spécifique (carbonates, oxydes de fer,...) à une forme (soluble, échangeable,...) à laquelle l'ETM est associé. Les extractions séquentielles permettent de donner des indications sur le comportement de l'ETM dans l'environnement (mobilité, biodisponibilité) (Hass et Fine 2010). Plusieurs auteurs ont repris ce protocole et l'ont plus ou moins modifié (**Tableau 1-3**). Le protocole BCR (Bureau Communautaire de Référence) a notamment dérivé un protocole en 3 étapes (Quevauviller et al. 1997) qui a ensuite été modifié en 4 étapes (Ure et Davidson 2008). À titre d'exemple, ce protocole BCR modifié en 4 étapes a été utilisé dans des études sur des sols tropicaux amendés par des boues de station d'épuration (Doelsch et al. 2006; Walter et al. 2006). Cependant cette technique est très critiquée car (1) les réactifs ne sont pas réellement spécifiques d'une phase cible donnée, un réactif pouvant en effet dissoudre plus ou moins partiellement plusieurs phases minérales simultanément (Gleyzes et al. 2002) ; (2) des phénomènes de réadsorption partielle ou totale après mise en solution peuvent se produire engendrant une sous-évaluation de la fraction extraite ; (3) une multitude de réactifs différents sont

utilisés dans les protocoles limitant les intercomparaisons entre études ; (4) la pertinence écotoxicologique de l'information obtenue est discutable du fait de la différence entre les conditions expérimentales et les conditions environnementales, notamment pour ce qui concerne les réactions à, ou hors équilibre (McBride 1994). Enfin, bien que les extractions séquentielles soient fréquemment utilisées dans la littérature, elles n'intègrent pas la dimension cinétique de mise en solution des ETM lors des différentes étapes. Or, cette dimension fait partie intégrante de tous les processus de transfert d'un compartiment à un autre du sol.

Tableau 1-3 : Différents protocoles d'extractions séquentielles normalisées Tessier, BCR (Bureau Communautaire des Références) et GSC (Geological Survey of Canada) modifié avec les différentes fractions identifiées pour chaque réactif

	1	2	3	4	5	6
(Tessier et al. 1979)	Echangeable MgCl ₂ 1M (pH 7)	Carbonates NaOAc 1M (pH 5)	Oxydes de Fe/Mn NH ₂ OH.HCl 0,04 M 25 % HOAc	Matière organique + sulfure H ₂ O ₂ 8,8 M HNO ₃ /NH ₄ OAc		Résiduelle HF/HClO ₄
(Garrison Sposito et al. 1982)	Echangeable KNO ₃ 0,5M	Soluble H ₂ O	Matière organique NaOH 0,5 M	Carbonates EDTA 0,05 M		Sulfure HNO ₃ 4M
BCR (Quevauviller et al. 1997)	Carbonates HOAc 0,1M	Oxydes de Fe/Mn NH ₂ OH.HCl 0,1M (pH2)	Matière organique + sulfure H ₂ O ₂ 8,8M NH ₄ OAc 1M (pH 5)			
BCR modifié (Ure et Davidson 2008)	Echangeable + soluble CH ₃ COOH 0,11M	Oxydes de Fe/Mn NH ₂ OH.HCl 0,1M	Matière organique + sulfure H ₂ O ₂ (30 %) CH ₃ COONH ₄	Résiduelle HF/HNO ₃ /HCl ₄		
GSC modifié (Benitez et Dubois 1999)	Echangeable NaNO ₃ 0,1M	Adsorbé CH ₃ COONa 1M (pH 5)	Matière organique Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1M	Oxy-hydroxydes NH ₂ OH.HCl 0,25M	Oxydes NH ₂ OH.HCl 25 % CH ₃ COOH	Résiduelle HF/HNO ₃ /HCl ₄

II.3. Extractions cinétiques

Bien que les extractions simples soient connues pour ne pas être sélectives, plusieurs auteurs ont suggéré que les extractions cinétiques reflétaient mieux l'évolution de la mobilisation des ETM dans le sol (Bermond et al. 1998, 2005; Fangueiro et al. 2005; Labanowski et al. 2008; Manouchehri et al. 2006). Le suivi cinétique de la mise en solution des ETM est classiquement réalisé à l'aide d'une solution d'EDTA. Il permet de quantifier des réservoirs rapidement extraits sur le court terme Q₁, plus lentement extraits sur le long-terme Q₂ et non extraits Q₃ (**Figure 1-13**). Cette quantification est obtenue par la modélisation des

courbes d'extraction en utilisant la somme de deux réactions du premier ordre censées reproduire le comportement des réservoirs labiles (Bermond et al. 1998, 2005). Le réservoir non extrait est quant à lui estimé par la différence entre la concentration totale et le réservoir extractible total correspondant à la somme des deux réservoirs extractibles (Q_1+Q_2). La modélisation des courbes d'extractions renseigne également sur les constantes cinétiques correspondantes à chaque réservoir extractible (Bermond et al. 1998, 2005; Fangueiro et al. 2005). Différents modèles cinétiques sont connus et les équations empiriques (équation d'Elovich ou équation à deux constantes) sont le plus souvent utilisées. Cette approche cinétique permet d'estimer un risque environnemental représenté par les ETM extraits au travers de la discrimination de leurs réservoirs plus ou moins rapidement extraits (Labanowski et al. 2008; Pasquet et al. 2018), alors qu'une extraction simple ne donne pas ce type d'information. **Les extractions cinétiques permettent ainsi d'obtenir des informations sur les fractions extractibles à la fois d'un point de vue quantitatif, mais également d'un point de vue dynamique temporelle.**

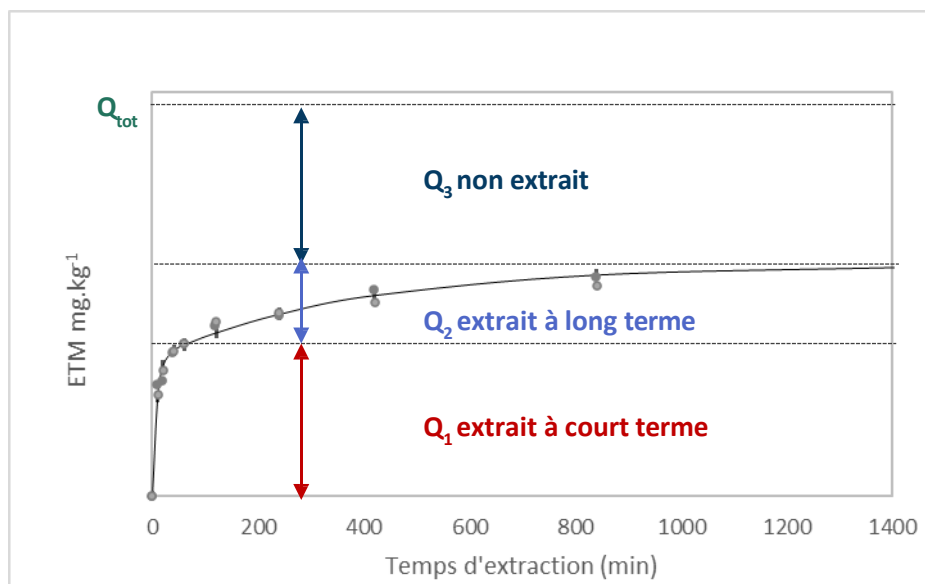


Figure 1-13 : Les réservoirs Q_1 , Q_2 et Q_3 déterminés après modélisation des courbes d'extraction

III. La Nouvelle-Calédonie : un cas d'étude particulier pour la valorisation de matière fertilisante d'origine résiduaire (mafor)

III.1. Un contexte pédologique et agricole influencé par des conditions particulières

III.1.1. Des caractéristiques géographiques insulaires

La Nouvelle-Calédonie est un archipel français situé dans le Pacifique sud-ouest, au nord du tropique du Capricorne. La Nouvelle-Calédonie est localisée à 1 500 km à l'ouest de l'Australie et environ 200 km au nord de la Nouvelle-Zélande (**Figure 1-4**). La superficie terrestre de la Nouvelle-Calédonie est de 18 575 km² ; elle est constituée d'une île principale, la Grande Terre, et de plusieurs îles (île des Pins l'archipel des îles de Bélep et les îles loyautés : Maré, Tiga, Lifou et Ouvéa), ainsi que d'un ensemble d'îles et îlots (IOEM 2019). L'archipel est entouré de la deuxième plus grande barrière récifale continue au monde (près de 1 600 km) délimitant le plus grand lagon du monde qui s'étend sur 30 000 km² et est partiellement classé au Patrimoine mondial de l'Humanité par l'UNESCO depuis le 7 juillet 2008.

La Grande Terre possède une orientation nord-ouest/sud-est et s'étend sur 400 km en longueur et 50 km en largeur. Une chaîne montagneuse avec comme point culminant le Mont Panié (1 628 m) sépare la côte est de la côte ouest de l'île principale. La côte est, au vent, marquée par une exposition aux alizés, présente un relief abrupt, humide et une végétation dense. La côte ouest, sous le vent, possède un relief plat à vallonné, plus sec et avec de grandes plaines favorables à l'agriculture, ponctuées de massifs miniers.

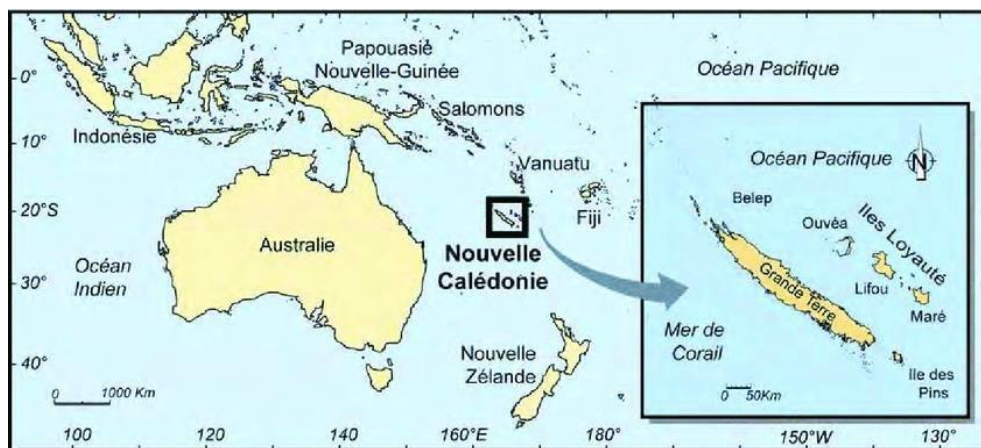


Figure 1-14: Localisation de la Nouvelle-Calédonie dans le Pacifique Sud (Carassou 2014)

III.1.2. Un climat variable

La Nouvelle-Calédonie possède un climat subtropical semi-aride à tropical humide avec une température moyenne annuelle d'environ 24,7°C et une pluviométrie annuelle avoisinant 2 500 mm (Météo NC, 2022). Cette dernière est cependant très variable d'une zone à l'autre de l'île (contraste est-ouest et nord-sud) et selon les saisons de l'année.

En général, il existe deux saisons et deux intersaisons marquées (IOEM 2019) :

- Une saison chaude et humide qui s'étend de décembre à avril, correspondant à l'été austral accompagné de pluies intenses et de cyclones avec des températures oscillant entre 28 et 32°C ;
- Une saison fraîche et plus sèche qui s'étend de mai à septembre, caractérisée par des précipitations d'intensité faible à modérée et des températures entre 15 et 25°C ;
- Une saison sèche d'octobre à décembre, moins marquée, qui correspond à un déficit hydrique associé à une remontée des températures. C'est la saison des « feux de brousse ».

Cependant, la variabilité saisonnière interannuelle est importante et est déterminée par la dominance des météorologiques périodiques de grandes ampleurs tels qu'« El Niño » et « La Niña ». Depuis septembre 2020, le contexte météorologique est dominé par « La Niña », une situation exceptionnelle par sa durée puisqu'elle est toujours d'actualité au premier trimestre 2023. Compte tenu de cette situation, le bilan des pluies sur la période d'octobre 2020 à mai 2021 montre un excédent de +57 % en moyenne sur le territoire, +23,7 % sur l'année 2021 et +70 % sur l'année 2022 (Météo NC, 2022).

III.1.3. Une diversité de sols particulièrement marquée

La diversité des sols de Nouvelle-Calédonie est liée à l'hétérogénéité de sa géologie et de sa géomorphologie (Cluzel et al. 2001). Les sols de Nouvelle-Calédonie sont en effet caractérisés par une forte variabilité de leurs propriétés morphologiques, physico-chimiques et minéralogiques (Fritsch 2012) (**Figure 1-15**).

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

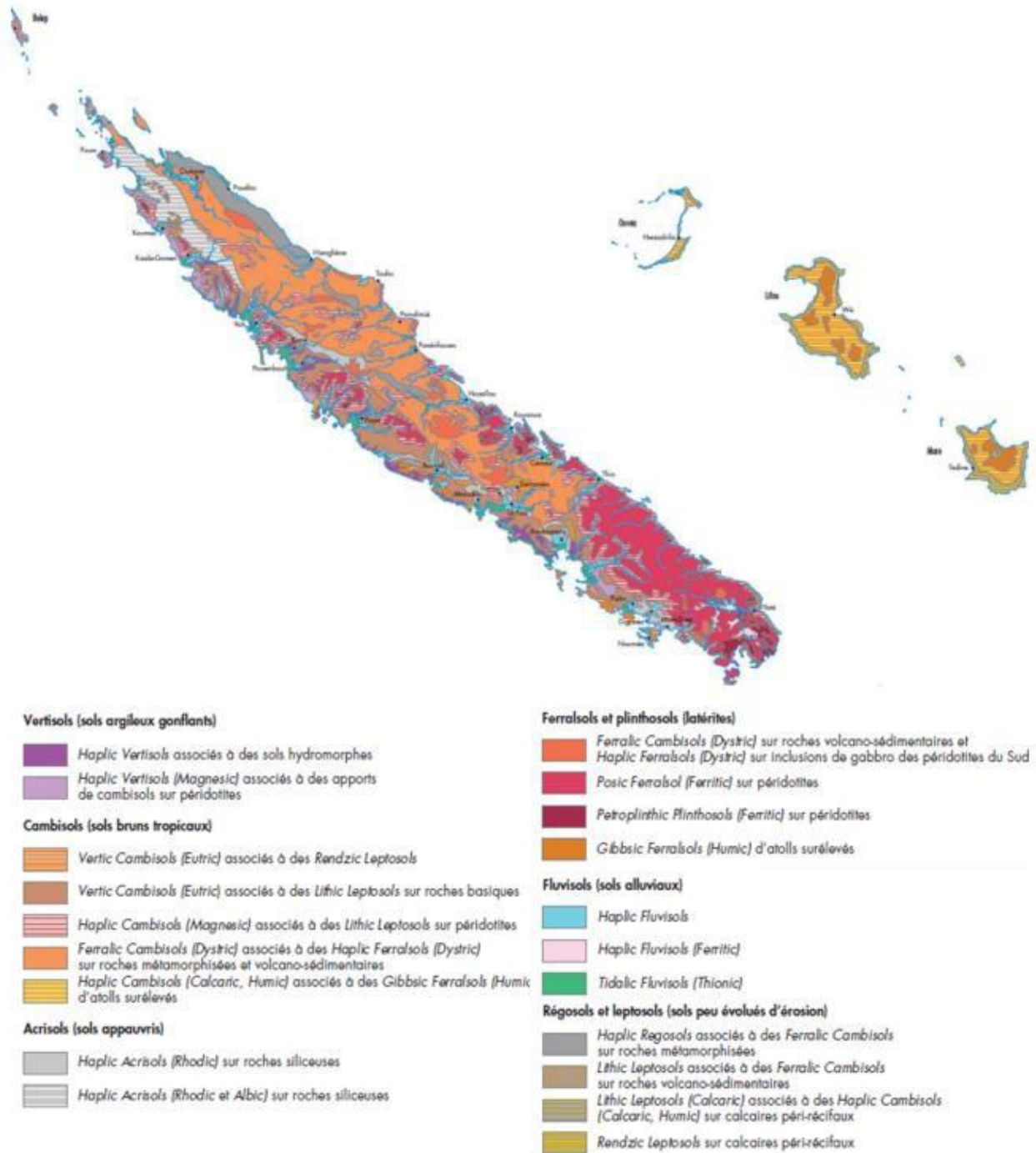


Figure 1-15 : Carte pédologique de la Nouvelle-Calédonie (Fritsch 2012)

Près d'un tiers de la surface du territoire est occupée par des sols dérivés de roches ultrabasiqes (Latham et al. 1978; Trescases 1975). Les Ferralsols qui se développent tout particulièrement sur ces roches ultrabasiqes sont composés principalement d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Ces sols contiennent de fortes concentrations en nickel, chrome, cobalt et manganèse (Latham et al. 1978). Les concentrations totales en nickel et en chrome peuvent dépasser respectivement 3 000 mg.kg⁻¹ et 30 000 mg.kg⁻¹ (Becquer

et al. 2001, 2006; Vincent et al. 2018). Ces sols, sensibles à l'érosion, présentent des contraintes chimiques importantes pour les écosystèmes avec un pH acide, de faibles teneurs en micro-éléments nutritifs (azote, phosphore, potassium, cuivre assimilable), un rapport Ca/Mg très faible, une CEC et une réserve utile en eau faibles, des teneurs en matière organique variables avec des rapports C/N globalement élevés (supérieurs à 20, voire 30). Les Ferralsols sont généralement couverts de forêts ou d'une végétation arbustive appelée « maquis minier ». Lorsque ces sols sont utilisés pour la production agricole, des apports de matières fertilisantes sont nécessaires pour augmenter leurs qualités chimiques (Latham et al. 1978). Des études ont montré l'association majoritaire du nickel et du chrome avec la goethite et la chromite (et dans une moindre mesure, l'hématite) dans ces sols dérivés de roches ultrabasiques (Becquer et al. 2001, 2006; Dublet et al. 2012; Fandeur et al. 2009). En conséquence, les fractions mobiles de nickel et de chrome dans ces sols sont globalement faibles (<10 % et <1 % respectivement) (Becquer et al. 1995; Pasquet et al. 2018).

Avec une couverture représentant environ 25 % de la surface du territoire, les Fluvisols constituent également une catégorie de sol importante en Nouvelle-Calédonie. Ces sols sont majoritairement localisés dans le bassin versant de la Foa. Pour une grande partie, ils proviennent d'anciennes alluvions issues de substrats volcano-sédimentaires et ne présentent pas de risque de submersion. Comme d'autres sols décrits dans la vallée de la Foa, ils tendent à présenter un horizon grisonnant en surface, bien que non blanchi qui pourrait faire penser à un début de podzolisation. Néanmoins, les horizons supérieurs à 50 cm présentent un caractère hydromorphe, comme le suggère la présence de traits rédoxiques. Ces sols constituent les terres les plus fertiles de Nouvelle-Calédonie (Latham et al. 1978).

III.1.4. Un développement agricole limité

La surface agricole utile (SAU) représente environ 10 % de la superficie en Nouvelle-Calédonie (RGA, 2012). La SAU tend à diminuer en passant de 292 650 ha en 1993 à 182 026 ha en 2012. Néanmoins, le verger calédonien organisé a progressé de 52 % en 10 ans passant de 637 ha à 966 ha en 2012, pour une superficie totale, comprenant les arbres isolés, de 1 401 ha (sans comptabiliser les fruits de plein champ).

La filière sylvicole est en plein essor, notamment en Province Sud sous l'action de SudForêt, créée en 2012, qui a pour objectif de relancer ce secteur prometteur et ainsi de planter 1500 ha en 5 ans. En effet, produire localement permettrait de diminuer la dépendance de la Nouvelle-Calédonie aux importations tout en offrant des perspectives économique, sociale et environnementale. 67 % du massif forestier est planté en espèces endémiques mais également en bois de charpente (*Pinus* et *Araucaria*), bois de menuiserie (*Kaori*, *Chêne gomme* et *Araucaria*), ou encore bois de cœur (*Santal*) (SudForêt 2022). Par ailleurs, plus de la moitié des parcelles sylvicoles de Province Sud se trouvent sur des Ferralsols dérivés de

substrats ultrabasiques. Des apports d'engrais phosphatés sont couramment utilisés pour démarrer la croissance des arbres (Latham et al. 1978).

La filière fruits et légumes représente la plus grande part du secteur rural (32,3 %) comprenant l'arboriculture fruitière (DAVAR 2021). Pour les légumes, un peu moins de 15 000 tonnes sont commercialisées en Nouvelle-Calédonie en 2020 et comprennent les légumes frais (salades, tomates, concombres, choux chinos, carottes...), les squashes, les tubercules et les oignons. Pour les fruits, 4 000 tonnes sont produites localement et commercialisées en 2020. Les oranges représentent les principaux fruits commercialisés (738 tonnes). Les autres productions se répartissent près de la moitié du volume transitant au marché de gros sont : les bananes (20 %), les pastèques (17 %) et ananas (8 %).

Il existe un nombre important d'espèces et de cultivars en arboriculture en Nouvelle-Calédonie. En effet, le climat est particulièrement favorable à la culture d'agrumes et la station de recherche agronomique (SRA) de l'Institut Agronomique néo-Calédonien (IAC) localisée à Pocquereux a fortement participé au développement de l'agrumiculture. En 2010, la SRA recensait rien qu'à elle 180 agrumes, 75 cultivars de bananiers, une quarantaine d'avocatiers et une vingtaine de litchis (DAVAR 2010). En Nouvelle-Calédonie, 34 500 orangers sont dénombrés dont environ 15 200 pieds d'orangers Navel, représentant 44 % des vergers. Environ trois quart de la production d'orange est concentrée dans la zone de la Foa (Province Sud) qui comprend également des vergers de mandarines, pamplemousses, pomelos, citrons et limes (DAVAR 2010).

Si des pratiques agroécologiques (agriculture biologique, agroforesterie, maraîchage sur sol vivant) tendent à se développer, la fertilisation minérale ou organo-minérale demeure un levier important pour augmenter la productivité des agrosystèmes. Les aléas climatiques ainsi qu'une crise sanitaire mondiale démontrent la nécessité pour la Nouvelle-Calédonie de s'orienter vers une autonomie alimentaire. Des aides conventionnées par la Chambre d'Agriculture sont mises en place pour soutenir les agriculteurs à utiliser des engrais et des amendements pour améliorer les rendements des productions agricoles (Province Sud 2021). Les engrais commercialisés aux professionnels de l'agriculture représentent 4 241 tonnes en 2021 (DAVAR 2022). En parallèle, la Nouvelle-Calédonie dispose d'un gisement de déchets organiques diversifiés largement sous-valorisés. Ainsi, des apports de mafor en lien avec des pratiques agroécologiques apparaît une alternative judicieuse aux intrants minéraux (ADEME 2015, 2018; Glaser et al. 2015; Labib et al. 2019; Léopold et al. 2023; Panuccio et al. 2019).

III.2. Le recyclage de matière fertilisante d'origine résiduaire (mafor) en agriculture : de l'échelle globale à l'échelle locale

III.2.1. Enjeux et limites de la valorisation des mafor par un retour au sol

Les matières fertilisantes d'origine résiduaire (mafor) concernent l'ensemble des déchets organiques et minéraux issus des activités humaines, *i.e.* les effluents d'élevage (lisier, fumier) ; les boues et eaux de station d'épuration provenant des eaux urbaines, domestiques ou industrielles ; les boues issues des opérations de potabilisation de l'eau ; les composts de déchets verts, de déchets ménagers, de déchets organiques à l'origine des activités industrielles ou domestiques (biodéchets) ; les digestats de méthanisation ; en plus faible quantité, les cendres, les sédiments dragués en milieu fluvial et les matières issues de la pyrolyse de certains déchets (biochar) (Benoît et al. 2014). En France, le gisement des mafor est très important, avec une production annuelle de 729 millions de tonnes de matières brutes en France dont 300 millions sont épandues dans le but de fertiliser et amender les sols en y apportant de l'azote, du phosphore et du potassium ainsi que des matières organiques (ADEME 2018). La démarche de valoriser les mafor s'inscrit dans une volonté d'économie circulaire en réduisant les volumes de déchets générés et en les recyclant dans un faible périmètre géographique. Le recyclage des déchets en agriculture est une bonne perspective pour les déchets organiques d'origine agricole (fumier, lisier) (Moreno-Caselles et al. 2002), urbaine (compost, boues de stations d'épuration) (Døelsch et al. 2006) et agroindustrielle (vinasse de fermentation) (Tejada et Gonzalez 2005). Parmi tous ces avantages, l'apport de mafor permet notamment d'améliorer les propriétés physico-chimiques des sols, en augmentant les teneurs en matière organique, le pH et la CEC tout en apportant les éléments nutritifs essentiels pour assurer des productions pérennes (Houot et al. 2016; Sayara et al. 2020; Sharma et al. 2019). D'autre part, le recyclage des mafor en agriculture présente des intérêts économiques et environnementaux en termes de gestion des déchets, notamment en réduisant (voire supprimant) les coûts énergétiques engendrés par la production des engrais azotés de synthèse (Wassenaar et al. 2014). Par ailleurs, le recyclage des mafor pourraient être une alternative durable pour substituer aux engrais phosphorés, sachant que la ressource en phosphore est limitée et non renouvelable et pourrait être épuisée dans les 50 à 130 prochaines années (Cordell et al. 2009; Kominko et al. 2017; Sharma et al. 2019).

Cependant, l'épandage de mafor présente certains inconvénients tels que l'acceptation de leur valorisation en agriculture par un retour au sol. En effet, l'apport de mafor nécessite un contrôle qualité des déchets organiques en amont, une viabilité économique, une organisation logistique et une acceptation publique (préoccupations environnementales et de nuisance) (Gaillot et al. 2015; Westerman et Bicudo 2005). La qualité des amendements organiques est évaluée selon des critères d'innocuités fixés par des normes (concentration en ETM, composés organiques, pathogènes, inertes et impuretés) et des critères

d'efficacité agronomique (stabilité, disponibilité potentielle d'azote) (ADEME et APCA 2005; Doelsch et al. 2009; Gaillot et al. 2015; Hargreaves et al. 2008; Westerman et Bicudo 2005).

En Nouvelle-Calédonie, plus de 130 000 tonnes de déchets organiques sont produits chaque année. La majorité de ces déchets sont destinés à être enfouis ou brûlés. La pratique d'un retour au sol concerne 40 % des déchets organiques produits localement (ADEME 2015). Le compostage et co-compostage apparaissent alors un bon compromis pour recycler les déchets organiques tout en stabilisant leurs propriétés physico-chimiques (C/N, pH, teneur en matière organique) (Francou 2003).

III.2.2. L'origine et le devenir des ETM dans les mafor

La composition des matières premières utilisées dans les mafor joue un rôle primordial sur l'origine et les concentrations en ETM (Fricke et Vogtmann 1994 ; Bambara et al., 2019). En effet, les concentrations totales en ETM dans les mafor varient énormément selon leur nature, *i.e.* boues de station d'épuration (STEP), fumiers, lisiers. Neuf ETM sont habituellement répertoriés dans la réglementation relative aux boues de STEP et aux composts : cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, zinc, arsenic, sélénium. De manière générale les ETM présents dans les mafor sont issus d'activités anthropiques (**Tableau 1-4**).

Tableau 1-4 : Exemples d'origine des ETM contenus dans les mafor (Houot et al. 2014)

	Eaux usées (tous types) → Boue d'épuration		Effluents d'élevage	Déchets ménagers
Cd	Impureté du zinc, revêtement anticorrosion, pigments, alliages métalliques, tannage, pneus	+ pollution atmosphérique		Pile Cd-Ni
Cr	Alliages métalliques (ustensiles de cuisine, carrosserie de voiture par ex.), pigments			Résistances électriques, verres
Cu	Toiture, tuyauterie, alimentation, traitement phytosanitaire		Alimentation	Fil électrique
Hg	Amalgame dentaire			
Ni	Alliages métalliques (ustensiles de cuisine)			Résistances électriques
Pb	Soudure, vieilles peintures, détergents, tubes en PVC			
Zn	Produits d'hygiène (shampoings, dentifrices), détergents, alimentation, toiture		Alimentation	Déchets métalliques, déchets putrescibles
As	industries extractives, sidérurgie/métallurgie, chimie/parachimie, industries du bois			Composants électroniques
Se	Pigments, métallurgie, produits pharmaceutiques			Composants électroniques, additifs alimentaires

Le cuivre et le zinc sont présents à des fortes concentrations dans les effluents bovins et porcins. À titre d'exemple, on peut citer des concentrations de 399 et 635 mg.kg⁻¹ respectivement mesurées dans un lisier de porc à la Réunion (**Tableau 1-5**, Legros et al. 2013). Le cuivre et le zinc se retrouvent également à des concentrations élevées, dans les composts et dans les boues de STEP. À titre d'illustration, on peut citer des valeurs moyennes mondiales de 223 et 644 mg.kg⁻¹ respectivement pour les composts et 331 et 1 232 mg.kg⁻¹ respectivement dans les boues de STEP (**Tableau 1-5**) (Lopes et al. 2011). Le nickel et le chrome peuvent être présents dans les composts et boues de STEP du fait d'une émission par les activités

industrielles ou de leur présence dans les résistances électriques des déchets ménagers. Cependant, les concentrations référencées sont bien plus faibles (entre 12,4 et 105 mg.kg⁻¹ pour le nickel et entre <2 et 195 mg.kg⁻¹ pour le chrome) (**Tableau 1-6**). Les réglementations actuelles autorisent l'épandage de mafor et des boues de STEP sur les sols agricoles en fixant des concentrations maximales en ETM au-delà desquelles cette pratique est interdite. Parmi ces réglementations, il existe les normes NFU 44-051 et NFU 44-095 qui fixent des valeurs maximales en ETM respectivement dans les amendements organiques et les composts de matière d'intérêt agronomique issues du traitement des eaux ; ou encore la directive 86/278/EEC (Arrêté du 8 janvier 1998) qui détermine les concentrations maximales admissibles en ETM dans les sols récepteurs.

Le **Tableau 1-6** présente les concentrations en nickel, chrome, cuivre et zinc dans différentes mafor produites en Nouvelle-Calédonie. Les mafor présentent globalement une grande diversité de qualité chimique avec des concentrations en ETM variées. Les concentrations en cuivre et zinc sont globalement en dessous des valeurs seuils des réglementations NFU 44-051 et NFU 44-095. Généralement, ce sont les composts qui présentent des concentrations les plus critiques en nickel et en chrome (valeurs maximales répertoriées respectivement, 3 280 mg.kg⁻¹ et 1 440 mg.kg⁻¹) avec les déchets verts (valeurs maximales répertoriées respectivement, 429 mg.kg⁻¹ et 719 mg.kg⁻¹) et plus rarement quelques fumiers de fientes de volailles et autres fécès. En France métropolitaine, l'ajout de déchets verts aux boues de STEP permet de diminuer les concentrations en ETM par un effet de dilution du fait des faibles teneurs en ETM contenues dans les déchets verts comparées à celles dans les boues de STEP (Amlinger et al. 2004; Houot et al. 2016; Smith 2009). À titre d'exemple, Moretti et al. (2015) rapportent un produit final présentant une meilleure balance en nutriments et des concentrations en As, B, Ba, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sb et Zn réduites. En contexte tropical, à la Réunion ou en Nouvelle-Calédonie, on observe l'effet inverse, c'est-à-dire une augmentation des concentrations en ETM, notamment nickel et chrome, suite à l'ajout de déchets verts dans le compost. La présence, dans les déchets verts, de particules de sol présentant de fortes concentrations en ces deux ETM pourrait en être la cause (Barbier et al. 2014; Payet et al. 2008). Les résultats rapportés par Tella et al. (2013) appuient cette hypothèse en montrant que le nickel et le chrome ont un caractère géogène dans diverses mafor (urbaines et agricoles) en milieux tempérés et tropicaux dans différentes parties du monde (Madagascar, Sénégal, France). À titre d'illustration, sur l'île de la Réunion, entre 35 et 80 % des composts produits localement possèdent des concentrations en nickel et en chrome supérieures à la réglementation française (NFU 44 051) (Payet et van de Kerchove 2007).

Bien qu'en Nouvelle-Calédonie des similitudes soient observées avec les données de l'île de la Réunion, la problématique est différente par rapport aux concentrations maximales trouvées, qui peuvent dépasser 400 mg.kg⁻¹ pour le nickel et 300 mg.kg⁻¹ pour le chrome (**Tableau 1-7**). Les concentrations moyennes en

Chapitre 1 ETAT DE L'ART

nickel sont ainsi jusqu'à 4 fois plus élevées que les mafor de l'île de la Réunion. La différence entre les deux territoires est de 3 fois plus pour le chrome en Nouvelle-Calédonie. De plus, les concentrations mesurées dans les composts de Nouvelle-Calédonie dépassent plus de 10 fois les valeurs limites de la réglementation française (NFU 44 051 et NFU 44 095). Bien que l'amendement par ces mafor apparaisse inapproprié selon ce cadre réglementaire, leur recyclage dans les sols agricoles est un véritable enjeu pour ce territoire qui doit faire face à une faible fertilité naturelle de ces sols. De plus, les Politiques Publiques ont la volonté d'améliorer l'autosuffisance alimentaire de la Nouvelle-Calédonie dont le taux de couverture s'établit à 47% (IOEM 2019). **Ce dernier point souligne l'importance d'étudier le devenir des ETM dans le compost des boues de STEP et de déchets verts produit localement, et ceci aussi bien pendant le processus de compostage que lors de son épandage sur les différents types de sols agricoles.**

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

Tableau 1-5 : Liste des différents types de mafor selon leur origine avec leur concentration totale en Ni, Cr, Cu et Zn (mg.kg⁻¹) selon la méthode chimique utilisée

Type mafor	Pays	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Méthode chimique	Références
Lisier de porc	Réunion	15,7 ± 4,9	NA	399 ± 103	635 ± 162	HF/HNO ₃ , HClO ₄ (ISO 14869-1 :2001)	(Legros et al. 2013)
Fumier	Tunisie	22 ± 4	24 ± 3	26 ± 3	120 ± 18	Eau régale	(Achiba et al. 2010)
Boues de STEP	Sénégal	44 ± 6	120 ± 20	200 ± 20	930 ± 80	HF/HNO ₃ , HClO ₄ (ISO 14869-1 :2001)	(Tella et al. 2013)
	Chine	NA	NA	396	1 213	1:5 HClO ₄ :HF	(Cai et al. 2007)
Déchets verts	Angleterre	15,0	23,9	50,2	220,4	HNO ₃	(Greenway et Song 2002)
Compost déchets solides municipaux	Tunisie	44 ± 7	52 ± 9	278 ± 22	410 ± 26	Eau régale	(Achiba et al. 2010)
	Italie	166	328	411	1212		(Flavio Pinamonti et al. 1999)
Compost déchets verts et municipaux	Réunion	54,7	60,8	79,5	220	HF/HNO ₃ , HClO ₄ (ISO 14869-1 :2001)	(Doelsch et al. 2010)
	Angleterre	37 ± 1	NA	276 ± 17	213 ± 7	1:4 HClO ₄ :HNO ₃	(Farrell et Jones 2009)
Compost boues de STEP avec zéolite	Grèce	18	478	140	938	HNO ₃	(Zorpas et al. 2008)
Compost boues de STEP avec paille	Espagne	105	94	275	776	HClO ₄ /HNO ₃	(Garcia et al. 1995)
		36 ± 4	150 ± 20	170 ± 20	700 ± 60		(Roca-Pérez et al. 2009)
	Maroc	23	NA	62	233	HF/HNO ₃ /HCl (NF X 31-151)	(Amir et al. 2005)
Compost boues de STEP avec déchets verts	France	27 ± 8	50 ± 20	200 ± 20	490 ± 60	HF/HNO ₃ , HClO ₄ (ISO 14869-1 :2001)	(Tella et al. 2013)
	Réunion	100 ± 20	140 ± 30	130 ± 20	320 ± 50		
	Réunion	NA	NA	294	553		
	Angleterre	12,4 ± 5,8	21,1 ± 10,9	67,1 ± 61,1	200 ± 158	HNO ₃	(Greenway et Song 2002)
	Espagne	42,5 ± 4,4	119 ± 12	220 ± 40	820 ± 92	Eau régale	(Walter et al. 2006)
		71	68	688	896		(Paradelo et al. 2018)
	Italie	20	42	135	499	Eau régale (ISO 11466 :1995)	(Flavio Pinamonti et al. 1999)
	Pologne	16,86 ± 0,04	17,40 ± 1,56	NA	NA		(Jakubus et Czekala 2010)
	Taiwan	23 ± 3	<2	85 ± 1	403 ± 24	HF/HNO ₃ , HClO ₄ (ISO 14869-1 :2001)	(Nomeda et al. 2008)
Brésil	41.5	195	152	517	Eau régale (SW-846 3051)	(Moretti et al. 2015)	

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

Type mafor	Pays	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Méthode chimique	Références
Composts	Moyennes mondiales	55 <u>(0,1 – 250)</u>	NA	223 <u>(1,4 – 829)</u>	644 <u>(3,2 – 3500)</u>	-	(Lopes et al. 2011)
Boues de STEP		92 <u>(4,3 – 1807)</u>	NA	331 <u>(12,5 – 1438)</u>	1 232 <u>(30-10 924)</u>		
Amendement organique	France	60	120	300	600	Eau régale	NFU 44-051 ; NFU 44-095
	Espagne	100	300	400	1000		Decreto 827/2005, 18 juin
	Australie	60	100	150	300		AS4454 (réglementation volontaire)
Boues de STEP	France	200	1000	1000	3000		Directive 86/278/CEE, 2012
	Allemagne	200	900	800	2500		
	Europe	300-400	NA	1000-1750	2500-4000		
	Brésil	420	1000	1500	2800		

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

Tableau 1-6 : Concentrations en ETM (mg.kg⁻¹) extraites par l'eau régale dans différentes mafor de Nouvelle-Calédonie. Les valeurs en rouge dépassent les valeurs autorisées par les réglementations françaises (NFU 44-051, NFU 44-095 : 60 mg.kg⁻¹ pour le Ni, 120 mg.kg⁻¹ pour le chrome, 300 mg.kg⁻¹ pour le cuivre et 600 mg.kg⁻¹ pour le zinc) (Léopold et al. 2023)

Mafor	Sous-Catégorie	Chrome	Cuivre	Nickel	Zinc	
		mg kg ⁻¹ (NF 13 650)				
Autres fécès	Bouses de vache	4,1	20,9	10,5	77,1	
		199,0	73,1	38,0	102,0	
	Crottin de cheval	165,0	108,0	22,8	91,2	
	Fientes de lapin	220,0	99,5	552,0	580,0	
	Guano de chauve-souris	20,5	153,0	30,5	627,0	
	Guano d'hirondelle	5,3	120,8	6,8	484,4	
Compost	Co-compost DV et déchets abattoir	153,3	71,3	167,0	94,9	
		1440,0	56,2	3280,0	373,0	
		648,0	17,2	832,0	57,8	
	Co-compost DV et divers DO		55,4	73,2	41,8	294,9
			58,6	23,0	85,9	159,5
		478,0	174,0	316,0	289,0	
		105,0	105,0	64,2	322,0	
	Compost DV		136,0	26,9	141,0	125,0
			130,8	51,5	150,7	238,2
			38,9	16,9	29,2	54,0
			483,0	37,2	518,0	110,5
			561,8	55,5	232,0	114,5
		75,9	87,2	107,5	79,9	
Compost de déchets verts et de matière d'intérêt agronomique issues du traitement des eaux		67,4	66,7	110,4	172,3	
		507,1	94,2	440,2	300,5	
		305,3	90,3	417,5	254,5	
	93,6	155,0	74,7	142,0		
Déchets verts	DV	719,5	25,0	429,7	97,9	
		2,5	4,4	8,1	12,5	
		23,7	9,1	17,8	78,2	
		24,8	7,9	51,3	61,1	
		90,9	5,0	41,4	56,2	
		133,0	41,0	136,0	86,5	
		49,2	18,1	35,6	61,3	
		131,0	147,0	96,5	135,0	
		49,0	26,3	77,4	107,0	
		23,9	6,8	20,0	18,5	
Fientes	Fientes - Nature non précisée	6,4	50,8	8,2	512,0	
		7,6	46,0	7,2	673,0	
	Fientes de cailles	5,5	79,5	6,1	627,0	
		7,9	92,5	11,2	499,0	
	Fientes de poules pondeuses	2,8	36,8	4,2	355,6	

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

Mafor	Sous-Catégorie	Chrome	Cuivre	Nickel	Zinc
		mg kg ⁻¹ (NF 13 650)			
Fientes	Fientes de poules pondeuses	2,3	40,1	5,8	590,8
		3,5	45,3	6,6	597,9
	Fientes de poulettes	1,9	57,4	5,4	554,8
		1,6	43,4	5,4	551,1
		2,1	51,0	4,9	481,2
	Fientes de volailles	4,3	47,9	7,3	532,0
	Fumiers de fientes de volailles	Fumier de fientes de cailles	22,1	146,3	14,7
Fumier de poules pondeuses élevées en plein air		6,4	45,5	8,3	319,0
Fumier de poules reproductrices		16,2	84,2	10,6	487,2
Fumier de poulets de chair		21,9	91,7	17,7	516,1
		54,0	64,1	34,7	358,0
		199,0	73,1	38,0	102,0
		15,8	63,7	11,8	419,8
		20,5	37,0	21,3	222,0
Fumier de poulets de chair et reproducteurs		4,8	55,9	9,0	397,9
Fumier de poulets fermiers		20,5	37,0	21,3	222,0
Fumier de poulets fermiers élevés en plein air		806,0	37,8	2020,0	260,0
Fumier de fientes poules (indifférencié)		165,0	108,0	22,8	91,2
		47,4	44,7	35,1	275,0
	68,5	103,0	8,6	343,0	
Lisiers	Lisier déshydraté	32,3	94,7	25,9	372,0

Tableau 1-7 : Comparaison des concentrations en nickel et en chrome recensées dans les composts à la Réunion et en Nouvelle-Calédonie (Léopold et al. 2023)

	La Réunion (Payet et von de Kerchove)		Nouvelle-Calédonie	
	Chrome	Nickel	Chrome	Nickel
	mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	
Min.	0.33	30	Min.*	4
Max.	268	176	Max.*	1440
1^{er} décile	50	48	1^{er} décile**	57
Médiane	98	94	Médiane**	136
9^{ème} décile	182	146	9^{ème} décile**	677
Moyenne	103	97	Moyenne**	314
Ecart-type	48	36	Ecart-type**	357

n= 49 analyses (pas d'indication sur le nombre de composts)

Les valeurs sont calculées à partir des concentrations moyennes obtenues pour n= 17 types de composts (n = 118 analyses)

* Considérant les 118 analyses

**Valeurs pondérées par type de compost (plusieurs analyses étant parfois disponibles pour un même type de compost)

III.2.3. Le devenir des ETM pendant le processus de compostage

Le compostage est un processus naturel de « dégradation » ou de décomposition de la matière organique par des micro-organismes (Misra et al. 2005). Il est censé stabiliser le produit final, notamment pour ce qui concerne sa composante organique, mais il doit également diminuer la réactivité des composés toxiques potentiellement présents, *i.e.* ETM, pathogènes, contaminants organiques (Cai et al. 2007; Hua et al. 2009; Singh et Agrawal 2008; Walter et al. 2006). La concentration en ETM dans les matières premières en termes de concentrations en ETM influence les concentrations finales dans le compost mature. Même si les substrats carbonés contiennent généralement de faibles concentrations initiales en ETM, le produit final est susceptible d'être plus ou moins concentré du fait de la perte de masse pendant la minéralisation de la matière organique (Cai et al. 2007; Garcia et al. 1995; Payet et van de Kerchove 2007; Rehana et al. 2020; Walter et al. 2006). Le processus de compostage influence également la redistribution des ETM dans les phases porteuses du compost, mais ces résultats sont très variables selon les substrats et les ETM considérés (**Tableau 1-8**). À titre d'illustration, Rehana et al. (2020) ont montré une augmentation des concentrations totales en ETM dans huit différents composts de boues de STEP (mélangées à de la paille, de la zéolite, de la sciure, des cendres, de la coco ou de la chaux), mais une diminution des fractions mobiles quantifiées par extractions séquentielles, *i.e.* F1-échangeable, F2-liée aux carbonates et F3-liée aux oxydes (**Tableau 1-8**). Le processus de compostage modifie ainsi les propriétés physico-chimiques du compost (pH, teneur en matière organique, température) tout en engendrant une redistribution des ETM parmi les différentes phases porteuses (Amir et al. 2005; Liu et al. 2007; Zheng et al. 2007). Ainsi, une part plus ou moins importante des ETM initialement contenus dans les fractions

solubles, peut être redistribuée vers des formes stables dans les fractions résiduelles (Greenway et Song 2002; Jakubus et Czekala 2010; Liu et al. 2007; Rehana et al. 2020; Zheng et al. 2007) ; limitant ainsi la lixiviation des ETM dans les composts matures (Smith 2009). Pour ce qui concerne les ETM suivis dans le cadre de ce travail, il a été démontré que le chrome avait tendance à se stabiliser pendant le compostage avec la création de complexes organiques de Cr(III) (Laborda et al. 2007). En revanche, certains auteurs ont reporté une augmentation des fractions mobiles en nickel (F1-échangeable H₂O) (Amir et al. 2005) et en cuivre et en zinc (F1-échangeable + F2-carbonates + F3-oxydes + F4-MO+sulfures) (Liu et al. 2007) (**Tableau 1-8**). Cette augmentation serait due à la baisse de pH et à la biodégradation des molécules organiques auxquelles ces ETM sont plus ou moins abondamment associés.

Les composts de Nouvelle-Calédonie possèdent des concentrations en nickel et en chrome largement supérieures à celles rencontrées dans la littérature. Ces concentrations élevées sont à relier au caractère géogène de ces ETM dans le compost produit sur ce territoire. La mobilité de tels ETM est attendue être plus faible que celle des ETM anthropiques comme le cuivre et le zinc (Kierczak et al. 2008). En effet, le chrome et le nickel géogènes en Nouvelle-Calédonie sont essentiellement liés à des minéraux tels que la chromite, la goethite ou les phyllosilicates qui sont présents en abondance dans les sols développés sur substrats ultrabasiques (Becquer et al. 2003; Dublet et al. 2012; Fandeur et al. 2009). Cependant, le processus de compostage engendre une forte activité microbologique qui pourrait modifier la spéciation de ces ETM géogènes, notamment en raison de l'altération de certains de ces minéraux porteurs de nickel et de chrome (goethite et chromite) (Chrysochoou et al. 2016; Quantin et al. 2002). **Peu à pas de données existe dans la littérature, concernant la réponse du nickel et du chrome géogènes au processus de compostage et après l'épandage de ces produits sur des sols agricoles.**

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

Tableau 1-8 : Solubilité du Ni, Cr, Cu et Zn dans les boues de STEP et les composts de boues de STEP avec des déchets verts selon des extractions chimiques

Type mafor	Méthode chimique	Unité	Solubilité Ni	Solubilité Cr	Solubilité Cu	Solubilité Zn	Références
Boues de STEP	Extraction séquentielle (Tessier et al. 1979)	mg.kg ⁻¹	Initial :	Initial :	Initial :	Initial :	(Liu et al. 2007)
			F1-éch=6,0 F2-carb=6,5 F3-oxyde=10 F4-MO+sulfure=7,5 F5-résiduelle=22	F1-éch =0,11 F2-carb =0,12 F3-oxyde=0,12 F4-MO+sulfure =380 F5-résiduelle =100	F1-éch =2,0 F2-carb =2,0 F3-oxyde=1,2 F4-MO+sulfure =125 F5-résiduelle=25	F1-éch =15 F2-carb =15 F3-oxyde=300 F4-MO+sulfure =150 F5-résiduelle=800	
Compost boues de STEP + déchets verts	Extraction séquentielle (Tessier et al. 1979)	mg.kg ⁻¹	Final :	Final :	Final :	Final :	(Rehana et al. 2020)
			F1-éch =10,0 F2-carb =9,0 F3-oxyde=8,0 F4- MO+sulfure =10,0 F5-résiduelle =30	F1-éch =0,14 F2-carb =0,13 F3-oxyde=0,14 F4-MO+sulfure=300 F5-résiduelle =250	F1-éch =8,0 F2-carb =5,5 F3-oxyde=4,5 F4-MO+sulfure=150 F5-résiduelle=25	F1-éch=70 F2-carb=210 F3-oxyde=600 F4-MO+sulfure=400 F5-résiduelle=150	
Compost boues de STEP + déchets verts	Extraction séquentielle (Sposito et al. 1982)	% (par rapport concentration totale)	Initial :	Initial :	Initial :	Initial :	(Amir et al. 2005)
			F1-éch=1,9 F2-carb=1,5 F3-oxyde=16,4 F4-MO+sulfure=25,9 F5-résiduelle=53,8	F1-éch=0,6 F2-carb=0,4 F3-oxyde=0,3 F4-MO+sulfure=0,9 F5-résiduelle=40,4	NA NA NA NA NA	F1-éch =1,1 F2-soluble =0,6 F3-MO =12 F4-carb=32 F5-résiduelle=53	
Compost boues de STEP + déchets verts	Extraction séquentielle (Sposito et al. 1982)	% (par rapport concentration totale)	Final :	Final :	Final :	Final :	(Amir et al. 2005)
			F1-éch=1,7 F2-carb=1,3 F3-oxyde=12,6 F4-MO+sulfure=29,4 F5-résiduelle=56,0	F1-éch=0,05 F2-carb=0,05 F3-oxyde=0,34 F4-MO+sulfure=1,92 F5-résiduelle=45,9	NA NA NA NA NA	F1-éch =1,1 F2-soluble =0,6 F3-MO =12 F4-carb=32 F5-résiduelle=53	

Chapitre 1

Type mafor	Méthode chimique	Unité	Solubilité Ni	Solubilité Cr	Solubilité Cu	Solubilité Zn	Références
Compost boues de STEP + déchets verts	Extraction séquentielle (Garrison Sposito et al. 1982)	% (par rapport concentration totale)	<u>Final</u> : F1-éch =2,8 F2-soluble=8,8 F3-MO=18 F4-carb=29 F5-résiduelle=42	NA	<u>Final</u> : F1-éch =0,5 F2-soluble =0,3 F3-MO=20 F4-carb=22 F5-résiduelle=58	<u>Final</u> : F1-éch =0,6 F2-soluble =0,5 F3-MO =15 F4-carb=35 F5-résiduelle=50	Amir et al. 2005)
	Extraction séquentielle BCR modifié (Ure et Davidson 2008)	mg.kg ⁻¹	<u>Initial</u> : F1-carb=3,09 ± 0,74 F2-oxyde=3,49 ± 0,18 F3-MO+sulfure=3,67 ± 0,44 F4-résiduelle=1,06 ± 0,14 <u>Final</u> : F1-carb = 2,28 ± 0,04 F2-oxyde=6,80 ± 0,04 F3-MO+sulfure=3,86 ± 0,42 F4-résiduelle=3,04 ± 0,12	<u>Initial</u> : F1-carb=1,25 ± 0,08 F2-oxyde=2,92 ± 0,08 F3-MO+sulfure=5,88 ± 0,14 F4-résiduelle=2,40 ± 0,08 <u>Final</u> : F1-carb = 0,62 ± 0,08 F2-oxyde=4,80 ± 0,06 F3-MO+sulfure=7,87 ± 0,18 F4-résiduelle=4,47 ± 0,64	NA	NA	(Jakubus et Czekala 2010)
	DTPA BCR modifié (Ure et Davidson 2008)		<u>Final</u> : DTPA = 8,8 ± 0,1 F1-carb= 6,4 ± 0,4 F2-oxyde= 1,3 ± 1,6 F3-MO+sulfure= 13,6 ± 2,5 F4-résiduelle = 15,5 ± 0,8	<u>Final</u> : DTPA = 2,9 ± 0,0 mg.kg ⁻¹ F1-carb= 6,3 ± 0,2 mg.kg ⁻¹ F2-oxyde <l.d. F3-MO+sulfure= 72,8 ± 9,8 F4-résiduelle= 39,4 ± 6,0	<u>Final</u> : DTPA = 51,5 ± 8,0 F1-carb= 12,8 ± 0,5 F2-oxyde= 4,7 ± 0,1 F3 = 142 ± 27 F4-résiduelle= 49,3 ± 13,9	<u>Final</u> : DTPA = 306 ± 16 F1-carb= 79,6 ± 3,0 F2-oxyde= 68,3 ± 5,5 F3-MO+sulfure= 465 ± 42,3 F4-riésuelle= 175 ± 45	(Walter et al. 2006)
	DTPA 0,005M	mg.kg ⁻¹	<u>Initial</u> =6,8 <u>Final</u> =6,5	NA	<u>Initial</u> =27 <u>Final</u> =50	<u>Initial</u> =240 <u>Final</u> =500	(Fang et Wong 1999)
	CaCl ₂ 0,05M	% (par rapport concentration totale)	CaCl ₂ <u>Initial</u> =8,4 <u>Final</u> =3,8	CaCl ₂ <u>Initial</u> =0,7 <u>Final</u> =0,4	CaCl ₂ <u>Initial</u> =2,9 <u>Final</u> =1,8	CaCl ₂ <u>Initial</u> =0,7 <u>Final</u> =0,4	(Garcia et al. 1995)
	DTPA 0,005M		DTPA <u>Initial</u> =23,9 <u>Final</u> =15,2	DTPA <u>Initial</u> =3,5 <u>Final</u> =2,8	DTPA <u>Initial</u> =59,9 <u>Final</u> =38,9	DTPA <u>Initial</u> =46,1 <u>Final</u> =43,6	

III.3. Le devenir des ETM dans les sols amendés par des mafor

Le retour au sol des mafor est susceptible d'engendrer une accumulation de leurs composés non biodégradables, notamment les ETM dans les sols et les cultures. L'enjeu majeur du recyclage des mafor concerne l'accumulation et le transfert de polluants de ces mafor vers le sol, et consécutivement vers les végétaux cultivés et/ou la ressource en eau et *in fine* vers les animaux et les hommes (Gaillot et al. 2015; Martínez et McBride 1999). Après épandage de mafor, les conditions chimiques et biologiques du sol peuvent être modifiées pendant la minéralisation de ces matières organiques épandues. Des changements dans les propriétés bio-physico-chimiques du sol telles que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la quantité de carbone organique, l'activité microbienne peuvent ainsi être observés (Doelsch et al. 2009; Francou 2003; Hargreaves et al. 2008; Luo et al. 2017). L'apport de mafor peut également modifier les phases porteuses des ETM dans le sol et donc impacter la mobilité des ETM associés. Deux synthèses bibliographiques, relativement récentes, ont montré que l'utilisation de compost de déchets municipaux solides et de boues de STEP en agriculture, influençait significativement la biodisponibilité des ETM (Hargreaves et al. 2008; Smith 2009). L'impact des mafor sur la mobilité des ETM dans le sol est très contrasté et variable selon la nature des mafor, le type de sol et les ETM considérés. Ce constat est appuyé par le **Tableau 1-9** qui reprend les résultats obtenus dans le cadre de différentes études sur les effets de la fertilisation par mafor sur les ETM dans les sols. Les conclusions qui peuvent être tirées de ce tableau sont parfois divergentes. On note en effet (1) une absence d'influence sur les concentrations totales en ETM et sur les fractions mobilisables (Zhang et al. 2006) ; (2) une absence d'effet sur les concentrations totales mais une augmentation des fractions mobiles (Doelsch et al. 2006) ; (3) une augmentation des concentrations totales mais une absence d'incidence sur la redistribution des ETM parmi les phases porteuses (Achiba et al. 2010) voire une diminution dans les fractions solubles (Paradelo et al. 2018) ; ou (4) une augmentation aussi bien des concentrations totales que des fractions labiles (Fangueiro et al. 2005). De manière générale, l'impact de l'épandage des composts et boues de STEP sur les fractions mobiles des ETM est le plus souvent visible pour le cuivre et le zinc qui sont fréquemment présents dans les mafor. La fraction mobile et biodisponible des ETM dans les sols amendés dépend fortement des propriétés physico-chimiques de ces sols, *i.e.* notamment le pH et la teneur en matière organique, ainsi que de la fréquence des apports sur le long terme (Houot et al. 2014; Smith 2009).

Chapitre 1
ETAT DE L'ART

Tableau 1-9 : Quelques références sur l'effet des fertilisations par mafor sur les concentrations totales et mobiles des ETM dans différents types de sols

Type de sol	Type mafor	Suivi de l'impact de fertilisation	ETM étudiés	Effet de l'apport de mafor sur ETM dans sol amendé	Références
Ferralsol (Espagne)	Compost boues de step + déchets verts	90 jours	Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Cd	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution fraction échangeable CaCl₂-Pb, Zn, Ni, Cd • Pas d'effet sur Cu- et Cr-CaCl₂ 	(Paradelo et al. 2018)
Andic cambisol (Réunion)	Boues de STEP	2 ans	Cr, Cu, Ni, Zn	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'effet sur les concentrations totales en ETM • Zn, Ni : augmentation fractions échangeables et solubles • Cu, Zn, Cr : augmentation fraction liée à la matière organique 	(Doelsch et al. 2006)
Luvisol (Canada)	Compost de déchets solides municipaux avec biosolides	4 ans	Cu, Zn (mobilité) As, Cd, Cr, B, Mo, Ni, Pb, Hg (total)	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'effet sur les concentrations totales en ETM • Cu, Zn : pas d'effet sur les fractions DTPA/CaCl₂ extraites 	(Zhang et al. 2006)
Sol calcaire sableux (Italie)	Compost de déchets solides municipaux	6 ans	Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, Zn	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation des concentrations totales en ETM dans sol amendé • Augmentation des fractions EDTA et DTPA extraites pour tous les ETM 	(Pinamonti et al. 1999)
Sol calcaire (Tunisie)	Compost déchets solides municipaux	7 ans	Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation des concentrations pseudo-totales Zn, Cu, Pb • Cu, Zn, Ni, Cr présents dans fraction résiduelle • Cr : augmentation fraction liée aux oxydes et matière organique dans sol amendé • Pas d'effet dans la redistribution des différentes fractions pour les autres ETM 	(Achiba et al. 2010)
Luvisol (Allemagne)	Compost	47 ans	Zn, Cu, Pb	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation concentrations pseudo-totales Cu, Zn, Pb • Augmentation fraction labile EDTA-Zn et Pb 	(Santos et al. 2010)

En Nouvelle-Calédonie, les mafor produites localement contiennent des concentrations élevées en nickel et en chrome, et leur retour au sol pourrait engendrer une contamination anthropique dans le cas des sols qui présentent de faibles concentrations en ces deux ETM. Par exemple, Pinamonti et al. (1999) ont montré une contamination d'un sol agricole suite à l'épandage d'un compost de déchets solides municipaux riche en nickel, chrome, cuivre et zinc (166, 328, 411 et 1 212 mg.kg⁻¹, respectivement) qui a eu pour conséquence une augmentation des concentrations totales et extraites à l'EDTA et DTPA dans le sol amendé. Néanmoins, un effet tampon des mafor *via* l'augmentation du pH à court et long terme dans les sols agricoles amendés peut réduire les fractions solubles des ETM apportés par les mafor (Smith 2009). L'apport de matière organique dans les sols peut également

favoriser la formation de complexes organo-métalliques susceptibles de stabiliser certains ETM dans le sol (Laborda et al. 2007; Singh et Kalamdhad 2013) ; ou alors augmenter leur solubilisation si des complexes organométalliques solubles sont formées (Amery et al. 2010; Antoniadis et Alloway 2002; Manceau et Matynia 2010).

Par ailleurs, une valorisation des mafor de Nouvelle-Calédonie pourrait être envisagée sur les Ferralsols dérivés des substrats ultrabasiques. En effet, malgré les concentrations élevées en nickel et en chrome des composts, elles demeurent largement inférieures à celles trouvées habituellement dans ces sols, soit respectivement 7 000 et 30 000 mg.kg⁻¹ (Vincent et al. 2018); suggérant une absence d'effet ou un effet de dilution des concentrations totales suite aux épandages. Peu d'études existent sur la phytodisponibilité du nickel et du chrome suite à l'apport de mafor dans les sols agricoles. Récemment, Bravin et al. (2019) ont étudié la phytodisponibilité du nickel et du chrome dans différents types de sol, dont un ferrallitique, amendés par des cendres de bagasse à La Réunion. Bien que les concentrations en nickel et en chrome soient inférieures au contexte néo-Calédonien, *i.e.* inférieures à 170 mg.kg⁻¹ dans les cendres et 55 mg.kg⁻¹ dans le sol pour le nickel et 140 mg.kg⁻¹ dans les cendres et 70 mg.kg⁻¹ dans le sol pour le chrome, leur phytodisponibilité n'a pas augmenté avec l'apport de cendres. Deux explications ont été données : (1) l'augmentation du pH favoriserait la rétention des éléments métalliques par la phase solide du sol ; (2) le nickel et le chrome contenus dans les cendres sont sous une forme chimique peu disponible. Paradelo et al. (2018) ont également montré qu'un apport de différents types de composts en conditions contrôlées d'incubation sur ce type de sols riches en ETM pouvait engendrer une diminution des fractions solubles des ETM. Au contraire, d'autres études suggèrent que de tels apports pourraient conduire à une augmentation des concentrations mobilisables ou solubles des ETM (Amir et Pineau 2003; Borch et al. 2010; Quantin et al. 2002). En effet, ces études ont montré une libération d'ETM avec l'altération des minéraux caractéristiques de ces sols (goethite, chromite). L'apport de mafor sur les Ferralsols est susceptible d'augmenter l'activité microbienne qui peut altérer partiellement ces minéraux et/ou favoriser la réduction dissolutive des oxydes de fer et de manganèse et ainsi augmenter la solubilisation du nickel et du chrome associés (Chrysochoou et al. 2016; Dublet et al. 2012; Quantin et al. 2002). Par ailleurs, Becquer et al. (2010) ont mis en évidence la présence de Cr(VI) dans la solution de sol d'un Ferralsol cultivé et fertilisé par des engrais phosphatés en Nouvelle-Calédonie. Cette présence de Cr(VI) soluble et toxique était expliquée par la compétition induite entre les ions phosphates et chromates pour les sites de fixation à la surface des oxydes de fer (Becquer et al. 2003). Récemment, un autre mécanisme a été démontré avec la dissolution partielle des oxydes de fer par la MOS et la précipitation du chrome lié aux oxydes de fer sous forme de colloïdes de Cr(III) (Li et al. 2022). A travers ces différentes études, il a ainsi été montré une réelle complexité du cycle du chrome avec la matière organique et les paramètres physico-chimiques du sol, et donc une difficulté à prédire son devenir dans les sols amendés (Garnier et al.

2021). Concernant les autres ETM, une étude (Cornu et al. 2001) a montré une augmentation des fractions solubles de cuivre et de nickel dans les solutions de sol après l'épandage de boues de STEP sur des colonnes de Ferralsols en conditions contrôlées au Brésil. Cette augmentation a été interprétée comme la conséquence de la décomposition de la matière organique, suivie de la production de composés organiques solubles contenant des ETM. Quelques études ont également souligné que la nature du sol amendé joue un rôle plus important que la nature ou l'origine des mafor sur le devenir des ETM dans le sol sur le long terme (Paradelo et al. 2018; Smith 2009).

À notre connaissance, il n'existe aucune étude sur l'impact de l'épandage de mafor avec des concentrations élevées en nickel et en chrome géogènes (valeurs maximales recensées 1 440 mg.kg⁻¹ et 3 280 mg.kg⁻¹, respectivement) sur le devenir de ces deux ETM dans les sols. Ceci souligne l'importance d'étudier le risque d'accumulation et de mobilité du nickel et du chrome dans les sols amendés avec le compost riche en ces ETM produit en Nouvelle-Calédonie.

III.3.1. Le transfert sol-plante-eau des ETM après apport de mafor

La nature du sol et des mafor épandues influencent significativement le devenir et la biodisponibilité des ETM dans les sols amendés (Doelsch et al. 2006; Hargreaves et al. 2008; Hodomihou 2016; Flavio Pinamonti et al. 1999; Smith 2009). Or, des teneurs élevées en ETM biodisponibles dans les sols agricoles sont susceptibles de favoriser des phénomènes de biotoxicité et un transfert vers la chaîne alimentaire et la ressource en eau (Doelsch et al. 2010). La disponibilité des ETM vis-à-vis des plantes cultivées dépend du temps, de la plante, du sol et de l'ETM considéré (Doelsch et al. 2006; Legros et al. 2013; Pinamonti et al. 1997; Tremel-Schaub et Feix 2005). La rhizosphère joue un rôle majeur dans le transfert des ETM vers la plante sous l'action de processus bio-physico-chimiques complexes qui contrôlent l'absorption des ETM (Bravin 2008; Tremel-Schaub et Feix 2005). En effet, l'activité racinaire induit des modifications de pH et de concentrations de différents ligands organiques en solution qui impactent la forme des ETM (ions libres ou complexés) et donc leur biodisponibilité (Bravin 2008; Laurent et al. 2020).

III.3.2. Une voie de valorisation des mafor en sylviculture

À l'échelle globale, peu de publications sont répertoriées sur l'épandage de mafor, compost notamment, en sylviculture, et ce particulièrement en contexte tropical. En Nouvelle-Calédonie, la filière sylvicole valorise des essences endémiques telles que l'Araucaria (Araucaria, Juss., 1789) ou le Kaori (Agathis, Salisb., 1807). Sur le territoire, plus de la moitié des parcelles sylvicoles sont exploitées sur Ferralsols. Ainsi, à l'échelle locale, la valorisation de mafor riche en nickel et en chrome sur ce type de sol représente une voie judicieuse de recyclage sans risque de contamination des ressources

alimentaires. En revanche, ces sols ont la caractéristique d'être très drainants et les épisodes fréquents d'engorgement du sol dans certains contextes géomorphologiques pourraient favoriser la lixiviation des ETM consécutivement à la réduction des phases porteuses du nickel et de chrome telles que les oxydes de fer et de manganèse (Borch et al. 2010; Fandeur et al. 2009; Quantin et al. 2002). Ce phénomène est susceptible d'être accentué par l'augmentation de la concentration en MOD consécutivement à l'apport de mafor augmentant la lixiviation des ETM. **Ceci souligne la nécessité d'évaluer le devenir des ETM, et notamment leur mobilité, dans ce type de sol suite à l'épandage de mafor. Il existe un réel manque de connaissance des cycles du nickel et du chrome en contexte de sylviculture tropicale développée sur substrats ultrabasiques.**

III.3.3. Une voie de valorisation des mafor en arboriculture fruitière

Les systèmes en arboriculture sont connus dans la littérature pour accumuler faiblement les ETM en comparaison des céréales, légumes feuilles ou légumes racines (ADEME 2017; Cheng et al. 2015; Gori et al. 2019; Houot et al. 2009; Roba et al. 2016). De plus, l'accumulation des ETM dépend fortement de l'organe de la plante/arbre. À titre d'illustration, Cheng et al. (2015) ont montré une tendance des ETM à s'accumuler dans les organes des orangers *Navel* dans l'ordre décroissant racines > feuilles > peau > pulpe. Néanmoins, il a pu être montré des concentrations en cadmium dans les fruits destinés à la consommation dépassant les concentrations maximales recommandées par la World Health Organization de la FAO (Li et al. 2006). Enfin, sur le territoire, L'Huillier et Edighoffer (1996) ont mis en évidence des concentrations élevées en nickel dans les feuilles de Citrus cultivés sur Ferralsol suggérant un transfert effectif de cet élément du sol vers la plante. **Cependant, les connaissances sur le transfert du nickel et du chrome en agrumiculture suite à l'épandage de mafor sont quasi inexistantes, rendant impossible toute tentative d'évaluation des risques de transfert de ces ETM dans les agrosystèmes d'arboriculture fruitière de Nouvelle-Calédonie. Ce dernier point souligne la nécessité d'étudier les dynamiques du transfert du nickel et du chrome dans les systèmes en agrumiculture amendé par des composts riche en ces deux ETM afin de pouvoir quantifier les risques sanitaires potentiellement associés à leur transfert dans la chaîne alimentaire, et ceci à court et long terme.**

III.3.4. Influence des pratiques agricoles sur le devenir des ETM

L'incorporation de pratiques agroécologiques en agriculture est un défi permanent afin d'assurer une production agricole pérenne (Wezel et al. 2014). Parmi ces pratiques, sont recensées l'apport de mafor dans les sols, des systèmes intensifs de production, l'association de plantes de couverture, le paillage (Niggli 2015; Tittarelli 2020; Toselli et al. 2019; Wezel et al. 2014). A notre connaissance, aucune étude

n'existe sur la dynamique des ETM contenus dans les mafor suite à leur épandage sur les sols agricoles en fonction de la gestion de ces sols. Cependant, les plantes de couverture influencent les propriétés bio-physico-chimiques des sols en modifiant la dynamique des nutriments ou le pH (Fu et al. 2021). Ces paramètres géochimiques sont connus comme des facteurs jouant un rôle important sur la mobilité des ETM dans le sol (Smith 2009; Violante et al. 2010; Weng et al. 2002). À titre d'exemple, un impact synergique des plantes de couverture et du compost a été démontré sur le stockage du carbone en profondeur (Rath et al. 2022; Shu et al. 2022). De plus, des études ont montré le pouvoir de phytoremédiation des plantes de couverture par le biais de leur capacité à accumuler des ETM. C'est par exemple le cas d'*Alyssum* avec le nickel (Saad et al. 2018). Une autre pratique agroécologique, le paillage, modifie également les propriétés physico-chimiques telles que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction ou les proportions des fractions de matières organiques particulières et dissoutes dans le sol. Ces modifications sont susceptibles d'impacter alors la mobilité des ETM dans le sol. À titre d'illustration, Su et al. (2021) ont montré que le paillage engendre une augmentation des fractions mobiles des ETM en créant des complexes COD-métalliques solubles, facilitant alors la bioaccumulation des ETM dans les plantes. **Le mode de gestion du sol, et notamment des différentes pratiques agroécologiques, apparaît ainsi comme un élément supplémentaire à considérer pour comprendre les effets de l'épandage de mafor sur la dynamique des ETM dans les sols amendés.**

IV. Verrous scientifiques à lever et objectifs de la thèse

La valorisation des déchets organiques et les problématiques techniques, agronomiques et environnementales associées demeurent des enjeux importants à travers le monde. En Nouvelle-Calédonie, les concentrations, particulièrement élevées en nickel et en chrome des composts sont susceptibles d'engendrer un risque vis-à-vis de la valorisation par un retour au sol en agriculture de ces mafor. Considérant les surfaces occupées par les massifs ultrabasiques et la magnitude de concentrations en nickel et en chrome dans les composts de Nouvelle-Calédonie, ces deux ETM pourraient avoir un caractère géogène dans les composts. Le cuivre et le zinc, dont les concentrations sont en dessous des seuils fixés par les réglementations (NFU 44-095), auraient un caractère anthropique. Les ETM démontrent généralement une capacité de mobilisation importante qui tend à être stabilisée lors du processus de compostage. Cependant, l'impact du processus de compostage n'est pas connu sur le comportement des ETM géogènes. Bien que généralement peu réactives, les phases minérales porteuses de nickel et de chrome, pourraient être impactées par les intenses transformations physico-chimiques subies par la matière en réponse au fonctionnement biologique. De façon subséquente, la mobilité de ces ETM pourrait être impactée.

Se pose ainsi la question de recherche n°1 : Quel est l'impact du processus de compostage sur la mobilité des ETM, considérant le nickel et le chrome géogènes et le cuivre et le zinc (anthropiques) ?

(Chapitre 3)

Pour répondre à cette question, la mobilité et la spéciation des ETM ont été évaluées dans le compost à différents temps de maturité. Des cinétiques de solubilisation des ETM ont été effectuées sur du compost initial et mature afin de déterminer l'évolution du potentiel de mobilisation des ETM à court et à long terme ; et ainsi évaluer les risques environnementaux de libération des ETM à court et à long terme. L'évolution des phases porteuses des ETM ont également pu être identifiées lors du processus de compostage.

Si le devenir des ETM dans les sols après épandage de mafor est fonction de la nature et de la fréquence des épandages, ainsi que de la qualité des mafor épandues, la nature du sol récepteur apparaît comme un facteur de contrôle majeur du cycle biogéochimique des ETM. La Nouvelle-Calédonie présente une importante diversité de sols cultivables. Deux grands cas de figure pourraient être rencontrés sur ce territoire. Les composts présentant des concentrations élevées en nickel et en chrome pourraient être épandus sur des sols dont les concentrations en ces éléments dépassent largement celles du compost. C'est notamment le cas des Ferralsols développés sur substrats ultrabasiques qui sont largement utilisés en sylviculture. Néanmoins, ces composts pourraient également être épandus sur des sols dont

les concentrations en ces éléments sont naturellement faibles, en lien avec la nature des substrats géologiques, et donc largement inférieures à celles des composts. C'est notamment le cas des Fluvisols présents dans le bassin versant de la Foa représentant le berceau de l'agrumiculture néo-Calédonienne. Ainsi, l'apport de compost pourra générer des effets de dilution ou de concentration des ETM respectivement selon le type de sol. Le fonctionnement physico-chimique et biologique des sols est attendu à être modifié, et de ce fait la réactivité des phases porteuses, engendra des modifications de la capacité de mobilisation des ETM, à plus ou moins long terme.

Se pose ainsi la question de recherche n°2 : Quel impact de l'apport de compost sur la mobilité des ETM sur des sols chimiquement contrastés ? (**Chapitre 4**)

Pour répondre à cette question, les effets de l'apport d'un compost riche en nickel et en chrome, ont été appréhendés sur deux types de sols présentant des concentrations totales en ETM très contrastées afin d'évaluer la mobilisation des ETM. Les cinétiques de solubilisation ont été étudiées à l'aide d'une solution d'EDTA sur du compost, des sols amendés ou non, afin de caractériser la magnitude et la temporalité de la solubilisation des ETM. L'origine des ETM mobilisés, compost ou sol, a également été appréhendée. Les résultats de ces expériences ont également été confrontés aux caractéristiques physico-chimiques des sols (pH, COD, C/N, CEC, ...) afin de tenter d'identifier leurs influences respectives sur la mobilité des ETM étudiés.

Les sols du territoire sont connus pour leur faible fertilité naturelle. Ainsi, une fertilisation des cultures et/ou un amendement des sols est nécessaire dans une optique de production agricole. L'arboriculture fruitière apparaît comme une voie judicieuse de valorisation de composts dont les caractéristiques ne répondraient pas aux critères définis par la réglementation. La littérature met en évidence une capacité généralement moindre des arbres fruitiers à accumuler des ETM ; même si certaines études ont mis en évidence une bioaccumulation des ETM dans les différents organes des arbres. D'autre part, de récentes études ont mis en exergue la possibilité de substitution totale des engrais minéraux par des composts. Ce potentiel de productivité pourrait être augmenté par la mise en place de pratiques agroécologiques de gestion des sols des lignes de plantation, comme le paillage ou la co-culture avec des plantes de couverture de type légumineuse. De telles pratiques sont susceptibles de modifier le cycle biogéochimique des ETM qui sont apportés par le compost. Or, peu de connaissance existe dans la littérature sur cette problématique, et rien ne permet d'évaluer les risques de mobilisation des ETM dans le système sol-eau-plante des vergers en réponse à l'épandage de compost et à ces pratiques agroécologiques.

Ces thématiques ont été abordées dans le chapitre 5, à travers deux questions de recherche :

Question de recherche n°3a : Quel est l'impact de l'apport de compost en lien avec des pratiques agroécologiques de gestion des sols sur les concentrations disponibles (CaCl_2) et mobilisables (EDTA) des ETM dans le sol d'un verger d'agrumes ?

Questions de recherche n°3b : L'apport de compost en lien avec des pratiques agroécologiques de gestion des sols modifie-t-il le transfert et l'accumulation des ETM vers la plante ?

Pour répondre à ces questions, un essai agronomique planté en orangers *Washington Navel* a été étudié sur les deux premiers cycles de cultures. Quatre modalités de fertilisation, dont deux apports de compost présentant de fortes concentrations en nickel et en chrome, sont couplées à deux modalités de gestion de billons, *i.e.* paillage vs. plantes de couverture. L'évolution des concentrations disponibles et mobilisables des ETM a été étudiée selon les fertilisations apportées. Puis, ont été évaluées leurs relations aux paramètres physico-chimiques des sols et des pratiques de gestion des lignes de plantation. Les transferts d'ETM vers les organes des orangers (feuilles, fruits) ont été quantifiés pour les différentes modalités de fertilisation et de gestion des sols. Les risques sanitaires au regard de la consommation des fruits sont appréhendés et discutés au regard des résultats acquis après deux ans de suivi.

Ces différents travaux ont été abordés à travers la réalisation d'analyses chimiques, notamment d'extraction de sols en mode batch. Dans la littérature, une multitude de protocoles existent qui visent à évaluer une probabilité de mobilisation ou de transfert. Certains de ces protocoles sont soumis aux processus de normalisation français (normes NF) ou international (ISO) ; ils ont l'avantage d'être répétables à l'échelle des opérateurs et des milieux. L'application de tels protocoles peut être considérée comme pertinente dans une optique de développement et de mise en place d'un cadre réglementaire. Néanmoins, ils peuvent être initialement décrits dans le cadre de gamme d'échantillons spécifiques et peuvent ne pas tenir compte de la diversité globale des échantillons. Ceci soulève la question du choix du protocole d'analyses pour l'étude des concentrations totales, mais également pour l'évaluation des réservoirs extractibles des ETM dans les mafor et dans les sols récepteurs de Nouvelle-Calédonie.

Se pose alors une question de recherche subsidiaire : Quelle est l'influence du protocole d'extraction sur l'évaluation des concentrations totales et des réservoirs extractibles des ETM des composts et des sols récepteurs ? (**Chapitre 6**)

Afin de participer à cette réflexion, nous avons comparé plusieurs méthodes d'extraction chimiques des ETM sur du compost, mais également sur des sols amendés ou non. Les résultats obtenus sont détaillés et discutés au regard de l'applicabilité des usages et des normes dans le contexte de la Nouvelle-Calédonie.

V. Références

- Achiba, W. Ben, Lakhdar, A., Gabteni, N., Laing, G. Du, Verloo, M., Boeckx, P., et al. (2010). Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid waste compost. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.004>
- ADEME. (2015). Les pratiques de compostage en Nouvelle-Calédonie. Retours d'expérience et analyses des composts produits.
- ADEME. (2017). *Phytodisponibilité des ETM Pour les plantes potagères et extrapolations dans la quantification de l'exposition des consommateurs.*
- ADEME. (2018). *Matières fertilisantes organiques : gestion et épandage guide des bonnes pratiques.*
- ADEME, & APCA. (2005). *Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de station d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques ? Guide technique.*
- Albrecht, R., Terrom, G., & Perissol, C. (2007). Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts : Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique. *Doctorat en Biosciences de l'Environnement, Doctorat*, 189. <http://www.imep-cnrs.com/theses/These - Remy ALBRECHT.pdf>
- Alexander, M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, 34(20), 4259–4265. <https://doi.org/10.1021/es001069+>
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. (B. J. Alloway, Ed.) (3rd ed.). Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1344-1>
- Alvarez-Puebla, R. A., Dos Santos, D. S., Blanco, C., Echeverria, J. C., & Garrido, J. J. (2005). Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1), 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.044>
- Amery, F., Degryse, F., Van Moorlehem, C., Duyck, M., & Smolders, E. (2010). The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments. *Analytica Chimica Acta*, 670(1–2), 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.04.047>
- Amir, H., & Pineau, R. (2003). Release of Ni and Co by microbial activity in New Caledonian ultramafic soils. *Canadian journal of microbiology*, 49(4), 288–293. <https://doi.org/10.1139/w03-039>
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., & Revel, J. C. (2005). Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, 59(6), 801–810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.016>
- Amlinger, F., Pollack, M., & Favoino, E. (2004). Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilisers. Final report for ENV. A. 2./ETU/2001/0024. *Final report for ENV. A. 2./ETU/2001/0024.*, (July), 1–244.
- Antoniadis, V., & Alloway, B. J. (2002). The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 117(3), 515–521. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00172-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00172-5)
- Avadí, A., Benoit, P., Bravin, M. N., Cournoyer, B., Feder, F., Galia, W., et al. (2022). Trace contaminants in the environmental assessment of organic waste recycling in agriculture: Gaps between methods and knowledge. *Advances in Agronomy*, 174, 53–188. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2022.03.002>

- Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*. (QUAE Editi.). Paris.
- Baize, D. (2009). *Éléments traces dans les sols Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités*.
- Baize, D., Sterckeman, T., Piquet, A., Ciesielski, H., Béraud, J., & Bispo, A. (2005). *Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de station d'épuration*. ADEME, APCA.
- Banks, M. K., Schwab, A. P., & Henderson, C. (2006). Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62(2), 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.020>
- Barbier, G., Gueyte, R., & L'Huillier, L. (2014). *Détermination des teneurs en éléments traces métalliques dans les déchets verts*.
- Bargagli, R. (1998). *Trace elements in terrestrial plants : an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery*. Springer.
- Becquer, T., Quantin, C., & Boudot, J. P. (2010). Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 61(6), 994–1004. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01294.x>
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., & Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 301(1–3), 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00298-X)
- Becquer, Thierry, Bourdon, E., & Pétard, J. (1995). Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *Académie des Sciences, Serie II: Sciences de la Terre et des Planètes*, 321(7), 585–892. https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_6/b_fdi_43-44/010004069.pdf. Accessed 6 January 2020
- Becquer, Thierry, Pétard, J., Duwig, C., Bourdon, E., Moreau, R., & Herbillon, A. J. (2001). Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma*, 103(3–4), 291–306. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00045-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00045-3)
- Becquer, Thierry, Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., & Herbillon, A. (2006). Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, (57), 200–213. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x>
- Benitez, L.-N., & Dubois, J. (1999). International Journal of Environmental Analytical Chemistry Evaluation of Ammonium Oxalate for Fractionating Metallic Trace Elements in Soils by Sequential Extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75(3), 261–273. <https://doi.org/10.1080/03067319908047315>
- Benoît, P., Brugère, H., Casellas, M., Dabert, P., Fuchs, J., Giamberini, L., et al. (2014). *Caractéristiques physico-chimiques et biologiques des Mafor*.
- Bermond, A., Varrault, G., Sappin-Didier, V., & Mench, M. (2005). A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant and Soil*, 275(1–2), 21–29. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-7599-1>
- Bermond, A., Yousfi, I., & Ghestem, J. (1998). Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst*, 123(5), 785–789. <https://doi.org/10.1039/a707776i>
- Bien, L. B. (2013). *Transferts d'eau et de soluté en milieu non saturé hétérogène à l'échelle d'un pilote de laboratoire : expériences et modélisations*. Ecole doctorale de chimie de Lyon.

- Bisessar, S. (1989). Effects of lime on nickel uptake and toxicity in celery grown on muck soil contaminated by a nickel refinery. *Science of the Total Environment, The*, 84(C), 83–90. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90372-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90372-0)
- Bisson, M., Boulevert, E., Marliere, M., & Oberson Geneste, D. (2019). *Cuivre et ses composés*.
- Blanchard, C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués : approche méthodologique. *Déchets, sciences et techniques*, (20). <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.509>
- Bolan, N. S., & Duraisamy, V. P. (2003). Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research*, 41(3), 533–555.
- Bolaños-benítez, V., Hullebusch, E. D. Van, Birck, J., Garnier, J., Lens, P. N. L., Tharaud, M., et al. (2020). Chromium mobility in ultramafic areas affected by mining activities in Barro Alto massif, Brazil: An isotopic study. *Chemical Geology*, (December), 120000. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120000>
- Bolaños-Benítez, V., van Hullebusch, E. D., Garnier, J., Quantin, C., Tharaud, M., Lens, P. N. L., & Sivry, Y. (2018). Assessing chromium mobility in natural surface waters: Colloidal contribution to the isotopically exchangeable pool of chromium (EwCr value). *Applied Geochemistry*, 92(November 2017), 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.02.007>
- Borch, T., Kretzschmar, R., Skappler, A., Van Cappellen, P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., & Campbell, K. (2010). Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science and Technology*, 44(1), 15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>
- Borggaard, O. K., Holm, P. E., & Strobel, B. W. (2019). Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: A review. *Geoderma*, 343(May 2018), 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.041>
- Bourrelier, P.-H., & Berthelin, J. (1998). *Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion*. (T. et Documentation, Ed.).
- Brabant, P. (2010). *Une méthode d'évaluation et de cartographie de la dégradation des terres. Proposition de directives normalisées. Les dossiers thématiques du CSFD. N°8. Août 2010*.
- Bravin, M., Lemal, L., Chevassus-Rosset, C., Montes, M., Tella, M., Doelsch, E., et al. (2019). *Evaluation à l'aide du RHIZOtest de la phytodisponibilité du nickel et du chrome apporté par épandage sur les sols agricoles des cendres de bagasse produites par Albioma à La Réunion*.
- Bravin, M. N. (2008). *Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé dur cultivé en sols à antécédants viticole. Centre international d'études supérieures en sciences agronomiques (Montpellier SupAgro)*.
- Bravin, M. N., Garnier, C., Lenoble, V., Gérard, F., Dudal, Y., & Hinsinger, P. (2012). Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.031>
- Brunori, C., Cremisini, C., D'Annibale, L., Massanisso, P., & Pinto, V. (2005). A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(7), 1347–1354. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3124-5>
- Butt, C. R. M., & Cluzel, D. (2013). Nickel laterite ore deposits: Weathered serpentinites. *Elements*, 9(2),

- 123–128. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.123>
- Cai, Q. Y., Mo, C. H., Wu, Q. T., Zeng, Q. Y., & Katsoyiannis, A. (2007). Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(3), 1063–1072. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.142>
- Calvet, R. (2003). *Le sol: propriétés et fonctions, Volume 2*. France Agricole Editions. <https://books.google.com/books?id=517g5L8x5VgC&pgis=1>. Accessed 26 February 2020
- Carassou, L. (2014). *Les assemblages de larves de poissons dans le lagon de Nouvelle-Calédonie : structure spatio-temporelle et relations avec les facteurs abiotiques et biotiques de l'environnement*. Ecole pratique des hautes études - EPEHE Paris.
- Cesco, S., Rombolà, A. D., Tagliavini, M., Varanini, Z., & Pinton, R. (2006). Phytosiderophores released by graminaceous species promote 59Fe-uptake in citrus. *Plant and Soil*, *287*(1–2), 223–233. <https://doi.org/10.1007/s11104-006-9069-4>
- Chadwick, O. A., & Chorover, J. (2001). The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma*, *100*(3–4), 321–353. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00027-1)
- Chang, T. W., Wang, M. K., & Jang, L. Y. (2005). An extended X-ray absorption spectroscopy study of copper(II) sorption by oxides. *Geoderma*, *129*(3–4), 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.01.014>
- Chen, Q., & Wong, J. W. C. (2006). Growth of *Agropyron elongatum* in a simulated nickel contaminated soil with lime stabilization. *Science of the Total Environment*, *366*(2–3), 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.022>
- Cheng, J., Ding, C., Li, X., Zhang, T., & Wang, X. (2015). Heavy metals in navel orange orchards of Xinfeng County and their transfer from soils to navel oranges. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *122*, 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.022>
- Christl, I., Metzger, A., Heidmann, I., & Kretzschmar, R. (2005). Effect of humic and fulvic acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding. *Environmental Science and Technology*, *39*(14), 5319–5326. <https://doi.org/10.1021/es050018f>
- Chrysochoou, M., Theologou, E., Bompoti, N., Dermatas, D., & Panagiotakis, I. (2016). Occurrence, Origin and Transformation Processes of Geogenic Chromium in Soils and Sediments. *Current Pollution Reports*, *2*(4), 224–235. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>
- Ciadamidaro, L., Puschenreiter, M., Santner, J., Wenzel, W. W., Mercedes, R., & Vienna, L. S. (2017). Phytoremediation of polluted soils: recent progress and developments. *Journal of SOils and s*, *17*(5), 1251–1261.
- Clemente, R., Escolar, Á., & Bernal, M. P. (2006). Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresource Technology*, *97*(15), 1894–1901. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.018>
- Cluzel, D., Aitchison, J. C., & Picard, C. (2001). Tectonic accretion and underplating mafic terranes in the late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): Geodynamic implications. *Tectonophysics*, *340*(1–2), 23–59. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00148-2)
- Collin, B., & Doelsch, E. (2008). Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques des sols.
- Cordell, D., Drangert, J. O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, *19*(2), 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>

- Cornu, J. Y., & Denaix, L. (2006). Prediction of zinc and cadmium phytoavailability within a contaminated agricultural site using DGT. *Environmental Chemistry*, 3(1), 61–64. <https://doi.org/10.1071/EN05050>
- Cornu, S., & Clozel-Leloup, B. (2000). Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Etude et gestion de sols*, 7(3), 179–189.
- Cornu, S., Neal, C., Ambrosi, J. P., Whitehead, P., Neal, M., Sigolo, J., & Vachier, P. (2001). The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (São Paulo, Brazil). *Science of the Total Environment*, 271(1–3), 27–48. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00814-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00814-7)
- Cortet, J. (2018). Les constituants d'un sol. <https://formationcivamgard.fr/?SolDebutes>
- Cuvier, A., Leleyter, L., Probst, A., Probst, J. L., Prunier, J., Pourcelot, L., et al. (2021). Why comparison between different chemical extraction procedures is necessary to better assess the metals availability in sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 225(September 2019), 106762. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106762>
- Darcheville, O. (2008). Rôle des composantes géochimiques et microbiologiques d'un sol sur le comportement du sélénium en conditions oxiques et anoxiques, 33(0).
- DAVAR. (2010). *Inventaire 2010 du verger calédonien et évaluation de la consommation de fruits frais*.
- DAVAR. (2021). *Synthese des activites agricoles de l'annee 2020 1*.
- DAVAR. (2022). Mémento agricole Données 2021. *Service des statistiques et des affaires rurales Pôle statistiques et études rurales*, (687).
- Davranche, M., & Bollinger, J. C. (2000). Release of metals from iron oxyhydroxides under reductive conditions: Effect of metal/solid interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1), 165–173. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7177>
- de Vaufleury, A., Bravin, M., Ismert, M., & Grand, C. (2011). *Outils d'évaluation de la biodisponibilité dans le cadre de terrains contaminés - Apport dans l'Éré. Séminaire du l'Evaluation des Risques pour les écosystèmes*.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussièrre, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*, 7(Volume 7 Numéro 2), 0–11. <https://doi.org/10.4000/vertigo.2171>
- Döelsch, E., Deroche, B., & Van de Kerchove, V. (2006). Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean). *Chemosphere*, 65(2), 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.046>
- Doelsch, E., Masion, A., Cazevieille, P., & Condom, N. (2009). Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Management*, 29(6), 1929–1935. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.009>
- Doelsch, E., Masion, A., Moussard, G., Chevassus-Rosset, C., & Wojciechowicz, O. (2010). Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils. *Geoderma*, 155(3–4), 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.024>
- Doelsch, E., Moussard, G., & Macary, H. Saint. (2008). Fractionation of tropical soilborne heavy metals- Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*, 143(1–2), 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.10.027>
- Dortwegt, R., & Maughan, E. V. (2001). The chemistry of copper in water and related studies planned

- at the advanced photon source. *Proceedings of the IEEE Particle Accelerator Conference*, 2, 1456–1458. <https://doi.org/10.1109/pac.2001.986712>
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G., & Brown, G. E. (2012). Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95, 119–133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.030>
- Duchaufour, P. (1997). *Abrégé de pédologie : sol, végétation, environnement*. Paris.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Livi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., et al. (2009). XANES evidence for oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environmental Science and Technology*, 43(19), 7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- Fang, M., & Wong, J. W. C. (1999). Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. *Environmental Pollution*, 106, 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00056-1)
- Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., & Duarte, A. (2005). Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 66(4), 844–857. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.036>
- Farrell, M., & Jones, D. L. (2009). Heavy metal contamination of a mixed waste compost: Metal speciation and fate. *Bioresource Technology*, 100(19), 4423–4432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.023>
- Fedotov, P. S., Kördel, W., Miró, M., Peijnenburg, W. J. G. M., Wennrich, R., & Huang, P. M. (2012). Extraction and fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids, and hazardous organic compounds in terrestrial environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(11), 1117–1171. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.556544>
- Fendorf, S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67(1–2), 55–71. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-F](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-F)
- Francou, C. (2003). Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains: Influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents. *Ecole Doctorale ABIES, Doctorat*, 289.
- Fritsch, E. (2012). *Les types d'altération et le système de classification*. Atlas de la Nouvelle Calédonie.
- Fu, B., Chen, L., Huang, H., Qu, P., & Wei, Z. (2021). Impacts of crop residues on soil health: a review. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 33(1), 164–173. <https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1948354>
- Gadd, G. M., Rhee, Y. J., Stephenson, K., & Wei, Z. (2012, June). Geomycology: Metals, actinides and biominerals. *Environmental Microbiology Reports*. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2011.00283.x>
- Gaillot, B., Lavarde, P., Balny, P., Delcour, D., & Guillet, M. (2015). *Les épandages sur terres agricoles des matières fertilisantes d'origine résiduaire*.
- Garcia, C., Moreno, J. L., Hernfindez, T., Costa, F., & Polo, A. (1995). Effect of composting on sewage sludges contaminated with heavy metals. *Bioresource Technology*, 53, 13–19. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00040-L](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00040-L)
- Garnier, J., Quantin, C., Martins, E. S., & Becquer, T. (2006). Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3 SPEC. ISS.),

206–209. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.040>

- Garnier, J., Quantin, C., Echevarria, G., & Becquer, T. (2009). Assessing chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics. *Journal of Soils and Sediments*, 9(5), 468–475. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0062-4>
- Garnier, J., Quantin, C., Raous, S., Guimarães, E., & Becquer, T. (2021). Field availability and mobility of metals in Ferralsols developed on ultramafic rock of Niquelândia, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 51(1). <https://doi.org/10.1590/2317-4889202120200092>
- Glaser, B., Wiedner, K., Seelig, S., Schmidt, H. P., & Gerber, H. (2015). Biochar organic fertilizers from natural resources as substitute for mineral fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development*, 35(2), 667–678. <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0251-4>
- Glaser, B., Zech, W., & Woods, W. I. (2004). History, Current Knowledge and Future Perspectives of Geoecological Research Concerning the Origin of Amazonian Anthropogenic Dark Earths (Terra Preta). In *Amazonian Dark Earths: Explorations in Space and Time* (pp. 9–17). https://doi.org/10.1007/978-3-662-05683-7_2
- Gleyzes, C., Tellier, S., & Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(6–7), 451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Gonawala, S. S., & Jardosh, H. (2018). Organic Waste in Composting: A brief review. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 8(01), 36–38. <https://doi.org/10.14741/ijcet.v8i01.10884>
- Gori, A., Ferrini, F., & Fini, A. (2019). Reprint of: Growing healthy food under heavy metal pollution load: Overview and major challenges of tree based edible landscapes. *Urban Forestry and Urban Greening*, 45(November 2018), 126292. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2019.02.009>
- Greenway, G. M., & Song, Q. J. (2002). Heavy metal speciation in the composting process. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(2), 300–305. <https://doi.org/10.1039/b110608m>
- Greger, M. (1999). Metal Availability and Bioconcentration in Plants. *Heavy Metal Stress in Plants*, 1–27. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07745-0_1
- Gupta, S. K., & Aten, C. (1993). Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 25–46. <https://doi.org/10.1080/03067319308027609>
- Hafeez, B., Khanif, Y. M., & Saleem, M. (2013). Role of Zinc in Plant Nutrition - Review. *American Journal of Experimental Agriculture*, 3(2), 374–391.
- Hargreaves, J. C., Adl, M. S., & Warman, P. R. (2008). A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123(1–3), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.004>
- Harmsen, J. (2007). Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality*, 36(5), 1420–1428. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0492>
- Hass, A., & Fine, P. (2010). Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(5), 365–399. <https://doi.org/10.1080/10643380802377992>
- He, S., He, Z., Yang, X., & Baligar, V. C. (2012). Mechanisms of nickel uptake and hyperaccumulation by plants and implications for soil remediation. In Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy* (Elsevier., Vol.

- 117, pp. 117–189). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394278-4.00003-9>
- Hertel, R. F., Maaas, T., & Muller, V. R. (1991). *Nickel*. *World Health Organization* (Environmen.). Switzerland.
- Hillel, D. (1998). *Environmental Soil Physics: Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations*. *Environmental Soil Physics*. Academic Press.
- Hodomihou, N. R. (2016). *Comment concilier l'intensification de l'agriculture périurbaine à l'aide des intrants organiques et la préservation durable des agrosystèmes tropicaux*.
- Houba, V. J. G., Lexmond, T. M., Novozamsky, I., & Van Der Lee, J. J. (1996). State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Science of the Total Environment*, 178(1–3), 21–28. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04793-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04793-X)
- Houot, S., Cambier, P., Benoit, P., Deschamps, M., Jaulin, a., & Lhoutellier, C. (2009). Effet d'apports de composts sur la disponibilité de micropolluants métalliques et organiques dans un sol cultivé. *Etude et Gestion des Sols*, 16(January 2015), 255–274.
- Houot, Sabine, Pons, M.-N., Pradel, M., Savini, I., Tibi, A., & Irstea. (2014). *Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier*. www.inra.fr
- Houot, Sabine, Pons, M.-N., Pradel, M., & Tibi, A. T. (2016). *Recyclage de déchets organiques en agriculture - Effets agronomiques et environnementaux de leur épandage* (Quae.). <https://www.quae.com/produit/1372/9782759225118/recyclage-de-dechets-organiques-en-agriculture>. Accessed 20 February 2020
- Hua, L., Wu, W., Liu, Y., McBride, M. B., & Chen, Y. (2009). Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0041-0>
- IOEM. (2019). *Nouvelle-Calédonie Rapport annuel 2019*.
- Jakubus, M., & Czekala, J. (2010). Chromium and nickel speciation during composting process of different biosolids. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(2 A), 289–299.
- Jakubus, M., & Graczyk, M. (2020). Availability of nickel in soil evaluated by various chemical extractants and plant accumulation. *Agronomy*, 10(11). <https://doi.org/10.3390/agronomy10111805>
- Juste, C. (1995). *Les micro-polluants métalliques dans boues de stations d'épuration urbaines*. (A. M. INRA, Ed.). <https://www.oieau.fr/eaudoc/eaudoc/notice/les-micro-polluants-metalliques-dans-les-boues-residuaires-des-stations-depuration-urbaines>. Accessed 27 February 2020
- Juste, C., & Solda, P. (1988). Influence De L'Addition De Differentes Matieres Fertilisantes Sur La Biodisponibilite Du Cadmium, Du Manganese, Du Nickel Et Du Zinc Contenus Dans Un Sol Sableux Amende Par Des Boues De Station D'Épuration. *Agronomie*, 8(10), 897–904. <https://doi.org/10.1051/agro:19881009>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants - Fourth Edition*.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants - Third Edition*.
- Kamaludeen, S. P. B., Megharaj, M., Juhasz, A. L., Sethunathan, N., & Naidu, R. (2003). Chromium-microorganism interactions in soils: remediation implications. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 178, 93–164. https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2_4
- Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). *What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. (Urban Development.). Washington DC: World Bank. <https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0>

- Khan, S., Cao, Q., Chen, B. D., & Zhu, Y. G. (2006). Humic acids increase the phytoavailability of Cd and Pb to wheat plants cultivated in freshly spiked, contaminated soil. *Journal of Soils and Sediments*, 6(4), 236–242. <https://doi.org/10.1065/jss2006.08.178>
- Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., Bril, H., & Puziewicz, J. (2008). Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere*, 73(5), 776–784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.015>
- Kierczak, J., Pietranik, A., & Pędziwiatr, A. (2021). Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. *Science of the Total Environment*, 755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>
- Kirkby, C. A., Kirkegaard, J. A., Richardson, A. E., Wade, L. J., Blanchard, C., & Batten, G. (2011). Stable soil organic matter: A comparison of C:N:P:S ratios in Australian and other world soils. *Geoderma*, 163(3–4), 197–208. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2011.04.010>
- Kirpichtchikova, T. A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M. A., & Jacquet, T. (2006). Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2163–2190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.006>
- Kominko, H., Gorazda, K., & Wzorek, Z. (2017). The Possibility of Organo-Mineral Fertilizer Production from Sewage Sludge. *Waste and Biomass Valorization*, 8(5), 1781–1791. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9805-9>
- Kopittke, P. M., Wang, P., Lombi, E., & Donner, E. (2017). Synchrotron-based X-Ray Approaches for Examining Toxic Trace Metal(loid)s in Soil-Plant Systems. *Journal of Environmental Quality*, 46(6), 1175–1189. <https://doi.org/10.2134/jeq2016.09.0361>
- L'Huillier, L., & Edighoffer, S. (1996). Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant and Soil*, 186(2), 255–264. <https://doi.org/10.1007/BF02415521>
- Labanowski, J., Monna, F., Bermond, A., Cambier, P., Fernandez, C., Labanowski, J., et al. (2008). Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environmental Pollution*, 152(3), 693–701. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.054>
- Labib, H., Hamza, M., Abbas, M., & Fayed, S. (2019). Bio and organic fertilizers as an alternative to conventional mineral source on sesame (*Sesamum indicum* L.) production and oil quality in Egypt. *Egyptian Journal of Agronomy*, 0(0), 0–0. <https://doi.org/10.21608/agro.2019.11061.1158>
- Laborda, F., Górriz, M. P., Bolea, E., & Castillo, J. R. (2007). Mobilization and speciation of chromium in compost: A methodological approach. *Science of the Total Environment*, 373(1), 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.047>
- Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., & Basta, N. (2004). The Bioavailability of Chemicals in Soil for Earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1, 39–47.
- Latham, M., Quantin, P., & Aubert, G. (1978). *Étude des sols de la Nouvelle-Calédonie Nouvel essai sur la classification, la caractérisation, la pédogénèse et les aptitudes des sols de Nouvelle-Calédonie*. Paris.
- Laurent, C., Bravin, M. N., Crouzet, O., Pelosi, C., Tillard, E., Lecomte, P., & Lamy, I. (2020). Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. *Science of the Total Environment*, 709, 135927. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135927>

- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., & Proix, N. (1996). Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, *16*(4), 201–215. <https://doi.org/10.1051/agro:19960401>
- Ledin, M. (2000). Accumulation of metals by microorganisms - processes and importance for soil systems. *Earth Science Reviews*, *51*(1–4), 1–31. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00008-8)
- Legros, S., Doelsch, E., Feder, F., Moussard, G., Sansoulet, J., Gaudet, J. P., et al. (2013). Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water-soil-plant system. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, *164*, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.09.008>
- Legros, S. (2008). *Evaluation multi-échelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (Ile de la Réunion) spéciation et modélisation du comportement du cuivre et du zinc*. Université de la Réunion.
- Legros, Samuel, Levard, C., Marcato-Romain, C.-E., Guiresse, A. M., & Doelsch, E. (2017). Anaerobic Digestion Alters Copper and Zinc Speciation. *Environmental Science and Technology*, *51*(18), 10326–10334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01662>
- Lehmann, J. (2009). Terra Preta Nova - Where to from Here? In *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision* (pp. 473–486). <https://doi.org/10.1002/9781444322743.ch11>
- Léopold, A., Kaplan, H., Juillot, F., Klein, P., Vilanova, J., Pain, A., et al. (2023). *ValoPRO-NC Valorisation de Produits Résiduels Organiques pour une agriculture durable en Nouvelle-Calédonie*.
- Li, B., Zhang, S., Liao, P., Liu, P., Ye, Z., & Liu, C. (2022). NOM-Induced Dissolution of $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ Precipitates and Formation of Cr(III)-NOM-Fe Colloids under Oxic and Anoxic Conditions. *ACS Earth and Space Chemistry*, (iii). <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00255>
- Li, J. T., Qiu, J. W., Wang, X. W., Zhong, Y., Lan, C. Y., & Shu, W. S. (2006). Cadmium contamination in orchard soils and fruit trees and its potential health risk in Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, *143*(1), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.016>
- Liu, Y., Ma, L., Li, Y., & Zheng, L. (2007). Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere*, *67*(5), 1025–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.056>
- Lombi, E., & Susini, J. (2009). Synchrotron-based techniques for plant and soil science: Opportunities, challenges and future perspectives. *Plant and Soil*, *320*(1–2), 1–35. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9876-x>
- Lopes, C., Herva, M., Franco-Uría, A., & Roca, E. (2011). Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: Evaluating the risk of transfer into the food chain. *Environmental Science and Pollution Research*, *18*(6), 918–939. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0444-1>
- Luo, X., Liu, G., Xia, Y., Chen, L., Jiang, Z., Zheng, H., & Wang, Z. (2017). Use of biochar-compost to improve properties and productivity of the degraded coastal soil in the Yellow River Delta, China. *Journal of Soils and Sediments*, *17*(3), 780–789. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1361-1>
- Majone, M., Papini, M. P., & Rolle, E. (1996). Modeling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. *Journal of Colloid and Interface Science*, *179*(2), 412–425. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0232>
- Manceau, A., Schlegel, M. L., Musso, M., Sole, V. A., Gauthier, C., Petit, P. E., & Trolard, F. (2000). Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*(21), 3643–3661. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00427-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00427-0)

- Manceau, Alain, Marcus, M. A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., & Lanson, B. (2004). Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11), 2467–2483. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.021>
- Manceau, Alain, & Matynia, A. (2010). The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2556–2580. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.027>
- Manouchehri, N., & Bermond, A. (2009). EDTA in Soil Science: A Review of its application in Soil Trace Metal Studies. *Terrestrial and Aquatic Environmental Technology*, 3, 1–15.
- Manouchehri, N., Besancon, S., & Bermond, A. (2006). Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Analytica Chimica Acta*, 559(1), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.050>
- Martínez, C. E., & McBride, M. B. (1999). Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite - Organic matter systems. *Environmental Science and Technology*, 33(5), 745–750. <https://doi.org/10.1021/es980576c>
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils* (Oxford Uni.).
- McGrath, S. (1995). *Heavy metals in soils*. (Blackie Academic and Professional, Ed.) (Alloway B.). London: Alloway, BJ.
- McGrath, S. P., Brookes, P. C., & Giller, K. E. (1988). Effects of potentially toxic metals in soil derived from past applications of sewage sludge on nitrogen fixation by trifolium repens L. *Soil Biology and Biochemistry*, 20(4), 415–424. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(88\)90052-1](https://doi.org/10.1016/0038-0717(88)90052-1)
- Mengel, K., & Kirkby, E. A. (2001). *Principles of Plant Nutrition*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2>
- Michaud, A. (2007). *Interaction entre biodisponibilité, phytotoxicité du cuivre et nutrition en fer de graminées - mécanismes physiologiques et rhizosphériques*. Montpellier SupAgro.
- Misra, R. V., Roy, R. N., & Hiraoka, H. (2005). *Méthodes de compostage au niveau de l'exploitation agricole*. <http://www.fao.org>
- Moreno-Caselles, J., Moral, R., Perez-Murcia, M., Perez-Espinosa, A., & Rufete, B. (2002). Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33(15–18), 3023–3032. <https://doi.org/10.1081/CSS-120014499>
- Moretti, S. M. L., Bertocini, E. I., & Abreu-Junior, C. H. (2015). Composting sewage sludge with green waste from tree pruning. *Scientia Agricola*, 72(5), 432–439. <https://doi.org/10.1590/0103-9016-2014-0341>
- Murphy, B. W. (2015). Impact of soil organic matter on soil properties - A review with emphasis on Australian soils. *Soil Research*, 53(6), 605–635. <https://doi.org/10.1071/SR14246>
- Musy, A., & Soutter, M. (1991). *Physique du sol*. (P. P. et U. R. (PPUR), Ed.).
- Navel, A. (2011). *Distribution, spéciation, impact et transfert du cuivre dans un sol sous vigne : rôle de la structuration spatiale et du statut organique*. Université de Grenoble.
- Niggli, U. (2015). Incorporating Agroecology Into Organic Research –An Ongoing Challenge. *Sustainable Agriculture Research*, 4(3), 149. <https://doi.org/10.5539/sar.v4n3p149>
- Nomeda, S., Valdas, P., Chen, S. Y., & Lin, J. G. (2008). Variations of metal distribution in sewage sludge composting. *Waste Management*, 28(9), 1637–1644. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.06.022>

- Novozamsky, I., Lexmond, T. M., & Houba, V. J. G. (1993). A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 47–58. <https://doi.org/10.1080/03067319308027610>
- Nriagu, J. O. (1984). Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. *Phosphate Minerals*, (1974), 318–329. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61736-2_10
- Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., & Aas, W. (2009). Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric Environment*, 43(1), 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.066>
- Page, V., & Feller, U. (2015). Heavy metals in crop plants: Transport and redistribution processes on the whole plant level. *Agronomy*, 5(3), 447–463. <https://doi.org/10.3390/agronomy5030447>
- Panuccio, M. R., Papalia, T., Attinà, E., Giuffrè, A., & Muscolo, A. (2019). Use of digestate as an alternative to mineral fertilizer: effects on growth and crop quality. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 65(5), 700–711. <https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1520980>
- Paradelo, R., Villada, A., & Barral, M. T. (2018). Chemical Fractionation of Trace Elements in a Metal-Rich Amphibolite Soil Amended with Municipal Solid Waste Composts. *Waste and Biomass Valorization*, 9(10), 1935–1943. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9940-y>
- Parwez, R., Nabi, A., Mukarram, M., Aftab, T., Khan, M. M. A., & Naeem, M. (2021). Chapter 17 - Role of nickel in regulation of nitrogen metabolism in legume-rhizobium symbiosis under critical conditions. In *Frontiers in Plant-Soil Interaction (Molecular.)*.
- Pasquet, C. (2016). *Evaluation de la biodisponibilité du nickel, cobalt et manganèse dans les poussières de sols ultramafiques et développement d'un outil de bioindication lichenique des poussières émises pour les activités minières en Nouvelle-Calédonie*. Université de la Nouvelle-Calédonie.
- Pasquet, C., Monna, F., van Oort, F., Gunkel-Grillon, P., Laporte-Magoni, C., Losno, R., & Chateau, C. (2018). Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(11). <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>
- Payet, N., & van de Kerchove, V. (2007). *Composts de déchets verts urbains réunionnais : recherche de la source d'ETM. Mission de Valorisation Agricole des Déchets*.
- Payet, N., Van de Kerchove, V., Doelsch, E., & Moussard, G. (2008). *Composts de déchets verts urbains réunionnais : origine des concentrations élevées en éléments traces métalliques (ETM)*.
- Peijnenburg, W. J. G. M., Zablotskaja, M., & Vijver, M. G. (2007). Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67(2), 163–179. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.02.008>
- Pelfrène, A. (2008). Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un Planosol non pollué (Massif Central, France). *These de doctorat en Sciences de la Terre Spécialité : Géochimie, de l'Université François Rabelais de Tours (France)*, 244.
- Pernet-Coudrier, B. (2008). Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux: cas de la Sein, un milieu sous forte pression urbaine, 294.
- Pichard, A., Bisson, M., Diderich, R., & Houeix, N. (2005). Chrome et ses dérivés. *INERIS: Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1–80. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Chrome+et+ses+d?riv?s#0>
- Pinamonti, F., Stringari, G., Gasperi, F., & Zorzi, G. (1997). The use of compost: Its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling*, 21(2), 129–143.

[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(97\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(97)00032-3)

- Pinamonti, Flavio, Nicolini, G., Dalpiaz, A., Stringari, G., & Zorzi, G. (1999). Compost use in viticulture: Effect on heavy metal levels in soil and plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(9–10), 1531–1549. <https://doi.org/10.1080/00103629909370305>
- Pinto, E., Aguiar, A. A. R. M., & Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2014). Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu, Mn, and Zn. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 33(5), 351–373. <https://doi.org/10.1080/07352689.2014.885729>
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., & Freydier, R. (2005). Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1), 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.079>
- Poznanović Spahić, M. M., Sakan, S. M., Glavaš-Trbić, B. M., Tančić, P. I., Škrivanj, S. B., Kovačević, J. R., & Manojlović, D. D. (2019). Natural and anthropogenic sources of chromium, nickel and cobalt in soils impacted by agricultural and industrial activity (Vojvodina, Serbia). *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 54(3), 219–230. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1544802>
- Prasad, M., Xu, H. yan, & Saxena, S. (2008). Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.019>
- Province Sud. (2021). Des aides spécifiques à l'engrais pour booster la production agricole locale. <https://www.province-sud.nc/actualite/aides-specifiques-lengrais-pour-booster-production-agricole-locale>. Accessed 14 April 2021
- Puigdomènech, I., Colàs, E., Grivé, M., Campos, I., & Garcia, D. (2014). A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *Material Research Society*, 1665, 111–116. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.635>
- Puzon, G. J., Tokala, R. K., Zhang, H., Yonge, D., Peyton, B. M., & Xun, L. (2008). Mobility and recalcitrance of organo-chromium(III) complexes. *Chemosphere*, 70(11), 2054–2059. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.010>
- Qasim, B. H. (2015). *Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols THÈSE dirigée par.*
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., & Berthelin, J. (2002). Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6), 1797–1804. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1797>
- Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Rubio, R., Ure, A., & Muntau, H. (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205, 223–234. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
- Ramos, F. T., Dores, E. F. de C., Weber, O. L. do S., Beber, D. C., Campelo, J. H., & Maia, J. C. d. S. (2018). Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(9), 3595–3602. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8881>
- Rath, D., Bogie, N., Deiss, L., Parikh, S. J., Wang, D., Ying, S., et al. (2022). Synergy between compost and cover crops in a Mediterranean row crop system leads to increased subsoil carbon storage. *Soil*, 8(1), 59–83. <https://doi.org/10.5194/soil-8-59-2022>

- Rehana, M. R., Joseph, B., & Gladis, R. (2020). Heavy Metal Stabilization in Sewage Sludge Composting Process. *Current Journal of Applied Science and Technology*, 38–48. <https://doi.org/10.9734/cjast/2020/v39i1930789>
- Ribeiro Filho, A. A., Adams, C., Manfredini, S., Aguilar, R., & Neves, W. A. (2015). Dynamics of soil chemical properties in shifting cultivation systems in the tropics: A meta-analysis. *Soil Use and Management*, 31(4), 474–482. <https://doi.org/10.1111/sum.12224>
- Roba, C., Roşu, C., Piştea, I., Ozunu, A., & Baci, C. (2016). Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6062–6073. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4799-6>
- Roca-Pérez, L., Martínez, C., Marcilla, P., & Boluda, R. (2009). Composting rice straw with sewage sludge and compost effects on the soil-plant system. *Chemosphere*, 75(6), 781–787. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.058>
- Saad, R. F., Kobaissi, A., Goux, X., Calusinska, M., Echevarria, G., Kidd, P., & Benizri, E. (2018). Soil microbial and Ni-agronomic responses to Alyssum murale interplanted with a legume. *Applied Soil Ecology*, 132(August), 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.08.019>
- Santos, S., Costa, C. A. E., Duarte, A. C., Scherer, H. W., Schneider, R. J., Esteves, V. I., & Santos, E. B. H. (2010). Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*, 78(4), 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.008>
- Sastre, J., Rauret, G., & Vidal, M. (2006). Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, 140(2), 322–339. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.07.005>
- Sayara, T., Basheer-Salimia, R., Hawamde, F., & Sánchez, A. (2020). Recycling of organic wastes through composting: Process performance and compost application in agriculture. *Agronomy*, 10(11). <https://doi.org/10.3390/agronomy10111838>
- Schneider, A. R. (2016). Comportement et mobilité des éléments traces métalliques dans des sols environnant une usine de seconde fusion du plomb Approches expérimentales et modélisation, (547), 250.
- Sharma, B., Vaish, B., Monika, Singh, U. K., Singh, P., & Singh, R. P. (2019). Recycling of Organic Wastes in Agriculture: An Environmental Perspective. *International Journal of Environmental Research*, 13(3), 409–429. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00175-y>
- Shu, X., Zou, Y., Shaw, L. J., Todman, L., Tibbett, M., & Sizmur, T. (2022). Applying cover crop residues as diverse mixtures increases initial microbial assimilation of crop residue-derived carbon. *European Journal of Soil Science*, 73(2), 1–11. <https://doi.org/10.1111/ejss.13232>
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K. E. C., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., & van Dongen, J. T. (2021). Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Science of the Total Environment*, 751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>
- Singh, J., & Kalamdhad, A. S. (2013). Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste (Water hyacinth). *Ecological Engineering*, 52, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.090>
- Singh, R. P., & Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28(2), 347–358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>

- Smith, S. R. (2009). A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>
- Soentgen, J., Hilbert, K., Groote-Bidlingmaier, C. von, Herzog-Schröder, G., Pabst, E. E., & Timpf, S. (2017). Terra preta de índio: Commodification and mythification of the Amazonian dark earths. *GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society*, 26(2), 136–143. <https://doi.org/10.14512/gaia.26.2.18>
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils* (Oxford Uni.). New York.
- Sposito, Garrison, Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260–264. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600020009x>
- Steinberg, S. M., & Hodge, V. F. (2018). Copper complexation by dissolved organic matter in arid soils: A voltametric study. *Environments - MDPI*, 5(11), 1–18. <https://doi.org/10.3390/environments5110125>
- Stipp, S. L. S., & Hochella, M. F. (1991). Structure and bonding at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and (LEED). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1723–1736.
- Stowhas, T., Verdejo, J., Yáñez, C., Celis-Diez, J. L., Martínez, C. E., & Neaman, A. (2018). Zinc alleviates copper toxicity to symbiotic nitrogen fixation in agricultural soil affected by copper mining in central Chile. *Chemosphere*, 209, 960–963. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.166>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (Third Edition.). [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=NLV_yfulgkQC&oi=fnd&pg=PT14&dq=Stumm+W,+Morgan+JJ+\(1996\)+Aquatic+Chemistry,+Chemical+Equilibria+and+Rates+in+Natural+Waters&ots=cK4Wboj0KB&sig=6jlZlYLASd1iZCXs4bCU5HBfZBc#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=NLV_yfulgkQC&oi=fnd&pg=PT14&dq=Stumm+W,+Morgan+JJ+(1996)+Aquatic+Chemistry,+Chemical+Equilibria+and+Rates+in+Natural+Waters&ots=cK4Wboj0KB&sig=6jlZlYLASd1iZCXs4bCU5HBfZBc#v=onepage&q&f=false). Accessed 27 February 2020
- Su, Y., Kwong, R. W. M., Tang, W., Yang, Y., & Zhong, H. (2021). Straw return enhances the risks of metals in soil? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111201. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111201>
- SudForêt. (2022). Espèces forestières. <https://www.sudforet.nc/especes-forestieres>
- Szulcowski, M. D., Helmke, P. A., & Blears, W. F. (2001). XANES spectroscopy studies of Cr(VI) reduction by thiols in organosulfur compounds and humic substances. *Environmental Science and Technology*, 35(6), 1134–1141. <https://doi.org/10.1021/es001301b>
- Tejada, M., & Gonzalez, J. L. (2005). Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *European Journal of Agronomy*, 23(4), 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2005.02.005>
- Tella, M., Doelsch, E., Letourmy, P., Chataing, S., Cuoq, F., Bravin, M. N., & Saint Macary, H. (2013). Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Management*, 33(1), 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.021>
- Tercé, M., & Baize, D. (2002). *Les éléments traces métalliques dans les sols : Approches fonctionnelles et spatiales* (INRA.).

- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844–851.
- Tittarelli, F. (2020). Organic greenhouse production: Towards an agroecological approach in the framework of the new European regulation—A review. *Agronomy*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/agronomy10010072>
- Toselli, M., Baldi, E., Cavani, L., & Sorrenti, G. (2019). Chapter 27- Nutrient management in fruit crops: An organic way. In *Fruit Crops: Diagnosis and Management of Nutrient Constraints* (pp. 379–392). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818732-6.00027-7>
- Tremel-Schaub, A., & Feix, I. (2005). *Contamination des sols - Transferts des sols vers les plantes*.
- Trescases, J.-J. (1975). *L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale*. https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_6/Mem_cm/07526.pdf. Accessed 31 December 2019
- Ure, A., & Davidson, C. (2008). *Chemical speciation in the environment*. (Wiley-Blackwell, Ed.) (Second Edt.). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470988312>
- Ure, A. M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of the Total Environment*, 178(1–3), 3–10. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04791-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04791-3)
- Usman, A. R. A., Kuzyakov, Y., & Stahr, K. (2004). Dynamics of organic C mineralization and the mobile fraction of heavy metals in a calcareous soil incubated with organic wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158(1), 401–418. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044864.07418.8f>
- Vansimaey, C. (2011). *Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage - approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé*.
- Vincent, B., Jourand, P., Juillot, F., Ducouso, M., & Galiana, A. (2018). Biological in situ nitrogen fixation by an Acacia species reaches optimal rates on extremely contrasted soils. *European Journal of Soil Biology*, 86(December 2017), 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.03.003>
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A., & Pigna, M. (2010). Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3), 268–292.
- Walter, I., Martínez, F., & Cala, V. (2006). Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environmental Pollution*, 139(3), 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.05.020>
- Wang, X., Johnson, T. M., & Ellis, A. S. (2015). Equilibrium isotopic fractionation and isotopic exchange kinetics between Cr(III) and Cr(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 153, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.003>
- Wang, X. P., Shan, X. Q., Zhang, S. Z., & Wen, B. (2004). A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*, 55(6), 811–822. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.003>
- Warren, L. A., & Haack, E. A. (2001). Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, 54(4), 261–320. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00032-0)
- Wassenaar, T., Doelsch, E., Feder, F., Guerrin, F., Paillat, J. M., Thuriès, L., & Saint Macary, H. (2014). Returning Organic Residues to Agricultural Land (RORAL) - Fuelling the Follow-the-Technology approach. *Agricultural Systems*, 124, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2013.10.007>

- Weng, L., Temminghoff, E. J. M., Lofts, S., Tipping, E., & Van Riemsdijk, W. H. (2002). Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environmental Science and Technology*, 36(22), 4804–4810. <https://doi.org/10.1021/es0200084>
- Westerman, P. W., & Bicudo, J. R. (2005). Management considerations for organic waste use in agriculture. In *Bioresource Technology* (Vol. 96, pp. 215–221). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.011>
- Wezel, A., Casagrande, M., Celette, F., Vian, J. F., Ferrer, A., & Peigné, J. (2014). Agroecological practices for sustainable agriculture. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34(1), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0180-7>
- Xue, H., Nhat, P. H., Gächter, R., & Hooda, P. S. (2003). The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 69–76. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00136-3](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00136-3)
- Zhang, H., Lombi, E., Smolders, E., & McGrath, S. (2004). Kinetics of Zn release in soils and prediction of Zn concentration in plants using diffusive gradients in thin films. *Environmental Science and Technology*, 38(13), 3608–3613. <https://doi.org/10.1021/es0352597>
- Zhang, M., Heaney, D., Henriquez, B., Solberg, E., & Bittner, E. (2006). A four-year study on influence of biosolids/msw cocompost application in less productive soils in alberta: Nutrient dynamics. *Compost Science and Utilization*, 14(1), 68–80. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2006.10702265>
- Zhang, M. K., Liu, Z. Y., & Wang, H. (2010). Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41(7), 820–831. <https://doi.org/10.1080/00103621003592341>
- Zheng, G. Di, Gao, D., Chen, T. Bin, & Luo, W. (2007). Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.003>
- Zorpas, A. A., Inglezakis, V. J., & Loizidou, M. (2008). Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite. *Waste Management*, 28(11), 2054–2060. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.09.006>
- Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X., & Matis, K. A. (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, 39(8), 909–916. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00200-0)

Chapitre 2 MATERIELS ET METHODES

I. Caractéristiques du compost et des sites d'étude

I.1. Caractérisation du processus de compostage

Un compost issu d'un mélange de déchets verts et de boues de station d'épuration a été étudié sur trois andains (A, B et C) dont la production a été initiée à 15 jours d'intervalles. La campagne d'échantillonnage du compost a eu lieu tous les 15 jours pendant 6 mois allant du 26 avril au 08 novembre 2019. À chaque échantillonnage, les andains ont été aérés par retournement et un échantillon composite de six prélèvements a été effectué au centre de l'andain. Les échantillons t0, t15, t30, t45, t60, t90, t120 et t180 jours ont été analysés pour leur humidité et leur siccité (le pourcentage massique de matière sèche) par séchage à 105°C pendant 24 h (ISO 11 465). Après séchage à l'air ambiante, un quartage de l'échantillon homogénéisé a été effectué afin de diminuer les volumes à traiter avant les analyses, tout en conservant la représentativité de l'échantillon initial (**Figure 2-1**). Chaque échantillon ainsi prétraité, a été trié manuellement afin de retirer les cailloux, avant d'être entièrement broyé puis broyé et tamisé à 2 mm et à 0,25 mm pour effectuer les analyses chimiques (cf. II. Méthodes analytiques physico-chimiques). L'étude du compost à différents temps de compostage fait l'objet du **Chapitre 3**, dans lequel les propriétés physico-chimiques sont détaillées.



Figure 2-1 : Séchage à l'air libre d'un échantillon de compost prélevé ©Léopold, 2019 (A) et quartage d'un échantillon de compost ©Klein, 2020 (B)

I.2. L'apport de compost sur des parcelles agricoles contrastées

*Remarque : il était question à la mise en place de ce travail de thèse, d'étudier le comportement des ETM, suite à des apports de co-compost de boues de STEP et de déchets verts réalisés sous deux contextes pédologiques contrastés, à savoir des épandages en milieu sylvicole sur des sols ferrallitiques développés sur roche ultrabasique, soit un fond pédogéochimique naturel (FPGN) ayant des concentrations élevées en ETM et des épandages en contexte d'arboriculture fruitière sur un fluvisol du bassin versant de la Foa présentant un FPGN faiblement concentré en ETM (**Chapitre 4**).*

Chapitre 2 MATERIELS & METHODES

Deux sites permettant d'étudier l'apport de compost sur le devenir des ETM, ont été mis en place en 2019 dans le cadre du projet ValoPRO-NC. **La première parcelle (FSol1) en sylviculture** (coordonnées GPS : 22°21'27.50" S ; 166°86'41.17" E) est plantée en *Agathis lanceolata* correspondant à une essence endémique de la famille des *Araucariaceae*, localisée dans le sud de la Grande Terre. **La seconde parcelle « Jaunet » en agrumiculture** (coordonnées GPS : 21°43'89.5" S ; 165°53'92.2" E ; La Foa, Nouvelle-Calédonie) est plantée en orangers *Washington Navel* sur porte-greffe nanifiant sur Fluvisol développé sur alluvions anciennes (Csol) sur la côte est près de la commune de la Foa (**Figure 2-2**). Le compost utilisé dans les amendements des parcelles a été criblé à 10 mm.

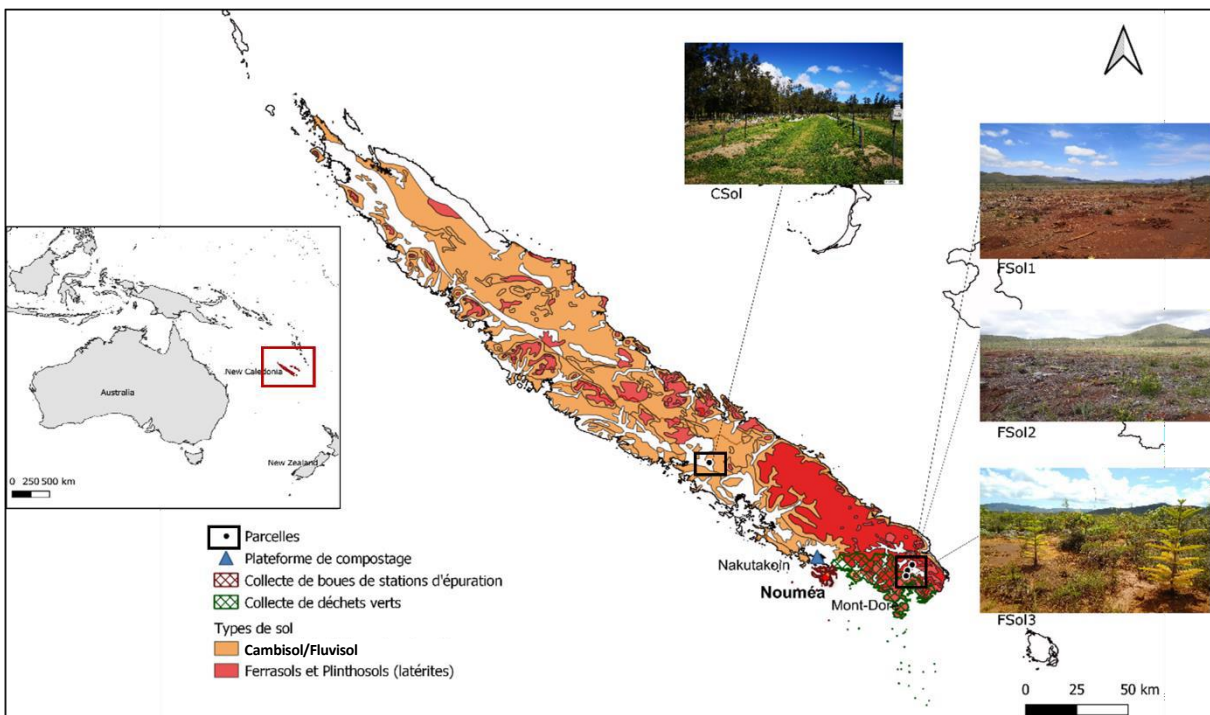


Figure 2-2 : Carte d'échantillonnage des sites d'étude ; la plateforme de compostage localisée à Nakutakoin collectant les boues de STEP du Grand Nouméa et les déchets verts de la commune du Mont-Dore au sud de Nouméa ; trois parcelles sylvicoles sur Ferrasols dérivés des sols latéritiques ultrabasiques (FSol1, FSol2 et FSol3) et une parcelle en agrumiculture « Jaunet » sur Fluvisol, un sol brun tropical (CSol)

1.3. Les parcelles expérimentales en sylviculture, sur Ferralsol dérivé des substrats ultrabasiques

1.3.1. Description des parcelles sylvicoles étudiées

Au début de l'année 2020, un épisode pluvio-orageux d'une rare intensité a été enregistré dans la zone d'étude. Ainsi, à Goro, un cumul de précipitation de 387,7 mm en 6 heures et de 480 mm en 24 h a été enregistré (Météo NC). Cet épisode, considéré par les services météorologiques comme ayant une durée de retour centennal, a ravagé la parcelle expérimentale FSol1, rendant le dispositif expérimental non exploitable dans le cadre de cette thèse. Par la suite, la mise en place d'un phénomène La Niña conséquent et exceptionnel par sa durée, a conduit l'IAC et Sud Forêt à remettre en place un dispositif expérimental dans son intégralité, dans une autre zone. De ce fait, il devenait impossible dans le cadre de ce travail de thèse, de suivre cet essai sur plusieurs années.

Néanmoins, et afin d'apporter des éléments de réponse dans le cadre de ce travail, il a été décidé d'évaluer l'impact de l'apport de compost sur sols ultrabasiques à l'aide d'échantillons de trois parcelles dans le sud de la Grande Terre, dans la commune du Mont-Dore issus :

- du premier échantillonnage de la parcelle FSol1 d'*Agathis lanceolata* qui a été réalisé avant la destruction (t0, FSol1) ;
- du premier échantillonnage de la nouvelle parcelle d'*Agathis lanceolata* mise en place dans le cadre du projet ValoPRO-NC et ayant le même dispositif expérimental que FSol1 (t0, FSol2, coordonnées GPS : 22°239'867' S ; 166°841'900' E) ;
- de l'échantillonnage 11 mois après apport de compost d'une parcelle *Araucaria columnaris* (t11, FSol3, coordonnées GPS : 22°265'842' S ; 166°835'319' E), étudiée dans le cadre d'un projet parallèle et qui a été plantée en 2017 avec un apport de compost lors de la campagne de fertilisation en 2019. Les objectifs scientifiques de cette parcelle concernent avant tout la réponse du peuplement forestier à l'apport de compost.

1.3.2. Description des dispositifs expérimentaux

Pour FSol1 et FSol2, le système expérimental est basé sur un carré latin : 5 modalités de culture sont répétées 5 fois avec une seule répétition au sein de chaque bloc expérimental. Pour FSol3, le dispositif expérimental, adapté selon la plantation déjà en place au début de l'expérimentation, correspond à 4 modalités de culture répétées 3 fois avec deux répétitions au sein de chaque bloc expérimental. Les dispositifs expérimentaux détaillés se trouvent en **Annexe 1** pour chaque parcelle. Seules les modalités sans fertilisation (témoin) et la dose la plus élevée de compost pour un bloc ont été étudiées dans le cadre de ce travail et sont résumées dans le **Tableau 2-1**. L'étude de ces sols amendés fait l'objet du **Chapitre 4**.

Tableau 2-1: Quantité de compost apporté par rapport au % massique de sol pour les trois parcelles FSol1, FSol2 et FSol3

Sol	Quantité de compost apporté (kg de MB)	MS (%)	% massique sol dans volume	% massique compost dans volume	Dose compost MS (t.ha ⁻¹)*	Dose compost MS (t.ha ⁻¹)**
FSol1***	48	64	84	16	25	1 221
FSol2***	12	53	96	4	5	253
FSol3****	12	64	96	4	6	305

* Estimé par rapport à la densité de plantation des arbres sur les parcelles, soit 833 arbres.ha⁻¹

** Apport ha en considérant une surface de 0,504 m² au pied de l'arbre sur lequel l'apport a été réalisé, en considérant un cercle de rayon 0,5 m et une profondeur de 0,2 m

*** Apport au trou de plantation

**** Apport à la surface

1.3.3. Description des échantillonnages

Les sols ont été prélevés sur une couche de profondeur 0-20 cm aux pieds de chaque arbre (**Figure 2-3**). Pour FSol1 et FSol2, un échantillon correspond à un échantillon composite de 9 prélèvements homogénéisés et a été réalisé dans le mois après apport de compost. Pour FSol3, un échantillon correspond à 6 prélèvements et a été réalisé 11 mois après l'apport de compost. Chaque échantillon est séché à l'air libre, puis tamisé et broyé à 2 mm et 0,25 mm respectivement selon les analyses envisagées.



Figure 2-3 : Echantillonnage du sol sur la parcelle FSol2, ©Klein, 2020

I.4. La parcelle expérimentale en agrumiculture, sur Fluvisol développé sur alluvions volcano-sédimentaires



Figure 2-4 : Vue aérienne par drone de la parcelle « Jaunet » @Bourguine ; Province Sud, 2021

I.4.1. Description du dispositif expérimental

La parcelle expérimentale « Jaunet » est située sur la station de recherche agronomique (SRA) de l'IAC à Pocquereux (coordonnées GPS : 21°43'895'S ; 165°53'922'E ; La Foa, Nouvelle-Calédonie) (**Figure 2-4**). Il s'agit d'une parcelle en agrumiculture d'une superficie de 0,72 hectare. Divers travaux agricoles décrits en **Annexe 2** ont été réalisés afin de pouvoir mettre en place le dispositif expérimental.

En août 2019, les travaux de plantation ont débuté. Des oranges *Washington Navel* sur porte-greffe nanifiant flying-dragon, sont plantés sur billon (1 m de hauteur x 1 m de largeur), selon une densité de 2,5 m x 5 m, soit une densité de tiges de 800 arbres à l'hectare. Le porte-greffe utilisé, nanifiant, permet d'atteindre une telle densité de plantation avec une précocité de production. De plus, ce porte-greffe augmente également la résilience des vergers vis-à-vis des cyclones due à la petite taille des arbres, inférieure à 3 m limitant l'emprise aux vents (Madema-Sy 1999). Les arbres greffés avaient 18 mois lors de la plantation.

Le dispositif expérimental se compose de 3 blocs complets (**Figure 2-5**), comprenant chacun 8 modalités de culture : 2 modalités de gestion de billons (plante de couverture et paille) sont couplées à 4 modalités

Chapitre 2 MATERIELS & METHODES

de fertilisation (**Figure 2-6**) (témoin sans fertilisation (témoin négatif), fertilisation minérale (témoin positif), dose 1 et dose 2 de compost). La dose 1 correspond au respect des apports annuels et sur dix ans de nickel (Ni) et chrome (Cr) définis par les seuils de la réglementation française (NFU 44-051). La dose 2 calculée en tenant compte des besoins agronomiques en azote (N), phosphore (P) et potassium (K) des vergers d'oranger, mais dépasse largement les seuils maximums de la réglementation.

La fertilisation d'entretien (minérale ou organique) est réalisée en deux temps. Un premier apport, réalisé en août, correspondant à 65% de la fertilisation annuelle, soutient la floraison et la nouaison, les 35% restant sont apportés en décembre, à la reprise des pluies, et permettent de soutenir le grossissement des fruits. Les quantités respectives sont détaillées dans le **Tableau 2-2**.

Les billons de la modalité « paillée » (**Figure 2-7**) sont recouverts à l'aide de balles de foin (20 balles de 250 kg chacune), les billons de la modalité « plantes de couverture » ont été plantés avec des boutures *Arachis pintoï* dès la reprise des pluies en décembre 2019 (**Figure 2-8**). En juin 2020, un paillage de 43 balles (250 kg chacune) et un autre en mars 2021 avec 60 balles ont été effectués en raison des fortes pluies qui ont engendré une minéralisation de la paille.

Tableau 2.2 : Calendrier cultural et modalité de fertilisation

Cycle de culture	Épandage	Fertilisation minérale	Dose 1 compost	Dose 2 compost
Année 1 : 2019-2020	Trou de plantation*	2 kg 0.32.16	3 kg MB	12 kg MB
			2 kg MS	9 kg MS
Année 2 : 2020-2021	En surface**	250 g 15.5.20		12 kg MB
			-	7 kg MS
		150 g 15.5.20		6 kg MB
				3 kg MS

* mélangé au trou de plantation

** fractionné en 2 apports : 65% en août et 35% en décembre

Chapitre 2
MATERIELS & METHODES

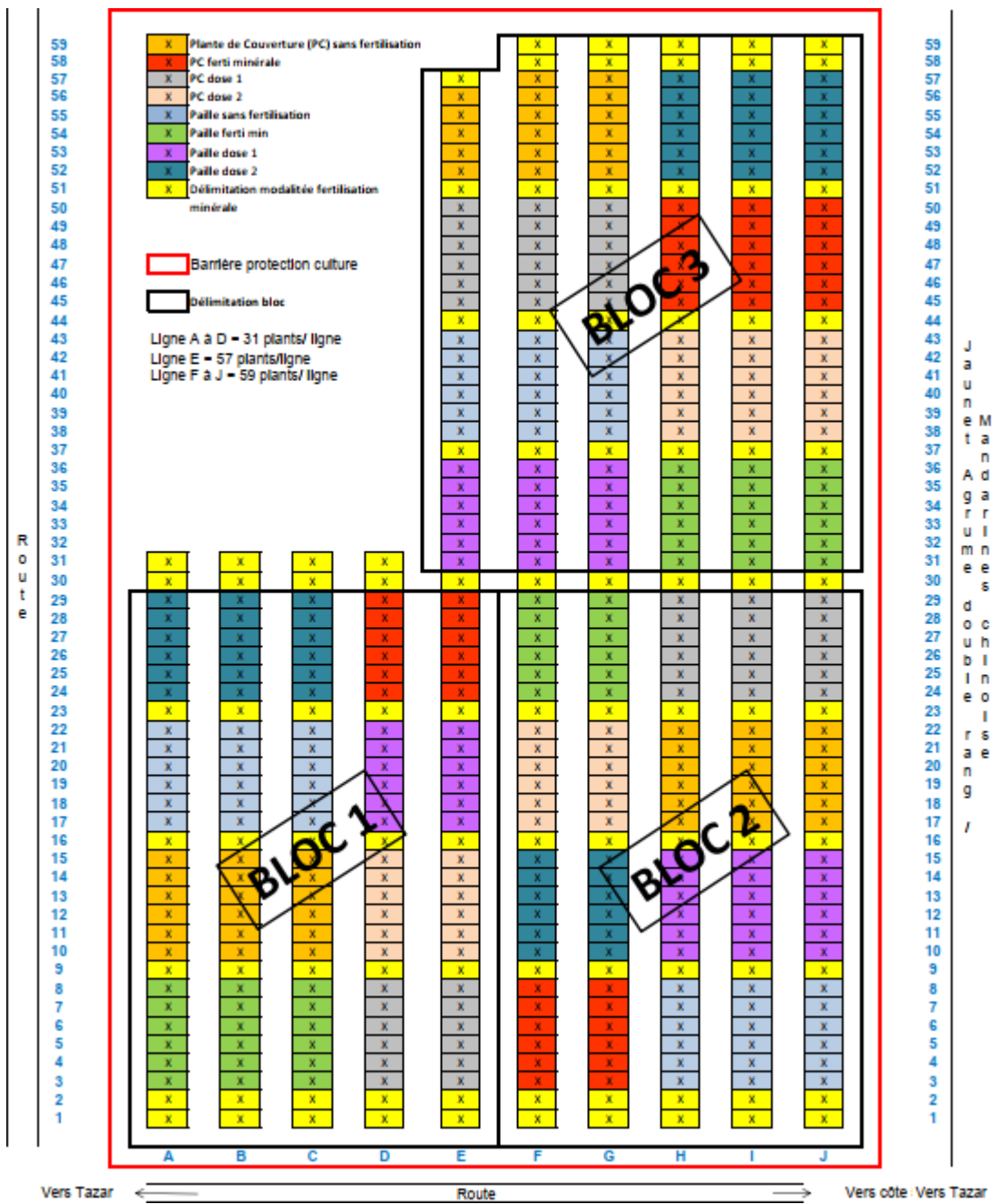


Figure 2-5 : Plan de la parcelle « Jaunet » d’orange Washington Navel

Chapitre 2
MATERIELS & METHODES

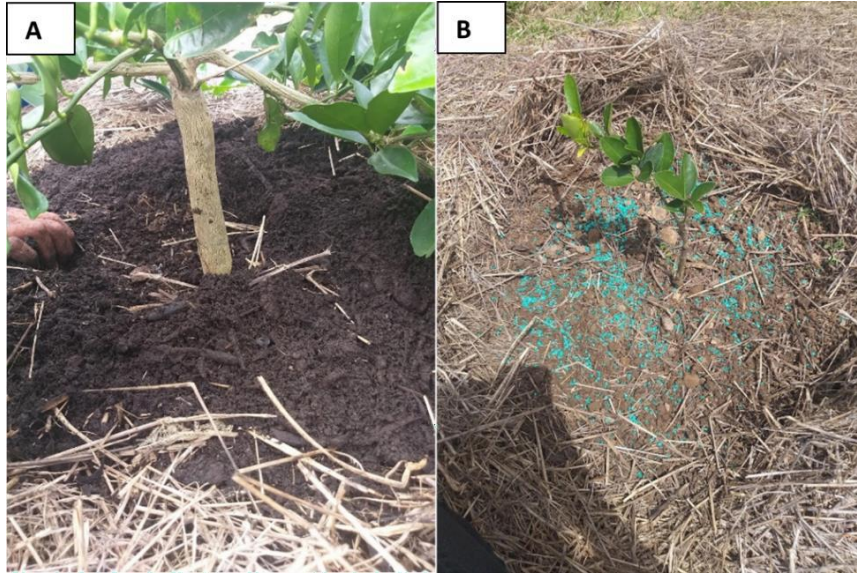


Figure 2-6 : Modalité des sols amendés (A) par le compost et (B) par la fertilisation minérale ©Klein, 2020 et 2021



Figure 2-7 : Balles de pailles (A) amenées sur les billons (B) ©Klein, 2020



Figure 2-8 : Billon avec les plantes de couverture Arachis pintoï ©Klein, 2021

1.4.2. Suivis et échantillonnages du dispositif expérimental

1.4.2.1. Les sols

Le premier échantillonnage des sols de la parcelle a débuté trois mois après la plantation. En effet, les conditions de sécheresse particulièrement intenses pendant cette période ont entraîné des mortalités liées à la plantation. Cette durée avant le premier échantillonnage a permis de replanter des arbres afin de les intégrer au suivi tout en laissant reposer le système sol-plante peu dynamique à cause de la sécheresse (stress physiologique, billons secs et nus). Le premier échantillonnage fut réalisé en novembre 2019, soit 3 mois après la plantation (t_{3-1}) et est considéré comme l'état initial du système sol-plante.

Les sols sont prélevés à la gouge manuelle à marteler dans la couche 0-20 cm. L'étude de cette couche est justifiée par un développement racinaire des arbres sur porte-greffe nanifiant en surface et par des apports de fertilisation effectués en surface. Les prélèvements ont été réalisés à 20 cm du tronc, dans la zone d'influence de la rhizosphère et du compost.

Les campagnes d'échantillonnage réalisées pour le travail de cette thèse ont donc été : t_{3-1} (novembre 2019), t_{11-1} (juillet 2020), t_{3-2} (novembre 2020) et t_{11-2} (juillet 2021), soit deux cycles complets de culture.

Un échantillon de sol représente un échantillon composite issu de 12 prélèvements (1/arbre) pour chaque modalité et chaque bloc. Les prélèvements ont été effectués après retrait de la paille et du compost disposé en surface, dans le sens horaire, en se décalant de 90° à chaque date d'échantillonnage pour prendre en compte l'hétérogénéité des sols, selon le schéma de la **Figure 2-9**. Chaque échantillon a été séché à l'air libre, puis tamisé et broyé à 2 mm et 0,25 mm respectivement selon les analyses envisagées.



Figure 2-9 : Schéma de l'échantillonnage des sols (A) et échantillonnage d'une carotte de sol au niveau d'un pied d'oranger (B) ©Klein, 2020

1.4.2.2. Les plantes

L'échantillonnage des feuilles a été organisé de façon concomitante au déclenchement de la récolte des fruits, soit t_{8-1} (avril 2020) et t_{8-2} (avril 2021) (Martin-Prével et al. 1984).

Pour chaque arbre, quatre feuilles de l'année entièrement développées ont été prélevées selon les points cardinaux et toujours en position ensoleillée (**Figure 2-10**). Un échantillon représente ainsi 48 feuilles ($n=4$ feuilles/arbre) pour chaque bloc et chaque modalité.

Concernant les fruits, bien que les arbres soient entrés en production dès la première année de culture, cette récolte n'a pas été considérée en raison de la disparité de production entre individus et modalités de culture, qui ne permettait pas d'obtenir des informations statistiquement exploitables. En année 2, plus de 120 kg d'oranges ont pu être récoltés, et ce au sein de toutes les modalités de culture. Les masses, circonférences polaires et équatoriales des oranges ont été mesurées individuellement. Une orange par arbre, par modalité et par bloc a été conservée (**Figure 2-11**).

Les feuilles et oranges prélevées ont été conservées à -20°C , puis nettoyées à l'eau ultra pure. Pour les feuilles, les masses fraîches et sèches ont été déterminées avant et après séchage à 60°C pendant 72h. Les oranges ont été coupées et la peau a été séparée de la pulpe, et les graines, lorsque présentes, ont été retirées (**Figure 2-12**). Les pulpes ont été lyophilisées et conservées au congélateur (-20°C) pour éviter la réhumidification en raison des caractéristiques hygroscopiques de ces échantillons, liées à la présence de sucres. Les peaux ont été séchées à l'étuve (60°C pendant 72h). Les feuilles, peaux et pulpes d'oranges ont été finement broyées avant analyses (cf. **II. Méthodes analytiques physico-chimiques**).

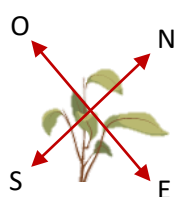


Figure 2-10 : Schéma de prélèvement des feuilles

Chapitre 2
MATERIELS & METHODES



Figure 2-11 : Production d'orange



Figure 2-12 : Découpe des oranges et séparation pulpe/peau

II. Méthodes analytiques physico-chimiques

*Remarque préliminaire : l'ensemble des réactifs utilisés pour les analyses physico-chimiques étaient de qualité analytique. L'eau ultrapure (résistivité de $18,2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) et l'eau distillée (conductivité inférieure ou égale à $0,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ à 25°C et pH supérieur à 5,6) étaient produites par un système Millipore®. Toute la verrerie utilisée pour les manipulations a été mise à tremper dans un bain d'acide HNO_3 (10%) pendant une nuit, puis rincée avec de l'eau ultrapure. Un calcul de dérives est réalisé sur l'ensemble des mesures effectuées. Des échantillons de sols de références internes et matériel de référence certifié (CRM ; BCR n°483 sols amendés par des boues d'épuration CE) sols/végétaux sont introduits dans les séries d'analyses afin de garantir les analyses. Un tableau en **Annexe 3** reprend l'ensemble des coefficients de variation calculés pour les références internes et matériel de référence certifiés afin d'estimer une incertitude des analyses. Les z-scores permettent de s'assurer de la qualité des analyses et correspond au rapport entre l'écart du résultat certifié et la valeur moyenne obtenue sur l'écart-type de l'ensemble des résultats et doit être compris entre -2 et 2. Les blancs permettent également de contrôler la qualité de l'analyse et sont soustraits aux valeurs obtenues de l'échantillon. Les analyses ont toutes été réalisées au laboratoire des moyens analytiques LAMA¹ (US Imago IRD, Nouméa) (ISO 9001) avec des protocoles normalisés ou des protocoles internes basés sur les normes.*

II.1. Composts et sols

Tous les échantillons ont été séchés à l'air libre pour atteindre un poids constant et la fraction résiduelle d'eau est évaluée après séchage à 105°C pendant 48 h (NF ISO 11465). L'ensemble des analyses effectuées sur les échantillons est résumé **Figure 2-13**.

Sur les composts et les sols, des analyses similaires ont été réalisées sur les échantillons tamisés à 2 mm. Le pH des échantillons a été mesuré après la mise en suspension du sol et compost (ratio solide : liquide de 1:5) dans l'eau (ou dans une solution de KCl uniquement pour le sol) selon la norme NF IS 10390. 9 g d'échantillon ont été mis en suspension dans 45 mL d'eau ultra pure, agités pendant 15 min puis laissés au repos pendant 45 min. La mesure de pH est prise après 15 min d'agitation.

Le carbone organique dissout (COD) a été déterminé sur les composts et sols amendés après une extraction à l'eau pendant 1 h à un ratio de 1:10 (solide:liquide), par oxydation catalytique à 680°C avec un analyseur TOC-L-CSH (SHIMADZU® N°H54205000462), selon le protocole de Bolan et al. (1996).

Les autres mesures suivantes ont été réalisées sur les échantillons broyés à 0,25 mm. La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée sur les composts et les sols amendés selon la norme NFX31-

¹ Le LAMA est un membre du « Global Soil Laboratory Network » établi en 2021 par la FAO.

130 où 2,5 g d'échantillon ont été mis en présence d'une solution de cobaltihexamine de chlorure à 50 mmol⁺.L⁻¹, au pH de l'échantillon.

Les concentrations en carbone et azote totaux ont été mesurées après combustion sèche au laboratoire des moyens analytiques du LAMA – US Imago, IRD, Nouméa) (NF ISO 10694) mesurées par l'analyseur CHN SERCON INTEGRA 2[®]. Le détail du protocole se situe en **Annexe 4**. Cet appareil est un Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) et mesure les ratios ¹⁵N/¹⁴N et ¹³C/¹²C qui sont comparés à un standard certifié, *i.e.* la caféine IAEA-600 (C₈H₁₀N₄O₂) et des témoins internes Wepal n°872 de sols bruns argileux provenant de Suisse. Le coefficient de variation des mesures est inférieur à 6% pour l'azote et le carbone (**Annexe 3**). Le pourcentage de matière organique est alors calculé en multipliant le carbone total par le facteur de van Bemmelen de 1,724 (Pribyl 2010), en assumant que la teneur totale en carbone représente le carbone organique.

L'azote du sol présent sous forme organique représente plus de 95 % de l'azote total mais n'est pas assimilable par les plantes. L'azote minéral est formé principalement de l'azote nitrique (NO₃) et de l'azote ammoniacal (NH₄) et représente la fraction assimilable par les plantes. L'azote assimilable (nitrates et ammonium) a ainsi été mesuré selon le protocole interne du laboratoire LAMA (ISO 14256-2, US Imago IRD, Nouméa). 10 g de sol frais broyé à 5 mm a été mis sous agitation avec 25 mL KCl 1 M pendant 1 h, puis centrifugé à 3000 tours.min⁻¹ pendant 10 min. La solution filtrée a ensuite été dosée pour mesurer l'azote ammoniacal et nitrique à l'auto-analyseur de flux continu (AutoAnalyzer 3 HR, SEAL[®]) couplé à un spectrophotomètre. Le dosage des nitrate et ammonium est détaillé en **Annexe 4**.

Pour les composts, et afin d'évaluer le taux de décomposition durant le processus de compostage, le taux de cendre a été évalué en comparant la masse d'un échantillon avant et après calcination à 550°C pendant 2 h (Paredes et al. 1996). De plus, la labilité et la récalcitrance de la matière organique du compost t0 et t+180 jours, ont été évaluées selon la technique par Rock-Eval. Cette analyse est réalisée par un « Turbo » de modèle RE6 (Technologies Vinci, Rueil-Malmaison, France) (Disnar et al. 2003). 100 mg d'échantillon ont été introduits dans l'appareil qui effectue une pyrolyse avec une montée en température de 30°C.min⁻¹ allant de 200 à 850°C. Puis le carbone résiduel est oxydé par l'air entre 450 et 750°C. Des pyrogrammes donnent ensuite des informations sur la composition et la nature du carbone organique et minéral.

Pour les sols, la minéralogie des échantillons a été déterminée sur sol broyé et tamisé à 0,1 mm par diffraction des rayons X (DRX) à l'Institut des Sciences Exactes et Appliquées (ISEA) de l'Université de la Nouvelle- Calédonie. Le logiciel X'Pert HighScore de Malvern Panalytical est utilisé pour analyser les diffractogrammes de rayons X. Ces analyses ont été réalisées en configuration Θ – Θ avec un diffractomètre AERIS (Malvern Panalytical[®]) équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) et un détecteur PIXcel3D. Chaque analyse a été réalisée à une tension de 40 kV et un courant de filament de 15 mA, en mode pas-

à-pas sur un domaine angulaire 5-85 °2 Θ avec des pas de 0.011 °2 Θ et en comptant 50 secondes par pas (durée d'acquisition d'environ 2 h pour chaque échantillon).

Les analyses granulométriques des sols (séparation entre fractions argileuses <2 μm , limoneuse fine 2-20 μm , limoneuse grossière 20-50 μm , sableuse fine 50-200 μm et sableuse grossière 200-2000 μm) ont été réalisées par le laboratoire AUREA² selon la norme (NF X31 107). La prise d'échantillon a été effectuée sur 5 g avec la destruction au préalable de la matière organique, puis la dispersion des particules élémentaires à l'aide d'une solution à base d'hexamétaphosphate de sodium. Après agitation, les particules sédimentent sur la base de leur vitesse de chute selon leur grosseur à l'aide de pipetages successifs pour déterminer les différentes fractions.

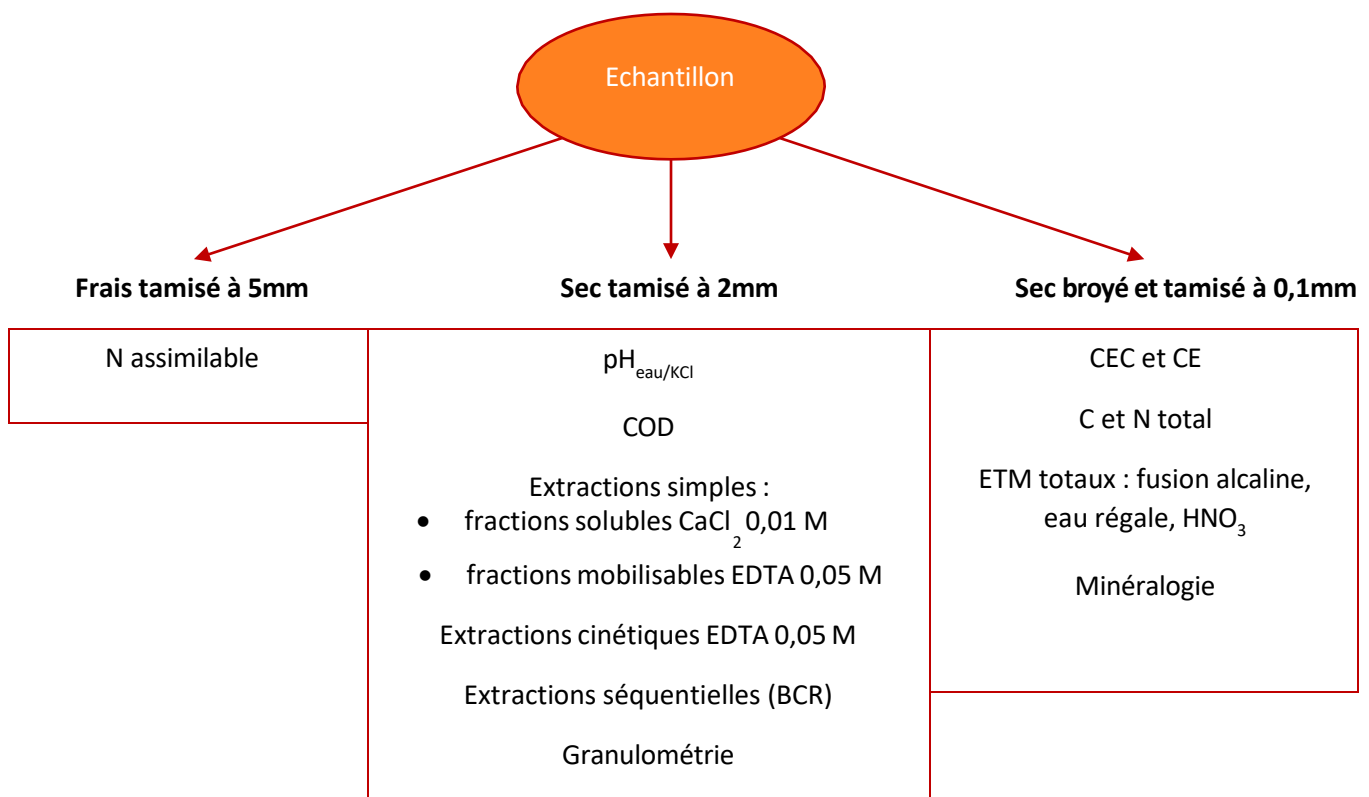


Figure 2-13 : Résumé des analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons

² <https://www.aurea.eu/>

II.2. Caractérisation des ETM

II.2.1. *Mesure des concentrations totales en éléments majeurs et mineurs dans les sols et les composts*

Les concentrations totales en phosphore (P), potassium (K), sodium (Na), calcium (Ca), magnésium (Mg), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), cuivre (Cu) et zinc (Zn) dans les sols sont mesurés par fusion alcaline selon la norme EN ISO 14869-2, protocole interne du LAMA (US Imago, IRD, Nouméa). L'échantillon de 100 mg a été mis en contact avec 0,5 g de métaborate de lithium au four à 1000°C pendant 15 min. Puis l'échantillon a été dissout pendant 1h sous agitation dans 50 mL d'une solution de HCl (36%) diluée au 10^e. La solution a ensuite été filtrée dans une fiole jaugée et ajustée à 100 mL avec l'eau déminéralisée. Les échantillons ont été analysés par ICP-OES (VARIAN® 730ES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Ces mesures ont été réalisées sur les sols et les composts. Des sols de référence Wepal n°986 et n°997 de sols venant du Pays-Bas permettent de valider les analyses réalisées sur Fluvisol et un témoin interne (Bois du Sud) est utilisé pour les Ferralsols et les composts qui sont riches en magnésium, nickel, chrome, manganèse, fer et zinc. Les coefficients de variations des mesures sont <15 % pour le phosphore, <9 % pour le potassium, <13 % pour le sodium, <18 % pour le calcium, <7 % pour le magnésium, <5 % pour le manganèse, <7 % pour le fer, <3 % pour le nickel, <9 % pour le chrome, <18 % pour le cuivre et <18 % pour le zinc (**Annexe 3**).

Les concentrations en ETM dans les composts, ont également été étudiées par attaque à l'eau régale (HCl+HNO₃) selon la norme NF 13 650 utilisée dans les normes régissant leur épandage (NFU 44-095 et NFU 44-051). Un échantillon de 0,5 g a été mis en contact durant une nuit avec 6 mL d'acide chlorhydrique (HCl) et 2 mL d'acide nitrique (HNO₃). Les tubes après homogénéisation, ont été placés à 100°C au minéralisateur pendant 2h. Le volume a été ajusté à 30 mL et la solution a été centrifugée à 3000 tours.min⁻¹ pendant 5min. Les échantillons ont ensuite été analysés par ICP-OES (VARIAN® 730ES). Le détail du calcul permettant d'obtenir la concentration en ETM selon les différentes méthodes d'extraction chimique, est présenté en **Annexe 4**. Les coefficients de variations des mesures réalisées sur le Wepal de tissus de poisson sont <16 % pour le phosphore, <2 % pour le potassium, <12 % pour le sodium, <5 % pour le calcium, <4 % pour le magnésium, <4% pour le manganèse, <31 % pour le fer, <99 % pour le nickel, <50 % pour le chrome, <4 % pour le cuivre et <6 % pour le zinc (**Annexe 3**).

II.2.2. *Extractions simples*

Les extractions chimiques simples permettent d'appréhender les quantités d'éléments pour le nickel, chrome, cuivre et zinc, plus ou moins mobilisables. Ainsi, les fractions extractibles CaCl₂ ont été évaluées par une extraction à l'aide d'une solution de chlorure de calcium (CaCl₂) à 0,01 M (non tamponnée) pendant 2 h selon la norme des Pays-Bas (Houba et al. 1996). Les fractions extractibles EDTA ont été évaluées par des extractions à l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) 0,05 M à pH 7 (Quevauviller

et al. 1997). Un pH neutre permet (1) de rester dans les conditions proches à celles du milieu environnemental ; (2) d'augmenter la solubilité de l'EDTA afin d'atteindre une concentration à 0,05M.

Néanmoins, les fractions extractibles EDTA pouvant présenter une cinétique, deux types d'extraction ont été réalisées :

- durant 1 h pour les fractions rapidement extractibles sur le court terme ;
- durant 24 h pour les fractions extractibles totales sur le long terme.

Les suspensions, ratio 1 : 10 (solide:liquide), ont été mises sur une table d'agitation 125 rpm (**Figure 2-14**), puis centrifugées à 3000 tours.min⁻¹ pendant 15 min. Les extraits ont ensuite été filtrés à 0,22 µm puis analysés par ICP-MS (PERKIN ELMER® NexION 350x Spectrométrie de masse à plasma inductif) pour les extraits CaCl₂, du fait des faibles concentrations ou par ICP-OES (VARIAN® 730ES Spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif) pour les extraits EDTA.

*Remarque : pour chaque série d'extraction, sont insérées des blancs, un matériel de référence le BCR n°483 qui correspond à un sol amendé par des boues de station d'épuration (Commission Européenne), un témoin interne IAC correspondant à un Ferralsol et un témoin Foa correspondant à la parcelle d'agrumiculture. Les coefficients de variation des mesures sur les références sont <24 % pour le nickel, <27 % pour le chrome, <19 % pour le cuivre et <40 % pour le zinc pour les extractions CaCl₂ et <11 % pour le nickel, <8 % pour le chrome, <12 % pour le cuivre et <57 % pour le zinc pour les extractions EDTA 1 h et 24 h (**Annexe 3**).*

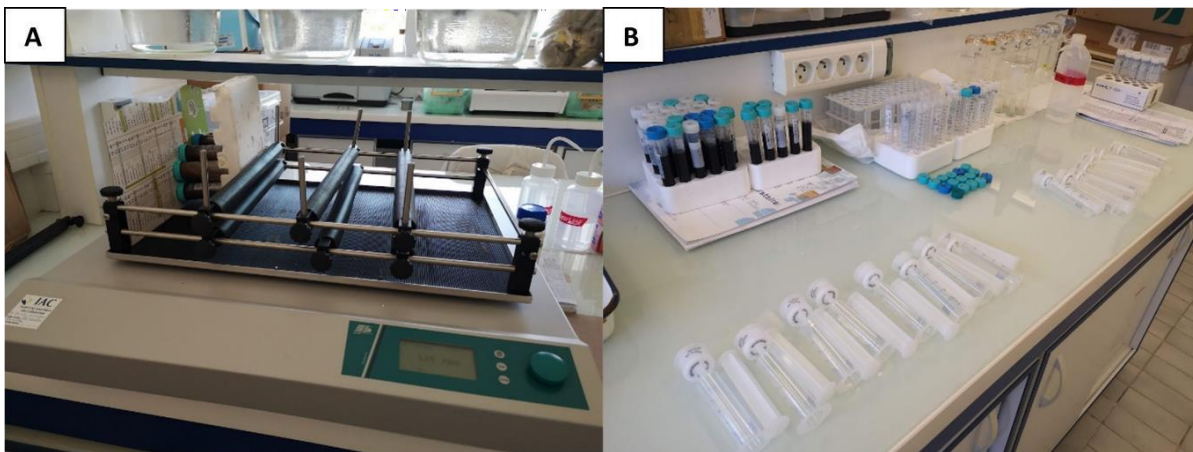


Figure 2-14 : Table d'agitation (A) et filtration des échantillons (B)

II.2.3. Extractions cinétiques

La cinétique de solubilisation des ETM a été réalisée sur les composts des trois andains aux temps d'échantillonnage t₀ et t+180 jours (**Chapitre 3**) ainsi que sur les sols amendés Ferralsol et Fluvisol (**Chapitre 4**), grâce à des extractions cinétiques avec une solution d'EDTA à 0,05 M à pH 7,0. Comme précédemment, les extractions cinétiques ont été réalisées avec un rapport 1 : 10 (solide : liquide)

(Bermond et al., 2005 ; Fangueiro et al., 2005), et pour les temps de réaction suivants : 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 4 h, 7 h, 14 h et 24 h. Pour chaque temps d'extraction, la suspension a été mise sur une table d'agitation à 125 rpm, puis centrifugée à 3000 tours.min⁻¹ pendant 15 min, avant d'être filtrée à 0,22 µm à l'aide d'un filtre seringue en membrane polyethersulfone. Les solutions filtrées ont été gardées au congélateur (-20°C) jusqu'à l'analyse par ICP-OES (spectromètre VARIAN® 730ES) ou ICP-MS (spectromètre PERKIN ELMER®).

II.2.4. Mesure des ETM totaux dans les plantes

Les concentrations totales en éléments majeurs et mineurs ont été mesurées en phosphore (P), potassium (K), sodium (Na), calcium (Ca), magnésium (Mg), manganèse (Mn), fer (Fe) dans les feuilles ; en nickel (Ni), chrome (Cr), cuivre (Cu) et zinc (Zn) dans les feuilles et la pulpe et la peau des oranges.

Les feuilles ont été analysées par double calcination par l'US49 du Cirad de Montpellier (Bonvalet et Casassas 1986; Comité Inter Institut d'étude des techniques analytiques 1973). Le principe repose sur une calcination à 500°C permettant de détruire la matière organique sous forme de vapeur d'eau, d'oxydes de carbone et d'azote tout en gardant les éléments minéraux. 500 mg de matériel végétal ont été introduits dans un four montant progressivement en température jusque 500°C pendant 1 h 30. Puis, les cendres ont été mises en contact pendant 10 min avec 2 mL HCl (37 %) dilué au ½. La solution a ensuite été filtrée et récupérée dans une fiole jaugée de 50 mL. Les filtres ont ensuite été calcinés une nouvelle fois à 500°C pendant 30 min et mis en contact avec 2 mL de fluorure d'hydrogène (HF) (40%) permettant d'éliminer la silice. Après évaporation à sec ou par calcination si nécessaire pendant 15 min de la solution, 1 mL de HCl (37%) dilué au ½ a été ajouté, filtré et récupéré dans la fiole jaugée et ajustée à 50 mL avec de l'eau ultrapure. La solution finale est analysée à l'ICP-MS (iCAP™ TQ, sur la plateforme GPTR AETE-ISO, OSU-OREME/Université de Montpellier³).

Pour les oranges, les peaux et les pulpes ont été analysées selon la méthode par attaque acide HNO₃+H₂O₂ selon un protocole interne du laboratoire LAMA (US Imago IRD, Nouméa). Un échantillon de 0,1 g a été mis en contact avec 1 mL de HNO₃ pendant une nuit. Les tubes ont été ensuite placés dans un minéralisateur à 100°C pendant 2 h. Une fois refroidi, 0,5 mL de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) a été ajouté et mis à reposer pendant 30 min. Les tubes ont été remis à chauffer au minéralisateur à 100°C pendant 2 h. Une fois refroidis, les volumes ont été ajustés à 10 mL avec de l'eau ultrapure, puis centrifugés à 3000 tours.min⁻¹ pendant 5 min. La solution finale a ensuite été dosée à l'ICP-MS (PERKIN ELMER®).

³ <https://www.aete.univ-montp2.fr/>

II.2.5. Spéciation des ETM

II.2.5.1. Extractions séquentielles

Les extractions séquentielles ont été réalisées sur les andains de composts aux temps d'échantillonnage t0 et t+180 jours selon le protocole BCR modifié habituellement réalisé sur les sols (Ure et Davidson 2008). Cette procédure permet d'identifier 4 fractions d'ETM : la fraction échangeable (F1) correspondant aux ETM associés aux fractions acido-solubles ; la fraction réductible (F2) correspondant aux ETM associés aux oxydes ; la fraction oxydable (F3) correspondant aux ETM associés à la matière organique ; la fraction résiduelle (F4) correspondant aux ETM non mobiles. Le **Tableau 2-3** reprend les différentes étapes du protocole utilisé. Entre chaque étape d'extraction, l'échantillon a été rincé avec 10 mL d'eau ultrapure. Après chaque extraction, le surnageant a été centrifugé à 3000 tours.min⁻¹ pendant 15 min, filtré à 0,22 µm puis analysé par ICP-OES (spectromètre VARIAN® 730ES). Le calcul permettant d'obtenir la concentration finale de l'échantillon se trouve en **Annexe 4**.

Tableau 2-3 : Protocole BCR modifié

Fraction	Cible	Réactif	Temps d'agitation et température ou norme associée
1	Echangeable, aqua-acido-soluble	20 mL de 0.11 M CH ₃ COOH	16 h à 25°C
2	Oxydes de Fe et Mn	10 mL de 0.1M NH ₂ OH.HCl	16 h à 25°C
3	Matière organique et sulfide	5 mL de H ₂ O ₂ (30%)	1 h à 25°C, puis 1h à 85°C pour réduire le volume à moins de 3 mL
		5 mL de H ₂ O ₂ (30%)	1 h à 85°C, puis 2 h pour réduire le volume à moins de 1 mL à 85°C
		25 mL de 1 M CH ₃ COONH ₄	16 h à 25°C
4	Résiduelle	Fusion alcaline avec métaborate de lithium	EN ISO 14869-2 (protocole LAMA US Imago IRD, Nouméa)

Étant donné que les composts contiennent une teneur en matière organique élevée >34%, supérieure à celle des sols, il est nécessaire d'évaluer l'extraction des ETM dans une telle matrice riche en matière organique. Ainsi, nous avons vérifié que l'étape 3 permettait d'extraire l'intégralité de la fraction des ETM associée à la matière organique. Cette étape a été réalisée deux fois sur un lot d'échantillon. Les résultats ont montré qu'un seul cycle d'extraction permettait de récupérer 98% des ETM extractibles totaux

(**Tableau 2-4**). L'application du protocole BCR modifié avec un seul cycle pour l'étape 2 a donc été validé pour le compost.

Tableau 2-4 : Étape 3 de l'extraction séquentielle répétée deux fois pour valider le protocole BCR avec un cycle d'extraction pour l'étape 3 pour les composts. Les résultats présentés correspondent aux concentrations en nickel, chrome, cuivre et zinc (mg.kg^{-1}) à t_0 et $t+180\text{j}$ des composts (A, B et C).

Étape 3	Maturité (jours)	Ni (mg.kg^{-1})	Cr (mg.kg^{-1})	Cu (mg.kg^{-1})	Zn (mg.kg^{-1})
1 ^{ère} extraction	0	117	85	106	94
	180	127	125	56	136
2 ^{nde} extraction	0	1.85	1.42	0.61	1.44
	180	1.17	1.27	0.48	1.48
Somme des 2 extractions	0	118.85	86.42	106.61	95.44
	180	128.17	126.27	56.48	137.48
%extrait par la 1 ^{ère} extraction	0	98	98	99	98
	180	99	99	99	99

II.2.5.2. Phases minérales porteuses

Les phases minérales porteuses des ETM dans le compost mature à $t+180$ jours sur échantillon broyé et tamisé à 0,25 mm, ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique repose sur des interactions électrons-matière (**Figure 2-15**). Ces dernières produisent notamment des électrons secondaires de plus faible énergie que ceux du faisceau incident. Les électrons secondaires produits en chaque point sont amplifiés et transformés en un signal électrique pour construire une image qui apporte des informations sur la morphologie et la topographie des différents constituants de l'échantillon. De plus, une fraction des électrons du faisceau incident est diffusée sans perte d'énergie par simple répulsion par le cortège électronique des éléments qui constituent l'échantillon. On parle alors d'électrons rétrodiffusés. L'efficacité de ce processus dépendant de la densité électronique au point d'interaction, et donc de la composition de la matière, plus il y a d'éléments lourds, plus il y aura d'électrons rétrodiffusés. Ces derniers renseignent donc sur la nature chimique du point d'analyse. Comme pour les électrons secondaires, l'appareil fonctionnant en mode balayage permet ainsi d'obtenir une carte montrant les contrastes de poids atomique. Enfin, les interactions électrons-matière produisent également des rayons X dont l'énergie dépend de l'élément. La détection de ces rayons X en fonction de leur énergie (*Energy Dispersive Spectrometry EDS*) permet ainsi de connaître la composition chimique en chaque point d'analyse. Encore une fois, le MEB fonctionnant sur le principe du balayage du faisceau incident, il est également possible d'obtenir des cartes de répartition chimique des éléments.

Chapitre 2 MATERIELS & METHODES

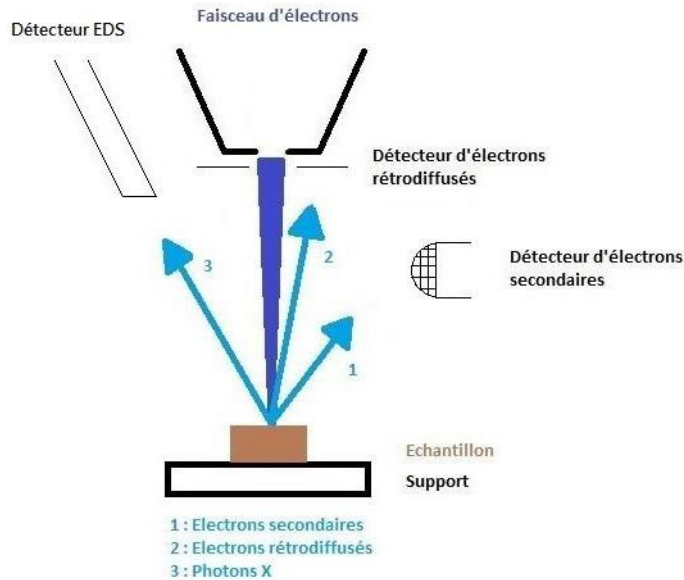


Figure 2-15 : Schéma simplifié illustrant les trois types de particules émises suite à l'interaction d'un faisceau électronique avec la matière dans un microscope électronique à balayage⁴

Dans le cadre de cette thèse, les observations et analyses MEB ont été réalisées sur un microscope à filament de tungstène de type JEOL® JSM – IT 300 LV sur la Plateforme de Microscopie Electronique P2M de l'Université de la Nouvelle-Calédonie. Ces observations et analyses ont été réalisées à une tension d'accélération de 15 kV pour un courant de 60 mA dans le filament. Les images ont été réalisées à la fois en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés et les analyses chimiques ont été réalisées par détection de fluorescence X en mode dispersion d'énergie (EDX).

II.2.5.3. Approche spécifique pour le degré d'oxydation du chrome

Des mesures spécifiques de spéciation du chrome ont été réalisées sur le compost et le sol (parcelle « Jaunet », modalité paillée sans fertilisation et dose 2 de compost) dans le but de préciser le degré d'oxydation de cet ETM. Des premiers essais ont été effectués à l'aide d'extraction au KH_2PO_4 0,1 M à un ratio 1:25 (solide : liquide) sous agitation pendant 1 h à 24°C (Becquer et al. 2003; Garnier et al. 2006). Après avoir centrifugé à 3000 tours.min⁻¹ pendant 15 min et filtré à 0,22 μm , du diphénylcarbazine a été ajouté permettant la formation d'un composé coloré rose-violet en présence de Cr(VI). Après 20 min de temps de contact, le Cr(VI) a été déterminé par lecture à l'absorbance 540 nm au spectrophotomètre UV-Visible (LAMA Thermo Fisher® – Evolution 201) (Bartlett and James 1979).

Cependant pour le compost, la présence dans les extraits d'acides organiques, n'a pas permis d'appliquer cette méthode avec suffisamment de confiance pour en déduire une éventuelle concentration en Cr(VI), à cause d'une coloration initiale des solutions. Du fait de cette impossibilité d'utiliser l'approche

⁴ <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>

colorimétrique, les échantillons de compost issus des échantillonnages à t0 et t+180 jours ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) sur la ligne de lumière SAMBA du dispositif de rayonnement synchrotron SOLEIL (CNRS, CEA, Paris-Saclay, France). Cette méthode analytique chimiquement sélective permet d'étudier la structure électronique d'un élément et d'en déduire son état d'oxydation et son environnement moléculaire jusqu'à une distance d'une dizaine d'ångströms (Teo 1986). Le principe repose sur le suivi de l'absorption d'un faisceau de rayons X par un échantillon dans une gamme d'énergie qui correspond au domaine d'énergie d'absorption de l'élément ciblé. Pour le chrome, la gamme d'énergie varie généralement de 5900 eV à 6900 eV.

Le résultat d'une expérience se présente sous la forme d'un spectre sur lequel l'absorption des rayons X est reportée sur l'axe des ordonnées en fonction de l'énergie du faisceau incident qui est reportée sur l'axe des abscisses (**Figure 2-16**). Chaque spectre d'absorption présente un "seuil d'absorption", c'est-à-dire une brusque augmentation des valeurs d'absorption pour une variation faible de l'énergie des rayons X incidents. Ce seuil sépare le spectre d'absorption en deux parties. La première partie correspond à la région qui s'étend du début du spectre jusqu'à une cinquantaine d'eV après le seuil et elle est appelée XANES (X-Ray Absorption Near Structure). La seconde partie correspond à la région qui s'étend d'une cinquantaine d'eV après le seuil jusqu'à la fin du spectre et elle est appelée EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structures).

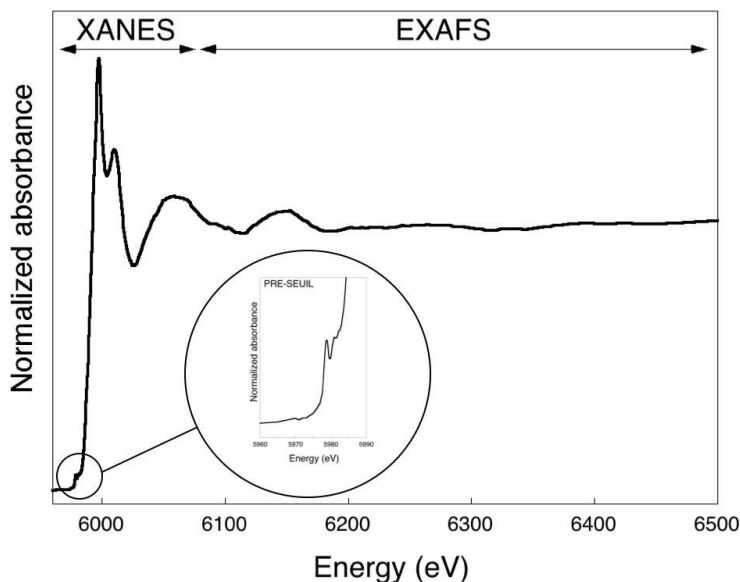


Figure 2-16 : Exemple d'un spectre XANES enregistré au seuil K du chrome sur un échantillon de Ferralsol de Nouvelle-Calédonie

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la partie XANES pour caractériser l'état d'oxydation du chrome, *i.e.*, Cr(III) et Cr(VI). Cette partie du spectre d'absorption peut être décomposée en deux sous-

parties : la partie avant le seuil qui est appelée « pré-seuil » et la partie après le seuil (**Figure 2-16**). En fonction de l'élément étudié, la partie du pré-seuil peut présenter des pics d'absorption de plus ou moins forte intensité. On parle alors de "pré-pics". Leur intensité est généralement plus faible que celle du seuil, mais dans certains cas elle peut être équivalente. Le chrome présente deux pics dans la région du pré-seuil : un pré-pic centré autour de 5900 eV pour le Cr(III) et un pré-pic centré autour de 5994 eV pour le Cr(VI). La distinction entre Cr(III) et Cr(VI) repose ainsi sur l'identification de ces deux pré-pics et une quantification du rapport Cr(III)/Cr(VI) peut être envisagée sur la base de l'évaluation de leurs intensités relatives, après calibration du signal avec des références dont les proportions Cr(III)/Cr(VI) sont connues.

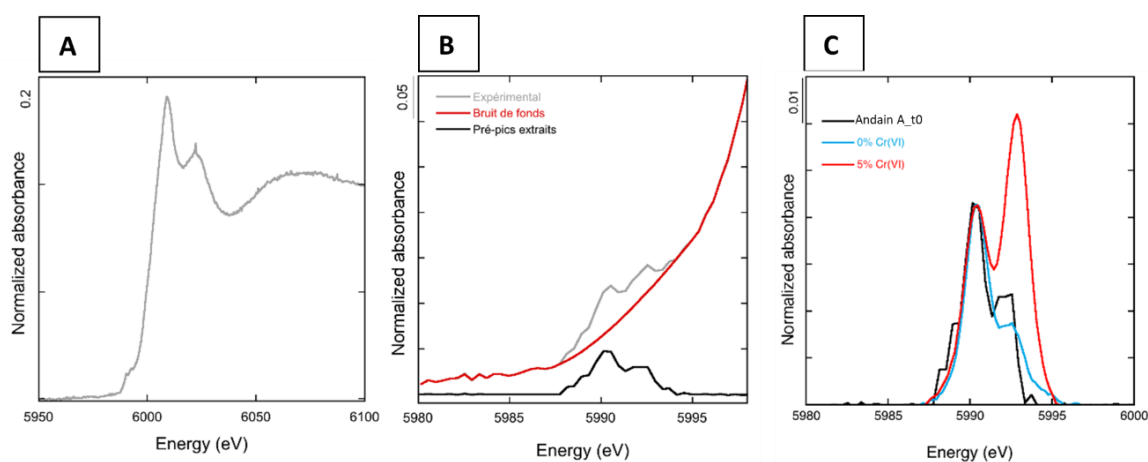


Figure 2-17 : (A) Exemple d'un spectre XANES obtenu sur un échantillon de compost (andain A_t0). (B) Illustration de la procédure utilisée pour extraire les pré-pics du spectre XANES enregistré au seuil K du chrome. (C) Comparaison de l'intensité des pré-pics à 5990 eV et 5994 eV extraits du spectre de l'échantillon avec ceux extraits de composés modèles contenant 0% Cr(VI) (bleu) et 5% Cr(VI) (rouge).

Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été réalisées à température ambiante, en mode transmission dans une gamme d'énergie limitée (5950 - 6140 eV). Les pré-pics ont été extraits des spectres XANES en interpolant leur bruit de fond entre 5980 et 6000 eV, puis en supprimant ce bruit de fond interpolé des spectres expérimentaux (**Figure 2-17 B**). Les pré-pics ainsi extraits ont ensuite été comparés aux pré-pics de composés de référence dans lesquels le rapport Cr(III)/Cr(VI) est connu (**Figure 2-17 C**). Une explication détaillée de la méthodologie peut être trouvée dans Fandeur et al. (2009).

L'ensemble des méthodes analytiques décrites ci-dessus pour identifier la spéciation des ETM dans le compost sont reprises dans le **Chapitre 3**.

III. Références

- Bartlett, R., & James, B. (1979). Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8(1), 31–35. <https://doi.org/10.2134/jeq1979.00472425000800010008x>
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., & Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 301(1–3), 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00298-X)
- Bolan, N. S., Baskaran, S., & Thiagarajan, S. (1996). An evaluation of the methods of measurement of dissolved organic carbon in soils, manures, sludges, and stream water. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(13–14), 2723–2737. <https://doi.org/10.1080/00103629609369735>
- Bonvalet, A., & Casassas, J. F. E. (1986). Analyse minérale de tissus de végétaux à faible teneur en silice. *Oléagineux*, 41(13).
- Comité Inter Institut d'étude des techniques analytiques. (1973). Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux. *Oléagineux*, 28, 87–92.
- Disnar, J. R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., & Sebag, D. (2003). Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: Scope and limitations. *Organic Geochemistry*, 34(3), 327–343. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00239-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00239-5)
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Livi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., et al. (2009). XANES evidence for oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environmental Science and Technology*, 43(19), 7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- Garnier, J., Quantin, C., Martins, E. S., & Becquer, T. (2006). Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3 SPEC. ISS.), 206–209. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.040>
- Houba, V. J. G., Lexmond, T. M., Novozamsky, I., & Van Der Lee, J. J. (1996). State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Science of the Total Environment*, 178(1–3), 21–28. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04793-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04793-X)
- Madema-Sy. (1999). *Tolérance des agrumes à la salinité : mesure de la réponse prolinique à partir d'explants incubés in vitro pour une discrimination entre génotypes d'agrumes*. La Foa, Nouvelle-Calédonie.
- Martin-Prével, P., Gagnard, J., & Gautier, P. (1984). *L'Analyse Végétale dans le Contrôle de l'Alimentation des Plantes tempérées et tropicales* (Technique.). Paris.
- Paredes, C., Bernal, M. P., Cegarra, J., Roig, A., & Navarro, A. F. (1996). Nitrogen transformation during the composting of different organic wastes. *Progress in Nitrogen Cycling Studies*, 121–125. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5450-5_19
- Pribyl, D. W. (2010). A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*, 156(3–4), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
- Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Rubio, R., Ure, A., & Muntau, H. (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205, 223–234. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
- Teo, B. K. (1986). *EXAFS: basic principles and data analysis*. (Springer Science & Business Media, Ed.) (Vol. 9). Berlin Heidelberg New York Tokyo.

Chapitre 2
MATERIELS & METHODES

Ure, A., & Davidson, C. (2008). *Chemical speciation in the environment*. (Wiley-Blackwell, Ed.) (Second Edt.). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470988312>

Chapitre 3 ÉVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

En Nouvelle-Calédonie, le co-compostage des boues de station d'épuration avec des déchets verts mène à la production de compost présentant de fortes concentrations en nickel et en chrome. En effet, ces dernières peuvent atteindre plus de 300 et 1 000 mg.kg⁻¹ (ADEME Léopold 2023), respectivement, et sont donc largement supérieures aux concentrations maximales définies par les normes françaises (NFU 44-095), menant à des problématiques d'ordre réglementaire pour leur épandage en agriculture sur le territoire de la Nouvelle-Calédonie. Il a été suggéré que ces concentrations élevées en nickel et le chrome résulteraient de la présence, dans les déchets verts, de particules de sols développés sur substrats ultrabasiques (Payet et al. 2008; Barbier et al. 2014).

En Nouvelle-Calédonie, le nickel et le chrome géogènes, liés à des phases minérales faiblement altérables, *i.e.* chromite, goethite, phyllosilicates, présentent généralement une faible mobilité (Becquer et al. 2003; Fandeur et al. 2009a; Dublet et al. 2012a). Le compostage est connu comme un processus aérobie de minéralisation de la matière organique sous l'effet de la température et d'une activité microbienne intense. La réduction bactérienne des oxydes de fer et de manganèse, de chromite et de goethite joue un rôle dans la (bio)dissolution du chrome, nickel, manganèse et aluminium (Quantin et al. 2002; Chrysochoou et al. 2016; Bolaños-benítez et al. 2020). Ainsi, l'altération de ces minéraux et les transformations d'oxydo-réduction dans la matière organique pendant le processus de compostage pourraient impacter la spéciation, et donc la mobilité de ces ETM à travers des changements dans les équilibres de sorption et de précipitation (Quantin et al. 2002; Borch et al. 2010; Chrysochoou et al. 2016).

Il existe peu de données sur la mobilité du nickel et du chrome géogènes pendant le processus de compostage. Ce chapitre a pour vocation de combler, au moins partiellement, cette lacune en étudiant l'influence du processus de compostage sur la mobilité du nickel et du chrome. En parallèle, le comportement du cuivre et du zinc, habituellement anthropiques dans les matières fertilisantes d'origine résiduaire (mafor), sera également suivi.

Les objectifs de ce chapitre sont triples :

- (I) Identifier les phases minérales potentiellement porteuses du nickel, chrome, cuivre et zinc dans le compost mature afin de souligner le caractère géogène ou anthropique de ces ETM. Ce premier objectif a été visé par le biais d'observations de compost au microscope électronique à balayage (MEB).
- (II) Évaluer la mobilité et la spéciation du nickel, chrome, cuivre et zinc pendant le processus de compostage. Ce second objectif a été visé par le biais de deux méthodes d'extractions chimiques :

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

- (1) Des cinétiques d'extractions à l'EDTA qui permettent d'estimer les réservoirs extractibles des ETM en discriminant un réservoir rapidement extrait sur le court terme, et un réservoir moins rapidement extrait sur le long terme ;
- (2) Des extractions séquentielles (selon le protocole du BCR) qui permettent de définir la répartition des ETM entre les différentes phases porteuses d'ETM et constitutives du compost étudié.

Les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un article intitulé "*Behavior of trace metals during composting of mixed sewage sludge and tropical green waste: a combined EDTA kinetic and BCR sequential extraction study in New Caledonia*" (DOI : <http://doi.org/10.1007/s10661-023-11151-7>) accepté dans le journal *Environmental Monitoring Assessment*.

- (III) Évaluer les liens entre la nature de la matière organique et les réservoirs extractibles EDTA du chrome déterminés dans l'objectif précédent. Une réponse particulière du chrome ayant été mise en évidence, nous avons cherché à évaluer le rôle de la nature de la matière organique sur le comportement spécifique de cet ETM. Pour ce faire, les réservoirs extractibles EDTA de chrome sont comparés à la nature de la matière organique (labile ou récalcitrante) estimée à l'aide d'analyses thermiques Rock-Eval du carbone.

Remarque- Les parties I et III sont rédigées en français, alors que la partie II est rédigée en anglais.

I. Mise en évidence de phases minérales porteuses de chrome et de nickel dans le compost mature

La microscopie électronique à balayage (MEB) a déjà été utilisée pour caractériser des matières organiques de composts ou fumiers et mettre en évidence leur interaction avec les ETM. A titre d'exemple, on peut citer des études réalisées sur le cuivre (Medina et al. 2017; Idrees et al. 2018), le zinc (Kumar et al. 2018) ou encore le cadmium (Xu et al. 2012).

Dans cette partie, nous avons donc utilisé cette technique sur du compost mature broyé et tamisé à 0,25 mm afin de visualiser et valider la présence de phases porteuses minérales, *i.e.*, goethite, chromite, susceptibles de contribuer aux fortes concentrations en nickel et en chrome mesurées dans les composts. La **Figure 3-1** illustre la composition de l'échantillon de compost mature $t=180$ j de l'andain B. Il s'agit d'une image en électrons rétrodiffusés (*backscattered electron detector* BED) sur laquelle on peut noter la présence de deux types de composants : (1) des composants de forme plus ou moins allongée, ressemblant parfois à des baguettes, dont la longueur varie de moins de 100 μm et (2) des composants plus trapus avec des formes arrondies ou anguleuses dont le diamètre varie de moins de 100 μm à 500 μm . Certains des composants de la deuxième catégorie apparaissent plus lumineux que d'autres et que les composants de forme allongée, ce qui indique une concentration en éléments plus lourds. Ces observations suggèrent que les composants de forme allongée correspondent à la fraction végétale du compost alors que les composants de forme plus trapue correspondent à une fraction minérale. L'image ainsi présentée permet de souligner la forte composante minérale dans le compost.

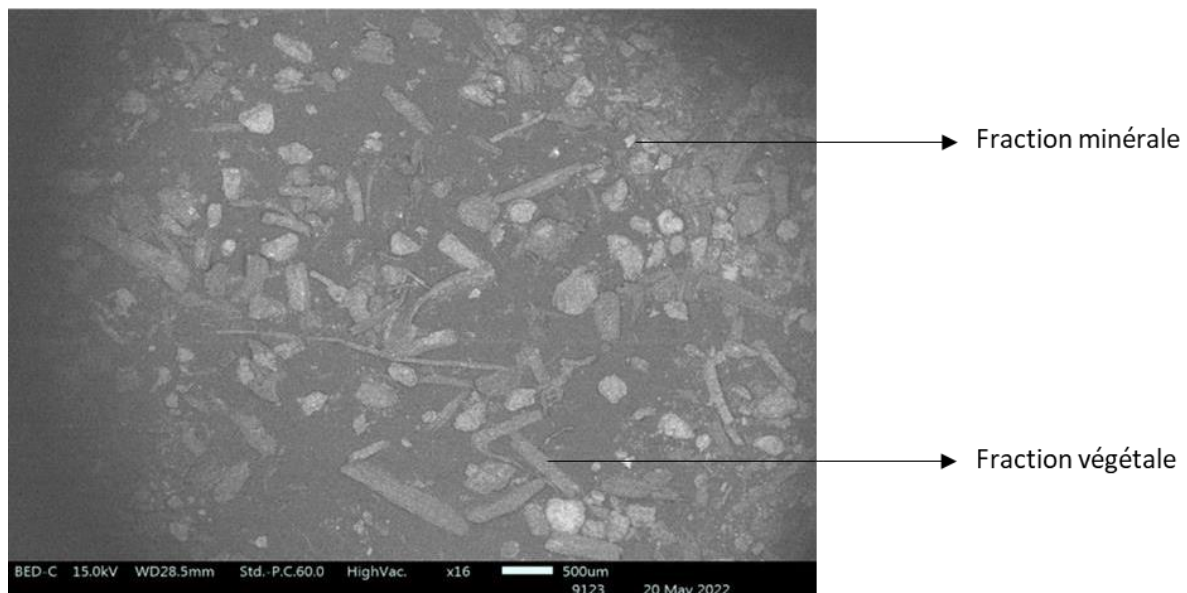


Figure 3-1 : Image au microscope électronique à balayage (MEB) obtenue en backscattered electron detector (BED) sur le compost mature $t=180$ j de l'andain B

La composition chimique de cette composante minérale (**Figure 3-2A**) a été précisée par l'analyse des rayons X produits après bombardement par le faisceau électronique du MEB. Un premier exemple est présenté sur la **Figure 3-2B** qui montre un spectre de fluorescence X (MEB-EDX) avec plusieurs pics dont les plus intenses sont attribués au chrome (Cr) et au fer (Fe). L'analyse quantitative de ce spectre conduit à une concentration estimée de l'ordre de 40 % en chrome et 20 % en fer. Une telle composition est caractéristique de la chromite (FeCr_2O_4) rencontrée dans les Ferralsols de Nouvelle-Calédonie (Becquer et al. 2006; Fandeur et al. 2010; Wells et al. 2022).

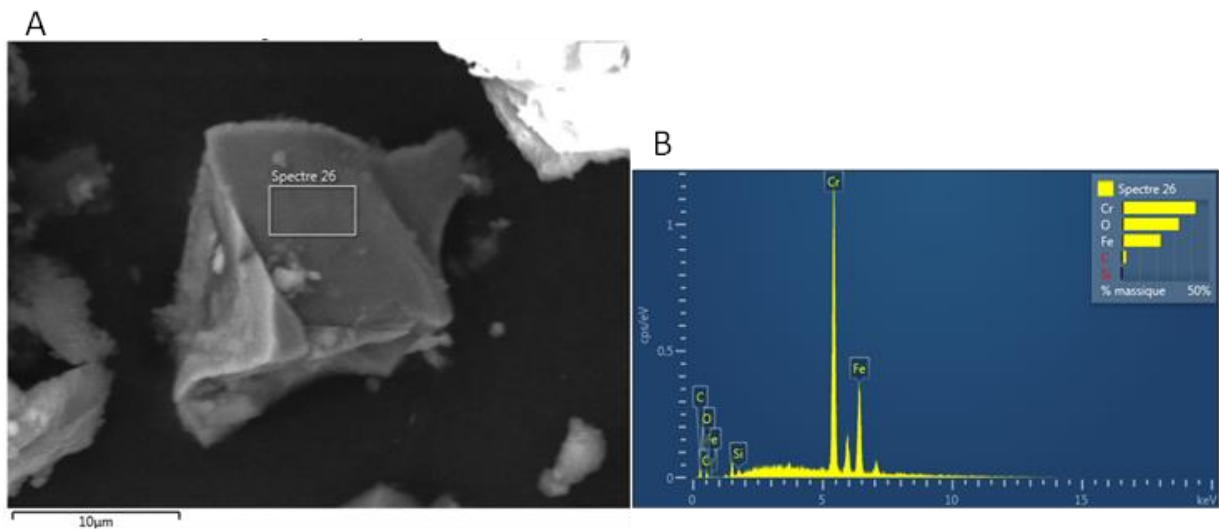


Figure 3-2 : Image en mode électrons secondaires (A) et spectre EDX (B) obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une chromite dans le compost mature $t=180j$ de l'andain B

Deux autres exemples d'analyse de la composante minérale du compost sont présentés sur les **Figures 3-3** et **3-4** qui montrent des agrégats d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre pour lesquels les spectres de fluorescence X présentent davantage de pics. Pour la **Figure 3-3**, l'association du fer, du chrome, du nickel et du silicium suggère un agrégat de goethite et de quartz, alors que pour la **Figure 3-4** la présence supplémentaire de magnésium suggère un agrégat de goethite et de serpentine/talc. L'ensemble de ces minéraux ont déjà été décrits dans les Ferralsols de Nouvelle-Calédonie (Dublet et al. 2012; Fandeur et al. 2010; Fandeur et al. 2009; Teitler et al. 2019).

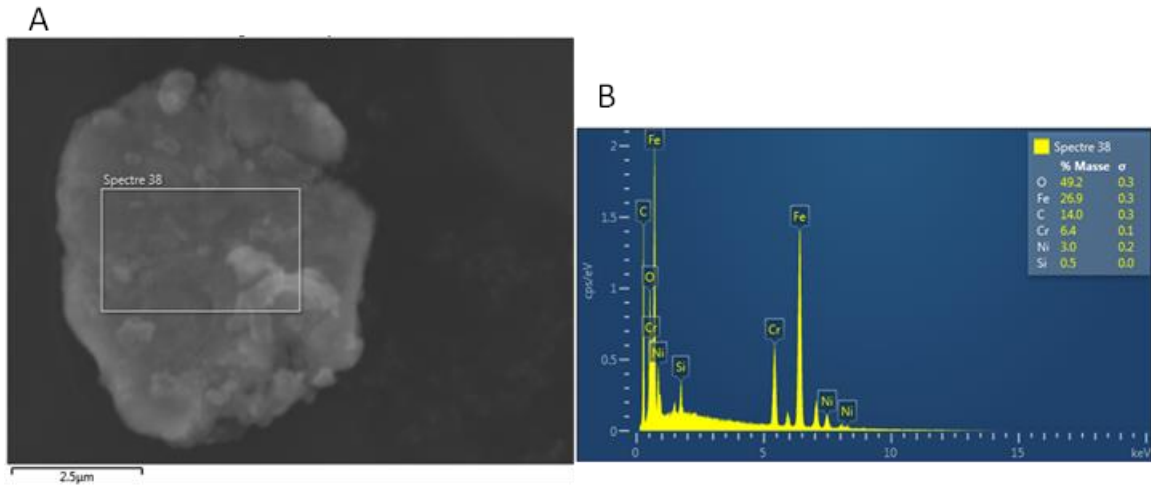


Figure 3-3 : Image en mode électrons secondaires (A) et le spectre EDX (B) obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un agrégat de goethite et de quartz sur le compost mature $t=180j$ de l'andain B

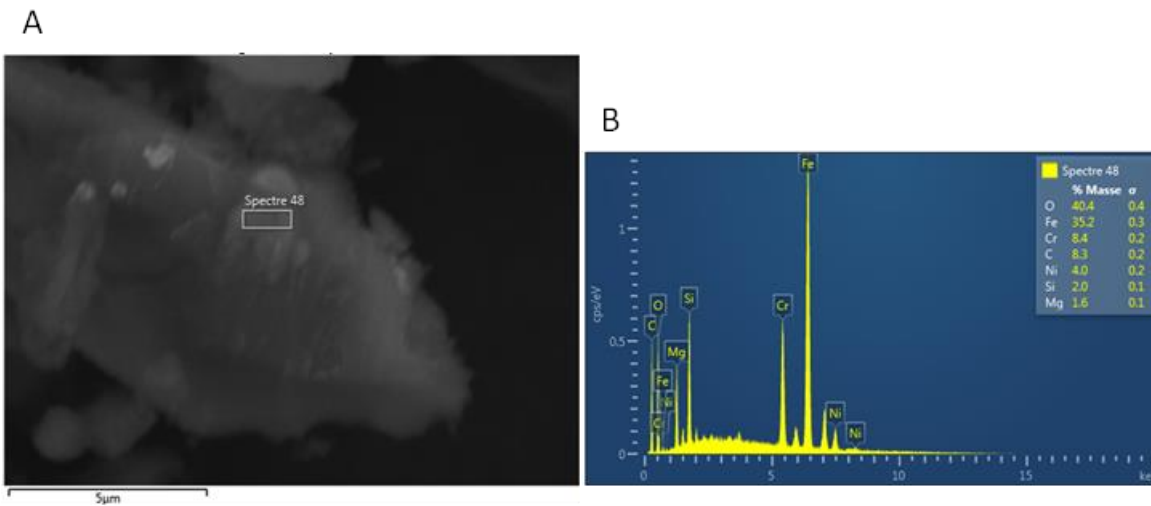


Figure 3-4 : Image en mode électrons secondaires (A) et le spectre EDX (B) obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un agrégat de goethite et de serpentine sur le compost mature $t=180j$ de l'andain B

En soulignant la présence de chromite et de goethite, phases minérales porteuses de chrome et de nickel, ces observations et analyses MEB confirment la présence de nickel et de chrome géogènes dans le compost mature. En outre, l'absence de détection du cuivre et du zinc dans la fraction minérale du compost renforce l'hypothèse d'un caractère plutôt anthropique pour ces deux ETM. Des analyses réalisées sur la fraction organique/végétale du compost n'ont pas permis de confirmer ce dernier point, probablement du fait de concentrations en dessous des limites de détection de l'analyse MEB-EDX.

II. Behavior of trace metals during composting of mixed sewage sludge and tropical green waste: a combined EDTA kinetic and BCR sequential extraction study in New Caledonia

Authors: Perrine Klein^{1,2,a}, Peggy Gunkel-Grillon², Farid Juillot^{3,4}, Frédéric Feder^{5,6}, Hélène Kaplan¹, Gael Thery⁷, Anthony Pain¹, Meryle Bloc⁸, Audrey L  opold¹

¹ IAC Institut Agronomique néo-Calédonien,   quipe SolVeg, 98848 Noumea, New Caledonia, France.

² UNC Université de la Nouvelle-Calédonie, Institut des Sciences Exactes et Appliquées, BP R4, 98851 Noumea Cedex, New Caledonia, France.

³ IRD Institut de Recherche pour le Développement, ERL 206 IMPMC, 98848 Noumea, New Caledonia, France.

⁴ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université, UMR 7590 CNRS, MNHN, IRD, 75252 Paris Cedex 5, France.

⁵ Cirad, UPR Recyclage et Risque, 34398 Montpellier, France.

⁶ Recyclage et risque, Univ Montpellier, Cirad, 34398 Montpellier, France.

⁷ GEOPS UMR 8148 CNRS-Université Paris-Saclay, GEOPS, Géosciences Paris-Saclay, 91400 Orsay, France.

⁸ CDE Calédonienne Des Eaux, 98845 Noumea Cedex, New Caledonia, France.

^a corresponding author: klein.perrine@outlook.fr, +681 72 92 11

Abstract (150-250 words)

The aim of the study was to assess the impact of composting on the release dynamics and partitioning of geogenic nickel (Ni), chromium (Cr) and anthropogenic copper (Cu) and zinc (Zn) in a mixture of sewage sludge and green waste in New Caledonia. In contrast to Cu and Zn, total concentrations of Ni and Cr were very high, 10-fold the French regulation, due to their sourcing from Ni and Cr enriched ultramafic soils. The novel method used to assess the behavior of trace metals during composting involved combining EDTA kinetic extraction and BCR sequential extraction. BCR extraction revealed marked mobility of Cu and Zn: more than 30% of the total concentration of these trace metals was found in the mobile fractions (F1+F2) whereas Ni and Cr were mainly found in the residual fraction (F4). Composting increased the proportion of the stable fractions (F3+F4) of all four trace metals studied. Interestingly, only EDTA kinetic extraction was able to identify the increase in Cr mobility during composting, Cr mobility being driven by the more labile pool (Q_1). However, the total mobilizable pool (Q_1+Q_2) of Cr remained very low, <1% of total Cr content. Among the four trace metals studied, only Ni showed significant mobility, the (Q_1+Q_2) pool represented almost half the value given in the regulatory guidelines. This suggests possible environmental and ecological risks associated with spreading our type of compost that require further investigation. Beyond New Caledonia, our results also raise the question of the risks in other Ni-rich soils worldwide.

Keywords (4-6 keywords): Composting; Trace metals; Sequential and EDTA kinetic extractions; XANES; New Caledonia.

II.1. Introduction

Composting is a judicious way of recycling sewage sludge before it is spread on soils (Smith 2009; Rehana et al. 2020). During composting, organic matter is mineralized and stabilized by intensive microbial activity. The pathogen load representing sanitary and environmental risks tends to decrease, whereas non-biodegradable elements like trace metals tend to become concentrated (Greenway and Song 2002; Farrell and Jones 2009; Zhan et al. 2022). This problem can be tackled by mixing sewage sludge with green waste before composting to dilute the concentrations of trace metal (Houot et al. 2016). However, some green waste already contains high concentrations of trace metal of geogenic origin (Tella et al. 2013). New Caledonia, a French archipelago in the Southwest Pacific, is known for the occurrence of Ferralsols on ultramafic rocks that contain nickel (Ni) and chromium (Cr) concentrations of up to 2% and 4%, respectively (Becquer et al. 2010; Becquer et al. 2006). As a consequence, the compost produced in New Caledonia could contain Ni and Cr concentrations up to 10-fold the value given in French regulatory guidelines (AFNOR 2002 NFU 44-095), suggesting a geogenic origin. By contrast, concentrations of copper (Cu) and zinc (Zn), which are usually of anthropogenic agricultural and/or urban origin, are more enriched in compost made from sewage sludge (Tella et al. 2013).

In both soils and organic wastes, the total concentration of trace metals provides information on the extent of contamination, which is a reliable indicator for assessment of the long-term environmental risk and of the potential toxicity of the trace metals concerned. However, this parameter does not provide information on the potential mobility of trace metals in the environment, which is linked to their origin (geogenic vs. anthropogenic) and speciation (Amir et al. 2005; Greenway and Song 2002; Kierczak et al. 2008; Sahuquillo et al. 2003). As an illustration, the high concentrations of Ni and Cr found in ultramafic soils in New Caledonia do not necessarily mean the trace metals are particularly mobile, because in these soils, they are often incorporated in the structure of stable minerals such as chromite, goethite and phyllosilicates (Becquer et al. 2003; Dublet et al. 2012; Fandeur et al. 2009; Pasquet et al. 2018; Quantin et al. 2002). Given the origin and the high concentrations of trace metals transferred from soil to compost, this calls into question the current way of estimating the short- and medium-term risks associated with compost spreading by evaluating trace metal partitioning during composting. Sequential extractions have been largely used to address this question (Amir et al., 2005; He et al., 2009; Li et al., 2021; Liu et al., 2007; Lv et al., 2016; Nomeda et al., 2008; Rehana et al., 2020; Walter et al., 2006; Zheng et al., 2007). The chemical approach makes it possible to quantify the different forms of trace metals, such as the water-soluble and exchangeable fractions, the reducible fraction, *i.e.*, the fraction bound to Fe-Al-Mn oxides, the oxidizable fraction, *i.e.*, the fraction bound to

organic matter and/or sulfides, or the fraction bound to carbonates, and finally the residual fraction, considered as non-available. Among available procedures, the modified BCR (Community Bureau of Reference) sequential extraction scheme (Quevauviller et al., 1997; Ure & Davidson, 2008), based on four-step procedures, has already been used for tropical soils and sewage sludges (Walter et al. 2006; Døelsch et al. 2006).

Although these sequential extractions yield useful information on trace metal partitioning, they provide no information on the dynamics of trace metal release. Moreover, during composting, changes in the physico-chemical parameters such as pH, organic matter content, dissolved organic carbon (DOC), or microbial activity, as well as the properties of the starting media, aeration intensity, can impact the partitioning and subsequent mobility of trace metals (Amir et al. 2005; He et al. 2009; Hanc et al. 2012; Awasthi et al. 2020). Monitoring trace metal mobility and/or bioavailability during composting is thus important when evaluating whether spreading organic waste on agricultural soils is advisable. The most common way to reach this goal is using chemical extraction reagents of varying selectivity (Quevauviller 2002; Smith 2009). Among these reagents, ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) is a strong complexing ligand able to extract major cations and metallic elements that are tightly bound to organic components or inorganic compounds, including Fe, Al and Mn oxides or clay minerals (Quevauviller et al. 1995; Sahuquillo et al. 2003). Consequently, EDTA-based extraction is considered a judicious way to assess the maximum mobility of trace metals and hence the ecological risk associated with their occurrence in the environment (Sahuquillo et al. 2003). EDTA is also the most widely used reagent in kinetic extractions designed to assess the total mobile and bioavailable pools of trace metals, and to predict the dynamics of their release (Bermond et al. 2005; Fangueiro et al. 2005; Labanowski et al. 2008). Kinetic extractions usually yield two pools: a rapidly extractable pool, named "*labile*", and a less rapidly extractable pool, named "*less labile*" which, together, are considered to represent the potential mobile pool of trace metals (Fangueiro et al. 2005). EDTA kinetic extractions have already been successfully applied to sediments, soils, and soils mixed with organic wastes (Brunori et al. 2005; Fangueiro et al. 2005; Labanowski et al. 2008; Santos et al. 2010; Pasquet et al. 2018; Merrot et al. 2022). However, to our knowledge, this procedure has never been used to assess the dynamics of trace metal release from composts expected to be used for agricultural purposes.

The aim of the present study was to fill this knowledge gap by assessing the partitioning and release dynamics of trace metals both of potential geogenic origin (Ni and Cr) and of known anthropogenic origin (Cu, Zn), during composting of mixed sewage sludge and green waste in New Caledonia. To this end, we monitored changes in EDTA extracts at different stages of maturity, in which EDTA kinetic

extraction was combined with sequential extraction of the original and mature compost samples. Given the potential toxicity of Cr, particular attention was paid to the redox state of this trace metal, which was assessed using XANES spectroscopy. We discuss the mechanisms that can be considered to drive trace metals mobility during composting, notably in relation with their origin. To the best of our knowledge, this study is the first to propose the combination of EDTA kinetic extraction and BCR sequential extraction to explore changes in the mobilizable pools of trace metals at different stages of composting of a mixture of sewage sludge and green waste.

II.2. Materials and methods

II.2.1. Study area and compost sampling and preparation

The study was performed on mixed sewage sludges and green wastes from New Caledonia. In this French archipelago in the Southwest Pacific, the production of sewage sludge increased significantly in the decade preceding 2018, when total annual production reached 16 300 tons (Province Sud, 2018) has underlined the importance of recycling sewage sludge instead of disposing of it in landfills. At the Nakutakoin composting platform, between 900 and 1 000 t of compost are produced each year using a mixture of sewage sludge obtained from the wastewater treatment plant of Noumea, the capital city of New Caledonia (50%) and green wastes from house-garden and communal parks maintenance of Mont-Dore city (50%) (CDE pers. com., 2019) (**Figure 3-4; Table 3-1**)

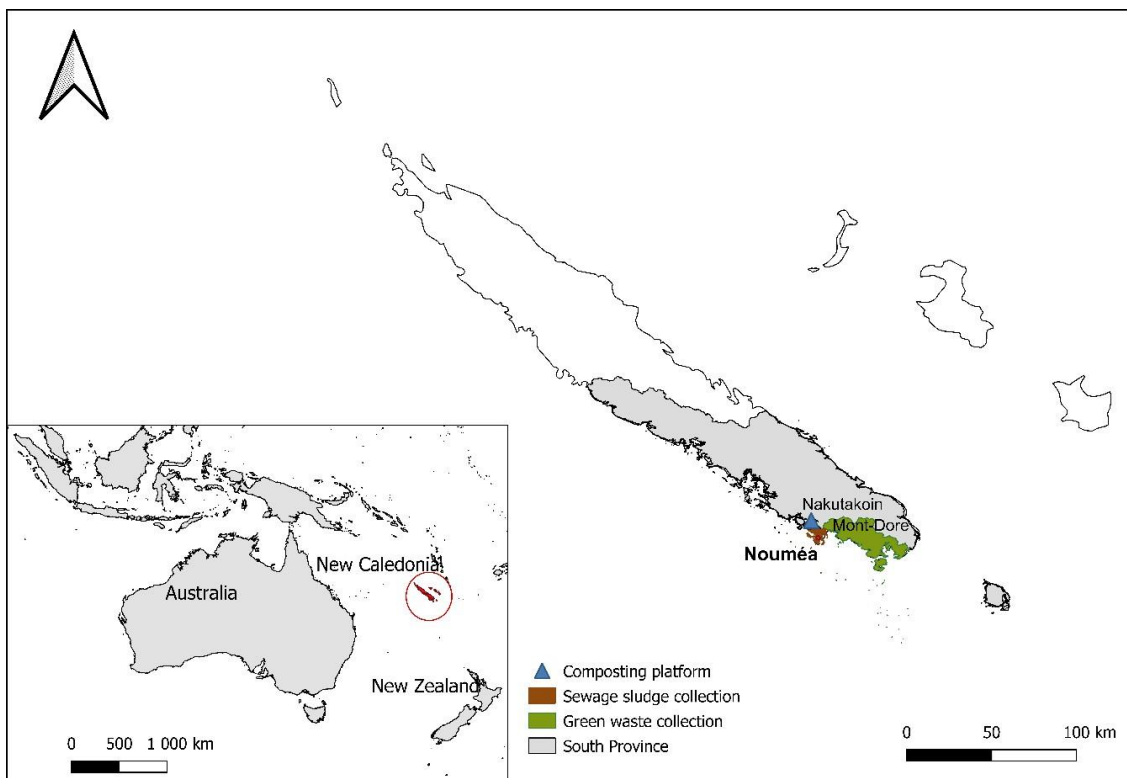


Figure 3-4 : Location of the composting platform (Nakutakoin), as well as sewage sludges and green wastes from Noumea and Mont-Dore, respectively, in the South Province (New Caledonia)

Table 3-1: Chemical characteristics of raw materials, i.e., sewage sludges and green wastes. Trace metal concentrations are expressed on a dry weight basis ($\text{mg kg}_{\text{DW}}^{-1}$) and were obtained from aqua regia (NF 13 650). *Sd* are standard deviation values (CDE data, $n=12$ for sewage sludges, $n=5$ for GW)

	Sewage Sludges		Green Wastes		
	Mean	sd	Mean	sd	
pH	6.7	0.7	7.8	0.8	
C/N	5.5	0.7	31.4	10.8	
Dry mass	%	16.6	2.8	59.3	18.2
Cr		107	3.2	969.6	257.5
Cu		128	42.6	64.6	32.4
Ni	$\text{mg kg}_{\text{DW}}^{-1}$	92.9	21.5	558.7	81.5
Zn		404.7	151.3	197.3	113.0

For composting, the mixture of sewage sludge and green waste was placed in windrows in the open air, each windrow covering, on average, ca. 75 m^2 . The windrow was turned every 15 days for aeration during the first four months, and then left untouched for the last two months. Three piles of compost (hereafter named A, B and C) prepared at 15 day intervals were monitored. The composts were sampled between May and November 2019. Sampling was performed at different stages of maturity: 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 180 days (d), in both the thermophilic stage (d0 - d60) and the maturation stage (d60 - d180). Indeed, temperatures averaged $58.8 \pm 10.4^\circ\text{C}$ for the first two months, reaching a maximum of $75.1 \pm 1.1^\circ\text{C}$ approximately 20 days after the beginning of composting. Thereafter, temperatures decreased to a stabilized average of $37.9 \pm 4.3^\circ\text{C}$ until the end of the composting process (CDE pers. com., 2017). In order to obtain representative samples, sub-samples were collected at one-meter intervals and along the whole length of each compost windrow at a depth between 30 and 50 cm. All samples from each compost pile were pooled in a composite sample. The composite sample was air-dried and all stones and gravel were manually removed. A subsample was collected for the physical and chemical analyses, as well as for the kinetic and sequential extractions. The subsample was ground and sieved to 2 mm and then ground and sieved to 0.25 mm.

II.2.2. Water content and dry mass measurements

After oven-drying for 24 h at 105°C , the percentage water content and percentage dry mass of each compost sample were measured. Since the composting process has been shown to increase the concentration of trace metals due to the release of water and carbon dioxide (El Fels 2014), major and trace metal concentrations were corrected for weight loss by referring to the concentration of phosphorus (P) because P is considered to remain stable during composting (Paillat et al. 2005). This procedure was performed according to the two following steps.

First, the weight loss was calculated according to equation (3.1):

$$W_{\text{loss}} (\%) = \left(1 - \frac{P_0}{P_t}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

where W_{loss} (%) corresponds to weight loss, P_0 (mg kg^{-1}) to the total concentration of phosphorus in the original compost (at $t=0$ d; $P_0 = 6\,851 \pm 1\,114 \text{ mg kg}^{-1}$) and P_t (mg kg^{-1}) corresponds to the total concentration of phosphorus at different stages of maturity (at $t=15, 30, 45, 60, 90$ and 180 days) of the compost. P_t values and the corresponding W_{loss} obtained at each maturity stage are listed in **Table 3-2**

Next, the concentrations of major and trace metals during composting were corrected according to equation (3.2):

$$M_c = M_t - (M_t \times W_{\text{loss}}) \quad (3.2)$$

where M_c (mg kg^{-1}) and M_t (mg kg^{-1}) stand for, respectively, the corrected and measured total concentration at different stages of maturity (at $t=15, 30, 45, 60, 90$ and 180 d).

Table 3-2: Mean weight loss at different maturity stages (15, 30, 45, 60, 90 and 180 days) for the three composts studied (A, B and C). Numbers in brackets correspond to the standard deviation (see method section for more information)

Parameter	Maturity stages of composts (d)					
	15	30	45	60	90	180
P_t (mg kg^{-1})	7 365 (1 492)	7 353 (1 150)	7 771 (1 437)	7 765 (1 358)	8 699 (1 073)	9 553 (1 054)
Weight loss (%)	6.4 (5.0)	6.9 (4.0)	12 (2.3)	12 (2.3)	21 (6.1)	29 (4.2)

II.2.3. Chemical analysis

Since the physical and chemical parameters of compost resemble those of soils, standard protocols for soils were used to characterize the compost under study. Because the samples were air-dried to reach constant weight, residual water was determined by drying composts at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ for 48 h (NF ISO 11465) in parallel to chemical analyses. For the first set of measurements, dry samples were sieved to 2 mm for triplicate determination of $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (solid/liquid ratio: 1/5, according to the NF ISO 10390 procedure) and dissolved organic carbon (DOC) after 1 h water extraction at a solid/liquid ratio of 1/10. The concentration of DOC was determined by catalytic oxidation at $680 \text{ }^\circ\text{C}$ with a TOC-L-CSH analyzer (SHIMADZU® N°H54205000462) (Bolan et al. 1996).

For the second set of measurements, dried samples were ground and sieved to 0.25mm for duplicate determination of their cation exchange capacity (CEC) using the NFX31-130cobaltihexamine chloride method, and of total carbon and nitrogen contents by dry combustion with a CHN SERCON INTEGRA 2®

analyzer at the *Laboratoire des Moyens Analytiques* (LAMA – Unit Service Imago IRD, Noumea). Percentage organic matter was calculated by multiplying the total carbon content by the van Bemmelen factor, 1.724 (Pribyl 2010), assuming that total carbon content was organic carbon. Finally, ash content was calculated by comparing the weight of a sample before and after calcination in a muffle furnace at 550 °C for 2 h, and the decomposition rate was calculated using equation (3.3) (Paredes et al. 1996):

$$\text{Decomposition (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Ash}_i(100 - \text{Ash}_f)}{\text{Ash}_f(100 - \text{Ash}_i)}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

where Ash_i (%) and Ash_f (%) correspond to the original and final ash content, respectively.

Total concentrations of phosphorous (P), potassium (K), sodium (Na), calcium (Ca), magnesium (Mg), manganese (Mn), iron (Fe), aluminum (Al), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu) and zinc (Zn) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using a VARIAN® 730ES spectrometer. These analyses were performed in duplicate after alkali fusion of the solid samples according to the EN ISO 14869-2 procedure at LAMA (US Imago IRD) at IRD Noumea.

II.2.4. EDTA single and kinetic extractions

EDTA 0.05M extractions were performed at a solid : liquid ratio of 1 : 10 on compost samples collected at 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 180 days of maturity to evaluate the influence of composting on the mobility of the trace metals at two extraction times, 1 h and 24 h. The extractions were performed in duplicate using the methodology of Quevauviller et al. (1995). The suspensions were centrifuged at 3 000 rpm for 15 min and filtered through a 0.22 µm mesh sterile polyethersulfone membrane (Millex, SLGP033RB) after the reaction. The concentration of Ni, Cr, Cu and Zn in the filtered supernatants was then quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using a VARIAN® 730ES spectrometer at LAMA (US Imago IRD, Noumea).

In addition to the above-mentioned single extraction, EDTA 0.05 M extractions were performed kinetically at a solid/liquid ratio of 1/10 using nine reaction times: 10, 20, 40, 60, 120, 240, 420, 840 and 1 440 minutes, on both the original ($t=d_0$) and mature ($t=d_{180}$) composts. These two stages of maturity were chosen because of their contrasted chemical properties and the limited change in trace metal release during intermediate maturity stages. The same protocol was applied to each suspension. The kinetic curves resulting from these experiments were modeled as the sum of two first-order reactions following equation (3.4) (Fangueiro et al. 2005):

$$Q_i(t) = Q_1(1 - e^{-k_1t}) + Q_2(1 - e^{-k_2t}) \quad (3.4)$$

where $Q_i(t)$ (mg kg^{-1}), Q_1 (mg kg^{-1}) and Q_2 (mg kg^{-1}) correspond to, respectively, the amounts of trace metal extracted per unit weight at time t (min), the pool of rapidly released trace metals, *i.e.*, the pool

named *labile*, and the pool of less rapidly released trace metals, *i.e.*, the pool named the *less labile*, and k_1 and k_2 (min^{-1}) correspond to the rate constants associated with, respectively, Q_1 and Q_2 . The remaining pool, *i.e.*, the EDTA non-extractable pool Q_3 (mg kg^{-1}), was obtained following equation (3.5):

$$Q_3 = Q_{tot} - (Q_1 + Q_2) \quad (3.5)$$

where Q_{tot} (mg kg^{-1}) corresponds to the total concentration of trace metals measured after alkali fusion.

II.2.5. Sequential extractions

Sequential extractions were performed in duplicate on 0.5g of both the original ($t=d0$) and mature ($t=d180$) composts. Application of the modified four-step BCR procedure (**Table SI 3-1**) allowed us to define four fractions: an exchangeable fraction (F1), corresponding to the acid- and water-soluble fraction of trace metals, a reducible fraction (F2) corresponding to the fraction of trace metals associated with oxides, an oxidizable fraction (F3), corresponding to the fraction of trace metals associated with organic matter, and a residual fraction (F4). For this step, alkali fusion with lithium metaborate was applied instead of aqua regia to ensure total dissolution of refractory minerals. Between each step of the extraction, the sample was washed with 10mL of ultrapure water.

Because composts contain high concentrations of organic matter (Francou, 2003), the success of trace metal extraction on such a carbon rich matrix first needed to be evaluated. We particularly wanted to ensure that step 3 really did release the entire fraction of trace metals associated with organic matter. To this end, the step was performed twice on a set of control samples. The results indicated that a single extraction cycle enabled recovery of 98% of the total extractable trace metals (**Table SI 3-2**). Application of the modified BCR extraction scheme with one cycle for step 3 was thus validated on our compost. After each extraction step, the supernatant was filtered before ICP-OES (VARIAN® 730ES) analyses (LAMA – US Imago IRD, Noumea). The sequential extraction showed a relative standard deviation, *i.e.*, ratio of the standard deviation to the mean, of < 0.75 . The recovery (ratio of the sum of different fractions to the total concentration taken from the results of alkali digestion) ranged between 78% and 126% (**Table SI 3-3**) depending on the trace metal studied and the stage of maturity of the compost considered. The correlation coefficient (0.92) calculated according to a linear model between the sum of the four fractions and the total concentration of trace metals, attested to the reliability of the different fractions estimated using the BCR method ($p\text{-value}=7.92e-14$).

II.2.6. Cr redox state by X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy

X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy was used to assess the state of oxidation of Cr, *i.e.*, Cr(III) vs. Cr(VI), in the original and mature composts. Cr K-edge bulk XANES spectra were collected on the bending magnet XAFS beamline at the SAMBA SOLEIL synchrotron Facility (CNRS, CEA, Paris-Saclay, France). Measurements were performed at room temperature in transmission mode across the 5950-6140 eV energy range. Distinguishing between Cr(III) and Cr(VI) relied on the relative position of the pre-edge peaks related to these two Cr redox states, the pre-edge peaks at 5 900 eV and 5 994 eV being associated with, respectively, Cr(III) and Cr(VI). Additional details concerning data treatment and correction against the background are given in **Figure SI 3-4** and further details on the methodology can be found in Fandeur et al. (2009).

II.2.7. Quality control

The LAMA laboratory (US Imago IRD, Noumea, New Caledonia) whose internal procedures are ISO 9001 certified, is member of the Global Soil Laboratory Network established in 2021 by the Food and Agriculture Organization (FAO). For each elemental analysis, quality control was performed by calculating a z-score statistic indicator on the internal soil reference samples and certified reference material BCR[®] n°483 sewage amended soil (European Commission). All glassware used for the experiments was previously cleaned with HNO₃ (10%) overnight and rinsed with ultra-pure water. The reagent blanks were negligible and blank concentrations were systematically subtracted from sample concentrations. All the data presented are blank corrected.

II.2.8. Statistical analyses

Statistical analyses were performed in R[®] software with the rstatix and FSA packages. Parametric ANOVA or welchANOVA tests were followed by, respectively, a post hoc pairwise t-test and a Games-Howell test. Non-parametric tests with Kruskal-Wallis tests were followed by a post hoc Conover-Iman Test with a p value < 0.05. Kinetic curves were modeled with CurveExpert Professional[®] (2.7) and R[®] (R-i386 4.1.2) software, using the nlme and nlstools packages. Graphics were generated in R[®] with the packages ggplot2 and ggbreak (Xu et al. 2021). The map of the sample locations was drawn with Qgis[®] software (version 3.22).

II.3. Results

II.3.1. Physical and chemical characteristics of the compost at different stages of maturity

Composting modified both the physical and chemical properties of our composts. Mean pH values increased from 7.1 ± 0.1 in the original compost to a maximum value of 7.3 ± 0.0 after 45 days of composting. In longer maturity periods, pH gradually decreased to reach a value of 6.9 ± 0.1 after 180 days of composting (**Table 3-3**). Moisture decreased significantly during composting, as indicated by the increase in mean dry weight (DW) from $39 \pm 3.0\%$ in the original compost to $72 \pm 2.4\%$ in the mature compost. The C/N ratio decreased significantly from 13 ± 0.7 in the original compost to 9.2 ± 0.3 in the mature compost. Likewise, the fraction of organic matter decreased significantly from $49 \pm 5.9\%$ in the original compost to $38 \pm 0.7\%$ in the mature compost. A very rapid increase in DOC was observed between 0 and 15 days of composting after which DOC increased from $4.9 \pm 6.0 \text{ g kg}^{-1}$ in the original compost, to $6.4 \pm 4.6 \text{ g kg}^{-1}$ in the mature compost. The ash fraction increased significantly from $44 \pm 6.2\%$ in the original compost to $54 \pm 2.3\%$ in the mature compost. The decomposition rate increased significantly from $4.1 \pm 3.6\%$ after 15 days of composting to $35 \pm 12\%$ in the mature compost. Finally, CEC values increased significantly from $62 \pm 4.1 \text{ cmol}_{(+) } \text{ kg}^{-1}$ in the original compost to $69 \pm 0.5 \text{ cmol}_{(+) } \text{ kg}^{-1}$ in the mature compost.

After 180 days of composting, the concentration of major elements decreased in the following order: Fe ($27 \pm 2.3 \text{ g kg}^{-1}$), Al ($22 \pm 1.0 \text{ g kg}^{-1}$), Ca ($16 \pm 1.4 \text{ g kg}^{-1}$), Mg ($14 \pm 0.6 \text{ g kg}^{-1}$), K ($7.2 \pm 0.4 \text{ g kg}^{-1}$), Na ($5.1 \pm 0.5 \text{ g kg}^{-1}$), and Mn ($0.5 \pm 0.0 \text{ g kg}^{-1}$) (**Table 3-3**). The concentration of trace metals in the mature compost ranged from $912 \pm 80 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cr, $303 \pm 23 \text{ mg kg}^{-1}$ for Ni, $162 \pm 19 \text{ mg kg}^{-1}$ for Zn to $68 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cu (**Table 3-3**). Generally, the concentration of major elements and trace metals showed a similar trend during composting, first a slight increase from their rate in the original compost to intermediate composting stages ($t = \text{d}30 - \text{d}60$, thermophilic phase), and then a decrease to their original values in the mature compost (maturation phase).

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

Table 3-3: Mean physio-chemical parameters (pH; DW; the dry weight (DW, %); C/N ratio; the organic matter (OM, %); the dissolved organic carbon (DOC, g kg⁻¹); the ash (%); the decomposition rate (%); the cationic exchange capacity (CEC cmol₍₊₎ kg⁻¹); and the concentration of major elements (g kg⁻¹), i.e., potassium (K), calcium (Ca), sodium (Na), Magnesium (Mg), Manganese (Mn), Iron (Fe) and Aluminum (Al). Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate significant differences (p-value<0.05) between each maturity stage of the composts

Parameter	Maturity stages of composts (d)						
	0	15	30	45	60	90	180
pH	7.1 (0.1) <i>b</i>	7.3 (0.1) <i>cd</i>	7.3 (0.1) <i>cd</i>	7.3 (0.0) <i>c</i>	7.2 (0.1) <i>bd</i>	7.1 (0.1) <i>b</i>	6.9 (0.1) <i>a</i>
DW (%)	39 (3.0) <i>a</i>	46 (3.8) <i>ac</i>	55 (0.5) <i>b</i>	54 (11) <i>bc</i>	53 (9.5) <i>bc</i>	57 (2.1) <i>c</i>	72 (2.4) <i>d</i>
C/N	13 (0.7) <i>e</i>	13 (0.6) <i>e</i>	11 (0.4) <i>d</i>	11 (1.0) <i>cd</i>	11 (0.2) <i>cb</i>	10 (0.2) <i>b</i>	9.2 (0.3) <i>a</i>
OM (%)	49 (5.9) <i>c</i>	48 (5.6) <i>cb</i>	43 (5.6) <i>abc</i>	41 (3.1) <i>ab</i>	39 (1.6) <i>a</i>	41 (4.9) <i>abc</i>	38 (0.7) <i>a</i>
DOC (g kg ⁻¹)	4.9 (6.0) <i>a</i>	6.4 (2.5) <i>b</i>	6.8 (1.5) <i>b</i>	6.3 (2.0) <i>b</i>	6.4 (8.8) <i>b</i>	6.9 (7.2) <i>b</i>	6.4 (4.6) <i>b</i>
Ash (%)	44 (6.2) <i>a</i>	44 (6.9) <i>a</i>	49 (8.3) <i>ab</i>	51 (5.1) <i>ab</i>	53 (5.3) <i>b</i>	53 (5.9) <i>b</i>	54 (2.3) <i>b</i>
Decomposition (%)	-	4.1 (3.6) <i>a</i>	21 (8.9) <i>b</i>	24 (11) <i>bc</i>	30 (12) <i>bc</i>	32 (8.8) <i>c</i>	35 (12) <i>c</i>
CEC (cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	62 (4.1) <i>a</i>	-	-	-	-	-	69 (0.5) <i>b</i>
K (g kg ⁻¹)	7.8 (0.4) <i>bc</i>	7.7 (0.7) <i>ac</i>	8.5 (1.0) <i>c</i>	8.0 (0.6) <i>c</i>	8.2 (0.2) <i>c</i>	7.5 (0.4) <i>ab</i>	7.2 (0.4) <i>a</i>
Ca (g kg ⁻¹)	17 (0.6) <i>b</i>	17 (1.0) <i>ab</i>	18 (1.5) <i>ab</i>	17 (0.6) <i>ab</i>	18 (0.7) <i>b</i>	16 (1.2) <i>a</i>	16 (1.4) <i>a</i>
Na (g kg ⁻¹)	5.6 (0.2) <i>bc</i>	5.6 (0.5) <i>c</i>	5.9 (0.3) <i>c</i>	5.7 (0.2) <i>c</i>	5.9 (0.3) <i>c</i>	5.2 (0.3) <i>a</i>	5.1 (0.5) <i>a</i>
Mg (g kg ⁻¹)	15 (3.4) <i>ab</i>	16 (3.9) <i>abc</i>	17 (2.1) <i>b</i>	16 (1.8) <i>b</i>	18 (2.1) <i>c</i>	15 (1.4) <i>abc</i>	14 (0.6) <i>a</i>
Mn (g kg ⁻¹)	0.5 (0.1) <i>a</i>	0.5 (0.2) <i>ab</i>	0.6 (0.1) <i>ab</i>	0.6 (0.1) <i>ab</i>	0.6 (0.1) <i>b</i>	0.5 (0.0) <i>ab</i>	0.5 (0.0) <i>a</i>
Fe (g kg ⁻¹)	29 (4.8) <i>ab</i>	29 (7.0) <i>ab</i>	32 (4.9) <i>ab</i>	31 (2.1) <i>ab</i>	33 (1.6) <i>b</i>	28 (1.1) <i>ab</i>	27 (2.3) <i>a</i>
Al (g kg ⁻¹)	24 (5.2) <i>ab</i>	23 (5.7) <i>ab</i>	27 (5.9) <i>ab</i>	26 (3.3) <i>ab</i>	27 (2.8) <i>b</i>	24 (1.5) <i>ab</i>	22 (1.0) <i>a</i>

Table 3-4: Concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn measured after EDTA extractions during 1h (EDTA-1h, mg kg⁻¹) or 24h (EDTA-24h, mg kg⁻¹) and total concentration (mg kg⁻¹) at different maturity stages (t=0, 15, 30, 45, 60, 90 and 180d). All values are expressed in mg kg⁻¹ and correspond to the average of the three composts (A, B, C). Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate statistically difference at the 0.05 probability level (p-value<0.05)

Trace metals	Maturity (days)	EDTA-1h (mg kg ⁻¹)	EDTA-24h (mg kg ⁻¹)	Total concentration (mg kg ⁻¹)
Ni	0	18 (4.3) <i>bc</i>	29 (5.4) <i>bc</i>	349 (61) <i>abc</i>
	15	18 (3.3) <i>c</i>	30 (3.7) <i>c</i>	367 (97) <i>bc</i>
	30	16 (0.9) <i>bc</i>	30 (2.1) <i>c</i>	395 (61) <i>c</i>
	45	14 (1.3) <i>ab</i>	28 (3.0) <i>abc</i>	369 (32) <i>bc</i>
	60	14 (0.5) <i>ab</i>	27 (0.9) <i>abc</i>	403 (18) <i>c</i>
	90	14 (0.5) <i>a</i>	22 (1.1) <i>ab</i>	324 (34) <i>ab</i>
	180	14 (2.6) <i>ab</i>	25 (0.8) <i>a</i>	303 (23) <i>a</i>
Cr	0	3.3 (0.9) <i>a</i>	7.2 (2.8) <i>a</i>	1 002 (249) <i>abc</i>
	15	4.2 (1.3) <i>ab</i>	9.2 (3.3) <i>ab</i>	993 (349) <i>ab</i>
	30	4.8 (0.7) <i>bc</i>	10 (3.0) <i>b</i>	1 155 (238) <i>b</i>
	45	5.0 (0.7) <i>bcd</i>	9.7 (2.3) <i>ab</i>	1 157 (142) <i>b</i>
	60	6.4 (1.6) <i>d</i>	11 (3.9) <i>b</i>	1 293 (165) <i>c</i>
	90	5.7 (1.6) <i>cd</i>	8.8 (1.9) <i>ab</i>	929 (92) <i>a</i>
	180	5.2 (0.6) <i>bcd</i>	7.3 (0.5) <i>a</i>	912 (80) <i>a</i>
Cu	0	17 (12) <i>d</i>	25 (16) <i>d</i>	78 (35) <i>b</i>
	15	19 (0.7) <i>cd</i>	28 (1.9) <i>cd</i>	57 (3.6) <i>a</i>
	30	15 (2.2) <i>bc</i>	25 (3.5) <i>bc</i>	59 (3.6) <i>a</i>
	45	15 (1.5) <i>abc</i>	25 (2.2) <i>bcd</i>	62 (2.8) <i>ab</i>
	60	12 (1.9) <i>ab</i>	21 (2.0) <i>ab</i>	64 (2.1) <i>ab</i>
	90	12 (3.2) <i>ab</i>	19 (2.5) <i>a</i>	66 (11) <i>ab</i>
	180	9.4 (3.1) <i>a</i>	14 (6.0) <i>a</i>	68 (11) <i>ab</i>
Zn	0	99 (35) <i>a</i>	139 (27) <i>a</i>	161 (32) <i>a</i>
	15	106 (13) <i>a</i>	121 (8.1) <i>a</i>	157 (32) <i>a</i>
	30	102 (13) <i>a</i>	120 (11) <i>a</i>	153 (14) <i>a</i>
	45	98 (3.9) <i>a</i>	122 (7.7) <i>a</i>	161 (13) <i>a</i>
	60	98 (7.4) <i>a</i>	117 (8.8) <i>a</i>	169 (31) <i>a</i>
	90	96 (13) <i>a</i>	117 (11) <i>a</i>	157 (16) <i>a</i>
	180	84 (25) <i>a</i>	125 (17) <i>a</i>	162 (19) <i>a</i>

II.3.2. Changes in EDTA extraction of trace metals during composting

Concerning single EDTA extractions, the amounts of Ni, Cr, Cu and Zn released after 24 h were always larger than those released after 1 h (**Table 3-4**). In addition, the amounts of Ni, Cu, and Zn extracted using EDTA systematically decreased with composting: the amounts of Ni released after 1 h and 24 h of EDTA extraction decreased from, respectively, 18 ± 4 mg kg⁻¹ and 29 ± 5 mg kg⁻¹ in the original compost to respectively 14 ± 3 mg kg⁻¹ and 25 ± 0.8 mg kg⁻¹ in the mature compost (**Table 3-4**). The amount of Cu released after 1 h and 24 h of EDTA extraction decreased from, respectively, 32 ± 14 mg kg⁻¹ and 47 ± 23 mg kg⁻¹ in the original compost to, respectively, 12 ± 1.2 mg kg⁻¹ and 17 ± 0.4 mg kg⁻¹

in the mature compost (**Table 3-4**). The amount of Zn extracted after 1 h and 24 h of EDTA extraction decreased slightly from, respectively, $99 \pm 35 \text{ mg kg}^{-1}$ and $139 \pm 27 \text{ mg kg}^{-1}$ in the original compost to, respectively, $84 \pm 25 \text{ mg kg}^{-1}$ and $125 \pm 17 \text{ mg kg}^{-1}$ in the mature compost (**Table 3-4**). The amounts of Cr released in the EDTA extractions followed a more complex trend. A first increase was observed between the beginning and up to d60 of composting, *i.e.*, during the thermophilic phase. During this stage, Cr-EDTA concentrations increased from $3.3 \pm 0.9 \text{ mg kg}^{-1}$ in the original compost to $6.4 \pm 1.6 \text{ mg kg}^{-1}$ in the mature compost after 1 h extraction, and from $7.2 \pm 2.8 \text{ mg kg}^{-1}$ in the original compost to $11 \pm 3.9 \text{ mg kg}^{-1}$ after 24 h extraction. From 60 days of maturation, Cr-EDTA concentrations tended to decrease, even if Cr-EDTA released after 1 h extraction was higher in the final compost than at the beginning (**Table 3-4**).

When expressed relative to the total concentrations, the EDTA fraction released after 1 h was low for Ni ($<5.0 \pm 0.7\%$) and Cr ($<0.6 \pm 0.2\%$), high for Cu ($>20 \pm 4.3\%$), and very high for Zn ($>52 \pm 15\%$) (**Table 3-5**). The EDTA fraction released after 24 h was also low for Ni ($>6.7 \pm 0.4\%$) and Cr ($>0.7 \pm 0.1\%$), despite slightly higher values compared to the EDTA fraction released after 1 h. The EDTA fraction released after 24 h for Cu ($>39 \pm 4.0\%$) and Zn ($>72 \pm 17\%$) was significantly higher than the EDTA fraction released after 1 h. With the exception of Zn, the EDTA fraction released after 24 h can be considered as constant with no significant difference whatever the maturity stage of the compost. Based on these results, the concentrations of trace metals ranked Zn \gg Cu \gg Ni $>$ Cr for EDTA fractions.

II.3.3. Kinetic extraction of trace metals in the original and mature composts

Given the only slight changes in trace metals released by EDTA extraction as a function of the stage of composting (thermophilic and maturation stages), kinetic extractions were only performed on the original and mature composts (**Figure 3-5**). The EDTA-concentrations modeled according to **Eq. 3.4** showed a good correlation coefficient ($R^2 > 0.93$) with the experimental EDTA-concentrations for all trace metals (**Figure 3-5, Table 3-6**). According to the modelling results, the labile fraction (Q_1) averaged over the three composts studied, ranged from 1.31 to 5.67 mg kg^{-1} for Cr, from 8.95 to 20.45 mg kg^{-1} for Ni, from 10.33 to 30.27 mg kg^{-1} for Cu, and from 48.30 to 132.40 mg kg^{-1} for Zn (**Table 3-6**). Q_1 values varied differently during composting, depending on the trace metals considered. Despite some variations from one compost to the other, generally, they decreased for Ni, Cu and Zn, but increased for Cr from the original to the mature composts (**Table 3-6**).

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

Table 3-5: Contribution of mobilizable Ni, Cr, Cu and Zn assessed with EDTA extraction after 1h and at 24h to total contents after 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 180d of composting. All values correspond to the average of the three composts (A, B, C). Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate statistically difference at the 0.05 probability level (p -value<0.05)

Extractions	Trace metals	Maturity stages of composts (d)						
		0	15	30	45	60	90	180
EDTA- 1h/Total (%)	Ni	5.0 (0.7) <i>c</i>	5.0 (0.7) <i>c</i>	4.1 (0.5) <i>b</i>	3.9 (0.1) <i>b</i>	3.5 (0.1) <i>a</i>	4.2 (0.4) <i>bd</i>	4.6 (0.6) <i>cd</i>
	Cr	0.3 (0.1) <i>a</i>	0.4 (0.1) <i>b</i>	0.4 (0.1) <i>b</i>	0.4 (0.0) <i>b</i>	0.5 (0.1) <i>bc</i>	0.6 (0.2) <i>c</i>	0.6 (0.1) <i>c</i>
	Cu	41 (3.1) <i>d</i>	33 (1.2) <i>cd</i>	27 (6.2) <i>c</i>	25 (3.6) <i>bc</i>	20 (4.3) <i>a</i>	21 (5.8) <i>ab</i>	20 (1.2) <i>ab</i>
	Zn	61 (14) <i>ab</i>	70 (15) <i>b</i>	67 (12) <i>b</i>	61 (5.0) <i>ab</i>	60 (13) <i>ab</i>	62 (9.0) <i>ab</i>	52 (15) <i>a</i>
EDTA- 24h/Total (%)	Ni	8.4 (0.7) <i>d</i>	8.6 (1.7) <i>bd</i>	7.7 (0.8) <i>bc</i>	7.4 (0.6) <i>ab</i>	6.7 (0.4) <i>a</i>	7.9 (0.6) <i>bd</i>	8.2 (0.6) <i>cd</i>
	Cr	0.7 (0.1) <i>a</i>	1.0 (0.2) <i>bc</i>	0.9 (0.1) <i>abc</i>	0.8 (0.2) <i>ab</i>	0.8 (0.2) <i>ab</i>	1.1 (0.3) <i>c</i>	0.8 (0.1) <i>ab</i>
	Cu	61 (6.2) <i>d</i>	53 (6.2) <i>cd</i>	47 (9.9) <i>bc</i>	47 (7.1) <i>bc</i>	39 (4.0) <i>ab</i>	41 (5.0) <i>a</i>	41 (2.1) <i>a</i>
	Zn	87 (8.8) <i>a</i>	79 (16) <i>a</i>	79 (13) <i>a</i>	76 (9.2) <i>a</i>	72 (17) <i>a</i>	75 (8.8) <i>a</i>	79 (17) <i>a</i>

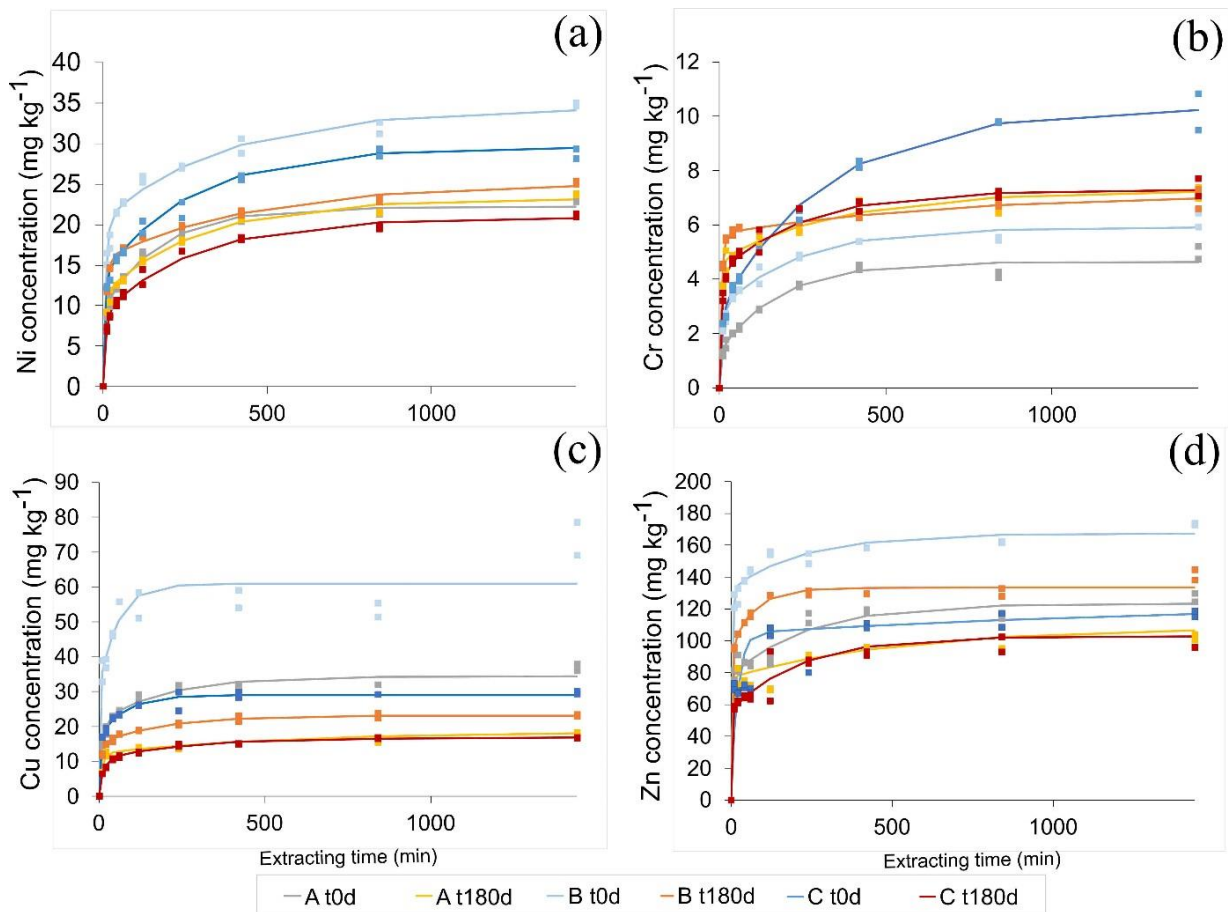


Figure 3-5: Experimental (dots) and modelled (curves) results of Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) concentrations obtained from kinetic EDTA extraction in the original ($t=0$) and mature ($t=180$) composts (A, B and C). EDTA extractions were realized at 0, 10, 20; 40, 60, 120, 240, 420, 840 and 1440 min (see method section for more information). Y scale is different for each trace metal

The Q_2 pool averaged over the three composts ranged from 1.50 and 7.50 mg kg⁻¹ for Cr, from 6.04 to 30.64 mg kg⁻¹ for Cu, from 9.48 to 15.86 mg kg⁻¹ for Ni, and from 30.06 to 65.22 mg kg⁻¹ for Zn (**Table 3-6**). For all trace metals, the Q_2 pool decreased with composting. In the mature compost, the Q_1 and Q_2 pools were, respectively, 12.01 ± 3.39 mg kg⁻¹ and 11.08 ± 1.38 mg kg⁻¹ for Ni, 4.85 ± 0.75 mg kg⁻¹ and 2.39 ± 0.82 mg kg⁻¹ for Cr, 12.38 ± 2.52 mg kg⁻¹ and 6.86 ± 1.04 mg kg⁻¹ for Cu, and 72.69 ± 21.96 mg kg⁻¹ and 42.52 ± 14.64 mg kg⁻¹ for Zn. Thus, whatever the stage of maturity of the compost, the labile (Q_1) pool appeared to be larger than the less labile (Q_2) pool for all trace metals (**Table 3-6**).

The total mobilizable pools, *i.e.*, the sum of the labile (Q_1) and the less labile (Q_2) pools were compared to the total pool (Q_{tot}) to yield a total extractable pool $(Q_1+Q_2)/Q_{tot}$. On average, in the mature compost, the total mobilizable pool decreased in the order Zn ($72 \pm 12\%$) > Cu ($32 \pm 3.5\%$) > Ni ($7.6 \pm 0.3\%$) > Cr ($0.8 \pm 0.0\%$). In addition, the total mobilizable pool of Ni, Cu, and Zn showed a decreasing trend with composting. Although not statistically significant, the latter trend was considered to result from the

decrease of both Q_1 and Q_2 pools (**Figure 3-6 a, c, d**). By contrast, the total mobilizable pool of Cr remained relatively constant during composting (**Figure 3-6**). However, this overall tendency was the result of opposite trends for the Q_1 and Q_2 pools, with a 2-fold increase in the Q_1 pool and a decrease of similar amplitude in the Q_2 pool during composting (**Figure 3-6b**).

Table 3-6: Kinetic parameters obtained according to Eq. 3.4 and Eq. 3.5 for Ni, Cr, Cu and Zn in the original ($t=d0$) and mature ($t=d180$) composts (A, B and C). Q_1 , the labile pool (mg kg^{-1}); Q_2 , the less labile pool (mg kg^{-1}); Q_3 , the non-extractable pool (mg kg^{-1}); Q_{tot} , the total concentration (mg kg^{-1}); k_1 and k_2 constant rates respectively for Q_1 and Q_2 (min^{-1}). Quality of adjustments between extracted and modeled values are given by the R^2 coefficient

Trace metals	Composts	Maturity (days)	Q_1	Q_2	k_1	k_2	Q_3	Q_{tot}	R^2
Ni	A	0	9.63	12.56	0.19	0.006	248	271	0.99
		180	11.41	11.82	0.15	0.003	268	291	0.98
	B	0	20.45	13.91	0.12	0.003	350	385	0.99
		180	15.66	9.48	0.13	0.002	306	331	0.99
	C	0	13.68	15.86	0.17	0.004	361	390	0.97
		180	8.95	11.94	0.13	0.004	265	286	0.98
Cr	A	0	1.31	3.33	0.17	0.006	745	750	0.98
		180	4.68	2.59	0.17	0.003	892	899	0.95
	B	0	2.86	3.05	0.11	0.004	1 009	1 015	0.98
		180	5.67	1.50	0.16	0.001	892	899	0.99
	C	0	2.81	7.50	0.12	0.003	1 233	1 243	0.98
		180	4.21	3.10	0.14	0.004	930	937	0.97
Cu	A	0	21.21	13.25	0.10	0.005	20	55	0.98
		180	11.64	6.04	0.11	0.002	41	59	0.95
	B	0	30.27	30.64	3.15	0.018	62	123	0.98
		180	15.19	8.02	0.14	0.005	40	64	0.99
	C	0	16.77	12.32	0.24	0.013	27	56	0.98
		180	10.33	6.51	0.08	0.004	38	55	0.99
Zn	A	0	77.87	45.63	0.43	0.004	16	140	0.98
		180	72.92	30.06	0.33	0.002	76	179	0.93
	B	0	132.40	34.89	0.26	0.004	28	196	0.99
		180	94.54	38.85	0.31	0.014	32	165	0.99
	C	0	48.30	65.22	2.17	0.014	33	146	0.99
		180	50.62	58.65	4.32	0.009	33	142	0.99

From the kinetic perspective, the rate of EDTA kinetic extraction of Ni, Cr and Cu was slower than that of Zn (**Table 3-6**). The kinetic constant k_1 of Ni, Cr and Cu ranged from 0.08 to 0.24 min^{-1} at all stages of maturity, whereas that of Zn ranged from 0.26 to 4.32 min^{-1} (**Table 3-6**). During composting, the kinetic constant k_1 of Cr increased 1.2-fold, as did that of Zn (1.7-fold increase), while that of Ni decreased (1.2-fold decrease) as did that of Cu (1.3-fold decrease). The kinetic constant k_2 of Ni, Cr, Cu and Zn ranged from 0.001 to 0.018 min^{-1} (**Table 3-6**). The kinetic constant k_2 of Zn remained stable, whereas that of Ni and Cr decreased slightly, and that of Cu decreased strongly (**Table 3-6**). All these results

indicate a strong rapid release of Zn, a strong but quite slow release of Cu, a moderate and slow release of Cr, and a weak and slow release of Ni.

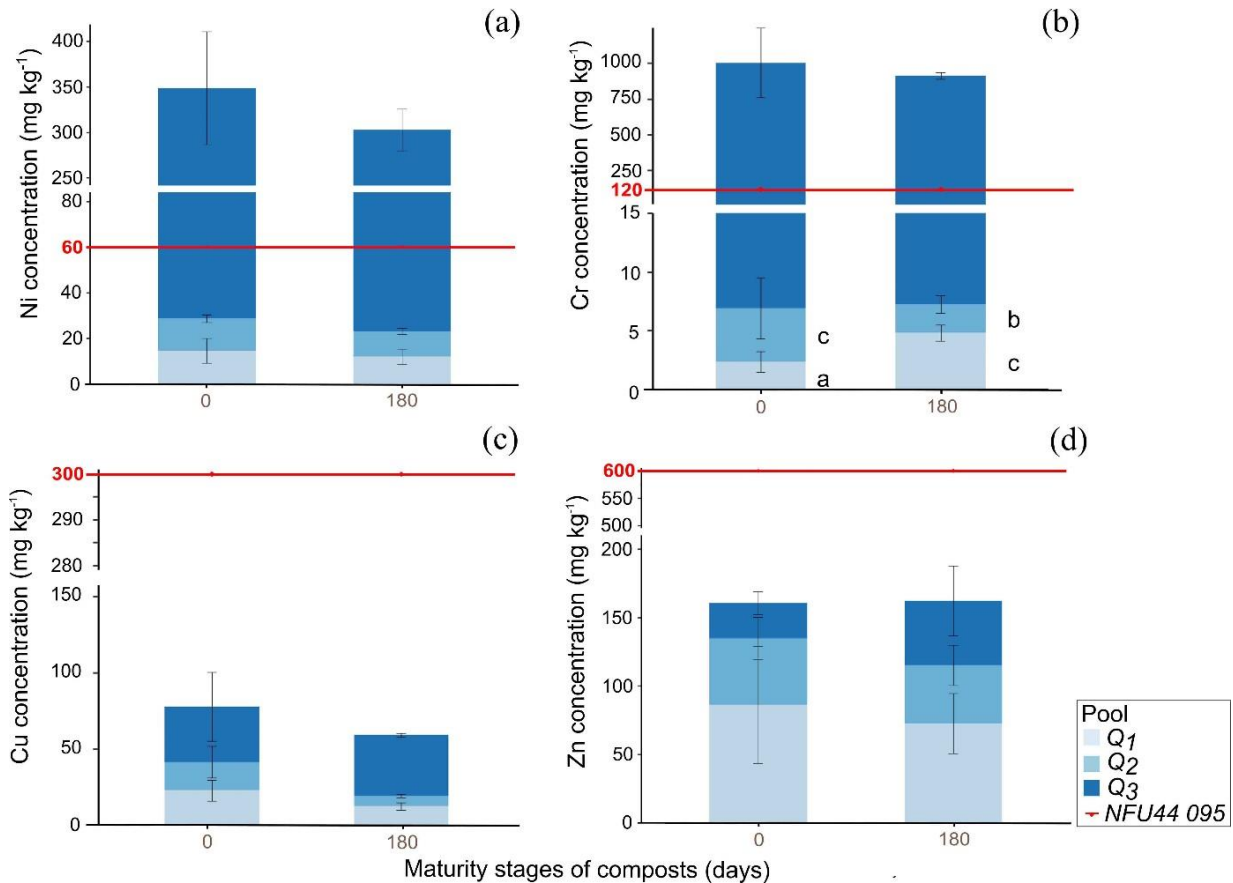


Figure 3-6: Mean concentrations of Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) in the labile pool (Q₁), less labile pool (Q₂), and the non-extractable pool (Q₃) in the original (t=d0) and the mature (t=d180) composts. The entire bars represent total content (Q_{tot}=Q₁+Q₂+Q₃). The red horizontal bars represent the threshold contents for organic amendments according to the NFU44 095 regulation. Error bars correspond to the standard deviation calculated on the three composts A, B and C. Letters a, b and c represent statistically different groups (p-value<0.05). The absence of letters indicates no significative difference between groups. Y scale is different for each trace metal

II.3.4. Trace metal distribution in BCR fractions in the original and mature composts

Composting modified trace metal partitioning in the four BCR fractions (**Figure 3-7**). For all trace metals, the F1 and F2 fractions, which represent, respectively, the acid and water-soluble fraction and the fraction associated with Fe-Mn-Al-oxides, decreased significantly from the original to the mature composts. The F1 and F2 fractions of Ni decreased from, respectively, $2.3 \pm 0.8\%$ and $3.9 \pm 1.4\%$ in the original compost to, respectively, $0.6 \pm 0.1\%$ and $0.1 \pm 0.0\%$ in the mature compost. The F1 and F2 fractions of Cr decreased from, respectively, $0.2 \pm 0.6\%$ and $0.4 \pm 0.2\%$ in the original compost to, respectively, $0.1 \pm 0.0\%$ and $0.1 \pm 0.0\%$ in the mature compost. The F1 and F2 fractions of Cu decreased

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

from, respectively, $3.0 \pm 1.0\%$ and $0.4 \pm 0.1\%$ in the original compost to, respectively, $1.0 \pm 0.2\%$ and $0.1 \pm 0.0\%$ in the mature compost. The F1 and F2 fractions of Zn decreased from, respectively, $26 \pm 3.6\%$ and $39 \pm 3.9\%$ in the original compost to, respectively, $8.0 \pm 2.0\%$ and $25 \pm 2.1\%$ in the mature compost. The fraction F3 that corresponds to the fraction of trace metals associated with organic matter, increased significantly from the original to the mature composts, *i.e.*, in Zn from $25 \pm 4.9\%$ to $44 \pm 4.7\%$, whereas in Ni, it decreased slightly from $25 \pm 3.6\%$ to $23 \pm 1.3\%$, in Cr from $12 \pm 2.9\%$ to $10 \pm 1.5\%$, and in Cu, it decreased significantly from $78 \pm 5.3\%$ to $42 \pm 2.2\%$ (**Figure 3-7**). Finally, fraction F4, which corresponds to the residual fraction of trace metals, tended to increase from the original to the mature composts in all the trace metals studied. The increase in Ni and Cr was very low to almost non-significant, *i.e.*, from $68 \pm 3.8\%$ to $76 \pm 1.5\%$ and from $87 \pm 3.2\%$ to $90 \pm 1.5\%$, respectively, while in Cu and Zn, it was larger, *i.e.*, from $18 \pm 5.2\%$ to $57 \pm 2.1\%$ and from $10 \pm 3.6\%$ to $23 \pm 3.0\%$, respectively (**Figure 3-7**).

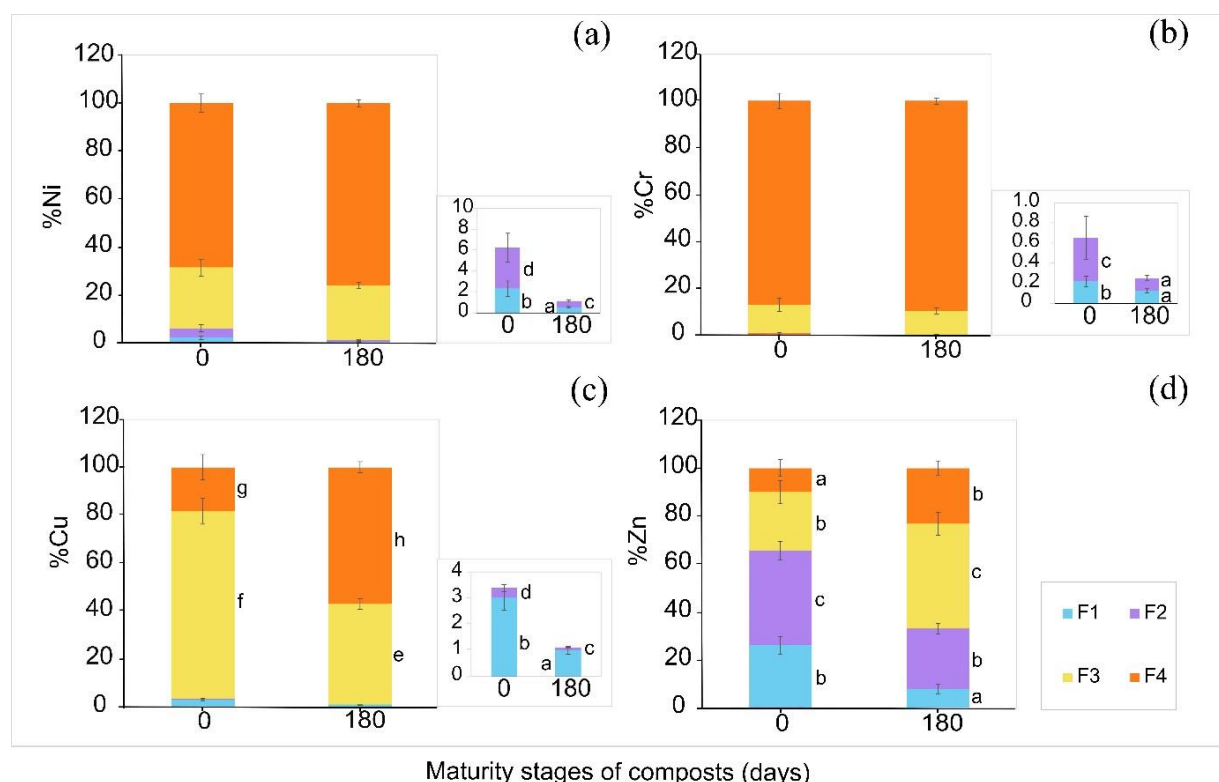


Figure 3-7: Mean concentrations of Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) in the four BCR fractions for original ($t=0$) and mature ($t=180$) composts (see method section for more information about BCR procedure and SI1). Error bars indicate the standard deviation. Letters represented statically different groups of F1, F2, F3 and F4 between initial and mature composts (p -value < 0.05). The absence of letters indicates no significant difference between groups

The four trace metals studied were distributed differently across the BCR fractions. Ni and Cr underwent similar partitioning with very low amounts of the F1 and F2 fractions ($< 6\%$ for Ni and $< 0.7\%$ for Cr), intermediate amounts of the F3 fraction ($> 22\%$ for Ni and $> 8.4\%$ for Cr) and a large

amount of the F4 fraction ($> 65\%$ for Ni and $> 84\%$ for Cr) (**Figure 3-7**). Partitioning did not change significantly with composting, except for the sum of the F1 and F2 fractions that tended to decrease. Conversely, all the BCR fractions of Cu and Zn were significantly impacted by composting. Most Cu was found in the F3 fraction ($78 \pm 5.3\%$) in the original compost, while most was found in the F4 fraction ($57 \pm 2.1\%$) in the mature compost (**Figure 3-7**). According to these results, their partitioning ranked $F2 < F1 < F4 < F3$ in the original compost and $F2 < F1 < F3 < F4$ in the mature compost. In the original compost, most Zn was found in the F2 fraction ($39 \pm 3.9\%$), while in the mature compost, most was found in the F3 fraction ($44 \pm 4.7\%$) (**Figure 3-7**). According to these results, Zn partitioning ranked $F4 < F3 < F1 < F2$ in the original compost and $F1 < F4 < F2 < F3$ in the mature compost.

II.3.5. XANES-derived redox state of Cr in the original and mature composts

Since the mobile fraction of Cr underwent marked changes during composting, Cr K-edge XANES data were used to assess the actual redox state of this trace metal in both the original and the mature composts (**Figure 3-8**). The occurrence of the two main oxidation states of Cr, *i.e.*, Cr(III) or Cr(VI), in our compost relied on the occurrence of a pre-edge peak at 5 990 eV or 5 994 eV, respectively. In this regard, the general shape of the pre-edge region of the Cr K-edge XANES spectra was similar whatever the stage of maturity of the compost (**Figure 3-8**). In addition, comparison of these experimental data with model compounds containing 0% or 5% Cr(VI) indicated that all Cr occurred as Cr(III) in our compost and that this redox state did not change during composting (**Figure 3-8**).

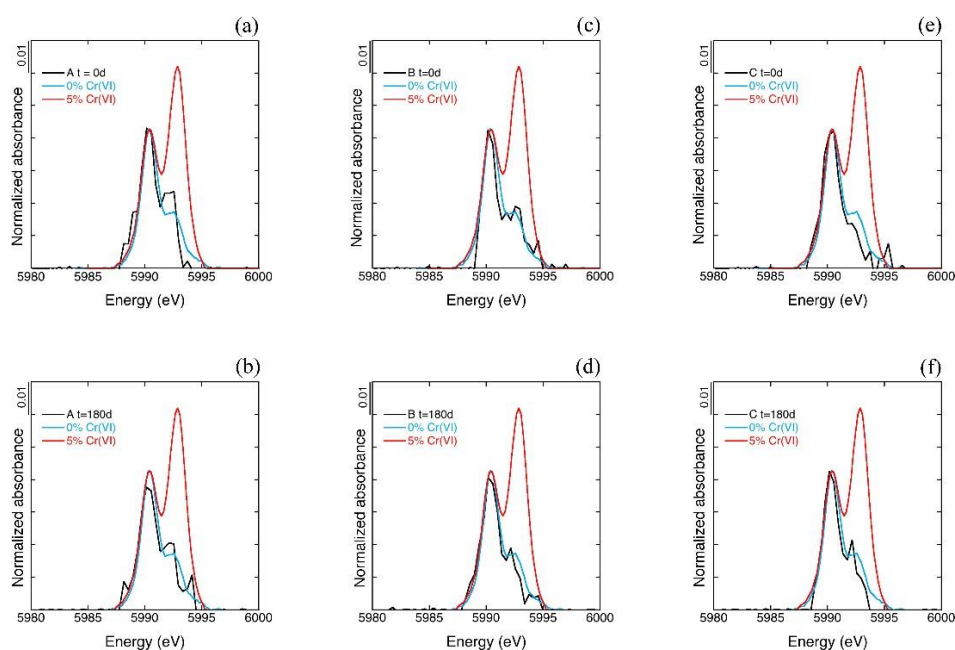


Figure 3-8: Comparison of pre-edge peaks intensity at 5 990 eV and 5 994 eV XANES spectra in the original ($t=d0$) (a, c, e) and mature ($t=d180$) (b, d, f) composts (A, B, C) respectively (black line), with those extracted with models 0% of Cr(VI) (blue line) and 5% of Cr(VI) (red line)

II.4. Discussion

II.4.1. Influence of composting on the physical and chemical properties of the compost

The physical and chemical parameters described in this study are those that are usually monitored in similar studies on composting (Francou 2003; Amir et al. 2005; Iwegbue et al. 2007; Zorpas et al. 2008; He et al. 2009; Hanc et al. 2012; Singh and Kalamdhad 2013; El Fels et al. 2014; Lv et al. 2016). Our results showed a decrease in OM content, in the C/N ratio and in the pH and a concomitant increase in the residual ash content and the decomposition rate during composting (**Table 3-3**). Such changes in parameters are consistent with organic matter mineralization and stabilization that are expected during efficient composting (Francou 2003; El Fels 2014). To avoid changes in concentration linked to losses of water and organic matter as CO₂, the concentrations of trace metal were normalized following **Eq. 3.2**. The resulting concentrations showed no decrease to a slight but non-significant decrease in the total concentrations of Zn, Ni, Cr, and Cu during composting. These results suggest no loss or only minor losses due to leaching caused by rainfall during composting. Indeed, other authors suggested that losses of trace metals could occur during the composting in the open air caused by leaching due to rainfall during the decomposition of organic matter (Amir et al. 2005; He et al. 2009).

II.4.2. Concentration and origin of trace metals in the compost

The mean total concentrations of Cu and Zn in the mature compost were $68 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$ and $162 \pm 19 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively (**Table 3-4**). These values are in the same range as those reported in other studies, *i.e.*, from 62 to 85 mg kg⁻¹ for Cu, and from 233 to 403 mg kg⁻¹ for Zn (Amir et al. 2005; Nomeda et al. 2008). However, some composts made from sewage sludge can contain higher concentrations of both Cu and Zn: up to 340 ± 30 and $2\,190 \pm 400 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively (Tella et al. 2013). Conversely, Ni and Cr contents in composts worldwide are reported to be much lower than those measured in our compost, *i.e.*, $912 \pm 80 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cr and $303 \pm 23 \text{ mg kg}^{-1}$ for Ni (**Table 3-4**). Nomeda et al. (2008) reported Ni and Cr concentrations of $23 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$ and $< 2 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively, and Ciba et al. (2003) reported 36 mg kg^{-1} and 324 mg kg^{-1} , respectively. Similarly, in a study on different mixtures of sludge composts in India, Rehana et al. (2020) reported Ni and Cr concentrations below 110 mg kg^{-1} and 55 mg kg^{-1} , respectively. In a study on trace metals in 17 organic wastes of urban and agricultural origin from five temperate or tropical regions in three countries (Madagascar, Senegal, France), Tella et al., (2013) reported Ni and Cr concentrations up to 100 ± 20 and $140 \pm 30 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively. Finally, although higher, the Cr concentration reported by Zorpas et al. (2008) for mixed sludges with zeolite compost in Greece, *i.e.*, 478 mg kg^{-1} is still well below the concentration found in our compost.

The above-mentioned comparisons emphasize the particularly high concentrations of Ni and Cr in the compost of mixed sewage sludge and green waste in New Caledonia. As suggested by Tella et al., (2013), Ni and Cr can be of geogenic origin whereas Cu and Zn are of anthropogenic origin. Our compost also contained high concentrations of Fe and Mn (**Table 3-3**), elements that are systematically associated with Ni and Cr in ultramafic soils from New Caledonia (Fandeur et al. 2009a; Dublet et al. 2012a). The mass balance calculated using both residual ash and trace metals contents in our compost gave a total concentration of 561 mg kg⁻¹ for Ni, 1 689 mg kg⁻¹ for Cr, 50 g kg⁻¹ for Fe, and 0.9 g kg⁻¹ for Mn in the residual ash (**Table 3-3, Table 3-4**). These values are in the range of those found in ultramafic soils from New Caledonia (Becquer et al. 2010; Houles et al. 2018; Vincent et al. 2018; Ulrich et al. 2019). All these considerations strongly support the hypothesis of the soil being the origin of Ni, Cr, Fe and Mn in our compost, as also reported in a garden compost in French Reunion Island (Tella et al. 2013). By comparison, soil is less likely the origin of Cu and Zn because of the low concentrations of these two trace metals in ultramafic soils from New Caledonia (Ulrich et al. 2019). The two latter trace metals thus most likely originate directly from the sewage sludges and can be considered of anthropogenic origin, as already reported in previous studies of different types of compost (Amir et al. 2005; Nomeda et al. 2008; Tella et al. 2013; Rehana et al. 2020). This point is another argument for assessing the possible impact of composting on Cr, Ni, Cu and Zn partitioning and mobility in mixed sewage sludge and green waste compost in New Caledonia where trace metals can be of both geogenic and anthropogenic origin.

II.4.3. Influence of composting on Ni, Cu and Zn partitioning

Representing less than 6 % in the water-soluble fraction (F1) as well as in the fraction associated with oxides (F2), Ni was mainly distributed in the organic (F3) and residual (F4) fractions, both in the original compost (respectively 30 % and 65 %) and in the mature compost (respectively 20 % and 75 %) (**Figure 3-7**). In addition, the F1 and F2 fractions tended to decrease slightly with composting. These results disagree with those of Jakubus & Czekala, (2010) who reported a reverse trend for the main concentration of Ni which these authors found in the two first fractions, notably in the F2 fraction. However, other authors including Liu et al., (2007) reported a low concentration of Ni in the F1 and F2 fractions: ca. 10 mg kg⁻¹ in both fractions, in a sewage sludge compost in China, similar to the values we found in our compost, *i.e.*, 4.12 ± 3.02 mg kg⁻¹ in the F1 and 6.47 ± 5.67 mg kg⁻¹ in the F2 (**3.S13**). In a study of sludge compost in Spain, Walter et al. (2006) also reported about 80 % of Ni in the F3 and F4 fractions, close to the value found in our compost. Interestingly, a similar proportion of Ni in the F4 fraction (66%) was also reported in soils rich in serpentine in Taiwan (Wang et al. 2020). The two last results support our hypothesis of the geogenic origin of Ni in our compost, where the majority of this

trace metal found in the F4 fraction is hypothesized to be related to the high stability of the Ni-bearing geogenic phases against weathering during composting, even in the case of intense microbial activity. As shown for Ni, Cu was mainly distributed in the F3 and F4 fractions. However, in contrast to Ni, all four BCR fractions were impacted by composting. In the original compost, 78% of total Cu was found in the organic fraction (F3), while in the mature compost, the F3 fraction contained only 40% of total Cu. The residual fraction (F4) was characterized by the reverse trend, accounting for 18% of total Cu in the original compost and increasing to 57 % of total Cu in the mature compost (**Figure 3-7, Table SI 3-3**). Previous studies already showed most Cu distributed in the F3 and F4 fractions, *i.e.*, respectively ca. 60 % and ca. 40 % in different types of compost (He et al. 2009). However, the partitioning of Cu between these two fractions is not consistent throughout the literature. Some authors reported a decrease in the concentration of Cu in the organic fraction in the mature compost compared to in the original compost (He et al. 2009) like in our study, whereas other authors reported an increase (Amir et al. 2005). The latter authors attributed the trend to the high affinity of Cu for the functional group of humic substances. Indeed, the ability of Cu to form very stable complexes with organic ligands could explain the high concentrations of organically bound Cu in various composts (Li and Song 2020; Maturi et al. 2021; Nomedá et al. 2008). Another major change that occurred during composting in our study was the 3-fold increase in Cu content in the residual fraction. Li and Song (2020) reported a more than 4-fold increase in the residual fraction of Cu in a pig manure in China after one month of composting. This increase was largely explained by the decrease in organic matter during composting. Indeed, Amir et al. (2005) reported a significant correlation between the decrease in the organic fraction of Cu that accompanied the decrease in organic matter content and the increase in the ash content. Our results showed a similar increase in ash content and decrease in organic matter content with composting (**Table 3-3**), suggesting that the redistribution of Cu towards the residual fraction was a consequence of the changes in those parameters.

In contrast to Ni and Cu, Zn was more homogeneously distributed among the four BCR fractions in both the original and the mature composts. Like for Ni and Cu, Zn in the residual (F4) fraction increased during composting. The Zn fraction associated with organic matter (F3) increased significantly from 25 % of total Zn in the original compost to 44% of total Zn in the mature compost. Our result showing most Zn in the F3 fraction and is in agreement with the results of previous studies that reported a main proportion of Zn in F3 (59%) (Walter et al. 2006). Moreover, in contrast to the other trace metals, Zn was mainly partitioned between the F1 and F2 fractions, especially in the original compost: 26 % and 39 % of total Zn was in respectively, the F1 and F2 fractions in the original compost (**Figure 3-7, Table SI 3-3**). In the mature compost, the percentage of total Zn in the F1 and F2 fractions decreased to

respectively, 8 % and 25 % of total Zn (**Table SI 3-3**). Our results thus emphasize a significant decrease in the water-soluble (F1) and oxide (F2) fractions and a concomitant increase in the organic (F3) fraction in the mature compost. This trend is in agreement with previous results that reported a change in Zn partitioning toward more stable organic forms with composting (Amir et al. 2005; Liu et al. 2007). This trend has been interpreted as a consequence of Zn binding capacity of organic matter (Garcia et al. 1995; Maturi et al. 2021). In our study, the lack of evidence for the transfer of Ni and Cu from the F1 and F2 fractions to the F3 fraction during composting could be linked to their very low concentrations in the F1 and F2 fractions in the original compost, compared to their higher concentrations in the two more stable fractions, F3 and F4.

Our results thus emphasize a significant impact of composting on anthropogenic Cu and Zn which modified their partitioning between the four BCR fractions. In contrast, concerning geogenic Ni, only the partitioning between the F1 and F2 fractions was impacted by composting (**Table SI 3-3**). Even though, in our compost, these two most labile fractions represented less than 6 % of total Ni content, these changes could be of environmental concern given the high Ni content, as recently reported by Kierczak et al. (2021).

II.4.4. Influence of composting on Ni, Cu and Zn dynamics

In addition to BCR sequential extraction, which provided information on the partitioning of Ni, Cu and Zn in our compost, single and kinetic EDTA extractions yielded information on the leaching behavior of these trace metals. For the 1 h and 24 h EDTA extractions (**Table 3-4**) and the kinetic extractions (**Table 3-6**), the average mobilizable pool ranked Cu < Ni < Zn. However, when expressed as a fraction of total content, the mobilizable pool ranked Ni < Cu < Zn (**Table 3-5**). On average, Ni, Cu, and Zn contents in the Q_1 and Q_2 pools and in the total mobilizable pool (Q_1+Q_2) tended to decrease, in the same way as in the F1 and F2 fractions, which are expected to represent the most leachable forms of trace metals. The change in Ni leaching behavior with composting is however, not in line with reports in the literature. On one hand, Hazarika et al. (2017) reported an increase in Ni-DTPA mobility during composting of paper mill sludge. On the other hand, other authors reported a decrease in Ni-DTPA mobility in a sewage sludge compost (Fang and Wong, 1999), and a decrease in Ni-CH₃COOH mobility in a compost made of garden and kitchen wastes (Hanc et al., 2012). The authors of the latter study explained the decrease in Ni-solubilization by a decrease in the C/N ratio during composting. The different trends observed for Ni mobility could be due to the different origins of the composting materials that affect the behavior and properties of the trace metal. Changes in Cu and Zn mobility during composting are well documented because these two trace metals frequently occur in composts

made with sewage sludge (Garcia et al. 1995; He et al. 2009; Singh and Kalamdhad 2013; Hazarika et al. 2017). These studies systematically report decreased DPTA mobility for Cu and Zn during composting (Chen et al. 2010; Awasthi et al. 2020). This leaching behavior is considered to reflect the capacity of humic substances to bind with the exchangeable and carbonate fractions of the two trace metals (Singh and Kalamdhad 2013).

II.4.5. The specific case of Cr

In our study, BCR sequential extractions showed that 90 % of Cr was in the residual fraction (F4; **Figure 3-7**). This result is in agreement with Cr hosting by chromite and Fe-oxides in ultramafic soils (Becquer et al. 2006; Fandeur et al. 2009; Kierczak et al. 2021). Ultramafic soils are widespread in New Caledonia and the mass balance performed on the chemical composition of the residual ash fraction in our compost suggests they are the main source of Cr. However, BCR sequential extractions also emphasized changes in Cr partitioning during composting, with a significant decrease affecting half the water-soluble fraction (F1; **Figure 3-7**), and one third of the oxide fraction (F2; **Figure 3-7**). Despite these significant changes, the very low contribution of these fractions to Cr partitioning in both the original and mature composts render their interpretation complex. One possible explanation for the decreasing trend in the soluble fractions, which incidentally, has also been reported in previous studies (Hanc et al. 2012; Lv et al. 2016; Li et al. 2021) could be the formation of a stable Cr humus complex during composting.

From the dynamic perspective, the Cr-EDTA concentrations in our compost were low, $<11 \text{ mg kg}^{-1}$ (**Table 3-4**), and the mobilizable pool was very small, $<1\%$ (**Table 3-5**). In addition, the kinetic parameters retrieved from the EDTA kinetic extraction curves for Cr showed the smallest pool of mobile trace metals and the slowest solubilization rate (**Table 3-6**). Interestingly, EDTA kinetic extractions revealed an increase in the labile pool (Q_1) with composting, and a proportional decrease in the less labile pool (Q_2) (**Table 3-6**). The redistribution of Cr between the two mobilizable pools during composting was reflected in the lack of variation in this trace metal in the total mobilizable pool (Q_1+Q_2). The increase in Cr solubility in the labile pool (Q_1) and the 1 h EDTA concentrations could result from partial weathering of chromite and/or Cr-substituted goethite due to intense microbial activity during composting (Quantin et al. 2002; Chrysochoou et al. 2016).

In the environment, Cr mainly occurs as Cr(III) or Cr(VI) (Sun et al. 2022). Hexavalent Cr is known to be water soluble across the whole pH range, whereas Cr(III) tends to sorb onto the soil surface under acidic conditions or precipitate as Cr hydroxide in alkaline solutions (El Fels et al. 2014). Although very low, the Cr mobility observed in our compost could thus have been caused by the occurrence of a small fraction of Cr as Cr(VI). Such an occurrence of Cr(VI) might also explain the increase in the soluble

fractions of Cr during composting observed with 1 h EDTA and kinetic extractions, which could have been caused by partial oxidation of Cr(III) upon reaction with Mn-oxides, as already observed by Fandeur et al. (2009) in ultramafic lateritic regolith in New Caledonia. However, our XANES data indicated no presence of Cr(VI) in the compost, whatever the stage of maturity (**Figure 3-8**). The absence of Cr(VI) in our composts is in agreement with the known reducing capacity of organic matter with respect to Cr(VI) (Szulczewski et al. 2001) that should favor the main occurrence of Cr in the form of Cr(III) in organic matter rich composts, explained by the activity of metal reducing microorganisms (Greenway and Song 2002; Kamaludeen et al. 2003).

These considerations suggest that the increased mobility of Cr during composting is related to another process than partial oxidation of Cr(III) to Cr(VI). In this regard, the reported ability of Cr(III) to complex with natural organic matter (Gustafsson et al. 2014; Löv et al. 2017) could provide clues to answer this question. Nevertheless, the Cr 1 h and 24 h EDTA concentrations both significantly increased up to day 60 of composting before decreasing slightly but remained higher than at the beginning (day 0) (**Table 3-4**). This period corresponds to the thermophilic stage of composting that is characterized by biodegradation of organic matter (Hassen et al. 2001). Thus, Cr-solubilization would increase if Cr was associated with low molecular compounds that are easily degraded during the thermophilic phase characterized by intense microbial degradation of organic matter (Jakubus and Czekala 2010). The decrease in Cr solubilization observed during the maturation phase could be related to the complexation with the humic substances produced by mineralization of organic matter. This hypothesis is supported by Hanc et al. (2012), who showed a positive correlation between the water-soluble fraction of Cr and the amount of humic acids in a compost of garden and kitchen wastes in the Czech Republic. The latter considerations emphasize the need for further studies to elucidate the actual association between Cr and organic matter and to better assess the possible influence of organic matter mineralization on Cr mobility during composting of Cr-rich composts made of mixed sewage sludge and green waste from ultramafic soils.

II.4.6. Added value of EDTA kinetic extractions compared to BCR extractions to assess the influence of composting on trace metal dynamics

The kinetic constant rates, k_1 and k_2 retrieved in our study were similar in the original and mature composts (**Table 3-6**). Their values are consistent with those recently reported for mining soils in New Caledonia (Pasquet et al. 2018). They are also consistent with values previously reported for soils fertilized with organic amendments in Germany (Santos et al. 2010). However, to the best of our knowledge, our study is the first to report kinetic constants for the release of trace metals in compost.

Although sequential extractions allowed us to identify the different trace metal bearing fractions in our compost, the approach was less efficient than kinetic extractions in identifying changes in the most mobile fractions of trace metals during the course of composting. This drawback is likely due to the fact that, in our study, the mobile fraction of trace metals represented a very small fraction of the total concentration of trace metals, particularly geogenic Ni and Cr, that is not accessible with the relatively low selectivity of sequential extraction. Notably, BCR sequential extraction failed to reveal any increase in the mobile fraction of Cr during composting (**Figure 3-7**). At first sight, this result might seem to be in agreement with EDTA kinetic extractions, which showed a constant total mobilizable pool (Q_1+Q_2) for this trace metal (**Figure 3-6**). However, deeper investigation of the results of EDTA kinetic extractions revealed the influence of composting on the mobilizable pool of Cr with a redistribution of this trace metal from the less mobilizable pool (Q_2) to the labile pool (Q_1).

II.5. Conclusion

Our results strongly suggest that the behavior of trace metals during composting depends on their origin. According to the BCR results, anthropogenic Cu and Zn were highly mobile, the total mobile fraction (F_1+F_2) comprising around 30 % of total Cu and Zn contents. In contrast, geogenic Ni and Cr showed low mobile fractions, *i.e.*, from 6 % to less than 1 %, respectively. From a dynamic perspective, single EDTA extractions supported these results as the mobility of the trace metals we investigated ranked $Cr < Ni < Cu \ll Zn$. In addition, the extractions revealed a decrease in the mobility of Ni, Cu and Zn over the course of composting, whereas the mobility of Cr increased significantly. The increasing trend for Cr was confirmed by EDTA kinetic extractions that showed an increase in the rapidly extractable pool (Q_1). Our results suggest that this surprising result is the result of the biodegradation of labile organic matter, but further research is needed to address this interdependence. Despite the increase in the rapidly extractable pool, the total EDTA mobilizable pool (Q_1+Q_2) of Cr quantified in the original and mature composts remained very low: less than 10 mg kg^{-1} whereas the official French regulatory guideline values (120 mg kg^{-1} , NFU 44-095) only refer to the total concentration, not the mobilizable pools of the trace metals. By contrast, the total mobilizable pool (Q_1+Q_2) for Ni, *i.e.*, 30 mg kg^{-1} represented half of this guideline value, *i.e.*, 60 mg kg^{-1} . Ni may thus represent a possible environmental and ecological risk associated with spreading of mixed sewage sludge and green waste in New Caledonia because the total mobilizable pool is considered to be a good proxy of the potential dynamics of the trace metals at the compost-soil interface. This potential risk should be further investigated, especially as the local context of New Caledonia is characterized by a large diversity of Ni-rich soils.

Acknowledgments

The authors thank the '*Caledonienne des Eaux*' (Noumea, New Caledonia) for supplying composts and for sharing details on their composting procedure. Thanks are extended to our colleagues from the LAMA US Imago IRD Noumea and the technical staff of Cirad for their analytical support, as well as Jessica Vilanova (IAC), Alexandre Bouarat (IAC) and René Guignon (IAC) for their assistance. The authors thank the translator as well for the proofreading and English correction.

Statements & Declarations

Funding information

Perrine Klein's PhD thesis is financed by a doctoral contract financed half by UNC and half by IAC through the '*Ecole Doctorale du Pacifique*'. The study was part of the ValoPRO-NC project, financed by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME's) 2017 Graine call for projects), and was coordinated by Audrey Léopold. Financial support was also provided by COGES South Province (New Caledonia) and ADEME (New Caledonia).

Competing Interests

The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

Author Contributions

Audrey Léopold, Perrine Klein, Peggy Gunkel-Grillon, Hélène Kaplan, Farid Juillot, Anthony Pain, Meryle Bloc, Gael Thery and Frédéric Feder contributed to the conception and design of the study. Preparation of the material, collection and analysis of the data were performed by Anthony Pain, Hélène Kaplan, Audrey Léopold and Perrine Klein. The first draft of the manuscript was written by Perrine Klein and all the authors commented on subsequent versions. All the authors read and approved the final manuscript. Audrey Léopold is the scientific leader of ValoPRO-NC project.

Ethics declarations

Ethics Approval

The authors attest that this paper has not been published elsewhere and has not been submitted simultaneously for publication elsewhere. The results presented in this study are true and without fabrication, falsification, or data manipulation.

Consent to Participate

All authors involved in this study gave their informed consent.

Consent to Publish

All authors gave their consent to the publication of this study.

Availability of data and materials

Not applicable.

Ethical Responsibilities of Authors

All the authors have read, understood, and have complied as applicable with the statement on "Ethical responsibilities of Authors" as printed in the Instructions for Authors and are aware that with minor exceptions, no changes can be made to authorship once the paper is submitted.

II.6. Supplementary material

Table SI 3-1 : Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction protocol

Step	Target fractions	Extractant	Shaking time and temperature or standard
1	Exchangeable, acid- and water-soluble	20 mL of 0.11 M CH ₃ COOH	16h at 25°C
2	Iron and manganese oxides	10 mL of 0.1M NH ₂ OH.HCl	16h at 25°C
3	Organic matter and sulfides	5 mL of H ₂ O ₂ (30%)	1h at 25°C, then 1h at 85°C to reduce volume to less than 3 mL
		5 mL of H ₂ O ₂ (30%)	1h at 85°C, then 2h to reduce volume to less than 1 mL at 85°C
		25 mL of 1M CH ₃ COONH ₄	16h at 25°C
4	Residual	Alkali fusion with lithium metaborate	

Table SI 3-2: Step 3 of the sequential extractions repeated twice for validating the BCR method with one extraction at step 3 for compost, i.e., organic matrix. Results were presented for Ni, Cr, Cu and Zn at original (t=d0) and mature (t=d180) composts (A, B and C), concentrations were corrected with W_{loss} (Eq. 1). Numbers in brackets correspond to the standard deviation

Step 3	Maturity (days)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
1st extraction	0	117	85	106	94
	180	127	125	56	136
2nd extraction	0	1.85	1.42	0.61	1.44
	180	1.17	1.27	0.48	1.48
Sum of the 2 extractions	0	118.85	86.42	106.61	95.44
	180	128.17	126.27	56.48	137.48
%extracted in 1st extraction	0	98	98	99	98
	180	99	99	99	99

Chapitre 3

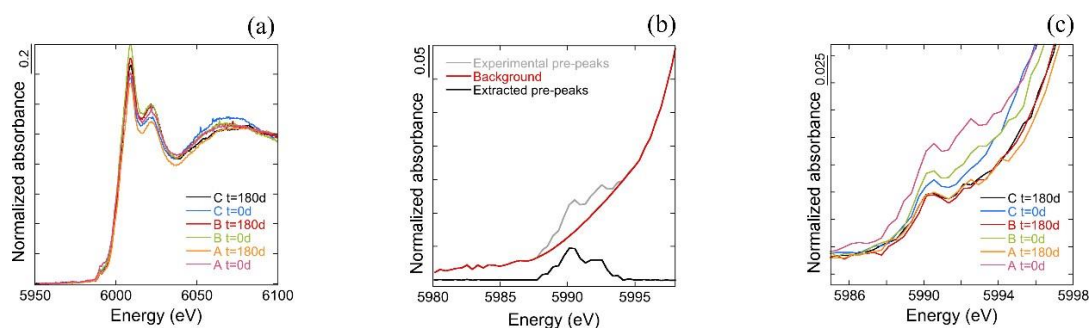
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

Table SI 3-3 : Mean concentration (mg kg^{-1}) of trace metals in the four BCR fractions for original ($t=0$) and mature ($t=180$) composts. The recovery (%) represents the ratio of the sum of the four fractions to the total concentration from alkali digestion results. Numbers in brackets correspond to the standard deviation. Different letters indicate statistically different groups of F1, F2, F3 and F4 between initial and mature composts at the 0.05 probability level ($p\text{-value}<0.05$). The absence of letters indicates no significant difference between groups

	Days	F1: Exch. *, acid and water soluble		F2: Iron and manganese oxyhydroxides		F3: Organic matter and sulfides		F4: Residual		Sum of 4 fractions	Recovery
		mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%
Ni	0	6.6 (2.2) a	2.3	11 (4.0) a	3.9	71 (9.7)	25	198 (60)	68	287 (71)	82
	180	1.7 (0.2) b	0.5	1.8 (0.1) b	0.6	70 (9.6)	23	235 (48)	76	310 (57)	102
Cr	0	1.7 (0.6) a	0.2	3.4 (2.1) a	0.4	95 (35)	12	686 (174)	87	786 (196)	78
	180	1.2 (0.0) b	0.1	1.2 (0.0) b	0.1	96 (15)	10	867 (135)	90	966 (141)	106
Cu	0	1.9 (1.0) a	3.0	0.2 (0.2) a	0.4	47 (19) a	78	11 (4.2)	18	60 (24)	80
	180	0.5 (0.0) b	1.1	0.1 (0.0) b	0.1	21 (1.9) b	42	28 (1.3)	57	50 (2.6)	85
Zn	0	52 (1.0) a	26	79 (17) a	39	49 (14) a	25	19 (4.8) a	10	200 (24)	126
	180	14 (2.7) b	7.6	47 (1.8) b	25	83 (14) b	44	44 (7.2) b	23	188 (15)	116

* Exch.: exchangeable

Figure SI 3-4 : XANES spectra (a) and zoomed in the pre-peak area (b) registered at Cr K-edge in the original ($t=0$) and mature ($t=180$) composts (A, B, C) (c) procedure used to extract Cr K-edge pre-peaks of XANES spectra.



III. Labilité du chrome et nature de la matière organique

III.1 Introduction

La méthode Rock-Eval permettant de mesurer la qualité, la quantité et la maturité thermique de la matière organique dans les roches a été initialement développée pour l'exploitation du pétrole (Peters 1986). Le principe repose sur la mesure continue des composés carbonés issus d'un échantillon, simultanément à sa dégradation thermique progressive en étant soumis à une température croissante programmée. La dégradation thermique des composés carbonés est effectuée par deux étapes de chauffe successive : une pyrolyse en absence d'oxygène qui permet d'estimer les composés labiles (PC), suivie d'une combustion (des résidus de pyrolyse), en présence d'oxygène qui permet d'oxyder les matières dites récalcitrantes (RC). Ce type de mesure a été appliqué sur différents types de sols et de sédiments pour mesurer la matière organique du sol (Disnar et al. 2003; Marchand et al. 2008; Sebag et al. 2016). Des études ont également été menées sur le processus de compostage qui engendre une évolution rapide de la matière organique (Albrecht, Sebag, et al. 2015; Albrecht, Verrecchia, et al. 2015). Ces dernières ont mis en évidence des matières organiques labiles (PC) et récalcitrantes (RC) selon la méthode Rock-Eval.

Dans cette partie, nous avons cherché à comprendre les résultats surprenants d'évolution des réservoirs extractibles EDTA du chrome. Il a notamment été question d'explorer les liens entre la nature de la matière organique et ces réservoirs extractibles du chrome. En effet, les concentrations de chrome extraites à l'EDTA après 1 h et 24 h montraient une augmentation significative pendant les 60 premiers jours de compostage, avant de diminuer légèrement tout en restant plus élevées que lors de la mise en place des andains (**Table 3-4**). Cette période correspond au stade thermophile du compostage qui est marquée par la biodégradation de la matière organique labile (Hassen et al. 2001).

Nous avons donc émis l'hypothèse que la nature de la matière organique influence la labilité du chrome durant le compostage. En effet, le chrome rapidement extrait pourrait être préférentiellement associé à des composés de faibles poids moléculaires rapidement dégradés lors du compostage, notamment lors de la phase thermophile.

III.2. Résultats et discussions

Pour tous les andains étudiés, le compostage a conduit à une diminution de la matière organique labile, alors que la variation des concentrations de matière organique récalcitrante (RC) est fonction de l'andain considéré, et ne présentait pas de tendance généralisable (**Figure 3-9A**).

En conséquence, la fraction de carbone labile (% PC) contenu dans le carbone organique total (COT) a diminué avec le processus de compostage (baisse moyenne d'environ 10 %) pour les trois andains, alors que la fraction de carbone récalcitrant (% RC) contenu dans le COT a augmenté proportionnellement avec le temps (**Figure 3-9B**). Ces résultats sont en accord avec les études antérieures qui ont décrit une dégradation microbienne préférentielle des éléments facilement dégradables par les micro-organismes, particulièrement durant la phase thermophile du compostage (Albrecht, Sebag, et al. 2015; Remy Albrecht et al. 2007; Caricasole et al. 2011). Cette dégradation des composés labiles précède une seconde phase, la phase mésophile, durant laquelle l'activité biologique diminue en raison de la réduction des nutriments, dont la quantité et la qualité deviennent un facteur limitant. Cette seconde phase va alors engendrer la formation de composés récalcitrants (RC) tels que des substances humiques et donc une augmentation de l'aromaticité de la matière organique.

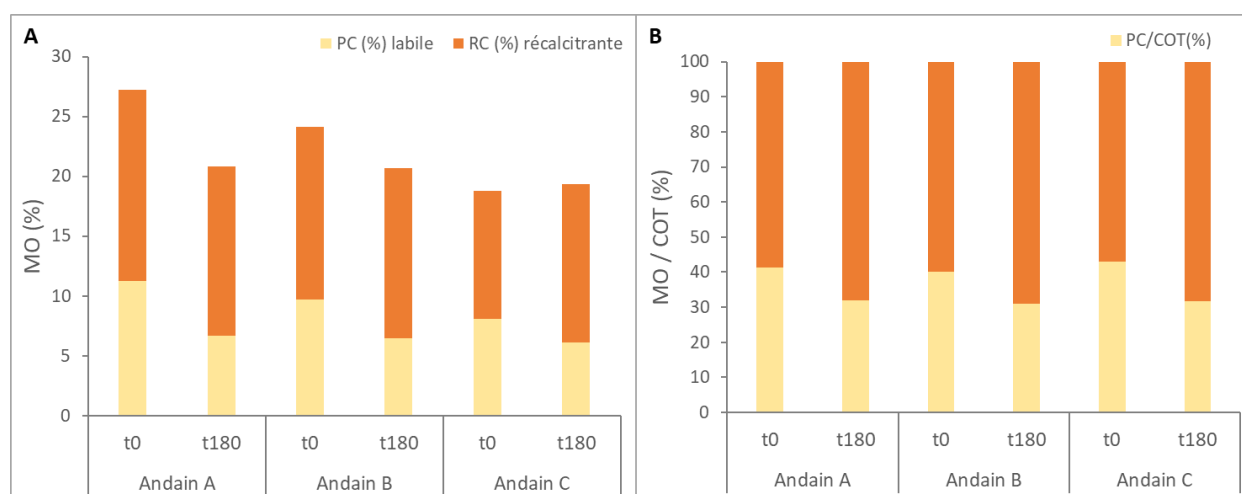


Figure 3-9 : Variations de la teneur en matière organique (MO %) labile (PC) et récalcitrante (RC) sur les 3 andains A, B et C sur les composts initiaux (t0) et matures (t180) (A) et variations du ratio de la matière organique sur le carbone organique total (MO/COT %) (B)

Les réservoirs extractibles EDTA de chrome estimés précédemment sont rappelés dans la **Figure 3-10**. Une augmentation significative du réservoir rapidement extractible du chrome (Q_1) a pu être mise en évidence, sans pour autant que le réservoir extractible total ($Q_1 + Q_2$) n'augmente de manière généralisée durant le compostage.

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

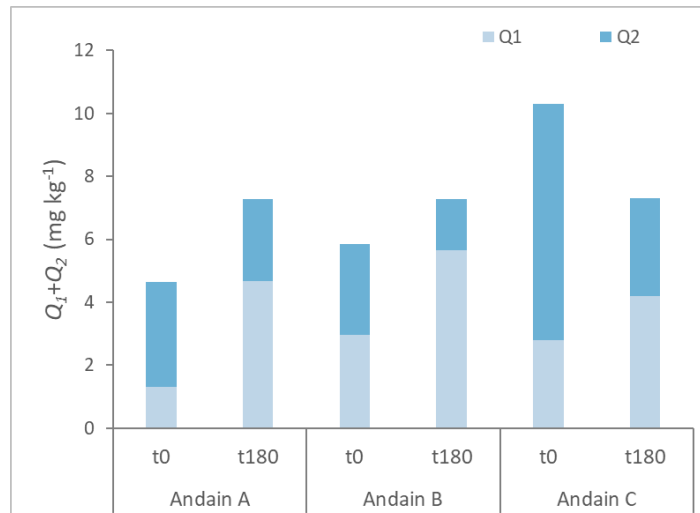


Figure 3-10 : Réservoirs labiles extraits rapidement Q_1 , extraits moins rapidement Q_2 , et extractibles total (Q_1+Q_2) (mg.kg^{-1}) pour les trois andains A, B et C sur les composts initiaux (t_0) et matures (t_{180})

Durant le compostage, la matière organique labile (PC) tend à diminuer en raison notamment de sa biodégradation (**Figure 3-9**), alors que le chrome rapidement extrait (Q_1) tend à augmenter (**Figure 3-10**). Les résultats de la comparaison des évolutions des fractions labiles du chrome et de la matière organique indiquent que le réservoir rapidement extractible (Q_1) de chrome diminue avec l'augmentation de la concentration en matière organique labile (PC) (**Figure 3-11A**), mais ne présente pas de lien avec la matière organique récalcitrante (RC) (**Figure 3-11B**). Ce lien suggère que le phénomène de libération du chrome pourrait persister jusqu'à ce que l'ensemble de la matière organique labile soit dégradée et/ou transformée. Récemment, de Souza et al. (2019) ont montré que la transformation de la matière organique labile en début de compostage conduisait à une solubilisation de structures organiques contenant des ETM. Néanmoins, il est également possible que le chrome rapidement extractible (Q_1) libéré par la biodégradation de la matière organique labile, soit au moins partiellement stabilisé par la matière organique récalcitrante durant la maturation du compost. Le réservoir moins rapidement extractible (Q_2) de chrome ne présente pas de lien spécifique avec les différentes composantes de la matière organique (**Figure 3-11**). En revanche, le réservoir extractible total ($Q_1 + Q_2$) de chrome diminue significativement avec la concentration en matière organique récalcitrante (RC) (**Figure 3-11F**). La fraction en matière organique récalcitrante (RC en %) ne présente pas de variation spécifique au cours du compostage (**Figure 3-9**), tout comme le réservoir extractible total ($Q_1 + Q_2$) de chrome (**Figure 3-10**). Ces résultats suggèrent ainsi un lien plus important du réservoir extractible totale ($Q_1 + Q_2$) de chrome avec la concentration en matière organique récalcitrante (RC en %) qu'une réponse au compostage lui-même.

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

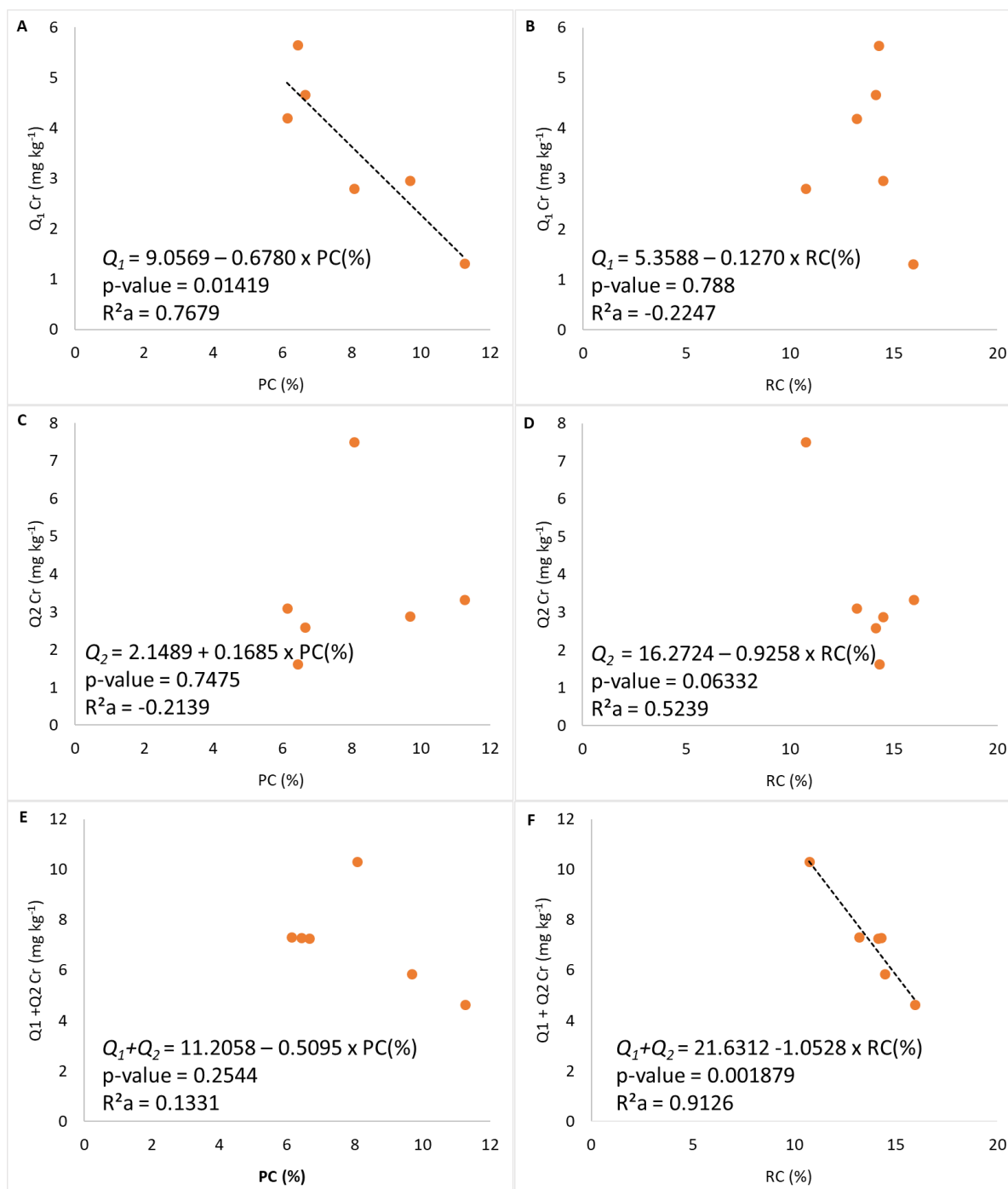


Figure 3-11 : Relations linéaires entre les réservoirs Q_1 , Q_2 , Q_1+Q_2 de chrome (Cr) et les concentrations en matière organique labile (PC %) ou récalcitrante (RC %)

III.3. Conclusion

Ces résultats montrent que le réservoir de chrome rapidement extractible diminue quand la fraction de matière organique labile augmente. La labilité du chrome est liée à la nature de la matière organique et donc à l'évolution de la matière organique au cours du processus de compostage. Ainsi, le type de compostage et son intensité ont une influence sur la qualité de la matière organique et donc sur la mobilité du chrome.

L'augmentation du chrome rapidement extractible durant le processus de compostage souligne que cet élément peut être lessivé hors du tas de compost. Ainsi, les concentrations en chrome des lixiviats issus des tas de composts sur les plateformes de compostage en plein air devraient être suivies, particulièrement lors des saisons des pluies

IV. Conclusion et perspectives du chapitre

Ce chapitre a mis en évidence les caractéristiques d'un compost constitué d'un mélange de boues de station d'épuration et de déchets verts produits en Nouvelle-Calédonie. L'effet du compostage sur le nickel et le chrome géogènes et le cuivre et le zinc anthropiques, a été étudié en appréhendant plus particulièrement la labilité de ces ETM.

Le nickel et le chrome contenus dans le compost sont apparus comme très peu mobiles selon les extractions séquentielles BCR (F1+F2), *i.e.* respectivement 6 % et <1 % de la concentration totale dans le compost mature, alors que le cuivre et le zinc, sont relativement mobiles, *i.e.* environ 30 % de la concentration totale pour les deux ETM. Selon le code d'évaluation des risques basé sur la fraction la plus soluble (F1 échangeable) des ETM (Avadí et al. 2022), les très faibles fractions F1 en chrome (0,1%) et nickel (0,5 %) suggèrent une absence de risque (<1 %) et les faibles fractions en cuivre (1,1 %) et en zinc (7,6 %), un faible risque (1 à 10 %). Cependant, le réservoir extractible total ($Q_1 + Q_2$) en nickel (30 mg.kg⁻¹) représente la moitié de la concentration totale autorisée par la réglementation française NFU 44-095 (60 mg.kg⁻¹). Ces données montrent un risque environnemental potentiel lié à la libération sur le long terme du nickel du compost. De plus, les quantités totales en nickel et en chrome qui seraient apportées aux sols amendés lors d'apports répétitifs de compost conduiraient à une accumulation de ces éléments dans les sols puisque les éléments métalliques ne sont pas biodégradables (Tang et al. 2019).

Par ailleurs, nous avons pu montrer que la mobilité du nickel, du cuivre et du zinc tend à diminuer lors du compostage. En revanche, les extractions cinétiques à l'EDTA, nous ont permis de mettre en évidence une réelle spécificité du comportement du chrome. En effet, ces extractions permettent de discriminer des réservoirs rapidement extractibles sur le court terme Q_1 , et des réservoirs moins rapidement extractibles sur le long terme Q_2 . Les résultats obtenus pour le chrome indiquent que le réservoir Q_1 augmente entre le compost initial et mature, alors que le réservoir extractible total ($Q_1 + Q_2$) reste inchangé. Nous avons donc cherché à évaluer la présence de Cr(VI) dans le compost et à étudier son évolution durant le compostage. Les résultats mesurés par rayonnement synchrotron ne détectent pas de Cr(VI) dans les composts initiaux et matures.

Bien que la fraction extractible total ($Q_1 + Q_2$ %) de chrome soit faible (< 1 %), son comportement au cours du processus de compostage demeure intrigant, notamment en regard de l'absence de chrome hexavalent. Aussi, nous avons exploré la possibilité d'un lien entre chrome labile et labilité de la matière organique. De premiers résultats obtenus par la méthode Rock-Eval, suggèrent que c'est la biodégradation de la matière organique labile qui conduirait à la solubilisation du chrome et donc à l'augmentation du réservoir Q_1 de chrome durant le processus de compostage. Ces résultats méritent

néanmoins d'être approfondis pour mieux comprendre et quantifier les liens entre nature, voire structure, de la matière organique et labilité du chrome mais également des autres ETM au cours du compostage. En parallèle, il serait intéressant d'étudier les concentrations en ETM contenues dans les lixiviats récupérés pendant le processus de compostage, comme le suggèrent plusieurs auteurs (Chu et al. 2019; Molaey et al. 2021), afin de déterminer les formes solubles des ETM réellement libérées par les andains.

Les concentrations en nickel (300 mg.kg^{-1}) et en chrome (900 mg.kg^{-1}) particulièrement élevées dans les composts de Nouvelle-Calédonie semblent avoir pour origine les particules de sols dérivées des substrats ultrabasiques associées aux déchets verts. L'analyse des phases porteuses minérales contenues dans le compost par rayonnement synchrotron pourrait valider cette hypothèse, comme d'autres travaux menés pour caractériser la spéciation des ETM dans les composts et les déchets organiques (Legros et al. 2017; Wu et al. 2013). Le contrôle de l'origine des matières premières utilisées pour le compostage pourrait limiter la contamination en nickel et en chrome dans les déchets verts. Cependant, les gisements de déchets verts sur substrats ultrabasiques représentent un volume conséquent avec plus de 25 000 t récoltés en Province Sud qu'il est nécessaire de valoriser (Province Sud 2018). Par ailleurs, bien que les fractions extractibles EDTA en nickel et en chrome demeurent relativement faibles par rapport aux concentrations totales, il n'en demeure pas moins que le réservoir extractible total ($Q_1+Q_2 \text{ mg.kg}^{-1}$) de ces ETM peut être conséquent, particulièrement pour le nickel avec 30 mg.kg^{-1} . Dans tous les cas, l'apport régulier de compost avec de telles concentrations est susceptible d'engendrer des phénomènes d'accumulation et d'enrichissement en nickel et en chrome dans les sols, notamment si ces derniers présentent un fond pédo-géochimique naturel faiblement concentré en ces ETM.

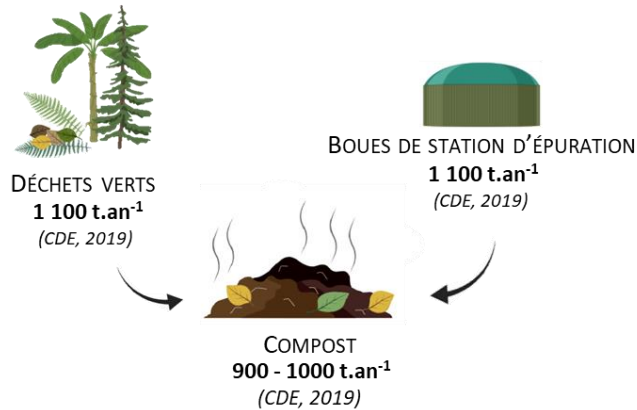
Le mélange de différentes sources de déchets verts afin de diluer les concentrations en ETM pourrait représenter une première solution. Cependant, se poserait alors la question du transport des sources des zones les moins contaminées vers les sources les plus contaminées qui correspondent aux substrats ultrabasiques, soit un tiers de la Nouvelle-Calédonie (Latham et al. 1978). L'impact écologique de telles pratiques à une échelle insulaire est non-négligeable, sachant que la Nouvelle-Calédonie se situe dans le top 10 mondial des pays les plus émetteurs de carbone par habitant. Et, il n'est d'ailleurs pas certain que la quantité de déchets verts non contaminés soit suffisante pour diluer les déchets verts potentiellement problématiques. Un « nettoyage » en amont de déchets verts pourrait représenter une solution alternative pour diminuer la concentration en contaminants dans le compost final. Néanmoins, au regard des quantités produites annuellement, les verrous techniques et économiques d'une telle pratique devraient être identifiées et leurs impacts écologiques évalués.

Chapitre 3

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE

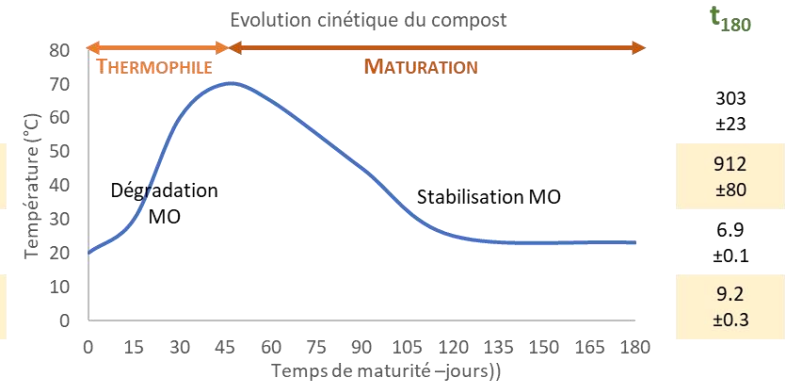
A court terme et malgré ces fortes concentrations en nickel et en chrome, il est nécessaire de trouver une voie de valorisation pour ces composts produits localement. Aussi, des filières agricoles présentant de plus faibles risques sanitaires de transfert des ETM vers les chaînes alimentaires sont à prioriser. En effet, les systèmes en arboriculture sont connus pour faiblement accumuler les ETM comparé à des systèmes en maraîchage (Houot et al. 2009; ADEME 2017; Gori et al. 2019). Deux filières potentielles ont ainsi été ciblées dans cette étude : la sylviculture sur Ferralsols développés sur substrats ultrabasiques et l'arboriculture fruitière en raison de transferts généralement limités vers les organes consommés. L'apport de compost engendre de réels bénéfices vis-à-vis de la productivité de ces systèmes (Oyetunji et al. 2022; Zhou et al. 2023). Cependant, il demeure primordial d'évaluer le devenir des ETM dans le système sol-eau-plante suite à des apports répétés de compost, notamment dans une optique d'évaluation des risques vis-à-vis de leur disponibilité environnementale, à plus long terme. Aussi, dans le chapitre suivant, nous évaluerons l'impact de l'épandage d'un tel compost sur deux sols agricoles contrastés et représentatifs des filières cibles, *i.e.* un Ferralsol sous occupation sylvicole présentant de fortes concentrations en nickel et en chrome et un Fluvisol sous occupation agrumicole, présentant de très faibles concentrations en ces éléments.

EVOLUTION DE LA MOBILITÉ DU Ni, Cr, Cu & Zn AU COURS DU PROCESSUS DE COMPOSTAGE



CARACTÉRISTIQUES

	t ₀
Ni (mg kg ⁻¹)	349 ±61
Cr (mg kg ⁻¹)	1002 ±249
pH	7.1 ±0.1
C/N	13 ±0.7



RÉSULTATS

- Ni et Cr géogènes → phases porteuses minérales (chromite, goethite)

✓ Vérification par MEB



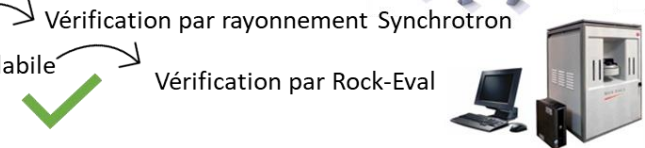
Dans compost mature :

- Spéciation selon BCR fractions mobiles (F1+F2) Cu et Zn (~30%) > Ni (6%) > Cr (1%)
- Extraction cinétique EDTA réservoir extractible total : Zn (79%) >> Cu (41%) > Ni (8%) > Cr (1%)

Avec le processus de compostage (t₀ à t+180j) :

- Ni, Cu & Zn mobilité → Capacité de la MO à créer des complexes organo-métalliques

- Cr réservoir rapidement extrait Q₁ (x2) → Présence Cr(VI) ?
- Biodégradation de la MO labile → Biodégradation de la MO labile



Ni réservoir extractible total (Q₁+Q₂) : 30 mg.kg⁻¹ vs. 60 mg.kg⁻¹ en concentration totale autorisée dans les composts de boues de STEP (NFU 44-095)

→ risque d'être libéré dans l'environnement

Ouverture : Quel est le comportement des ETM suite à l'épandage d'un compost riche en Ni et du Cr sur des sols agricoles ?

VI. Références

- ADEME (2017) Phytodisponibilité des ETM Pour les plantes potagères et extrapolations dans la quantification de l'exposition des consommateurs
- AFNOR (2002) NFU44-095
- Albrecht R, Sebag D, Verrecchia E (2015a) Organic matter decomposition: bridging the gap between Rock–Eval pyrolysis and chemical characterization (CPMAS13C NMR). *Biogeochemistry* 122:101–111. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-0033-8>
- Albrecht R, Terrom G, Perissol C (2007) Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts : Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique. Dr en Biosci l'Environnement Doctorat:189
- Albrecht R, Verrecchia E, Pfeifer HR (2015b) The use of solid-phase fluorescence spectroscopy in the characterisation of organic matter transformations. *Talanta* 134:453–459. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.056>
- Amir S, Hafidi M, Merlina G, Revel JC (2005) Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere* 59:801–810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.016>
- Avadí A, Benoit P, Bravin MN, et al (2022) Trace contaminants in the environmental assessment of organic waste recycling in agriculture: Gaps between methods and knowledge. *Adv Agron* 174:53–188. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2022.03.002>
- Awasthi MK, Duan Y, Awasthi SK, et al (2020) Emerging applications of biochar: Improving pig manure composting and attenuation of heavy metal mobility in mature compost. *J Hazard Mater* 389:. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122116>
- Barbier G, Gueyte R, L'Huillier L (2014) Détermination des teneurs en éléments traces métalliques dans les déchets verts
- Becquer T, Quantin C, Boudot JP (2010) Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia. *Eur J Soil Sci* 61:994–1004. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01294.x>
- Becquer T, Quantin C, Rotte-Capet S, et al (2006) Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *Eur J Soil Sci* 200–213. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x>
- Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot JP (2003) Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Sci Total Environ* 301:251–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00298-X)
- Bermond A, Varrault G, Sappin-Didier V, Mench M (2005) A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant Soil* 275:21–29. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-7599-1>
- Bolan NS, Baskaran S, Thiagarajan S (1996) An evaluation of the methods of measurement of dissolved organic carbon in soils, manures, sludges, and stream water. *Commun Soil Sci Plant Anal* 27:2723–2737. <https://doi.org/10.1080/00103629609369735>
- Bolaños-benítez V, Hullebusch ED Van, Birck J, et al (2020) Chromium mobility in ultramafic areas affected by mining activities in Barro Alto massif, Brazil: An isotopic study. *Chem Geol* 120000. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120000>
- Borch T, Kretzschmar R, Skappler A, et al (2010) Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ Sci Technol* 44:15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>

- Brunori C, Cremisini C, D'Annibale L, et al (2005) A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Anal Bioanal Chem* 381:1347–1354. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3124-5>
- Caricasole P, Provenzano MR, Hatcher PG, Senesi N (2011) Evolution of organic matter during composting of different organic wastes assessed by CP-MAS 13C NMR spectroscopy. *Waste Manag* 31:411–415. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.09.020>
- Chen YX, Huang XD, Han ZY, et al (2010) Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting. *Chemosphere* 78:1177–1181. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.029>
- Cheng J, Ding C, Li X, et al (2015) Heavy metals in navel orange orchards of Xinfeng County and their transfer from soils to navel oranges. *Ecotoxicol Environ Saf* 122:153–158. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.022>
- Chrysochoou M, Theologou E, Bompoti N, et al (2016) Occurrence, Origin and Transformation Processes of Geogenic Chromium in Soils and Sediments. *Curr Pollut Reports* 2:224–235. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>
- Chu Z, Fan X, Wang W, Huang W chiao (2019) Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards and estimation of heavy metals' environmental costs in leachate during food waste composting. *Waste Manag* 84:119–128. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.031>
- Ciba J, Zo M, Kluczka J, et al (2003) Comparison of methods for leaching heavy metals from composts. *Waste Manag* 23:897–905. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00128-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00128-4)
- de Souza C da CB, Amaral Sobrinho NMB do, Lima ESA, et al (2019) Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. *J Environ Manage* 247:291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.072>
- Disnar JR, Guillet B, Keravis D, et al (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: Scope and limitations. *Org Geochem* 34:327–343. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00239-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00239-5)
- Døelsch E, Deroche B, Van de Kerchove V (2006) Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean). *Chemosphere* 65:286–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.046>
- Dublet G, Juillot F, Morin G, et al (2012a) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochim Cosmochim Acta* 95:119–133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.030>
- Dublet G, Juillot F, Morin G, et al (2012b) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochim Cosmochim Acta* 95:119–133. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2012.07.030>
- El Fels L (2014) Suivi physico-chimique, microbiologique et écotoxicologique du compostage de boues de step mélangées à des déchets de palmier : validation de nouveaux indices de maturité. Institut National Polytechnique de Toulouse
- El Fels L, Zamama M, El Asli A, Hafidi M (2014) Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocellulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests. *Int Biodeterior Biodegrad* 87:128–137. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.09.024>

- Fandeur D, Juillot F, Fritsch E, et al (2010) Crystal-chemistry of Ni and Cr within phyllosilicates and Fe/mn oxyhydroxydes along a lateritic regolith in NC. In: EM61 - Mineralogy of mine wastes and contaminated soils. pp 337-
- Fandeur D, Juillot F, Morin G, et al (2009a) XANES evidence for oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environ Sci Technol* 43:7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- Fandeur D, Juillot F, Morin G, et al (2009b) Synchrotron-based speciation of chromium in an oxisol from new caledonia: Importance of secondary fe-oxyhydroxides. *Am Mineral* 94:710–719. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3073>
- Fang M, Wong JWC (1999) Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. *Environ Pollut* 106:83–89. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00056-1)
- Fangueiro D, Bermond A, Santos E, et al (2005) Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta* 66:844–857. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.036>
- Farrell M, Jones DL (2009) Heavy metal contamination of a mixed waste compost: Metal speciation and fate. *Bioresour Technol* 100:4423–4432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.023>
- Francou C (2003) Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains : influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - recherche d'indicateurs pertinents. INAPG (AgroParisTech)
- Garcia C, Moreno JL, Hernfindez T, et al (1995) Effect of composting on sewage sludges contaminated with heavy metals. *Bioresour Technol* 53:13–19. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00040-L](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00040-L)
- Gori A, Ferrini F, Fini A (2019) Reprint of: Growing healthy food under heavy metal pollution load: Overview and major challenges of tree based edible landscapes. *Urban For Urban Green* 45:126292. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2019.02.009>
- Greenway GM, Song QJ (2002) Heavy metal speciation in the composting process. *J Environ Monit* 4:300–305. <https://doi.org/10.1039/b110608m>
- Gustafsson JP, Persson I, Oromieh AG, et al (2014) Chromium(III) complexation to natural organic matter: Mechanisms and modeling. *Environ Sci Technol* 48:1753–1761. <https://doi.org/10.1021/es404557e>
- Hanc A, Szakova J, Svehla P (2012) Effect of composting on the mobility of arsenic, chromium and nickel contained in kitchen and garden waste. *Bioresour Technol* 126:444–452. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.053>
- Hassen A, Belguith K, Jedidi N, et al (2001) Microbial characterization during composting of municipal solid waste. *Bioresour Technol* 80:217–225. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00065-7)
- Hazarika J, Ghosh U, Kalamdhad AS, et al (2017) Transformation of elemental toxic metals into immobile fractions in paper mill sludge through rotary drum composting. *Ecol Eng* 101:185–192. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.02.005>
- He M miao, Tian G ming, Liang X qiang (2009) Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge. *J Hazard Mater* 163:671–677. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.013>
- Houles A, Vincent B, David M, et al (2018) Ectomycorrhizal Communities Associated with the Legume *Acacia spirorbis* Growing on Contrasted Edaphic Constraints in New Caledonia. *Microb Ecol*

76:964–975. <https://doi.org/10.1007/s00248-018-1193-1>

- Houot S, Cambier P, Benoit P, et al (2009) Effet d'apports de composts sur la disponibilité de micropolluants métalliques et organiques dans un sol cultivé. *Etude Gest des Sols* 16:255–274
- Houot S, Pons M-N, Pradel M, Tibi AT (2016) Recyclage de déchets organiques en agriculture - Effets agronomiques et environnementaux de leur épandage, Quae
- Idrees M, Batool S, Kalsoom T, et al (2018) Animal manure-derived biochars produced via fast pyrolysis for the removal of divalent copper from aqueous media. *J Environ Manage* 213:109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.003>
- Iwegbue CMA, Emuh FN, Isirimah NO, Egun AC (2007) Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in composts and compost-amended soils. *African J Biotechnol* 6:067–078. <https://doi.org/10.1002/chin.200748228>
- Jakubus M, Czekala J (2010) Chromium and nickel speciation during composting process of different biosolids. *Fresenius Environ Bull* 19:289–299
- Kamaludeen SPB, Megharaj M, Juhasz AL, et al (2003) Chromium-microorganism interactions in soils: remediation implications. *Rev Environ Contam Toxicol* 178:93–164. https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2_4
- Kierczak J, Neel C, Aleksander-Kwaterczak U, et al (2008) Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere* 73:776–784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.015>
- Kierczak J, Pietranik A, Pędziwiatr A (2021) Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. *Sci Total Environ* 755:. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>
- Kumar A, Joseph S, Tsechansky L, et al (2018) Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties. *Sci Total Environ* 626:953–961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.157>
- Labanowski J, Monna F, Bermond A, et al (2008) Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ Pollut* 152:693–701. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.054>
- Latham M, Quantin P, Aubert G (1978) Étude des sols de la Nouvelle-Calédonie Nouvel essai sur la classification, la caractérisation, la pédogénèse et les aptitudes des sols de Nouvelle-Calédonie. Paris
- Legros S, Levard C, Marcato-Romain C-E, et al (2017) Anaerobic Digestion Alters Copper and Zinc Speciation. *Environ Sci Technol* 51:10326–10334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01662>
- Li C, Li H, Yao T, et al (2021) Effects of swine manure composting by microbial inoculation: Heavy metal fractions, humic substances, and bacterial community metabolism. *J Hazard Mater* 415:. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125559>
- Li J, Song N (2020) Graphene oxide-induced variations in the processing performance, microbial community dynamics and heavy metal speciation during pig manure composting. *Process Saf Environ Prot* 136:214–222. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.028>
- Liu Y, Ma L, Li Y, Zheng L (2007) Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere* 67:1025–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.056>

- Löv Å, Sjöstedt C, Larsbo M, et al (2017) Solubility and transport of Cr(III) in a historically contaminated soil – Evidence of a rapidly reacting dimeric Cr(III) organic matter complex. *Chemosphere* 189:709–716. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.088>
- Lv B, Xing M, Yang J (2016) Speciation and transformation of heavy metals during vermicomposting of animal manure. *Bioresour Technol* 209:397–401. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.015>
- Marchand C, Lallier-Vergès E, Disnar JR, Kéravis D (2008) Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: A Rock-Eval pyrolysis approach. *Org Geochem* 39:408–421. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.018>
- Maturi KC, Banerjee A, Kalamdhad AS (2021) Assessing mobility and chemical speciation of heavy metals during rotary drum composting of *Ageratum conyzoides*. *Environ Technol Innov* 24:. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101871>
- Medina J, Monreal C, Chabot D, et al (2017) Microscopic and spectroscopic characterization of humic substances from a compost amended copper contaminated soil: main features and their potential effects on Cu immobilization. *Environ Sci Pollut Res* 24:14104–14116. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8981-x>
- Merrot P, Juillot F, Flipo L, et al (2022) Bioavailability of chromium, nickel, iron and manganese in relation to their speciation in coastal sediments downstream of ultramafic catchments: A case study in New Caledonia. *Chemosphere* 302:. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134643>
- Molaey R, Yesil H, Calli B, Tugtas AE (2021) Enhanced heavy metal leaching from sewage sludge through anaerobic fermentation and air-assisted ultrasonication. *Chemosphere* 279:130548. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130548>
- Nomeda S, Valdas P, Chen SY, Lin JG (2008) Variations of metal distribution in sewage sludge composting. *Waste Manag* 28:1637–1644. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.06.022>
- Oyetunji O, Bolan N, Hancock G (2022) A comprehensive review on enhancing nutrient use efficiency and productivity of broadacre (arable) crops with the combined utilization of compost and fertilizers. *J Environ Manage* 317:115395. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115395>
- Paillat J-M, Hassouna M, Robin P (2005) Abattements d’azote lors du compostage de fumier de vaches laitières : exemple de cinq élevages des Côtes d’Armor. Rennes
- Paredes C, Bernal MP, Cegarra J, et al (1996) Nitrogen transformation during the composting of different organic wastes. *Prog Nitrogen Cycl Stud* 121–125. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5450-5_19
- Pasquet C, Monna F, van Oort F, et al (2018) Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. *Environ Monit Assess* 190:. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>
- Payet N, Van de Kerchove V, Doelsch E, Moussard G (2008) Composts de déchets verts urbains réunionnais : origine des concentrations élevées en éléments traces métalliques (ETM)
- Peters KE (1986) Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *Am Assoc Pet Geol Bull* 70:318–329
- Pribyl DW (2010) A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma* 156:75–83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
- Province Sud (2018) Schéma Provincial de Prévention et de Gestion des Déchets 2018 – 2022

- Quantin C, Becquer T, Rouiller JH, Berthelin J (2002) Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Sci Soc Am J* 66:1797–1804. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1797>
- Quevauviller P (2002) Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *TrAC - Trends Anal Chem* 21:774–785. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)01105-6](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)01105-6)
- Quevauviller P, Rauret G, Lopez-Sanchez J-F, et al (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci Total Environ* 205:223–234. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
- Quevauviller P, Rauret G, Ure A, et al (1995) Preparation of Candidate Certified Reference Materials for the Quality Control of EDTA-and Acetic Acid-Extractable Trace Metal Determinations in Sewage Sludge-Amended Soil and Terra Rossa Soil Background of the Project. *Mikrochim Acta* 120:289–300. <https://doi.org/10.1007/BF01244439>
- Rehana MR, Joseph B, Gladis R (2020) Heavy Metal Stabilization in Sewage Sludge Composting Process. *Curr J Appl Sci Technol* 38–48. <https://doi.org/10.9734/cjast/2020/v39i1930789>
- Roba C, Roșu C, Pișteea I, et al (2016) Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environ Sci Pollut Res* 23:6062–6073. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4799-6>
- Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22:152–159
- Santos S, Costa CAE, Duarte AC, et al (2010) Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere* 78:389–396. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.008>
- Sebag D, Verrecchia EP, Cécillon L, et al (2016) Dynamics of soil organic matter based on new Rock-Eval indices. *Geoderma* 284:185–203. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.08.025>
- Singh J, Kalamdhad AS (2013) Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste (Water hyacinth). *Ecol Eng* 52:59–69. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.090>
- Smith SR (2009) A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ Int.* <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>
- Sun SS, Ao M, Geng KR, et al (2022) Enrichment and speciation of chromium during basalt weathering: Insights from variably weathered profiles in the Leizhou Peninsula, South China. *Sci Total Environ* 822:153304. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153304>
- Szulczewski MD, Helmke PA, Bleam WF (2001) XANES spectroscopy studies of Cr(VI) reduction by thiols in organosulfur compounds and humic substances. *Environ Sci Technol* 35:1134–1141. <https://doi.org/10.1021/es001301b>
- Tang J, Zhang J, Ren L, et al (2019) Diagnosis of soil contamination using microbiological indices: A review on heavy metal pollution. *J Environ Manage* 242:121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.061>
- Teitler Y, Cathelineau M, Ulrich M, et al (2019) Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites. *J Geochemical Explor* 196:131–155.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.009>

- Tella M, Doelsch E, Letourmy P, et al (2013) Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Manag* 33:184–192. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.021>
- Ulrich M, Cathelineau M, Muñoz M, et al (2019) The relative distribution of critical (Sc, REE) and transition metals (Ni, Co, Cr, Mn, V) in some Ni-laterite deposits of New Caledonia. *J Geochemical Explor* 197:93–113. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.017>
- Ure A, Davidson C (2008) *Chemical speciation in the environment*, Second Edt. John Wiley & Sons
- Vincent B, Jourand P, Juillot F, et al (2018) Biological in situ nitrogen fixation by an *Acacia* species reaches optimal rates on extremely contrasted soils. *Eur J Soil Biol* 86:52–62. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.03.003>
- Walter I, Martínez F, Cala V (2006) Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environ Pollut* 139:507–514. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.05.020>
- Wang YL, Tsou MC, Liao HT, et al (2020) Influence of soil properties on the bioaccessibility of Cr and Ni in geologic serpentinite and anthropogenically contaminated non-serpentinite soils in Taiwan. *Sci Total Environ* 714:136761. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136761>
- Wells MA, Ramanaidou ER, Zakaria Quadir M, et al (2022) Morphology, composition and dissolution of chromite in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia: Insight into ophiolite and laterite genesis. *Ore Geol Rev* 143:104752. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104752>
- Wu J, Zhang H, Shao LM, He PJ (2013) Nondestructive characterization of the contaminated biodegradable fraction of municipal solid waste using synchrotron radiation-induced micro-X-ray fluorescence. *Bioresour Technol* 132:239–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.066>
- Xu S, Chen M, Feng T, et al (2021) Use ggbreak to Effectively Utilize Plotting Space to Deal With Large Datasets and Outliers. *Front Genet* 12:. <https://doi.org/10.3389/fgene.2021.774846>
- Xu X, Xia L, Huang Q, et al (2012) Biosorption of cadmium by a metal-resistant filamentous fungus isolated from chicken manure compost. *Environ Technol (United Kingdom)* 33:1661–1670. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.641591>
- Zhan J, Han Y, Xu S, et al (2022) Succession and change of potential pathogens in the co-composting of rural sewage sludge and food waste. *Waste Manag* 149:248–258. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.06.028>
- Zheng G Di, Gao D, Chen T Bin, Luo W (2007) Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting. *J Hazard Mater* 142:216–221. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.003>
- Zhou S, Jiang Z, Shen J, et al (2023) Biochar-amended compost as a promising soil amendment for enhancing plant productivity: A meta-analysis study. *Sci Total Environ* 879:163067. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163067>
- Zorpas AA, Inglezakis VJ, Loizidou M (2008) Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite. *Waste Manag* 28:2054–2060. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.09.006>

Chapitre 4 MOBILITE DU NICKEL, CHROME,
CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES
AVEC ET SANS AMENDEMENT

Le chapitre précédent a montré que le processus de compostage influençait les fractions mobiles du nickel, du chrome, du cuivre et du zinc du compost. En effet, nos résultats ont mis en évidence une stabilisation des fractions mobiles du nickel, du cuivre et du zinc à maturité du compost, qui serait liée à la capacité de la matière organique à créer des complexes organo-métalliques stables. Le réservoir extractible EDTA total (Q_1+Q_2) des ETM dans le compost mature suit l'ordre décroissant : Zn >> Cu > Ni > Cr. Bien que les pourcentages extraits par rapport aux concentrations totales soient faibles pour le nickel et le chrome, les concentrations extraites (mg.kg^{-1}) correspondantes sont élevées. Pour le nickel, le réservoir extractible EDTA total, *i.e.* 30 mg.kg^{-1} représente la moitié des concentrations (pseudo)totales autorisées par la réglementation NFU 44-095 dans les composts de boues de STEP. Pour le chrome, le réservoir extractible EDTA total est plus faible, *i.e.* 7 mg.kg^{-1} , mais le réservoir rapidement extractible EDTA (Q_1) est multipliée par deux au cours du compostage. De tels résultats suggèrent un risque environnemental et sanitaire non-négligeable pour ces deux éléments, lié à leur potentialité de mobilisation. Ainsi, des questionnements demeurent quant au devenir de ces ETM après épandage sur les sols agricoles du territoire dont les caractéristiques physico-chimiques peuvent être particulièrement contrastées.

Deux filières agricoles de Nouvelle-Calédonie pourraient être identifiées comme des voies judicieuses de valorisation d'un compost présentant de telles concentrations en nickel et en chrome. La première est la filière sylvicole dont la moitié des parcelles sont présentes sur Ferralsols dérivés de substrats ultrabasiques (pers.com SudForêt). La sylviculture représente une voie judicieuse de recyclage car il n'existe pas de risque de contamination des ressources alimentaires. Cependant, les sols sur lesquels sont implantés les arbres sont particulièrement drainants en raison de leur texture grossière, et des épisodes fréquents d'engorgement pourraient favoriser la lixiviation des ETM consécutivement à la réduction des phases porteuses du nickel et du chrome, *i.e.* les oxydes de fer et de manganèse (Quantin et al. 2002; Fandeur et al. 2009a; Borch et al. 2010). L'apport de matière organique *via* l'épandage du compost pourra également favoriser le transfert d'ETM en créant des complexes organo-métalliques solubles (Hernandez-Soriano and Jimenez-Lopez 2012). La seconde filière de valorisation du compost est l'arboriculture fruitière, notamment l'agrumiculture, qui représente la deuxième production de fruits du territoire (DAVAR 2010). Dans cette filière, la culture d'oranges représente les plus grandes surfaces de vergers, dont les trois quarts sont localisées dans le bassin versant de la Foa présentant des sols présentant de faibles concentrations en nickel et en chrome. L'accumulation des ETM en arboriculture serait moindre comparé aux céréales, légumes feuilles ou légumes racines (Houot et al. 2009; Cheng et al. 2015; Roba et al. 2016; ADEME 2017; Gori et al. 2019). Ainsi, bien que le compost soit susceptible d'engendrer une accumulation d'ETM sur ce type de sol contenant naturellement des

concentrations faibles, le risque de transfert de ces ETM dans le système compost-sol-plante devrait être faible.

La littérature indique également que l'apport de compost peut modifier la mobilité des ETM du sol (**Chapitre 1, 3.3.**). Des résultats contrastés et variables sont répertoriés selon la nature du compost, le type de sol et les ETM considérés. De plus, des études antérieures ont montré que les caractéristiques du sol amendé jouent un rôle plus important sur le devenir à long terme des ETM du sol que la nature du compost (Smith 2009; Paradelo et al. 2018). La fraction mobile des ETM dans les sols amendés dépend des propriétés physico-chimiques des sols, le pH ou la teneur en matière organique, mais également de la fréquence et de la répétition des apports sur le long terme (Smith 2009; Houot et al. 2014). Cependant, à notre connaissance, il n'existe aucune étude sur l'impact de l'épandage d'un compost présentant de telles concentrations en nickel et en chrome géogènes, sur le devenir de ces deux ETM dans le sol après épandage. En modifiant les paramètres physico-chimiques des sols par épandage de compost, la question est de savoir si les fractions mobiles du nickel, chrome, cuivre et zinc de ces sols va varier ? Et est-ce que ces variations sont fonction du type de sol considéré ?

L'objectif du chapitre 4 est d'étudier le comportement des ETM dans deux types de sols agricoles représentatifs des deux filières agricoles favorables à une valorisation de ce type de compost en Nouvelle-Calédonie :

- (I) Un Ferralsol dérivé de substrats ultrabasiques qui présente des concentrations élevées en nickel et en chrome, *i.e.* jusqu'à 7 000 mg.kg⁻¹ et 30 000 mg.kg⁻¹ respectivement (Vincent et al. 2018), sol largement utilisé en sylviculture sur le territoire, et particulièrement en Province Sud ;
- (II) Un Fluvisol qui présente de faibles concentrations en nickel et en chrome, *i.e.* environ 20 mg.kg⁻¹ et 50 mg.kg⁻¹ respectivement, sol du bassin versant de la Foa qui représente le plus grand bassin de productions d'agrumes du territoire.

L'impact de l'épandage sur la mobilisation des ETM a été évaluée à travers la mise en œuvre d'extractions cinétiques EDTA sur le sol témoin et le sol amendé dont les résultats sont comparés à ceux du compost. Ces dernières permettent de discriminer deux réservoirs extractibles d'ETM, *i.e.* un réservoir rapidement extractible (Q_1) et un réservoir moins rapidement extractible (Q_2) (Fangueiro et al. 2005) ; et ainsi d'appréhender théoriquement la mobilité des ETM sur le court (Q_1) et le long terme (Q_1+Q_2) en réponse à l'épandage.

Les résultats obtenus sont présentés en trois parties. La première partie concerne les Ferralsols utilisés en sylviculture et elle est présentée sous forme d'article "*Ni and Cr remobilization from ultramafic soils*

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

after compost input: Evidence from EDTA kinetic extractions in New Caledonia” soumis dans le journal Environmental Chemistry Letters. La deuxième partie concerne les Fluvisols utilisés en agrumiculture et elle est présentée sous forme d'ébauche d'un article intitulé *“Effect of geogenic Cr- and Ni-rich compost inputs on trace metal mobility in a low trace metal soil : a preliminary assessment”*. La troisième partie, rédigée en français, concerne les résultats d'une analyse statistique destinée à mettre en évidence l'influence des paramètres physico-chimiques des deux types de sols sélectionnés sur les réservoirs extractibles EDTA des ETM étudiés

I. Ni and Cr remobilization from ultramafic soils after compost input: Evidence from EDTA kinetic extractions in New Caledonia

Authors: Perrine Klein^{1,2,a}, Peggy Gunkel-Grillon², Farid Juillot^{3,4}, Hélène Kaplan¹, Anthony Pain¹, Frédéric Feder^{5,6}, Audrey L  opold¹

¹ IAC Institut Agronomique néo-Calédonien,   quipe SolVeg, 98848 Noumea, New Caledonia, France.

² UNC Université de la Nouvelle-Calédonie, Institut des Sciences Exactes et Appliquées, BP R4, 98851 Noumea Cedex, New Caledonia, France.

³ IRD Institut de Recherche pour le Développement, ERL 206 IMPMC, 98848 Noumea, New Caledonia, France.

⁴ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université, UMR 7590 CNRS, MNHN, IRD, 75252 Paris Cedex 5, France.

⁵ Cirad, UPR Recyclage et Risque, 34398 Montpellier, France.

⁶ Recyclage et risque, Univ Montpellier, Cirad, 34398 Montpellier, France.

^a corresponding author: klein.perrine@outlook.fr, +687 72 92 11

Abstract (*less than 250 words*)

Compost inputs are known to improve soil fertility and represent a valuable way to valorize organic wastes. However, compost application could increase metal mobility in metal-concentrated soils, generating environmental and health risks. The aim of this study was to assess the influence of a single compost input on the evolution of Ni and Cr mobility, in ultramafic Ferralsols from New Caledonia. The behavior of Cu and Zn, usually found in compost, was also assessed for comparison purposes on metal mobility origin. The approach relied on EDTA kinetic extractions, which measures the evolution of metal release by discriminating a rapidly and a slowly extractable pool. The results indicated an increase in the extractable pools for all the metals in amended soils compared to their control. More interestingly, they showed the enhanced Ni and Cr mobility observed after compost input came from ultramafic soils, while Cu and Zn mainly originated from compost. Although quite low when expressed as a percentage of total concentration, <10% and <1%, respectively, the amounts of Ni and Cr remobilized corresponded to significant extractable concentrations, <500 and <100 mg kg⁻¹ respectively, confirming the environmental and health risks. Before improving ultramafic Ferralsols with compost input, it is important to monitor metal mobility in not only different agricultural settings in New-Caledonia, but also in other ultramafic geological settings worldwide.

Keywords (6 keywords): Compost; Ultramafic Ferralsols; EDTA kinetic extraction; Extractable pools; Ni and Cr remobilization.

I.1. Introduction

Soils derived from ultramafic rocks, widespread in tropical regions, contain high nickel (Ni) and chromium (Cr) contents (Kierczak et al. 2021). For cultivation purposes, these soils require nutrient inputs to overcome their low fertility. Spreading compost, which is a stabilized organic matter (Sharma et al. 2019) appears to be a good solution, but with the risk of increasing the mobility of Ni and Cr in amended soils (Amir and Pineau 2003; Cerdeira-Pérez et al. 2019). Organic matter decomposition yields dissolved organic ligands that can bind these metals and further increase their concentration in the soil solution (Gustafsson et al. 2014). Moreover, organic matter input can modify the bio-physico-chemical parameters of the soil such as pH or microbial activity, which in turn, can enhance (bio)dissolution of Ni- and Cr-bearing mineral species, such as manganese and iron oxy-hydroxides or clay minerals (Quantin et al. 2002; Borch et al. 2010). Such an increase in Ni and Cr mobility might be of environmental and health concern for local communities regarding their potential toxicity and their high concentrations in ultramafic soils (Kierczak et al. 2021).

In New Caledonia, Ferralsols from ultramafic rocks, covering one third of the island, contain up to 7,000 mg kg⁻¹ of Ni and 30,000 mg kg⁻¹ of Cr (Vincent et al. 2018). Mobilizable fractions of Ni and Cr are relatively low in these soils, <10% and <1% of total concentration respectively (Pasquet et al. 2018). However, Ni has been shown to accumulate in plants, notably crops, suggesting significant bioavailability (Kierczak et al. 2021). Additionally, despite much lower Cr availability due to the greater stability of Cr-bearing minerals (Sun et al. 2022), significant Cr(VI) concentrations have been reported in the soil solution of mining sediments (Gunkel-Grillon et al. 2014) or ultramafic soils with use of a mineral phosphorus fertilization (Becquer et al. 2010). Composts produced of sewage sludges, with green wastes mixture coming from these ultramafic Ferralsols, could also contain naturally high Ni and Cr contents. Composts are known to contain anthropogenic copper (Cu) and zinc (Zn) (Tella et al. 2013), but there is a lack of knowledge concerning the evolution of geogenic Ni and Cr and anthropogenic Cu and Zn mobility upon compost-amended Ferralsols.

In this study, we want to determine if compost input, rich in Ni and Cr, on ultramafic Ferralsols rich in Ni and Cr, induces the presence of high contents of mobile Ni and Cr in amended soils, which would generate environmental and health risks. We also want to know if mobile metals are geogenic metals released from the soils or if they are from compost. To answer these questions, kinetic extractions with EDTA were applied on compost, on both control soils and amended soils. The study of the leaching behavior of metals, using kinetic extraction techniques, makes it possible to estimate a total pool of extractable metals which are mobile, and also to discriminate the rapidly and slowly extractable pools (Fangueiro et al. 2005). These two pools yield relevant information of the short and long-term dynamics

of metals that translates to potential short and long-term risks of release in the environment. To our best knowledge, this study is the first to assess the influence of compost on the origin of Ni, Cr, Cu and Zn release in a Ni- and Cr-rich ultramafic Ferralsol.

I.2. Experimental

Study sites are in the South of the main Island of New Caledonia (**Figure SI 4-2**). The information related to sample description, chemical and physical analysis and control quality with statistical analysis can be found in *Text SI 4-1*.

Ni, Cr, Cu and Zn kinetic extractions (10, 20, 40, 60, 120, 240, 420, 840, and 1440 min) were carried out in duplicate on compost, control soils without any compost inputs, on amended soils with a single application of compost, using a batch mode with a 0.05M Na₂-EDTA solution (Quevauviller et al. 1996), before ICP-OES analyses. Kinetic EDTA extraction curves can be modeled as the sum of two first-order reactions according to equation (1) (Fangueiro et al. 2005):

$$Q_i(t) = Q_1(1 - e^{-k_1 t}) + Q_2(1 - e^{-k_2 t}) + \varepsilon_i \quad (1)$$

where $Q_i(t)$ (mg kg⁻¹) is the amount of metal extracted per weight unit at a time t (min). Q_1 and Q_2 are respectively the rapidly and slowly extractable pools, the sum ($Q_1 + Q_2$) is named the total extractable pool. ε_i is the standard error. k_1, k_2 (min⁻¹) are the kinetic constant rates associated with Q_1 and Q_2 respectively. Q_1, Q_2, k_1 and k_2 were retrieved from equation (1) after fitting the experimental kinetic data through a non-linear regression analysis using CurveExpert Professional (2.7).

The non-extractable pool, Q_3 was calculated according to equation (2):

$$Q_3 = Q_{tot} - (Q_1 + Q_2) \quad (2)$$

where Q_{tot} is the total concentration of the selected metal.

I.3. Results and discussion

I.3.1. Physical and chemical properties of the studied compost and soils

Compost, with 33% organic matter, 1.15% P, and 1.08% K and C/N ratio equal to 8.8, showed all characteristics needed to improve soil quality for agricultural purposes (**Table SI 4-5**). Total Cu and Zn contents, *i.e.*, 92 and 296 mg kg⁻¹ respectively, were below threshold values of NFU 44-095 French regulation, *i.e.*, 300 and 600 mg kg⁻¹ respectively, and of AS4454 Australian volunteer regulation, *i.e.*, 150 and 300 mg kg⁻¹ respectively. They were also below those reported for a similar tropical compost from La Réunion, *i.e.*, 294 and 553 mg kg⁻¹ respectively (Legros et al. 2017). In contrast, total Ni and Cr contents, *i.e.*, 465 and 1 409 mg kg⁻¹ respectively accounted for up to ten times thresholds limits authorized by French regulation, *i.e.*, 60 and 120 mg kg⁻¹ respectively and Australian regulation, *i.e.*, 60 and 100 mg kg⁻¹ respectively. These contents were much higher than those reported in a tropical compost composed of mixed municipal and green wastes from La Réunion, *i.e.*, 61 and 55 mg kg⁻¹ respectively (Doelsch et al. 2010), suggesting that New Caledonia is an interesting model to study Ni and Cr evolution in compost-amended soils.

Non-amended soils showed a low fertility (low organic matter, dissolved organic carbon, P, K contents, and low cation exchange capacity) and were slightly acidic (pH<6.2) (**Table SI 4-5; Figure SI 4-6**) confirming the need for organic inputs to improve their agricultural productivity. Their total Fe, Mn, Ni, and Cr contents were very high, *i.e.*, up to 540 000 mg kg⁻¹, 6 600 mg kg⁻¹, 5 000 mg kg⁻¹ and 23 000 mg kg⁻¹ respectively, while their Cu and Zn contents were low, *i.e.*, below 38 and 437 mg kg⁻¹ respectively.

Amended soils showed increased pH, dissolved organic carbon, organic matter, cation exchange capacity, P, and K contents and a decrease by half of their C/N ratio compared to their control. All these changes are considered to improve the quality of these ultramafic soils, as described by Sharma et al. (2019). On the contrary, organic inputs did not significantly modify the total metal contents, *i.e.*, Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, and Zn, of amended soils compared to control soils (**Table SI 4-5; Figure SI 4-6**).

I.3.2. Metal mobility assessment

I.3.2.1. Compost

In compost, total extractable pools (Q_1+Q_2 in mg kg⁻¹) of metals ranked as Cr<Cu~Ni<<Zn, with respectively mean values of 6.76±3.02, 28.70±2.97, 37.37±1.31 and 166.00±44.81 mg kg⁻¹ (**Table SI 4-7**). Comparison with regulations suggested that a risk could have arisen from Ni and Zn, whose total extractable pool represented more than half the guidelines values.

When expressed as total extractable fractions (% Q_1+Q_2), metals ranked as Cr<Ni<Cu<Zn, with respective mean values of 0.47±0.19%, 8.07±0.68%, 31.16±0.45%, and 55.73±3.37% (**Table SI 4-7**). Cu

and Zn were thus significantly more mobile than Ni and Cr which showed a very low mobility. These results are in agreement with previous studies that reported Cu and Zn as the most mobile elements in compost, while Ni and Cr were reported to be less mobile, as indicated by their main occurrence in residual fraction of sequential extractions (Maturi et al. 2021; Xu et al. 2022).

1.3.2.2. Control soils

In control soils, total extractable pools (Q_1+Q_2 in mg kg^{-1}) of metals ranked as $\text{Cu}<\text{Zn}<\text{Cr}<\text{Ni}$, with respective mean values of 1.05 ± 0.08 , 1.83 ± 0.46 , 12.59 ± 1.57 and 21.76 ± 20.11 mg kg^{-1} (**Table SI 4-7**). These low concentrations suggest a weak environmental risk linked to metal mobility, under natural conditions.

When expressed as total extractable fractions (% Q_1+Q_2), metals ranked as $\text{Cr}<\text{Zn}\sim\text{Ni}<\text{Cu}$, with respective mean values of $0.06\pm 0.01\%$, $0.60\pm 0.25\%$, $0.63\pm 0.71\%$, and $3.17\pm 0.39\%$ (**Table SI 4-7**). Thus, under natural conditions, extractable fractions of these metals are low as reported by Pasquet et al. (2018).

The mean value of the Q_1/Q_2 ratio was <0.83 for all four metals. This ratio indicates that the largest fraction was released more slowly. Therefore, the potential environmental and health risks associated with Ni, Cr, Cu and Zn would likely be a long-term risk in non-amended soils.

1.3.2.3. Amended soils

In amended soils, total extractable pools (Q_1+Q_2 in mg kg^{-1}) of metals ranked as $\text{Cu}<\text{Zn}<\text{Cr}<\text{Ni}$, with respective mean values of 4.86 ± 2.41 , 16.63 ± 9.30 , 68.80 ± 33.72 and 212.65 ± 252.93 mg kg^{-1} (**Table SI 4-7**). These values were between 4 and 100 times higher than those measured in control soils, which suggests that an environmental risk might have occurred from metals in soil, after compost application.

Moreover, all kinetic curves computed according to equation (1) for amended soils were significantly higher than those computed for their control ($p\text{-value}<0.05$) (**Figure 4-1; Figure SI 4-8**). In amended soils, total extractable fractions (% Q_1+Q_2) of the metals ranked as $\text{Cr}<\text{Ni}<\text{Zn}<\text{Cu}$, with respective mean values of $0.33\pm 0.16\%$, $3.79\pm 4.16\%$, $4.56\pm 2.59\%$, and $12.55\pm 4.41\%$ (**Table SI 4-7**). As already reported for compost, Cu and Zn were more mobile than Cr and Ni. These results are in agreement with previous studies that reported strong Cu binding by organic matter and increased Zn extractability in amended soils (Paradelo et al. 2018).

Significantly larger extractable pools of metals measured in Soil₁ that received 25 t ha^{-1} of compost compared to Soil₂ that received 6 t ha^{-1} (**Figure 4-1; Table SI 4-7; Figure SI 4-8**), *i.e.*, between 1.2 and 6 times higher in amended-Soil₁, confirming this effect of compost adding on metals dynamics.

Finally, total extractable pools of metals were systematically smaller in Soil₃ that was sampled 11 months after compost application compared to Soil₁ and Soil₂ that were sampled only 1 month after compost application (*Figure 4-1; Table SI 4-7; Figure SI 4-8*). This latter result suggests that the enhanced mobility of metals induced by compost application on ultramafic soils might attenuate upon long-term in-situ compost mineralization.

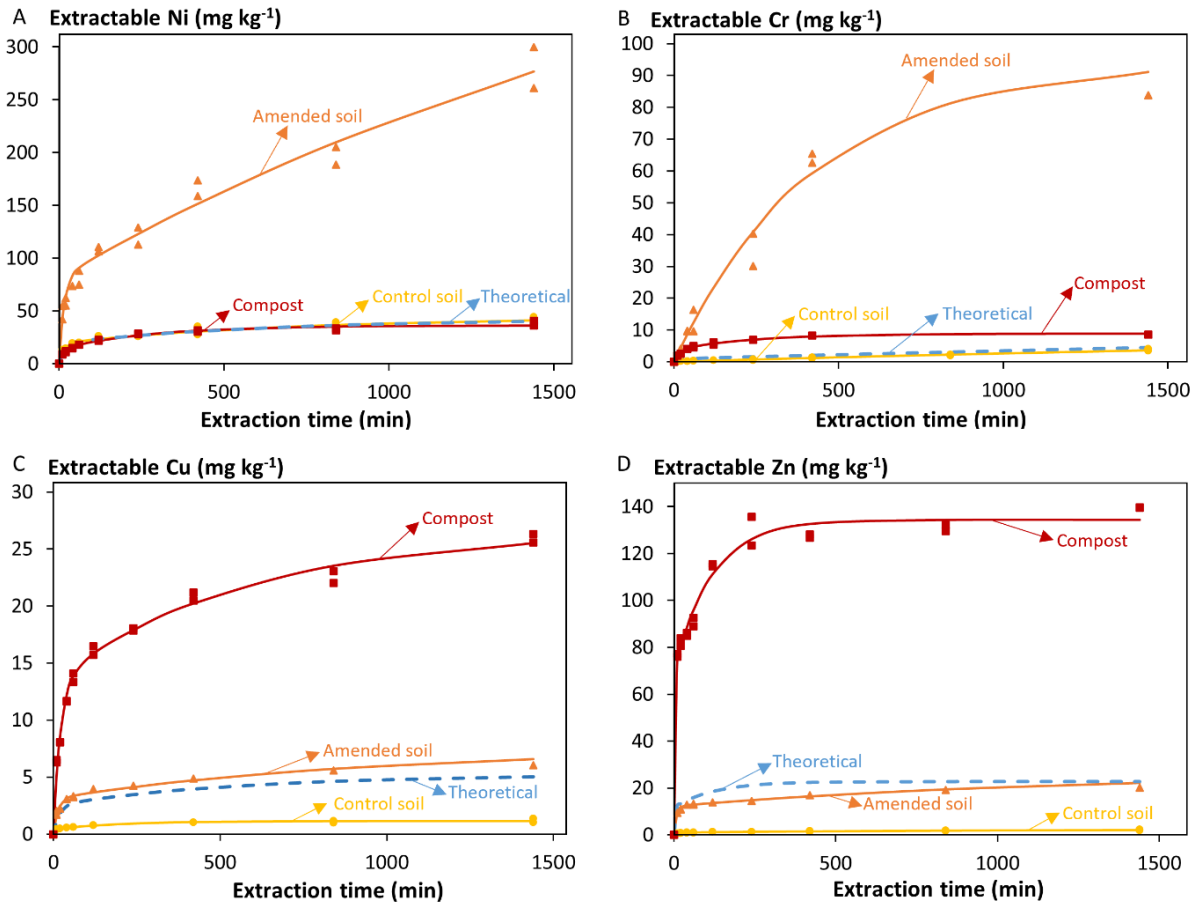


Figure 4-1: Extractable Ni (A), Cr (B), Cu (C) and Zn (D) (mg kg⁻¹) obtained by kinetic EDTA extractions for compost (red square), control (yellow circle) and amended (orange triangle) soil₁. The blue dashed line is the theoretical extractable metal concentration calculated for amended Soil₁ and considering extractable metals provided by the compost and by the control soil. For Ni and Cr, extractable contents in amended soil are higher than the blue dashed line indicating that they are remobilized from mineral-bearing phases of the soil. For Cu and Zn, extractable contents in amended soil are superimposable to the blue dashed line indicating that they are mainly provided by compost having the higher extractable metal content

1.3.3. Origin of mobile metals in amended soils

The total extractable pools, theoretically arising from compost and from control soils, were calculated and compared to values measured in amended soils. Ratio “measured/theoretical in amended soil” provide information on the influence of compost on metal mobility (**Table SI 4-9**). More the ratio is $\gg 1$, more metals are released in higher quantity in amended soils than theoretically, coming from a metal remobilization either of the soil or of the compost.

For Cu and Zn, extractable pools (Q_1 and Q_2 in mg kg^{-1}) were higher in compost than in control or amended soils (**Table SI 4-7, Figure 4-1**). Ratios of measured to theoretical in amended soils ranged from 1.2 to 2.5 and from 0.8 to 1.8 (**Table SI 4-9**), highlighting that the increase of Cu and Zn extractable pools was a result of compost input. Moreover, direct relationships between these pools and compost input were also supported by the highly significant and positive correlations between extractable pools and dissolved organic carbon or cation exchange capacity, whose increases were directly related to compost inputs (**Table SI 4-10**).

For Ni and Cr, extractable pools (Q_1 and Q_2 in mg kg^{-1}) were higher in amended soils than in compost or control soils (**Table SI 4-7, Figure 4-1**). This suggests that the increase of Ni and Cr extractable pools observed in amended soils did not come from the extractable pools of the compost. Ratios of measured to theoretical in amended soils, obtained for Ni and Cr, ranged from 2.6 to 17.0 and from 2.3 to 9.0 (**Table SI 4-9**). These values emphasized an indirect impact of compost input leading to a massive remobilization of Ni and Cr, likely arising from soil. Biological activity following compost input could reduce manganese and iron-oxides in these soils, and therefore increase Ni and Cr extractability (Quantin et al. 2002; Borch et al. 2010). This indirect impact was also suggested by either no or low correlations between extractable Ni and Cr pools and soil characteristics, *i.e.*, pH, C/N ratio, dissolved organic carbon and cation exchange capacity (**Table SI 4-10**). Nevertheless, better correlations between Cr- Q_2 pool and these soil parameters could suggest complexation of Cr(III) by organic matter even if metal speciation was not assessed here (Gustafsson et al. 2014; Löv et al. 2017).

I.4. Conclusion

This study demonstrates, for the first time, that a single compost input on ultramafic Ferralsols, significantly increases extractable pools, by a mean of 100-fold for Ni, 6-fold for Cr, 4-fold for Cu and 16-fold for Zn. The primary source of mobile Cu and Zn in amended soils was from compost, while the presence of mobile Ni and Cr was attributed to a massive remobilization of Ni and Cr from the mineral-bearing phases of ultramafic Ferralsols. Although extractable fractions of Ni and Cr remained low in amended soils, <10% and <1% respectively, their absolute concentrations were especially high, <500 and <100 mg kg⁻¹ respectively, indicating an environmental and health risk. This risk has been confirmed after a single application of compost, so it must be seriously considered as the effect of repeated applications is unknown. Before improving the quality of ultramafic Ferralsols with compost input, it is not only necessary to monitor metal mobility in different agricultural settings in New-Caledonia, but also in other ultramafic geological settings worldwide.

I.5. Supplementary material

Text SI 4-1: Experimental

2.1. Sample description

New Caledonia is a French archipelago located in the South-West Pacific (**Figure SI4.2**). Study sites are in the South of the main Island, characterized by a tropical climate and a high cumulative precipitation (more than 4000 mm in 2021).

In three ultramafic soils from forestry parcels, *i.e.*, Soil₁, Soil₂ and Soil₃, both control soils without any compost inputs, and amended soils with a single application of compost, were sampled in the 0-20 cm horizon at the base of a tree on the same parcel's block. One sample represented nine composite samples for Soil₁ and Soil₂, and six composite samples for Soil₃. For all parcels, applied compost is a mixture of sewage sludges and green wastes. The amount of dry compost applied was 25 t ha⁻¹ for Soil₁ and 6 t ha⁻¹ for Soil₂ and Soil₃ regarding the planting density (**Table SI4.3**). The use of the three soils taken from different plots and having received different doses of compost aimed to ensure the reproducibility of the results observed. The sampling time after compost application was within one month for Soil₁ and Soil₂ and 11 months for Soil₃.

2.2. Chemical and physical analysis

Soils and composts were air-dried at room temperature, sieved at 2 mm, before being analyzed for: percentage of humidity (AFNOR, 2000), pH (NF ISO 10390), and crushed at 0.1 mm for cation exchange capacity (NFX31-130), total carbon and nitrogen by dry combustion with a CHN analyzer (IRMS Sercon Integra 2), dissolved organic carbon (Ciavatta et al. 1989) was measured with a TOC-L-CSH (Shimadzu N°H54205000462) by the ISO-9001 certified LAMA laboratory (Imago IRD, Noumea, New Caledonia). Percentage organic matter was calculated by multiplying the total carbon content by the van Bemmelen factor, 1.724 (Pribyl 2010), assuming that total carbon content was organic carbon. In addition, total concentrations of phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), iron (Fe), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu), and zinc (Zn) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES VARIAN® 730ES) after alkali fusion (EN ISO 14869-2).

2.3. Control quality and statistical analysis

Quality control was performed for each element analysis by calculating the z-score statistic indicator of the calibration standards set, intern soil reference samples, and certified reference material (BCR n°483 sewage amended soil (European Commission)). The average blanks were negligible and blank concentrations were subtracted from sample concentrations. All data were presented after blank

correction. All relevant material was conveniently rinsed with distilled water, left in a 10% HNO₃ bath for 24h, rinsed again with distilled water and with ultrapure water, and dried at room temperature. Analyses on certified reference material and an intern reference sample were used to control the stability and accuracy of ICP-OES measurements throughout the analytical session. Statistical analyses were performed with R software (R-i386 4.1.2) with rstatix and FSA packages for non-parametric test Wilcoxon test and correlation matrix was performed with the Spearman method. The statistical parameters used to access the validity of the fitting process are the standard error (ϵ_i) and correlation coefficient (R^2) which are indicators of good curve fitting (**Table SI4.4**). All curves exhibit $R^2 \geq 0.98$, except Cr fitting for the control of Soil₁.

Figure SI 4-2: Map of the sampling sites

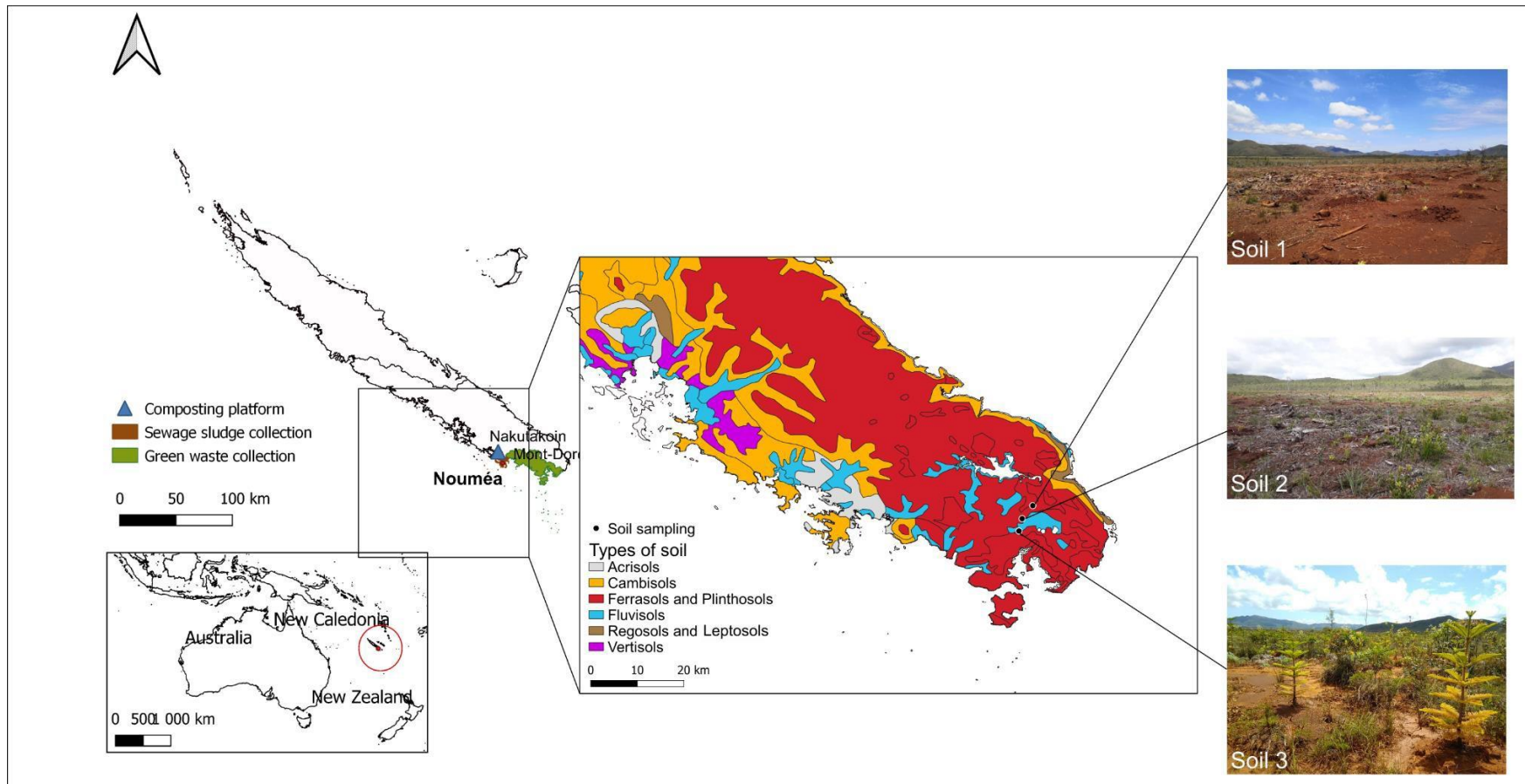


Table SI 4-3: Dose explanation of compost input

Soil	Compost input (kg raw material)	Dry matter (%)	Dry compost input (kg)	Soil dry equivalent (kg)*	Soil + compost amount (kg)	% by mass of soil	% by mass of compost
Soil₁	48	64	31	163	193	84	16
Soil₂	12	53	6	163	169	96	4
Soil₃	12	64	8	166	174	96	4

*For calculating the amount of dry equivalent, the volume of soil was estimated at 0.125 m³ for *Soil₁* and *Soil₂*, and 0.128 m³ for *Soil₃*. The bulk density corresponded to 1.3 g cm⁻³.

The input of compost represented an amount supplied by tree. In these forestry soils, the planting density was 833 trees for 1 ha of land.

Table SI 4-4: Kinetic constant rates

k_1 and k_2 (min^{-1}), the standard error (ϵ_i) and correlation coefficient (R^2) of the EDTA kinetic extractions models

Trace metal element	Matrices	Fertilization	k_1 min^{-1}	k_2 min^{-1}	ϵ mg kg^{-1}	R^2
Ni	Compost ($\pm\text{sd}$)		0.090 (0.030)	0.0042 (0.0008)	1.47 (0.38)	0.99
	Soil₁	Control	0.065	0.0014	2.45	0.99
		Amended soil	0.067	0.0004	12.30	0.99
	Soil₂	Control	0.103	0.0007	0.21	0.99
		Amended soil	0.175	0.0026	5.44	0.99
	Soil₃	Control	0.114	0.0048	0.56	1.00
		Amended soil	0.061	0.0024	1.94	0.99
	Cr	Compost ($\pm\text{sd}$)		0.056 (0.007)	0.0040 (0.0001)	0.25 (0.01)
Soil₁		Control	0.000	0.0003	2.07	0.71
		Amended soil	0.002	0.0024	3.90	0.99
Soil₂		Control	0.098	0.0005	0.19	1.00
		Amended soil	0.020	0.0005	3.74	0.98
Soil₃		Control	0.211	0.0019	0.39	1.00
		Amended soil	0.081	0.0026	2.02	0.98
Cu		Compost ($\pm\text{sd}$)		0.057 (0.016)	0.0022 (0.0006)	0.90 (0.30)
	Soil₁	Control	0.234	0.0048	0.07	0.99
		Amended soil	0.070	0.0011	0.25	0.99
	Soil₂	Control	0.141	0.0019	0.05	0.99
		Amended soil	0.068	0.0028	0.20	0.99
	Soil₃	Control	0.319	0.0065	0.04	0.99
		Amended soil	0.074	0.0028	0.12	0.99
	Zn	Compost ($\pm\text{sd}$)		2.367 (0.090)	0.0090 (0.0006)	6.35 (2.74)
Soil₁		Control	0.084	0.0011	0.14	0.98
		Amended soil	0.132	0.0008	0.73	1.00
Soil₂		Control	0.084	0.0007	0.04	1.00
		Amended soil	0.162	0.0034	0.54	1.00
Soil₃		Control	0.066	0.0050	0.10	0.99
		Amended soil	0.191	0.0088	0.57	0.98

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Table SI 4-5: Physico-chemical parameters of compost and soils

Physico-chemical parameters of compost and Soil₁, Soil₂ and Soil₃ (control and amended). Weight %Clay, Silt and Sand fractions, pH, C/N ratio, dissolved organic carbon (DOC, mg kg⁻¹), organic matter (OM, g 100 g⁻¹), cationic exchange capacity (CEC, cmol₍₊₎ kg⁻¹), and concentrations (mg kg⁻¹) of phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu) and zinc (Zn). Numbers in brackets correspond to the standard deviation (n=2)

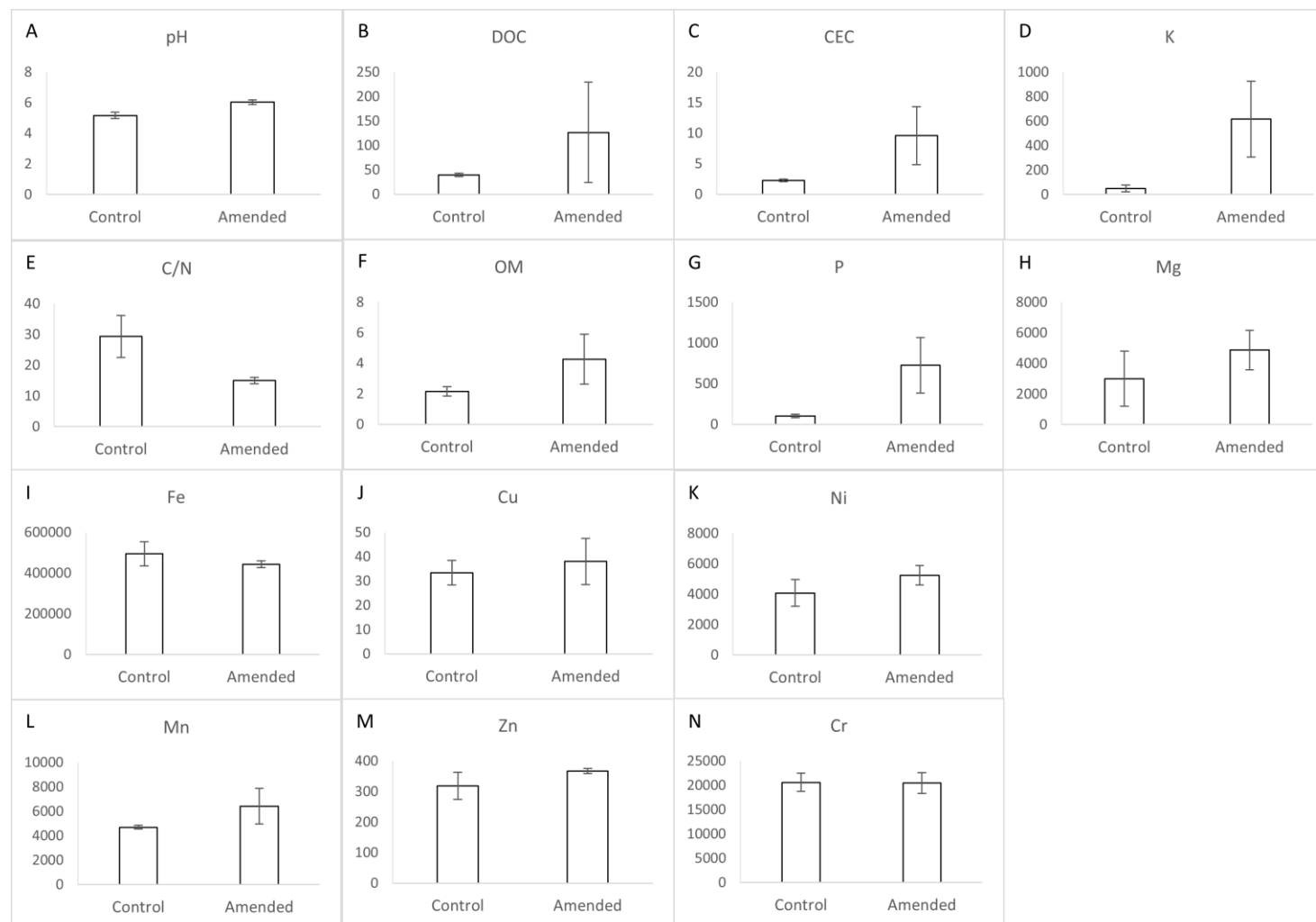
Parameters	Units	Compost (±sd)		Soil ₁	Soil ₂	Soil ₃
Clay	%	-	Control	2.6	0.1	1.7
Silt		-	Control	9.9	11	10
Sand		-	Control	86	87	86
pH		6.0	Control	5.1	5.0	5.4
		(0.1)	Amended	6.2	5.9	6.0
C/N		8.8	Control	37	27	24
		(0.8)	Amended	14	15	16
DOC	mg kg ⁻¹	2 348	Control	42	41	36
		(378)	Amended	245	73	62
OM	g 100g ⁻¹	33	Control	2.1	2.5	1.9
		(8.1)	Amended	6.1	3.7	3.0
CEC	cmol ₍₊₎ kg ⁻¹	65	Control	2.3	2.4	2.0
		(0.2)	Amended	15	7.7	6.1
P		11 513	Control	124	107	79
		(2 139)	Amended	1 035	777	363
K		10 849	Control	81	46	25
		(1 472)	Amended	959	535	353
Mg		19 941	Control	919	4 004	4 057
		(1 314)	Amended	3 575	4 919	6 136
Fe		39 389	Control	536 119	477 262	452 140
		(4 005)	Amended	448 594	456 828	424 219
Mn	mg kg ⁻¹	698	Control	4 545	4 678	4 849
		(99)	Amended	7 917	6 358	4 986
Ni		465	Control	3 082	4 396	4 749
		(55)	Amended	5 888	4 596	5 238
Cr		1 409	Control	19 373	22 748	19 688
		(74)	Amended	19 487	22 903	18 983
Cu		92	Control	34	38	28
		(8.2)	Amended	43	44	27
Zn		296	Control	268	341	348
		(62)	Amended	363	361	376

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Figure SI 4-6: Physio-chemical parameters of control and amended soils

Mean values of pH, ratio C/N, dissolved organic carbon (DOC, mg kg^{-1}), organic matter (OM, $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$), cationic exchange capacity (CEC, $\text{cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$), and concentrations (mg kg^{-1}) of i.e., phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu) and zinc (Zn). Non-significant differences between control and amended soils



Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Table SI 4-7: kinetic constants of Ni, Cr, Cu and Zn in compost and soils

Extractable pools (mg kg⁻¹) and fractions (%) obtained by EDTA kinetic extractions for Ni, Cr, Cu and Zn in compost and soils (control and amended). Q₁, rapidly extractable; Q₂, slowly extractable; Q₃, non-extractable; Q₁+Q₂, total extractable. Numbers in brackets correspond to the standard deviation (n=2)

Trace metal element	Matrices	Fertilization	Q ₁ mg kg ⁻¹	%Q ₁	Q ₁ +Q ₂ mg kg ⁻¹	%(Q ₁ +Q ₂)	Q ₁ /Q ₂	Q ₃ mg kg ⁻¹
Ni	Compost (±sd)		14.37 (0.82)	3.10 (0.19)	37.37 (1.31)	8.07 (0.68)	0.62 (0.02)	428 (54)
	Soil ₁	Control	19.45	0.05	44.57	1.45	0.77	3 038
		Amended soil	81.28	1.38	503.73	8.56	0.19	5 384
	Soil ₂	Control	2.05	0.05	6.57	0.15	0.45	4 390
		Amended soil	23.25	0.51	87.66	1.93	0.36	4 449
	Soil ₃	Control	3.52	0.07	14.13	0.30	0.33	4 735
		Amended soil	17.22	0.33	46.56	0.89	0.59	5 191
	Mean (±sd)	Control	8.34 (9.65)	0.06 (0.02)	21.76 (20.11)	0.63 (0.71)	0.52 (0.23)	4 054 (897)
		Amended soil	40.59 (35.37)	0.74 (0.56)	212.65 (252.92)	3.79 (4.16)	0.38 (0.20)	5 008 (494)
	Cr	Compost (±sd)		3.27 (0.74)	0.23 (0.04)	6.76 (3.02)	0.47 (0.19))	1.10 (0.51)
Soil ₁		Control	1.80	0.01	11.80	0.06	0.18	19 373
		Amended soil	11.19	0.06	94.24	0.48	0.13	19 392
Soil ₂		Control	1.80	0.01	11.58	0.05	0.18	22 737
		Amended soil	13.68	0.06	81.59	0.36	0.20	22 821
Soil ₃		Control	2.91	0.01	14.40	0.07	0.25	19 674
		Amended soil	7.67	0.04	30.55	0.16	0.34	18 952
Mean (±sd)		Control	2.17 (0.64)	0.01 (0.00)	12.59 (1.57)	0.06 (0.01)	0.21 (0.04)	20 594 (1 864)
		Amended soil	10.85 (3.02)	0.05 (0.01)	68.80 (33.72)	0.33 (0.16)	0.22 (0.10)	20 389 (2 118)
Cu		Compost (±sd)		15.59 (3.12)	16.86 (1.90)	28.70 (2.97)	31.16 (0.45)	1.19 (0.25)
	Soil ₁	Control	0.44	1.46	1.14	3.35	0.62	33
		Amended soil	3.13	7.33	7.53	17.60	0.71	35
	Soil ₂	Control	0.56	1.46	1.04	2.72	1.16	37
		Amended soil	1.84	4.14	4.22	9.50	0.77	40
	Soil ₃	Control	0.40	1.42	0.98	3.43	0.71	27
		Amended soil	1.49	5.53	2.83	10.54	1.10	24
	Mean (±sd)	Control	0.47 (0.08)	1.45 (0.02)	1.05 (0.08)	3.17 (0.39)	0.83 (0.29)	33 (4.9)
		Amended soil	2.15 (0.87)	5.67 (1.60)	4.86 (2.41)	12.55 (4.41)	0.86 (0.21)	33 (8.3)
	Zn	Compost (±sd)		85.86 (22.84)	28.84 (1.63)	166.00 (44.81)	55.73 (3.37)	1.07 (0.01)
Soil ₁		Control	0.96	0.17	2.36	0.88	0.69	265
		Amended soil	12.20	3.36	26.43	7.27	0.86	337
Soil ₂		Control	0.59	0.17	1.57	0.46	0.60	339
		Amended soil	7.74	2.15	15.51	4.30	1.00	345
Soil ₃		Control	0.76	0.22	1.56	0.45	0.94	347
		Amended soil	3.39	0.90	7.94	2.11	0.74	368
Mean (±sd)		Control	0.77 (0.19)	0.19 (0.03)	1.83 (0.46)	0.60 (0.25)	0.74 (0.18)	317 (45)
		Amended soil	7.77 (4.41)	2.13 (1.23)	16.63 (9.30)	4.56 (2.59)	0.87 (0.13)	350 (16)

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Figure SI 4-8: kinetic curves of Ni, Cr, Cu and Zn from EDTA extractions

Extractable Ni, Cr, Cu and Zn (mg kg^{-1}) obtained by kinetic EDTA extractions for compost (red square), control (yellow circle) and amended (orange triangle) soil₁. The blue dash line is the theoretical extractable metal calculated for amended soil₁ and considering extractable metals provided by the compost. Y scale depended on metals, until 100, 50, 40 and 200 mg kg^{-1} , respectively

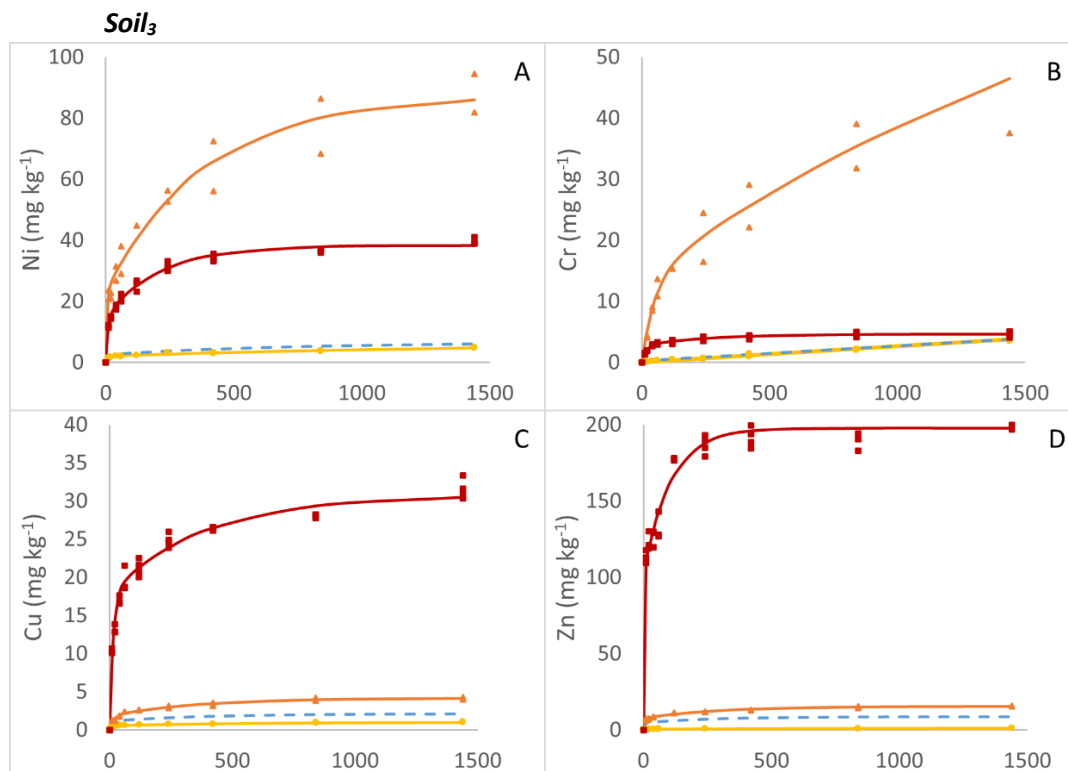
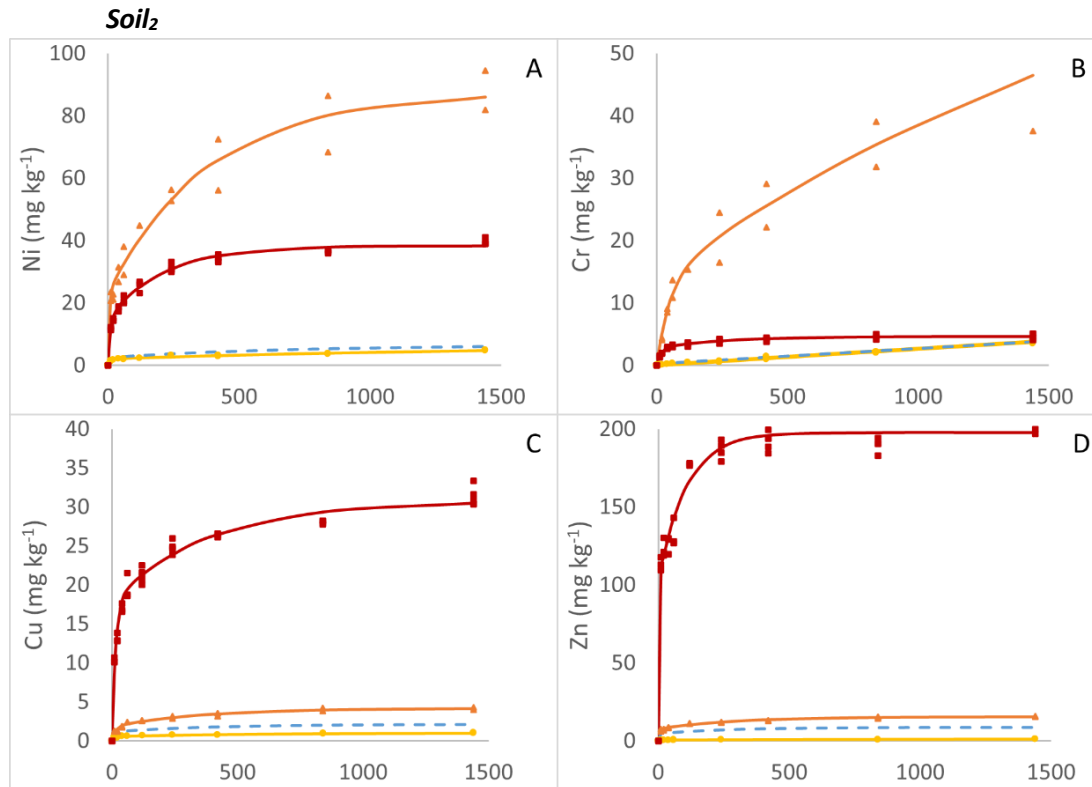


Table SI 4-9: mass balance

Mass balance calculated for Soil₁, Soil₂ and Soil₃ in order to assess the rapidly extractable Q₁ (mg.kg⁻¹), slowly extractable Q₂ (mg.kg⁻¹) and total extractable Q₁ + Q₂ (mg.kg⁻¹) pools of Ni, Cr, Cu and Zn arising from the compost.
* represents the concentration calculated by considering the percent volume of soil and compost in the amended soil

		Soil ₁	Soil ₂	Soil ₃
Dry matter of compost (%)		64	53	64
% volume of soil in amended soil		84	96	96
% volume of compost in amended soil		16	4	4
Ni-Q₁ (mg.kg⁻¹)	Compost*	2.2	0.6	3.9
	Control*	16	1.9	57
	Amended soil measured	81	23	17
	Ratio measured/theoretical in amended soil	4.5	9.3	4.3
Ni-Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	3.6	0.9	1.0
	Control*	21	4.4	10
	Amended soil measured	422	64	29
	Ratio measured/theoretical in amended soil	17	12	2.6
Ni-Q₁+Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	5.7	1.4	1.6
	Control*	38	6.4	13
	Amended soil measured	504	88	47
	Ratio measured/theoretical in amended soil	12	11	3.1
Cr-Q₁ (mg.kg⁻¹)	Compost*	0.6	0.1	0.2
	Control*	1.5	1.7	0.7
	Amended soil measured	11	14	3.0
	Ratio measured/theoretical in amended soil	5.2	7.6	3.4
Cr-Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	0.8	0.1	0.2
	Control*	8.4	11	9.4
	Amended soil measured	83	68	23
	Ratio measured/theoretical in amended soil	9.0	6.1	2.4
Cr-Q₁+Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	1.4	0.2	0.4
	Control*	9.9	12	13
	Amended soil measured	94	82	31
	Ratio measured/theoretical in amended soil	8.3	7.0	2.3
Cu-Q₁ (mg.kg⁻¹)	Compost*	2.2	0.7	0.6
	Control*	0.4	0.5	0.4
	Amended soil measured	3.1	1.8	1.5
	Ratio measured/theoretical in amended soil	1.2	1.5	1.5
Cu-Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	2.1	0.5	0.6
	Control*	0.6	0.5	0.6
	Amended soil measured	4.4	2.4	1.3
	Ratio measured/theoretical in amended soil	1.6	2.5	1.2
Cu-Q₁+Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	4.3	1.2	1.2
	Control*	0.9	1.0	1.0
	Amended soil measured	7.5	4.2	2.8
	Ratio measured/theoretical in amended soil	1.4	2.0	1.3
Zn-Q₁ (mg.kg⁻¹)	Compost*	11	3.8	3.1
	Control*	0.8	0.6	0.8
	Amended soil measured	12	7.7	3.4
	Ratio measured/theoretical in amended soil	1.0	0.8	1.8
Zn-Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	10	3.6	2.8
	Control*	1.2	1.0	0.8
	Amended soil measured	14	7.8	4.5
	Ratio measured/theoretical in amended soil	1.3	1.7	1.3
Zn-Q₁+Q₂ (mg.kg⁻¹)	Compost*	21	7.4	5.9
	Control*	2.0	1.5	1.5
	Amended soil measured	26	16	7.9
	Ratio measured/theoretical in amended soil	1.1	1.8	1.1

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Table SI 4-10: correlation matrix

Correlation matrix (Spearman test) coefficients of Q₁, rapidly extractable; Q₂, slowly extractable; Q₁+Q₂, total extractable concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn with physio-chemical parameters, i.e., pH, C/N, dissolved organic carbon (DOC) and cationic exchange capacity (CEC). *, **, ***, ns: statistically significant at the probability level 0.05, 0.01 and 0.001 and non-significant respectively

	Ni			Cr			Cu			Zn		
	Q ₁	Q ₂	Q ₁ +Q ₂	Q ₁	Q ₂	Q ₁ +Q ₂	Q ₁	Q ₂	Q ₁ +Q ₂	Q ₁	Q ₂	Q ₁ +Q ₂
pH	0.80 *	0.54 ns	0.62 ns	0.28 ns	0.76 *	0.74 *	0.74 *	0.81 *	0.78 *	0.73 *	0.80 *	0.77 *
C/N	-0.52 ns	-0.50 ns	-0.52 ns	-0.56 ns	-0.82 *	-0.82 *	-0.67 ns	-0.75 *	-0.71 *	-0.67 ns	-0.76 *	-0.71 *
DOC	0.67 ns	0.53 ns	0.58 ns	0.04 ns	0.81 **	0.75 *	0.97 ***	0.98 ***	0.99 ***	0.97 ***	0.98 ***	0.98 ***
CEC	0.66 ns	0.55 ns	0.59 ns	0.18 ns	0.87 *	0.83 *	0.97 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.98 ***	0.99 ***	0.99 ***

Acknowledgments

The authors thank the '*Caledonienne des Eaux*' and '*Sud Forêt*'. Thanks are extended to our colleagues from the LAMA US Imago IRD Noumea and the technical staff of Cirad Montpellier for their analytical support.

Statements and Declarations

Funding

Perrine Klein's PhD thesis is financed by a doctoral contract financed half by UNC and half by IAC through the '*Ecole Doctorale du Pacifique*'. The study was part of the ValoPRO-NC project, financed by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME's) 2017 Graine call for projects), and coordinated by Audrey Léopold. Financial support was also provided by COGES South Province (New Caledonia) and ADEME (New Caledonia).

Competing Interests

The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

Ethics approval

The authors attest that this paper has not been published elsewhere and has not been submitted simultaneously for publication elsewhere. The results presented in this study are true and without fabrication, falsification, or data manipulation.

Consent to participate and to publish

All authors involved in this study gave their informed consent to the publication of this study.

Availability of data and material

Not applicable.

Code availability

Not applicable.

Author Contributions

Perrine Klein, Audrey Léopold and Peggy Gunkel-Grillon contributed to the study conception and design. Material preparation, data collection and analysis were performed by Perrine Klein, Audrey Léopold, Hélène Kaplan and Anthony Pain. The first draft of the manuscript was written by Perrine Klein and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

II. Effect of geogenic Cr- and Ni-rich compost inputs on trace metal mobility in a low trace metal soil: a preliminary assessment

II.1. Introduction

Municipal organic waste represents worldwide up to 2 billion tons per years and is going to increase because of the demographic growth (Kaza et al. 2018). It is judicious to recycle them to ensure sustainable development within a circular economy way. Organic wastes, *i.e.*, sewage sludge, green waste, compost, are known to be a source of organic matter and nutrients with fertilizing properties (high N, P, K contents) and can thus be an alternative to mineral fertilizer (Wassenaar et al. 2014). However, organic wastes can contain biologic, organic, and inorganic contaminants, and represent the major source of trace metals, *i.e.*, nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu) or zinc (Zn), in agricultural soils, leading to environmental and human health concerns (Belon et al. 2012; Houot et al. 2014; Avadí et al. 2022). Among these trace metals, Cu and Zn frequently occur in organic composts where they are considered as common anthropogenic trace metals (Belon et al. 2012; Tella et al. 2013; Legros et al. 2017; Laurent et al. 2020). By contrast, Cr and Ni occur less often in organic composts. However, in New Caledonia, composts of mixed sewage sludges and green wastes can show exceptionally high Ni and Cr contents, *i.e.*, up to 300 and 900 mg.kg⁻¹ respectively (Klein et al., 2023). This is due to the occurrence of ultramafic soil particles in green wastes that yield significant amounts of geogenic Ni and Cr. Although these two trace metals are known to show quite a low mobility in these soils, *i.e.*, <10 and <1% respectively (Becquer et al. 2003; Garnier et al. 2006, 2009; Pasquet et al. 2018; Klein et al., 2023), high organic matter loading with compost could influence their behavior. Indeed, compost application in soils can increase microbiological activity, which can in turn enhance (bio)dissolution of Ni- and Cr-bearing mineral species, such as Mn- and Fe-oxides as well as clay minerals (Quantin et al. 2002; Amir and Pineau 2003; Fischer et al. 2007; Borch et al. 2010; Cerdeira-Pérez et al. 2019).

As a consequence, one judicious way to valorize such Ni- and Cr-rich composts is to select an agricultural sector known for its low trace metals transfer into the soil-plant system in order to minimize the risk of food contamination. Arboriculture is reported in the literature to not or weakly accumulate trace metals in plant organs (Houot et al. 2009; Cheng et al. 2015; Roba et al. 2016; Gori et al. 2019). Moreover, orange is one of the main (20 %) fruit production in New Caledonia and orange orchards are mostly located in soils of the watershed of la Foa which present a low trace metal background. Some studies showed an increase of the labile fractions of trace metals shortly after compost application in soils, *i.e.*, Cu and Zn (Legros et al. 2013; Laurent et al. 2020), or Ni and Zn (Døelsch et al. 2006a), or Ni and Cr (Amir and Pineau 2003; Cerdeira-Pérez et al. 2019; Klein et al., 2023), due to the degradation process of organic materials. Indeed, mineralization of organic matter from compost could lead to a release of soluble forms because their dependency with dissolved organic carbon which increase

overtime (Clemente et al. 2006; Rodríguez-Espinosa et al. 2023). By contrast, other studies highlighted that compost application was able to stabilize trace metals in soils by creating metals organo-complexes with organic matter (Zhang et al. 2006; Hargreaves et al. 2008). These contrasting results depend on the compost composition and its degree of maturity, the type of the soil receiving compost inputs, the trace metals considered and the local climatic conditions (Hargreaves et al. 2008; Smith 2009; Legros et al. 2013; Rodríguez-Espinosa et al. 2023). Thus, there is a lack of knowledge on the evolution of Ni and Cr mobility after application of a Ni- and Cr-rich compost on soils containing initially low amounts of these trace metals under tropical climate.

In this study, we hypothesized that application of a Ni- and Cr-rich compost on a Ni- and Cr-poor agricultural soil could lead both to a Ni and Cr contamination related to the increase of the total concentrations of these two trace metals and to an increase of their mobile fractions in the amended soils, especially with the mineralization of compost in soils and after repeated applications. Nevertheless, the environmental risk related to trace metal mobilization could be linked to the origin of trace metal, *i.e.*, a risk at short term for anthropogenic Cu and Zn, and a risk at longer term for geogenic Ni and Cr. To test these hypotheses, the influence of compost application was determined on Ni, Cr, Cu and Zn labile fractions using EDTA-kinetic extractions, which allowed to discriminate a rapidly and a slowly extractable pool of the selected trace metals (Bermond et al. 2005; Fangueiro et al. 2005; Labanowski et al. 2008). Since these two pools represent the short- and long-term dynamics of trace metals, their quantification should help to better inform on the short- and long-term risk of trace metals release in the environment upon compost application on such type of soil.

II.2. Materials and methods

II.2.1. Samples description

New Caledonia is a French archipelago in the South-West Pacific, which is characterized by a subtropical climate. The study site is located in an orange orchard in the agronomic research station of the “Institut Agronomique néo-Caledonien” (IAC) in Pocquereux (21°43'895'S; 165°53'922'E; La Foa, New Caledonia). The soil in the parcel is a clayey loam Fluvisol with 26% of clay, 29% of silt, and 42% of sand (**Table 4-1**). Sampling was performed in the 0-20cm horizon from block one of the orchards on the mulch modality without fertilization (P0) and receiving compost (PD2). One soil sampling corresponded to one composite sample of 12 samplings, *i.e.*, one per tree. Three sampling campaigns were realized on the same plots after compost application at different times, *i.e.*, 3 months (t_{3-1}), 11 months (t_{11-1}) and 3 months after a second compost input (t_{3-2}). The amount of dry weight compost applied by tree was 8.63 kg at t_{3-1} and 6.52 kg at t_{3-2} .

The compost applied was a mixture of sewage sludges and green wastes produced by the New Caledonian water company and its characteristics are described in **Table 4-1**.

II.2.2. Chemical and physical analysis

Soils and composts were air-dried at room temperature, sieved at 2 mm before being analyzed for their granulometry (NF X31 107), humidity (AFNOR, 2000), and pH (NF ISO 10390). Other analyses such as cation exchange capacity (CEC) (NFX31-130), total carbon and nitrogen quantification by dry combustion with a CHN analyzer (IRMS Sercon Integra 2) were performed on mechanically ground soil samples that were further sieved to 0.1 mm. In addition, total concentrations of phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), iron (Fe), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu), and zinc (Zn) were also determined on these sieved samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES VARIAN® 730ES) after alkali fusion (EN ISO 14869-2). Finally, dissolved organic carbon (DOC) concentration was quantified in soil extracts with a TOC-L-CSH (Shimadzu N°H54205000462) (Ciavatta et al. 1989). All these analyses were performed at the ISO-9001 certified LAMA laboratory (Imago IRD, Noumea, New Caledonia).

Since Cr(VI) is known as the soluble form of Cr (Sun et al. 2022), the amount of extractable Cr(VI) was assessed in order to know if the enhanced Cr mobility observed after compost application could be related to the occurrence of this Cr species. Total extractable Cr(VI) was thus evaluated by reacting soil samples with a 0.1M KH₂PO₄ extraction on a 1 : 25 ratio (solid : liquid) under constant agitation during 1h at 20°C (Becquer et al. 2003; Garnier et al. 2006). After the extraction step, Cr(VI) concentration in the extract was determined by measuring the absorbance at 540 nm 20 minutes after reaction with a diphenylcarbazide solution prepared according to Bartlett and James (1979).

II.2.3. Kinetic extraction to assess trace metal mobility

Ni, Cr, Cu and Zn kinetic extractions with a 0.05M Na₂-EDTA solution (10, 20, 40, 60, 120, 240, 420, 840, and 1440 min) were performed in a batch mode (Quevauviller et al. 1996), before ICP-OES analyses. These analyses were done in duplicate. The kinetic EDTA extraction curves resulting from these extractions can usually be modeled as the sum of two first-order exponential reactions according to equation (1) (Fangueiro et al. 2005):

$$Q_i(t) = Q_1(1 - e^{-k_1 t}) + Q_2(1 - e^{-k_2 t}) + \varepsilon_i \quad (1)$$

where $Q_i(t)$ (mg kg⁻¹) is the amount of trace metal extracted per weight unit at a time t (min). Q_1 and Q_2 are respectively the rapidly and slowly extractable pools, the sum ($Q_1 + Q_2$) is named the total extractable pool. ε_i is the standard error. k_1, k_2 (min⁻¹) are the kinetic constant rates associated with Q_1 and Q_2 respectively.

The non-extractable pool, Q_3 was calculated according to equation (2):

$$Q_3 = Q_{tot} - (Q_1 + Q_2) \quad (2)$$

where Q_{tot} is the total concentration of the selected trace metal.

In this study, all these parameters were retrieved from Equation (1) after fitting the experimental kinetic data through a non-linear regression analysis using CurveExpert Professional (2.7). The statistical parameters used to assess the validity of the fitting process are the standard error (ϵ) and correlation coefficient (R^2) which are indicators of good curve fitting (**Table 4-2**). All fittings exhibited $R^2 \geq 0.99$.

II.2.4. Quality control and statistical analysis

Quality control was performed for each element analysis by calculating the z-score statistic indicator of the calibration standards set, intern soil reference samples, and certified reference material (BCR n°483 sewage amended soil (European Commission)). The average blanks were negligible and blank concentrations were subtracted from sample concentrations. All data were presented after blank correction. All relevant material was conveniently rinsed with distilled water, left in a 10% HNO₃ bath for 24h, rinsed again with distilled water and with ultrapure water, and dried at room temperature. Analyses on certified reference material and an intern reference sample were used to control the stability and accuracy of ICP-OES measurements throughout the analytical session.

Statistical analyses were performed with R software (R-i386 4.1.2) with rstatix and FSA packages for parametric t-test and non-parametric test Wilcoxon test and correlation matrix was performed with the Spearman method.

II.3. Results and discussion

II.3.1. Physical and chemical properties of the studied compost and soils

The compost made of mixed sewage sludges and green wastes showed physical-chemical properties able to improve the quality of agricultural soils, *i.e.*, $38 \pm 0.8\%$ of organic matter, $11\,674 \pm 1\,912 \text{ mg kg}^{-1}$ of P, $10\,152 \pm 486 \text{ mg kg}^{-1}$ of K and a C/N ratio equal to 9.0 ± 1.1 (**Table 4-1**), as previously described in Klein et al., 2023. The concentrations of Cu and Zn, *i.e.*, 88 ± 14 and $282 \pm 183 \text{ mg kg}^{-1}$ respectively, were below the threshold value of the European (EEC No. 2092/91/EEC, 1991: 25 and 70 mg kg^{-1} respectively) or the French regulation (NFU 44-051, NFU 44-095: 60 and 120 mg kg^{-1}). They were similar to those reported for composts in the literature, *i.e.*, 200 ± 20 and $490 \pm 60 \text{ mg kg}^{-1}$ respectively (Payet and van de Kerchove 2007; Tella et al. 2013; Legros et al. 2017). By contrast, the concentrations of Ni and Cr, *i.e.*, 457 ± 67 and $1294 \pm 89 \text{ mg kg}^{-1}$ respectively, were exceptionally high with values up to ten

times the threshold limits authorized by the French regulation, *i.e.*, 60 and 120 mg kg⁻¹ respectively, and the Australian regulation, *i.e.*, 60 and 100 mg kg⁻¹ respectively. They were also much higher than those reported for the same type of composts in La Réunion, *i.e.*, 100 ± 20 and 140 ± 30 mg kg⁻¹ respectively (Doelsch et al. 2010; Tella et al. 2013).

The non-amended soils (P0) show low contents in organic matter, *i.e.*, 2.5%, and alkaline pH, *i.e.*, around 7.1 ± 0.2. Total concentrations of trace metals were low, *i.e.*, Ni (18 ± 6 mg kg⁻¹), Cr (42 ± 8 mg kg⁻¹), Cu (28 ± 3 mg kg⁻¹) and Zn (116 ± 7 mg kg⁻¹). Similar physical-chemical characteristics were reported for this type of soil in the literature (Latham et al. 1978; Houles et al. 2018; Vincent et al. 2018).

After the compost input, the amended soils (PD2) showed a significant increase, *i.e.*, 1.5-fold, in organic matter content. Compost input thus improved soil quality, as reported by Hargreaves et al. (2008). While Ni and Cr concentrations significantly increased by ca. 2.3-fold in the amended soils, Cu and Zn concentrations did not change significantly with compost application (**Table 4-1**). Mass balance calculation indicated that these increased concentrations in the amended soils could be attributed to the amount of compost added (**Table SI 4-11**). Other studies reported similar results with no changes in the total concentration of these two trace metals after compost input (Zhang et al. 2006; Doelsch et al. 2006a; Laurent et al. 2020). This result could be related to the low rate of compost application or the lower concentration of trace metals in compost compared to their concentration in the non-amended soil. After the second compost input, Ni and Cr concentrations increased by ca. 3-fold and ca. 4-fold, respectively. Indeed, Ni and Cr concentrations in composts were 31-times higher compared to concentrations measured in non-amended soils. Since these trace metals were known to be non-biodegradable, they would have accumulated upon compost application. Such an accumulation of trace metals in soils was usually reported as a common undesirable effect of compost application and its magnitude was considered to mainly depend on the compost application rate and frequency (Balabane and Van Oort 2002; Achiba et al. 2010; Farrell et al. 2010; Santos et al. 2010). Nevertheless, such increases of both Ni and Cr are uncommon in the literature and are related to the quality of compost produced in New Caledonia. Consequently, few is known about the fate of these trace metals in soils after compost inputs.

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Table 4-1: Physical and chemical parameters measured on control soil (P0) and amended (PD2) soils at the three sampling campaigns t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and averaged values between the first (t_{3-1} and t_{11-1}) and second (t_{3-2}) compost applied. C/N ratio, dissolved organic carbon (DOC, mg kg^{-1}), organic matter content (OM, $\text{g } 100\text{g}^{-1}$), cation capacity exchange (CEC, $\text{cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}$), total concentrations (mg.kg^{-1}) of phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), iron (Fe), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu), and zinc (Zn). Letters represent statistically significant differences ($p\text{-value} < 0.05$ with a t-test) between control soils (P0) and compost amended soils (PD2). When no letter is given the difference for the corresponding parameter was not significant. Numbers in brackets correspond to the standard deviation

		Clay	Silt	Sand	pH	C/N	DOC	OM	CEC	P	K	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn
		%					mg kg^{-1}	$\text{g } 100\text{g}^{-1}$	$\text{cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}$				mg kg^{-1}					
t_{3-1}	P0	26	29	42	7.1	10.0	204	2.5	22	883	6930	5572	52257	2752	12	46	28	124
	PD2				7.1	9.4	376	4.1	23	1359	6969	5570	49839	3185	44	102	30	125
t_{11-1}	P0				6.9	11.6	194	2.7	21	846	7007	5176	49453	2676	23	46	26	113
	PD2				6.8	10.3	225	3.8	22	1135	6908	4764	40552	2642	32	57	28	96
t_{3-2}	P0				7.3	10.6	186	2.5	22	857	8236	5537	49765	2749	20	33	31	111
	PD2				7.0	9.3	275	4.2	24	1545	8435	5799	46820	2840	51	125	35	126
Mean	P0				7.1 (0.2)	10.7 (0.8)	195 (9)	2.6 a (0.1)	22 (1)	862 (19)	7391 (734)	5428 (219)	50 492 (1537)	2726 (43)	18 a (6)	42 (8)	28 (3)	116 (7)
Mean	PD2				7.0 (0.2)	9.7 (0.6)	292 (77)	4.0 b (0.2)	23 (1)	1346 (205)	7437 (865)	5378 (544)	45 737 (4737)	2889 (275)	42 b (10)	95 (35)	31 (4)	116 (17)
t_{3-1}	Compost				6.0	9.8	1 894	37.6	64.8	10 322	10 495	13 742	36 080	789	410	1 231	77	223
t_{3-2}					5.9	8.2	2 616	38.8	64.9	13 025	9 808	19 012	42 221	629	504	1 357	98	340
Mean	Compost				5.9 (1.1)	9.0 (1.1)	2 255 (510)	38.2 (0.8)	65 (0.0)	11 674 (1912)	10 152 (486)	16 377 (3726)	39 150 (4343)	709 (114)	457 (67)	1294 (89)	88 (14)	282 (83)

II.3.2. Trace metals mobility assessment

II.3.2.1. In the compost

In the compost, the total extractable pools (Q_1+Q_2 mg kg⁻¹) of trace metal mean concentrations ranked as Cr (3.97 ± 0.93 mg kg⁻¹) < Cu (28.96 ± 2.21 mg kg⁻¹) < Ni (39.42 ± 1.59 mg kg⁻¹) < Zn (211.33 ± 19.30 mg kg⁻¹) (**Table 4-2**). A similar trace metal mobility order was already reported in other studies (Klein et al., 2023, Doelsch et al., 2006). It suggested that a potential risk could directly arised from Ni and Zn whose extractable concentrations in the compost were more than half the threshold of total concentrations authorized by the regulations.

When expressed as total extractable fraction (Q_1+Q_2 %), the ranking mean values changed for Cr (0.31 ± 0.05 %) < Ni (8.57 ± 1.38 %) < Cu (33.30 ± 2.97 %) < Zn (79.48 ± 30.21 %) (**Table 4-2**). Cu and Zn appeared thus as the most mobile trace metals compared to Ni and Cr, in agreement with results from previous studies (Klein et al., 2023; Maturi et al., 2021, Smith 2009; Xu et al., 2022).

The Q_1/Q_2 ratio of trace metal mean values ranked as Ni (0.78 ± 0.20) < Cu (0.92 ± 0.16) < Cr (1.71 ± 0.35) < Zn (1.88 ± 1.15). For Ni and Cu the ratio was below 1 which indicated that the amount of these two trace metals slowly released was higher than the rapidly released pool. On the opposite, the ratio of Cr and Zn above 1, indicated that these two trace metals rapidly released was higher than that slowly released. These latter results suggested that Cr and Zn could represent an environmental risk on the short term, while Ni and Cu would represent an environmental risk on the long term.

II.3.2.2. In the control soils

In the non-amended soil (P0), the total extractable pools (Q_1+Q_2 mg kg⁻¹) of trace metal mean concentrations were very low and ranked as Cr (0.23 ± 0.10 mg kg⁻¹) < Ni (0.99 ± 0.07 mg kg⁻¹) << Cu (11.71 ± 0.66 mg kg⁻¹) < Zn (13.95 ± 1.12 mg kg⁻¹) (**Table 4-2**). When considering the total extractable fraction (Q_1+Q_2 %), the ranking of mean values changed for Cr (0.58 ± 0.32 %) < Ni (5.84 ± 2.25 %) < Zn (12.04 ± 1.21 %) < Cu (41.61 ± 4.75 %). Thus, Cu appeared as the most mobile trace metal in the control soil and even if the extractable concentrations were low, they represented almost half the total concentration. Regarding risk assessment code based on the percentage of total concentration of each trace metal occurred in the most available fraction (Avadí et al. 2022), the rapidly released fraction (Q_1 %) presented no risk for Cr (<1 %), a low risk for Ni (between 1 and 10 %) and a medium risk for Zn and Cu (between 11 and 30 %).

Mean values of the Q_1/Q_2 ratio were close to 1 for Ni and Zn, *i.e.*, respectively 1.17 ± 0.23 and 1.11 ± 0.29 , indicating similar amounts of rapidly and slowly released trace metal (**Table 4-2**). For Cu, the value

of the Q_1/Q_2 ratio was 2.00 ± 0.52 , indicating a largest fraction of rapidly released trace metal. So, if any, the potential environmental risk associated with Cu would arise on the short timescale.

For Cr, the results concerning the amount of extractable Q_1 and Q_2 were surprising. Indeed, Q_1/Q_2 ratio was below 1, *i.e.*, 0.03 ± 0.01 , suggesting a much larger fraction of slowly released trace metal. Thus, a potential risk occurred mainly at long term. This result must be considered with caution, because of the low amount of extractable Cr in the non-amended soils which represented less than 0.3 mg kg^{-1} (**Figure 4-2B**). Such low extracted concentrations could emphasize the analytical limits of the kinetic extraction method when the amount of trace metal extracted was too weak.

II.3.3.3. In the amended soils

In amended-soils (PD2), total extractable pools ($Q_1+Q_2 \text{ mg kg}^{-1}$) of trace metal mean concentrations ranked as Cr ($1.04 \pm 0.27 \text{ mg kg}^{-1}$) \sim Ni ($4.82 \pm 1.14 \text{ mg kg}^{-1}$) < Cu ($14.80 \pm 0.85 \text{ mg kg}^{-1}$) < Zn ($24.44 \pm 3.48 \text{ mg kg}^{-1}$) (**Table 4-2**). All kinetic curves computed according to equation (1) for these soils were higher than those computed for their corresponding control soils. Total extractable pools were higher than those measured in control soils, *i.e.*, 5-times higher for Ni and Cr, 1.3-times for Cu and 1.7-times for Zn. This increase was statistically significant ($p\text{-value} < 0.05$) for all trace metals, except for Cr due to the heterogeneity of the kinetic constants computed for this trace metal. Thus, potential environmental risk arising from trace metal mobility in soil might have increased after compost application.

The total extractable fractions (% Q_1+Q_2) of trace metals mean values ranked as Cr ($1.15 \pm 0.26 \%$) < Ni ($11.37 \pm 0.46 \%$) < Zn ($21.17 \pm 0.28 \%$) < Cu ($48.00 \pm 4.36 \%$) (**Figure 4-2**). This higher mobility for Cu and Zn compared to Ni and Cr has already been reported in previous studies (Walter et al., 2001; Döelsch et al. 2006; Santos et al. 2010; Klein et al., 2023; Laurent et al., 2020; Farrell et al., 2010). For Cu, this could be explained by the well-known strong affinity towards organic matter (Amery et al. 2010; Manceau and Matynia 2010) that can lead to dissolved organic carbon-Cu complexes. Although less marked for Zn (Antoniadis and Alloway 2002), such complexation with dissolved organic carbon could also explain the higher mobility for this trace metal compared to Cr and Ni.

Mean value of the Q_1/Q_2 ratio was below 1 for Ni and Cr, *i.e.*, 0.80 ± 0.08 and 0.42 ± 0.02 , respectively, while it was above 1 for Cu and Zn, *i.e.*, 1.41 ± 0.20 and 1.30 ± 0.20 , respectively. This result indicated opposite behavior between the two groups of trace metals, with a major release on the long timescale for Ni and Cr and on the short timescale for Cu and Zn. If any, the potential environmental risk due to compost application on the studied soil would thus arise on the long timescale for Ni and Cr and on the short timescale for Cu and Zn.

Mass balance calculation allowed to estimate the trace metal extractable pools (Q_1+Q_2 mg kg⁻¹) theoretically arising separately from the compost and from the soil through a “measured/theoretical” ratio (**Table SI 4-11**). This ratio was close to 1 for Cu and Zn, with values ranging respectively, from 1.10 to 1.26 and from 0.98 to 1.11. It was slightly larger for Ni, with values ranging from 1.73 to and 1.74. Finally, Cr showed much larger “measured/theoretical” ratios with values ranging from 1.71 to 5.63. These results suggested that, despite an increased mobility for all trace metals, the effect of compost application on Cu and Zn mobility in the amended soil corresponded to the summed mobility in the “control + compost” system. By contrast, compost application led to slightly higher Ni and strongly higher Cr mobility in the amended soil compared to the summed mobility in the “control + compost” system. In addition, the especially high “measured/theoretical” ratio calculated for the slowly extractable pool Q_2 of this latter trace metal suggested a possible influence of compost application on the long timescale. Similar effects have already been reported in a recent study on Ferralsols from New Caledonia (Klein et al., 2023). These observations have to be considered in light of the known geogenic origin of Ni and Cr in the compost, related to the presence of soil particles from ultramafic Ferralsols in the green wastes (Klein et al., 2023). In such a context, compost application is expected to increase microbial activity in the amended soil, which could in turn enhance (bio)dissolution of the Ni- and Cr-bearing mineral species, such as chromite, Mn-, Fe-oxides or clay minerals contained in the compost (Quantin et al. 2002; Amir and Pineau 2003; Fischer et al. 2007; Borch et al. 2010; Bolaños-Benítez et al. 2018; Cerdeira-Pérez et al. 2019). This remobilization of Ni and Cr from mineral bearing phases occurring in the compost suggested that application of Ni- and Cr-rich compost could represent a potential long-term environmental risk in amended soils. Moreover, a first assessment of Cr(VI) measurement was made in amended soils from KH_2PO_4 extraction DPC method. The results obtained indicated a 3-times increase of the amount of extractable Cr(VI) after the first compost application (t_{3-1}) and a 4-times increase after the second compost application (t_{3-2}) (**Figure SI 4-12**). Although quite weak regarding the concentrations involved, *i.e.*, less than 0.3 mg kg⁻¹, these latter results suggested that the potential environmental risk associated with the increase of Cr(VI) mobility after Cr-rich compost application can not be ruled out and that it should especially be further evaluated. Cr speciation should be further investigated in amended soils, especially because microbial activity and organic matter matrix are known to favorize Cr(VI) reduction into Cr(III) (Chen et al. 2017; Bolaños-Benítez et al. 2018).

In addition to increasing the extractable EDTA pools for all trace metals, compost application also had some influence on their extraction rates. From a kinetic perspective, compost application increased both k_1 and k_2 extractions rates of Ni and Cr in amended soils compared to control soils. The effect was less marked and opposite on Cu and Zn, since compost application decreased k_1 extraction rates but

did not significantly change k_2 extraction rates. These latter results suggested that, in addition to influencing the behavior of the studied trace metals by increasing their extractable pools, compost application also influenced their behavior by modifying their extraction rates. For Ni and Cr, the effect observed suggested an accelerated release, while for Cu and Zn it would rather indicate a slowed release. Similar range values were reported in studies on kinetic extraction of trace metals in agricultural or forest soils (Santos et al. 2010; Pasquet et al. 2018).

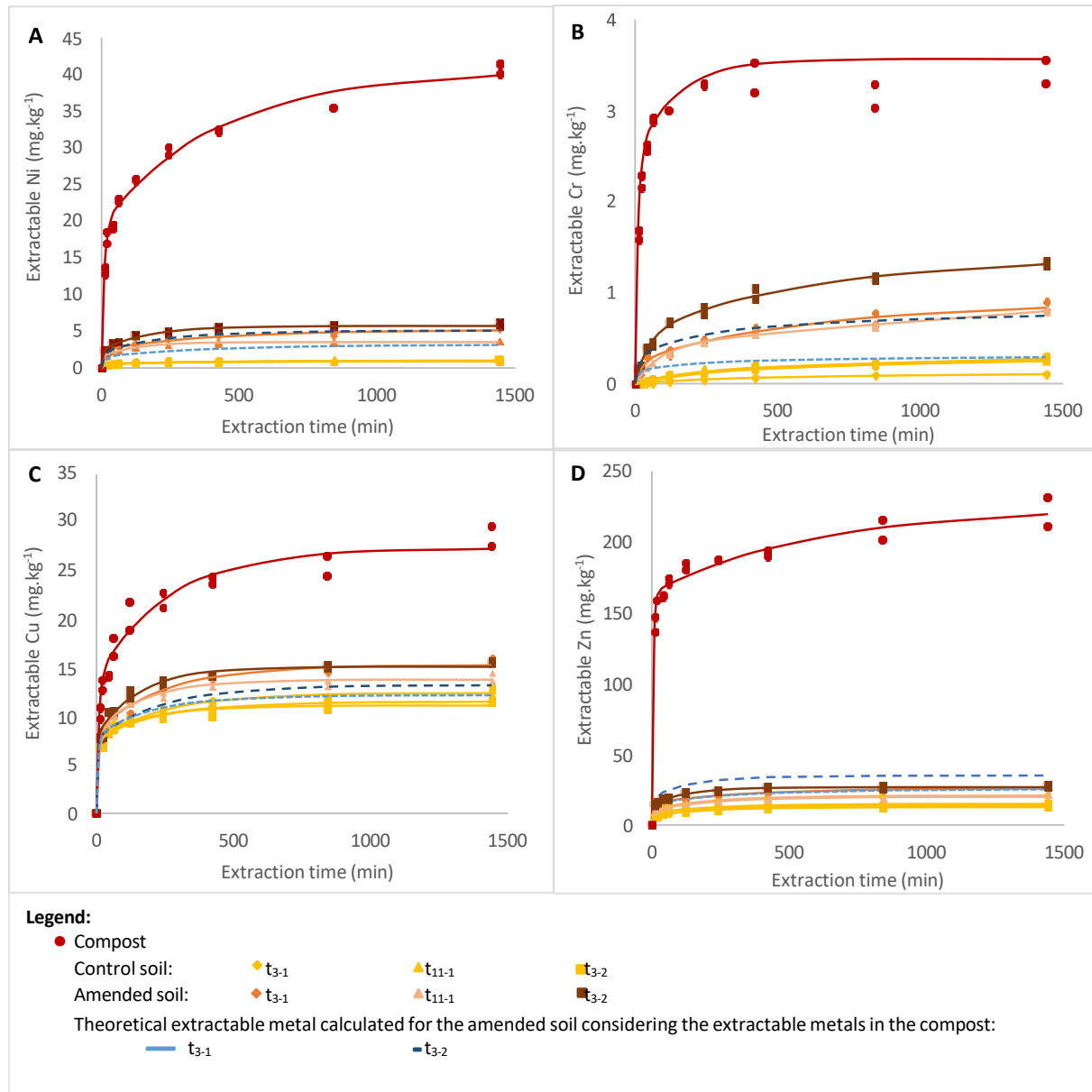


Figure 4-2: Extractable Ni (A), Cr (B), Cu (C) and Zn (D) (mg.kg^{-1}) obtained by kinetic EDTA extractions for compost, control and amended soils at t_{3-1} , t_{11-1} and t_{3-2} . The blue dashed lines are the theoretical extractable metal concentration calculated for amended soils at t_{3-1} and t_{3-2} , considering extractable trace metals provided by the compost. The Y scale on each panel depends on the trace metal concentration.

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Table 4-2: Extractable pools (mg kg⁻¹) and fractions (%) obtained by EDTA kinetic extractions for Ni, Cr, Cu and Zn in the studied compost, control soils (P0) and amended soils (PD2) 3 months and 11 months after the first compost application (respectively t₃₋₁ and t₁₁₋₁) and 3 months after the second compost application (t₃₋₂). Q₁, rapidly extractable; Q₂, slowly extractable; Q₃, non-extractable; Q₁+Q₂, total extractable, R² and standard error (ε) relate to the quality of the model computed on experimental data. Letters represent statistically significant differences (p-value<0.05) between control soils (P0) and amended soils (PD2). When no letter is given the difference for the corresponding parameters is not significant. Numbers in brackets correspond to the standard deviation. All results given for the compost corresponded to averaged values between the first compost applied (t₃₋₁ and t₁₁₋₁) and the second compost applied (t₃₋₂)

Trace metal element	Matrices	Modality	Q ₁ mg kg ⁻¹	%Q ₁	Q ₂ mg kg ⁻¹	%Q ₂	Q ₁ +Q ₂ mg kg ⁻¹	%(Q ₁ +Q ₂)	Q ₁ /Q ₂	Q ₃ mg kg ⁻¹	%Q ₃	k ₁ min ⁻¹	k ₂ min ⁻¹	R ²	ε
Ni	Compost (±sd)		17.17 (3.14)	3.76 (1.13)	22.26 (1.55)	4.80 (0.25)	39.42 (1.59)	8.57 (1.38)	0.78 (0.20)	425 (58)	91 (1)	0.106 (0.008)	0.00353 (0.00164)	1.00	1.16 (0.06)
	t ₃₋₁	P0	0.48	2.23	0.54	4.38	1.02	8.32	0.90	11	92	0.106	0.00298	1.00	0.03
		PD2	2.46	5.62	2.73	6.23	5.19	11.85	0.90	39	88	0.078	0.00250	0.99	0.24
	t ₁₁₋₁	P0	0.51	2.23	0.39	1.71	0.90	3.94	1.30	22	96	0.160	0.00400	1.00	0.02
		PD2	1.53	4.74	2.00	6.19	3.54	10.93	0.77	29	89	0.231	0.00814	1.00	0.12
	t ₃₋₂	P0	0.58	2.97	0.45	2.28	1.03	5.26	1.30	19	95	0.068	0.00178	0.98	0.07
		PD2	2.44	4.83	3.28	6.49	5.73	11.32	0.74	45	89	0.173	0.00593	0.99	0.21
	Mean (±sd)	P0	0.53 a (0.05)	2.48 a (0.43)	0.46 a (0.07)	2.79 a (1.40)	0.99 a (0.07)	5.84 a (2.25)	1.17 (0.23)	17 a (5)	94 a (2)	0.112 (0.046)	0.00292 a (0.00111)		
		PD2	2.15 b (0.53)	5.06 b (0.48)	2.67 b (0.64)	6.30 b (0.16)	4.82 b (1.14)	11.37 b (0.46)	0.80 (0.08)	37 b (8)	89 b (1)	0.161 (0.008)	0.00552 b (0.00284)		
	Cr	Compost (±sd)		2.47 (0.39)	0.19 (0.02)	0.09 (0.04)	0.11 (0.03)	3.97 (0.93)	0.31 (0.05)	1.71 (0.35)	1 290 (88)	99.7 (0.1)	0.086 (0.035)	0.00872 (0.00980)	1.00
t ₃₋₁		P0	0.05	0.10	0.07	0.15	0.11	0.25	0.03	46	100	0.004	0,00121	0.99	0.01
		PD2	0.27	0.27	0.69	0.67	0.96	0.94	0.40	101	99	0.020	0,00169	0.99	0.04
t ₁₁₋₁		P0	0.09	0.20	0.18	0.39	0.27	0.59	0.04	46	99	0.004	0,00121	0.99	0.01
		PD2	0.25	0.44	0.57	1.00	0.82	1.44	0.04	56	99	0.020	0,00169	1.00	0.02
t ₃₋₂		P0	0.10	0.30	0.20	0.59	0.30	0.90	0.03	33	99	0.004	0,00121	0.99	0.01
		PD2	0.40	0.32	0.93	0.75	1.34	1.07	0.03	124	99	0.033	0,00234	1.00	0.04
Mean (±sd)		P0	0.08 a (0.03)	0.20 (0.10)	0.15 a (0.07)	0.38 (0.22)	0.23 a (0.10)	0.58 (0.32)	0.03 (0.01)	41 (8)	100 (1)	0.003 a (0.000)	0.00091 (0.00000)		
		PD2	0.31 b (0.08)	0.34 (0.09)	0.73 b (0.19)	0.81 (0.17)	1.04 b (0.27)	1.15 (0.26)	0.35 (0.25)	94 (35)	99 (0)	0.024 b (0.007)	0.00191 (0.00037)		

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Trace metal element	Matrices	Modality	Q ₁ mg kg ⁻¹	%Q ₁	Q ₂ mg kg ⁻¹	%Q ₂	Q ₁ +Q ₂ mg kg ⁻¹	%(Q ₁ +Q ₂)	Q ₁ /Q ₂	Q ₃ mg kg ⁻¹	%Q ₃	k ₁ min ⁻¹	k ₂ min ⁻¹	R ²	ε
Cu	Compost (±sd)		13.76 (0.22)	15.94 (2.88)	15.20 (2.43)	17.36 (0.09)	28.96 (2.21)	33.30 (2.97)	0.92 (0.16)	59 (12)	67 (3)	0.058 (0.077)	0.03955 (0.05059)	0.99	1.17 (0.17)
	t₃₋₁	P0	7.45	32.09	4.99	17.63	12.44	43.96	1.49	16	56	0.272	0.00416	1.00	0.35
		PD2	8.52	28.31	6.81	22.64	15.33	50.94	1.25	15	49	0.192	0.00399	0.99	0.57
	t₁₁₋₁	P0	8.29	32.09	3.26	12.63	11.56	44.72	2.54	14	55	0.188	0.00373	1.00	0.29
		PD2	8.58	31.08	5.24	18.98	13.82	50.06	1.64	14	50	0.100	0.00559	1.00	0.33
	t₃₋₂	P0	7.40	23.99	3.75	12.14	11.15	36.13	1.98	20	64	0.212	0.00551	1.00	0.39
		PD2	8.77	24.72	6.48	18.27	15.24	42.99	1.35	20	57	0.145	0.00539	1.00	0.46
	Mean (±sd)	P0	7.71 (0.50)	29.39 (4.68)	4.00 <i>a</i> (0.89)	14.14 (3.04)	11.71 <i>a</i> (0.66)	41.61 (4.75)	2.00 (0.52)	17 (3)	58 (5)	0.224 (0.044)	0.00447 (0.00093)		
		PD2	8.62 (0.13)	28.03 (3.19)	6.18 <i>b</i> (0.83)	19.96 (2.35)	14.80 <i>b</i> (0.85)	48.00 (4.36)	1.41 (0.20)	16 (3)	52 (4)	0.146 (0.058)	0.00499 (0.00087)		
	Zn	Compost (±sd)		133.01 (43.84)	51.75 (30.78)	78.32 (24.54)	27.73 (0.56)	211.33 (19.30)	79.48 (30.21)	1.88 (1.15)	71 (101)	21 (30)	1.248 (1.493)	0.00559 (0.00551)	1.00
t₃₋₁		P0	6.35	5.94	7.82	6.33	14.17	11.46	0.81	109	89	2.787	0.00408	1.00	0.44
		PD2	15.74	12.60	10.30	8.25	26.04	20.85	1.53	99	79	0.157	0.00281	1.00	0.63
t₁₁₋₁		P0	6.74	5.94	6.00	5.29	12.74	11.23	1.12	101	89	0.165	0.00482	1.00	0.43
		PD2	10.94	11.41	9.56	9.97	20.50	21.38	1.14	75	79	0.200	0.00429	1.00	0.70
t₃₋₂		P0	8.70	7.82	6.25	5.62	14.96	13.44	1.39	96	87	0.152	0.00405	0.99	0.50
		PD2	14.77	11.75	11.99	9.54	26.77	21.29	1.23	99	79	0.275	0.00740	1.00	0.56
Mean (±sd)		P0	7.26 <i>a</i> (1.26)	6.57 <i>a</i> (1.08)	6.69 <i>a</i> (0.99)	5.74 <i>a</i> (0.53)	13.95 <i>a</i> (1.12)	12.04 <i>a</i> (1.21)	1.11 (0.29)	102 (7)	88 <i>a</i> (1)	1.035 (1.518)	0.00432 (0.00044)		
		PD2	13.82 <i>b</i> (2.54)	11.92 <i>b</i> (0.62)	10.62 <i>b</i> (1.25)	9.25 <i>b</i> (0.90)	24.44 <i>b</i> (3.43)	21.17 <i>b</i> (0.28)	1.30 (0.20)	91 (14)	79 <i>b</i> (0)	0.211 (0.060)	0.00483 (0.00234)		

II.3.3. Evolution of extractable trace metal between sampling times

II.3.3.1. Assessing behavior of in-situ compost mineralization: comparison t_{3-1} and t_{11-1}

The possible influence of *in-situ* compost mineralization on the total concentrations and total extractable EDTA pools ($Q_1 + Q_2$) was assessed by comparing the results obtained on amended soils 3 months and 11 months after the first compost application, *i.e.*, t_{3-1} and t_{11-1} , respectively. This comparison indicated a decrease of the total concentrations between 3 months (t_{3-1}) and 11 months (t_{11-1}) after compost application for all trace metals. The highest decrease, *i.e.*, from 102 to 57 mg kg⁻¹, was observed for Cr. The three other trace metals showed a much lower decrease, *i.e.*, from 44 to 32 mg kg⁻¹ for Ni, from 125 to 96 mg kg⁻¹ for Zn and from 30 to 28 mg kg⁻¹ for Cu (**Table 4-1**). Such a decrease of total trace metals content over time was already reported by Walter et al. (2002) after biosolids application to agricultural soils in Spain. It could be due to a partial leaching downward the soil profile upon water percolation and/or to accumulate into the plant system growing on the studied soil. Another explanation could be related to soil sampling heterogeneity with more or less compost present in the sampling taken.

Total extractable pools ($Q_1 + Q_2$ mg kg⁻¹) of Zn, Cu and Ni decreased in same order of magnitude than their total concentrations (**Table 4-2**). These pools changed from 26.04 to 20.50 mg kg⁻¹ for Zn, from 15.33 to 13.82 mg kg⁻¹ for Cu and from 5.19 to 3.54 mg kg⁻¹ for Ni between 3 months (t_{3-1}) and 11 months (t_{11-1}) after compost application. Total extractable fractions ($Q_1 + Q_2$ %) of Cu, Ni and Zn vary similarly between t_{3-1} and t_{11-1} , *i.e.*, from 50.94 to 50.06 % for Cu and from 11.95 to 10.93 % for Ni, and from 20.85 to 21.38 % for Zn (**Table 4-2**). The trend was different for Cr that showed a quite similar total extractable pools with 0.96 mg kg⁻¹ after 3 months of compost application (t_{3-1}) and 0.82 mg kg⁻¹ after 11 months of compost application (t_{11-1}), while the total concentration has significantly decreased. As a consequence, Cr showed a more marked increase of its total extractable fraction ($Q_1 + Q_2$ %) from 0.94 % after 3 months of compost application (t_{3-1}) to 1.44 % after 11 months of compost application (t_{11-1}).

Our results indicated thus a concomitant decrease of the total concentrations, total extractable EDTA pools ($Q_1 + Q_2$ mg.kg⁻¹) of Cu, Zn and Ni over time after compost application. These trends suggested that the decrease of the total concentrations of these trace metals could be due to an uptake of extractable fraction in trees or a leaching in soil profile. Indeed, La Niña phenomenon recorded exceptional rainfall rates with cumulated precipitations of 100 mm in 24 h and a mean of rainfall 57 % in excess in 2020-2021 compared to mean values (Météo NC, 2021). Thus, the possibility of a leaching of extractable trace metals in soil profile was not negligible. For Cr, the results were quite different since the total extractable EDTA fractions ($Q_1 + Q_2$ %) increased over time after compost application.

Although the Q_1 and Q_2 values retrieved from computation of the kinetic curves of this latter trace metal were quite low (**Table 4-2; Figure 4-2**), these results suggested a possible specific influence of *in-situ* compost application on the behavior of Cr in amended soils with an *in-situ* production of extractable Cr.

Moreover, our results indicated that *in-situ* compost mineralization influenced the fate and behavior of the studied trace metals. One possible driver of this influence could be the labile organic matter released upon compost *in-situ* mineralization that can represent a source of soluble organo-metal complexes in amended soils (Balabane et Van Oort 2002; Walter et al. 2002; Achiba et al. 2010). However, the formation of stable metal-organo-complexes was also reported upon long-term compost mineralization as a possible way to decrease trace metals mobility in amended soils (Walter et al. 2002; Farrell et al. 2010; Lwin et al. 2018; Kaninga et al. 2020). Consequently, the maturity stage of the compost applied in soils could represent a key parameter on the actual impact of compost application on trace metal mobility in amended soils (Rodríguez-Espinosa et al. 2023). This latter point deserves to be further considered in future studies aimed at better understanding both the short and long terms influence of metal-rich compost application on trace metals behavior in amended soils.

II.3.3.2. Assessing influence of repeated compost application: comparison t11-1 and t3-2

The possible influence of repeated compost application on the total concentrations and total extractable EDTA pools ($Q_1 + Q_2$) of trace metals was assessed by comparing the results obtained on amended soils before and after a second compost application (respectively t_{11-1} and t_{3-2}). As total concentrations decreased after 11 months of the first compost application in soils, total concentrations increase once again with a second application of compost (**Table 4-1**). Indeed, total concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn increased between t_{11-1} and t_{3-2} in amended soils, *i.e.*, from 57 to 125 mg kg⁻¹, 32 to 51 mg kg⁻¹, from 28 to 35 mg kg⁻¹ and from 96 to 126 mg kg⁻¹, respectively.

A similar increase trend was observed for the total extractable pools ($Q_1 + Q_2$ mg kg⁻¹) for all trace metals (**Table 4-2**). For Cr, this pool increased significantly from 0.82 mg kg⁻¹ 11 months after the first compost application (t_{11-1}) to 1.34 mg kg⁻¹ after the second compost application (t_{3-2}), from 3.54 to 5.73 mg kg⁻¹ for Ni, from 13.82 to 15.24 mg kg⁻¹ for Cu and from 20.50 to 26.77 mg kg⁻¹ for Zn. Total extractable fractions ($Q_1 + Q_2$ %) showed slightly different trends with quite similar percentage between the two sampling times, *i.e.*, from 1.44 (t_{11-1}) to 1.07% (t_{3-2}) for Cr, from 10.93 (t_{11-1}) to 11.32 % (t_{3-2}) for Ni, from 21.38 (t_{11-1}) to 21.29 % (t_{3-2}) for Zn and a slightly decrease trend from 50.06 (t_{11-1}) to 42.99 % (t_{3-2}) for Cu (**Table 4-2**). Our results indicated thus an increase of total concentrations and total extractable EDTA pools ($Q_1 + Q_2$ mg kg⁻¹) raising from compost applications. Those increase of both total

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

and extractable concentrations were already reported in studies with repeated applications of compost in soils (Topcuoğlu 2005; Cambier et al. 2019). Our results indicated that repeated compost application would generate a significant trace metal contamination of soil of both total and extractable concentrations. Trace metals could thus accumulate or transfer in water-soil-plant system. Repeated applications of compost should be thus monitored in order to evaluate the behavior of trace metal extractable fractions at long term.

II.4. Conclusion

In this study, we assessed the impact of compost application on trace metals dynamics in soils. Application of a Ni- and Cr-rich compost led to a 3-times and 4-times increase in Ni and Cr total concentration, respectively, in the amended soils after two-years. It also led to a significant increase of the total extractable EDTA pools of the studied trace metals, *i.e.*, 4.9-times for Ni, 1.7-times for Zn, 1.5-times for Cr and 1.3-times for Cu in the amended soils compared to their control. In the amended soils, the extractable EDTA fractions of the studied trace metals could finally be ranked as Cr < Ni < Zn < Cu, with respective mean values of 1 %, 11 %, 21 %, 48 %. The enhanced mobility of anthropogenic Cu and Zn was more related to the rapidly extractable EDTA pool (Q_1). By contrast, the enhanced mobility of geogenic Ni and Cr was more related to the slowly extractable EDTA pool (Q_2), likely because of their major association with mineral species inherited from ultramafic Ferralsols, *i.e.*, goethite, chromite, that undergo increased (bio)dissolution due to enhanced microbiological activity after compost application. Regarding these results, 1h- and 24h-EDTA extractions representing respectively the rapidly and total extractable pools, could be relevant to perform in order to highlight the short- and long-term risks of trace metal release in the environment.

Thus, the environmental risk associated with application of a Ni- and Cr-rich compost might act on the short timescale when related to Cu and Zn and on the long timescale when related to Ni and Cr. On the one hand, the decrease of the extractable EDTA pools of Ni, Cu and Zn with extended time after compost application suggests a potential attenuation of this environmental risk due to a decreasing mobility of trace metals with *in-situ* compost mineralization in the amended soils. On the other hand, the decline over time of the total concentrations of trace metals after compost application could be the consequence of their partial leaching downward the amended soil and/or uptake by crops growing on the amended soil. Repeated compost applications on the studied soil led to enhanced trace metals mobility, especially for Ni and Cr. This latter point emphasizes the potential risk that could arise from the transfer of trace metals across the soil-plant system. Despite the low concentration involved, there could be a particular concern with the occurrence of Cr(VI) that increased up to 4-times in the amended soils two-years after compost application. Further investigations should be undertaken in order to better understand and quantify the long-term dynamics of Ni and Cr in agricultural soils after application of such Ni- and Cr-rich compost. The actual pathway of Ni and Cr across the soil-plant system needs also to be further monitored in order to better assess the possible consequence of compost application on the environmental and health risks resulting from their potential leaching towards the water and/or food resources.

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Table SI 4-11: Mass balance calculation for the rapidly extractable Q_1 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), slowly extractable Q_2 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and total extractable ($Q_1 + Q_2$; $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) pools and total concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn arising from the compost in soil t_{3-1} . * represents the concentration calculated by considering the percent volume of soil and compost in the amended soil. The mass balance calculations could only be performed for soil t_{3-1} in which 9kg dry weight (DW) of compost were directly added in the planting hole of $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{m}$ with a soil bulk density of $1.3 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Soil t_{3-1}																	
Amount of compost input (kg DW)		9															
% volume of soil in amended soil		95															
% volume of compost in amended soil		5															
mg.kg⁻¹	Ni				Cr				Cu				Zn				
	Q₁	Q₂	Q₁+Q₂	Total	Q₁	Q₂	Q₁+Q₂	Total	Q₁	Q₂	Q₁+Q₂	Total	Q₁	Q₂	Q₁+Q₂	Total	
Compost*	0.97	1.06	2.03	21	0.11	0.06	0.17	62	0.70	0.67	1.37	4	8.20	3.05	11.25	11	
Control*	0.46	0.56	0.97	12	0.04	0.07	0.10	43	7.08	4.74	11.82	27	6.03	7.25	13.46	117	
Amended soil measured	2.46	2.73	5.19	44	0.27	0.69	0.96	102	8.52	6.81	15.33	30	15.74	10.30	26.04	125	
Measured/theoretical ratio	1.73	1.74	1.73	1.35	1.71	5.63	3.55	0.97	1.10	1.26	1.16	0.98	1.11	0.98	1.05	0.97	

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

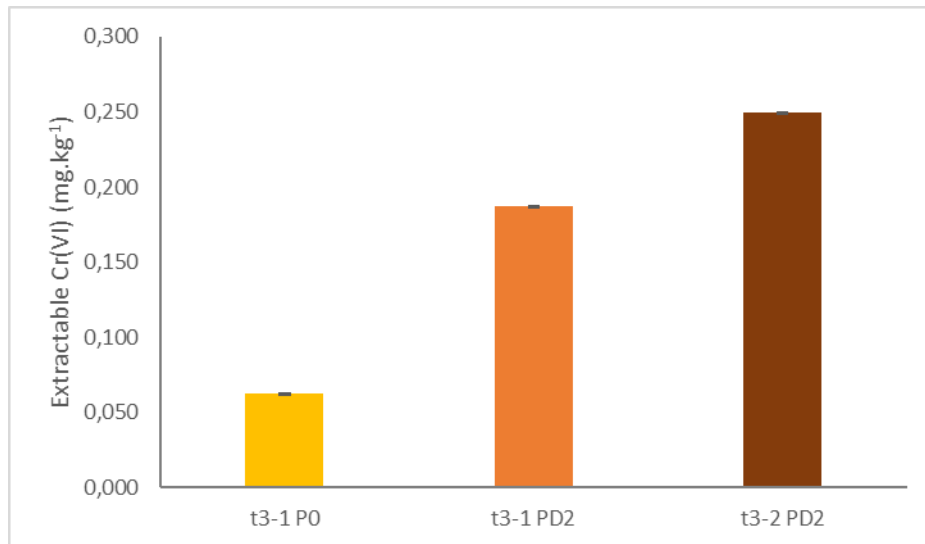


Figure SI 4-12: Extractable Cr(VI) (mg.kg⁻¹) measured in the control soils (P0) and in the amended soils 3 months after the first (t₃₋₁) and the second (t₃₋₂) compost application

III. Influence des paramètres du sol sur les cinétiques de mobilisation des ETM

III.1 Introduction

L'influence de l'apport de compost sur les réservoirs extractibles à l'EDTA a été évaluée sur deux types de sols contrastés, *i.e.* un Ferralsol développé sur un substrat ultrabasique et un Fluvisol développé sur un substrat d'anciennes alluvions sédimentaires. Pour ces deux types de sols, une augmentation significative des réservoirs extractibles EDTA contenus dans les sols a été montrée après apport de compost. Dans le cas des Ferralsols, l'augmentation des réservoirs extractibles EDTA de chrome et de nickel avait pour origine une remobilisation de ces ETM depuis le sol, alors que l'augmentation des réservoirs extractibles EDTA du cuivre et du zinc provenait d'une mobilisation de ces deux ETM depuis le compost. Dans le cas du Fluvisol, l'augmentation des réservoirs extractibles EDTA des quatre ETM était associée à leur remobilisation depuis le compost. Sur ce dernier sol, une différence a toutefois été observée pour le nickel et le chrome dont l'augmentation de la mobilité était associée au réservoir extractible sur le long terme (Q_2) ; cela suggérerait une contribution possible d'une remobilisation des fractions géogènes de ces deux ETM suite à l'altération des phases porteuses minérales contenues dans le compost.

L'objectif de cette partie du travail était d'approfondir ces différents résultats en évaluant les liens entre les paramètres physico-chimiques de ces deux types de sols et l'évolution des réservoirs extractibles EDTA de ces ETM suite à l'apport de compost riche en nickel et chrome caractéristique du territoire. Dans un premier temps, l'analyse de ces deux sols par diffraction des rayons X a permis de souligner leurs différences du point de vue de leur composition minéralogique et donc des phases potentiellement porteuses d'ETM. Dans un second temps, l'analyse en composantes principales (ACP) a permis de souligner la contribution des principaux paramètres physico-chimiques des sols à l'évolution des réservoirs extractibles EDTA des ETM selon le type de sol.

III.2. Etude minéralogique des deux types de sols

L'étude minéralogique des sols permet d'identifier les phases minérales potentiellement porteuses des ETM et/ou celles potentiellement réactives vis-à-vis des ETM en solution. Sur les Ferralsols développés sur substrats ultrabasiques (**Partie I**), les principaux minéraux porteurs d'ETM sont les oxydes de fer et de manganèse. L'analyse DRX (**Figure 4-3**) a permis de mettre en évidence des caractéristiques minéralogiques similaires sur les trois parcelles sylvicoles sur Ferralsol avec la présence majoritaire de goethite (FeOOH) et d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Cette composition minéralogique est caractéristique des Ferralsols développés sur des substrats ultrabasiques (Becquer et al. 2006; Fandeur et al. 2009b; Dublet

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

et al. 2012). Une légère différence est notée pour le Sol2 (bleu) et le Sol3 (rouge) dans lesquels du talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) est détecté alors que ce minéral semble absent du Sol1 (noir). Cette différence de composition minéralogique entre les trois Ferralsols est confirmée par les concentrations légèrement plus élevées en magnésium et en silicium dans le Sol2 et le Sol3 par rapport au Sol1 (**Table 4-1**). Ceci suggère ainsi une composition minéralogique différente entre les trois sites d'études des Ferralsols dérivés des substrats ultrabasiques.

Le Fluvisol étudié dans la **Partie II**, est composé principalement de quartz (SiO_2) et d'albite ($NaAlSi_3O_8$). Cette composition minéralogique est représentative des sols développés sur d'alluvions volcano-sédimentaires (Latham et al. 1978).

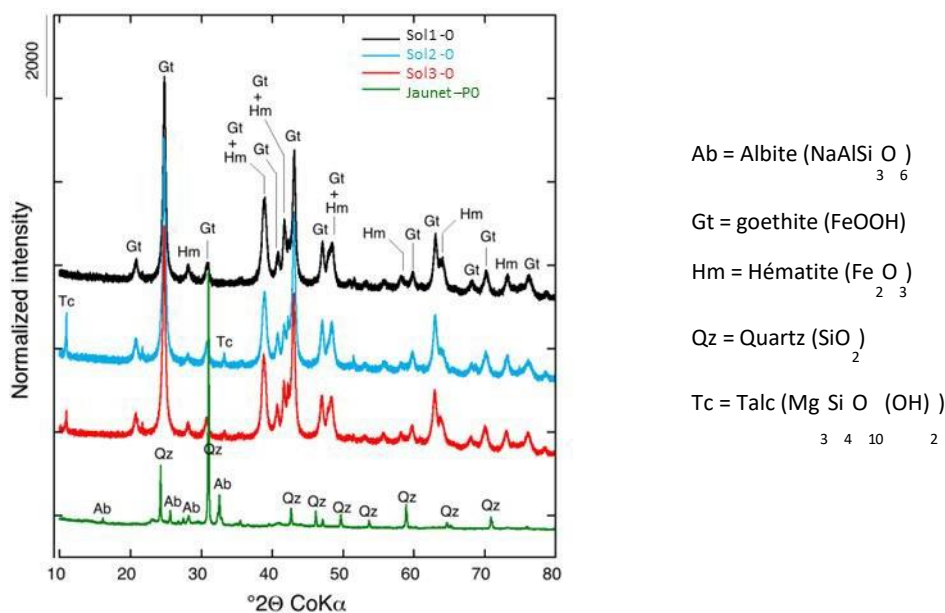


Figure 4-3: Analyse par diffraction aux rayons X des sols témoins sans fertilisation des Ferralsols développés sur substrats ultrabasiques, i.e. Sol1, Sol2 et Sol3 (Chapitre 4 Partie I) et du Fluvisol de la parcelle d'orange, i.e. P0 (Chapitre 4 Partie II)

III.3. Caractéristiques physico-chimiques des deux types de sol

Ainsi, les deux types de sols étudiés possèdent une minéralogie spécifique suggérant des caractéristiques physico-chimiques singulières (**Tableau 4-3**). Ainsi, les concentrations en ETM totaux étaient plus élevées dans les Ferralsols que les Fluvisols, notamment le chrome (x500), le nickel (x230), le fer (x100), le zinc (x3) et le manganèse (x2). En revanche, le Fluvisol possède un pH proche la neutralité (environ 7), une CEC (x10), des concentrations en phosphore (x10), en potassium (x10), en magnésium (x2) et en carbone organique dissous (x5), supérieures à celles mesurées dans les Ferralsols. Seules les concentrations en cuivre sont identiques pour les deux types de sols.

Chapitre 4
MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Tableau 4-3: Paramètres physico-chimiques du Ferralsol et du Fluvisol, i.e. pH, carbone (g.kg^{-1}), C/N, carbone organique dissous (COD) (mg kg^{-1}), capacité d'échange cationique au pH du sol (CEC) ($\text{cmol}_{(+) } \text{kg}^{-1}$); concentrations totales en phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg), fer (Fe) (g kg^{-1}); manganèse (Mn), nickel (Ni) et chrome (Cr) (mg kg^{-1}).

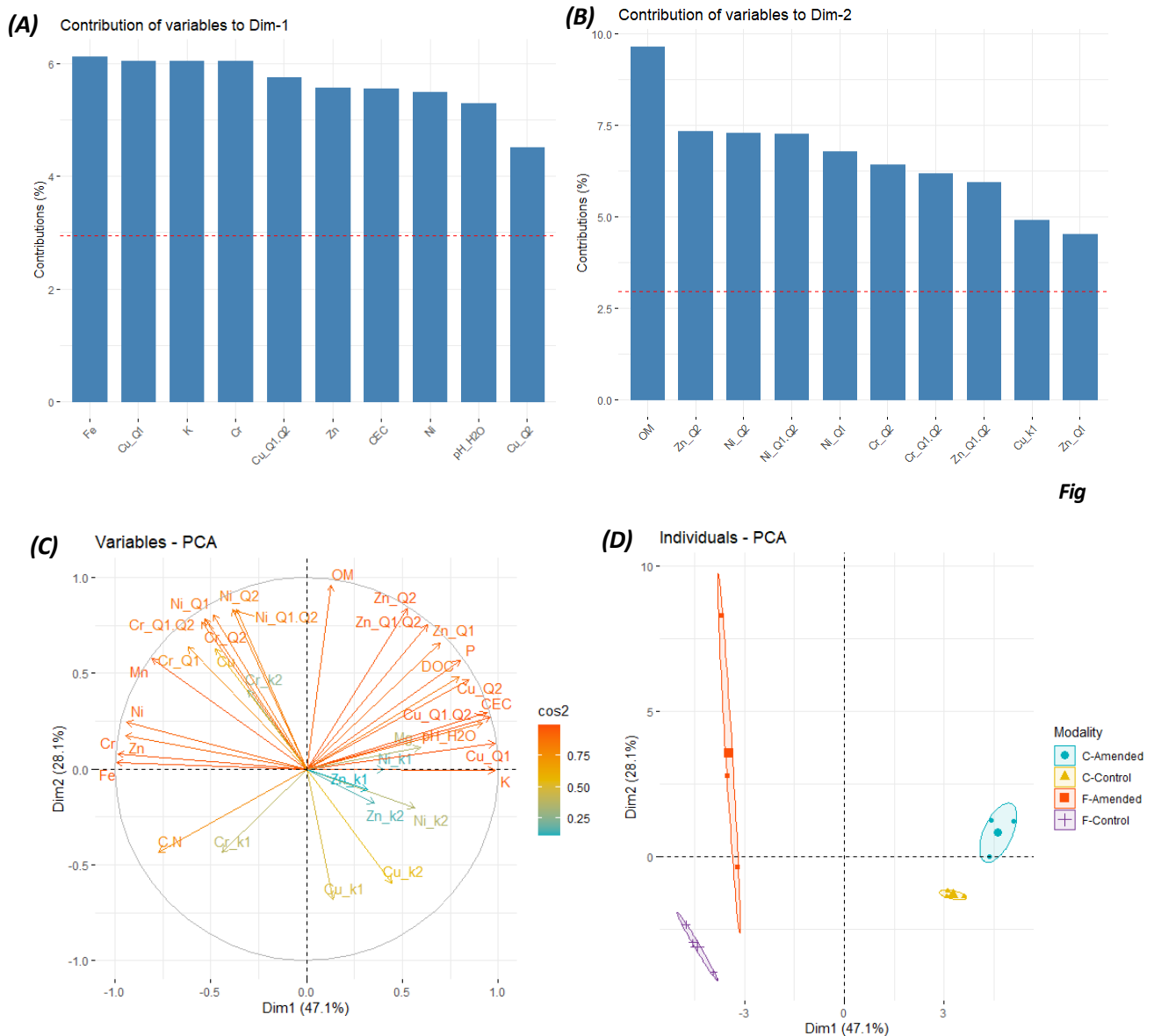
	Ferralsol	Fluvisol
pH	5.2 ± 0.2	7.1 ± 0.2
C/N	15.0 ± 1.0	10.7 ± 0.8
COD (mg.kg^{-1})	39.7 ± 3.2	194.7 ± 9.0
CEC ($\text{cmol}_{(+) } \text{kg}^{-1}$)	2.2 ± 0.2	21.7 ± 0.6
P (g.kg^{-1})	0.10 ± 0.02	1.35 ± 0.21
K (g.kg^{-1})	0.05 ± 0.03	7.4 ± 0.7
Mg (g.kg^{-1})	2.99 ± 1.80	5.43 ± 0.22
Fe (g.kg^{-1})	494 ± 59	50 ± 2
Mn (mg.kg^{-1})	4 690 ± 152	2 726 ± 43
Ni (mg.kg^{-1})	4 076 ± 878	18 ± 6
Cr (mg.kg^{-1})	20 603 ± 1 864	42 ± 7
Cu (mg.kg^{-1})	33 ± 5	28 ± 3
Zn (mg.kg^{-1})	319 ± 44	116 ± 7

L'ACP a permis de mettre en avant la contribution de ces paramètres physico-chimiques sur les réservoirs extractibles EDTA, i.e., Q_1 , Q_2 et Q_1+Q_2 des ETM (**Figure 4-4**). Les deux premières dimensions de l'ACP représentent 75% de la variance de l'ensemble des variables (47% pour la dimension 1 et 28% pour la dimension 2) (**Figure 4-4 A, B**). Les variables qui contribuent et corrélient positivement à l'Axe 1 correspondent à la capacité d'échange cationique, le pH, les concentrations totales en potassium, les réservoirs extractibles EDTA du cuivre. Les autres variables qui contribuent et corrélient négativement à l'Axe 1 correspondent aux concentrations totales en fer, chrome, zinc et nickel (**Figure 4-4 A, C**). Ces variables correspondent aux paramètres physico-chimiques caractéristiques du type de sol. Les variables qui contribuent et corrélient positivement à l'Axe 2 correspondent à la teneur en matière organique et les réservoirs extractibles EDTA du zinc, du nickel et du chrome (**Figure 4-4 B, C**). Ces variables correspondent à l'apport de compost dans les sols. Enfin, la projection des individus sur les deux premières dimensions de l'ACP (**Figure 4-4 D**), indique que le Ferralsol est caractérisé par les concentrations totales en fer, chrome, nickel, zinc et manganèse, alors que le Fluvisol est décrit par le pH, la capacité d'échange cationique et les concentrations en potassium. Lorsque ces deux types de sols sont amendés, ils se déplacent vers les composantes des réservoirs extractibles EDTA des ETM, i.e., nickel et chrome pour le Ferralsol et cuivre et zinc pour le Fluvisol. Pour les deux types de sols, il existe

Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

une distinction marquée entre le témoin sans fertilisation et le sol amendé avec du compost. Ce résultat est similaire à celui de Laurent et al. (2020) qui ont étudié l'effet de l'apport de composts et de fertilisation minérale sur trois sols différents à la Réunion. Ces auteurs ont montré à l'aide d'ACP que le type de sol et de fertilisation influencent la solubilisation du cuivre et du zinc dans les sols. L'ACP permet ainsi de mettre en évidence, d'une part le rôle de la nature du sol (dimension 1) mais également de l'apport de compost (dimension 2) sur les réservoirs extractibles des ETM.



Fig

Figure 4-4: Analyse en Composantes Principales (ACP) réalisée sur les Ferralsols et le Fluvisol avant et après amendement. Les paramètres physico-chimiques pris en compte dans l'ACP sont : pH, C/N, carbone organique dissous (DOC, mg.kg^{-1}), matière organique (OM, g.100g^{-1}), capacité d'échange cationique (CEC, $\text{cmol}_{(+)}. \text{kg}^{-1}$), concentrations totales (mg.kg^{-1}) : phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), cuivre (Cu), et zinc (Zn) et réservoirs extractibles EDTA (Q₁, Q₂ et Q₁+Q₂ en mg.kg^{-1}) du nickel, du chrome, du cuivre et du zinc

III.4. Conclusion

Les résultats obtenus mettent en évidence le rôle de la nature du sol et de l'épandage de compost sur la définition des réservoirs extractibles en chrome, nickel, cuivre et zinc. Si l'apport de compost tend à améliorer la fertilité chimique des sols (pH, CEC, concentrations en cations majeurs), il tend également à augmenter les réservoirs potentiellement extractibles en ETM, soit en mobilisant les ETM du compost et/ou en mobilisant les ETM du sol. Les deux sols étudiés présentent des caractéristiques physico-chimiques très distinctes notamment en concentrations totales d'ETM. Ces deux sols représentent ainsi probablement deux extrêmes pédologiques de Nouvelle-Calédonie. Néanmoins, la diversité pédologique et agronomique sur le territoire est importante. Il serait ainsi nécessaire d'appréhender la réponse de l'extraction des ETM aux apports de composts pour différentes conditions agro-pédo-climatiques.

IV. Conclusions et perspectives du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'influence de l'apport de compost riche en nickel et en chrome géogènes sur deux types de sols contrastés. Malgré des caractéristiques physico-chimiques très contrastés des deux sols amendés, les fractions d'ETM extractibles à l'EDTA ont fortement augmenté après apport de compost quel que soit le sol considéré. Néanmoins, deux mécanismes distincts seraient à l'origine de cette mobilisation.

Pour les Ferralsols dérivés des substrats ultrabasiques, utilisés en sylviculture, les fractions extractibles à l'EDTA étaient multipliées par plus de 100 pour le nickel, 16 pour le zinc, 6 pour le chrome et 4 pour le cuivre, dans les sols amendés en comparaison aux sols témoins sans fertilisation. Si les fractions extractibles à l'EDTA du cuivre et du zinc étaient imputables à l'apport de compost, celles du nickel et du chrome ont été attribuées à une mobilisation ces ETM du sol, probablement en raison d'une altération physico-chimique et/ou biologique des phases minérales porteuses de ces ETM. Ainsi, l'augmentation des réservoirs extractibles des quatre ETM étudiés, particulièrement nickel et chrome, suggèrent un risque environnemental et sanitaire non négligeable pour l'utilisation de ce compost sur les Ferralsols. La sylviculture, implantée à plus de 50% sur des Ferralsols dérivés de substrats ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie, apparaît de prime abord comme une filière judicieuse pour valoriser ce compost étant donné l'absence de contamination directe vis-à-vis d'une production alimentaire. Cependant, les modifications de la fertilité chimique et biologique de ces sols en réponse à l'apport de compost, et de la modification induite des réservoirs extractibles des ETM font apparaître la nécessité de suivis à plus long terme de l'impact des épandages de compost et de leur fréquence sur la dynamique du nickel et du chrome. Est notamment questionnable, la persistance d'un effet compost sur l'activité biologique et les réservoirs extractibles des ETM entre deux apports.

Dans le cas du Fluvisol, présentant un fond pédo-géochimique naturel faiblement concentré en ETM, conduit à une contamination anthropique par des effets de concentrations. Ainsi, après seulement deux apports, les concentrations totales en nickel et en chrome ont significativement augmenté de plus de 3 et 4 fois, respectivement. Ce premier résultat soulève la question de l'accumulation des ETM, éléments non biodégradables, dans les sols amendés et de leur devenir sur un plus long terme. D'autre part, nous avons montré que les fractions extractibles EDTA du nickel, du chrome, du cuivre et du zinc augmentaient significativement dans les sols amendés. Les fractions mobilisables du cuivre et du zinc seraient plutôt liées au réservoir rapidement extractible EDTA (Q_1) suggérant un risque à court terme. Quant au nickel et au chrome, les fractions mobilisables seraient liées au réservoir moins rapidement extractible EDTA (Q_2) traduisant un risque à plus long terme. Cette différence de comportement entre le cuivre et le zinc, d'une part, et le nickel et le chrome, d'autre part, est liée à l'origine des ETM,

anthropique vs géogène, tel qu'indiqué dans le **Chapitre 3**. Cependant, les résultats suggèrent également une mobilisation du chrome, et dans une moindre mesure du nickel probablement issu du compost. Des effets de minéralisation du compost après épandage, en lien avec l'activité biologique pourraient conduire à la mobilisation d'une fraction de ces ETM qui n'était initialement pas mobilisable. Les résultats soulignent la nécessité d'évaluer l'évolution des différents réservoirs extractibles ; et suggèrent qu'il serait intéressant d'étudier la spéciation des ETM dans les sols suite aux apports de composts, afin de valider les hypothèses énoncées concernant le rôle des phases porteuses des ETM pour les deux types de sol.

D'autre part, et bien que minimes, nous avons également mis en évidence l'augmentation des concentrations en Cr(VI) avec l'apport répété de compost. Ces résultats préliminaires devraient être confirmés. En effet, le chrome hexavalent, mis en solution pourrait être facilement assimilé par les plantes cultivées ou être lixivié le long du profil de sol. Il pourrait à terme représenter un risque agronomique (phytotoxicité) ou sanitaire (contamination des captages d'eau) qu'il conviendrait de mieux évaluer.

Il est important de noter que les résultats décrits représentent une évaluation préliminaire du rôle de l'apport de compost riche en Ni- et en Cr- géogènes sur l'évolution des réservoirs extractibles en ETM. Néanmoins, les extractions à l'EDTA représentent la totalité extractible des ETM et donc une borne haute des ETM susceptibles d'être présents en solution. De nombreux paramètres biogéochimiques contrôlent néanmoins le partitionnement solide : liquide des ETM. Aussi, il est possible que les concentrations en solution ne soient pas directement et simplement proportionnelles aux réservoirs extractibles. Il conviendra ainsi d'évaluer les mécanismes de solubilisation des ETM à partir de ces réservoirs extractibles.

Du point de vue des perspectives agronomiques, les résultats obtenus soulignent l'importance d'études complémentaires sur le moyen et long termes, destinées à mieux estimer le réel risque environnemental et sanitaire de transfert dans le système sol-eau-plante des formes solubles des ETM. La comparaison effectuée entre les paramètres physico-chimiques des Ferralsols et Fluvisol et l'évolution des ETM sur le long terme, met en avant des mécanismes de mobilisation des ETM en fonction du sol considéré. Les sols étudiés présentent des caractéristiques physico-chimiques très contrastées qui soulignent la diversité de la couverture pédologique de la Nouvelle-Calédonie. De ce point de vue, ils constituent une base intéressante pour prédire la mobilité des ETM suite à l'apport de compost riche en nickel et en chrome, qui est l'une des spécificités du territoire. Cependant, il apparaît nécessaire d'étudier les conséquences de l'utilisation d'un tel compost sur la mobilisation des ETM à long terme dans d'autres conditions agro-pédo-climatiques.

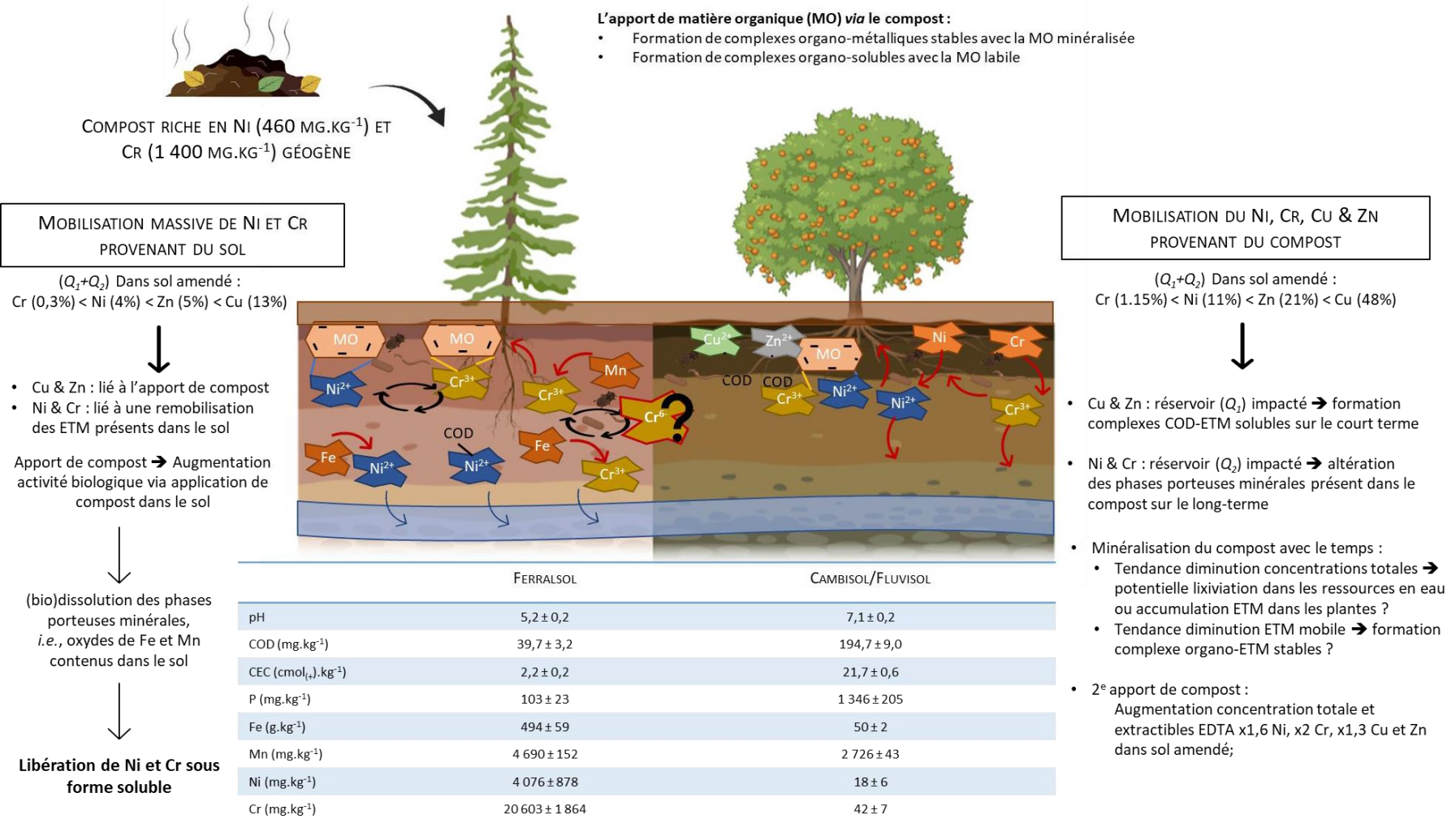
Chapitre 4

MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC DANS DEUX SOLS CONTRASTES

Les effets à long terme des apports de composts sur la biogéochimie des ETM restent relativement méconnus dans la littérature et encore plus particulièrement pour les modèles agronomiques tropicaux avec des spécificités pédologiques et climatiques. Alors même que les effets attendus d'un retour au sol du compost dépendent de la nature du compost et des contextes pédo-géologiques, il apparaît nécessaire d'approfondir ces connaissances. En France, l'observatoire de recherche en environnement étudiant le recyclage agricole des Produits Résiduaire Organiques (PRO), est un réseau de sites expérimentaux au champ de longue durée étudiant le recyclage agricole des PRO. Ce réseau, nommé SOERE PRO, a été créé au début des années 2000 par l'INRAE. Il vise à mettre en place des essais terrains sur des suivis sur plus de 20 ans pour mutualiser les données et évaluer l'effet agronomique et les potentiels risques du recyclage des produits résiduaire organiques par un retour au sol. Ceci permet alors d'appréhender au mieux les risques environnementaux et sanitaires liés à leur utilisation en agriculture. Cinq sites expérimentaux sont instrumentés selon différents contextes agro-pédo-climatiques : en France sur des grandes cultures (blé, maïs, colza, orge, betterave sucrière) en comparant des produits compostés, différents composts urbains, des fumiers de bovins et des effluents d'élevage ; à la Réunion sur la canne à sucre en comparant des effluents d'élevage et des déchets organiques urbains ; au Sénégal en maraîchage en comparant des fumiers de volaille, des boues urbaines et des digestats.

V. Synthèse graphique du chapitre 4

MOBILITÉ DU NI, CR, CU ET ZN DANS DEUX SOLS AMENDÉS CONTRASTÉS



Risque environnemental : à court-terme pour Cu & Zn anthropiques ; à long-terme pour Ni & Cr géogènes

VI. Références

- Achiba W Ben, Lakhdar A, Gabteni N, et al (2010) Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid waste compost. *J Hazard Mater* 176:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.004>
- ADEME (2017) Phytodisponibilité des ETM Pour les plantes potagères et extrapolations dans la quantification de l'exposition des consommateurs
- Amery F, Degryse F, Van Moorleghem C, et al (2010) The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments. *Anal Chim Acta* 670:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.04.047>
- Amir H, Pineau R (2003) Release of Ni and Co by microbial activity in New Caledonian ultramafic soils. *Can J Microbiol* 49:288–293. <https://doi.org/10.1139/w03-039>
- Antoniadis V, Alloway BJ (2002) The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environ Pollut* 117:515–521. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00172-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00172-5)
- Avadí A, Benoit P, Bravin MN, et al (2022) Trace contaminants in the environmental assessment of organic waste recycling in agriculture: Gaps between methods and knowledge. *Adv Agron* 174:53–188. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2022.03.002>
- Balabane M, Van Oort F (2002) Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination. *Soil Biol Biochem* 34:1513–1516. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00066-4)
- Bartlett R, James B (1979) Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation. *J Environ Qual* 8:31–35. <https://doi.org/10.2134/jeq1979.00472425000800010008x>
- Becquer T, Quantin C, Boudot JP (2010) Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia. *Eur J Soil Sci* 61:994–1004. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01294.x>
- Becquer T, Quantin C, Rotte-Capet S, et al (2006) Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *Eur J Soil Sci* 200–213. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x>
- Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot JP (2003) Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Sci Total Environ* 301:251–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00298-X)
- Belon E, Boisson M, Deportes IZ, et al (2012) An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Sci Total Environ* 439:87–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.011>
- Bermond A, Varrault G, Sappin-Didier V, Mench M (2005) A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant Soil* 275:21–29. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-7599-1>
- Bolaños-Benítez V, van Hullebusch ED, Lens PNL, et al (2018) (Bio)leaching behavior of chromite tailings. *Minerals* 8:. <https://doi.org/10.3390/min8060261>
- Borch T, Kretzschmar R, Skappler A, et al (2010) Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ Sci Technol* 44:15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>
- Cambier P, Michaud A, Paradelo R, et al (2019) Trace metal availability in soil horizons amended with various urban waste composts during 17 years – Monitoring and modelling. *Sci Total Environ* 651:2961–2974. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.013>
- Cerdeira-Pérez A, Monterroso C, Rodríguez-Garrido B, et al (2019) Implementing nickel phytomining in

- a serpentine quarry in NW Spain. *J Geochemical Explor* 197:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.001>
- Chen H, Dou J, Xu H (2017) Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr(III) and biosorption. *Appl Surf Sci* 425:728–735. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.053>
- Cheng J, Ding C, Li X, et al (2015) Heavy metals in navel orange orchards of Xinfeng County and their transfer from soils to navel oranges. *Ecotoxicol Environ Saf* 122:153–158. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.022>
- Ciavatta C, Antisari LV, Sequi P (1989) Determination of organic carbon in soils and fertilizers. *Commun Soil Sci Plant Anal* 20:759–773. <https://doi.org/10.1080/00103628909368115>
- Clemente R, Escolar Á, Bernal MP (2006) Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresour Technol* 97:1894–1901. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.018>
- DAVAR (2010) Inventaire 2010 du verger calédonien et évaluation de la consommation de fruits frais
- Døelsch E, Deroche B, Van de Kerchove V (2006) Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean). *Chemosphere* 65:286–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.046>
- Doelsch E, Masion A, Moussard G, et al (2010) Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils. *Geoderma* 155:390–400. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.024>
- Dublet G, Juillot F, Morin G, et al (2012) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochim Cosmochim Acta* 95:119–133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.030>
- Fandeur D, Juillot F, Morin G, et al (2009a) XANES evidence for oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environ Sci Technol* 43:7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- Fandeur D, Juillot F, Morin G, et al (2009b) Synchrotron-based speciation of chromium in an oxisol from new caledonia: Importance of secondary Fe-oxyhydroxides. *Am Mineral* 94:710–719. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3073>
- Fangueiro D, Bermond A, Santos E, et al (2005) Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta* 66:844–857. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.036>
- Farrell M, Perkins WT, Hobbs PJ, et al (2010) Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environ Pollut* 158:55–64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.027>
- Fischer L, Brümmer GW, Barrow NJ (2007) Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: Adsorption and diffusion processes. *Eur J Soil Sci* 58:1304–1315. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00924.x>
- Garnier J, Quantin C, Echevarria G, Becquer T (2009) Assessing chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics. *J Soils Sediments* 9:468–475. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0062-4>
- Garnier J, Quantin C, Martins ES, Becquer T (2006) Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *J Geochemical Explor* 88:206–209. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.040>

- Gori A, Ferrini F, Fini A (2019) Reprint of: Growing healthy food under heavy metal pollution load: Overview and major challenges of tree based edible landscapes. *Urban For Urban Green* 45:126292. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2019.02.009>
- Gunkel-Grillon P, Laporte-Magoni C, Lemestre M, Bazire N (2014) Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia. *Environ Chem Lett* 12:511–516. <https://doi.org/10.1007/s10311-014-0475-1>
- Gustafsson JP, Persson I, Oromieh AG, et al (2014) Chromium(III) complexation to natural organic matter: Mechanisms and modeling. *Environ Sci Technol* 48:1753–1761. <https://doi.org/10.1021/es404557e>
- Hargreaves JC, Adl MS, Warman PR (2008) A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agric Ecosyst Environ* 123:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.004>
- Hernandez-Soriano MC, Jimenez-Lopez JC (2012) Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. *Sci Total Environ* 423:55–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.033>
- Houles A, Vincent B, David M, et al (2018) Ectomycorrhizal Communities Associated with the Legume *Acacia spirorbis* Growing on Contrasted Edaphic Constraints in New Caledonia. *Microb Ecol* 76:964–975. <https://doi.org/10.1007/s00248-018-1193-1>
- Houot S, Cambier P, Benoit P, et al (2009) Effet d ' apports de composts sur la disponibilité de micropolluants métalliques et organiques dans un sol cultivé. *Etude Gest des Sols* 16:255–274
- Houot S, Pons M-N, Pradel M, et al (2014) Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier
- Kaninga B, Chishala BH, Maseka KK, et al (2020) Do soil amendments used to improve agricultural productivity have consequences for soils contaminated with heavy metals? *Heliyon* 6:e05502. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05502>
- Kaza S, Yao LC, Bhada-Tata P, Van Woerden F (2018) *What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.*, Urban Development. World Bank., Washington DC
- Kierczak J, Pietranik A, Pędziwiatr A (2021) Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. *Sci Total Environ* 755:. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>
- Labanowski J, Monna F, Bermond A, et al (2008) Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ Pollut* 152:693–701. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.054i>
- Latham M, Quantin P, Aubert G (1978) *Étude des sols de la Nouvelle-Calédonie Nouvel essai sur la classification, la caractérisation, la pédogénèse et les aptitudes des sols de Nouvelle-Calédonie.* Paris
- Laurent C, Bravin MN, Crouzet O, et al (2020) Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. *Sci Total Environ* 709:135927. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135927>
- Legros S, Doelsch E, Feder F, et al (2013) Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water-soil-plant system. *Agric Ecosyst Environ* 164:70–79. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.09.008>
- Legros S, Levard C, Marcato-Romain C-E, et al (2017) Anaerobic Digestion Alters Copper and Zinc Speciation. *Environ Sci Technol* 51:10326–10334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01662>

- Löv Å, Sjöstedt C, Larsbo M, et al (2017) Solubility and transport of Cr(III) in a historically contaminated soil – Evidence of a rapidly reacting dimeric Cr(III) organic matter complex. *Chemosphere* 189:709–716. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.088>
- Lwin CS, Seo BH, Kim HU, et al (2018) Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review. *Soil Sci Plant Nutr* 64:156–167. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938>
- Manceau A, Matynia A (2010) The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochim Cosmochim Acta* 74:2556–2580. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.027>
- Maturi KC, Banerjee A, Kalamdhad AS (2021) Assessing mobility and chemical speciation of heavy metals during rotary drum composting of *Ageratum conyzoides*. *Environ Technol Innov* 24:. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101871>
- Paradelo R, Villada A, Barral MT (2018) Chemical Fractionation of Trace Elements in a Metal-Rich Amphibolite Soil Amended with Municipal Solid Waste Composts. *Waste and Biomass Valorization* 9:1935–1943. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9940-y>
- Pasquet C, Monna F, van Oort F, et al (2018) Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. *Environ Monit Assess* 190:. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>
- Payet N, van de Kerchove V (2007) Composts de déchets verts urbains réunionnais : recherche de la source d'ETM
- Pribyl DW (2010) A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma* 156:75–83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
- Quantin C, Becquer T, Rouiller JH, Berthelin J (2002) Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Sci Soc Am J* 66:1797–1804. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1797>
- Quevauviller P, Lachica M, Barahona E, et al (1996) Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *Sci Total Environ* 178:127–132. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04804-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04804-9)
- Roba C, Roșu C, Piștean I, et al (2016) Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environ Sci Pollut Res* 23:6062–6073. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4799-6>
- Rodríguez-Espinosa T, Navarro-Pedreño J, Gómez Lucas I, et al (2023) Soluble Elements Released from Organic Wastes to Increase Available Nutrients for Soil and Crops. *Appl Sci* 13:. <https://doi.org/10.3390/app13021151>
- Santos S, Costa CAE, Duarte AC, et al (2010) Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere* 78:389–396. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.008>
- Sharma B, Vaish B, Monika, et al (2019) Recycling of Organic Wastes in Agriculture: An Environmental Perspective. *Int J Environ Res* 13:409–429. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00175-y>
- Smith SR (2009) A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ Int* 35:142–156. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>
- Sun SS, Ao M, Geng KR, et al (2022) Enrichment and speciation of chromium during basalt weathering: Insights from variably weathered profiles in the Leizhou Peninsula, South China. *Sci Total Environ*

822:153304. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153304>

- Tella M, Doelsch E, Letourmy P, et al (2013) Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Manag* 33:184–192. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.021>
- Topcuoğlu B (2005) Effects of repeated applications of sewage sludge and MSW compost on the bioavailability of heavy metals in greenhouse soil. *Polish J Environ Stud* 14:217–222
- Vincent B, Jourand P, Juillot F, et al (2018) Biological in situ nitrogen fixation by an *Acacia* species reaches optimal rates on extremely contrasted soils. *Eur J Soil Biol* 86:52–62. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.03.003>
- Walter I, Martíñez F, Alonso L, et al (2002) Extractable soil heavy metals following the cessation of biosolids application to agricultural soil. *Environ Pollut* 117:315–321. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00181-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00181-6)
- Wassenaar T, Doelsch E, Feder F, et al (2014) Returning Organic Residues to Agricultural Land (RORAL) - Fuelling the Follow-the-Technology approach. *Agric Syst* 124:60–69. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2013.10.007>
- Xu S, Li L, Zhan J, Guo X (2022) Variation and factors on heavy metal speciation during co-composting of rural sewage sludge and typical rural organic solid waste. *J Environ Manage* 306:. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114418>
- Zhang M, Heaney D, Henriquez B, et al (2006) A four-year study on influence of biosolids/msw cocompost application in less productive soils in alberta: Nutrient dynamics. *Compost Sci Util* 14:68–80. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2006.10702265>

Chapitre 5 ÉVOLUTION DE LA MOBILITÉ DU
NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRÈS
L'ÉPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL
ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Le chapitre précédent a mis en évidence l'augmentation de la mobilisation des ETM, notamment du nickel et du chrome géogènes, suite à l'apport de compost sur deux sols contrastés. Le suivi sur Fluvisol échantillonné sur une parcelle en agrumiculture (*Washington Navel*), a été réalisé sur les deux premières années du cycle de culture. Nous avons mis en évidence une augmentation significative des concentrations totales en nickel et en chrome dans les sols amendés, en lien avec l'apport de compost riche en nickel et en chrome géogènes. En parallèle, nous avons également montré que les réservoirs extractibles à l'EDTA du nickel, chrome, cuivre et zinc augmentaient dans les sols amendés par le compost. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'évolution des concentrations extractibles au CaCl_2 et à l'EDTA dans les sols ainsi que la concentration en ETM mesurée dans les feuilles et les fruits selon différentes pratiques de fertilisation et de gestion des lignes de plantation afin d'appréhender le risque de disponibilité environnementale des ETM sur des parcelles agricoles à visée alimentaire sur le long terme.

Les objectifs du chapitre 5 consistent en l'étude du devenir du nickel, chrome, cuivre et zinc en condition de plein champ dans le système sol-plante d'un verger d'orangers. L'étude a été réalisée sur deux cycles de cultures en tenant compte des pratiques de fertilisation, notamment des apports de compost riche en nickel et en chrome, et des pratiques de gestion des lignes de plantations sur billon. Ce chapitre se divise en trois parties qui visent à :

- (I) Évaluer par des extractions chimiques, les fractions extractibles CaCl_2 et EDTA des ETM sur les différentes modalités de la parcelle, *i.e.* témoin sans fertilisation, témoin positif avec une fertilisation minérale, la dose 1 de compost respectant les flux annuels et sur 10 ans de nickel et de chrome autorisés selon la norme française NFU 44-095, et la dose 2 basée sur les besoins agronomiques de la plante. Ces modalités de fertilisation sont couplées à des pratiques de gestion des lignes de plantation : paillage et plantes de couverture. Cette partie est présentée sous la forme d'un article "*Impact of Ni- and Cr-rich compost and soil management on CaCl_2 and EDTA metallic elements: a two years case study in a Navel orchard*".
- (II) Évaluer les flux d'ETM apportés au sein des sols de la parcelle d'oranger selon les différentes pratiques de fertilisation sur deux ans afin d'évaluer l'évolution potentielle des concentrations en ETM dans le sol suite à des apports répétés de compost tout au long du cycle de vie du verger.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

- (III) Évaluer les transferts des ETM au sein du système sol-plante en étudiant les concentrations en ETM contenues dans les feuilles et les oranges du verger, et en les confrontant aux concentrations en ETM des sols. Le risque sanitaire vis-à-vis de la consommation des oranges produites sur la parcelle en fonction des modalités est également discuté. Cette partie est rédigée sous la forme d'un article : *“Soil management of line plantation greater impact on trace metal transfer than fertilization in an Navel orchard (New Caledonia)”*.

Remarque- Les parties I et III sont rédigées en anglais et la partie II en français.

I. Impact of Ni- and Cr-rich compost and soil management on CaCl₂- and EDTA-extractable trace metals: a two years case study in a Navel orchard

I.1. Introduction

Worldwide, municipal solid waste production represents two billion tons per year and is increasing because of demographic growth (Kaza et al., 2018). Most of the municipal wastes are disposed in landfill (37%) or openly dumped (33%) and less than a quarter is recycled and composted (19%) or incinerated (11%) (Kaza et al., 2018). Since up to 50% of municipal solid wastes are organic, agronomical recycling offers a great and cheap solution to improve soil-organic matter content and enhance physical properties and microorganism activity in cultivated soils (Siedt et al., 2021). Composting sewage sludge, with green waste is a judicious way for recycling sewage sludge before spreading on soils (Smith 2009; Rehana et al. 2020). During this process, organic matter is mineralized and stabilized through intensive microbial activity, pathogen load representing sanitary and environmental risks tends to decrease, but non-biodegradable elements such as trace metals tend to concentrate (Greenway and Song 2002; Farrell and Jones 2009; Zhan et al. 2022). As a consequence, compost inputs in the soil are regulated by standards (NFU 44-051 France; AS445A Australia) which allow a maximal threshold trace metal concentration in organic amendments and/or maximal annual fluxes of contaminants. Copper (Cu) and zinc (Zn) are largely present in compost with sewage sludge in many countries (Lopes et al. 2011; Tella et al. 2013; Tella et al. 2016) and represent problematic contaminants because of their increase concentration after compost applications and their potential eco-toxicity (Benoît et al., 2014; Smith, 2009; Yoshida et al. 2018). However, geogenic trace metals, *i.e.*, Ni or Cr, less present in compost can also accumulated in the amended soils depending on organic waste applied and on their concentration (Klein et al., 2023a; Tella, 2013).

When compost is spread on soil, it can be considered that the balance of fluxes through the volume of amended soil determines the variation of stock of each trace metal in this volume (Doelsch et al., 2016). Some studies showed that compost inputs could increase mobile and available forms of trace metals in the soils (Cornu et al., 2001; Hargreaves et al., 2008; Smith, 2009). In the review of Hargreaves et al. (2008) on municipal sewage sludge compost, several studies reported an increase of DPTA-extractable available forms of Pb, Cu, Mn, and Zn in amended soils. Interestingly Cambier et al. (2019) demonstrated that soil stocks of potentially CaCl₂-extractable forms of Cu increased faster than from the inputs of EDTA-extractable Cu contained in composts which could be explained by the link of Cu with organic particles, protecting this metal from extraction. In parallel, Klein et al., (2023b) also showed through a mass balance with EDTA kinetic extractions, a significant increase of both Ni- and Cr-EDTA-extractable available forms in amended soils compared to EDTA-extractable trace metals from

compost or soil alone because of the potential reduction of mineral-bearing phases such as manganese oxides.

The monitoring and predicting of the extractable trace metals in soils is highly influenced by the chemical method used. Two levels of extractable forms of trace metals can be generally defined: (1) the readily available fraction usually estimated by using non-complexing neutral saline solution, *i.e.*, CaCl₂; (2) the mobilizable fraction estimated by chelating agent, *i.e.*, EDTA or DPTA (Cambier et al., 2019; Degryse et al., 2006). First fraction is often found to better predict plant uptake and the second one is more meaningful in soil-solution interaction (Degryse et al. 2003, 2009; Harmsen 2007; Rodrigues et al. 2010). Thus, Cambier et al. (2019) recently indicated prediction equations of CaCl₂ concentrations of Cu, Zn and Cd from EDTA concentrations.

In a sustainable development point of view and considering the needs of other nutrient sources than mineral fertilizers (Cordell et al. 2009), compost could be used as a cheap solution for fertilization of crops. Indeed, it has been successfully used in perennial orchards for replacing mineral fertilization (Baldi et al. 2010; Toselli et al. 2019). It could be associated with different agroecological practices to ensure orchard productivity as straw mulch or leguminous cover crop on plantation lines. However, there is a lack of knowledges on the impact of soil management on trace metal dynamics contained in the compost after its spreading in the soil. Soil management practices are expected to modify geochemical parameters that in turn may impact on the trace metal solubilization such as the biological activity, the nutrient content, the redox potential, the particulate and the dissolved organic matter content, or the pH. All those geochemical parameters are known to impact trace metals availability in the soil (Smith, 2009; Violante et al., 2010; Weng et al., 2002). Fu et al. (2021) showed modification of chemical composition of soil and subsequently crop because of cover cropping. Moreover, Saad et al., (2018) showed the phytoremediation capacity of cover crop to uptake and to accumulate Ni in the crop system which suggest that cover crop could enhance trace metal translocation on the companion plant due to the improvement of soil characteristics. In parallel, Su et al. (2021) demonstrated an increase in available forms of trace metals due to the creation of organo-complex dissolved organic carbon with trace metals, which allowed an easier bioaccumulation of trace metals in the plants following straw mulching.

In New Caledonia, because of geogenic contamination, composts exhibit especially high Ni and Cr concentrations, *i.e.*, more than 300 and 1 000 mg kg⁻¹ respectively, exceeding up to 10-fold the maximum concentration defined in the French regulation (Klein et al., 2023). The valorization of local compost could be a cheap solution for New Caledonia to increase its dependence from imports and its

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

food security. These composts could be valorized for fruit production, especially in orange production, the highest fruit marketed production in New Caledonia with 34 500 orange trees and 1 500 tons of orange (DAVAR 2010, 2021). Fruit production could be a target for these composts, because fruits are known to generally less accumulated trace metals than leafy or root vegetables (Cheng et al. 2015; Roba et al. 2016; Gori et al. 2019). However, at both worldwide and local scales, nothing is known about the fate of geogenic Ni and Cr following compost spreading, especially considering agricultural soils with low pedogeochemical trace metal background and different soil management of plantation lines.

This study aimed to understand the fate of trace metals in soils regarding the fertilization, notably compost dose input, and the soil management on a 2-years field experiment. We studied CaCl_2 - and EDTA-extractable trace metals, both geogenic Ni and Cr and anthropogenic Cu and Zn. We hypothesized that total and extractable EDTA concentrations in soils increase relative to compost inputs. In contrast, extractable CaCl_2 concentrations could be buffered by soil geochemical modifications induced by compost inputs. Soil management by modifying soil chemical parameters, influences availability of trace metals with an increase of CaCl_2 - and EDTA-extractable concentrations of trace metals through straw mulch compared to cover crop.

1.2. Material and methods

1.2.1. Field experiment

The field experiment, a Navel orchard, is located in the IAC's agronomic research station in Pocquereux (21°43'895'S; 165°53'922'E; La Foa, New Caledonia). More than 75% of the Citrus production in New Caledonia is located in La Foa basin. The climate is subtropical (mean annual temperature 25°C), wet and hot season occurred between December to March, while a colder season occurs between June and August. A marked dry and relative hot season generally extends between September and November. However, between 2020 and 2021, a persistent La Niña phenomena have brought a lot of precipitation along the year with a mean annual cumulative rainfall of 2 500 mm (Météo NC, 2021). Exceptional rainfall rates of 57 % excess have been recorded in consequence with no marked dry season during these years. The soil is a clayey loam Fluvisol with 26 % of clay, 29 % of silt and 42 % of sand (**Table 5-1**).

Table 5-1: Physical and chemical parameters of soil control measured at t_{3-1} , mean of the 3 blocs without fertilization with straw and cover crop. Numbers in brackets represent standard deviation (n=6).

Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	C g kg ⁻¹	C/N	Nassi-milable mg kg ⁻¹	Na mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	K mg kg ⁻¹
26	29	42	7.0 (0.4)	6.0 (0.6)	14.66 (1.08)	10.29 (0.25)	8.16 (3.92)	13 040 (1 039)	839 (114)	5 840 (850)
Elements	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn		
mg kg ⁻¹	3 873 (375)	5 240 (828)	51 350 (6 396)	2 780 (280)	10.95 (1.37)	34.15 (7.72)	24.59 (4.73)	129.06 (27.71)		

The studied orchard has an area of 0.72 ha with 476 trees. *Washington Navel* variety is grafted into the flying dragon graft-holder (*Poncirus trifoliata* var. *monstrosa* (T.Itô) Swing) (Mademba-Sy et al. 2012). The experimental field is divided in 3 replicated blocks with 8 modalities including 4 fertilization treatments: (1) soil negative control, without fertilization (0); (2) soil positive control, with a mineral fertilization as a background (FM); (3) dose 1 of compost (D1); (4) dose 2 of compost (D2).

Compost applied is a mixture of sewage sludge obtained from the wastewater treatment plant of Noumea (50%), and green waste from house-garden and communal parks maintenance of Mont-Dore city (50%), produced in the composting platform of Nakutakouin, New Caledonia (CDE pers. com., 2019). The dose 1 of compost input was calculated for respecting the annual and 10-years fluxes of nickel (Ni) and chromium (Cr) inputs defined by the French regulation (NFU 44-051). The dose 2 input was based on N, P, and K concentrations in composts and agronomical needs of the orchard but as a consequence, the quantity of Ni and Cr added largely exceed French regulations (**Table 5-2**).

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Table 5-2: Physico-chemical parameters of the mineral fertilizers NPK 0.32.16 and 15.5.20 and composts used in the study, total content dry weight (DW) measured by alkali fusion and aqua regal and comparison with the limit values of NFU 44-051 regulation. Numbers in brackets correspond to standard deviation (n=2)

		pH _{H2O}	C	C/N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn
		-	g.kg ⁻¹	-	Alkali fusion (mg kg _{DW} ⁻¹)									
Mineral fertilizer	NPK 0.32.16	2.9			158 129	120 384	89 729	7 397	8 186	776	23	40	34	175
	NPK 15.5.20	6.5			24 416	135 729	5 636	18 391	260	78	6	16	18	275
Compost	2019	5.9 (0.0)	218 (5)	9.79	10 322 (116)	10 495 (183)	22 535 (88)	13 742 (211)	36 080 (1 111)	789 (23)	410 (26)	1 231 (207)	77 (3)	223 (9)
	2020	6.0 (0.0)	208 (23)	8.20	13 004 (30)	9 536 (385)	22 388 (444)	18 640 (526)	44 142 (2 716)	676 (67)	512 (10)	1 345 (17)	102 (5)	325 (21)
	Mean	5.9	212	8.73	12 110	9 855	22 437	17 007	41 454	714	483	1 307	94	291
	(sd)	(0.1)	(17)	(0.91)	(1549)	(617)	(326)	(2852)	(5 035)	(81)	(51)	(67)	(15)	(61)
		Aqua regal (mg kg _{DW} ⁻¹)												
Compost	2019				8 029 (129)	7 187 (54)	16 962 (370)	5 005 (25)	19 770 (701)	533 (8)	416 (24)	329 (22)	96 (10)	302 (36)
	2020				13 860 (349)	7 996 (483)	25 318 (336)	19 366 (626)	64 333 (6 122)	613 (61)	457 (16)	421 (21)	96 (6)	315 (12)
	Mean				11 916	7 726	22 533	14 579	49 479	586	443	391	96	310
	(sd)				(3 375)	(579)	(4 831)	(8 303)	(26 090)	(63)	(26)	(55)	(4)	(11)
NFU 44-051 regulation											60	120	300	600

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

For the first year, the fertilizers were mixed in the planting hole. From the second year of cultivation, all fertilizer inputs, including composts, were applied on the surface without soil mixing because of surface-root trees. Inputs were divided into two parts along the cropping cycle, *i.e.*, 65 % in July/August for the flowering and fruit setting and 35 % in December for the fruit growing (**Table 5-3**).

Table 5-3: Trace metal input in soils; *mixed in the planting hole **input divided in two parts (65 % in July/August at flowering and fruit setting and 35% in December at fruit growing). Amount of fertilizer applied in soils

Crop cycle	Spreading	Mineral fertilizer	Dose 1 compost	Dose 2 compost
Year 1: 2019-2020	Planting hole*	0.32.16	3 kg raw matter	12 kg raw matter
		2 kg	2.16 kg dry matter	8.63 kg DW
Year 2: 2020-2021	Surface**	15.5.20		12 kg raw matter
		0.25 kg		6.52 kg DW
		15.5.20		6 kg raw matter
		0.15 kg		2.96 kg DW

Those different fertilization treatments were coupled with two types of soil management, *i.e.*, leguminous cover crop or straw mulching. In November 2019, 20 bales of straw of 250 kg each were applied on the row of the orchard in December 2019 and then 43 and 60 bales in June 2020 and March 2021, respectively. The cover crop, *Arachis pintoï* was planted in December 2019.

Twice a year soil sampling was performed in the surface layer (0-20 cm), the first t_{3-1} corresponded at 3 months after the tree planting and fertilization application, then t_{11-1} was made just before the second input of fertilizer or compost. On the second year, same sampling campaign was followed, *i.e.*, t_{3-2} and t_{11-2} . One soil sampling represents one composite sample of 12 samplings, *i.e.*, one per tree, for each modality and each block. The sampling was performed in the clockwise direction, shifting by 90°C at each campaign in order to consider the soil heterogeneity. The soil was sampled in the 0-20 cm horizon, and at 15 cm from the tree trunk, *i.e.*, in the rhizosphere influenced by fertilizers.

1.2.2. Physical and chemical analyses

Soil and compost analyses were performed at the LAMA laboratory (ISO 9001, Laboratoire des Moyens Analytiques, US Imago IRD, Nouméa, New Caledonia). Soil samples were air-dried, sieved to 2 mm and grounded to 0.25 mm. Residual water was determined by drying samples at 105°C for 24 h. Total C and N were determined by catalyzed dry combustion-oxidation with a CHN SERCON INTEGRA 2® analyzer. Soil pH_{H_2O} and pH_{KCl} of soil were determined following the NF ISO 10390 procedure with a solid:liquid ratio of 1:5. pH_{H_2O} of compost was determined following the same procedure. Assimilable N was measured by internal procedure of LAMA (ISO 14256-2; US IRD Imago, Nouméa). Total concentrations of major and trace elements P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, Cr, Cu and Zn were determined by alkali fusion (NF

ISO 14 869-2) and then analyzed by ICP-OES using a VARIAN® 730ES spectrometer. Pseudo-total concentrations were aqua regia digestion (NF EN 13 650) and then analyzed by ICP-OES or ICP-MS using a PERKIN ELMER® NexION 350x Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. EDTA extractable fraction of Ni, Cr, Cu and Zn in soils and composts have been evaluated by the “BCR” method (Quevauviller, 1998). EDTA at 0.05M was retained with a ratio of 1:10 in order to avoid a possible lack of chelating agent. CaCl₂ extractable fraction was performed at 0.01 M with a ratio of 1:10, shaking 2 h (ISO 21268-2, 2019; Houba et al., 1990; Lebourg et al., 1996). Measurement of pH was performed after CaCl₂ extraction and was highly correlated to pH_{H₂O} measurement ($R^2=0.9984$, $p\text{-value}<0.001$) (**Figure SI 5-4**). Thus, pH_{H₂O} was choose and described in the results hereafter.

From extractable EDTA and CaCl₂ concentrations, distribution coefficient of soil/solution (K_d : L kg⁻¹) of Cr, Ni, Cu and Zn were calculated according to the formula (Eq. 1):

$$K_d = \frac{C_{EDTA}}{C_{CaCl_2}} \quad (1)$$

Where C_{EDTA} corresponded to extractable EDTA concentrations of trace metals (mg kg⁻¹) and C_{CaCl_2} to extractable CaCl₂ concentrations of trace metals (L kg⁻¹). K_d allows to evaluate the partitioning of solid and solution phase.

Straw and cover crops were sampled in order to evaluate total concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn input or accumulation by plants. Samples were oven-dried at 60°C during 48 h and ground at 0.25 mm. Total trace metals were measured after HNO₃ digestion following an internal procedure of LAMA (US IRD Imago, Nouméa) with a solid:liquid ratio of 1:10 attacked overnight, then hitting during 2 h at 100°C. 0.5 mL of H₂O₂ was added and tubes were a second time hit at 100°C during 2h. After cooling of the tubes and diluted with 10 mL of ultrapure water, tubes were centrifuged at 3 000 tours min⁻¹ during 5 min, and then analyzed by ICP-MS.

Quality controls were performed by calculating a z-score statistic indicator on the internal soil reference samples and certified reference material BCR® n°483 sewage amended soil (European Commission). All glassware used for the experiments was previously cleaned with HNO₃ (10%) overnight and rinsed with ultra-pure water. The reagent blanks were negligible and blank concentrations were systematically subtracted from sample concentrations. All the data presented was blank corrected.

1.2.3. Assessment of trace metal accumulation in soils

Different indexes can assess the degree of contamination in soils. The geo-accumulation index (I_{geo}), originally proposed by Müller (1979), is widely used to assess the potential risks of trace metals that derive from anthropogenic activities. The I_{geo} is calculated with the following equation (2):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right) \quad (2)$$

where C_n denotes the concentration of trace metal in the soil (mg kg^{-1}) and B_n represents the corresponding background value and was assessed on the soil without fertilization (mg kg^{-1}). A constant of 1.5 allows to analyze natural fluctuations and to detect very small anthropogenic influences. A positive I_{geo} indicates that there is a large trace metal contribution from anthropogenic activities. Seven classes of Geoaccumulation Index range as followed: uncontaminated ($I_{geo} < 0$), uncontaminated to moderately contaminated ($0 < I_{geo} < 1$), moderately contaminated ($1 < I_{geo} < 2$), moderately to heavily contaminated ($2 < I_{geo} < 3$), heavily contaminated ($3 < I_{geo} < 4$), heavily to extremely contaminated ($4 < I_{geo} < 5$), and extremely contaminated ($I_{geo} > 5$).

1.2.4. Data treatments

Statistical analyses used to study variation of extracted trace metals according to fertilization modality and soil management were interpreted by ANOVA and Newman-Keuls comparison (p -value $< 0.05\%$) after testing the normality of residues and equality of variances by Shapiro and Levenne tests. In cases these conditions were not applicable, Kruskal-Wallis and Dunn tests were applied. To test the evolution of the CaCl_2 and EDTA concentrations of trace metals, and soil physical chemical parameters, both the fertilization and the soil management were tested with block factor considered as a randomized factor at each soil samplings. Principal components analysis (PCA) was used to visualize both effects of soil parameters and fertilization types in EDTA- and CaCl_2 concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn. PCA was performed with FactoMineR and factoextra packages. Simple linear regression was calculated between CaCl_2 - and EDTA-extractable concentration of trace metals. Multiple linear regressions were performed between CaCl_2 trace metals and other soil properties using MASS package. Indeed, soil parameters used as explicative variables are pH, C and total concentration of the given trace metal. Soil texture was not selected because it is unlikely that texture has been influenced by fertilization. Parameters such as P, N, K contents which are influenced by fertilization and partially correlated with both C or pH, were not selected. For $\log(K_d)$ models, only two parameters were selected, *i.e.*, pH and \log of C. Logarithms of variables were also preferred to untransformed variables. Indeed, pH is already considered as the \log of a variable. Coefficients of distribution (K_d) were calculated as ratios of EDTA- on CaCl_2 - concentrations of trace metals, expressed respectively in mg kg^{-1} of soil and $\mu\text{g L}^{-1}$ of extracting solution, in order to evaluate the metal partitioning between the solid and the solution phases.

I.3. Results

I.3.1. Amendment inputs and soil management

I.3.1.1. Mineral fertilizer and compost characteristics and comparison to the regulation threshold

Mineral fertilizer

The pH value of mineral fertilizers was acidic pH, *i.e.*, 2.9 for NPK 0.32.16 applied at planting, but neutral, *i.e.*, pH equal to 6.5 for NPK 15.5.20 applied from the second year at the soil surface (**Table 5-2**). For NPK 0.32.16, total concentrations of trace metals ranked as Ni (23 mg kg^{-1}) < Cu (34 mg kg^{-1}) < Cr (40 mg kg^{-1}) < Zn (175 mg kg^{-1}). For NPK 15.5.20 concentrations were lower and trace metals ranked as same order than NPK 0.32.16, *i.e.*, Ni (6 mg kg^{-1}) < Cr (16 mg kg^{-1}) < Cu (18 mg kg^{-1}) < Zn (275 mg kg^{-1}).

Both mineral fertilizers, *i.e.*, NPK 0.32.16 and NPK 15.5.20, applied in soils contained very low extractable CaCl_2 and EDTA concentrations, *i.e.*, $<0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ and $<0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ respectively for all trace metals (**Table 5-4**). Those CaCl_2 , 1h-EDTA and 24h-EDTA concentrations of trace metals ranged in the following increase sequence: Cr < Cu < Ni < Zn. When expressed as percentage of total concentrations, trace metals ranged as same order and the percentages were still very low $<0.1\%$ for all trace metals. Mineral fertilizer NPK 0.32.16 applied at planting contained nevertheless more than 10-times higher trace metals extractable with CaCl_2 and more than twice 1h-EDTA concentrations compared to NPK 15.5.20 applied the second year.

Compost

Composts issued from a mixture of sewage sludges and green wastes had a slightly acidic pH, *i.e.*, 5.9 ± 0.1 , a high C, P and K concentrations, *i.e.*, $212 \pm 17 \text{ g kg}^{-1}$, $12\,110 \pm 1\,549 \text{ mg kg}^{-1}$ and $9\,855 \pm 617 \text{ mg kg}^{-1}$ respectively. Because of the presence of sewage sludges, composts were rich in P concentration. Ca and Mg showed the highest concentrations, *i.e.*, $22\,437 \pm 326 \text{ mg kg}^{-1}$ and $17\,007 \pm 2\,852 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively (**Table 5-2**). Physical-chemical quality of the compost was quite constant regarding the year's production of the three batches.

Total concentrations of trace metals ranked in increasing order as Cu ($94 \pm 15 \text{ mg kg}^{-1}$) < Zn ($291 \pm 61 \text{ mg kg}^{-1}$) < Ni ($483 \pm 51 \text{ mg kg}^{-1}$) < Cr ($1\,307 \pm 67 \text{ mg kg}^{-1}$). Pseudo-total concentrations showed globally the same range of concentrations and similar variation pattern, excepted for Cr. Indeed, concentrations measured after aqua regia extraction were half as much and more than 3-times less, respectively than concentrations measured after alkali fusion. As a consequence of these high differences, alkali fusion results were preferred in the following sections to express the total trace metal concentrations

contributed to the soil through the compost input. However, because French regulation (NFU 44-051) defines the threshold values based on aqua regia analyses (NF 13 650), we also used the concentrations of trace metals determined from aqua regia analyses for comparing our composts with French standards. Maximal thresholds for this type of compost were 60 mg kg⁻¹ for Ni, 120 mg kg⁻¹ for Cr, 300 mg kg⁻¹ for Cu and 600 mg kg⁻¹ for Zn. As expected, Ni and Cr exceeded by respectively 7- and 3-times maximum values authorized, while Cu and Zn concentrations in the composts were below the maximal defined thresholds. Considering alkali fusion, concentrations of Cr exceeded up to 10-times maximum values authorized by regulations.

Concentrations of CaCl₂, 1h-EDTA and 24h-EDTA of trace metals were described in **Table 5-4**. CaCl₂ concentrations increased in the following sequence: Cr (3.9 ± 0.1 µg.L⁻¹) < Cu (18.4 ± 0.4 µg.L⁻¹) < Ni (34.3 ± 6.8 µg.L⁻¹) < Zn (252.8 ± 336.3 µg.L⁻¹). When expressed as percentage of the total concentrations, trace metals ranked as Cr (0.003 ± 0.000%) < Ni (0.08 ± 0.03%) < Cu (0.23 ± 0.03%) < Zn (1.20 ± 1.63%). Trace metals extracted by both 1h- and 24h-EDTA (mg kg⁻¹) ranked as the same order Cr < Cu < Ni < Zn with respective 1h-EDTA mean values of 3.0 ± 1.0 mg kg⁻¹, 18.2 ± 1.3 mg kg⁻¹, 24.1 ± 3.9 mg kg⁻¹ and 156.2 ± 20.7 mg kg⁻¹. When expressed as percentage of total concentrations, trace metal ranking changed for Cr < Ni < Cu < Zn with respective 1h-EDTA mean values of 0.2 ± 0.0%, 5.1 ± 0.8%, 19.7 ± 2.7%, 56.3 ± 19.2%. The amount of trace metals extracted with 24-EDTA are nearly 2-times higher for Ni, Cr, Cu, and nearly 1.3-times higher for Zn compared to 1h-EDTA extraction.

1.3.1.2. Soil management characteristics

Both straw mulch and *Arachis pintoï* cover crop characteristics are presented in **Table 5-5**. In straw, the concentrations of trace metals ranked in the following increasing order: Cu (3.69 ± 0.36 mg kg⁻¹) < Ni (4.87 ± 0.87 mg kg⁻¹) < Cr (6.05 ± 1.98 mg kg⁻¹) < Zn (36.73 ± 12.32 mg kg⁻¹). Mean concentrations of trace metals in *Arachis pintoï* were Cr (0.71 ± 0.09 mg kg⁻¹) < Ni (1.08 ± 0.32 mg kg⁻¹) < Cu (12.58 ± 3.04 mg kg⁻¹) < Zn (60.70 ± 18.09 mg kg⁻¹), with no difference highlighted regarding the fertilization modality. Straw mulch exhibited higher concentrations of Ni and Cr than cover crops, while the latter had higher concentrations of Cu and Zn than the straw.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Table 5-4: Concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn measured in mineral fertilizers and composts after extraction with CaCl₂ (μg L⁻¹) or with EDTA during 1h or 24h (mg kg⁻¹). Their respective % of the total metal concentration measured by alkali fusion were also presented. Numbers in brackets are the standard deviation (n=3)

	Year	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn
		<i>CaCl₂ (μg L⁻¹)</i>				<i>CaCl₂ (% of total trace metal)</i>			
NPK 0.32.16	2019	0.0011	0.0002	0.0006	0.0202	0.046	0.002	0.018	0.115
NPK 15.5.20	2020	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.003	<0.0001	0.001	0.0002
Compost	2019	39.2	3.9	18.1	490.5	0.10	0.003	0.25	2.36
	2020	29.5	3.8	18.7	15.0	0.06	0.003	0.21	0.05
	Mean	34.3	3.9	18.4	252.8	0.08	0.003	0.23	1.20
	(sd)	(6.8)	(0.1)	(0.4)	(336.3)	(0.03)	(0.000)	(0.03)	(1.63)
		<i>EDTA 1h (mg kg⁻¹)</i>				<i>EDTA 1h (% of total trace metal)</i>			
NPK 0.32.16	2019	0.0078	0.0018	0.0043	0.1398	0.033	0.005	0.012	0.080
NPK 15.5.20	2020	0.0008	0.0001	0.0051	0.1533	0.014	0.001	0.029	0.056
Compost	2019	22.7	2.9	17.2	171.7	5.5	0.23	22.2	77.0
		(0.2)	(0.0)	(1.3)	(2.6)				
	2020	24.8	3.1	18.7	148.4	4.8	0.23	18.5	45.9
		(5.3)	(0.0)	(1.4)	(22.2)				
Mean	24.1	3.0	18.2	156.2	5.1	0.23	19.7	56.3	
(sd)	(3.9)	(1.0)	(1.3)	(20.7)	(0.8)	(0.00)	(2.7)	(19.2)	
		<i>EDTA 24h (mg kg⁻¹)</i>				<i>EDTA 24h (% of total trace metal)</i>			
NPK 0.32.16	2019	0.0084	0.0034	0.0046	0.1470	0.036	0.008	0.013	0.084
NPK 15.5.20	2020	0.0011	0.0001	0.0072	0.1933	0.020	0.001	0.040	0.070
Compost	2019	40.6	3.4	28.6	221.2	9.9	0.28	37.0	99.1
		(0.9)	(0.2)	(1.5)	(14.2)				
	2020	43.9	5.8	35.5	212.4	8.6	0.43	34.8	65.6
		(6.6)	(1.1)	(7.1)	(19.8)				
Mean	42.8	5.0	33.2	215.3	9.0	0.38	35.5	76.8	
(sd)	(5.0)	(1.5)	(6.4)	(14.9)	(1.1)	(0.11)	(3.8)	(20.7)	

Table 5-5: Total trace metal concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn (mg kg⁻¹) measured in straw and in cover crops regarding the fertilization at the end of the 2-years. Brackets correspond to the standard deviation of the three blocks

Fertilization		Cr (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Straw (P)		6.05 (1.98)	4.87 (0.87)	3.69 (0.36)	36.73 (12.32)
Cover crop (PC)	0	0.73 (0.10)	1.09 (0.48)	15.69 (3.55)	74.26 (33.43)
	FM	0.62 (0.05)	1.21 (0.41)	9.62 (2.60)	55.53 (9.03)
	D1	0.74 (0.12)	0.92 (0.29)	12.81 (0.50)	57.68 (13.03)
	D2	0.75 (0.03)	1.10 (0.10)	12.20 (1.82)	55.32 (7.53)
	Mean	0.71 (0.09)	1.08 (0.32)	12.58 (3.04)	60.70 (18.09)

1.3.2. Fertilization effect at the beginning of the experiment

At first soil sampling (t_{3-1}), the fertilization had highly significant effect on different soil parameters (**Table 5-6**). Total and assimilable nitrogen, C, Ca, Cr, Ni and Cu total concentrations significantly increased with compost inputs, while C/N values significantly decreased. P concentrations were higher in FM soils. All CaCl_2 and 1h- and 24h-EDTA extractable concentrations of trace metals were significantly impacted by the fertilization with an increase from 0 to D2 compost modality. Only Ni- CaCl_2 and Zn- CaCl_2 values were higher in FM modality.

While C contents increased in average by 2-fold between 0 and D2 compost modality, total Cr and Ni concentrations were multiplied by 4 and 5-times, respectively, between 0 and D2. EDTA extractable concentrations, especially those of Ni and Cr greatly increased by 6.3 and 7.9- times respectively. CaCl_2 extractable concentrations of Ni and Cr increased by 7.4 and 3.6-times in D2 modality compared to the no-fertilization modality.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Table 5-6: Soils characteristics in the beginning of the field experiment t_{3-1} regarding fertilization (0 without fertilization, FM mineral fertilizer, D1 dose 1 of compost and D2 dose 2 of compost) impact and soil management (P straw and PC cover crop), asterisks correspond on different p-value: 0.05 - 0.01 *; 0.01 - 0.001 **, <0.001 ***. Numbers in bracket corresponded on standard deviation.

Soil management	Fertilization	pH _{H2O}	pH _{KCl}	N total	Nas-similable	C total	C/N	Ca	Mg	Na	K	P	Fe	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn
Units				g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
P	0	6.88 (0.49)	5.71 (0.73)	1.46 ab (0.04)	8.7 ab (3.6)	15.2 ab (0.8)	10.4 ab (0.4)	3 759 a (526)	5 168 (1284)	13 204 (1 607)	5 621 (1 229)	861 a (129)	53 680 (8 002)	2739 (124)	35.9 a (10.7)	10.5 a (1.5)	24.4 ab (5.4)	112 a (12)
	Fm	6.62 (0.36)	5.73 (0.45)	1.36 a (0.08)	6.7 ab (2.7)	14.6 a (0.6)	10.7 b (0.2)	4 529 ab (403)	5 056 (463)	13 199 (946)	6 305 (1 101)	2 596 b (875)	49 321 (3 408)	2942 (157)	47.5 ab (12.8)	16.4 a (7.4)	25.9 abc (1.9)	131 a (15)
	D1	6.91 (0.45)	5.91 (0.46)	1.48 ab (0.31)	5.0 a (1.0)	14.9 ab (3.7)	10.0 ab (0.4)	4 262 ab (274)	5 073 (1 164)	13 669 (710)	5 097 (654)	996 a (89)	51 486 (8 180)	2335 (393)	66.1 bc (13.9)	18.8 a (2.9)	26.0 abc (3.4)	108 a (5)
	D2	7.23 (0.29)	6.38 (0.56)	2.59 c (0.13)	18.6 b (6.5)	25.2 c (2.0)	9.7 a (0.3)	5 423 b (510)	6 393 (2 343)	12 824 (1 201)	6 135 (848)	1 359 a (140)	49 410 (6 930)	2833 (318)	92.2 cd (13.9)	37.0 b (9.7)	30.7 c (3.3)	119 a (10)
PC	0	7.19 (0.19)	6.22 (0.20)	1.38 a (0.13)	7.6 ab (4.9)	14.1 a (1.2)	10.2 ab (0.1)	3 988 a (187)	5 313 (227)	12 875 (179)	6 059 (389)	817 a (121)	49 019 (4 684)	2821 (418)	32.4 a (5.0)	11.4 a (1.3)	24.8 ab (5.2)	146 a (30)
	Fm	6.67 (0.52)	5.64 (0.77)	1.38 a (0.16)	7.6 ab (3.9)	14.9 ab (1.3)	10.8 b (0.6)	4 517 ab (833)	4 871 (946)	13 785 (1 050)	6 555 (174)	2 751 b (338)	49 909 (5 858)	2421 (598)	34.7 a (5.3)	10.4 a (0.9)	24.6 ab (2.4)	124 a (2)
	D1	7.08 (0.64)	6.33 (0.47)	1.88 b (0.05)	8.6 ab (3.9)	19.6 b (0.7)	10.4 ab (0.2)	4 466 ab (1 020)	5 664 (1 315)	14 184 (1 408)	5 961 (270)	897 a (210)	53 282 (11 784)	3091 (1298)	55.2 ab (9.2)	16.4 a (2.1)	22.4 a (4.1)	123 a (33)
	D2	6.72 (0.08)	5.84 (0.17)	2.91 c (0.11)	15.2 ab (10.2)	27.8 c (1.3)	9.6 a (0.2)	5 183 b (591)	5 626 (633)	13 189 (451)	5 226 (780)	1 466 a (127)	50 643 (6 582)	2747 (525)	116.8 d (3.6)	40.4 b (1.8)	28.1 bc (2.6)	137 a (17)
Fertilization p-value				***	*	***	***	**				***			***	***	***	

Chapitre 5
 EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
 APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Soil management	Fertilization	pH _{CaCl2}	CaCl ₂				1h-EDTA				24h-EDTA			
			Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn
Units			µg L ⁻¹				mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹			
P	0	6.05 (0.56)	0.35 <i>ab</i> (0.30)	0.028 <i>a</i> (0.026)	2.23 <i>a</i> (0.75)	2.51 <i>a</i> (3.55)	0.59 <i>a</i> (0.25)	0.034 <i>a</i> (0.025)	6.03 <i>ab</i> (1.70)	7.27 <i>a</i> (2.58)	0.98 <i>a</i> (0.46)	0.11 <i>a</i> (0.03)	8.93 <i>ab</i> (2.05)	12.28 <i>a</i> (4.90)
	Fm	6.19 (0.48)	2.43 <i>abc</i> (0.71)	0.000 <i>a</i> (0.000)	2.58 <i>a</i> (0.23)	9.50 <i>a</i> (5.71)	0.88 <i>a</i> (0.11)	0.052 <i>a</i> (0.022)	6.73 <i>ab</i> (1.14)	11.50 <i>abc</i> (1.65)	1.40 <i>a</i> (0.24)	0.22 <i>a</i> (0.09)	9.98 <i>ab</i> (1.33)	20.15 <i>abcd</i> (1.87)
	D1	6.45 (0.44)	1.57 <i>abc</i> (1.03)	0.037 <i>a</i> (0.013)	3.96 <i>ab</i> (1.34)	8.06 <i>a</i> (8.76)	1.26 <i>ab</i> (0.26)	0.029 <i>a</i> (0.025)	7.22 <i>ab</i> (1.24)	9.53 <i>ab</i> (2.13)	2.21 <i>a</i> (0.39)	0.15 <i>a</i> (0.01)	11.66 <i>bc</i> (1.75)	16.26 <i>abc</i> (3.56)
	D2	6.44 (0.85)	1.24 <i>abc</i> (0.39)	0.099 <i>b</i> (0.026)	4.86 <i>b</i> (0.85)	2.08 <i>a</i> (1.94)	3.60 <i>c</i> (1.94)	0.235 <i>b</i> (0.027)	9.10 <i>b</i> (0.78)	16.20 <i>cd</i> (0.21)	5.64 <i>b</i> (2.67)	0.65 <i>b</i> (0.30)	13.71 <i>c</i> (0.68)	23.57 <i>cd</i> (1.01)
PC	0	6.55 (0.25)	0.40 <i>a</i> (0.28)	0.018 <i>a</i> (0.017)	3.15 <i>ab</i> (0.88)	3.13 <i>a</i> (4.45)	0.49 <i>a</i> (0.04)	0.024 <i>a</i> (0.008)	7.10 <i>ab</i> (2.26)	7.16 <i>a</i> (0.71)	0.91 <i>a</i> (0.24)	0.10 <i>a</i> (0.01)	10.25 <i>abc</i> (1.79)	13.19 <i>a</i> (2.32)
	Fm	5.78 (0.47)	3.54 <i>c</i> (1.26)	0.000 <i>a</i> (0.000)	2.98 <i>ab</i> (0.54)	13.52 <i>a</i> (9.26)	0.85 <i>a</i> (0.15)	0.043 <i>a</i> (0.022)	7.11 <i>ab</i> (1.43)	14.10 <i>bcd</i> (4.88)	1.17 <i>a</i> (0.19)	0.21 <i>a</i> (0.07)	9.60 <i>ab</i> (1.78)	21.97 <i>bcd</i> (5.90)
	D1	6.73 (0.46)	0.72 <i>ab</i> (0.57)	0.014 <i>a</i> (0.011)	2.53 <i>a</i> (0.14)	2.39 <i>a</i> (2.18)	1.01 <i>a</i> (0.23)	0.028 <i>a</i> (0.014)	4.97 <i>a</i> (0.55)	9.04 <i>ab</i> (0.38)	1.71 <i>a</i> (0.46)	0.11 <i>a</i> (0.06)	7.51 <i>a</i> (1.52)	14.35 <i>ab</i> (0.55)
	D2	6.42 (0.35)	2.69 <i>bc</i> (0.70)	0.102 <i>b</i> (0.030)	3.99 <i>ab</i> (0.60)	8.88 <i>a</i> (6.58)	3.17 <i>bc</i> (0.19)	0.181 <i>b</i> (0.023)	7.32 <i>ab</i> (0.56)	18.43 <i>d</i> (1.45)	5.51 <i>b</i> (0.59)	0.76 <i>b</i> (0.24)	11.81 <i>bc</i> (1.01)	27.66 <i>d</i> (2.28)
Fertilization p-value			**	***	*		***	***	*	***	***	***	**	***

1.3.3. Evolution of soil quality in response to agronomical practices in the two-years period

1.3.3.1. Physical and chemical parameters and total trace metal concentrations

Physical- and chemical characteristics evolution

Over the whole dataset, soil physical and chemical parameters were significantly impacted by fertilization (**Table 5-8**). Indeed, both $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ and pH_{KCl} varied in the increasing sequence $\text{FM} < 0 < \text{D1} = \text{D2}$ and significantly decreased in FM soils with time (**Figure 5-1; Table SI 5-1; Table SI 5-2; Table SI 5-3**). pH values tended to become higher in soils with cover crop in comparison to straw mulch, especially in 0, FM and D1 soils.

Concentrations of N, assimilable N, C, P, K, Mg and Ca significantly increased with the input of compost in soils and varied in the increasing sequence $0 < \text{FM} < \text{D1} < \text{D2}$, except for K and P concentrations which were the highest in FM soils. By contrast C/N ratio significantly decreased with fertilization according to the order $\text{FM} > 0 = \text{D1} > \text{D2}$.

Na concentrations significantly varied with fertilization in the increasing sequence $0 = \text{D2} < \text{FM} < \text{D1}$, excepted for 0 which tended to increase with time. Ni, Cr and Cu concentrations significantly increased with compost input, with the highest concentrations in D2 soil. Cr and Ni total concentrations were well correlated to C total content, *i.e.*, R^2 adjusted=0.7093 and R^2 adjusted = 0.709 respectively, and with P content, *i.e.*, R^2 adjusted = 0.9196 and R^2 adjusted = 0.9261 respectively by excluding FM modality (**Figure 5-2**).

By contrast to fertilization, soil management had generally few impacts on physical-chemical parameters. Indeed, only $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, assimilable N and Cu concentrations were significantly impacted on soil management (**Table 5.8**). $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ was more acidic in soils under straw than cover crop, excepted for D2 where compost had a buffer capacity on pH. Assimilable N tended to be higher in soils under straw than under cover crops for all fertilization modalities. In the same way, Cu concentrations were higher in soils under straw mulch, excepted for 0 (**Figure 5-1**).

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

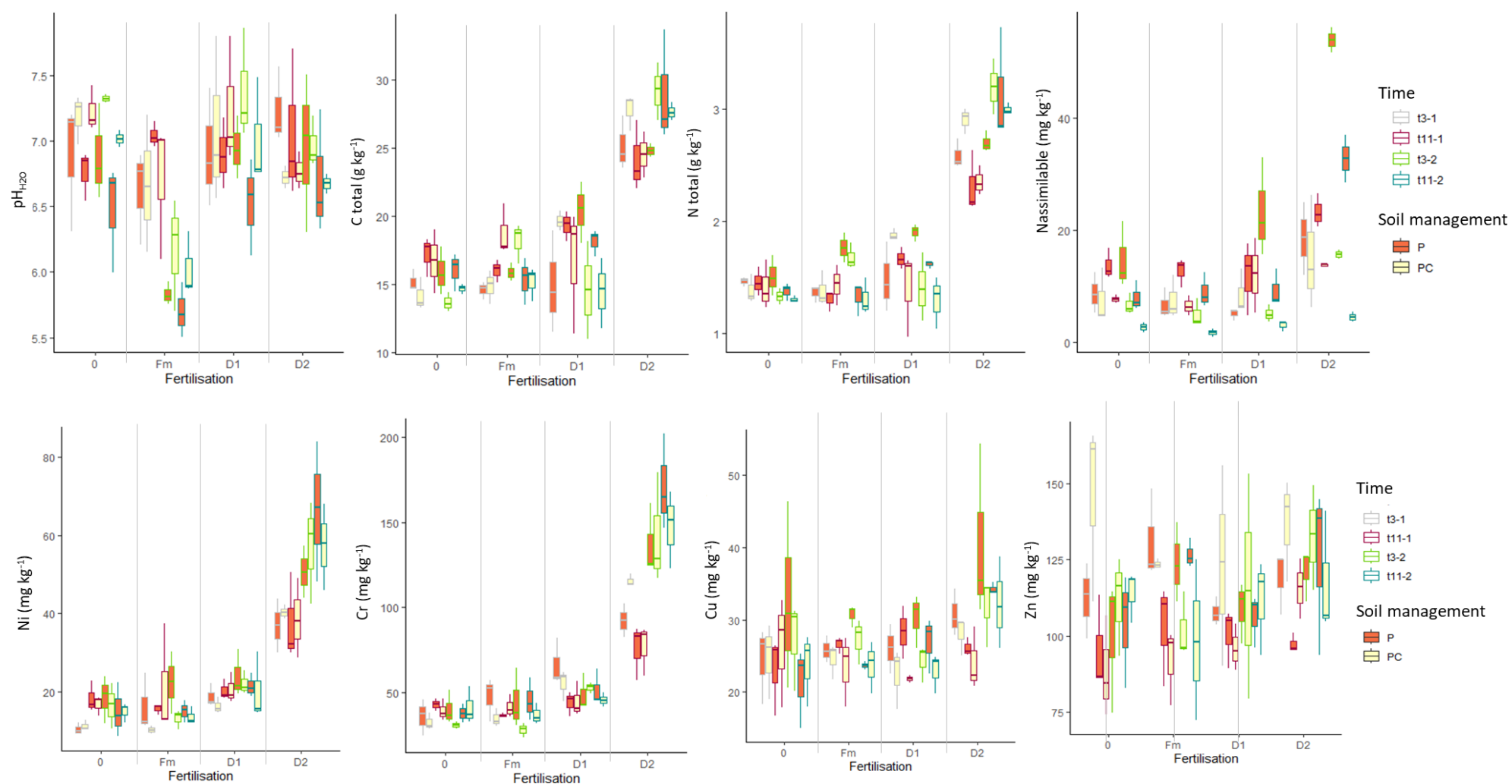


Figure 5-1: Evolution of soil physical and chemical parameters: pH_{H2O}, N and C contents (g kg⁻¹), concentrations (mg kg⁻¹) of N assimilable, Ni, Cr, Cu and Zn over the two years period (t₃₋₁, t₁₁₋₁, t₃₋₂, t₁₁₋₂) according fertilization (0, FM, D1, D2) and soil management (P and PC). Y scale is different regarding each parameter.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

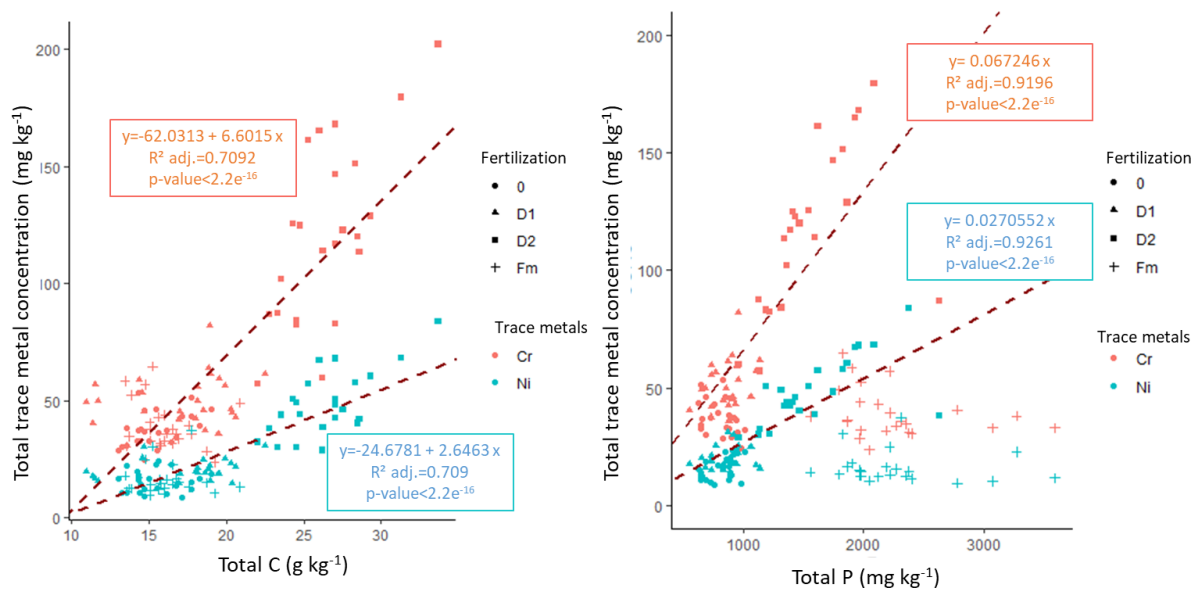


Figure 5-2: Evolution of Ni and Cr total concentrations (mg kg^{-1}) regarding total C (g kg^{-1}) and P (mg kg^{-1}) concentrations over the 2-years. For P, FM modality was excluded for the linear regression model

Total trace metal accumulation in soils

The Igeo are presented in **Table 5-7** for the three fertilization modalities FM, D1 and D2 measured after two years of experiment. Igeo for FM soils varied from -1.15 to -0.06 for Cr, Ni, Cu and Zn. Igeo for D1 soils varied from -0.97 to -0.06 for Cr, Cu and Zn, whereas for Ni Igeo was higher than 1, *i.e.*, mean of 0.35. Igeo for D2 soils varied from -0.90 to -0.09 for Cu and Zn. In contrast for Cr and Ni, Igeo were higher than 1, *i.e.*, mean of 1.64 and 1.91 respectively. For Ni, Igeo tended to be slightly higher for D2 soils under straw mulch (P: 2.07) in comparison to cover crops (PC: 1.75).

Table 5-7: Igeo was calculated regarding the mean of the soil management per fertilization modality at the sampling time t_{1-2} . The background value used corresponded to the soil control without fertilization at t_{3-1}

Fertilization	Soil management	Cr	Ni	Cu	Zn
FM		-0.32	-0.18	-0.58	-0.78
	P	-0.25	-0.06	-0.51	-0.41
	PC	-0.40	-0.30	-0.65	-1.15
D1		-0.07	0.35	-0.57	-0.83
	P	-0.06	0.46	-0.44	-0.67
	PC	-0.09	0.28	-0.70	-0.97
D2		1.64	1.91	-0.15	-0.67
	P	1.67	2.07	-0.09	-0.42
	PC	1.60	1.75	-0.21	-0.90

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Table 5-8: Effect of fertilization and soil management regarding soil parameters over the two-years experiment. Statistical analyses resulting of a linear mixed model with bloc as an aleatory factor, with ns non significantly difference, and * corresponding to the degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***

Variables	Fertilization	Soil management	Fertilization x Soil management
pH _{H2O}	***	*	*
pH _{KCl}	***	ns	**
N total	***	ns	ns
Nassimilable	***	***	**
C total	***	ns	*
C/N	***	ns	ns
Ca	***	ns	ns
Mg	***	ns	ns
Na	***	ns	ns
K	***	ns	***
P	***	ns	ns
Ni	***	ns	ns
Cr	***	ns	ns
Cu	***	***	ns
Zn	*	ns	**
Cr-EDTA24h	***	ns	ns
Ni-EDTA24h	***	ns	ns
Cu-EDTA24h	***	**	***
Zn-EDTA24h	***	ns	ns
Cr-EDTA1h	***	ns	ns
Ni-EDTA1h	***	ns	ns
Cu-EDTA1h	***	***	***
Zn-EDTA1h	***	ns	ns
Cr-CaCl ₂	***	ns	ns
Ni-CaCl ₂	***	ns	ns
Cu-CaCl ₂	***	*	*
Zn-CaCl ₂	***	ns	ns

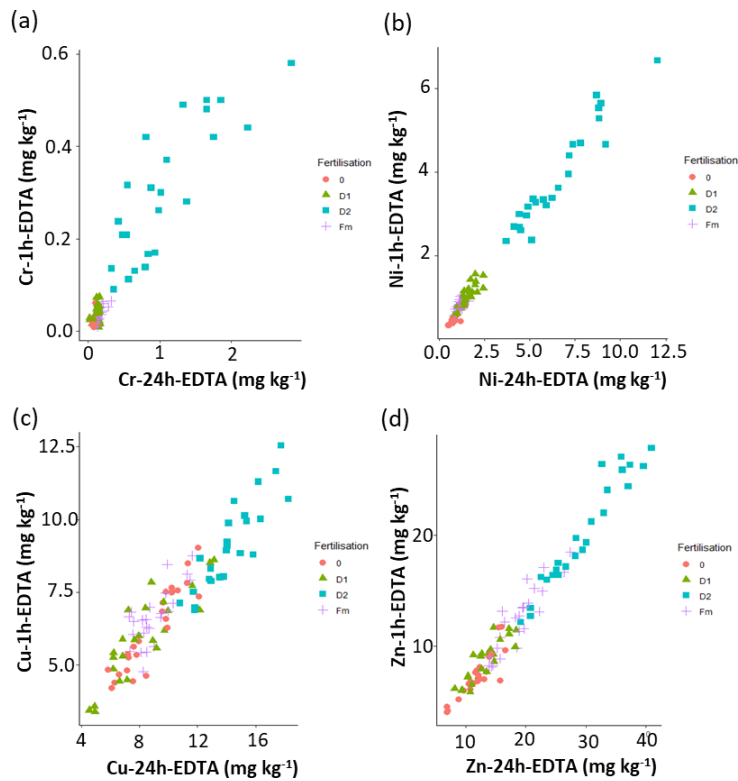
1.3.3.2. EDTA concentrations of trace metals

Considering the whole dataset, EDTA extractable concentrations of trace metals increased over time and mean concentrations ranked as Cr ($0.10 \pm 0.14 \text{ mg kg}^{-1}$) < Ni ($1.58 \pm 1.45 \text{ mg kg}^{-1}$) < Cu ($6.99 \pm 1.60 \text{ mg kg}^{-1}$) < Zn ($12.10 \pm 5.64 \text{ mg kg}^{-1}$) for 1 h extraction. Similar pattern of variation was observed for 24 h extraction, but concentrations for all trace metals were higher after 24 h extraction, *i.e.*, Cr ($0.36 \pm 0.13 \text{ mg kg}^{-1}$) < Ni ($2.53 \pm 1.23 \text{ mg kg}^{-1}$) < Cu ($10.08 \pm 8.95 \text{ mg kg}^{-1}$) < Zn ($18.33 \pm 16.24 \text{ mg kg}^{-1}$) (**Table SI 5-1; Table SI 5-2; Table SI 5-3**). 1 h-EDTA concentrations were significantly and linearly correlated to 24 h-EDTA concentrations (**Figure 5-3**). However, the proportion of 1 h- to 24 h-EDTA concentrations depended on the trace metal. Neither fertilization nor soil management had any effect on the slopes. Thus, 1 h-EDTA concentrations of trace metals were equal to 18.9 % of Cr-24 h-EDTA, 56.1 % of Ni-24 h-EDTA, 61.1 % of Cu-24 h-EDTA and 71.5 % of Zn-24 h-EDTA. EDTA extractable concentrations depended mainly on fertilization and D2 exhibited the highest extractable concentrations for all trace metals.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Regarding such correlations, tendencies described below for 1 h-EDTA concentrations were also valuable for 24 h-EDTA concentrations.



y	a	x	p-value	R ² -adjusted
Cr-1h-EDTA	0.189	Cr-24h-EDTA	***	0.936
Ni-1h-EDTA	0.561	Ni-24h-EDTA	***	0.991
Cu-1h-EDTA	0.611	Cu-24h-EDTA	***	0.991
Zn-1h-EDTA	0.715	Zn-24h-EDTA	***	0.993

Figure 5-3: Scatter plot of 1h-EDTA regarding 24h-EDTA extractable Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) grouped by the fertilization modalities. Table (e) gave the linear equation $y=ax+b$ regarding x as 24h-EDTA extractable Ni, Cr, Cu and Zn with their corresponding p-value, R² adjusted and highlight a significative fertilization effect. * corresponding to degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***

The fertilization impacted on the EDTA extractable concentrations of Cr and Ni, especially for D1 and D2 modalities. Over the two years period, 1h-EDTA concentrations increased as 0 = FM =D1 << D2 (**Figure 5-4**). After two years, D2 soils had the significantly highest Ni- and Cr- 1h EDTA concentrations, *i.e.*, respectively 5.44 ± 1.14 and 0.52 ± 0.06 mg.kg⁻¹ against 0.60 ± 0.25 and 0.01 ± 0.01 mg.kg⁻¹ in soil control (**Table SI 5-3**). Excepted for D2, Cr- and Ni-EDTA extractable concentrations were quite stable during the 2-years for all modalities. For D2, both Cr- and Ni-EDTA concentrations significantly increased by respectively nearly 1.5- and 2-times from t_{11-1} to t_{3-2} while continuing to increase until t_{11-2} .

Chapitre 5
 EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
 APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

No soil management effect was observed on Cr- and Ni-EDTA concentrations variations for all fertilization modalities.

Cu-EDTA concentrations were significantly higher in D2 modality, especially for straw mulch soil management in both years, *i.e.*, $9.10 \pm 0.78 \text{ mg.kg}^{-1}$ at t_{3-1} and $11.63 \pm 0.92 \text{ mg.kg}^{-1}$ at t_{11-2} (**Table SI 5-3**). Soil management effect was observed with higher Cu-EDTA concentrations in soils under straw mulch. However, this difference was already observed at the first sampling time t_{3-1} , when soil management was not set up. Thus, soil management effect could be more related to soil heterogeneity in the orchard.

Fertilization significantly affected Zn-EDTA concentrations which varied in the increasing sequence $0 = \text{D1} < \text{FM} < \text{D2}$. Moreover, Zn-EDTA concentrations for D2 soil significantly increased over time, while Zn-EDTA concentrations were quite stable for the other modalities of fertilization. No soil management effect was highlighted on Zn-EDTA concentrations.

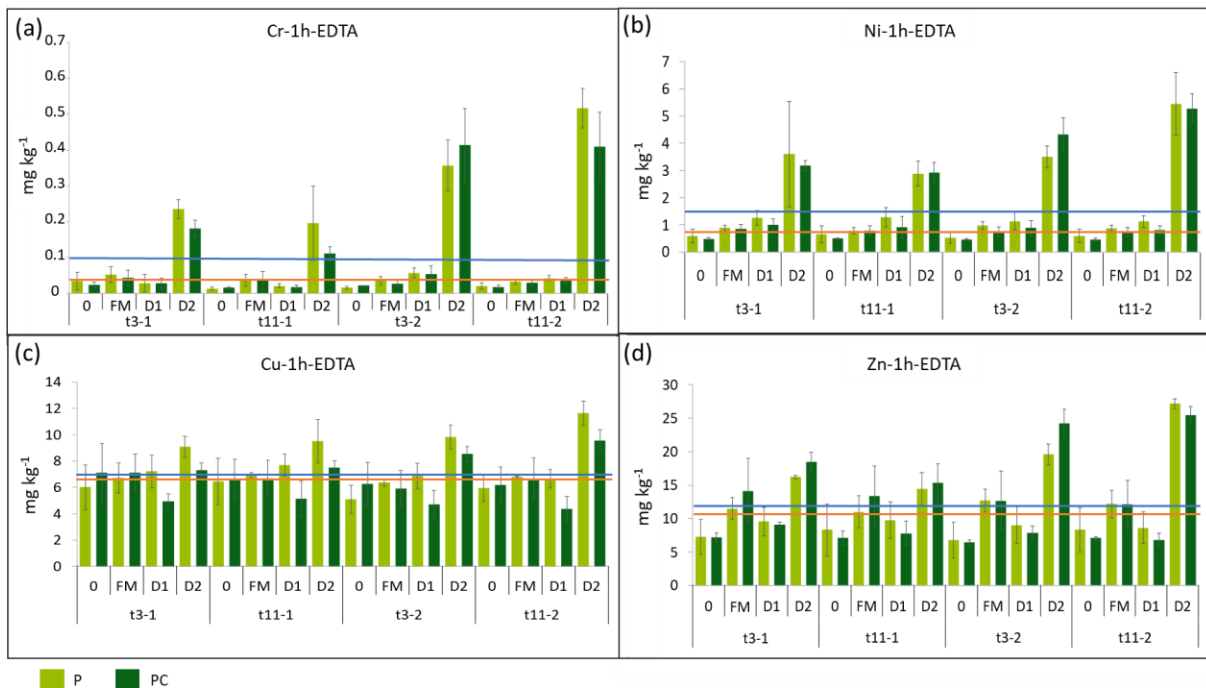


Figure 5-4: Evolution of mobilizable EDTA concentrations (mg kg^{-1}) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and t_{11-2} regarding fertilization modality, *i.e.*, negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, *i.e.*, straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter.

When expressed as the fraction of EDTA contents (% of the total concentrations), the ordered mean values changed according to $\text{Cr} (0.12 \pm 0.08\%) < \text{Ni} (5.7 \pm 1.7\%) < \text{Zn} (11 \pm 4\%) < \text{Cu} (26 \pm 4\%)$ over the

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

2-years period and for all modalities combined (**Figure 5-5**). Fractions of extractable EDTA remained very low compared to their total contents, especially for Cr and Ni.

Considering the cropping modalities, the variations of extractable EDTA fractions (%) were less marked, for all trace metals studied than the extractable EDTA concentrations (mg kg^{-1}). For Cr, significantly higher %EDTA was found in D2 compared to the other modalities and %Cr-1h-EDTA increased with the second application of compost in soils, *i.e.*, up to $0.25 \pm 0.10\%$ (D2) compared to $0.03 \pm 0.01\%$ (0) at t_{11-2} (**Table SI 5-3**). Extractable EDTA fractions of Ni and Zn showed a similar trend which was repeated for each sampling campaign in an increasing order $0 = \text{D1} = \text{FM} < \text{D2}$ for the 2-years period. Extractable EDTA fractions of Cu did not significantly vary over time. For all trace metals, soil management did not significantly impact extractable EDTA fractions (%) variation over time.

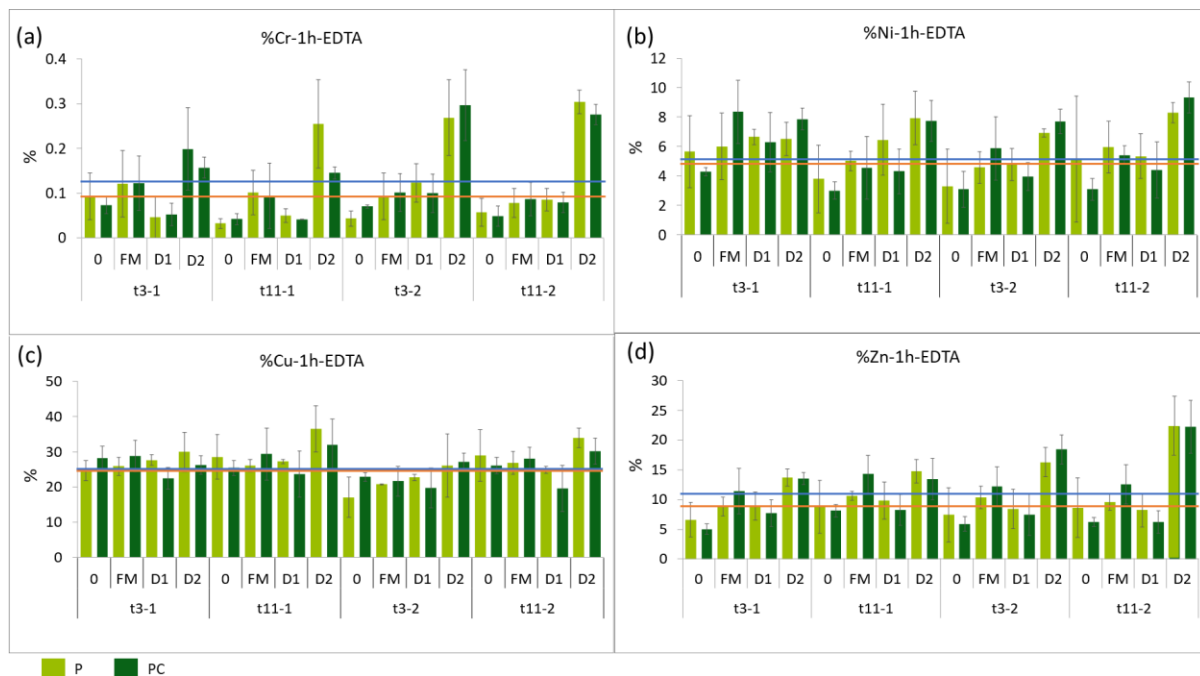


Figure 5-5: Evolution of extractable EDTA concentrations (%) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and t_{11-2} regarding fertilization modality, *i.e.*, negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, *i.e.*, straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter.

1.3.3.3. CaCl₂ concentrations of trace metals

Considering the whole dataset, mean CaCl₂ concentrations of trace metals ranked as Cr (0.08 ± 0.12 µg L⁻¹) < Ni (3.33 ± 3.48 µg L⁻¹) = Cu (4.17 ± 1.83 µg L⁻¹) < Zn (28.69 ± 49.59 µg L⁻¹) (**Figure 5-6**). When expressed as percentage of total concentrations, mean values of trace metals varied according to the same sequence, *i.e.*, Cr (0.0010 ± 0.0008%) < Cu (0.16 ± 0.07%) = Ni (0.18 ± 0.23%) < Zn (0.33 ± 0.50%) (**Figure 5-7**). Both CaCl₂ concentrations and fractions of the total concentrations remained very low. All statistical differences for each sampling campaign can be found in the **Table 5-1; Table SI 5-1; Table SI 5-2; Table SI 5-3**. Cr-CaCl₂ concentrations were the highest for D2 soil, whatever the soil management, but they did not significantly vary between the other fertilization modalities. During the first year of sampling, Cr-CaCl₂ concentrations in FM modality were very low to no detectable. However, during the second year, concentrations increased and were on the same order of magnitude than concentrations measured in the D1 soil. Ni- and Zn-CaCl₂ concentrations tend to vary in the same way. In average, they increase in the following sequence: 0 < D1 < D2 < FM (**Figure 5-6**). Ni-CaCl₂ concentrations are greatly higher, *i.e.*, up to 10-times in FM soil compared to soil control for all sampling campaign. CaCl₂ concentrations of these two trace metals strongly increased during the second year of sampling in FM and D2 soils, particularly for Zn with straw mulch soil management (p-value < 0.01; **Table SI 5-3**). Fertilization effect on Cu-CaCl₂ concentrations was less marked. However, during the second year, FM and D2 tended to have higher concentrations of Cu-CaCl₂. Moreover, over time and for all modalities, except PC0 and PCD1, concentrations of Cu-CaCl₂ tended to increase. With 0 and D1 fertilization, Cu-CaCl₂ concentrations tended to increase with time. With 0 and D1 fertilization, Cu-CaCl₂ concentrations tended to be lower under cover crop management than under straw mulch management.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

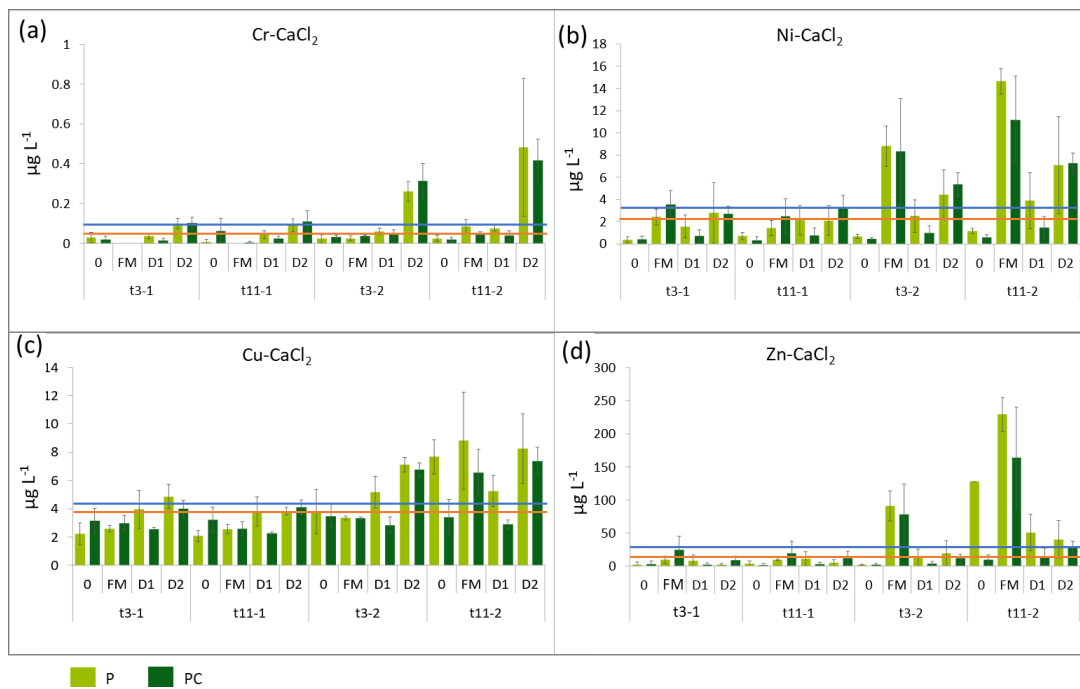


Figure 5-6: Evolution of CaCl_2 concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and t_{11-2} regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to the mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter.

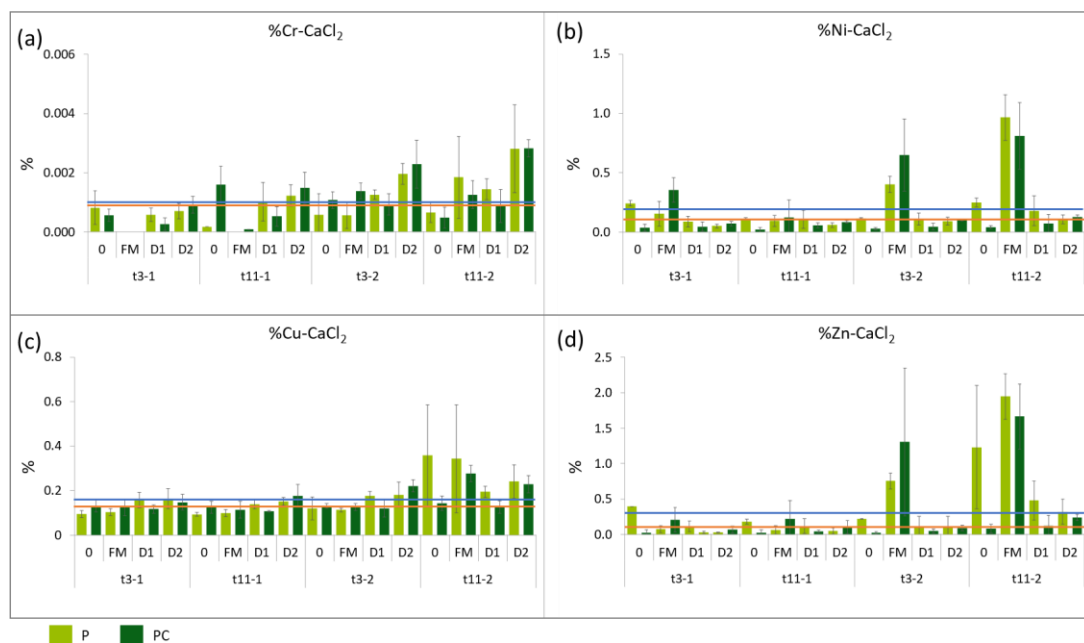


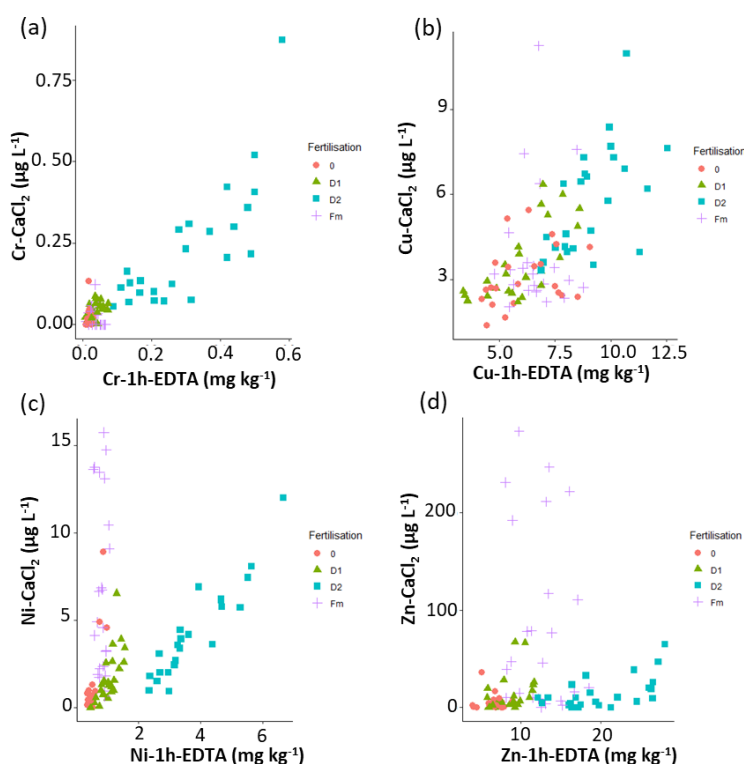
Figure 5-7: Evolution of CaCl_2 fractions of the total concentrations (%) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t_{3-1} , t_{11-1} , t_{3-2} and t_{11-2} regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to the mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Y scale is different regarding each parameter.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

1.3.4. Relationship between CaCl_2 and EDTA concentrations of trace metals

Relationships between CaCl_2 and EDTA trace metal concentrations were assessed **Figure 5-8**. Cr- and Cu- CaCl_2 linearly varied with Cr-EDTA and Cu-EDTA, respectively. Slopes were equal to 0.8198 (R^2 adj.=0.8274, p -value< $2.2e^{-16}$) and 0.5923 (R^2 adj. = 0.8833, p -value < $2.2e^{-16}$) for Cr and Cu, respectively. For Ni- and Zn- CaCl_2 , the linear relationships between CaCl_2 - and EDTA- concentrations were depending on the fertilization (**Figure 5-8**). However, R^2 adjusted of models, although significant, remained very low for Zn (R^2 adjusted < 0.5603).



Fertilization	y	a	x	Fertilization p-value	R ² -adjusted
	Cr- CaCl_2	0.8198	Cr-1h-EDTA	***	0.8274
	Cu- CaCl_2	0.5923	Cu-1h-EDTA	***	0.8833
		1.5176		***	0.3983
0		1.1636		***	0.7410
FM	Ni- CaCl_2	7.6510	Ni-1h-EDTA	***	0.5953
D1		1.7898		***	0.7192
D2		1.21179		***	0.9120
		2.1960		***	0.1928
0		0.7606		*	0.2219
FM	Zn- CaCl_2	6.346	Zn-1h-EDTA	***	0.3951
D1		1.6952		***	0.3977
D2		0.8130		***	0.5603

Figure 5-8: Scatter plot of CaCl_2 regarding 1h-EDTA extractable Ni (a), Cr (b), Cu (c) and Zn (d) grouped by the fertilization modalities. Table gave the linear equation $y=ax$ regarding CaCl_2 and EDTA1h extractable Ni, Cr, Cu and Zn with their corresponding p -value, R^2 adjusted and highlight a significant fertilization effect when p -value < 0.05 and R^2 close to 1. * corresponds to degree of confidence < 0.05 *, < 0.01 **, < 0.001 ***

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Considering the whole dataset, Kd of trace metals decreased over time and mean values ranked as Ni ($847 \pm 513 \text{ L kg}^{-1}$) < Cr ($1010 \pm 469 \text{ L kg}^{-1}$) < Zn ($1601 \pm 1369 \text{ L kg}^{-1}$) = Cu ($1881 \pm 556 \text{ L kg}^{-1}$) (**Figure 5-9**). Cr-Kd showed a high heterogeneity of variation the first year and then values stabilized in the increasing order FM < 0 = D1 < D2. Ni- and Zn-Kd varied the most with fertilization modalities and values increasing as FM < D1 < 0 = D2. For Cu-Kd, variations were not impacted by fertilization, but values decreased the second year.

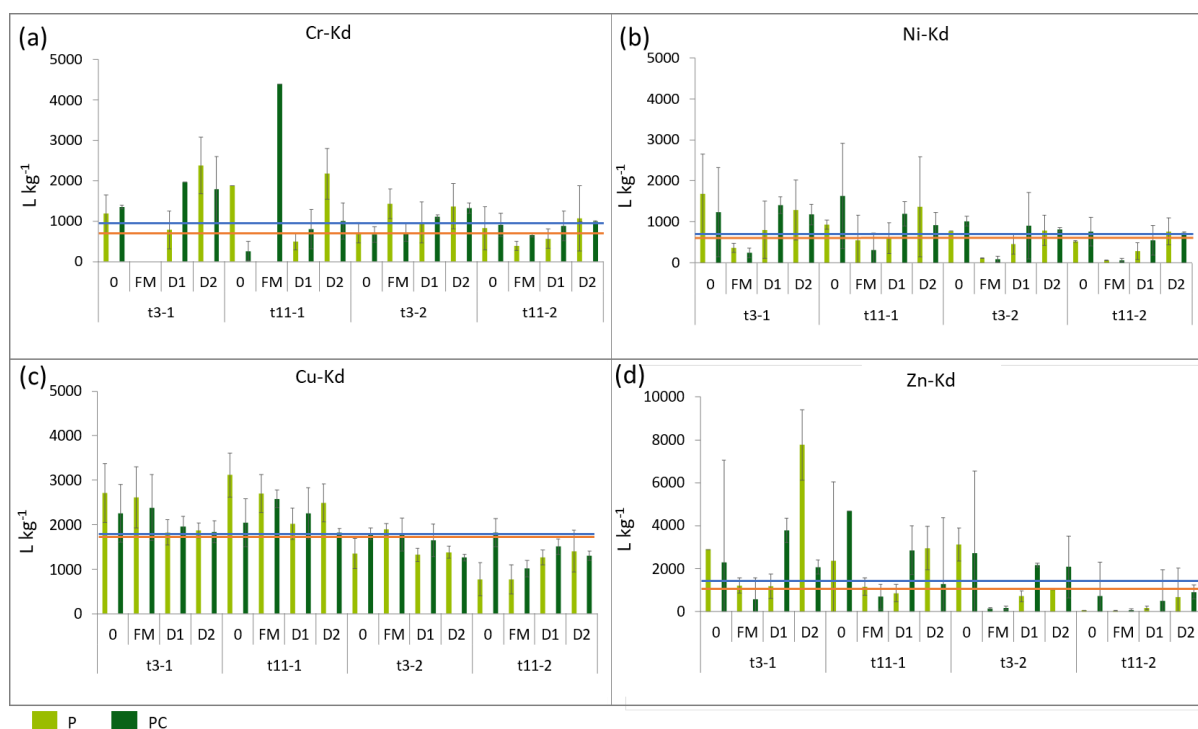


Figure 5-9: Evolution of extractable Kd (L kg^{-1}) of Cr (a), Ni (b), Cu (c) and Zn (d) over the two years experiment t3-1, t11-1, t3-2 and t11-2 regarding fertilization modality, i.e., negative control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input and regarding soil management, i.e., straw mulching (P) and crop cover (PC). The blue and orange lines correspond respectively to mean and median concentrations for the two years period and for all modalities combined. Some Cr- and Zn- CaCl_2 concentrations are under quantification limits

1.3.5. Modelling relationship between soils variables and trace metal concentrations

1.3.5.1. Principal Component Analysis (PCA)

Relationships between soils parameters the different trace metal pools were assessed using Principal Component Analysis (PCA) (**Figure 5-10; Figure 5-11**). Fertilization structured the distribution of EDTA and CaCl_2 extractable concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn. The first component (Dimension 1, 36.2 % of the explained variance) was mainly explained by 1h- and 24h-EDTA extractable concentrations of Ni, Cr, and Cu and Zn, total concentrations of Cr and Ni, N and C contents. CaCl_2 extractable concentrations,

excepted for Cr, were not represented on Dimension 1 (**Figure 5-10B**). By contrast, the second component (Dimension 2, 16.4 % of the explained variance) was mainly determined by CaCl₂ extractable concentrations of Zn and Ni, Kd of Ni, Zn, Cr and Cu and pH_{H2O} (**Figure 5-11B**). Total concentrations of Cr and Ni seemed to be well correlated to C and N total contents as well as the 1h-EDTA and 24h-EDTA extractable concentrations of Cr, Ni and Zn. The projection of individuals on the first two dimensions of the PCA (**Figure 5-10A, C**) indicated that compost inputs and more especially D2, engendered the release of EDTA extractable concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn in the soils. By contrast, some other variables seemed to be correlated to CaCl₂ extractable concentrations, such as Kd partitioning and pH. CaCl₂ extractable concentrations of Ni and Zn were negatively correlated to pH_{H2O} ($R^2_{\text{adjusted}} > 60\%$ both for Ni and Zn; **Figure SI 5-5**). When individuals were projected to the 2nd and 3rd dimensions of the PCA (**Figure 5-11A, C**), FM modality engendered the release of CaCl₂ extractable concentrations of Ni and Zn. This observation was in the contrary of CaCl₂ extractable concentrations of Cr and Cu which were released with the compost input, more especially with D2.

1.3.5.2. Multiple Linear Regression equations

Following PCA, multilinear regression models (MLR) were made to explain CaCl₂ concentrations and Kd of trace metals from soil characteristics (**Table 5-9**).

Table 5-9: Calculation of the linear regression regarding CaCl₂ extractable concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn and their Kd coefficient regarding the soil parameters of pH and C concentration (mg kg⁻¹). * corresponding to p-values with a degree of confidence <0.05 *, <0.01 **, <0.001 ***

	Equation (p-value)	R ² adj	p-value
log(Cr _{CaCl2})	0.47 + 0.76 log(Cr _{1h-EDTA}) *** - 0.11 pH _{H2O} *	0.7624	***
log(Ni _{CaCl2})	7.03 + 1.01 log(Ni _{1h-EDTA}) *** - 0.80 pH _{H2O} *** - 0.47 log(C.total) *	0.8106	***
log(Cu _{CaCl2})	-0.76 + 0.76 log(Cu _{1h-EDTA}) *** + 0.21 log(Cu) *	0.4142	***
log(Zn _{CaCl2})	8.87 + 0.58 log(Zn _{1h-EDTA}) *** - 1.25 pH _{H2O} *** - 0.66 log(C total) **	0.6914	***
log(Kd _{Cr})	0.81 + 0.17 pH _{H2O} ** + 0.34 log(C total) **	0.1719	***
log(Kd _{Ni})	-3.84 + 0.80 pH _{H2O} *** + 0.41 log(C total) ***	0.8047	***
log(Kd _{Cu})	2.45 + 0.12 pH _{H2O} **	0.07637	**
log(Kd _{Zn})	-6.85 + 1.28 pH _{H2O} *** + 0.42 log(C total) * -5.64 + 1.28 pH _{H2O} ***	0.6042	***
		0.5882	***

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Chromium: $\log(\text{Cr}_{\text{CaCl}_2})$ had a significantly positive influence on Cr-1hEDTA and negatively with pH. The Kd approach found a significantly positive influence of pH and C. However, the R^2 adjusted explaining the Kd variation was less than 20 %.

Nickel: $\log(\text{Ni}_{\text{CaCl}_2})$ had a significantly positive influence of Ni-1h-EDTA and significantly negative with pH and C. The Kd approach is function of $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ and C, explaining 80 % of Kd variations.

Copper: $\log(\text{Cu}_{\text{CaCl}_2})$ were significantly and positively influenced by extractable EDTA and total concentrations of Cu. However, this linear regression explained 41 % of Cu-CaCl₂. Kd significantly and positively varied with $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, but the R^2 adjusted was less than 10 %.

Zinc: equations found on $\log(\text{Zn}_{\text{CaCl}_2})$ were interestingly based on a significantly positive influence of Zn—1h EDTA, and a significantly negative influence of $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ and C with a R^2 adjusted of 69 %. For Kd variations, the best model used pH and C variables with a R^2 adjusted of 60 % and another model without C explaining 59 % of the variables.

Chapitre 5
 EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
 APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

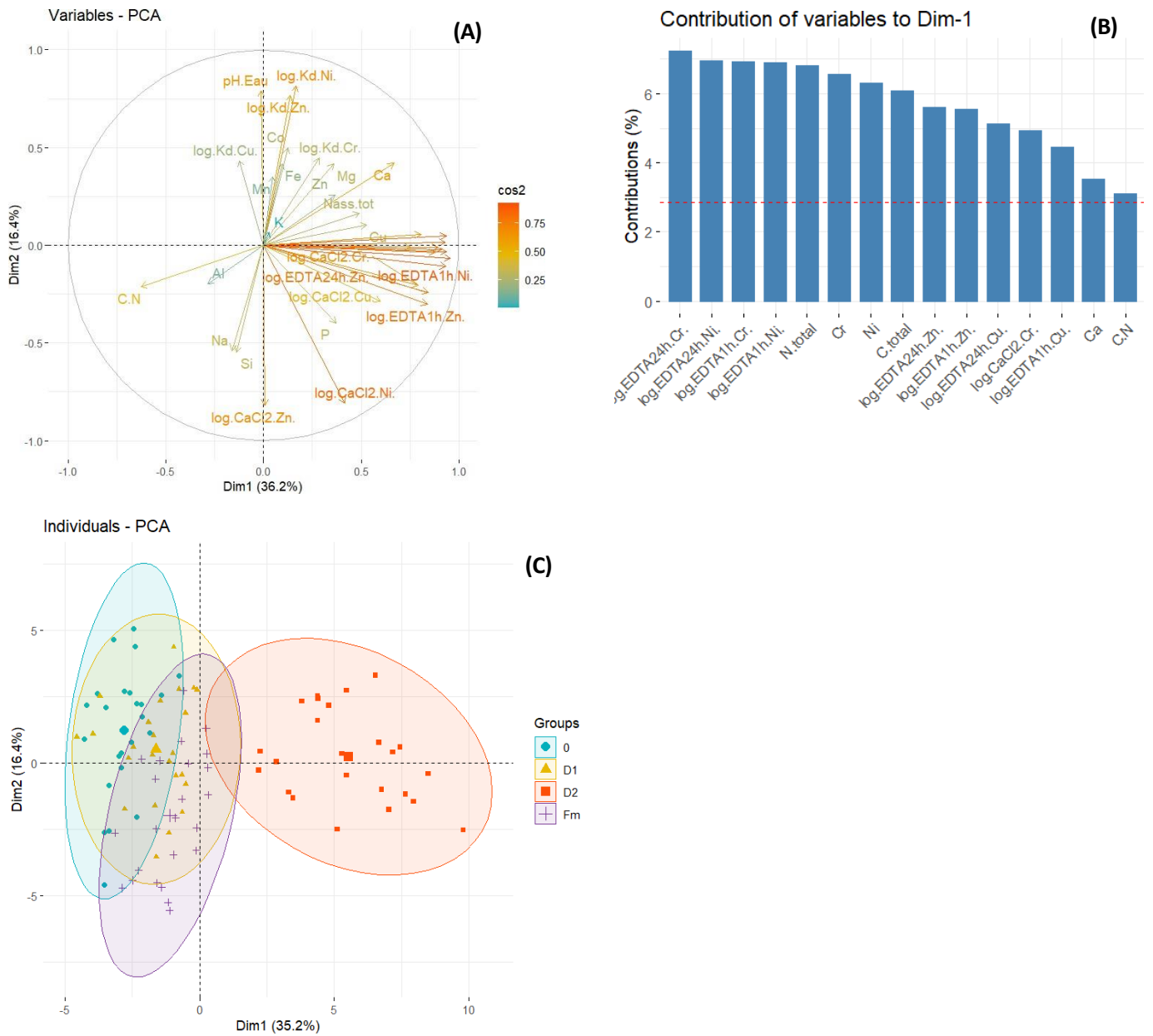


Figure 5-10: PCA which explained more than 50% of dimension 1 and 2 of the different 35 variables (A), the contribution of the top 10 variables (B) and PCA with the individuals grouped by the modality of fertilizations (C).

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

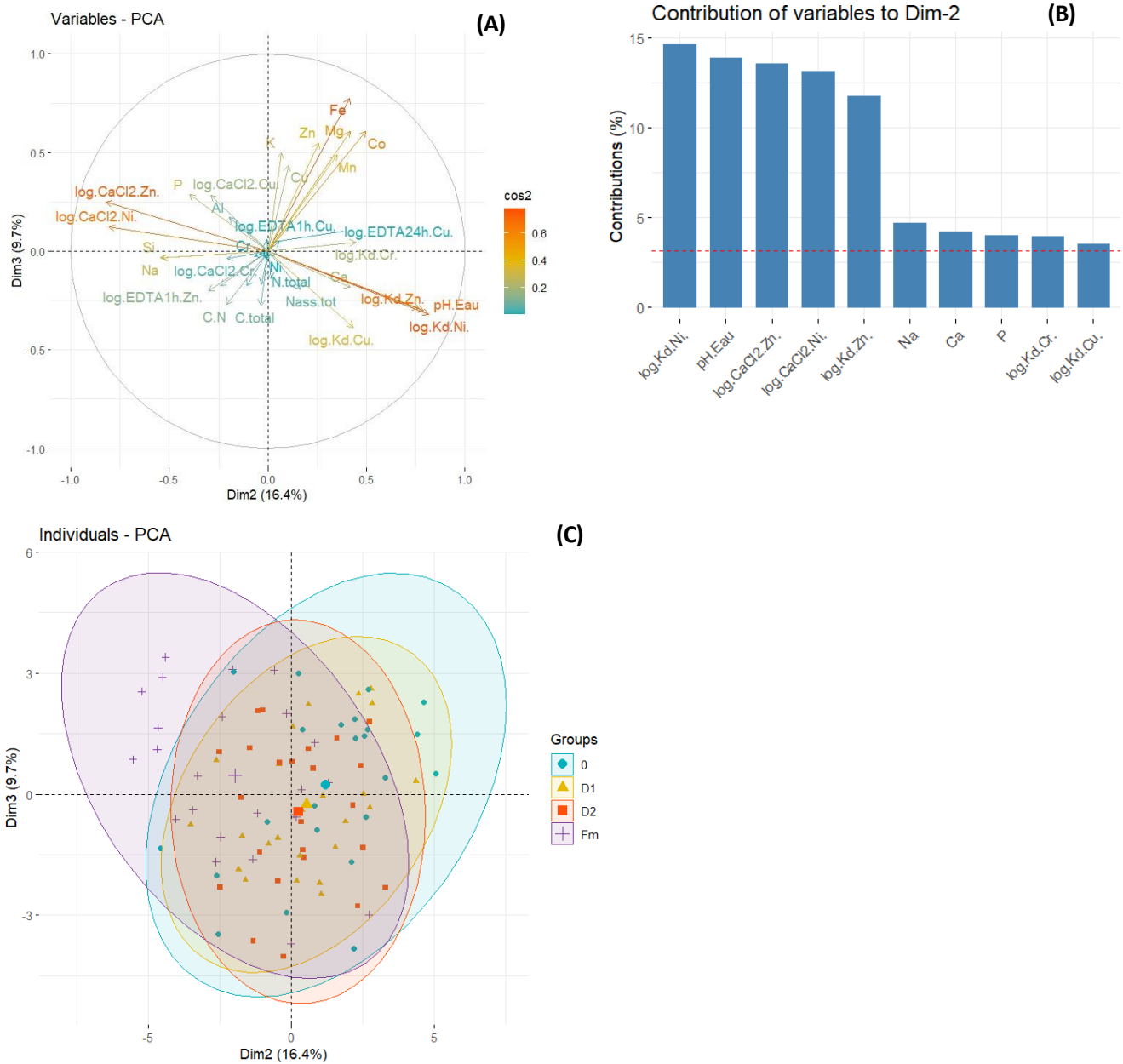


Figure 5-11: PCA which explained less than 30% of dimension 2 and 3 of the different 35 variables (A), the contribution of the top 10 variables (B) and PCA with the individuals grouped by the modality of fertilizations (C).

I.4. Discussion

I.4.1. *Quality of the compost input in the orchard*

Physico-chemical characteristics of composts such as $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (5.9 ± 0.1), total carbon ($212 \pm 17 \text{ g kg}^{-1}$), C/N ratio (8.73 ± 0.91), phosphor concentration ($12\ 110 \pm 1\ 549 \text{ mg kg}^{-1}$) improved the soil fertility in the *Washington Navel* orchard studied (**Table 5-2**). These parameters were in the same range than other composts of sewage sludge mixed with green waste (Obriot et al. 2016). C/N ratio around 8 means a fast mineralization rate favorable of soil micro-organism mineralization in soils (Mot et al. 2022). However, in our study, considering tropical climate and intense rainy season influenced by la Niña phenomenon, the mineralization of compost has been likely accelerated in comparison in neutral climate conditions (Rigby et al. 2016).

This compost had particularly high concentrations of Ni and Cr, *i.e.*, $483 \pm 51 \text{ mg.kg}^{-1}$ and $1\ 307 \pm 67 \text{ mg.kg}^{-1}$ (**Table 5-2**), never reported in the literature, and those trace metals are partly geogenic coming from soil particles derived from ultramafic substrates (Klein et al. 2023). The pseudo-total concentrations of trace metals, notably Cr, extracted with aqua regia were 3-times less than the concentrations extracted with alkali fusion. Thus, while maximal fluxes authorized by regulation on compost inputs (NFU 44-095) are based on concentration defined by aqua regia method, it is important to note that the “real” contamination of soil will be much higher. If Cr-bearing minerals are generally considered as resistant to weathering (Garnier et al. 2008, 2009), it is important to consider that such concentrations will greatly increase Cr stocks in soils.

I.4.2. *Compost as a high source of trace metals*

The highest total concentrations of all studied trace metals were found in soils of D2 modality. Indeed, Cr and Ni total concentrations significantly increased in a larger extend in soils by respectively almost 4-times between D2 and 0 after the two years experiments (**Figure 5-1; S1; Table 5-4**). Cu and Zn total concentrations increased as well but to a lesser extent, *i.e.* increase by 1.5 for Cu and 1.2 for Zn between D2 and 0. As indicated by the relationship between these two trace metals and the soil carbon content (**Figure 5-2**), compost represented a great source of contamination for amended soils. Thus, the Igeo value (> 2) indicated a contaminated D2 amended soils under straw by Ni, and moderately contaminated D2 amended soils by Ni under cover crop and by Cr for both soil management (Igeo between 0 and 1) (**Table 5-7**). Because trace metals are non-biodegradable, organic wastes with high concentrations lead to concentration or lixiviation of trace metal effects in soil (Achiba et al. 2010; Farrell et al. 2010; Santos et al. 2010). Thus, repeated inputs will lead to an increase in total concentrations of trace metals in soils, as previously shown for Ni in a Citrus orchard after seven years

of organic waste application in soils (Canet et al. 1997). The total concentration of trace metals in amended soils indicates the extent of the contamination and it can thus be considered as a reliable indicator for assessing the long term risk for the environment. However, it does not provide information on the forms of trace metals and on their potential mobility in the environment (Greenway and Song 2002; Amir et al. 2005), resulting in an inaccurate estimation of the short and medium term risks, as specified by Sahuquillo et al. (2003). In this goal, CaCl_2 and EDTA concentrations of trace metals could be more informative (Kim et al. 2015).

1.4.3. Influence of fertilization on trace metal CaCl_2 and EDTA pools

As previously described for total concentrations of trace metals, D2 soils exhibited the higher concentrations of CaCl_2 and EDTA trace metals. Indeed, CaCl_2 and EDTA extractable concentrations of trace metals increased by almost 8-times for Ni and 15- and 9-times for respectively Cr-EDTA and CaCl_2 concentrations, and by 2-times for Cu and 3-times for Zn with compost input at D2 compared to 0 (**Table 5-1; Table SI 5-3**). Such results indicated that if compost brought total trace metal concentrations, it was also a source of available CaCl_2 and EDTA pools. Different authors showed an increase in these pools after organic waste spreading. Laurent et al. (2020) described an increase in Cu- CaCl_2 and -EDTA concentrations after spreading of poultry litter or pig slurry composts because of Cu bound with soluble organic matter. Extractable Zn was also reported in studies with organic amended soils (Walter et al. 2002; Farrell et al. 2010; Santos et al. 2010; Doelsch et al. 2010; Cambier et al. 2019; Laurent et al. 2020). Although Ni and Cr are reported in the literature as less mobile, some studies showed that their mobility could be enhanced with urban waste compost or municipal sewage sludge composts applications depending on the soil and compost characteristics (Giusquiani et al. 1992; Pinamonti et al. 1999; Doelsch et al. 2006). Compost applied had the particularity to contain Ni and Cr coming from soil particles derived from ultramafic soils (Klein et al., 2023). Input of this compost on ultramafic soils in New-Caledonia has led to a massive remobilization of nickel and chromium in soils (Klein et al., 2023b). However, in soils with naturally low concentrations of these metals an increase of mobilizable EDTA pools from compost were also reported (Klein et al., 2023, in prep/Chapitre 4). Thus, Ni and Cr could be mobilizable over a longer term. Indeed, while trace metals tended to be stabilized during composting, the compost mineralization in-situ can lead to trace metal release (Klein et al., 2023; Usman et al. 2004; Clemente et al. 2006). Although mobilizable pools of trace metals increased, their concentrations in soil solution can be impacted by physical and chemical characteristics of soils.

1.4.3.1. Effect of carbon content on Cr and Cu availability

In our study, soluble Cr-CaCl₂ can be directly predicted by extractable EDTA concentrations, *i.e.* $0.8198 \times \text{Cr-1h-EDTA}$ ($R^2_{\text{adjusted}}=0.8274$, $p\text{-value}<0.01$) (**Figure 5-8**). Soil management did not impact extractable Cr-CaCl₂ concentrations. Indeed, Cr was mainly related to the compost input and correlated with C content (**Figure 5-3**). This suggests that the compost, by bringing mobilizable EDTA pool of Cr, ultimately will increase their concentration in soil solution. As shown by Klein et al., (2023), Cr came from the compost input and has a geogenic character. These authors showed a highest rapidly extractable EDTA pool of Cr at the end of the composting process. One hypothesis was the link between labile organic matter degradation and Cr release in solution. Rodríguez-Espinosa et al. (2023) recently showed that raw organic waste without any composting treatment releases the highest rate of soluble elements in soils. Thus, while the increase of soluble Cr was proportional to the mobilizable pool, and thus, to the compost quantity spread, the magnitude of Cr-CaCl₂ released in soils could depend on the degree of compost maturity. Nevertheless, Cr(VI) is generally the more soluble form at neutral and alkaline pH in soil, while Cr(III) could persist in solution at pH higher than 5.5 in the presence of organic ligands (Remoudaki et al. 2003), notably because organic colloids are known to be involved in Cr(III) solubilization (Pédrot et al. 2008; Löf et al. 2017). Moreover, because the toxicity of Cr is considered as depending on its speciation, further studies could be interested in Cr speciation following such compost inputs in the particular case of New Caledonia.

As for Cu, Cu-CaCl₂ was well correlated with extractable EDTA concentrations, *i.e.*, $0.5923 \times \text{Cu-1h-EDTA}$ ($R^2_{\text{adjusted}}=0.8833$, $p\text{-value}<0.01$) (**Figure 5-8**). Cambier et al., (2019) also reported a significant relationship between these two concentrations, *i.e.*, $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}=0.617 \times \text{Cu}_{\text{EDTA}}$ (mg kg^{-1})^{1,21} ($p\text{-value} < 0.01$). Moreover, K_d values calculated here, were in the same order of magnitude than usually reported in other studies (McBride 1994; Cambier et al. 2019). Other authors found a small influence of pH upon the release of Cu in soils when compared to soil organic matter (Canet et al. 1997). In our study, total carbon content did not appear as a significant variable and was not selected in the equation (**Table 5-8**). However, other studies showed that the increase of Cu mobility after compost input was explained by the increase in Cu-dissolved organic matter complexes (Bravin et al. 2012; Tella et al. 2016; Laurent et al. 2020). Some authors reported that the distribution of Cu in liquid and solid phases is mainly determined by the distribution of organic matter with a ratio Cu/OM similar in both phases, *i.e.*, $\text{K}_d=\text{SOC}/\text{DOC}$ (Degryse et al. 2009). Thus, total carbon content used in our equations could be not representative of the dissolved organic matter fraction and this could explain the absence of relation between total carbon content and Cu-CaCl₂ concentrations.

Interestingly, CaCl_2 and EDTA extractable concentrations of Cu concentrations tended to be higher in soils under the combination compost and straw inputs (**Figure 5-4; Figure 5-6**). Gondek et al. (2018) reported a same observation of a higher Cu soluble extracted in soil solution in sewage sludge amended soil and covered by maize straw input than under the compost amended soil alone. Cu is known to have a high affinity with organic matter (Kumpiene et al. 2008; Borggaard et al. 2019), therefore Cu mobility could increase because of Cu- humic or fulvic acids complexes formed (Hsu and Lo 2000). Moreover, straw decomposition could engender the formation of dissolved organic matter resulting to soluble organo-metallic complexes (Su et al. 2021). Although straw contained low Cu concentrations, *i.e.*, below 10 mg kg^{-1} (**Table 5-5**), straw input on soils could have impacted soil and evolution of trace metals by modifying soil properties and functioning of crop system. Indeed, some authors showed impact of straw mulch on pH (Wang et al. 2013), micro-organism activities and composition (Lu et al. 2015; Yu et al. 2020) or crop yield (Zhang et al. 2015).

1.4.3.2. Effect of pH and carbon content on Ni and Zn availability

Contrary to Cr- and Cu- CaCl_2 , Ni and Zn- CaCl_2 cannot be interpreted or only predicted considering their EDTA concentrations. The monitoring of other variables, notably C content and pH were necessarily (**Figure 5-8, Table 5-8**). Indeed both coefficients of C content and pH were close for $\log(\text{Kd}_{\text{Ni}})$ and $\log(\text{Kd}_{\text{Zn}})$, *i.e.*, 0.41 and 0.42 respectively for C content and 0.80 and 1.28 respectively for pH. Both parameters are well known to influence CaCl_2 and EDTA extractable concentrations of trace metals regarding the type and the amendment frequency (Houot et al., 2009, Peltre et al., 2010, Cambier et al., 2019). Other authors found a high influence of pH on Ni-Kd and Ni- CaCl_2 (Degryse et al. 2009) and on Zn-Kd and Zn- CaCl_2 (Thiele and Leinweber, 2001; Canet et al., 1997) or of soil organic matter (Sauvé et al., 2000). Ni- and Zn- CaCl_2 seemed to have a similar behavior especially in response to FM amended soils. Indeed, the decrease in pH observed at FM modality, lead to a same increase of Zn- CaCl_2 and Ni- CaCl_2 extractable concentrations released in soils. Moreover, while compost inputs increased Ni- and Zn-EDTA pools, it also increased concentration of soil carbon, as well as pH, buffering subsequently the solubilization of Ni and Zn. However, it can be noticed that the decrease of pH in FM soils (**Table SI 5-3**) (5.5 in PFM compared to 6.5 in P0 at t_{11-2}), lead to an increase in Ni and Zn solubilization ($14.65 \mu\text{g L}^{-1}$ and $247.04 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively in PFM compared to $1.16 \mu\text{g L}^{-1}$ and $127.85 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively in P0 at t_{11-2}) and consequently a decrease in Kd values. Other studies showed the link between soluble forms of Ni and Zn and deprotonation of the soil (Sanders and Adams 1987; Tella et al. 2016). Soil acidification in old orchard was reported as a main problematic of extractable CaCl_2 trace metal concentrations released in soils (Park and Cho 2011; Li et al. 2014). Indeed, in our study, considering the answer of Ni- and Zn- solubilization to soil characteristics over the two-year experiment, it seems that monitoring of

the soil pH and fertilization type is the only lever of action to avoid the solubilization of these trace metals.

1.4.3.3. Soil management in order to regulate trace metal availability

In orchards, the soil management of plantation lines remains an agronomical challenge, especially in an agroecological point of view. Soil management showed only a significant effect on Cu behavior (**Table 5-8**). For both CaCl₂ and EDTA extractions, Cu was less extracted in soils under cover crop modality compared to straw. This difference could be due to soil heterogeneity. As a remind, soil management was set up in December 2019, so soil management effect could be observed only from the end of first year experiment. This could be explained also the little effect observed between these two soils management. Further investigations should thus be undertaken to evaluate the effect on extractable CaCl₂ and EDTA trace metals over the longer term.

I.5. Conclusion

Valorization of rich Cr and Ni compost in *Washington Navel* orchard should be carefully monitored as compost inputs engender a soil contamination of Ni and Cr by increasing up to 4-times and of Cu by 2-times total concentrations in soils with D2 input after two years. Total concentrations of Zn did not vary. Moreover, for the four trace metals, extractable CaCl₂ and EDTA concentrations increased with compost applications. Ni- and Zn-CaCl₂ concentrations were the highest in FM modality. Extractable pools of trace metals could be thus monitored by the fertilization type as well as the amount and frequency of the inputs.

In contrast, soil management did not have any significant effect on the behavior of trace metals. Compost input had a higher impact on release of soluble trace metals in soils than soil management. Indeed, compost had a buffer capacity and was able to decrease the release of CaCl₂ concentrations of Ni and Zn in soils. However, an increase of the pH could be favorable to Cr solubilization, under hexavalent form, either as trivalent chromium linked with organic colloids. Further investigations should thus be undertaken to evaluate Cr speciation in amended soils. This two years study gives a first assessment of trace metal behavior which could be potentially bioavailable for plants at short term. Those results should be compared with real concentrations of trace metals transfer into the trees up to the fruit consumed in order to assess a sanitary risk. Moreover, the question arises as to how the behavior of these trace metal will change at long-term regarding fertilizer applied in the orchard and after its life cycle, especially regarding the high amounts of Ni and Cr brought by compost.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Table SI 5-1: Soil physical chemical parameters, total trace metal concentrations (mg kg⁻¹) and CaCl₂ (μg L⁻¹), EDTA-1h and 24h-extractable (mg kg⁻¹ and % of total metal) Ni, Cr, Cu and Zn at the beginning of the field experiment t₁₁₋₁ with letters corresponded on statistical differences and numbers in bracket on standard deviation. asterisks correspond on different p-value: 0.05 - 0.01 *; 0.01 – 0.001 **; <0.001 ***.

t11-1		pH_{H2O}	pH_{KCl}	N total	Nas-similable	C total	C/N	Ca	Mg	Na	P	Fe	Mn	Al	Cr	Ni	Cu	Zn
Units				g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
P	0	6.76 a (0.19)	5.54 a (0.22)	1.46 a (0.17)	13.67 ab (2.78)	17.17 a (1.48)	11.79 ab (0.47)	3531 a (386)	4541 a (1116)	14 058 a (878)	749 ab (117)	41 985 a (7745)	2115 a (487)	65 960 a (3313)	43 a (3)	18 ab (4)	23.0 a (5.5)	96 a (16)
	Fm	7.04 a (0.10)	6.03 a (0.50)	1.30 a (0.18)	12.74 ab (2.58)	16.01 a (0.85)	12.36 b (0.37)	4104 a (420)	4317 a (664)	14 092 a (676)	1758 cd (177)	41 405 a (3021)	2813 a (229)	59 656 a (2578)	37 a (1)	16 a (1)	26.6 a (1.2)	103 a (17)
	D1	6.90 a (0.27)	5.95 a (0.56)	1.67 a (0.32)	11.99 a (6.54)	19.32 ab (1.09)	11.58 ab (0.71)	4024 a (623)	4569 a (954)	14 262 a (769)	878 abc (28)	43 582 a (3867)	2161 a (283)	63 905 a (4056)	44 a (7)	20 ab (3)	28.3 a (3.7)	101 a (10)
	D2	7.05 a (0.57)	6.18 a (0.63)	2.31 b (0.47)	23.28 b (3.00)	24.13 b (2.62)	10.44 a (0.26)	4586 a (454)	4388 a (332)	14 326 a (1659)	1147 abc (29)	36 397 a (5939)	2318 a (498)	59 141 a (2612)	76 b (16)	38 ab (11)	26.1 a (1.3)	97 a (3)
PC	0	7.23 a (0.17)	6.39 a (0.32)	1.41 a (0.40)	7.72 a (0.72)	16.71 a (2.34)	11.85 ab (0.50)	3918 a (232)	4435 a (1276)	13 574 a (930)	742 ab (146)	40 656 a (15001)	2443 a (1039)	60 444 a (4484)	39 a (6)	17 ab (3)	26.4 a (7.7)	88 a (17)
	Fm	6.71 a (0.53)	5.62 a (0.56)	1.44 a (0.28)	6.47 a (1.80)	18.73 ab (1.87)	13.09 b (0.92)	4209 a (461)	4222 a (554)	14 182 a (1229)	2108 d (275)	38 754 a (5678)	1806 a (10)	60 787 a (3419)	41 a (7)	21 ab (14)	23.4 a (4.9)	92 a (13)
	D1	7.24 a (0.49)	6.26 a (0.58)	1.41 a (0.74)	12.04 a (6.67)	16.66 a (4.61)	11.84 ab (0.59)	4099 a (705)	4551 a (1002)	15 276 a (1667)	678 a (115)	38 127 a (3995)	2191 a (780)	61 840 a (7777)	45 a (10)	21 ab (4)	21.8 a (0.5)	96 a (8)
	D2	6.77 a (0.14)	5.59 a (0.36)	2.36 b (0.25)	13.79 ab (0.33)	24.53 b (1.70)	10.40 a (0.19)	4442 a (404)	4699 a (930)	13 959 a (394)	1631 bcd (881)	41 719 a (7832)	2230 a (403)	63 272 a (3038)	77 b (15)	39 b (10)	24.1 a (4.4)	116 a (10)
Fertilization		ns	ns	***	**	***	***	ns	ns	ns	***	ns	ns	ns	***	**	ns	**
Soil management		ns	ns	ns	**	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ferti x Soil management		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

t11-1		CaCl₂					1h-EDTA				24h-EDTA			
Soil management	Fertilization	pH_{CaCl₂}	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn
Units		µg L⁻¹					mg kg⁻¹				mg kg⁻¹			
P	0	6.16 <i>a</i> (0.38)	0.71 <i>a</i> (0.35)	0.000 <i>a</i> (0.000)	2.07 <i>a</i> (0.37)	16.55 <i>a</i> (22.75)	0.66 <i>a</i> (0.31)	0.01 <i>a</i> (0.00)	6.46 <i>a</i> (1.77)	8.30 <i>ab</i> (3.86)	0.94 <i>a</i> (0.38)	0.10 <i>a</i> (0.02)	8.72 <i>ab</i> (2.25)	12.34 <i>ab</i> (4.71)
	Fm	6.37 <i>a</i> (0.47)	1.42 <i>a</i> (0.68)	0.000 <i>a</i> (0.000)	2.57 <i>abc</i> (0.33)	6.35 <i>a</i> (5.50)	0.79 <i>a</i> (0.12)	0.04 <i>a</i> (0.02)	6.92 <i>ab</i> (0.23)	11.00 <i>abc</i> (2.40)	1.10 <i>a</i> (0.23)	0.14 <i>a</i> (0.05)	8.77 <i>ab</i> (1.52)	16.22 <i>abc</i> (2.26)
	D1	6.47 <i>a</i> (0.21)	2.13 <i>a</i> (1.33)	0.043 <i>ab</i> (0.020)	3.81 <i>bc</i> (1.03)	11.36 <i>a</i> (10.89)	1.28 <i>a</i> (0.36)	0.02 <i>a</i> (0.01)	7.70 <i>ab</i> (0.82)	9.76 <i>abc</i> (2.70)	1.76 <i>a</i> (0.43)	0.05 <i>a</i> (0.03)	11.48 <i>abc</i> (1.45)	15.10 <i>abc</i> (3.67)
	D2	6.62 <i>a</i> (0.47)	2.11 <i>a</i> (1.35)	0.090 <i>ab</i> (0.032)	3.82 <i>bc</i> (0.26)	7.33 <i>a</i> (3.87)	2.88 <i>b</i> (0.46)	0.20 <i>b</i> (0.10)	9.52 <i>b</i> (1.65)	14.43 <i>bc</i> (2.41)	4.96 <i>b</i> (0.47)	0.56 <i>b</i> (0.24)	14.68 <i>c</i> (1.31)	22.78 <i>c</i> (3.42)
PC	0	6.75 <i>a</i> (0.36)	0.30 <i>a</i> (0.34)	0.062 <i>ab</i> (0.065)	3.23 <i>abc</i> (0.86)	2.28 <i>a</i> (2.83)	0.50 <i>a</i> (0.02)	0.02 <i>a</i> (0.00)	6.62 <i>ab</i> (1.54)	7.13 <i>a</i> (0.99)	0.77 <i>a</i> (0.06)	0.06 <i>a</i> (0.01)	8.61 <i>ab</i> (2.42)	10.99 <i>a</i> (1.20)
	Fm	6.07 <i>a</i> (0.43)	2.49 <i>a</i> (1.59)	0.000 <i>a</i> (0.000)	2.60 <i>abc</i> (0.50)	19.24 <i>a</i> (18.48)	0.79 <i>a</i> (0.17)	0.04 <i>a</i> (0.03)	6.71 <i>ab</i> (1.34)	13.38 <i>abc</i> (4.50)	1.19 <i>a</i> (0.26)	0.17 <i>a</i> (0.03)	9.41 <i>ab</i> (1.63)	20.77 <i>bc</i> (5.94)
	D1	6.78 <i>a</i> (0.51)	1.14 <i>a</i> (0.24)	0.023 <i>ab</i> (0.012)	2.28 <i>ab</i> (0.08)	4.08 <i>a</i> (1.39)	0.91 <i>a</i> (0.40)	0.02 <i>a</i> (0.00)	5.14 <i>ab</i> (1.35)	7.78 <i>ab</i> (1.84)	1.33 <i>a</i> (0.49)	0.04 <i>a</i> (0.02)	7.27 <i>a</i> (2.10)	12.32 <i>ab</i> (2.56)
	D2	6.35 <i>a</i> (0.35)	3.17 <i>a</i> (1.22)	0.110 <i>b</i> (0.054)	4.12 <i>c</i> (0.50)	12.01 <i>a</i> (10.43)	2.91 <i>b</i> (0.39)	0.11 <i>ab</i> (0.02)	7.50 <i>ab</i> (0.52)	15.36 <i>c</i> (2.83)	4.59 <i>b</i> (0.54)	0.53 <i>b</i> (0.15)	12.37 <i>bc</i> (1.03)	23.38 <i>c</i> (3.62)
Units		%					%				%			
P	0		0.13 <i>a</i> (0.16)	0.0002 <i>a</i> (0.0003)	0.09 <i>a</i> (0.01)	0.19 <i>a</i> (0.27)	3.79 <i>ab</i> (2.30)	0.03 <i>a</i> (0.01)	28.57 <i>a</i> (6.31)	8.76 <i>ab</i> (4.45)	5.30 <i>a</i> (2.30)	0.22 <i>a</i> (0.01)	38.67 <i>ab</i> (6.31)	12.97 <i>a</i> (4.45)
	Fm		0.09 <i>a</i> (0.05)	0.0000 <i>a</i> (0.0000)	0.10 <i>a</i> (0.02)	0.07 <i>a</i> (0.06)	5.02 <i>ab</i> (0.67)	0.10 <i>a</i> (0.05)	26.07 <i>a</i> (1.69)	10.63 <i>ab</i> (0.75)	6.96 <i>ab</i> (0.67)	0.39 <i>a</i> (0.05)	33.03 <i>a</i> (1.69)	15.86 <i>ab</i> (0.75)
	D1		0.11 <i>a</i> (0.08)	0.0011 <i>a</i> (0.0007)	0.14 <i>ab</i> (0.02)	0.12 <i>a</i> (0.10)	6.46 <i>ab</i> (2.42)	0.05 <i>a</i> (0.02)	27.23 <i>a</i> (0.64)	9.84 <i>ab</i> (3.15)	8.87 <i>abc</i> (2.42)	0.12 <i>a</i> (0.02)	40.54 <i>ab</i> (0.64)	15.22 <i>ab</i> (3.15)
	D2		0.05 <i>a</i> (0.02)	0.0012 <i>a</i> (0.0004)	0.15 <i>ab</i> (0.02)	0.05 <i>a</i> (0.06)	7.93 <i>b</i> (1.81)	0.25 <i>b</i> (0.10)	36.49 <i>a</i> (6.58)	14.77 <i>b</i> (1.99)	13.71 <i>c</i> (1.81)	0.72 <i>ab</i> (0.10)	56.29 <i>b</i> (6.58)	23.32 <i>b</i> (1.99)
PC	0		0.02 <i>a</i> (0.02)	0.0018 <i>a</i> (0.0020)	0.13 <i>ab</i> (0.03)	0.02 <i>a</i> (0.04)	3.00 <i>a</i> (0.60)	0.04 <i>a</i> (0.01)	25.41 <i>a</i> (2.18)	8.14 <i>a</i> (1.03)	4.68 <i>a</i> (0.60)	0.17 <i>a</i> (0.01)	32.74 <i>a</i> (2.18)	12.58 <i>a</i> (1.03)
	Fm		0.18 <i>a</i> (0.15)	0.0001 <i>a</i> (0.0001)	0.12 <i>ab</i> (0.04)	0.24 <i>a</i> (0.26)	4.54 <i>ab</i> (2.13)	0.09 <i>a</i> (0.07)	29.38 <i>a</i> (7.39)	14.28 <i>ab</i> (3.17)	6.89 <i>ab</i> (2.13)	0.41 <i>a</i> (0.07)	40.80 <i>ab</i> (7.39)	22.33 <i>b</i> (3.17)
	D1		0.04 <i>a</i> (0.04)	0.0006 <i>a</i> (0.0003)	0.11 <i>a</i> (0.00)	0.03 <i>a</i> (0.03)	4.32 <i>ab</i> (1.53)	0.04 <i>a</i> (0.00)	23.63 <i>a</i> (6.54)	8.24 <i>a</i> (2.56)	6.38 <i>a</i> (1.53)	0.10 <i>a</i> (0.00)	33.45 <i>a</i> (6.54)	13.03 <i>a</i> (2.56)
	D2		0.08 <i>a</i> (0.01)	0.0014 <i>a</i> (0.0005)	0.18 <i>b</i> (0.05)	0.11 <i>a</i> (0.09)	7.75 <i>b</i> (1.40)	0.14 <i>ab</i> (0.01)	31.98 <i>a</i> (7.34)	13.47 <i>ab</i> (3.48)	12.20 <i>bc</i> (1.40)	0.68 <i>b</i> (0.01)	52.69 <i>ab</i> (7.34)	20.46 <i>ab</i> (3.48)

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Table SI 5-2: Soil physical chemical parameters, total trace metal concentrations (mg kg⁻¹) and CaCl₂ (μg L⁻¹), EDTA-1h and 24h-extractable (mg kg⁻¹ and % of total metal) Ni, Cr, Cu and Zn at the beginning of the field experiment t₃₋₂ with letters corresponded on statistical differences and numbers in bracket on standard deviation. Asterisks correspond on different p-value: 0.05 - 0.01 *; 0.01 – 0.001 **; <0.001 ***.

t3-2	pH_{H2O}	pH_{KCl}	N total	Nas-similable	C total	C/N	Ca	Mg	Na	P	Fe	Mn	Al	Cr	Ni	Cu	Zn	
Units			g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
P	0	6.88 bc (0.37)	5.81 a (0.43)	1.51 ab (0.18)	14.75 ab (6.06)	15.87 ab (1.75)	10.52 bc (0.10)	3391 a (240)	4873 abc (1346)	14 214 a (1582)	809 a (151)	46 872 a (11723)	2458 a (260)	63 085 a (1416)	40 a (10)	19 a (6)	33 ab (13)	100 a (22)
	Fm	5.83 a (0.09)	5.24 a (0.27)	1.76 ab (0.14)	NA	15.85 ab (0.65)	9.03 a (0.89)	3714 a (416)	4464 ab (644)	14 991 a (298)	2492 c (732)	40 937 a (4217)	2650 a (287)	60 025 a (2757)	45 a (18)	23 a (8)	31 ab (2)	124 a (13)
	D1	6.94 bc (0.24)	6.19 a (0.59)	1.90 b (0.08)	23.29 b (8.84)	20.38 bc (2.25)	10.69 c (0.93)	4086 ab (451)	4771 abc (854)	15 441 a (718)	889 a (34)	42 826 a (4976)	2240 a (169)	64 693 a (4011)	49 a (11)	24 a (6)	30 ab (4)	109 a (10)
	D2	6.95 bc (0.60)	6.20 a (0.44)	2.70 c (0.09)	54.00 c (3.11)	24.81 cd (0.49)	9.18 ab (0.15)	4626 ab (393)	5508 bc (717)	14 061 a (1118)	1524 ab (105)	46 655 a (4703)	2646 a (237)	56 513 a (1791)	137 b (21)	51 b (7)	40 b (12)	121 a (8)
PC	0	7.32 c (0.03)	6.25 a (0.06)	1.33 a (0.07)	6.65 a (1.84)	13.66 a (0.71)	10.27 abc (0.07)	3589 a (219)	5066 abc (837)	14 106 a (741)	803 a (151)	48 740 a (3291)	2953 a (53)	59 872 a (3118)	31 a (2)	17 a (6)	27 ab (6)	112 a (16)
	Fm	6.17 ab (0.43)	5.92 (0.52)	1.68 ab (0.12)	4.95 a (2.56)	18.16 ab (1.45)	10.85 c (0.85)	3594 a (631)	4107 a (480)	15 418 a (561)	1994 bc (45)	37 241 a (351)	1865 a (192)	63 444 a (2123)	28 a (4)	13 a (2)	27 ab (3)	102 a (11)
	D1	7.38 c (0.43)	5.11 (0.52)	1.41 a (0.31)	5.05 a (1.49)	14.56 a (3.58)	10.30 abc (0.36)	3874 ab (727)	5316 bc (1106)	15 363 a (1199)	776 a (158)	48 784 a (6370)	2642 a (997)	60 660 a (7051)	53 a (3)	22 a (3)	24 a (3)	116 a (37)
	D2	6.97 bc (0.19)	5.93 (0.28)	3.20 d (0.25)	15.68 ab (0.87)	29.21 d (2.13)	9.13 ab (0.06)	5143 b (61)	5735 c (1033)	14 294 a (965)	1778 bc (356)	48 800 a (5295)	2351 a (264)	60 481 a (4096)	142 b (33)	57 b (13)	32 ab (5)	133 a (17)
Fertilization	***	ns	***	***	***	**	***	***	ns	***	**	ns	ns	***	***	*	ns	
Soil management	*	ns		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	*	ns	
Ferti x Soil management	ns	*	**	ns	**	**	ns	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns	ns	ns	

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

t3-2		CaCl ₂				1h-EDTA				24h-EDTA				
		pH _{CaCl₂}	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn
Units		µg L ⁻¹				mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹				
P	0	6.36 <i>abc</i> (0.49)	0.66 <i>a</i> (0.20)	0.02 <i>a</i> (0.02)	3.78 <i>ab</i> (1.58)	2.17 <i>a</i> (0.18)	0.52 <i>a</i> (0.21)	0.02 <i>a</i> (0.00)	5.11 <i>a</i> (1.07)	6.78 <i>a</i> (2.66)	0.81 <i>a</i> (0.28)	0.07 <i>a</i> (0.01)	7.71 <i>a</i> (1.97)	11.37 <i>ab</i> (3.94)
	Fm	5.51 <i>ab</i> (0.08)	8.80 <i>b</i> (1.81)	0.00 <i>a</i> (0.00)	3.36 <i>ab</i> (0.15)	90.58 <i>b</i> (22.75)	0.98 <i>a</i> (0.14)	0.04 <i>a</i> (0.01)	6.36 <i>ab</i> (0.27)	12.70 <i>a</i> (1.66)	1.14 <i>a</i> (0.17)	0.15 <i>a</i> (0.05)	7.80 <i>a</i> (0.36)	18.54 <i>b</i> (2.49)
	D1	6.41 <i>abc</i> (0.33)	2.51 <i>ab</i> (1.47)	0.06 <i>a</i> (0.02)	5.18 <i>bc</i> (1.12)	12.49 <i>a</i> (12.84)	1.14 <i>a</i> (0.32)	0.06 <i>a</i> (0.01)	6.87 <i>ab</i> (0.98)	8.98 <i>a</i> (2.79)	1.37 <i>a</i> (0.36)	0.13 <i>a</i> (0.03)	7.63 <i>a</i> (1.05)	11.36 <i>ab</i> (3.26)
	D2	6.53 <i>abc</i> (0.65)	4.42 <i>ab</i> (2.27)	0.26 <i>b</i> (0.05)	7.11 <i>c</i> (0.51)	12.82 <i>a</i> (17.52)	3.50 <i>b</i> (0.40)	0.36 <i>b</i> (0.07)	9.83 <i>c</i> (0.91)	19.57 <i>b</i> (1.56)	6.10 <i>b</i> (1.12)	1.10 <i>b</i> (0.29)	15.28 <i>b</i> (0.95)	29.79 <i>c</i> (1.35)
PC	0	6.70 <i>c</i> (0.02)	0.46 <i>a</i> (0.07)	0.03 <i>a</i> (0.01)	3.48 <i>ab</i> (0.81)	2.37 <i>a</i> (1.79)	0.47 <i>a</i> (0.02)	0.02 <i>a</i> (0.00)	6.27 <i>ab</i> (1.66)	6.47 <i>a</i> (0.34)	0.75 <i>a</i> (0.03)	0.06 <i>a</i> (0.01)	8.83 <i>a</i> (2.25)	10.67 <i>a</i> (0.12)
	Fm	5.46 <i>a</i> (0.46)	8.33 <i>b</i> (4.75)	0.00 <i>a</i> (0.00)	3.32 <i>ab</i> (0.11)	78.28 <i>b</i> (45.65)	0.75 <i>a</i> (0.17)	0.03 <i>a</i> (0.01)	5.91 <i>ab</i> (1.40)	12.65 <i>a</i> (4.49)	1.03 <i>a</i> (0.18)	0.13 <i>a</i> (0.01)	8.48 <i>a</i> (1.25)	18.74 <i>b</i> (4.37)
	D1	6.63 <i>bc</i> (0.48)	0.99 <i>a</i> (0.63)	0.05 <i>a</i> (0.02)	2.85 <i>a</i> (0.58)	5.42 <i>a</i> (0.57)	0.89 <i>a</i> (0.26)	0.05 <i>a</i> (0.02)	4.70 <i>a</i> (1.09)	7.85 <i>a</i> (1.06)	1.18 <i>a</i> (0.31)	0.11 <i>a</i> (0.05)	5.67 <i>a</i> (0.96)	11.07 <i>ab</i> (1.23)
	D2	6.42 <i>abc</i> (0.21)	5.36 <i>ab</i> (1.04)	0.31 <i>b</i> (0.09)	6.77 <i>c</i> (0.48)	11.62 <i>a</i> (6.63)	4.32 <i>b</i> (0.61)	0.41 <i>b</i> (0.10)	8.53 <i>bc</i> (0.57)	24.24 <i>b</i> (2.11)	7.87 <i>b</i> (1.31)	1.64 <i>b</i> (0.61)	14.25 <i>b</i> (1.47)	36.57 <i>c</i> (3.33)
Units		%				%				%				
P	0		0.16 <i>a</i> (0.23)	0.0006 <i>a</i> (0.0007)	0.13 <i>a</i> (0.05)	0.29 <i>ab</i> (0.47)	3.31 <i>a</i> (2.52)	0.04 <i>a</i> (0.02)	17.06 <i>a</i> (5.76)	7.42 <i>ab</i> (4.59)	5.08 <i>a</i> (3.45)	0.17 <i>a</i> (0.02)	25.69 <i>ab</i> (9.01)	12.24 <i>ab</i> (6.55)
	Fm		0.42 <i>ab</i> (0.07)	0.0007 <i>a</i> (0.0004)	0.11 <i>a</i> (0.01)	0.75 <i>ab</i> (0.11)	4.58 <i>ab</i> (1.08)	0.09 <i>a</i> (0.05)	20.78 <i>a</i> (0.17)	10.35 <i>ab</i> (1.90)	5.38 <i>a</i> (1.37)	0.39 <i>a</i> (0.20)	25.47 <i>ab</i> (1.09)	15.12 <i>ab</i> (2.89)
	D1		0.11 <i>a</i> (0.05)	0.0013 <i>ab</i> (0.0002)	0.18 <i>ab</i> (0.02)	0.13 <i>a</i> (0.14)	4.77 <i>ab</i> (1.11)	0.12 <i>a</i> (0.04)	22.69 <i>a</i> (0.90)	8.43 <i>ab</i> (3.30)	5.73 <i>a</i> (1.17)	0.26 <i>a</i> (0.00)	25.27 <i>ab</i> (2.00)	10.65 <i>a</i> (3.98)
	D2		0.09 <i>a</i> (0.03)	0.0020 <i>bc</i> (0.0004)	0.19 <i>ab</i> (0.06)	0.11 <i>a</i> (0.14)	6.93 <i>bc</i> (0.27)	0.27 <i>b</i> (0.08)	26.09 <i>a</i> (8.94)	16.29 <i>cd</i> (2.47)	11.99 <i>bc</i> (0.71)	0.79 <i>bc</i> (0.13)	39.93 <i>bc</i> (10.74)	24.75 <i>c</i> (2.76)
PC	0		0.03 <i>a</i> (0.01)	0.0011 <i>ab</i> (0.0003)	0.13 <i>a</i> (0.01)	0.02 <i>a</i> (0.02)	3.09 <i>a</i> (1.22)	0.07 <i>a</i> (0.00)	22.85 <i>a</i> (1.26)	5.92 <i>a</i> (1.20)	4.97 <i>a</i> (2.05)	0.18 <i>a</i> (0.03)	32.25 <i>abc</i> (1.53)	9.72 <i>a</i> (1.59)
	Fm		0.63 <i>b</i> (0.30)	0.0014 <i>ab</i> (0.0003)	0.13 <i>a</i> (0.02)	1.33 <i>b</i> (1.04)	5.87 <i>abc</i> (2.16)	0.10 <i>a</i> (0.04)	21.64 <i>a</i> (4.22)	12.22 <i>bc</i> (3.33)	8.10 <i>ab</i> (2.82)	0.46 <i>ab</i> (0.07)	31.00 <i>abc</i> (1.77)	18.24 <i>b</i> (2.84)
	D1		0.04 <i>a</i> (0.03)	0.0009 <i>a</i> (0.0004)	0.12 <i>a</i> (0.04)	0.04 <i>a</i> (0.04)	3.97 <i>a</i> (0.95)	0.10 <i>a</i> (0.04)	19.70 <i>a</i> (5.69)	7.50 <i>ab</i> (3.51)	5.30 <i>a</i> (1.20)	0.21 <i>a</i> (0.09)	23.71 <i>a</i> (5.68)	10.52 <i>a</i> (4.67)
	D2		0.10 <i>a</i> (0.00)	0.0024 <i>c</i> (0.0008)	0.22 <i>b</i> (0.03)	0.09 <i>a</i> (0.04)	7.71 <i>c</i> (0.83)	0.30 <i>b</i> (0.08)	27.16 <i>a</i> (2.54)	18.45 <i>d</i> (2.46)	13.98 <i>c</i> (1.34)	1.14 <i>c</i> (0.23)	45.30 <i>c</i> (4.48)	27.84 <i>c</i> (3.88)

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Table SI 5-3: Soil physical chemical parameters, total trace metal concentrations (mg kg⁻¹) and CaCl₂ (μg L⁻¹), EDTA-1h and 24h-extractable (mg kg⁻¹ and % of total metal) Ni, Cr, Cu and Zn at the beginning of the field experiment t₁₁₋₂ with letters corresponded on statistical differences and numbers in bracket on standard deviation. Asterisks correspond on different p-value: 0.05 - 0.01 *; 0.01 – 0.001 **; <0.001 ***.

t11-2		pH_{H2O}	pH_{KCl}	N total	Nas-similable	C total	C/N	Ca	Mg	Na	P	Fe	Mn	Al	Cr	Ni	Cu	Zn
Units				g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
P	0	6.48 abc (0.42)	5.30 ab (0.58)	1.38 a (0.08)	8.03 ab (2.67)	16.02 a (1.41)	11.62 b (0.38)	3250 a (444)	4964 a (1412)	14 436 a (1419)	878 a (129)	50 198 a (8011)	2559 a (316)	67 292 a (3206)	38 a (5)	15 a (7)	21 a (6)	104 a (19)
	Fm	5.70 a (0.21)	4.43 a (0.10)	1.32 a (0.15)	8.96 ab (3.06)	15.33 a (1.73)	11.59 b (0.47)	2988 a (332)	4405 a (671)	14 914 a (516)	2097 b (186)	44 771 b (3743)	2817 a (30)	62 790 a (2326)	45 a (13)	15 a (3)	26 ab (3)	127 a (5)
	D1	6.52 abc (0.37)	5.38 ab (0.33)	1.62 a (0.03)	9.27 b (3.29)	18.12 a (0.99)	11.22 b (0.76)	3680 a (466)	4835 a (853)	15 286 a (1115)	952 a (90)	47 523 a (6706)	2373 a (364)	66 710 a (3645)	52 a (10)	22 a (3)	27 abc (4)	106 a (9)
	D2	6.70 bc (0.48)	5.88 b (0.61)	3.14 b (0.51)	37.58 c (9.31)	28.93 b (4.16)	9.24 a (0.24)	5002 b (356)	5843 a (700)	14 039 a (1706)	2017 a (324)	45 984 b (3702)	2578 a (391)	60 356 a (2461)	171 b (28)	66 b (18)	34 c (1)	126 a (28)
PC	0	7.02 c (0.07)	5.96 b (0.04)	1.30 a (0.03)	2.69 ab (0.85)	14.66 a (0.35)	11.25 b (0.22)	3455 a (271)	4712 a (860)	13 899 a (847)	783 a (118)	45 402 a (4443)	2630 a (240)	62 722 a (3332)	41 a (11)	15 a (2)	24 a (5)	114 a (8)
	Fm	6.03 ab (0.25)	4.80 ab (0.40)	1.31 a (0.17)	1.74 a (0.72)	15.15 a (1.24)	11.62 b (1.00)	3439 a (368)	4398 a (768)	15 282 a (1113)	2169 b (192)	45 069 b (7019)	2115 a (507)	66 346 a (1794)	37 a (6)	14 a (2)	24 a (4)	98 a (26)
	D1	7.01 c (0.41)	5.76 b (0.60)	1.30 a (0.23)	2.93 ab (0.94)	14.44 a (2.59)	11.15 b (0.24)	3798 ab (726)	5122 a (1181)	15 927 a (1442)	771 a (123)	47 216 a (5421)	2663 a (990)	65 672 a (6565)	46 a (4)	20 a (9)	23 a (3)	112 a (16)
	D2	6.67 bc (0.07)	5.66 b (0.09)	3.00 b (0.05)	4.51 ab (0.92)	27.66 b (0.66)	9.22 a (0.12)	4940 b (167)	5755 a (1030)	14 435 a (531)	1738 a (278)	47 591 a (5931)	2235 a (370)	66 331 a (4551)	147 b (23)	57 b (11)	32 bc (6)	117 a (20)
Fertilization		***	***	***	***	***	***	***	*	ns	***	ns	ns	ns	***	***	***	ns
Soil management		*	ns	ns	***	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ferti x Soil management		ns	ns	ns	***	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

t11-2		CaCl ₂					1h-EDTA				24h-EDTA			
Soil management	Fertilization	pH _{CaCl2}	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni	Cr	Cu	Zn
Units		µg L ⁻¹					mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹			
P	0	5.85 <i>abc</i> (0.49)	1.16 <i>a</i> (0.25)	0.02 <i>a</i> (0.02)	4.30 <i>abc</i> (1.21)	127.85 <i>ab</i> (82.23)	0.60 <i>a</i> (0.25)	0.02 <i>a</i> (0.01)	5.96 <i>a</i> (1.02)	8.32 <i>a</i> (3.28)	0.88 <i>a</i> (0.28)	0.08 <i>a</i> (0.02)	8.22 <i>a</i> (1.26)	12.20 <i>a</i> (3.34)
	Fm	5.02 <i>a</i> (0.12)	14.65 <i>c</i> (1.15)	0.00 <i>ab</i> (0.00)	8.82 <i>d</i> (3.44)	247.04 <i>c</i> (36.07)	0.87 <i>a</i> (0.11)	0.03 <i>a</i> (0.01)	6.81 <i>a</i> (0.05)	12.16 <i>a</i> (2.06)	1.14 <i>a</i> (0.08)	0.15 <i>a</i> (0.01)	8.97 <i>a</i> (1.35)	16.97 <i>a</i> (2.30)
	D1	6.03 <i>abc</i> (0.41)	3.88 <i>ab</i> (2.53)	0.07 <i>ab</i> (0.01)	5.25 <i>abcd</i> (1.10)	50.85 <i>ab</i> (27.33)	1.12 <i>a</i> (0.21)	0.04 <i>a</i> (0.01)	6.66 <i>a</i> (0.70)	8.59 <i>a</i> (2.40)	1.62 <i>a</i> (0.32)	0.14 <i>a</i> (0.02)	8.59 <i>a</i> (1.01)	12.55 <i>a</i> (3.22)
	D2	6.27 <i>bc</i> (0.61)	7.11 <i>abc</i> (4.36)	0.48 <i>c</i> (0.35)	8.26 <i>d</i> (2.45)	40.25 <i>a</i> (28.29)	5.44 <i>b</i> (1.14)	0.52 <i>b</i> (0.06)	11.63 <i>b</i> (0.92)	27.14 <i>b</i> (0.76)	9.37 <i>b</i> (2.47)	1.95 <i>b</i> (0.80)	17.79 <i>b</i> (0.43)	38.10 <i>b</i> (2.58)
PC	0	6.68 <i>c</i> (0.47)	0.60 <i>a</i> (0.22)	0.02 <i>a</i> (0.01)	3.40 <i>ab</i> (1.25)	9.60 <i>a</i> (7.31)	0.46 <i>a</i> (0.05)	0.02 <i>a</i> (0.00)	6.20 <i>a</i> (1.38)	7.07 <i>a</i> (0.27)	0.83 <i>a</i> (0.08)	0.06 <i>a</i> (0.01)	9.49 <i>a</i> (2.78)	12.10 <i>a</i> (0.13)
	Fm	5.31 <i>ab</i> (0.34)	11.19 <i>bc</i> (3.94)	0.00 <i>ab</i> (0.00)	6.56 <i>bcd</i> (1.65)	164.11 <i>bc</i> (75.69)	0.75 <i>a</i> (0.16)	0.03 <i>a</i> (0.01)	6.67 <i>a</i> (1.59)	12.14 <i>a</i> (3.60)	1.08 <i>a</i> (0.20)	0.13 <i>a</i> (0.01)	8.78 <i>a</i> (0.98)	17.69 <i>a</i> (3.29)
	D1	6.49 <i>bc</i> (0.47)	1.47 <i>a</i> (0.99)	0.04 <i>a</i> (0.02)	2.90 <i>a</i> (0.31)	13.69 <i>a</i> (13.38)	0.81 <i>a</i> (0.16)	0.04 <i>a</i> (0.01)	4.38 <i>a</i> (0.95)	6.76 <i>a</i> (1.06)	1.28 <i>a</i> (0.24)	0.12 <i>a</i> (0.04)	6.15 <i>a</i> (1.05)	11.43 <i>a</i> (0.99)
	D2	6.27 <i>bc</i> (0.35)	7.25 <i>abc</i> (0.95)	0.42 <i>bc</i> (0.11)	7.37 <i>cd</i> (0.96)	28.08 <i>a</i> (9.36)	5.28 <i>b</i> (0.54)	0.41 <i>b</i> (0.01)	9.58 <i>b</i> (0.80)	25.49 <i>b</i> (1.24)	8.39 <i>b</i> (0.86)	1.50 <i>b</i> (0.54)	14.28 <i>b</i> (1.82)	34.17 <i>b</i> (1.77)
Units		%					%				%			
P	0		0.38 <i>abc</i> (0.55)	0.0006 <i>a</i> (0.0003)	0.35 <i>a</i> (0.23)	1.31 <i>bc</i> (0.87)	5.15 <i>ab</i> (4.27)	0.06 <i>a</i> (0.03)	29.00 <i>ab</i> (7.30)	8.62 <i>a</i> (5.01)	7.36 <i>a</i> (5.48)	0.20 <i>a</i> (0.05)	39.79 <i>abc</i> (8.53)	12.44 <i>a</i> (5.73)
	Fm		0.99 <i>c</i> (0.19)	0.0021 <i>a</i> (0.0014)	0.92 <i>a</i> (0.95)	1.95 <i>c</i> (0.32)	5.95 <i>abc</i> (1.76)	0.08 <i>a</i> (0.03)	26.86 <i>ab</i> (3.21)	9.58 <i>a</i> (1.40)	7.73 <i>a</i> (1.45)	0.35 <i>a</i> (0.13)	35.18 <i>ab</i> (5.37)	13.36 <i>a</i> (1.29)
	D1		0.19 <i>ab</i> (0.13)	0.0015 <i>a</i> (0.0004)	0.19 <i>a</i> (0.03)	0.49 <i>ab</i> (0.27)	5.33 <i>abc</i> (1.52)	0.09 <i>a</i> (0.03)	24.87 <i>ab</i> (1.05)	8.22 <i>a</i> (2.80)	7.66 <i>a</i> (2.03)	0.27 <i>a</i> (0.04)	32.08 <i>ab</i> (2.24)	12.02 <i>a</i> (4.02)
	D2		0.10 <i>a</i> (0.04)	0.0027 <i>a</i> (0.0015)	0.24 <i>a</i> (0.08)	0.29 <i>ab</i> (0.18)	8.30 <i>bc</i> (0.69)	0.30 <i>b</i> (0.03)	33.93 <i>b</i> (2.83)	22.33 <i>b</i> (5.05)	14.16 <i>b</i> (0.90)	1.11 <i>a</i> (0.27)	51.93 <i>c</i> (2.35)	31.37 <i>b</i> (7.46)
PC	0		0.04 <i>a</i> (0.01)	0.0005 <i>a</i> (0.0004)	0.14 <i>a</i> (0.03)	0.08 <i>a</i> (0.06)	3.10 <i>a</i> (0.75)	0.05 <i>a</i> (0.02)	26.12 <i>ab</i> (2.36)	6.23 <i>a</i> (0.73)	5.60 <i>a</i> (1.17)	0.16 <i>b</i> (0.06)	39.68 <i>abc</i> (6.34)	10.65 <i>a</i> (0.83)
	Fm		0.81 <i>bc</i> (0.28)	0.0013 <i>a</i> (0.0005)	0.27 <i>a</i> (0.04)	1.60 <i>c</i> (0.46)	5.42 <i>abc</i> (0.62)	0.09 <i>a</i> (0.04)	28.02 <i>ab</i> (3.25)	12.57 <i>a</i> (3.26)	7.91 <i>a</i> (1.89)	0.36 <i>a</i> (0.08)	37.38 <i>abc</i> (3.45)	18.84 <i>a</i> (6.35)
	D1		0.08 <i>a</i> (0.08)	0.0009 <i>a</i> (0.0006)	0.13 <i>a</i> (0.03)	0.14 <i>a</i> (0.15)	4.40 <i>ab</i> (1.89)	0.08 <i>a</i> (0.02)	19.57 <i>a</i> (6.53)	6.24 <i>a</i> (1.93)	6.87 <i>a</i> (2.58)	0.27 <i>a</i> (0.11)	27.30 <i>a</i> (7.16)	10.48 <i>a</i> (2.54)
	D2		0.13 <i>a</i> (0.02)	0.0028 <i>a</i> (0.0003)	0.23 <i>a</i> (0.04)	0.24 <i>ab</i> (0.04)	9.33 <i>c</i> (1.05)	0.28 <i>b</i> (0.02)	30.21 <i>ab</i> (3.67)	22.21 <i>b</i> (4.46)	14.83 <i>b</i> (1.64)	1.00 <i>b</i> (0.24)	44.84 <i>bc</i> (4.80)	29.66 <i>b</i> (5.19)

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

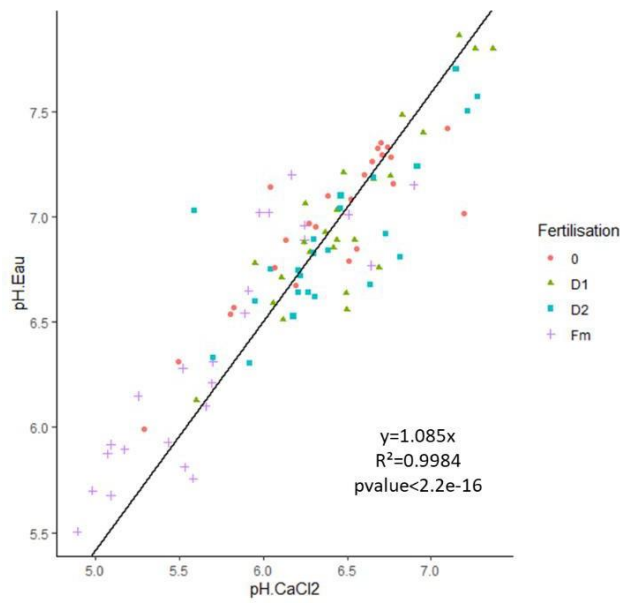


Figure SI 5-4: Relation between soil pH_{H_2O} and pH_{CaCl_2} regarding fertilization

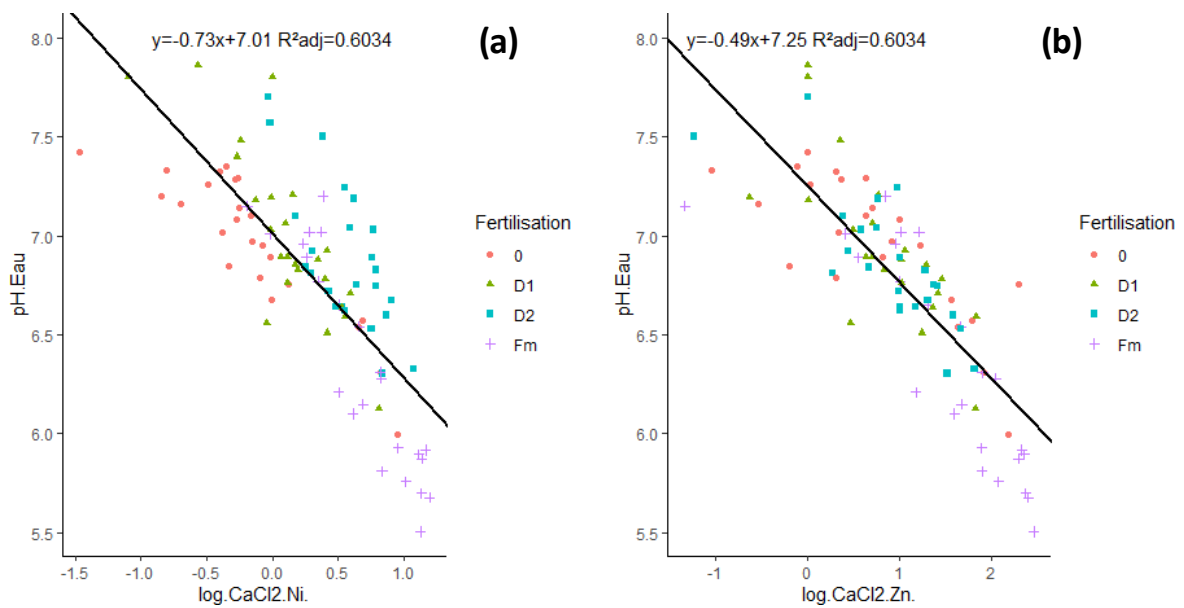


Figure SI 5-5: Scatter plot of pH regarding $\log_{CaCl_2}\text{-Ni}$ (a) and -Zn (b) grouped by the fertilization. A linear regression line linked both relations

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Table SI 5-6: Ratio of FM, D1, D2 modality on soil control (0) to evaluate the gain of elements regarding fertilization. Contents of C and total, extractable 1hEDTA and CaCl₂ of C, Ni, Cr, Cu and Zn are calculated with their mean, max, min values and standard deviation of the 3 blocs.

	Ratio	FM	D1	D2		Ratio	FM	D1	D2		
C	Mean	1.04	1.08	1.54	Cu	total Mean	1.02	1.00	1.22		
	Max	1.15	1.17	1.74		Max	1.09	1.10	1.47		
	Min	0.99	1.03	1.35		Min	0.97	0.91	1.02		
	sd	0.07	0.07	0.16		sd	0.05	0.08	0.19		
Ni	total	Mean	1.06	1.37	3.46	1HEDTA	Mean	1.07	0.96	1.48	
		Max	1.22	1.61	4.51		Max	1.11	1.02	1.74	
		Min	0.96	1.17	2.17		Min	1,04	0.91	1.25	
		sd	0.11	0.19	1.06		sd	0.03	0.05	0.24	
	1HEDTA	Mean	1.56	1.97	7.34	CaCl2	Mean	1.23	1.14	1.78	
		Max	1.75	2.10	10.15		Max	1.98	1.21	2.08	
		Min	1.36	1.83	5.00		Min	0.92	1.08	1.50	
		sd	0.16	0.13	2.23		sd	0.51	0.05	0.26	
	CaCl2	Mean	10.90	3.15	7.67	Zn	total Mean	1.02	0.98	1.07	
		Max	15.76	3.26	9.00		Max	1.06	1.07	1.16	
		Min	4.19	3.02	5.66		Min	0.99	0.90	0.99	
		sd	5.81	0.11	1.54		sd	0.04	0.10	0.10	
Cr	total	Mean	1.05	1.38	3.41		1HEDTA	Mean	1,71	1.17	2.76
		Max	1.20	1.78	4.05			Max	1.91	1.29	3.42
		Min	0.95	1.08	1.86			Min	1.58	1.00	1.93
		sd	0.11	0.30	1.04			sd	0.16	0.13	0.72
	1HEDTA	Mean	1.76	1.82	15.47		CaCl2	Mean	15.41	2.59	3.51
		Max	2.12	2.93	23.93			Max	37.39	3.52	6.40
		Min	1.63	0.99	7.22			Min	5.93	1.81	1.90
		sd	0.24	0.86	7.93			sd	14.88	0.82	2.07
	CaCl2	Mean	1.02	1.65	9.43						
		Max	2.90	2.57	20.05						
		Min	0.00	0.96	2.92						
		sd	1.35	0.75	7.79						

II. Prédiction des flux d'ETM apportées dans les sols au sein de la parcelle d'oranger

II.1. Flux d'ETM liés à l'apport de compost

L'apport successif de compost riche en nickel et en chrome géogènes va engendrer des effets d'accumulation d'ETM dans les Fluvisols en raison des faibles concentrations naturelles dans ces sols du bassin versant de la Foa. Les flux entrants en ETM liés aux apports de compost peuvent être mis en relation aux concentrations dans les sols afin d'évaluer leur proportionnalité et ainsi prédire l'évolution potentielle de la contamination.

Les flux entrants par apport ont été calculés suivant la formule suivante (Laurent et al. 2020) (Eq.1) :

$$F_a = \frac{r.M}{dp.\rho} \quad (1)$$

Avec F_a , le flux par apport ($\text{mg ETM.kg}^{-1} \text{ sol}$) ; r la quantité appliquée de compost (kgMS m^{-2}) ; M la concentration en ETM dans le compost (mg.kg^{-1}) ; dp la profondeur de sol influencée par l'apport de compost (m) ; ρ la densité apparente (1000 kg.m^{-3}).

Le flux cumulé (F_c) est calculé comme étant égal à la somme des différents apports sur une durée d'expérimentation donnée (n années).

Remarque : il est important de rappeler que l'apport de compost est réalisé au pied des arbres sur une surface équivalente à celle d'environ un mètre de diamètre et que les sols ne sont pas labourés. Ainsi, la profondeur d'influence correspond à 0,5 m en 1^{ère} année et 0,2 m à partir de la 2^{ème} année de culture. L'apport de compost correspond à 2,5 kg MS (dose 1) ou 10 kg MS (dose 2).

Les relations entre les flux d'ETM entrants et les concentrations en ETM dans les sols sont significativement linéaires pour le nickel et le chrome, avec des pentes proches de 0,70 ; ceci met en évidence des effets d'accumulation de ces deux ETM liés aux apports de compost (**Figure 5-12**). Pour le cuivre et le zinc, l'impact des apports de compost sur les flux entrants est beaucoup moins marqué, comme indiqué par les pentes plus faibles des relations linéaires (respectivement 0,49 et 0,53). Ces tendances sont imputables aux plus faibles concentrations en cuivre et en zinc dans le compost,

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

associées aux plus fortes concentrations en zinc notamment dans les sols en comparaison des flux entrants.

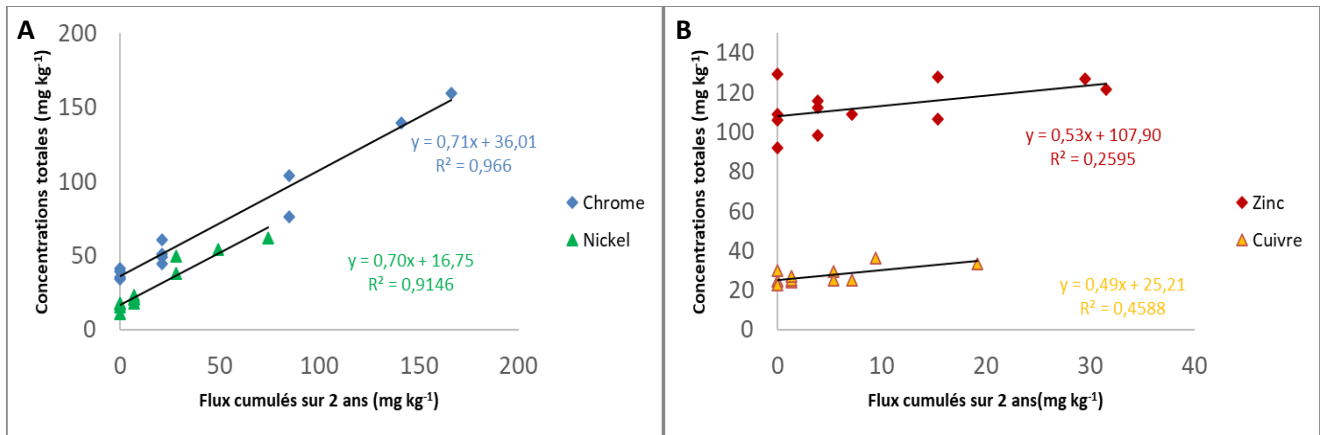


Figure 5-12 : Concentrations totales en chrome et nickel (A) et en cuivre et zinc (B) dans les sols (mg.kg^{-1}) en fonction des flux cumulés d'ETM apportés par le compost sur 2 ans

Les flux entrants d'ETM extractibles à l'EDTA (1h et 24h) ont également été confrontés aux concentrations de leurs homologues dans les sols (**Figure 5-13**). Pour l'ensemble des ETM étudiés, les relations entre les flux et les concentrations dans les sols étaient linéaires et très significatives. Cambier et al. (2019) ont également mis en évidence des relations significatives pour les différents ETM extraits à l'EDTA, excepté pour le nickel.

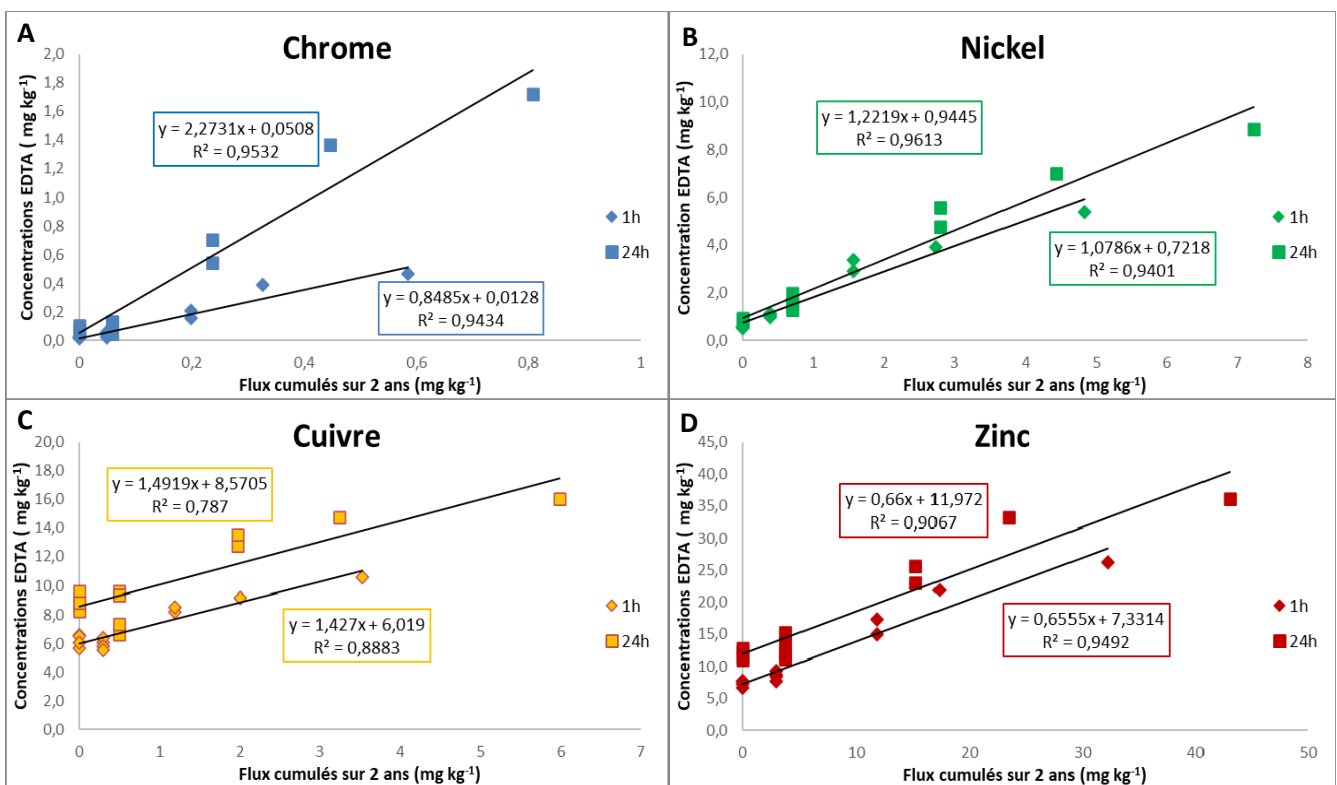


Figure 5-13 : Concentrations extractibles en chrome (A), nickel (B), cuivre (C) et zinc (D) à l'EDTA 1h et 24h dans les sols (mg.kg^{-1}) en fonction des flux cumulés d'ETM extractibles EDTA apportés par le compost sur 2 ans

Bien que ces relations soient significatives, il est apparu des différences entre les ETM :

Pour le cuivre comme pour le zinc, les pentes calculées étaient très proches aussi bien pour les relations calculées à partir des données EDTA 1h, qu'à partir des données EDTA 24h. Néanmoins, les valeurs des pentes étaient plus élevées pour le cuivre (environ 1,47) que pour le zinc (environ 0,65). Des tendances similaires ont été montrées par Cambier et al. (2019). Ces auteurs ont suggéré un rôle de la minéralisation du compost dans le sol après épandage pouvant conduire à des formes extractibles de cuivre à l'EDTA qui ne l'étaient pas initialement dans le compost. Ceci s'explique par les forts liens entre la matière organique et le cuivre (Amery et al. 2010; Manceau and Matynia 2010), et dans une moindre mesure du zinc (Antoniadis et Alloway 2002). Néanmoins, dans notre étude, la pente est semblable pour les extractions à 1 h et à 24 h, indiquant que la minéralisation du compost impacterait de manière proportionnelle les réservoirs mobilisables à court et long terme ; ce qui demeure questionnable.

Pour le nickel, les pentes estimées étaient légèrement plus élevées pour les relations calculées à partir des données EDTA 24 h (1,22), que celles issues des relations de l'EDTA 1 h (1,08). Ces résultats pourraient suggérer un impact du compost plus important sur le réservoir de nickel mobilisable à long terme après son épandage et suite à des apports répétés. Néanmoins, ils devront être confirmés lors de suivis pluriannuels, en raison de la faible différence mentionnée et des erreurs potentielles pouvant biaiser ces calculs.

Pour le chrome, les pentes calculées étaient nettement plus élevées pour les relations calculées à partir des données EDTA 24 h (2,28), que celles issues des relations de l'EDTA 1 h (0,85). Ces résultats suggèrent que les apports successifs sont susceptibles de modifier les réservoirs mobilisables à plus long terme. Dans le **Chapitre 1**, il a été démontré que le chrome était particulièrement présent dans la phase résiduelle du compost, notamment sous forme de chromite, et dans une moindre mesure dans la fraction réductible. Bien que considérée comme généralement faiblement altérable à court terme, la chromite pourrait constituer un réservoir important de chrome mobilisable une fois le compost épandu. En effet, certains auteurs ont mis en évidence un rôle de la dissolution de la chromite comme source de chrome dans les sols du Brésil (Garnier et al. 2009) et de Nouvelle-Calédonie (Traoré et al. 2008; Fandeur et al. 2009). Récemment, des auteurs ont mis en évidence des processus abiotiques et potentiellement biotiques de dissolution de la chromite dans les horizons oxydiques du profil latéritique de Goro (Nouvelle-Calédonie) (Wells et al. 2022). Si des tels processus doivent encore être explorés dans notre cas, les résultats suggèrent une mobilisation du chrome au cours du temps.

II.2. Quelle contamination potentielle suite à des apports répétés ?

Les relations linéaires existantes entre les concentrations totales des ETM dans les sols et les flux entrants par le compost, permettent de prédire l'évolution des concentrations totales suite à des apports répétés de compost. La directive 2008/98/CE a mis en place des seuils maximums en ETM au-delà desquels les boues de station d'épuration issues du traitement des eaux usées ne peuvent être épandues sur les sols. Les seuils en nickel et en chrome de cette Directive ont été pris en référence afin de comparer l'évolution des concentrations totales en nickel et en chrome dans les sols suite à des apports répétés de compost (**Tableau 5-10**). Dans la section précédente, les concentrations en chrome et en nickel atteignaient respectivement 160 mg.kg^{-1} et 70 mg.kg^{-1} dans les sols de la modalité dose 2 après 2 ans. Ainsi, un dépassement des concentrations totales en chrome et en nickel selon la directive 2008/98/CE est atteint dès la deuxième année d'épandage, en lien avec les concentrations importantes en ces deux ETM dans le compost épandu (Cf- Igeo). Néanmoins, l'évolution des concentrations en chrome et en nickel a été appréhendée pour les deux modalités de compost, dose 1, dont les apports respectent les flux annuels en ces deux ETM et dose 2 représentant une dose d'apport « agronomique ». Les calculs sont basés sur un apport de $2,5 \text{ kg MS}$ (dose 1) ou 10 kg MS (dose 2), de façon biennale, et considérant l'intégralité de la durée d'exploitation d'un tel verger, soit environ 25ans.

Ainsi, des flux entrants moyens de $20,8 \text{ mg Cr kg}^{-1} \text{ apport}^{-1}$ et de $7,61 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ apport}^{-1}$ pour la dose 1, et de $83 \text{ mg Cr kg}^{-1} \text{ apport}^{-1}$ et $30 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ apport}^{-1}$ pour la dose 2, sont considérés et additionnés à la concentration moyenne du fond pédo-géochimique naturel du sol témoin, soit $34,15 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ et $10,9 \text{ mg Ni kg}^{-1}$. Il apparaît qu'en l'espace de 10 ans, les concentrations totales en chrome et en nickel, auront atteint les concentrations maximales définies par la Directive 2008/98/CE, pour la dose 1 (**Figure 5-14**). À la fin de la durée d'exploitation du verger, les concentrations totales en chrome et en nickel auront atteint $304 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ et $110 \text{ mg Ni kg}^{-1}$, soit près de 10 fois les concentrations du fond pédo-géochimique naturel. Concernant la dose 2, les concentrations totales atteindront à la fin de la durée d'exploitation du verger, $1116 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ et $407 \text{ mg Ni kg}^{-1}$, soit 35 fois en moyenne les concentrations du fond pédo-géochimique naturel.

Ces calculs demeurent néanmoins imparfaits à ce stade. En effet, ils ne considèrent pas les pertes par lixiviation ou ruissellement, ou encore l'absorption racinaire. Ils ne considèrent pas les entrées atmosphériques potentielles par dépôts secs ou humides, ni l'impact de l'apport de paille ou le rôle des plantes de couverture. Enfin, ils sont calculés en tenant compte d'une densité apparente moyenne de 1 g.cm^{-3} qui ne varierait pas au cours du temps dans les 20 premiers cm de sol. Malgré ces biais, ils permettent de mettre en évidence l'évolution potentielle de la contamination au regard des concentrations en nickel et en chrome contenues dans ce type de compost. Enfin, et comme indiqué

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

dans ce manuscrit, si les concentrations totales permettent d'évaluer l'intensité de la contamination, elles ne donnent pas d'indication sur la mobilité des ETM dans le système sol-eau-plante des agrosystèmes. Ces résultats préliminaires devront être affinés à l'avenir afin d'appréhender la mobilité environnementale de ces ETM, en lien notamment avec la minéralisation du compost après épandage.

Tableau 5-10 : Concentrations en chrome, nickel, cuivre et zinc (mg kg^{-1}) mesurées dans le compost de l'étude correspondant aux valeurs moyennes de la Partie 1 mesurées par fusion alcaline.

	Compost de l'étude (mg kg^{-1})	Valeurs limites dans les sols agricoles (mg kg^{-1})*
Cr	1307 \pm 67	150
Ni	478 \pm 59	50
Cu	94 \pm 15	140
Zn	291 \pm 61	300

*Directive 2008/98/CE

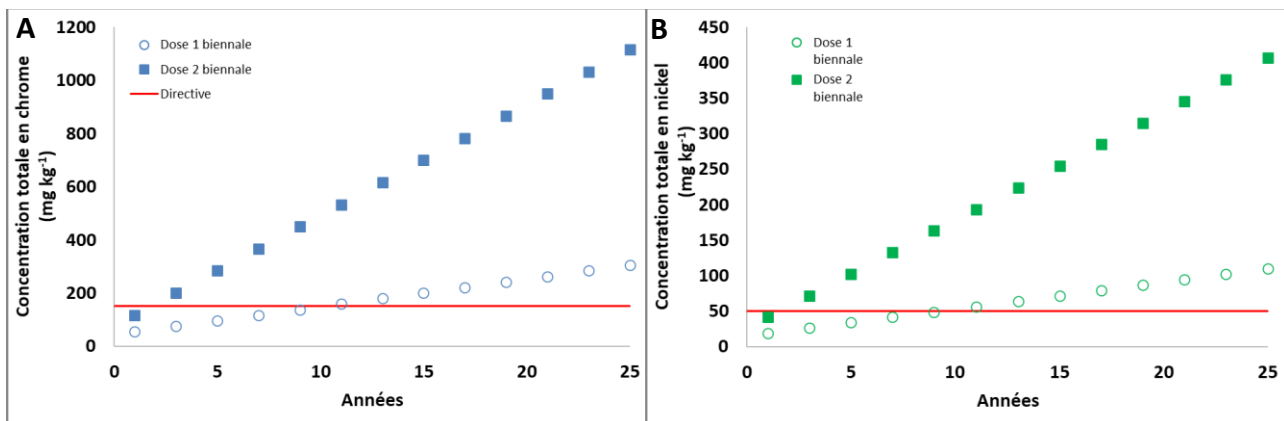


Figure 5-14 : Evolution des concentrations en chrome (A) et en nickel (B) (mg kg^{-1}) dans les sols amendés par le compost

II.3. Conclusion

L'évolution des concentrations totales en nickel et en chrome, représentant les éléments problématiques, sont partiellement prédictibles en raison des effets de concentration mis en évidence. Ainsi, même le plus petit apport de compost, augmentera inéluctablement les concentrations en chrome et en nickel lors d'épandage sur des sols dont le fond pédo-géochimique naturel serait faiblement concentré en ces éléments. Cependant, les concentrations totales ne permettent pas de prédire l'évolution des concentrations mobiles dans l'environnement. Ainsi, si les réservoirs mobilisables sont au moins partiellement définis par les apports de compost, nos résultats montrent qu'ils pourraient évoluer au cours du temps, notamment en lien avec la minéralisation du compost. D'autre part, les mécanismes de mise en solution sont également régis par des paramètres biogéochimiques, comme le pH, qui peuvent également être impactés par l'apport de compost. Ainsi, bien que les réservoirs mobilisables tendent à augmenter, ce n'est pas nécessairement le cas des concentrations en solution. Il serait ainsi judicieux de confronter les données acquises durant cette thèse à celles issues de modèles permettant de simuler la distribution solide/liquide des ETM, tel que le modèle WHAM (Windermere Humic Aqueous Model).

III. Soil management of line plantation has a greater impact on trace metal transfer than fertilization in a Navel orchard (New Caledonia)

III.1. Introduction

Composting of organic waste is a promising method to transform solid waste into fertilizer rich in nutrients. Indeed, many waste are suitable for composting such as sewage sludge, green waste, straw or manure (Gonawala and Jardosh 2018; Sayara et al. 2020). Recycling of these organic waste could represent a substitute for mineral fertilizer and has been more recently present as a possible contribution to carbon fluxes and to soil preservation (Mohamad et al. 2016; Buerkert et al. 2023). Compost is notably known for provide available nutrients for plants, for increasing soil organic matter, and subsequently for improving soil structure, water infiltration or microbial activity; but depending on the raw organic waste quality, composts can also bring contaminants in soils such as trace metals (Singh and Agrawal 2008; Tucker et al. 2020). Trace metals are non-biodegradable elements and tend to concentrate in soils or substrates (Greenway and Song 2002; Farrell and Jones 2009; Zhan et al. 2022). Copper (Cu) and zinc (Zn) are commonly present in compost with sewage sludge (Lopes et al. 2011; Tella et al. 2013; Tella et al. 2016). Geogenic trace metals, *i.e.*, Ni or Cr, less present in compost can also accumulated in the amended soils depending on organic waste applied and, on their concentration (Klein et al., 2023a; Tella, 2013).

Studies demonstrated that compost inputs engender a significant increase of extractable CaCl_2 and EDTA concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn in soils (Cambier et al. 2019; Klein et al., 2023b). Extractable CaCl_2 and/or EDTA concentrations of trace metals in soils can be representative of the phyto-availability of trace metal concentrations measured within the plant (Lebourg et al. 1996; Sterckeman and Fismes 2005). These correlations between chemical extractions and actual measured concentrations in plant organs are highly dependent on the plant and trace metal considered as well as on soil physicochemical parameters (Pinamonti et al. 1997a; Tremel-Schaub and Feix 2005; Doelsch et al. 2006; Smith 2009; Legros et al. 2013). In parallel, studies have shown that high levels of bioavailable trace metals in agricultural soils are likely to result in trace metal transfer in the soil-plant system until food chains (Doelsch et al. 2010; Galal 2015; Gupta et al. 2019). Transport and accumulation of trace metals in the plant organs can have negative effects on crop productivity, soil microbial activity and they ultimately are a great concern to human health due to their biotoxicity. Thus, consumption of contaminated fruits or vegetables may also result in trace metal accumulation in the body and may cause acute or chronic toxicity risks for human health (Gupta et al. 2019). Sanitary control of agricultural production quality is very important. National and international standards allowed to respect the quality of food products

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

by controlling and authorizing minimum reference daily intake rate of trace metals in food (US Environmental Protection Agency, Anses, WHO).

A way to valorize compost presenting trace metals concentrations could make sense in arboriculture system. Indeed, orchard is known to generally low accumulate trace metals (Pinamonti et al. 1997b; Menti et al. 2006; Cheng et al. 2015; Roba et al. 2016; Brunetto et al. 2017; Gori et al. 2019). Agronomical practices applied on orchard such as cultivation of soils with leguminous crops and input of organic fertilizer can reduce the availability of trace metals and potential toxicity induced to fruit trees (Brunetto et al. 2017; Ferreira et al. 2018). Indeed, leguminous crops are known to their Cu phytoremediation capacity which could thus reduce Cu accumulation in fruit trees (Andreazza et al. 2011; Pinto et al. 2014). By contrast, straw input could decrease soil pH and increase dissolved organic matter, engendering an enhance of trace metal bioavailability by forming soluble organo-metallic complexes (Su et al. 2021). In parallel, compost is known to have a buffer capacity and reduced available forms of trace metals released in soils (Cambier et al. 2019; Laurent et al. 2020; Klein et al., 2023, Part I). However, with soil acidification, *i.e.*, mineral fertilizer or straw inputs, soluble forms of Ni and Zn which are pH-dependent, could increase and be potentially available for plant uptake (Laurent et al. 2020; Klein et al., 2023b).

Thus, the hypothesis is that soil management of plantation lines could influence phytoavailability of trace metals brought by compost and thus the transfer of trace metal from soil to plants. To answer to this question, we first compared CaCl_2 and EDTA extractions performed on the soils to the trace metal concentrations measured in the leaves in order to study the predictive power of using chemical extractions to evaluate the phytoavailability of trace metals. Then, bioaccumulation factor of trace metals in leaves and translocation until the oranges were studied in orange trees of the orchard parcel in order to evaluate toxicity for human health to consume orange grown in the parcel amended with compost and regarding soil managements.

III.2. Materiel and methods

III.2.1. Study site and agronomical practices

The field experiment, a Navel orchard, is located in the IAC's agronomic research station in Pocquereux (21°43'895'S; 165°53'922'E; La Foa, New Caledonia), as described in **Part I Field experiment**, a same sampling campaign was applied with similar fertilization and soil management modalities. Soil sampling using in this study corresponding to sampling campaign of t_{3-1} and t_{3-2} .

Briefly, the experimental field is divided in 3 replication blocs with 8 modalities including 4 fertilization treatments: (1) soil negative control, without fertilization (0); (2) soil positive control, with a mineral fertilization (FM); (3) dose 1 of compost (D1); (4) dose 2 of compost (D2).

For the first year, the fertilizers were mixed in the planting hole. From the second year of cultivation, all fertilizer inputs, including composts, were applied on the surface without soil mixing because of surface-root trees. Inputs were divided into two parts along the cropping cycle, *i.e.*, 65% in July/August for the flowering and fruit setting and 35% in December for the fruit growing (**Table 5-11**).

Table 5-11: Trace metal input in soils; *mixed in the planting hole ** input divided in two parts (65% in July/August at flowering and fruit setting and 35% in December at fruit growing per tree)

Crop cycle	Spreading	Mineral fertilizer	Dose 1 compost	Dose 2 compost
Year 1: 2019-2020	Planting hole*	0.32.16	3 kg raw matter	12 kg raw matter
		2 kg	2.16 kg dry matter	8.63 kg DW
Year 2: 2020-2021	Surface**	15.5.20		12 kg raw matter
		0.25 kg raw matter		6.52 kg DW
		15.5.20		6 kg raw matter
		0.15 kg		2.96 kg DW

Compost applied is a mixture of sewage sludge obtained from the wastewater treatment plant of Noumea (50%), and green waste from house-garden and communal parks maintenance of Mont-Dore city (50%), produced in the composting platform of Nakutakouin, New Caledonia (CDE pers. com., 2019). The dose 1 of compost input was calculated for respecting the annual and 10-years fluxes of nickel (Ni) and chromium (Cr) inputs defined by the French regulation (NFU 44-051). The dose 2 input was based on N, P, and K concentrations in composts and agronomical needs of the orchard but as a consequence, the quantity of Ni and Cr added largely exceed French regulations (**Table 5-12**).

Those fertilization treatments were coupled with two types of soil management, *i.e.*, cover crop of legumes or straw mulching. The cover crop, *Arachis pintoï* were planted in December 2019. At the same time, 20 bales of straw of 250 kg each were applied on the row of the orchard in December 2019 and then 43 and 60 bales in June 2020 and March 2021, respectively.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Table 5-12: Physico-chemical parameters of the mineral fertilizers NPK 0.32.16 and 15.5.20 and composts used in the study, total content dry weight (DW) measured by alkali fusion and aqua regia and comparison with the limit values of NFU 44-051 regulation. Numbers in brackets correspond to standard deviation (n=2)

		pH _{H2O}	C	C/N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Ni	Cr	Cu	Zn
		-	g.kg ⁻¹	-	Alkali fusion (mg kg _{DW} ⁻¹)										
Mineral fertilizer	NPK 0.32.16	2.9			158 129	120 384	89 729	7 397	8 186	776	7 927	23	40	34	175
	NPK 15.5.20	6.5			24 416	135 729	5 636	18 391	260	78	570	6	16	18	275
Compost	2019	5.9 (0.0)	218 (5)	9.79	10 322 (116)	10 495 (183)	22 535 (88)	13 742 (211)	36 080 (1 111)	789 (23)	29 968 (583)	410 (26)	1 231 (207)	77 (3)	223 (9)
	2020	6.0 (0.0)	208 (23)	8.20	13 004 (30)	9 536 (385)	22 388 (444)	18 640 (526)	44 142 (2 716)	676 (67)	32 001 (2 421)	512 (10)	1 345 (17)	102 (5)	325 (21)
	Mean	5.9	212	8.73	12 110	9 855	22 437	17 007	41 454	714	31 324	483	1 307	94	291
	(sd)	(0.1)	(17)	(0.91)	(1549)	(617)	(326)	(2852)	(5 035)	(81)	(2 076)	(51)	(67)	(15)	(61)
		Aqua regia (mg kg _{DW} ⁻¹)													
Compost	2019				8 029 (129)	7 187 (54)	16 962 (370)	5 005 (25)	19 770 (701)	533 (8)	15 540 (410)	416 (24)	329 (22)	96 (10)	302 (36)
	2020				13 860 (349)	7 996 (483)	25 318 (336)	19 366 (626)	64 333 (6 122)	613 (61)	16 547 (1 505)	457 (16)	421 (21)	96 (6)	315 (12)
	Mean				11 916	7 726	22 533	14 579	49 479	586	16 212	443	391	96	310
	(sd)				(3 375)	(579)	(4 831)	(8 303)	(26 090)	(63)	(1 213)	(26)	(55)	(4)	(11)
NFU 44-051 regulation												60	120	300	600

III.2.2. *Sampling of orange trees organs: leaves and fruits*

Leave and fruit samplings were realized during the two first cropping cycle, at the end of the warm season as preconized by Mademba-Sy et al. (2012). Fully expanded leaves were sampled once a year in April 2020 and 2021, *i.e.*, respectively t_{8-1} and t_{8-2} in accordance with the maturity of the fruits. Leaves were sampled at the four cardinal points, on the upper third of the crown located at a sunny position. One tree out of two was sampled, a sample consisted thus of a composite sample of six trees for each modality in each block. Oranges were sampled only during the second year, *i.e.* April 2021 (t_{8-2}), because only few modalities have produced fruits during the first year of sampling. For each bloc and modality, one orange by tree was kept representing an average for each modality. Orange production was heterogeneous for each tree, one orange per tree was kept as best as production allowed for all modalities. Both leaves and fruits sampled were kept at -20°C in the dark until physical and chemical analyses.

Leaves were washed with tap water and rinsed with ultrapure water. Fresh and dry mass of the leaves were measured before and after oven drying at 60°C for 72 h. Leaves were then finely ground for chemical analysis. Oranges, after being rinsed with tap water and ultrapure water, were cut into quarters, keeping one quarter out of two for analysis. Peel was separated from the pulp and seeds, if any, were removed. Pulp was freeze-dried and stored at -20°C to avoid rewetting due to hygroscopic characteristics of these samples, linked to the presence of sugar. Peels were dried in an oven at 60°C for 72 h.

III.2.3. *Physical and chemical analyses*

For soil and compost analyzes, analyzes were performed at the LAMA laboratory (ISO 9001, Laboratoire des Moyens Analytiques, US Imago IRD, Nouméa, New Caledonia). Samples were air-dried, sieved to 2 mm and grounded to 0.25 mm. Residual water was determined by drying samples at 100°C for 24h. Total concentrations of major and trace elements P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ni, Cr, Cu and Zn were determined by alkali fusion (NF ISO 14 869-2) and then analyzed by ICP-OES using a VARIAN® 730ES spectrometer. Pseudo-total concentrations were aqua regia digestion (NF EN 13 650) and then analyzed by ICP-OES or ICP-MS using a PERKIN ELMER® NexION 350x Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. EDTA 0.05M extractable concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn of soils and composts have been evaluated by the "BCR" method with 1:10 ratio and 1h shaking (Quevauviller, 1998). CaCl_2 0.01M extractable concentrations with 1:10 ratio and 2h shaking (ISO 21268-2, 2019; Houba et al., 1990; Lebourg et al., 1996).

For leaves, concentrations of phosphorus (P), magnesium (Mg), potassium (K), calcium (Ca), nickel (Ni), chromium (Cr), copper (Cu) and zinc (Zn) were measured by double calcination of HCl/HF digestion according to an intern protocol of US49 of CIRAD Montpellier (Comité Inter Institut d'étude des techniques analytiques 1973; Bonvalet and Casassas 1986). Final solution was analyzed by ICP-MS (iCAP™ TQ, at GPTR AETE-ISO platform, OSU-OREME/Université de Montpellier). For fruits, concentrations of Ni, Cr, Cu and Zn were measured by HNO₃/H₂O₂ digestion according to an intern protocol of LAMA (US IRD Imago, Nouméa). Final solution was analyzed by ICP-MS (PERKIN ELMER®).

III.2.4. Bioaccumulation and transfer factors

Sanitary risk assessment was evaluated according to bioaccumulation factor (BCF) or translocation factor (TF) of trace metals. Bioaccumulation of trace metals into the plant was defined according to ratio of trace metal concentrations in plant organs on the concentration measured in the soils (Eq.1).

$$BCF = \frac{[TME]_{Leaves}}{[TME]_{Soil}} \quad (1)$$

Where BCF, bioaccumulation factor; [TME]_{plant} trace metal concentration (mg kg⁻¹) measured in leaves; [TME]_{soil} trace metal concentration (mg kg⁻¹) measured in soils. Three BCF were considered in this study: BCF_{total} represented bioaccumulation factor calculated according to the total concentration of trace metals in the soils, BCF_{EDTA} according to the extractable EDTA concentration of trace metals in soils, BCF_{CaCl2} according to the extractable CaCl₂ concentration of trace metals in soils.

Translocation factor of trace metals into the plant was calculated regarding the ratio of the trace metal concentration in the plant organs, *i.e.*, concentration measured in the fruits on the leaves. (Eq. 2).

$$TF = \frac{[TME]_{Fruits}}{[TME]_{Leaves}} \quad (2)$$

Where TF, translocation factor ; [TME]_{Fruits} means trace metal concentrations measured in peels and pulps (mg kg⁻¹); [TME]_{Leaves} trace metal concentrations measured in leaves (mg kg⁻¹). A TF ratio below 1 means that trace metal concentrations were higher in fruits than in leaves and the inverse in the case of TF is higher than 1.

Human biotoxicity can be assessed by comparing the estimated daily ingestion dose (EDI) of Ni, Cr, Cu and Zn and the reference dose (RfD) that a person can ingest a substance over a lifetime without

adverse health effect (Saha and Zaman 2013). EDI depends thus of the daily orange consumption and the body weight of the consumer (Eq. 3).

$$EDI = \frac{C_m \times C_f \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-3} \quad (3)$$

Where C_m , trace metals concentration (mg kg^{-1}); C_f , conversion factor (0.15) in order to obtain dry mass of orange considering a humidity percentage of 85 %; IR , daily ingestion rate corresponding to 1 orange per day with an average fresh weight of 200 g (Mademba-Sy et al. 2012); EF , exposition frequency estimated to 365 days per year; ED , exposition time, *i.e.*, 70 years; BW , body weight of a person was considered to be 70 kg for this study; AT , average exposure time for non-carcinogens substances, *i.e.*, 360×70 days.

Then, risk assessment was established by HQ corresponding to the estimated daily ingestion dose (EDI) on the reference dose (RfD in $\text{mg kg BW}^{-1} \text{day}^{-1}$) (Ed. 4).

$$HQ = \frac{EDI}{RfD} \quad (4)$$

According to US EPA, RfD corresponded to $0.02 \text{ mg kg BW}^{-1} \text{day}^{-1}$ for Ni; $0.0035 \text{ mg kg BW}^{-1} \text{day}^{-1}$ for Cr; $0.04 \text{ mg kg BW}^{-1} \text{day}^{-1}$ for Cu; $0.3 \text{ mg kg BW}^{-1} \text{day}^{-1}$ for Zn.

III.2.5. Control quality and statistical analysis

All glassware used for the experiments was previously rinsed with HNO_3 (10 %) overnight and rinsed with ultra-pure water. The reagent blanks were negligible and blank concentrations were systematically subtracted from sample concentrations. All the data presented are blank corrected. Quality of chemical analysis was ensured by reference samples of palm and strawberry plants to validate the chemical analyses performed on the plants.

Triplicates were realized and represented the 3 blocks of the parcel. For leaves, a mixed linear model analysis was performed and then analyzed using a three-factor ANOVA (time, fertilization, soil management) and including the block as a random factor. The data were log transformed to fit a normal distribution in order to allow statistical treatment. For oranges, statistical results were obtained using a linear mixed model followed by a two-factor ANOVA (fertilization and soil management). For all statistical treatments, the confidence interval was at 95 %. Statistical differences for each individual were highlighted using a pairwise (t-test). Correlation matrix was performed using the Pearson method to measure the linear relationship between two variables.

III.3. Results

III.3.1. Trace metal concentrations in soils

Soil total and extractable EDTA and CaCl₂ concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn can be found in **Figure 5-15**. Total concentrations of trace metals varied in the increasing sequence Cu (between 20 and 50 mg kg⁻¹) = Ni (between 10 and 70 mg kg⁻¹) < Cr (between 40 and 160 mg kg⁻¹) < Zn (between 80 and 160 mg kg⁻¹). Extractable EDTA and CaCl₂ concentrations followed the increasing sequence Cr (< 0.5 mg kg⁻¹ and < 0.4 µg L⁻¹, respectively) < Ni (< 6 mg kg⁻¹ and < 15 µg L⁻¹, respectively) < Cu (< 11 mg kg⁻¹ and < 8 µg L⁻¹, respectively) < Zn (< 30 mg kg⁻¹ and < 250 µg L⁻¹, respectively). Cr followed same pattern for all type of extraction with a fertilization effect, concentrations increased in modalities such as 0 < FM < D1 < D2. Similarly, Ni had a same increasing sequence with compost input, except extractable CaCl₂ where concentrations were the highest in FM modality (around 10 µg L⁻¹). For Cu, total concentrations did not vary with fertilization but were significantly higher in soils with straw. Extractable EDTA and CaCl₂ concentrations were as well the highest in straw modality, and especially in PD1. For Zn, although total concentrations did not vary, extractable EDTA concentrations were the highest in D2 modality (around 25 mg kg⁻¹) and in FM modality for extractable CaCl₂ concentrations (around 100 µg L⁻¹).

III.3.2. Trace metal concentrations in leaves

Over the two years study, concentrations of major and minor elements contained in the leaves varied on average for all modalities combined, in ascending order: Cr (0.18 ± 0.13 mg kg⁻¹) < Ni (0.62 ± 0.35 mg kg⁻¹) < Cu (2.48 ± 0.7 mg kg⁻¹) < Zn (16.96 ± 3.53 mg kg⁻¹) < Mn (28.41 ± 13.2 mg kg⁻¹) < Fe (75.75 ± 15.6 mg kg⁻¹) < P (2131.5 ± 585.3 mg kg⁻¹) < Mg (3 061.88 ± 418.69 mg kg⁻¹) < K (17 838.89 ± 2 556.35 mg kg⁻¹) < Ca (22 036.07 ± 2 764.5 mg kg⁻¹) (**Table 5-13**). Significant correlations both positive and negative between the different elements were highlighted in **Figure 5-16**. Concentrations of Cr measured in leaves significantly decreased when P and Cu concentrations increase. Concentrations of Ni increased with those of Na, Mg and Zn. Concentrations of Cu increased in parallel with those of Mg and P. Finally, concentrations of Zn increased with those of Na, Mg and Fe.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

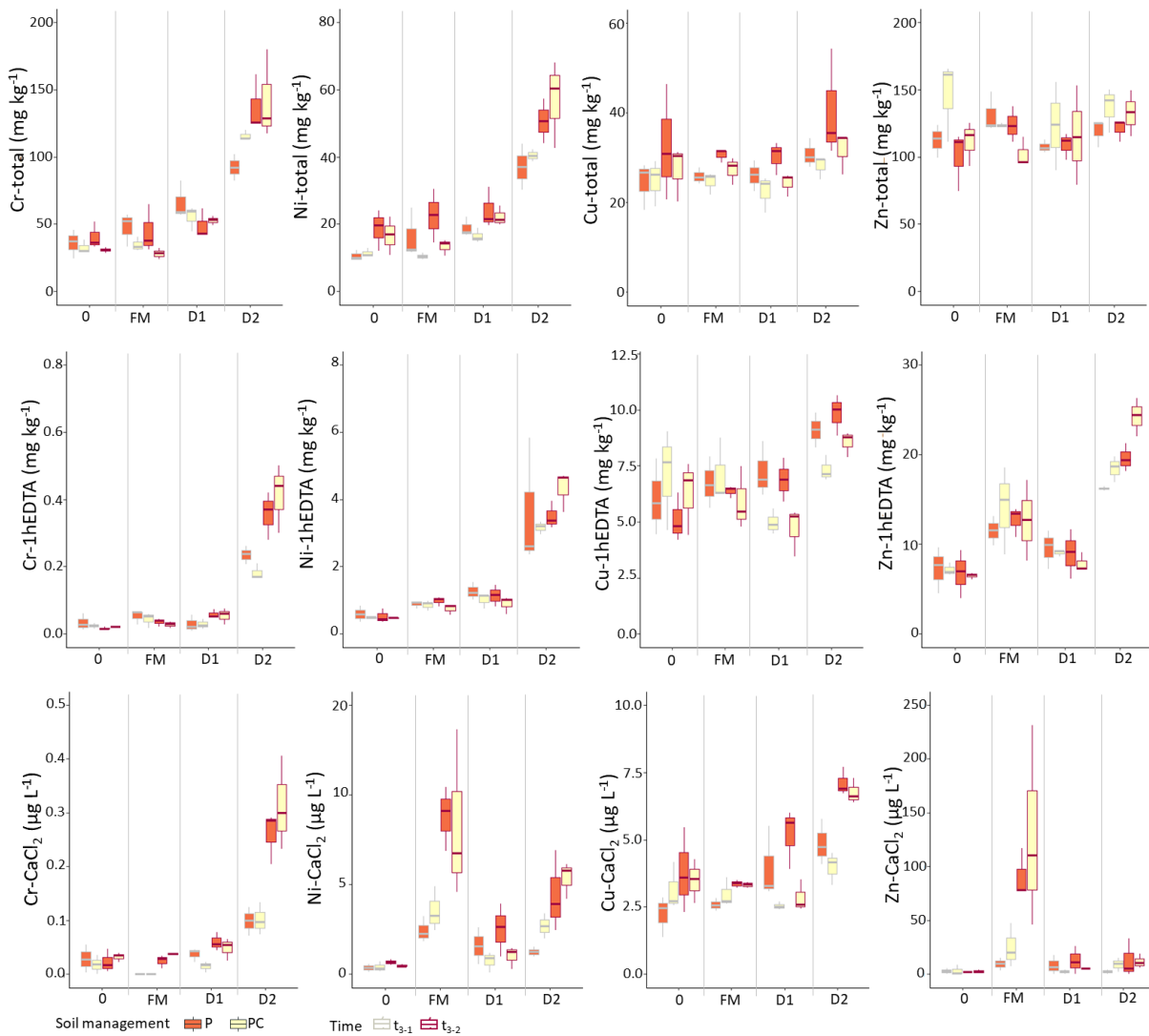


Figure 5-15 : Evolution of Cr, Ni, Cu and Zn concentrations of total and extractable EDTA (mg kg^{-1}) and CaCl_2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) in soils in two sampling campaigns (t_{3-1} and t_{3-2}) for the different fertilization modalities, i.e., control without fertilization 0, positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input, and soil management modalities, i.e., straw mulch (P) and cover crop (PC).

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Table 5-13: Mean concentrations (mg kg⁻¹) of calcium (Ca), potassium (K), magnesium, (Mg), phosphorus (P), sodium (Na), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), nickel (Ni) and chromium (Cr) measured in Navel leaves in two sampling campaigns (t₈₋₁ and t₈₋₂) for the different fertilization modalities, i.e., control without fertilization (0), positive control with mineral fertilization (FM), dose 1 (D1) and dose 2 (D2) of compost input, and soil management modalities, i.e., straw mulch (P) and cover crop (PC). Numbers in bracket represent standard deviation (n=3).

			Ca mg kg ⁻¹	K mg kg ⁻¹	Mg mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	Na mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹
t8-1	P	0	25 403 <i>bc</i> (2762)	19 056 <i>de</i> (1086)	3 194 <i>abc</i> (225)	1 651 <i>a</i> (72)	198 <i>a</i> (64)	79.6 <i>abcde</i> (6.5)	39.4 <i>abc</i> (14.7)	18.6 <i>abc</i> (3.3)	2.34 <i>abcd</i> (0.32)	0.674 <i>a</i> (0.304)	0.213 <i>a</i> (0.021)
		FM	20 380 <i>ab</i> (2096)	21 686 <i>ef</i> (887)	3 487 <i>bc</i> (524)	2 362 <i>abc</i> (382)	302 <i>a</i> (160)	75.1 <i>abcd</i> (7.3)	30.3 <i>abc</i> (2.6)	20.4 <i>bc</i> (1.8)	2.67 <i>abcd</i> (0.32)	1.34 <i>a</i> (0.884)	0.157 <i>a</i> (0.013)
		D1	21 366 <i>abc</i> (3043)	17 164 <i>cd</i> (785)	3 112 <i>abc</i> (199)	1 637 <i>a</i> (89)	261 <i>a</i> (110)	77.6 <i>abcde</i> (2.8)	21.5 <i>abc</i> (6.2)	21.0 <i>c</i> (4.4)	2.15 <i>abcd</i> (0.10)	0.662 <i>a</i> (0.321)	0.373 <i>a</i> (0.191)
		D2	21 348 <i>abc</i> (764)	18 901 <i>de</i> (2225)	3 175 <i>abc</i> (219)	1 750 <i>a</i> (106)	210 <i>a</i> (73)	76.7 <i>abcd</i> (2.4)	19.0 <i>ab</i> (3.2)	18.8 <i>abc</i> (1.7)	2.03 <i>ab</i> (0.31)	0.342 <i>a</i> (0.057)	0.187 <i>a</i> (0.065)
	PC	0	22 731 <i>abc</i> (1 722)	18 183 <i>cd</i> (473)	3 069 <i>abc</i> (197)	2 057 <i>abc</i> (216)	244 <i>a</i> (31)	95.9 <i>de</i> (13.1)	26.4 <i>abc</i> (3.0)	16.6 <i>abc</i> (1.4)	2.82 <i>bcd</i> (0.26)	0.469 <i>a</i> (0.107)	0.174 <i>a</i> (0.055)
		FM	18 418 <i>a</i> (1 167)	23 736 <i>f</i> (1133)	3 333 <i>abc</i> (347)	2 870 <i>bc</i> (183)	257 <i>a</i> (48)	86.5 <i>bcd</i> (7.4)	41.2 <i>abc</i> (21.3)	19.1 <i>abc</i> (2.0)	3.46 <i>d</i> (0.56)	0.867 <i>a</i> (0.301)	0.228 <i>a</i> (0.115)
		D1	22 574 <i>abc</i> (857)	19 170 <i>de</i> (519)	3 632 <i>c</i> (783)	2 384 <i>abc</i> (969)	298 <i>a</i> (175)	108 <i>e</i> (3.1)	23.8 <i>abc</i> (5.6)	19.8 <i>bc</i> (2.6)	3.19 <i>bcd</i> (0.57)	1.12 <i>a</i> (0.927)	0.189 <i>a</i> (0.024)
		D2	18 661 <i>a</i> (887)	17 894 <i>cd</i> (384)	3 159 <i>abc</i> (184)	1 904 <i>ab</i> (138)	192 <i>a</i> (35)	90.4 <i>cde</i> (23.0)	24.1 <i>abc</i> (2.7)	19.2 <i>abc</i> (3.0)	2.33 <i>abcd</i> (0.53)	0.638 <i>a</i> (0.246)	0.396 <i>a</i> (0.111)
t8-2	P	0	23 173 <i>abc</i> (2 962)	15 799 <i>abc</i> (1 087)	2 806 <i>abc</i> (86)	1 615 <i>a</i> (154)	156 <i>a</i> (2)	61.0 <i>a</i> (9.0)	42.3 <i>abc</i> (26.0)	14.4 <i>abc</i> (1.6)	2.07 <i>abc</i> (0.38)	0.584 <i>a</i> (0.273)	0.127 <i>a</i> (0.123)
		FM	22 438 <i>abc</i> (2 038)	17 945 <i>cd</i> (329)	2 526 <i>a</i> (223)	1 658 <i>a</i> (124)	161 <i>a</i> (32)	62.3 <i>ab</i> (4.4)	47.5 <i>c</i> (1.8)	13.1 <i>ab</i> (0.6)	1.66 <i>a</i> (0.05)	0.365 <i>a</i> (0.073)	0.357 <i>a</i> (0.566)
		D1	22 187 <i>abc</i> (1 848)	14 385 <i>ab</i> (1 249)	2 833 <i>abc</i> (175)	1 750 <i>a</i> (142)	148 <i>a</i> (21)	58.7 <i>a</i> (7.8)	24.2 <i>abc</i> (12.0)	13.7 <i>abc</i> (2.0)	2.10 <i>abc</i> (0.13)	0.556 <i>a</i> (0.296)	0.115 <i>a</i> (0.056)
		D2	20 082 <i>ab</i> (857)	17 309 <i>cd</i> (600)	2 614 <i>ab</i> (462)	1 861 <i>ab</i> (161)	133 <i>a</i> (46)	57.5 <i>a</i> (4.7)	19.4 <i>ab</i> (5.0)	12.6 <i>a</i> (2.7)	1.96 <i>ab</i> (0.378)	0.332 <i>a</i> (0.164)	0.230 <i>a</i> (0.168)
	PC	0	27 020 <i>c</i> (974)	16 872 <i>cd</i> (637)	2 815 <i>abc</i> (231)	2 846 <i>bc</i> (458)	203 <i>a</i> (52)	73.7 <i>abcd</i> (8.4)	23.2 <i>abc</i> (6.32)	15.3 <i>abc</i> (3.6)	2.85 <i>bcd</i> (0.99)	0.441 <i>a</i> (0.174)	0.144 <i>a</i> (0.095)
		FM	21 445 <i>abc</i> (3 277)	17 197 <i>cd</i> (442)	3 107 <i>abc</i> (40.1)	2 088 <i>abc</i> (423)	214 <i>a</i> (24)	74.9 <i>abcd</i> (4.1)	39.5 <i>bc</i> (9.7)	16.2 <i>abc</i> (2.7)	2.13 <i>abc</i> (0.51)	0.697 <i>a</i> (0.028)	0.044 <i>a</i> (0.019)
		D1	23 626 <i>abc</i> (2 189)	16 579 <i>bcd</i> (1145)	3 165 <i>abc</i> (689)	3 157 <i>c</i> (751)	198 <i>a</i> (47)	66.7 <i>abc</i> (4.3)	16.8 <i>ab</i> (1.1)	14.2 <i>abc</i> (0.7)	3.43 <i>cd</i> (1.15)	0.707 <i>a</i> (0.164)	0.061 <i>a</i> (0.008)
		D2	21 726 <i>abc</i> (2 874)	13 546 <i>a</i> (746)	2 965 <i>abc</i> (32)	2 515 <i>abc</i> (403)	179 <i>a</i> (34)	67.5 <i>abc</i> (10.0)	16.0 <i>a</i> (2.5)	18.4 <i>abc</i> (4.8)	2.51 <i>abcd</i> (0.37)	0.649 <i>a</i> (0.263)	0.040 <i>a</i> (0.023)

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

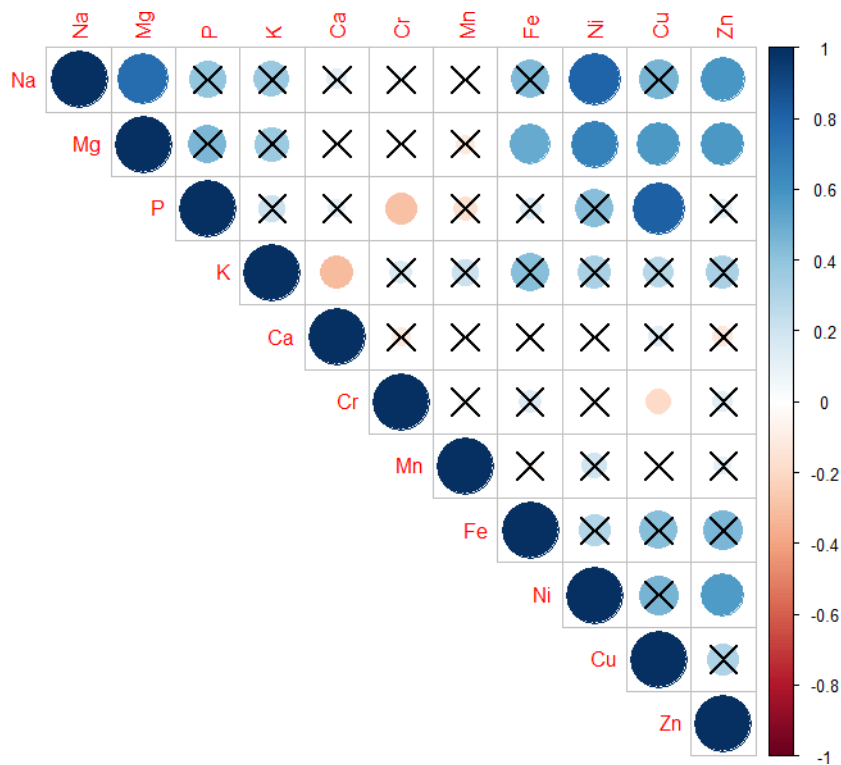


Figure 5-16: Correlation matrix of concentrations (mg kg^{-1}) of calcium (Ca), potassium (K), magnesium, (Mg), phosphorus (P), sodium (Na), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), nickel (Ni) and chromium (Cr) measured in Navel leaves in two sampling campaigns (t_{8-1} and t_{8-2}). Color and gradient indicate respectively the nature and the intensity of the correlation. Crosses correspond to a non-significant correlation at $p\text{-value}=0.05$.

III.3.3. Influence of agricultural practices on trace metal concentrations in leaves

A small fertilization effect was highlighted on trace metal concentrations measured in leaves (**Table 5.4**). Only concentrations of Ca, P and Mn in leaves were impacted by the fertilization. Indeed, Ca concentrations significantly increased in compost D2 modality compared to control soils 0, *i.e.*, from $18\,661 \pm 887 \text{ mg kg}^{-1}$ for P0 to $25\,403 \pm 2\,562 \text{ mg kg}^{-1}$ for PCD2 at t_{8-1} (**Table 5-13**). By contrast, P and Mn concentrations in leaves tended to decrease in the following order: FM > 0 > D1 > D2. Concentration of P in leaves ranged from $2\,870 \pm 183 \text{ mg kg}^{-1}$ in PCFM trees to $1\,750 \pm 106 \text{ mg kg}^{-1}$ in PD2 trees at t_{8-1} and for Mn from $47.5 \pm 1.8 \text{ mg kg}^{-1}$ in PFM trees to $16.0 \pm 2.5 \text{ mg kg}^{-1}$ in PCD2 trees at t_{8-2} .

Considering the overall dataset, soil management had a highly significant effect on the leaf concentrations of P, Fe and Cu. Indeed, these concentrations were clearly higher in the leaves of trees cultivated with cover crops compared to trees cultivated with straw mulch, whatever the fertilization modality.

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Table 5-14: Statistic effect of time, fertilization and soil management factors on the concentrations of major and minor elements in Navel leaves. Results came from a mixed linear model with bloc factor as a random factor. Asterisks correspond to p-value ranged <0.05-0.01 *, 0.01-0.001 **and <0.001 ***

	Fertilization	Soil management	Time
log(Ca)	***	ns	*
log(P)	ns	***	ns
log(K)	***	ns	***
log(Na)	ns	*	***
log(Mg)	ns	*	***
log(Mn)	***	ns	ns
log(Fe)	ns	***	***
log(Zn)	ns	ns	***
log(Cu)	.	***	**
log(Ni)	*	ns	*
log(Cr)	ns	ns	***

Concentrations of elements measured in leaves tended also to vary between two-sampling times, as suggested by the time effect (**Table 5-14**). Leaf concentrations of Mg, Fe, Zn and Cr tended to be lower in the second year of sampling, whereas the concentration of Na strongly increased.

Nevertheless, leaf concentrations of elements highly varied according to a same fertilization or soil management modality. Thus, the evolution of Cr, Cu, Ni and Zn leaf concentrations was as described below.

Leaf Cr concentrations highly significantly decreased with time and especially in fertilized modalities. For example, leaf concentrations of Cr for PCD2 trees were divided by close to 10 between t_{8-1} and t_{8-2} (**Table 5-13; Figure 5-17A**). For no fertilized trees (P0 and PC0), leaf concentrations of Cr were lower than in D1 and D2 trees at t_{8-2} when they were cultivated with cover crops in comparison with straw mulch.

Leaf Ni concentrations did not significantly vary regarding fertilization modalities (**Table 5-14; Figure 5-17B**). Indeed, leaf concentrations of Ni did not vary in no fertilized trees (P0 and PC0). Nevertheless, Ni concentrations measured in trees within the fertilized modalities, and particularly with the input of compost (D1 and D2) tended to be higher in the leaves of trees grown with cover crops (PC) compared to straw application (P). This was particularly notable and significant for D2 fertilization modality and at t_{8-2} for FM.

Leaf Cu concentrations were significantly higher for trees cultivated with cover crops, whatever the fertilization modality, *i.e.*, up to 1.6 times higher in PCD1 compared to PD1 at t_{8-2} (**Table 5-13; Figure**

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

5-17C). Concentrations of Cu did not vary much with time, excepted for FM fertilized trees for which the leaf concentrations significantly decreased between t_{8-1} and t_{8-2} for both soil management.

Leaf Zn concentrations did not vary with fertilization nor soil management modalities. However, Zn concentrations significantly decreased over time for all fertilization and soil management modalities (**Table 5-13; Figure 5-17D**). In the second year, concentrations of Zn in leaves tended to be higher in leaves from trees cultivated with cover crop, especially for FM and D2 modalities, as observed for Ni.

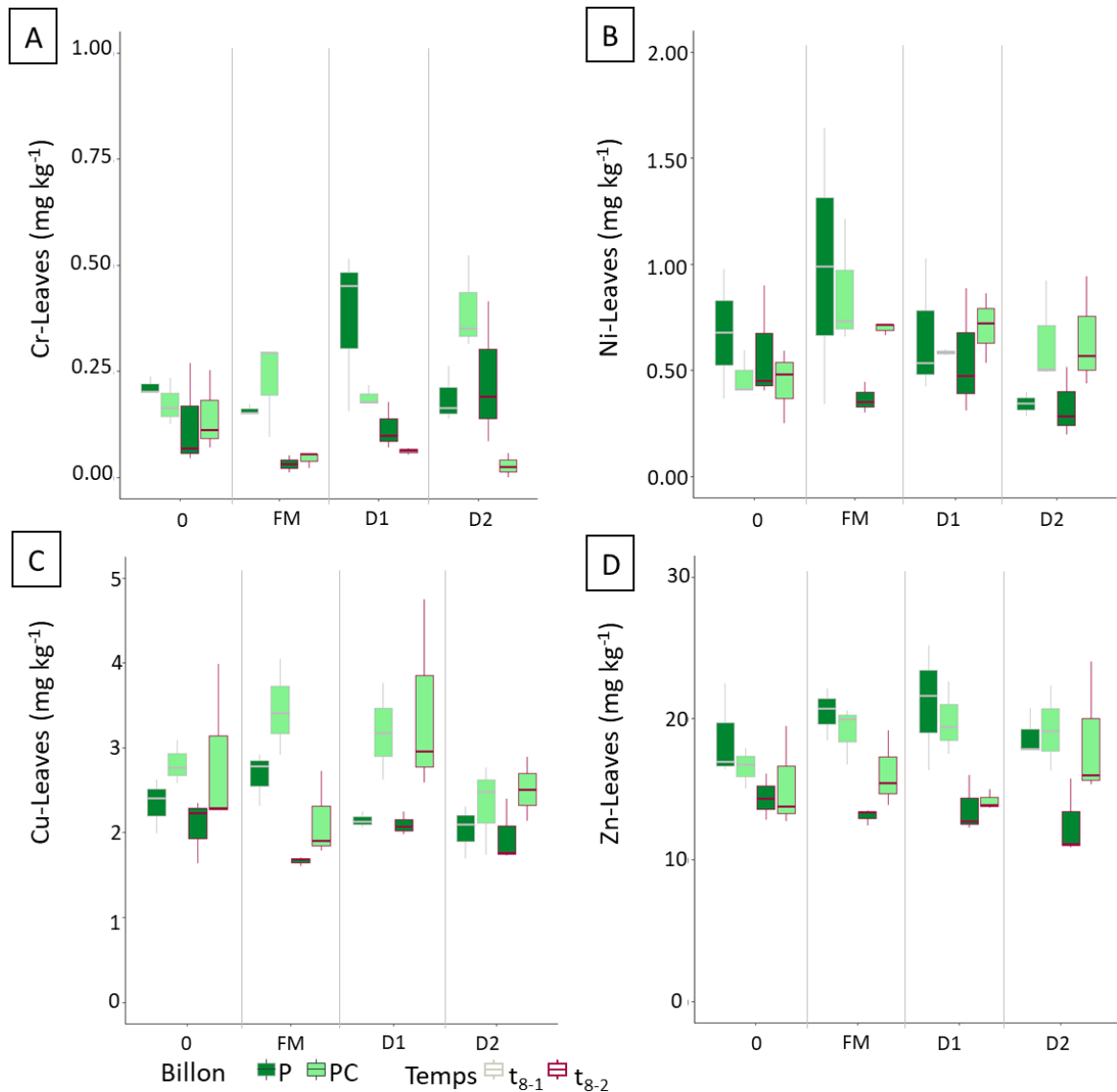


Figure 5-17: Evolution of Cr (A), Ni (B), Cu (C) and Zn(D) (mg kg^{-1}) concentrations measured in Navel leaves over the two years period (t_{8-1} and t_{8-2}) according to fertilization (0, FM, D1 et D2) and soil management (P et PC). Y scales were different for each trace metal, i.e., until 1 mg kg^{-1} for Cr, 2 mg kg^{-1} for Ni, 5 mg kg^{-1} for Cu and 30 mg kg^{-1} for Zn.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

III.3.4. Relationship between trace metal concentrations in leaves and extractable CaCl_2 , EDTA and total concentrations in soils

Leaf concentrations of Cr, Ni and Zn were not significantly correlated with extractable CaCl_2 , EDTA and total trace metal concentrations in soils (**Table 5-15**). Only Cu had a significantly but negatively linear regression between concentrations measured in leaves and extractable CaCl_2 and 1h-EDTA concentrations measured in soils (**Figure 5-18; Table 5-15**). However, and although significant, the explained variance was below 10%, suggesting a low quality of the model.

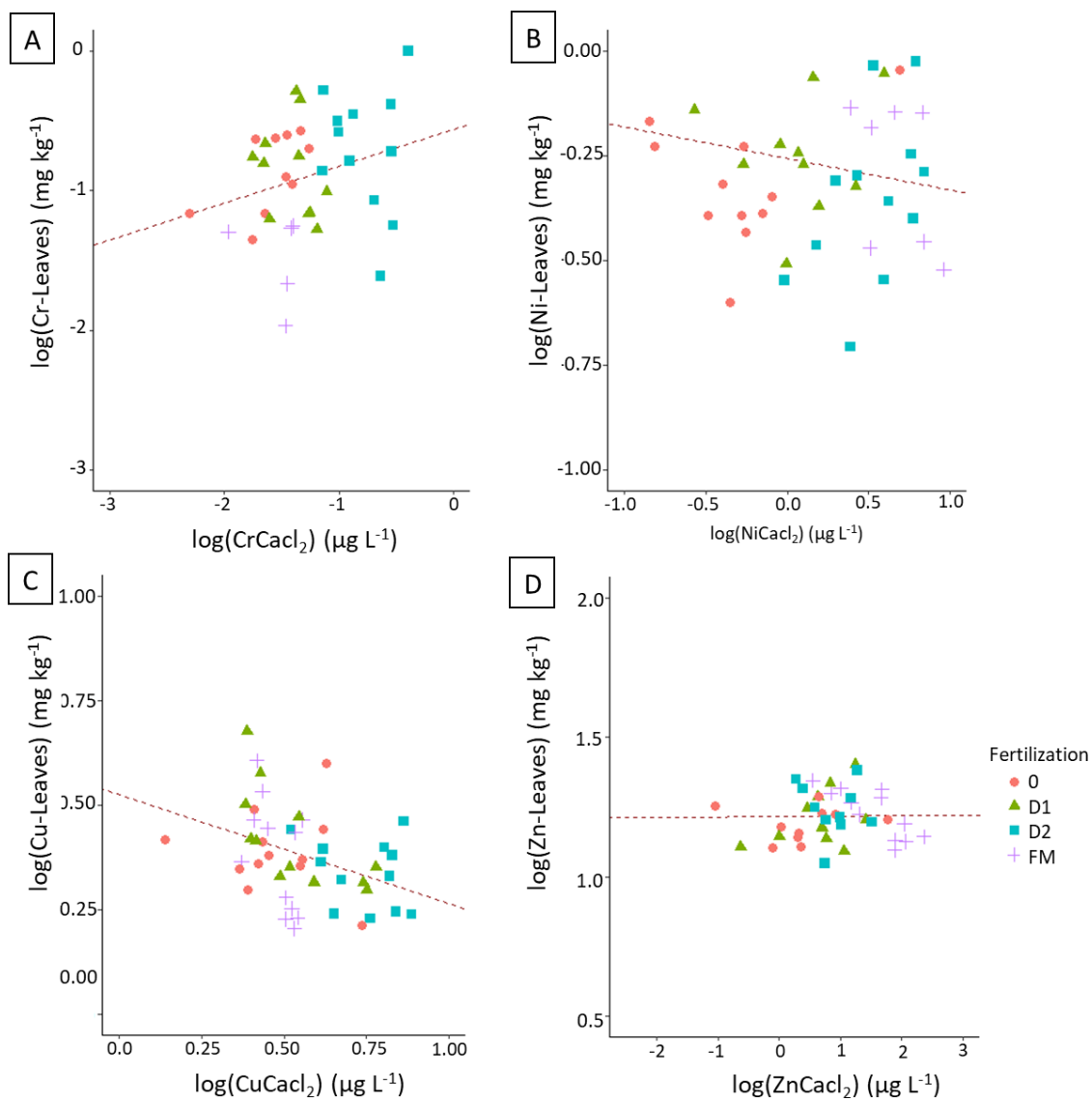


Figure 5-18: Log of trace metal concentrations in leaves Cr-Leaves (A), Ni-Leaves (B), Cu-Leaves (C) and Zn-Leaves (D) (mg kg⁻¹) according to their extractable CaCl_2 concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) in soils

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Table 5-15: Linear regression between leave concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn according to their extractable CaCl₂, EDTA and total concentrations measured in soils for all fertilization and soil management modalities combined. ns corresponded to not statistically fit with the linear regression model (*p*-value > 0.05) and R²*a* corresponded to adjusted R²

	log(ETM_{CaCl2})	log(ETM_{EDTA1h})	log(ETM_{EDTA24h})	log(ETM_{total})
log(Cr_{Leaves})	-0.56 + 0.26 Cr _{CaCl2} <i>ns; R²<i>a</i>=0.04</i>	-0.68 + 0.14 Cr _{EDTA1h} <i>ns; R²<i>a</i>=0.01</i>	-0.74 + 0.18 Cr _{EDTA24h} <i>ns; R²<i>a</i>=0.02</i>	-1.56 + 0.40 Cr _{total} <i>ns; R²<i>a</i>=0.04</i>
log(Ni_{Leaves})	-0.28 + 0.05 Ni _{CaCl2} <i>ns; R²<i>a</i>=-0.001</i>	-0.26 - 0.08 Ni _{EDTA1h} <i>ns; R²<i>a</i>=-0.01</i>	-0.24 - 0.06 Ni _{EDTA24h} <i>ns; R²<i>a</i>=-0.01</i>	-0.06 - 0.15 Ni _{total} <i>ns; R²<i>a</i>=0.01</i>
log(Cu_{Leaves})	0.53 - 0.26 Cu_{CaCl2} <i>p</i>-value=0.006; <i>R²<i>a</i>=0.13</i>	0.61 - 0.28 Cu_{EDTA1h} <i>p</i>-value=0.045; <i>R²<i>a</i>=0.06</i>	0.59 - 0.22 Cu _{EDTA24h} <i>ns; R²<i>a</i>=0.04</i>	0.81 - 0.30 Cu _{total} <i>ns; R²<i>a</i>=0.04</i>
log(Zn_{Leaves})	1.22 + 0.002 Zn _{CaCl2} <i>ns; R²<i>a</i>=-0.02</i>	1.14 + 0.07 Zn _{EDTA1h} <i>ns; R²<i>a</i>=0.013</i>	1.08 + 0.12 Zn _{EDTA24h} <i>ns; R²<i>a</i>=0.04</i>	0.73 + 0.23 Zn _{total} <i>ns; R²<i>a</i>=0.02</i>

III.3.5. Bioaccumulation factor and transfer of trace metal in the soil-tree system

III.3.5.1. Bioaccumulation factor of trace metals from soil to leaves

Considering the overall dataset, bioaccumulation factor (BCF) calculated on total trace metal concentrations ranged regarding trace metal considered in the increasing order Cr < Ni = Cu < Zn, with BCF_{total} below 1 for all trace metals (**Figure 5-19**). For BCF calculated regarding extractable CaCl₂ and EDTA trace metal concentrations, trace metals range in the increasing order Cu < Ni < Zn < Cr with a BCF higher than 10 for Cr and Zn. A highly significative fertilization effect impacted the variation of BCF which tended to decrease with the input of fertilization and thus, especially with compost D2 modality (**Table 5-16, Figure 5-19**). Significant soil management and time effects observed depend on the trace metal considered and are detailed below.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

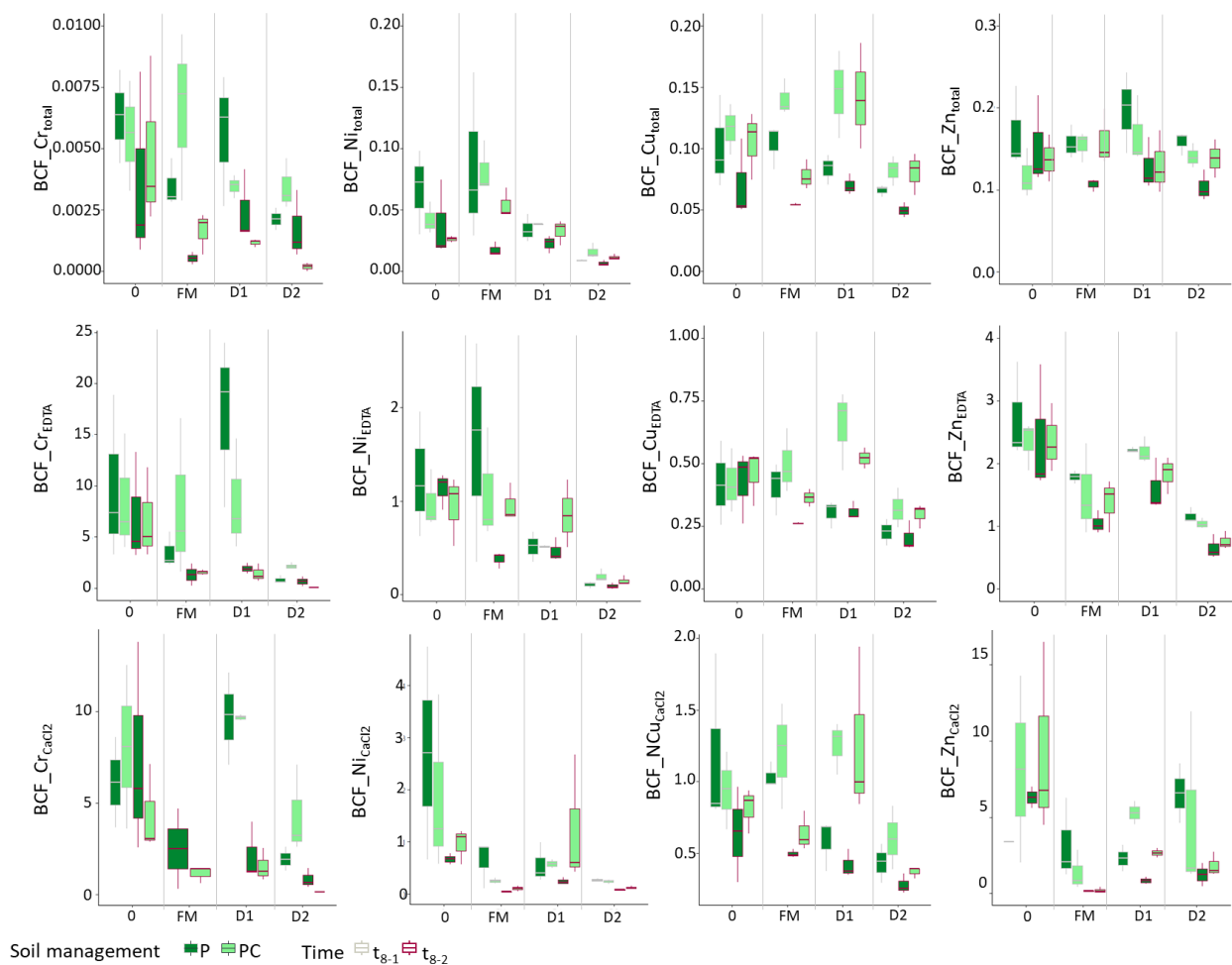


Figure 5-19: Evolution of bioaccumulation factor (BCF) from total, EDTA and CaCl_2 concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn to leaves regarding fertilization (0, FM, D1 and D2), soil management (P and PC) between t_{8-1} and t_{8-2} . Y scale was different for each BCF.

Table 5-16: Statistic effect of time, fertilization and soil management of Cr, Ni, Cu and Zn bioaccumulation factors (BCF) by considering concentrations measured in leaves and extractable CaCl_2 ($\text{BCF}_{\text{CaCl}_2}$), EDTA (BCF_{EDTA}) and total ($\text{BCF}_{\text{total}}$) concentrations in soils. Results are issues from a mixed linear regression model with the bloc as a random factor.

	Fertilization	Soil management	Time
$\log(\text{Cr-BCF}_{\text{total}})$	**	ns	*
$\log(\text{Ni-BCF}_{\text{total}})$	***	**	***
$\log(\text{Cu-BCF}_{\text{total}})$	***	***	***
$\log(\text{Zn-BCF}_{\text{total}})$	ns	ns	**
$\log(\text{Cr-BCF}_{\text{EDTA}1\text{h}})$	***	ns	***
$\log(\text{Ni-BCF}_{\text{EDTA}1\text{h}})$	***	*	ns
$\log(\text{Cu-BCF}_{\text{EDTA}1\text{h}})$	***	***	.
$\log(\text{Zn-BCF}_{\text{EDTA}1\text{h}})$	***	ns	***
$\log(\text{Cr-BCF}_{\text{CaCl}_2})$	***	ns	***
$\log(\text{Ni-BCF}_{\text{CaCl}_2})$	***	ns	***
$\log(\text{Cu-BCF}_{\text{CaCl}_2})$	***	***	***
$\log(\text{Zn-BCF}_{\text{CaCl}_2})$	***	ns	***

Cr-BCF had a similar pattern between BCF calculated by considering extractable CaCl_2 , EDTA and total soil concentrations. Cr-BCF was significantly lowest for compost D2. Furthermore, BCF decreased significantly in the second year regardless of the fertilization applied, mineral fertilization or compost, with no variation for the control. Soil management did not imply a significant effect on the evolution of the BCF.

Ni-BCF had a relatively similar pattern between BCF calculated with extractable CaCl_2 , EDTA and total soil concentrations. A highly significant effect of fertilization was observed, with the lowest BCF for compost D2 modality. Although there was no difference in the control, a significant effect of soil management showed a higher BCF for trees planted with cover crops and especially for D1, D2 and at t_{8-1} for FM fertilization modalities. Moreover, BCF decreased significantly in the second year, especially for $\text{BCF}_{\text{total}}$ and $\text{BCF}_{\text{CaCl}_2}$, whatever the fertilization and soil management modalities.

Cu-BCF showed once again a similar variation between BCF calculated with extractable CaCl_2 , EDTA and total soil concentrations. BCF decreased very significantly with fertilization according to the order $\text{D1} > \text{FM} = 0 > \text{D2}$ for cover crop and $0 = \text{FM} > \text{D1} > \text{D2}$ for straw. For all modalities, trees planted with cover crops exhibited a significantly higher BCF than those with straw. Moreover, $\text{BCF}_{\text{CaCl}_2}$ decreased significantly in the second year.

Zn-BCF showed different pattern of variations depending on the BCF calculated. Indeed, $\text{BCF}_{\text{total}}$ did not vary significantly with fertilization nor soil management. Only a significant effect of the time factor was observed with a significant decrease of $\text{BCF}_{\text{total}}$ in the second year, particularly for trees planted with straw, except for the control and PD1. In contrast, BCF_{EDTA} and $\text{BCF}_{\text{CaCl}_2}$ varied significantly with fertilization, in the increasing order $\text{D2} < \text{FM} < \text{D1} < 0$ for BCF_{EDTA} and $\text{FM} < \text{D1} < \text{D2} < 0$ for $\text{BCF}_{\text{CaCl}_2}$. Both decreased significantly in the second year, except for the control. Although no significant effect of soil management was observed, $\text{BCF}_{\text{CaCl}_2}$ tended to be lower for trees planted with straw for compost D1 modality.

III.3.5.2. Concentrations and translocation factors of trace metals into the fruits

Fruits harvested in the second year had low trace metal concentrations, *i.e.*, $< 15 \text{ mg kg}^{-1}$ and which varied according to the following increasing sequence $\text{Cr} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Concentrations of Cr in pulp were usually under the detection limit of ICP-MS measurement and remained similar in peel regardless of the fertilization and soil management modalities (**Figure 5-20**). There was no significant effect of fertilization or soil management modalities on trace metal concentrations contained in peels and pulps.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

Only Cu had higher concentrations in pulp at PD1 compared to PFM. For Ni, pulp concentrations were higher in oranges from the cover crop modalities for FM and D2 compared to straw, as described for leaves (**Figure 5-18**). For Zn, a trend was observed with higher concentrations measured in peels and pulps in oranges from trees grown with straw mulch with FM and D1 fertilization.

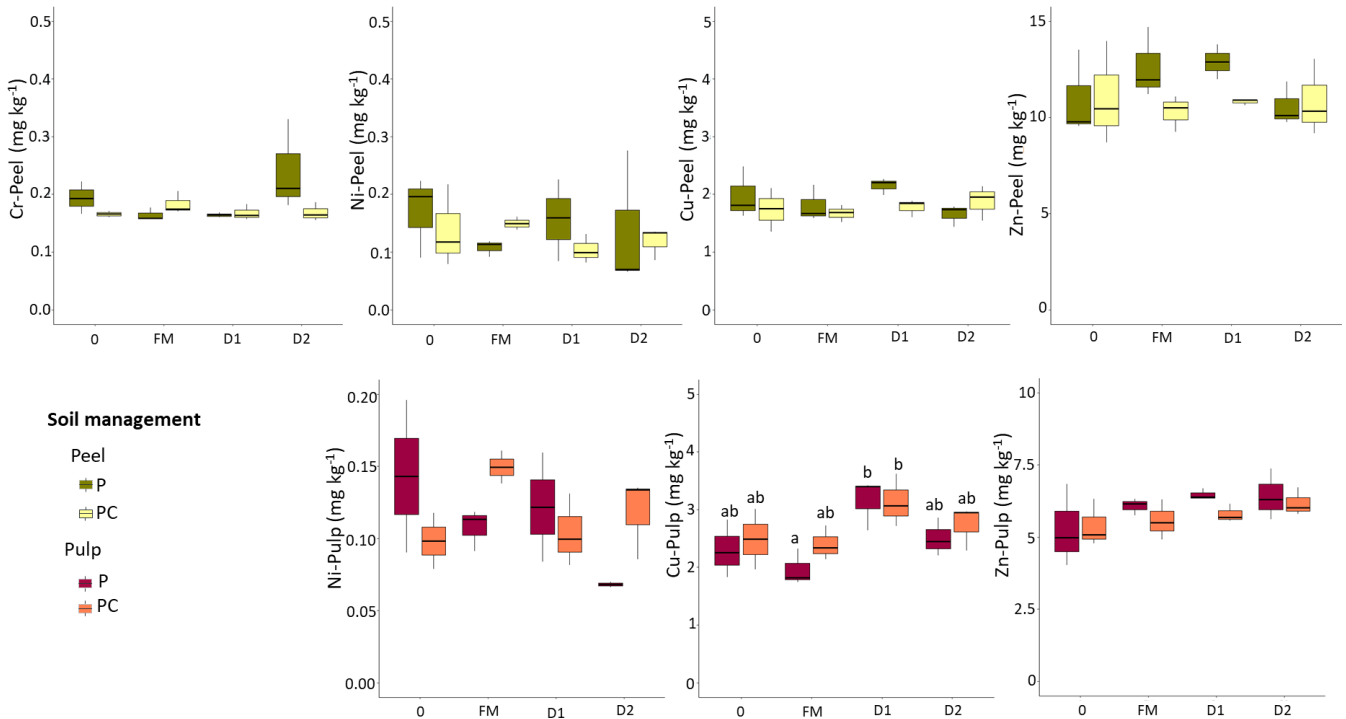


Figure 5-20: Concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn contained in peels and pulps regarding fertilization (0, FM, D1, D2) soil management (P and PC) modalities at t_{8-2} . Concentration of Cr in pulps was under limit of quantification. Y scale was different for each trace metals and orange part.

TF varied according to the following increasing sequence Ni < Zn < Cu < Cr (**Figure 5-21**). Cr-TF was higher than 1 for trees grown with cover crops with D1 and D2 fertilization, meaning that Cr concentrations were higher in leaves than in fruits.

Both Ni- and Zn-TF ratios were below 1 for all modalities, meaning a higher Ni and Zn concentration in fruits than in leaves.

For Cu, TF was higher than 1 for trees with straw, while they tended to be lower than 1 for trees with cover crops. Thus, trees cultivated with straw accumulated preferably Cu in fruits compared to trees cultivated with cover crops where Cu concentration was higher in leaves.

There was no significant effect of fertilization. However, the soil management significantly impacted TF variation of trace metals. TF of Cr tended to be higher for trees cultivated with cover crops, only for compost modalities, *i.e.*, D1 and D2. TF of Ni and Zn tended to be higher for trees cultivated with straw

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

mulch in comparison of trees cultivated with cover crops. This effect was particularly marked for fertilized modalities, *i.e.*, FM, D1 and D2 fertilization. As explained previously, TF of Cu was clearly impacted by the soil management whatever the fertilization.

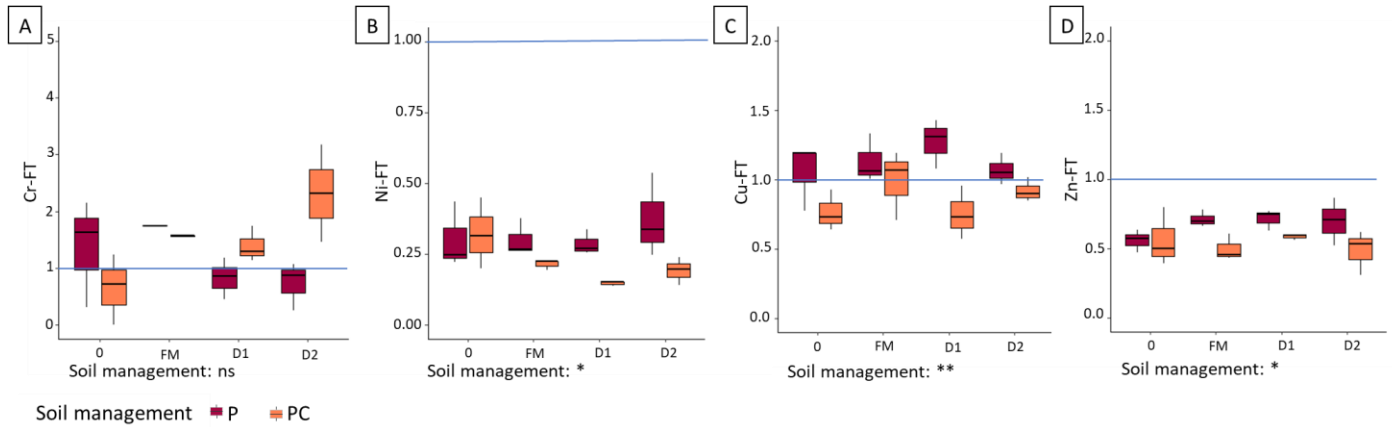


Figure 5-21: Translocation factor (TF) of Cr (A), Ni (B), Cu (C) and Zn (D) according concentrations of trace metals in fruits on those respectively in leaves regarding fertilization (0, FM, D1 and D2) and soil management (P and PC) at t_{8-2} . Y scale was different regarding trace metal considered. Blue line indicated a TF equal to 1

III.3.5.3. Biototoxicity assessment for human risk

Mean, maximum and minimum estimated daily intake (EDI) of Ni, Cu, Zn contained in a 200 g orange for a 70 kg person were presented in **Table 5-17**. EDI of Cr was not presented because Cr concentrations were below detection limit.

Table 5-17: Estimated daily intake (EDI $\text{mg kg bw}^{-1}\text{day}^{-1}$) in Ni, Cu and Zn in an orange of 200 g considering 85% of humidity and for a person of 70 kg, according to fertilization (0, FM, D1 et D2) and soil management (P et PC) modalities with the reference dose (RfD $\text{mg kg bw}^{-1}\text{day}^{-1}$) for each trace metal issue to US EPA.

$\text{mg kg bw}^{-1}\text{day}^{-1}$			Cu	Ni	Zn	$\text{mg kg bw}^{-1}\text{day}^{-1}$			Cu	Ni	Zn
P	0	Mean	0.0010	0.0001	0.0023	PC	0	Mean	0.0011	0.0001	0.0023
		Max	0.0012	0.0001	0.0029			Max	0.0013	0.0001	0.0027
		Min	0.0008	0.0000	0.0017			Min	0.0008	0.0000	0.0020
	FM	Mean	0.0008	0.0000	0.0026		FM	Mean	0.0010	0.0001	0.0024
		Max	0.0010	0.0001	0.0027			Max	0.0012	0.0001	0.0027
		Min	0.0007	0.0000	0.0025			Min	0.0009	0.0001	0.0021
	D1	Mean	0.0014	0.0001	0.0028		D1	Mean	0.0013	0.0000	0.0025
		Max	0.0015	0.0001	0.0029			Max	0.0016	0.0001	0.0026
		Min	0.0011	0.0000	0.0027			Min	0.0012	0.0000	0.0024
	D2	Mean	0.0011	0.0001	0.0028		D2	Mean	0.0012	0.0001	0.0026
		Max	0.0012	0.0001	0.0032			Max	0.0013	0.0001	0.0029
		Min	0.0009	0.0000	0.0024			Min	0.0010	0.0000	0.0025
RfD			0.0400	0.0200	0.3000						

EDI for each trace metal was very low regardless the fertilization and soil management modalities and varied according to the following increasing sequence Ni < Cu < Zn (**Table 5-17**). For Ni, the maximum EDI calculated remained at 0.0001 mg kg bw⁻¹ day⁻¹, for Cu at 0.016 mg kg bw⁻¹ day⁻¹ in PCD1 and for Zn at 0.0032 mg kg bw⁻¹ day⁻¹ in PD2. All of these EDI were well below the reference dose (RfD), *i.e.*, 0.02 mg kg bw⁻¹ day⁻¹ for Ni, 0.04 mg kg bw⁻¹ day⁻¹ for Cu and 0.3 mg kg bw⁻¹ day⁻¹ for Zn.

III.4. Discussion

III.4.1. Trace metal concentrations in organ trees and estimation by chemical extraction in soils

III.4.1.1. Trace metal concentrations in leaves and fruits

Over all modalities, trace metal concentrations measured in leaves and fruits were relatively low, *i.e.*, Cr (<0.5 mg kg⁻¹) < Ni (<1.0 mg kg⁻¹) < Cu (<5.0 mg kg⁻¹) < Zn (<25 mg kg⁻¹) (**Figure 5-18; Figure 5-20**) and were below other studies conducted on orange or citrus orchards (Menti et al. 2006; Galal 2015). Canet et al. (1997) evaluated the bioavailability of trace metals in soils cultivated with citrus following inputs of organic waste and reported same order of magnitude of Cr concentrations measured in leaves (0.1-0.2 mg kg⁻¹) and slightly higher in pulp (0.1-0.2 mg kg⁻¹). For the other trace metals, concentrations were reported in same order of magnitude (10-14 mg kg⁻¹ and 4.1-5.0 mg kg⁻¹) for Cu (34-46 mg kg⁻¹ et 2.3-3.1 mg kg⁻¹) for Zn and (0.9-2.6 mg kg⁻¹ et 0.1-0.6 mg kg⁻¹) for Ni in respectively leaves and pulp. Concentrations measured followed same decreasing sequence: leaf>peel>pulp than other studies on the accumulation of Pb, Cd, Cr, As and Hg in Navel trees in China (Cheng et al. 2015).

III.4.1.2. Trace metal concentrations in Navel trees compared to trace metal chemically extracted in soils

Concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn measured in leaves were not correlated to those measured in soils, whatever the extraction considered, *i.e.*, CaCl₂ nor EDTA (**Figure 5-15**). This absence of relation suggested that CaCl₂ and EDTA extractions did not reflect phytoavailability of these trace metals. If organic chelating agents, such as EDTA which is known to over-represent the elements that are really available to plants, saline solutions such as CaCl₂ is usually considered as representative of elements bioavailable to plants. Thus, different authors have demonstrated the interest of CaCl₂ extraction to evaluate bioavailability of different elements and under different pedoclimatic contexts (Lebourg et al. 1996). Thus, close relationships between leaf concentrations and extractable CaCl₂ concentrations in soils have already been demonstrated for rice (Zhang et al. 2010), for fern plants such as *Medicago polymorpha* and *Poa annua* (Ciadamidaro et al. 2017), for Chinese cabbage (Wang et al. 2004), for Cd,

Ni and Zn in lettuce, spinach and corn (Novozamsky et al. 1993) and for Ni, Cu, Pb and Zn in *Phaseous vulgaris* (Meers et al. 2007). Nevertheless, in a tropical context, other authors have shown a lack of correlation between extractable CaCl_2 concentrations of trace metals in soils in leaf concentrations of sugarcane (Collin and Doelsch 2010). If the different chemical methods aim to mimic biological processes, they often do not represent phyto-availability especially under in-situ conditions in various agro-climatic conditions (Gupta and Aten 1993; Sterckeman and Fismes 2005). Indeed, correlations between plants and reagent depend on the plant species, the interaction with other trace metals as well as the physico-chemical parameters of the soil, *i.e.*, pH, redox potential, organic matter content, soil texture and temperature, presence of microorganisms (Gupta et al. 2019).

III.4.2. Impact on agronomic practices on trace metal concentrations measured in leaves and fruits of the orchard

III.4.2.1. Impact of fertilization on trace metal uptake in Navel orchard

Fertilization and more especially compost input significantly increased total concentrations of trace metals, as well as extractable CaCl_2 and EDTA concentrations in soils (**Figure 5-15**). However, leaf and fruit concentrations of Cr, Ni, Cu and Zn were not impacted by the fertilization the two first years of the crop cycle (**Figure 5-17; Table 5-14**). Only an increase of Ni concentrations in leaves could be observed for trees cultivated with FM. Indeed, this mineral fertilizer is enriched with micro-nutriments easily extractable and thus available for plants. Ni- CaCl_2 concentrations were the highest in FM soils (up to $10 \mu\text{g L}^{-1}$; **Figure 5-15**). However, when comparing D2 with 0 soils, compost input significantly increased extractable EDTA and CaCl_2 concentrations in soils of Cr and Ni by around 4-times, of Cu and Zn by around 2-times, except for Zn- CaCl_2 . Although $\text{BCF}_{\text{total}}$ calculated suggested no accumulation of trace metals in leaves of the *Navel* orchard ($\text{BCF}_{\text{total}} < 1$) (**Figure 5-19**), BCF showed a significant effect on fertilization (**Table 5-16**) with a significant decrease in trees with compost input, especially D2 for all trace metals (**Figure 5-19**).

As input of organic mulch modify microbiologic and rhizosphere activity (Forge et al. 2003), a possible explanation could be due to a stabilization of trace metals in root cell walls or mycorrhizal fungi in the tree root systems. Moreover straw could as well maintain a certain level of humidity which lead to stabilize trace metals in the rhizosphere (Kahle 1993). Moreover, compost input brought elements in soil solution, and thus ionic competition could occurred in the transfer of trace metal in soil-plant system with an increase of ionic strength and a decrease in trace metals adsorption (Abu Al-Rub et al. 2003; Zhang 2011).

In parallel, compost input suggested any phytotoxicity to the *Navel* orchard, which is confirmed by measurements of tree growth and orange production yield (**Figure SI 5-7**). Indeed, the combination of mulch and compost resulted in a significant gain in orange production (**Figure SI 5-8**). These results are in agreement with other studies which showed that both compost and straw were reported in the literature for their capacity to improve soil structure and soil organic matter and thus, agricultural production and plant growth (Kumari et al. 2020).

Translocation factors (TF) of trace metals into the plant were below 1 for Ni and Zn for all modalities. This suggested a preferably storage in leaves as reported by Cheng et al., (2015). For Cr, TF was below 1 only for trees cultivated with straw and compost input. For Cu, TF was below 1 only for trees cultivated with leguminous crops. As compost input or soil management modified soil properties, physical and chemical parameters could be involved in the storage location of trace metals in leaves or fruits. Other studies reported that trace metal transfer in edible part of the plant depends on soil properties such as pH, soil organic matter or CEC which affect the valence of soil trace metals and their adsorption capacity of the plant (Khan et al. 2015; Liu et al. 2021).

III.4.2.2. Impact of soil management on trace metal uptake in Navel orchard

By contrast to the fertilization modality, soil management showed a significative effect of trace metal concentrations in leaves (**Table 5-13; Table 5-14; Figure 5-17**). No significative effect was observed on trace metal concentrations measured in fruits. Other studies reported a major bioaccumulation of trace metals in leaves (Cheng et al. 2015; Khan et al. 2015). This could also explain the differences observed of trace metal concentrations measured in leaves compared to no differences for fruits.

The mechanisms of root uptake by plants are species specific and usually depending on the elements considered. Cr is a non-essential element for plants, and physiological mechanisms implied in this uptake remain uncertain (Ertani et al. 2017). The toxicity of chromium depends on its speciation, which influences its uptake, transport and accumulation in the plant. Uptake of Cr(III) seems to be a passive mechanism, whereas Cr(VI) uptake would be an active mechanism via sulfate or phosphate transporters, due to a similar structure of chromate ions with the two previous ones (De Oliveira et al., 2014 ; 2016 ; Hahid et al. 2017). Thus, after input of mineral P, some authors highlighted a decrease in Cr(VI) toxicity on the *Arabidopsis thaliana* model (Lopèz-Bucio et al., 2014). Although we are not certain about Cr speciation in solution, the significant decreasing relationship between phosphorus and foliar Cr concentrations (**Figure 5-16**) could suggest that such ionic competition for Cr uptake is taking place in the orchard. On the other hand, a significant effect of soil management could be demonstrated on foliar P and Cr concentrations (**Table 5-13; Table 5-14**). Thus, and independently of fertilization, trees

planted with cover crops had higher foliar P concentrations and lower Cr concentrations than trees cultivated with straw. Cover crop planted was a leguminous, *Arachis pintoï*, known for its ability to fix atmospheric nitrogen through a bacterial symbiosis, the rhizobia (Khetmalas and Bal 2005). Co-cropping with leguminous also implies an increase in P uptake by the companion plant and a better P use efficiency (Sharma and Gupta 2002; Xue et al. 2016; Tang et al. 2021). This would be explained by a root production of phosphatase and phytase or carboxylate enzymes that would increase phosphorus solubilization (Inal et al. 2007). Thus, although Cr speciation in solution should be identified, assimilation of Cr(VI) by orange trees could decrease indirectly by *Arachis pintoï* whose presence favors the solubilization of P being more competitive for root adsorption. Such mechanisms could explain the results obtained concerning the higher P concentrations in leaves of orange trees cultivated with *Arachis pintoï*, and the significant decreasing relationship between foliar P and Cr concentrations.

However, soil management impacts the most variation of Cu concentrations in leaves. Indeed, leaf Cu concentrations were significantly the highest in trees grown with cover crop compared those with straw (**Figure 5-18**). Although *Arachis pintoï* is well documented in the literature for its Cu phytoremediation capacity (Andreazza et al. 2011; Pinto et al. 2014), another mechanism could explain this increase of leaf Cu concentrations trees cultivated with cover crop. Indeed similarly, leaf Fe concentrations (**Table 5-13**) and in a less marked measure for Ni and Zn at both FM and compost D2 modality the second year (**Figure 5-18**), were higher in trees cultivated with cover crop than straw. Uptake of these trace metals in leaves could be attributed to root interactions which modify rhizosphere environment and microbiological activity. Rhizobial and non-rhizobial bacteria of leguminous are known to have multiple plant growth promoting effect (PGP) (Tapia-Garcia et al., 2020). Among them, the production of organic acids and siderophores are known to be able to increase trace metal availability (Sessitsch et al. 2013; Alves et al. 2022; Etesami 2022). Indeed, siderophores are metal chelating agents produced by microorganisms particularly under Fe-limiting conditions (Schwyn and Neilands 1987). Their role and mechanism are well described in the literature for Fe solubilization and they are able to increase availability of other trace metals such as Ni, Cu and Zn (Broadley et al. 2007; Bellenger et al. 2008; Chen et al. 2014). Moreover, Cesco et al. (2006) showed an increase of Fe uptake as well by Citrus in relation with the production of siderophores by graminaceous species. Thus, siderophores could be present in *Navel* orchard from our study with the co-crop *Arachis pintoï*.

III.4.3. Human risk linked to the use of a compost Ni and Cr rich in a Navel orchard

Regarding sanitary risk for human health, according to the US Environmental Protection Agency (EPA), when comparing the estimated daily intake (EDI) of trace metals contained in orange for a 70 kg person, EDI is well below the reference dose (RfD) for all orange harvested (**Table 5-17**). Thus, there is any risk for human health of consuming oranges produced in the Navel orchard regardless the fertilization or soil management modalities.

III.5. Conclusions

Compost inputs in orchard could be a judicious way for decreasing mineral fertilizer needs, especially when coupled to adequate soil managements. In New Caledonia, composts exhibit especially high concentrations of Ni (up to 400 mg kg⁻¹) and Cr (up to 1 200 mg kg⁻¹), and soil inputs subsequently increase their total and mobilizable concentration, as well as their concentration in soil solution. Moreover, no is known about the fate of trace metal from compost in orchard when these inputs are coupled with different soil management. Here, we studied, the impact of soil management, *i.e.*, straw or legume cover crops (*Arachis pintoï*) with different fertilization, notably compost inputs, on the soil-orange tree trace metal transfer. For all cropping modalities, the concentrations measured both in leaves and fruits, did not correlate with the concentrations of trace metal measured in soils as total, mobilizable from EDTA extraction, and in solution from CaCl₂ extraction, suggesting that all these methods did not reflect the phytoavailability of trace metal in the orange tree. Surprisingly, and even considering an important impact on fertilization, especially compost input on trace metal concentrations, it did not impact their concentration in leaves and fruits. However, for all trace metals, BCF tended to decrease with the fertilization, especially the compost inputs. On contrary, soil management highly impacted the trace metal uptake in *Navel* orchard, *i.e.*, both the concentrations in leaves and the BCF. Concentrations of Ni, Cu and Zn were almost 2-times higher in leaves from trees cultivated with cover crop than straw. Rhizobia bacteria producing siderophores, could be implied. Cr uptake decreased by half in leaves of trees cultivated with cover crop compared to straw, notably under compost modality from the second year. By increasing the P solubilization, leguminous could decrease Cr absorption through ionic competition effects. Whatever the soil and fertilization management considered here, the fruits exhibited similar and low trace metal concentrations (<10 mg.kg⁻¹ for all trace metals). Regarding growth and yield of the orchard and fruit concentration, our results suggest no phytotoxicity of the compost applied for the orchard, neither of the fruit consumption by humans whatever the soil management considered. These results, obtained in a short term in comparison to the life cycle of the orchard, will have to be deepened by a pluri-annual follow-up. Especially the impacts of repeated inputs on the fate of trace metal, in link with the soil management of line plantations, should be assessed both in soil and for soil-orange tree transfer.

III.6. Supplementary information

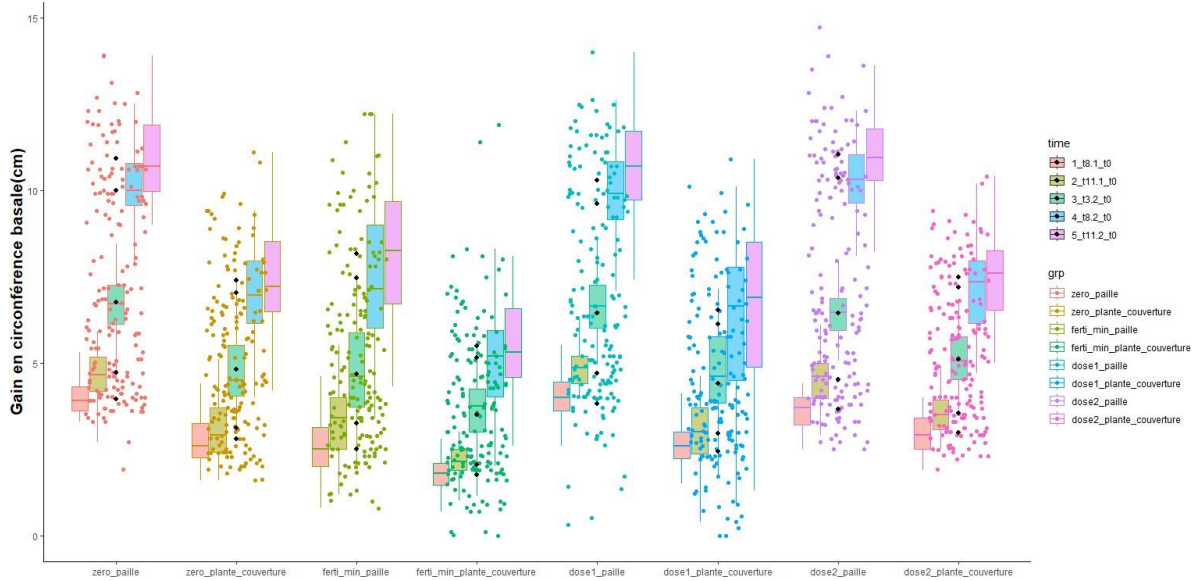


Figure SI 5-7: Evolution of basal circumference (cm) of trees according to fertilization (0, FM, D1, D2) and soil management (P and PC) over the two years period

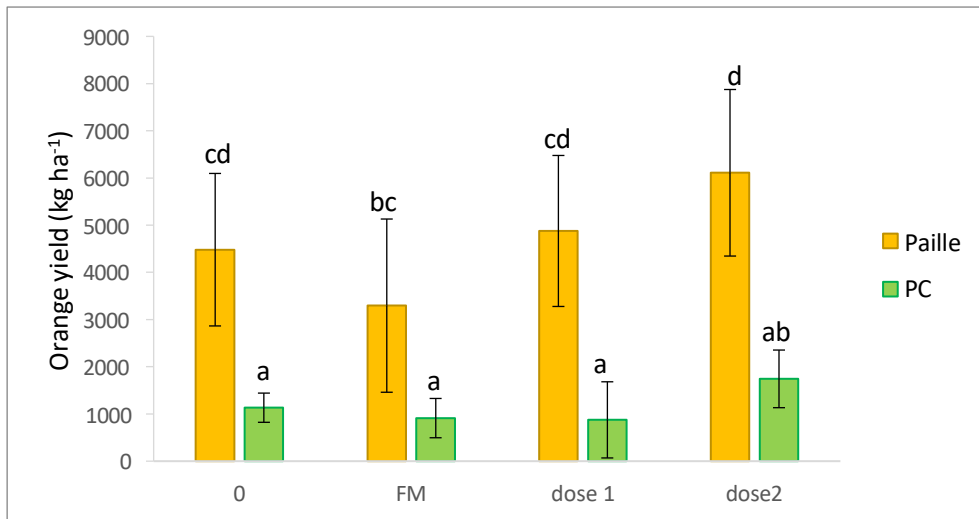


Figure SI 5-8: Orange yield production (kg ha⁻¹) regarding fertilization modalities (0, FM, D1 and D2) and soil management (P and PC) over the two years

IV. Conclusion et perspectives du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié la valorisation du compost riche en nickel et en chrome géogènes dans un verger de *Washington Navel* couplé à la gestion des lignes de plantation sur deux ans. Il apparaît ainsi indispensable d'étudier le comportement des ETM dans les sols amendés. Ce chapitre permet d'apporter des connaissances sur le devenir du nickel, chrome, cuivre et zinc mobilisables et assimilables par les orangers selon les modalités de fertilisation (compost à 2 doses et fertilisation minérale) et de gestion des lignes de plantation (paille et plantes de couverture *Arachis pintoï*).

Selon l'index Igeo, l'apport de compost a engendré une contamination en nickel et en chrome dont les concentrations totales sont quatre fois plus élevées dans les sols amendés par la dose 2 de compost en comparaison avec le sol témoin. Bien que les concentrations totales ne soient pas représentatives des concentrations labiles, elles permettent néanmoins de juger de l'accumulation des ETM dans les sols qui est susceptible de devenir un risque environnemental à long terme. L'apport de compost va également augmenter les concentrations disponibles (CaCl_2) et mobilisables (EDTA) du nickel, chrome, cuivre et zinc. Néanmoins, les concentrations des ETM en solution sont partiellement contrôlées par le pH ou la teneur en carbone. Ainsi, l'apport de compost tend à tamponner la libération du nickel, zinc et cuivre. Il est ainsi nécessaire de contrôler les quantités de compost apportées au sol pour limiter les risques de libération des formes solubles d'ETM. Il pourrait être intéressant d'étudier le lien entre la matière organique labile et les formes solubles des ETM. De nombreuses études ont montré le rôle du carbone organique dissous dans la mobilité des ETM présents dans les sols amendés (Antoniadis et Alloway 2002; Duraisamy et Bolan 2003; Ashworth et Alloway 2008; Bravin et al. 2012; Laurent et al. 2020). Ainsi, de plus amples mesures pourraient être mises en œuvre dans les sols afin de mieux comprendre l'interaction des complexes organométalliques et d'appréhender les risques environnementaux. Par ailleurs, des études ont montré que la maturité du compost influence la présence de formes solubles des ETM dans les sols et les cultures (Rodríguez-Espinosa et al. 2023). Ainsi il serait intéressant de contrôler le degré de maturité du compost avant de l'apporter dans les sols pour limiter les risques environnementaux et sanitaires de transfert des ETM dans le système sol-eau-plante.

La fertilisation, ainsi que la gestion des lignes de plantation modifient les paramètres physico-chimiques du sol. Le rôle du pH dans la solubilisation des ETM a notamment été mis en exergue. Nous avons en effet montré une corrélation significative et négative entre le pH et les formes solubles (CaCl_2) du nickel et du zinc. La diminution du pH engendrée par l'application de fertilisation minérale va favoriser l'augmentation des formes solubles d'ETM dans les sols, alors que le compost, augmentant le pH du sol, pourrait à l'inverse les stabiliser. Des auteurs ont montré que malgré la contamination en ETM

Chapitre 5
EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC
APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRICULTURE

induite par les amendements organiques, le pH reste le facteur principal qui a impacté la solubilité des ETM (Cambier et al. 2019; Laurent et al. 2020). Par ailleurs, nous avons montré que l'apport de compost, et en particulier de la dose 2, a un effet plus important sur la libération des ETM solubles dans les sols que la gestion des sols. Si le pouvoir tampon du compost pourrait atténuer la libération des concentrations CaCl_2 des ETM du sol, le compost apporte des concentrations en nickel et en chrome conséquentes dans le sol. Un changement ou un arrêt des pratiques de fertilisation pourrait entraîner une diminution du pH et ainsi faciliter la libération des formes solubles des ETM dans les sols. D'autres auteurs ont en effet montré que le vieillissement des vergers engendre la solubilisation des ETM avec l'acidification des sols des vergers (Li et al. 2014). La poursuite du suivi demeure ainsi nécessaire pour évaluer le devenir des ETM dans le système sol-eau-plante suite à des apports répétés de compost.

L'effet de la gestion des lignes de plantation est moins marqué sur l'évolution des ETM disponibles et mobilisables présents dans les sols. En revanche, il existe un effet significatif de la gestion des lignes de plantation sur les concentrations en ETM mesurées dans les feuilles. En effet, les plantes de couverture *Arachis pintoï* vont modifier la rhizosphère et favorisent l'assimilation du cuivre, nickel et zinc dans les feuilles des orangers plantés dans les sols de cette modalité. Pour le cuivre, ceci pourrait s'expliquer par la capacité de phytoremédiation de *Arachis pintoï* qui permettrait de faciliter l'assimilation du cuivre (Andreazza et al. 2011; Pinto et al. 2014). En effet, la rhizosphère des légumineuses est connue pour ses multiples propriétés favorisant la croissance des plantes (Tapia-Garcia et al., 2020). Parmi ces propriétés, les micro-organismes de la rhizosphère pourraient produire des sidérophores capables d'augmenter la disponibilité des ETM tels que le cuivre, le nickel ou le zinc (Broadley et al. 2007; Bellenger et al. 2008; Chen et al. 2014). De futures investigations pourraient ainsi être menées pour étudier les communautés microbiennes du sol dans le verger Washington Navel. Cette approche permettra de vérifier la présence, ou non, de micro-organismes produisant des sidérophores.

Pour le chrome, les concentrations mesurées dans les feuilles sont significativement plus faibles dans les arbres cultivés au sein de la modalité des plantes de couverture. Une corrélation négative et significative existe avec le phosphore, dont les concentrations sont plus élevées dans les arbres cultivés avec les plantes de couverture. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les modalités de compost. Une augmentation de la solubilisation du phosphore en lien avec les légumineuses, et de compétition ionique entre le phosphore et le chrome sous sa forme hexavalente pourrait être impliquée. Des études complémentaires doivent ainsi être mises en place pour appréhender la spéciation du chrome en solution.

Chapitre 5

EVOLUTION DE LA MOBILITE DU NICKEL, CHROME, CUIVRE ET ZINC APRES L'EPANDAGE D'UN COMPOST RICHE EN NICKEL ET EN CHROME EN AGRUMICULTURE

Pour finir, le suivi réalisé sur deux ans a permis de montrer que la valorisation du compost apparaît judicieuse en agrumiculture. L'utilisation du compost a engendré aucun phénomène de phytotoxicité sur les arbres. En effet, les rendements sont les plus conséquents pour les arbres cultivés dans les sols amendés avec la dose la plus importante de compost. De plus, les concentrations en ETM mesurées dans les fruits sont très faibles, inférieures à $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le nickel et le chrome, inférieures à 5 mg.kg^{-1} pour le cuivre et inférieures à 10 mg.kg^{-1} pour le zinc. Il n'existe donc aucun risque sanitaire liée à la consommation d'oranges produites dans le verger *Washington Navel*, quelles que soient les modalités de fertilisation et de gestion du sol sur ces deux premières années du cycle de culture.

V. Synthèse graphique du chapitre 5

ÉVOLUTION DE LA MOBILITÉ DU NI, CR, CU ET ZN APRÈS ÉPANDAGE DE COMPOST RICHE EN NI ET EN CR EN AGRICULTURE

Extractions chimiques CaCl₂ et EDTA

Facteur de fertilisation marqué absence d'effet de gestion du billon
Non représentatives des concentrations mesurées dans les feuilles et oranges



Compost:
Augmentation concentrations Ni-, Cr-, Cu-CaCl₂ et -EDTA
Maintien pH ~ 7



FM:
Augmentation -Ni et -Zn CaCl₂
pH < 7

Influence des paramètres physico-chimiques du sol

MO : lié au Cr- et Cu-CaCl₂

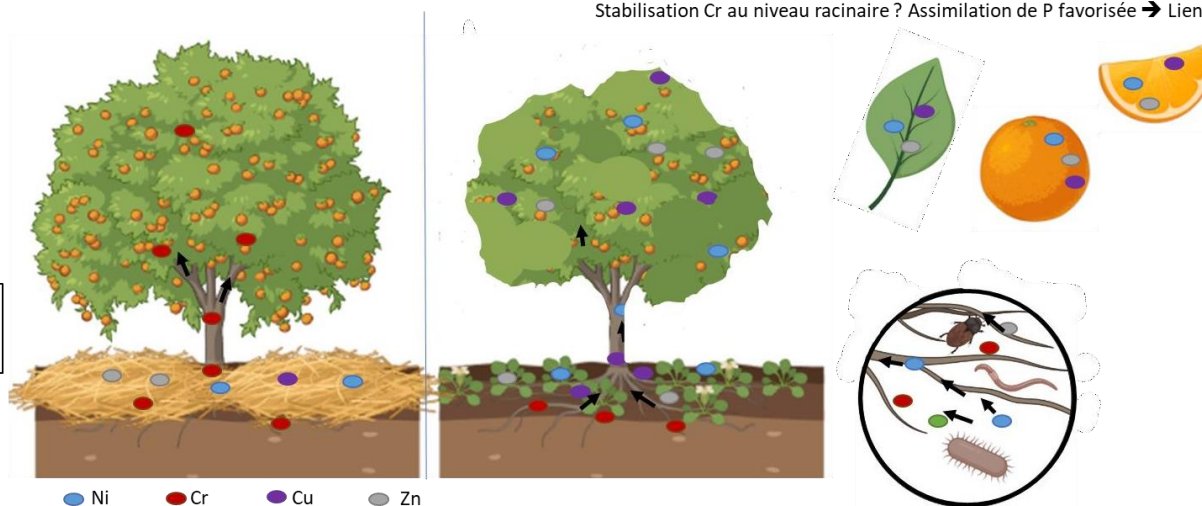
Diminution du pH: augmentation Ni- et Zn-CaCl₂

Mesures des concentrations en ETM dans les feuilles/fruits

Facteur de gestion du billon marqué

Paille:
Augmentation Cr dans les feuilles, fruits

Plante de couverture :
Augmentation Ni, Cu, Zn dans les feuilles, fruits → production sidérophores
Stabilisation Cr au niveau racinaire ? Assimilation de P favorisée → Lien Cr(VI) ?



Dose 2 compost + paillage :
++ Croissance des arbres
++ Rendement

Absence de risque vis-à-vis de la consommation d'oranges produites sur la parcelle quelle que soit la modalité de fertilisation et de gestion du sol

Risque environnemental du devenir des ETM solubles sur le long terme et à la fin du cycle de vie du verger ?

VI. Références

- Abu Al-Rub FA, Kandah M, Al-Dabaybeh N (2003) Competitive adsorption of nickel and cadmium on sheep manure wastes: Experimental and prediction studies. *Sep Sci Technol* 38:483–497. <https://doi.org/10.1081/SS-120016586>
- Achiba W Ben, Lakhdar A, Gabteni N, et al (2010) Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid waste compost. *J Hazard Mater* 176:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.004>
- Alves ARA, Yin Q, Oliveira RS, et al (2022) Plant growth-promoting bacteria in phytoremediation of metal-polluted soils: Current knowledge and future directions. *Sci Total Environ* 838:. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156435>
- Amery F, Degryse F, Van Moorlehem C, et al (2010) The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments. *Anal Chim Acta* 670:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.04.047>
- Amir S, Hafidi M, Merlina G, Revel JC (2005) Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere* 59:801–810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.016>
- Andreazza R, Bortolon L, Pieniz S, et al (2011) Potential phytoextraction and phytostabilization of perennial peanut on copper-contaminated vineyard soils and copper mining waste. *Biol Trace Elem Res* 143:1729–1739. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-8979-z>
- Antoniadis V, Alloway BJ (2002) The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environ Pollut* 117:515–521. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00172-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00172-5)
- Ashworth DJ, Alloway BJ (2008) Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Commun Soil Sci Plant Anal* 39:538–550. <https://doi.org/10.1080/00103620701826787>
- Baldi E, Toselli M, Marcolini G, et al (2010) Compost can successfully replace mineral fertilizers in the nutrient management of commercial peach orchard. *Soil Use Manag* 26:346–353. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2010.00286.x>
- Bellenger JP, Wichard T, Kustka AB, Kraepiel AML (2008) Uptake of molybdenum and vanadium by nitrogen-fixing soil bacterium using siderophores. *Nat Geosci* 1:243–246. <https://doi.org/10.1038/ngeo161>
- Bonvalet A, Casassas JFE (1986) Analyse minérale de tissus de végétaux à faible teneur en silice. *Oléagineux* 41:
- Borggaard OK, Holm PE, Strobel BW (2019) Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: A review. *Geoderma* 343:235–246. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.041>
- Bravin MN, Garnier C, Lenoble V, et al (2012) Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochim Cosmochim Acta* 84:256–268. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.031>
- Broadley MR, White PJ, Hammond JP, et al (2007) Zinc in plants. *New Phytol* 173:677–702. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.01996.x>
- Brunetto G, Ferreira PAA, Melo GW, et al (2017) Heavy metals in vineyards and orchard soils. *Rev Bras Frutic* 39:. <https://doi.org/10.1590/0100-29452017>

- Buerkert A, Joergensen RG, Schlecht E (2023) Chapter 20 - Nutrient and carbon fluxes in terrestrial agroecosystems. In: Marschner's Mineral Nutrient of Plants (Fourth Edition), Third. pp 751–774
- Cambier P, Michaud A, Paradelo R, et al (2019) Trace metal availability in soil horizons amended with various urban waste composts during 17 years – Monitoring and modelling. *Sci Total Environ* 651:2961–2974. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.013>
- Canet R, Pomares F, Tarazona F (1997) Chemical extractability and availability of heavy metals after seven years application of organic wastes to a citrus soil. *Soil Use Manag* 13:117–121. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1997.tb00569.x>
- Cesco S, Rombolà AD, Tagliavini M, et al (2006) Phytosiderophores released by graminaceous species promote ⁵⁹Fe-uptake in citrus. *Plant Soil* 287:223–233. <https://doi.org/10.1007/s11104-006-9069-4>
- Chen LH, Yang SL, Chung KR (2014) Resistance to oxidative stress via regulating siderophore-mediated iron acquisition by the citrus fungal pathogen *Alternaria alternata*. *Microbiol (United Kingdom)* 160:970–979. <https://doi.org/10.1099/mic.0.076182-0>
- Cheng J, Ding C, Li X, et al (2015) Heavy metals in navel orange orchards of Xinfeng County and their transfer from soils to navel oranges. *Ecotoxicol Environ Saf* 122:153–158. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.022>
- Ciadamidaro L, Puschenreiter M, Santner J, et al (2017) Phytoremediation of polluted soils: recent progress and developments. *J SOils* 17:1251–1261
- Clemente R, Escolar Á, Bernal MP (2006) Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresour Technol* 97:1894–1901. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.018>
- Collin B, Doelsch E (2010) Impact of high natural soilborne heavy metal concentrations on the mobility and phytoavailability of these elements for sugarcane. *Geoderma* 159:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.09.013>
- Comité Inter Institut d'étude des techniques analytiques (1973) Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux. *Oléagineux* 28:87–92
- Cordell D, Drangert JO, White S (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob Environ Chang* 19:292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- DAVAR (2010) Inventaire 2010 du verger calédonien et évaluation de la consommation de fruits frais
- DAVAR (2021) Synthèse des activités agricoles de l'année 2020 1
- Degryse F, Broos K, Smolders E, Merckx R (2003) Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *Eur J Soil Sci* 54:149–158. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00503.x>
- Degryse F, Smolders E, Parker DR (2009) Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review. *Eur J Soil Sci* 60:590–612. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01142.x>
- Doelsch E, Deroche B, Van de Kerchove V (2006) Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean). *Chemosphere* 65:286–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.046>
- Doelsch E, Masion A, Moussard G, et al (2010) Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils. *Geoderma* 155:390–400.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.024>

- Duraisamy VP, Bolan NS (2003) Role of inorganic and organic soil amendments on immobilization and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Aust J Soil Res* 41:533–555
- Ertani A, Mietto A, Borin M, Nardi S (2017) Chromium in Agricultural Soils and Crops: A Review. *Water Air Soil Pollut* 228:. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3356-y>
- Etesami H (2022) Root nodules of legumes: A suitable ecological niche for isolating non-rhizobial bacteria with biotechnological potential in agriculture. *Curr Res Biotechnol* 4:78–86. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2022.01.003>
- Fandeur D, Juillot F, Morin G, et al (2009) XANES evidence for oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environ Sci Technol* 43:7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- Farrell M, Jones DL (2009) Heavy metal contamination of a mixed waste compost: Metal speciation and fate. *Bioresour Technol* 100:4423–4432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.023>
- Farrell M, Perkins WT, Hobbs PJ, et al (2010) Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environ Pollut* 158:55–64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.027>
- Ferreira PAA, Lourenzi CR, Tiecher T, et al (2018) Physiological, Biochemical Changes, and Phytotoxicity Remediation in Agricultural Plant Species Cultivated in Soils Contaminated with Copper and Zinc. In: Hasanuzzaman, M., Nahar, K., Fujita M (ed) *Plants Under Metal and Metalloid Stress*. Springer, Singapore
- Forge TA, Hogue E, Neilsen G, Neilsen D (2003) Effects of organic mulches on soil microfauna in the root zone of apple: Implications for nutrient fluxes and functional diversity of the soil food web. *Appl Soil Ecol* 22:39–54. [https://doi.org/10.1016/S0929-1393\(02\)00111-7](https://doi.org/10.1016/S0929-1393(02)00111-7)
- Galal HAA (2015) Long-term Effect of Mixed Wastewater Irrigation on Soil Properties , Fruit Quality and Heavy Metal Contamination of Citrus. 3:100–105. <https://doi.org/10.12691/env-3-3-6>
- Garnier J, Quantin C, Echevarria G, Becquer T (2009) Assessing chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics. *J Soils Sediments* 9:468–475. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0062-4>
- Garnier J, Quantin C, Guimarães E, Becquer T (2008) Can chromite weathering be a source of Cr in soils? *Mineral Mag* 72:49–53. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.49>
- Giusquiani PL, Gigliotti G, Businelli D (1992) Heavy metals in the environment. *Heavy Met Environ* 335:1–515. <https://doi.org/10.2307/1937348>
- Gonawala SS, Jardosh H (2018) Organic Waste in Composting: A brief review. *Int J Curr Eng Technol* 8:36–38. <https://doi.org/10.14741/ijcet.v8i01.10884>
- Gondek K, Mierzwa-Hersztek M, Kopec M (2018) Mobility of heavy metals in sandy soil after application of composts produced from maize straw, sewage sludge and biochar. *J Environ Manage* 210:87–95. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.023>
- Gori A, Ferrini F, Fini A (2019) Reprint of: Growing healthy food under heavy metal pollution load: Overview and major challenges of tree based edible landscapes. *Urban For Urban Green* 45:126292. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2019.02.009>
- Greenway GM, Song QJ (2002) Heavy metal speciation in the composting process. *J Environ Monit* 4:300–305. <https://doi.org/10.1039/b110608m>

- Gupta N, Yadav KK, Kumar V, et al (2019) Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. *Sci Total Environ* 651:2927–2942. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.047>
- Gupta SK, Aten C (1993) Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *Int J Environ Anal Chem* 51:25–46. <https://doi.org/10.1080/03067319308027609>
- Harmsen J (2007) Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *J Environ Qual* 36:1420–1428. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0492>
- Hsu J-H, Lo S-L (2000) Characterization and Extractability of Copper, Manganese, and Zinc in Swine Manure Composts. *J Environ Qual* 29:447–453. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900020012x>
- Inal A, Gunes A, Zhang F, Cakmak I (2007) Peanut/maize intercropping induced changes in rhizosphere and nutrient concentrations in shoots. *Plant Physiol Biochem* 45:350–356. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2007.03.016>
- Kahle H (1993) Response of roots of trees to heavy metals. *Environ Exp Bot* 33:99–119. [https://doi.org/10.1016/0098-8472\(93\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0098-8472(93)90059-0)
- Khan A, Khan S, Khan MA, et al (2015) The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environ Sci Pollut Res* 22:13772–13799. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
- Khetmalas MB, Bal AK (2005) Microscopical studies of *Arachis pintoi* root nodule with special reference to bacteroids and oleosomes at different stages of plant growth and nodule development. *Plant Sci* 168:557–563. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.09.034>
- Kim RY, Yoon JK, Kim TS, et al (2015) Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environ Geochem Health* 37:1041–1061. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>
- Kumari R, Kundu M, Das A, et al (2020) Long-Term Integrated Nutrient Management Improves Carbon Stock and Fruit Yield in a Subtropical Mango (*Mangifera indica* L.) Orchard. *J Soil Sci Plant Nutr* 20:725–737. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00160-6>
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C (2008) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Manag* 28:215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>
- Laurent C, Bravin MN, Crouzet O, et al (2020) Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. *Sci Total Environ* 709:135927. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135927>
- Lebourg A, Sterckeman T, Ciesielski H, Proix N (1996) Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie* 16:201–215. <https://doi.org/10.1051/agro:19960401>
- Legros S, Doelsch E, Feder F, et al (2013) Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water-soil-plant system. *Agric Ecosyst Environ* 164:70–79. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.09.008>
- Li L, Wu H, Van Gestel CAM, et al (2014) Soil acidification increases metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China. *Environ Pollut* 188:144–152. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.003>

- Liu W, Yang X, Duan L, et al (2021) Variability in plant trace element uptake across different crops, soil contamination levels and soil properties in the Xinjiang Uygur Autonomous Region of northwest China. *Sci Rep* 11:1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81764-w>
- Lopes C, Herva M, Franco-Uría A, Roca E (2011) Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: Evaluating the risk of transfer into the food chain. *Environ Sci Pollut Res* 18:918–939. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0444-1>
- Löv Å, Sjöstedt C, Larsbo M, et al (2017) Solubility and transport of Cr(III) in a historically contaminated soil – Evidence of a rapidly reacting dimeric Cr(III) organic matter complex. *Chemosphere* 189:709–716. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.088>
- Lu P, Lin YH, Yang ZQ, et al (2015) Effects of application of corn straw on soil microbial community structure during the maize growing season. *J Basic Microbiol* 55:22–32. <https://doi.org/10.1002/jobm.201300744>
- Mademba-Sy F, Lemerre-Desprez Z, Lebegin S (2012) Use of flying dragon trifoliolate orange as dwarfing rootstock for citrus under tropical climatic conditions. *HortScience* 47:11–17. <https://doi.org/10.21273/hortsci.47.1.11>
- Manceau A, Matynia A (2010) The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochim Cosmochim Acta* 74:2556–2580. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.027>
- McBride MB (1994) *Environmental chemistry of soils*, Oxford Uni
- Meers E, Samson R, Tack FMG, et al (2007) Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environ Exp Bot* 60:385–396. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2006.12.010>
- Menti J, Roulia M, Tsadilas E, Christodoulakis NS (2006) Aftermath of the long-term application of sludge and water from a sewage treatment plant to a lemon tree (*Citrus limon*) plantation. *Bull Environ Contam Toxicol* 76:33–43. <https://doi.org/10.1007/s00128-005-0886-6>
- Mohamad RS, Verrastro V, Al Bitar L, et al (2016) Effect of different agricultural practices on carbon emission and carbon stock in organic and conventional olive systems. *Soil Res* 54:173–181. <https://doi.org/10.1071/SR14343>
- Mot A, Ion VA, Badulescu L, et al (2022) Soil quality assessment based on C:N ratio in an Alluvial soil treated with microbial inoculants. *Sci Pap Ser B Horticult* LXV:521–526
- Müller G (1979) Schwermetalle in den sedimenten des RheinseVeränderungen seitt 1971. *Umschau* 79:778–783
- Nekesa AO, Okalebo JR, Kimetto JR (2007) Adoption of Leguminous Trees/Shrubs, Compost and Farmyard Manure (FYM) As Alternatives to Improving Soil Fertility in Trans Nzoia District-Kenya. *Adv Integr Soil Fertil Manag sub-Saharan Africa Challenges Oppor* 955–960. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5760-1_92
- Novozamsky I, Lexmond TM, Houba VJG (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int J Environ Anal Chem* 51:47–58. <https://doi.org/10.1080/03067319308027610>
- Nweke IA (2016) Influence of different leguminous crop on the ultisol that had been continuously cropped to cassava /maize for over six years. *J Soil Sci Environ Manag* 7:222–229. <https://doi.org/10.5897/jssem2016.0555>
- Obriot F, Stauffer M, Goubard Y, et al (2016) Multi-criteria indices to evaluate the effects of repeated organic amendment applications on soil and crop quality. *Agric Ecosyst Environ* 232:165–178.

<https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.004>

- Park BJ, Cho J-Y (2011) Assessment of copper and zinc in soils and fruit with the age of an apple orchard. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 54:910–914. <https://doi.org/10.1007/bf03253179>
- Pédrot M, Dia A, Davranche M, et al (2008) Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *J Colloid Interface Sci* 325:187–197. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.019>
- Pinamonti F, Nicolini G, Dalpiaz A, et al (1999) Compost use in viticulture: Effect on heavy metal levels in soil and plants. *Commun Soil Sci Plant Anal* 30:1531–1549. <https://doi.org/10.1080/00103629909370305>
- Pinamonti F, Stringari G, Gasperi F, Zorzi G (1997a) The use of compost: Its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resour Conserv Recycl* 21:129–143. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(97\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(97)00032-3)
- Pinamonti F, Stringari G, Gasperi F, Zorzi G (1997b) Heavy metal levels in apple orchards after the application of two composts. *Commun Soil Sci Plant Anal* 28:1403–1419. <https://doi.org/10.1080/00103629709369883>
- Pinto E, Aguiar AARM, Ferreira IMPLVO (2014) Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu, Mn, and Zn. *CRC Crit Rev Plant Sci* 33:351–373. <https://doi.org/10.1080/07352689.2014.885729>
- Rath D, Bogie N, Deiss L, et al (2022) Synergy between compost and cover crops in a Mediterranean row crop system leads to increased subsoil carbon storage. *Soil* 8:59–83. <https://doi.org/10.5194/soil-8-59-2022>
- Rehana MR, Joseph B, Gladis R (2020) Heavy Metal Stabilization in Sewage Sludge Composting Process. *Curr J Appl Sci Technol* 38–48. <https://doi.org/10.9734/cjast/2020/v39i1930789>
- Remoudaki E, Hatzikioseyan a, Kaltsa F, Tsezos M (2003) The role of metal-organic complexes in the treatment of chromium containing effluents in biological reactors. *Symp A Q J Mod Foreign Lit* 711–718
- Rigby H, Clarke BO, Pritchard DL, et al (2016) A critical review of nitrogen mineralization in biosolids-amended soil, the associated fertilizer value for crop production and potential for emissions to the environment. *Sci Total Environ* 541:1310–1338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.089>
- Roba C, Roşu C, Piştea I, et al (2016) Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environ Sci Pollut Res* 23:6062–6073. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4799-6>
- Rodrigues SM, Henriques B, da Silva EF, et al (2010) Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of 20 potentially toxic elements in soils: Part II - Solid-solution partition relationships and ion activity in soil solutions. *Chemosphere* 81:1560–1570. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.042>
- Rodríguez-Espinosa T, Navarro-Pedreño J, Gómez Lucas I, et al (2023) Soluble Elements Released from Organic Wastes to Increase Available Nutrients for Soil and Crops. *Appl Sci* 13:. <https://doi.org/10.3390/app13021151>
- Saha N, Zaman MR (2013) Evaluation of possible health risks of heavy metals by consumption of foodstuffs available in the central market of Rajshahi City, Bangladesh. *Environ Monit Assess* 185:3867–3878. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2835-2>

- Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22:152–159
- Sanders JR, Adams TMM (1987) The effects of pH and soil type on concentrations of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. *Environ Pollut* 43:219–228. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90158-8](https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90158-8)
- Santos S, Costa CAE, Duarte AC, et al (2010) Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere* 78:389–396. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.008>
- Sayara T, Basheer-Salimia R, Hawamde F, Sánchez A (2020) Recycling of organic wastes through composting: Process performance and compost application in agriculture. *Agronomy* 10:. <https://doi.org/10.3390/agronomy10111838>
- Schwyn B, Neilands JB (1987) Universal chemical assay for the detection and determination of siderophores. *Anal Biochem* 160:47–56. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(87\)90612-9](https://doi.org/10.1016/0003-2697(87)90612-9)
- Sessitsch A, Kuffner M, Kidd P, et al (2013) The role of plant-associated bacteria in the mobilization and phytoextraction of trace elements in contaminated soils. *Soil Biol Biochem* 60:182–194. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.01.012>
- Sharma OP, Gupta AK (2002) Nitrogen-phosphorus nutrition of pearl millet as influenced by intercrop legumes and fertilizer levels. *J Plant Nutr* 25:833–842. <https://doi.org/10.1081/PLN-120002963>
- Singh RP, Agrawal M (2008) Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag* 28:347–358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>
- Smith SR (2009) A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ Int.* <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>
- Sterckeman T, Fismes J (2005) Programme PHYTOREF. Etablissement d'un référentiel pour les méthodes chimiques de diagnostic des risques liés à la phytodisponibilité des éléments en traces dans les sols - Etude de faisabilité
- Su Y, Kwong RWM, Tang W, et al (2021) Straw return enhances the risks of metals in soil? *Ecotoxicol Environ Saf* 207:111201. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111201>
- Tang X, Zhang C, Yu Y, et al (2021) Intercropping legumes and cereals increases phosphorus use efficiency; a meta-analysis. *Plant Soil* 460:89–104. <https://doi.org/10.1007/s11104-020-04768-x>
- Tella M, Bravin MN, Thuriès L, et al (2016) Increased zinc and copper availability in organic waste amended soil potentially involving distinct release mechanisms. *Environ Pollut* 212:299–306. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.077>
- Tella M, Doelsch E, Letourmy P, et al (2013) Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Manag* 33:184–192. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.021>
- Toselli M, Baldi E, Cavani L, Sorrenti G (2019) Chapter 27- Nutrient management in fruit crops: An organic way. In: *Fruit Crops: Diagnosis and Management of Nutrient Constraints*. pp 379–392
- Traoré D, Beauvais A, Chabaux F, et al (2008) Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 1. Supergene dissolution of Pt-bearing chromite. *Am Mineral* 93:22–30. <https://doi.org/10.2138/AM.2008.2605/MACHINEREADABLECITATION/RIS>

- Tremel-Schaub A, Feix I (2005) Contamination des sols - Transferts des sols vers les plantes
- Tucker EL, Chickering GW, Spreadbury CJ, et al (2020) A componential approach for evaluating the sources of trace metals in municipal solid waste. *Chemosphere* 260:127524. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127524>
- Usman ARA, Kuzyakov Y, Stahr K (2004) Dynamics of organic C mineralization and the mobile fraction of heavy metals in a calcareous soil incubated with organic wastes. *Water Air Soil Pollut* 158:401–418. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044864.07418.8f>
- Walter I, Martíñez F, Alonso L, et al (2002) Extractable soil heavy metals following the cessation of biosolids application to agricultural soil. *Environ Pollut* 117:315–321. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00181-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00181-6)
- Wang XP, Shan XQ, Zhang SZ, Wen B (2004) A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 55:811–822. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.003>
- Wang Y, Tang C, Wu J, et al (2013) Impact of organic matter addition on pH change of paddy soils. *J Soils Sediments* 13:12–23. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0578-x>
- Wells MA, Ramanaidou ER, Zakaria Quadir M, et al (2022) Morphology, composition and dissolution of chromite in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia: Insight into ophiolite and laterite genesis. *Ore Geol Rev* 143:104752. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104752>
- Xiao X, Fan M, Wang E, et al (2017) Interactions of plant growth-promoting rhizobacteria and soil factors in two leguminous plants. *Appl Microbiol Biotechnol* 101:8485–8497. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8550-8>
- Xue Y, Xia H, Christie P, et al (2016) Crop acquisition of phosphorus, iron and zinc from soil in cereal/legume intercropping systems: a critical review. *Ann Bot* 117:363–377. <https://doi.org/10.1093/aob/mcv182>
- Yoshida H, ten Hoeve M, Christensen TH, et al (2018) Life cycle assessment of sewage sludge management options including long-term impacts after land application. *J Clean Prod* 174:538–547. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.175>
- Yu C, Li Y, Mo R, et al (2020) Effects of long-term straw retention on soil microorganisms under a rice–wheat cropping system. *Arch Microbiol* 202:1915–1927. <https://doi.org/10.1007/s00203-020-01899-8>
- Zhan J, Han Y, Xu S, et al (2022) Succession and change of potential pathogens in the co-composting of rural sewage sludge and food waste. *Waste Manag* 149:248–258. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.06.028>
- Zhang L, Zheng J, Chen L, et al (2015) Integrative effects of soil tillage and straw management on crop yields and greenhouse gas emissions in a rice-wheat cropping system. *Eur J Agron* 63:47–54. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2014.11.005>
- Zhang M (2011) Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chem Eng J* 172:361–368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.017>
- Zhang MK, Liu ZY, Wang H (2010) Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Commun Soil Sci Plant Anal* 41:820–831. <https://doi.org/10.1080/00103621003592341>

Chapitre 6 APPLICABILITE DES USAGES ET DES NORMES DANS LE CONTEXTE NEO- CALEDONIEN

Dans les chapitres précédents, les extractions des ETM pour quantifier les concentrations totales, CaCl_2 et EDTA, dans les sols sont régies par des protocoles normalisés. Ce chapitre 6 a eu pour objectif de comparer les résultats obtenus avec divers types d'extraction sur des substrats variés mais aux propriétés physico-chimiques particulières avec des teneurs élevées en ETM géogènes. De ce travail de comparaison, nous pourrions dégager des recommandations à destination des collectivités sur les protocoles à utiliser en routine. Seront discutées les méthodes d'extraction des ETM utilisées pour (1) évaluer les concentrations totales des composts et notamment par les méthodes normalisées de digestion à l'eau régale ou par fusion alcaline, (2) déterminer les concentrations en ETM extractibles EDTA (EDTA 0,01 M vs. 0,05 M 1 h et 2 h), extractions normalisées, (3) déterminer les réservoirs extractibles rapidement et totaux.

Les protocoles d'extractions sont comparés pour les différents substrats étudiés dans le cadre de ce travail de thèse :

- trois composts à différents degrés de maturité, t0 avant maturation et t180 j représentatif du compost mature étudiés pendant le processus de compostage (**Chapitre 3**) et trois composts matures utilisés lors des apports sur les parcelles agricoles (**Chapitre 4**) ;
- des composts issus d'un mélange de boues de station d'épuration et de déchets verts, de divers déchets organiques et de déchets verts référencés sur le territoire (ADEME, 2023) ;
- le Ferralsol avec et sans amendement de compost (**Chapitre 4**) ;
- le Fluvisol avec et sans amendement de compost sur la parcelle Jaunet (**Chapitre 5**).

I. Détermination des concentrations totales en ETM des composts

En France, l'épandage des composts de boues de stations d'épuration est réglementé par le biais de normes. Ces normes définissent des valeurs seuils en concentration totale d'ETM des composts ou des amendements organiques (NFU 44-095, NFU 44-051) et permettent de contrôler les flux annuels et décennaux en ETM apportés au sol par le compost. Le protocole normalisé utilise une digestion à l'eau régale, mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (NF EN 13650). L'eau régale est connue dans la littérature pour ne pas dissoudre tous les silicates (Church et al. 1987; Ščančar et al. 2000). Or, le compost issu du mélange de boues de station et de déchets verts étudié dans le cadre de cette thèse, possède du nickel et du chrome géogènes provenant des particules de sol dans les déchets verts (**Chapitre 3**). L'extraction à l'eau régale ne permet donc pas de solubiliser la totalité des ETM présents dans le compost étudié. Les extractions par fusion alcaline quant à elles, habituellement utilisées pour les sols (NF ISO 14869-2), permettent d'évaluer les concentrations totales en ETM.

Chapitre 6

APPLICABILITE DES USAGES ET DES NORMES DANS LE CONTEXTE NEO-CALEDONIEN

Tableau 6-1 : Concentration (mg.kg^{-1}) en phosphore, potassium, magnésium, fer, manganèse, nickel, chrome, cuivre et zinc des composts utilisés sur les parcelles agricoles Ferralsol et Fluvisol (Chapitres 4 et 5) déterminées après attaque à l'eau régale ou fusion alcaline

Compost	Fusion alcaline (mg kg^{-1})								
	P	K	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn
Fluvisol année 1	10 322 (116)	10 495 (183)	13 742 (211)	36 080 (1 111)	789 (23)	410 (26)	1 231 (207)	77 (3)	223 (9)
Fluvisol année 2, 1 ^{er} apport	13 025 (109)	9 808 (101)	19 012 (227)	42 221 (1 030)	629 (7)	504 (7)	1 357 (47)	98 (1)	340 (1)
Fluvisol année 2, 2 ^e apport	12 983 (210)	9 263 (283)	18 268 (674)	46 062 (1 835)	724 (22)	519 (27)	1 333 (63)	105 (1)	311 (32)
Ferralsol	10 001 (112)	11 890 (107)	20 870 (425)	37 225 (362)	768 (53)	426 (14)	1 461 (108)	86 (4)	252 (24)
Moyenne (sd)	12 110 (1549)	9 855 (617)	17 007 (2852)	40 397 (4 623)	728 (71)	465 (55)	1 346 (94)	92 (12)	282 (53)
	Eau régale (mg kg^{-1})								
	P	K	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn
Fluvisol t ₃₋₁	8 029 (129)	7 187 (54)	5 005 (25)	19 770 (701)	533 (8)	416 (24)	329 (22)	96 (10)	302 (36)
Fluvisol t ₃₋₂ (1)	13 613 (65)	8 338 (202)	19 809 (103)	60 005 (1 917)	570 (23)	445 (19)	407 (1)	92 (1)	307 (4)
Fluvisol t ₃₋₂ (2)	14 107 (402)	7 654 (164)	18 924 (298)	68 662 (921)	656 (11)	468 (4)	436 (2)	100 (2)	323 (7)
Ferralsol	8 998 (530)	3 160 (54)	26 556 (2 208)	42 830 (1 076)	765 (9)	530 (33)	703 (51)	87 (4)	272 (7)
Moyenne (sd)	11 187 (3 119)	6 585 (2 331)	17 574 (9 046)	47 817 (21 561)	631 (103)	465 (48)	469 (163)	94 (6)	301 (21)
NFU 44-051						60	120	300	600

Les principales différences entre les concentrations pseudo-totales (eau régale) et totales (fusion alcaline) sont observées pour le chrome (**Tableau 6-1**). En effet, les concentrations extraites à l'eau régale sont trois fois moins importantes pour le chrome. Ceci est conforme au fait que l'eau régale ne permet pas une extraction totale de cet élément. Une dissolution plus importante du chrome par fusion alcaline montre que le chrome provient pour partie des phases porteuses minérales issues du sol, telles que la chromite, goethites ou oxydes de fer ou de manganèse (Fandeur et al. 2009, 2010; Sun et al. 2022). Ceci confirme la présence de chrome géogène dans le compost de boues de station d'épuration avec les déchets verts produits en Nouvelle-Calédonie.

Pour le cuivre, le zinc et le nickel, nous observons une pente proche de 1, *i.e.* respectivement à 1.05, 0.75 et 0.83. Les corrélations linéaires sont positives et très significatives, *i.e.* $R^2_{\text{ajusté}} > 80\%$ entre les résultats obtenus avec les deux méthodes de digestion (**Figure 6-1**). Pour le chrome, la pente est bien inférieure à 1 (0.24), indiquant que la totalité du chrome n'a pas été extrait à l'eau régale. De plus, le R^2 ajusté est inférieur à 40 %, signifiant que la représentativité des deux variables n'est pas de bonne qualité.

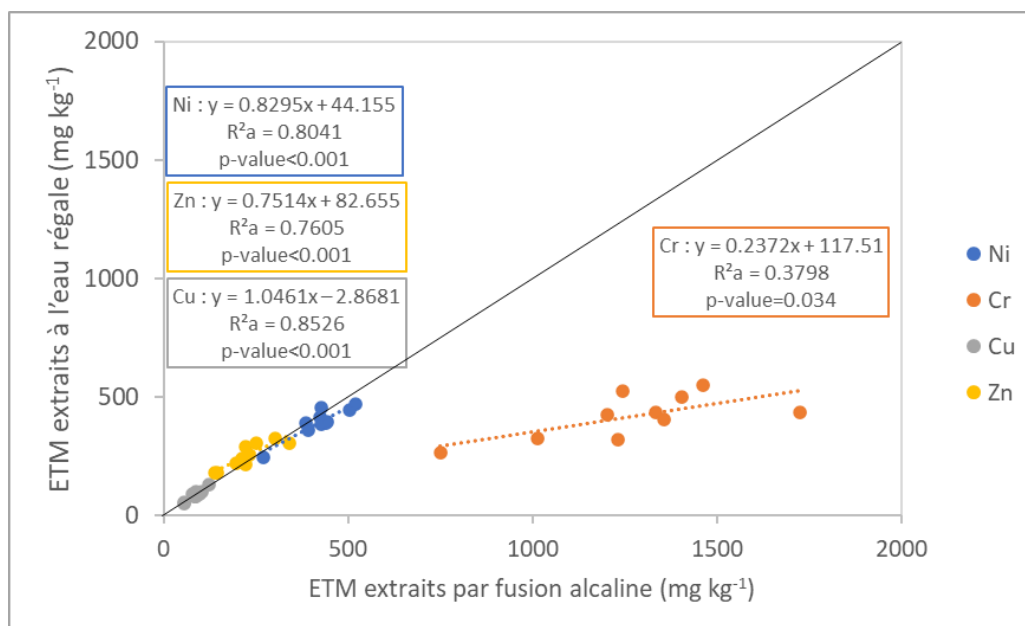


Figure 6-1 : Relation linéaire entre les concentrations (mg.kg^{-1}) en nickel, chrome, cuivre et zinc, extraits à l'eau régale et par fusion alcaline sur les composts des andains à t_0 et à t_{180} j (Chapitre 1) et les composts épandus sur les parcelles Ferralsol et Fluvisol (Chapitre 4), avec pour chaque ETM le R^2 ajusté et la p -value associée

Les réglementations en vigueur pour calculer les doses de compost à apporter aux sols agricoles (NFU 44-095, NFU 44-051) tiennent compte des concentrations en ETM des composts, déterminées après attaque à l'eau régale (NF EN 13650). Cependant en Nouvelle-Calédonie, cela conduirait à une forte sous-estimation des concentrations en chrome du compost. Ainsi, il semble préférable à la vue de ces résultats, d'utiliser une méthode permettant une mise en solution réellement totale de l'ensemble des éléments telle qu'un mélange HF, HNO₃ et HClO₄ (ISO 14869-1) ou la fusion alcaline (NF ISO 14869-2). Ces méthodes sont généralement utilisées sur les sols, pour quantifier les ETM contenus dans les composts en Nouvelle-Calédonie.

II. Détermination des concentrations des ETM extractibles au CaCl₂ et à l'EDTA dans les composts et les sols

Dans le **Chapitre 1**, nous avons présenté plusieurs méthodes expérimentales pour mimer les réservoirs labiles du nickel, chrome, cuivre et zinc, contenus dans les composts ou les sols.

Pour mesurer les concentrations solubles CaCl₂, la méthode prescrite par le guide de dérogations relatives à la réglementation de l'épandage des boues de station d'épuration de l'ADEME (Baize et al. 2005) a été utilisée dans le cadre de cette étude. L'extraction s'effectue à l'aide d'une solution CaCl₂ à 0,01 M pendant 2 h qui, par ailleurs, est utilisée dans le cadre réglementaire des Pays-Bas (Houba et al. 1996).

Pour évaluer les réservoirs extractibles à l'EDTA, plusieurs méthodes d'extraction à l'EDTA ont été testées, *i.e.* EDTA 0,01 M pendant 2 h (NF X 31-120), EDTA 0,05 M pendant 1 h (BCR, Quevauviller et al. 1995) et EDTA 0,05 M pendant 2 h (Garrabrants et Kosson 1997). L'acétate d'ammonium ajouté dans la solution d'extraction à l'EDTA pour la dernière méthode a un pouvoir tampon. Ainsi, le pH fixé à 7 permet de maximiser la solubilité des cations, anions et oxy-anions (Garrabrants et Kosson 1997).

La comparaison de ces trois extractions à l'EDTA est réalisée pour différents substrats organiques répertoriés sur le territoire, *i.e.* co-composts de déchets verts avec des boues de station d'épuration, divers déchets organiques et composts de déchets verts, et pour des sols Fluvisols et Ferralsols, témoins et amendés (**Tableau 6-2**). Les concentrations des ETM extractibles à l'EDTA suivent l'ordre croissant EDTA 0,01 M-2 h < EDTA 0,05 M-1 h < EDTA 0,05 M-2 h pour l'ensemble des substrats étudiés.

Chapitre 6

APPLICABILITE DES USAGES ET DES NORMES DANS LE CONTEXTE NEO-CALEDONIEN

Tableau 6-2 : Concentration en nickel (Ni), chrome (Cr), cuivre (Cu) et zinc (Zn) (mg kg^{-1}) extrait à l'EDTA 0,01 M 2 h, EDTA 0,05 M 1 h et EDTA 0,05 M 2 h. Les échantillons analysés sont les co-composts de déchets verts avec des boues de station d'épuration (DV +STEP) appliqués sur les parcelles Ferralsol et Fluvisol (**Chapitre 4**) et divers déchets organiques (DV+DO) et deux composts de déchets verts (DV) ; les sols témoins et amendés sur Fluvisol et Ferralsol ; un échantillon certifié CRM n°483 qui est un sol amendé avec des boues de stations d'épurations avec les valeurs certifiées obtenues selon l'extraction à l'EDTA 0,05 M 1 h.

		Extractions	Ni mg kg^{-1}	Cr mg kg^{-1}	Cu mg kg^{-1}	Zn mg kg^{-1}
Composts	DV+STEP Fluvisol	EDTA 0.01M	5.2	0.19	8.0	112
		EDTA 0.05M 1h	21	3.2	15.1	145
		EDTA 0.05M 2h	25	3.4	18.1	155
	DV+STEP Ferralsol	EDTA 0.01M	6.9	0.38	9.0	111
		EDTA 0.05M 1h	20	6.1	13.9	119
		EDTA 0.05M 2h	25	7.1	14.1	130
	DV+DO	EDTA 0.01M	1.8	0.33	0.97	48
		EDTA 0.05M 1h	4.6	0.69	2.3	51
		EDTA 0.05M 2h	5.1	0.68	2.3	53
	DV 1	EDTA 0.01M	1.2	0.10	7.7	38
		EDTA 0.05M 1h	10	2.8	31.8	56
		EDTA 0.05M 2h	12	3.0	30.3	65
	DV 2	EDTA 0.01M	1.7	0.07	3.2	82
		EDTA 0.05M 1h	9.0	0.72	8.3	90
		EDTA 0.05M 2h	10	0.75	9,39	93
Fluvisol	Sol témoin	EDTA 0.01M	0.29	0.01	3.7	6.7
		EDTA 0.05M 1h	0.61	0.01	4.5	7.3
		EDTA 0.05M 2h	0.69	-0.02	4.8	8.7
	Sol amendé	EDTA 0.01M	1.9	0.07	3.8	30
		EDTA 0.05M 1h	13	5.58	12.3	49
		EDTA 0.05M 2h	15	6.85	14.8	51
Ferralsol	Sol témoin	EDTA 0.01M	63	0.79	1.6	1.6
		EDTA 0.05M 1h	65	0.65	1.2	1.7
		EDTA 0.05M 2h	116	1.9	2.0	2.9
	Sol amendé	EDTA 0.01M	38	0.24	4.5	35
		EDTA 0.05M 1h	96	26	12	44
		EDTA 0.05M 2h	133	53	14	49
Echantillon certifié	CRM-483	EDTA 0.01M	24.1	4.5	237	424
		EDTA 0.05M 1h	28.1	34.8	224	533
		EDTA 0.05M 2h	31.9	57.0	243	667
		Valeurs du certifié	28.7	28.6	215	612
			± 1.7	± 2.6	± 11	± 20

Les concentrations des ETM extraits à l'EDTA 0,01 M et à 0,05 M suivent une même tendance avec des concentrations plus faibles dans le sol témoin et que dans le sol amendé, excepté pour les Ferralsols. En effet, avec l'extraction à 0,01 M, les concentrations en nickel et en chrome sont plus élevées dans le Ferralsol témoin que dans le Ferralsol amendé. Avec les deux extractions à 0,05 M, les concentrations mesurées sont supérieures dans les sols amendés (**Figure 6-2**). Ces résultats montrent que la concentration à 0,01 M est insuffisante pour chélater les ETM présents dans les Ferralsols riches en cations, comme reporté par Manouchehri et al. (2006).

Chapitre 6

APPLICABILITE DES USAGES ET DES NORMES DANS LE CONTEXTE NEO-CALEDONIEN

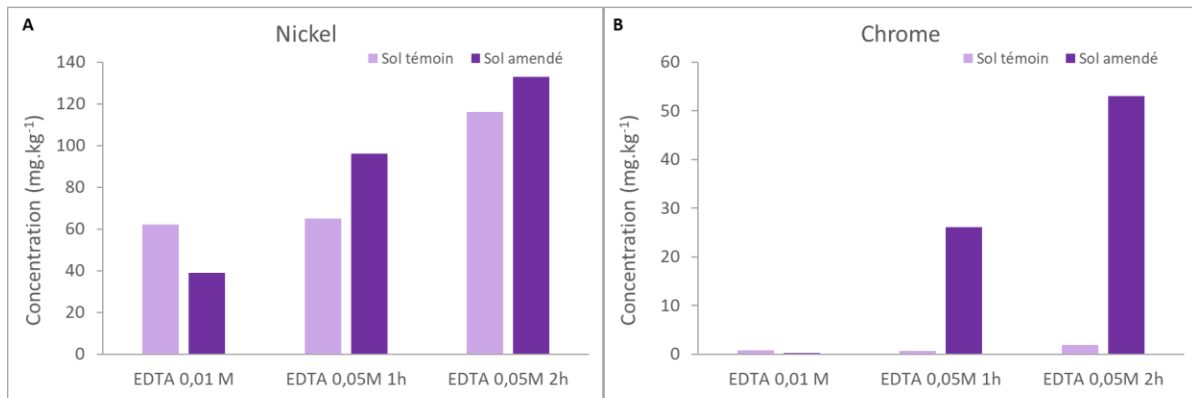


Figure 6-2 : Comparaison des concentrations EDTA 0,01 M, EDTA 0,05 M 1h et 2h (mg.kg⁻¹) du nickel et du chrome dans les sols témoins et amendés du Ferralsol.

Pour la concentration d'EDTA à 0,05 M, les concentrations des ETM mesurées à 2 h sont proportionnellement plus élevées qu'à 1 h, *i.e.* d'un facteur de 0,6682 pour le nickel ($R^2_{\text{ajusté}}=0,9783$), de 0,6325 pour le chrome ($R^2_{\text{ajusté}}=0,9543$), de 0,8870 pour le cuivre ($R^2_{\text{ajusté}}=0,9993$) et de 0,8611 pour le zinc ($R^2_{\text{ajusté}}=0,9989$) (**Figure 6-3**). Lorsque nous comparons les résultats du CRM-483 correspondant à un sol amendé par des boues de stations d'épuration, l'extraction à l'EDTA 0,05 M à 1 h donne les résultats les plus proches des valeurs certifiées obtenues pour ce même type d'extraction. Ces résultats suggèrent une bonne fiabilité des résultats attendus avec l'extraction à l'EDTA 0,05 M à 1 h. Néanmoins, il est reporté dans la littérature que des précautions doivent être prises lorsque les extractions EDTA sont effectuées sur des sols calcaires. En effet, l'agent chélatant ne permettrait pas une bonne extraction de l'aluminium et du fer qui sont réadsorbés sur la phase solide (Manouchehri et al. 2006; Cambier et al. 2019). Ainsi, au regard de la nature des sols de Nouvelle-Calédonie, et dans un objectif d'évaluer les réservoirs totaux mobilisables, les extractions utilisant de l'EDTA à 0,05 M semblent plus appropriées. Concernant la durée d'extraction, les résultats acquis suggèrent une dimension temporelle à la solubilisation des ETM qu'il convient de considérer.

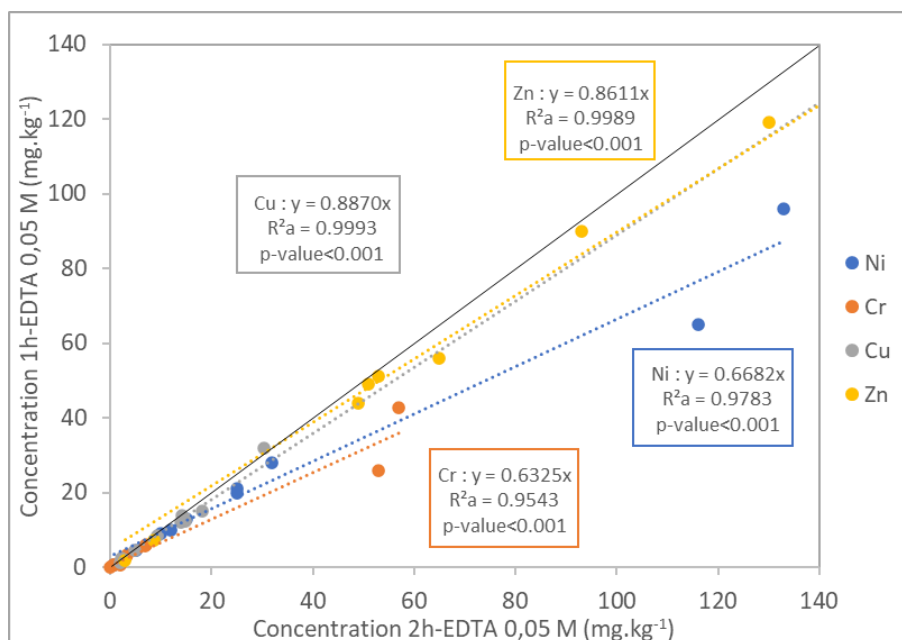


Figure 6-3 : Relation linéaire entre les concentrations (mg kg^{-1}) en nickel, chrome, cuivre et zinc, extraits à EDTA 0,05 M 1 h et à 2 h, avec pour chaque ETM le R^2 ajusté et la p-value associée

III. Estimation des réservoirs mobilisables à court et à long terme

Les extractions cinétiques à l'EDTA permettent de discriminer deux réservoirs, *i.e.* un réservoir rapidement extractible Q_1 et un réservoir lentement extractible Q_2 (Fangueiro et al. 2005; Labanowski et al. 2008; Pasquet et al. 2018). Le réservoir Q_1 est susceptible de représenter un risque environnemental à court terme (rapidement extractible) tandis que la somme des deux réservoirs (Q_1+Q_2) mime un risque à long terme puisque cette somme représente la totalité des ETM susceptibles de passer en solution à long-terme (ceux rapidement et lentement extractibles).

Les extractions cinétiques ont été réalisées sur les composts à différents temps de maturité t_0 et $t+180$ jours (**Chapitre 3**) et sur des sols amendés ou non. Les sols sont des Ferralsols dérivés des substrats ultrabasiques et des Fluvisols d'anciennes alluvions faiblement concentrées en ETM (**Chapitre 4**). La mise en œuvre d'extractions cinétiques en analyse de routine est peu recommandée car le protocole est chronophage. Pour accéder à ces différents réservoirs, les extractions sont réalisées à différents temps, *i.e.* 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 4 h, 7 h, 14 h et 24 h. Puis, les concentrations extraites sont modélisées pour définir les constantes de cinétiques Q_1 et Q_2 . Les cinétiques de solubilisation des ETM définissant les réservoirs Q_1 , Q_2 ou Q_1+Q_2 dépendent de la physicochimie du substrat et de la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Plus la liaison chimique est forte, plus la mise en solution des ETM est difficile et plus les cinétiques de solubilisation à l'EDTA seront lentes. La nature et la force des liaisons mises en jeu dans les interactions ETM-sol ou ETM-compost peuvent être estimées grâce à des extractions séquentielles (**Chapitre 3**).

Pour s'affranchir, au moins partiellement, des extractions cinétiques dont les protocoles analytiques sont relativement lourds à mettre en œuvre en routine, la question s'est posée de savoir si les réservoirs définis à partir de ces dernières (Q_1 et Q_1+Q_2) pouvaient être estimés à partir des extractions simples à l'EDTA avec des temps d'extraction à 1 h et à 24 h. Les quantités extraites à 1 h et à 24 h sont alors comparées aux quantités Q_1 et Q_1+Q_2 pour déterminer si elles feraient respectivement de bons proxys des réservoirs extractibles à court et à long terme.

Pour cette comparaison, le pourcentage d'ETM extrait à l'EDTA à 1 h par rapport à Q_1 ($\%EDTA1h/Q_1$) est calculé ainsi que celui de l'ETM extrait à l'EDTA à 24 h par rapport à Q_1+Q_2 ($\%EDTA24h/(Q_1+Q_2)$) (**Tableau 6-3**).

Si le pourcentage $\%EDTA1h/Q_1$ est inférieur à 100, cela signifie que la quantité extraite à 1h sous-estime le réservoir Q_1 . Cela implique qu'à une heure, toutes les quantités du réservoir Q_1 n'ont pas été extraites. Les cinétiques sont donc plutôt lentes et révélatrices d'interactions assez fortes entre l'ETM et le substrat. De manière similaire, si le pourcentage $\%EDTA24h/(Q_1+Q_2)$ est inférieur à 100, cela signifie que la quantité extraite à 24 h sous-estime le réservoir Q_1+Q_2 . Ainsi 24 heures ne sont pas suffisantes pour extraire les ETM susceptibles de passer en solution sur le long terme. Les cinétiques de solubilisation sont lentes même sur le long terme et donc révélatrices d'interactions très fortes entre le substrat et l'ETM.

Si le pourcentage $\%EDTA1h/Q_1$ est supérieur à 100, cela signifie que la quantité extraite à 1 h surestime le réservoir Q_1 . Une surestimation du réservoir Q_1 avec une extraction à 1 h indique que des quantités du réservoir Q_2 ont commencé à passer en solution ; cela signifie que les cinétiques de solubilisation de l'ETM sont plutôt rapides, révélatrices d'interactions plutôt faibles entre l'ETM et le substrat. La surestimation à 24 h n'est en revanche pas possible (**Figure 6-4**).

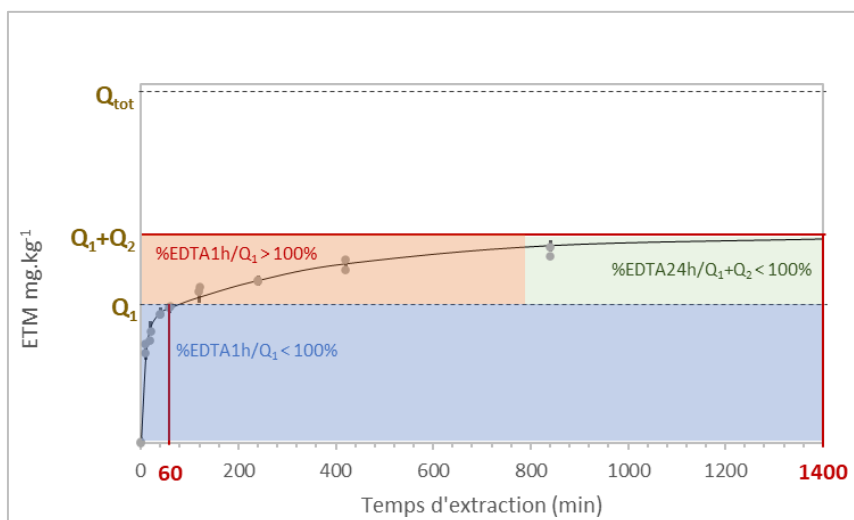


Figure 6-4 : Schéma représentant l'influence des temps d'extractions sur les réservoirs Q_1 et Q_1+Q_2 sur les concentrations extractibles EDTA 1 h et 24 h.

- **Estimation des réservoirs extractibles en nickel, chrome, cuivre et zinc du compost**

Pour les composts utilisés pour les Ferralsols ou les Fluvisols, le %EDTA1h/ Q_1 varie de 106 à 136 % pour les quatre ETM considérés. Ainsi, l'extraction à 1 h a tendance à surestimer les réservoirs en ETM rapidement extractibles du compost. Les extractions séquentielles ont montré que le cuivre et le zinc sont fortement liés, supérieurs à 40 %, à la fraction de la matière organique. Le nickel et le chrome sont liés de manière plus faible, à respectivement 20 et 10 % à la matière organique (**Chapitre 3**). Les ETM du compost montrant une complexation avec la matière organique (Guerra-Rodríguez et al. 2006; Puzon et al. 2008; Laurent et al. 2020), leur extraction à l'EDTA se fait alors par compétition entre deux ligands forts (l'EDTA et la matière organique) engendrant des liaisons de même nature et de même ordre de grandeur. Les cinétiques de solubilisation sont donc plutôt rapides. Par contre, le %EDTA24h/(Q_1+Q_2) varie de 100 à 104 % pour l'ensemble des ETM, indiquant que l'extraction à 24 h est un bon proxy du réservoir extractible total à long terme.

- **Estimation des réservoirs extractibles en nickel des sols**

Concernant le nickel des sols amendés ou non, le %EDTA1h/ Q_1 varie entre 100 et 176 % pour les Ferralsols et entre 102 et 153 % pour les Fluvisols. L'extraction à 1 h surestime le réservoir en nickel rapidement extractible quel que soit le type de sol, ce qui est révélateur d'interactions plutôt faibles entre le nickel extrait rapidement et le sol. Le %EDTA24h/(Q_1+Q_2) varie entre 56 et 103 % pour les Ferralsols et de 99 à 104 % pour les Fluvisols. L'extraction à 24 h sous-estime donc parfois le réservoir à long terme des Ferralsols. En effet, le nickel des Ferralsols est lié aux phases minérales du sol telles que la goethite (Dublet et al. 2012, 2015). La totalité du nickel extractible n'a pas pu être estimée avec une extraction à 24 h. En revanche, l'extraction à 24 h est un bon proxy du réservoir extractible total à long terme pour les Fluvisols.

- **Estimation des réservoirs extractibles en chrome des sols**

Concernant le chrome des sols amendés ou non, le %EDTA1h/ Q_1 varie entre 90 et 151 % pour les Ferralsols et entre 41 et 107 % pour les Fluvisols. L'extraction à 1 h peut surestimer le réservoir en chrome extractible à court terme, mettant en évidence de faibles interactions entre le chrome rapidement extractible et le sol. Pour les Fluvisols, le %EDTA1h/ Q_1 est proche de 100 % dans les sols amendés de manière similaire que pour les composts. En revanche, le pourcentage est inférieur à 100 % pour les Fluvisols témoins, soulignant la présence d'interaction plus faible entre le chrome rapidement extractible et les Fluvisols non amendés. Le %EDTA24h/(Q_1+Q_2) varie entre 57 et 104 % pour les Ferralsols et entre 88 et 97 % pour les Fluvisols. L'extraction à 24 h sous-estime donc parfois le réservoir total en chrome extractible des Ferralsols. En effet, la totalité du chrome extractible n'est pas estimée lors d'une extraction à 24 h, ce qui est révélateur d'interactions fortes entre le chrome et les particules du sol. Comme pour le nickel, le chrome est principalement lié aux phases minérales de

chromite ou de goethite présentes dans les Ferralsols dérivés des substrats ultrabasiques (Garnier et al. 2006; Fandeur et al. 2009; Sun et al. 2022). L'extraction à 24 h est un bon proxy pour les Fluvisols.

- **Estimation des réservoirs extractibles en cuivre des sols**

Pour le cuivre des sols amendés ou non, le %EDTA1h/ Q_1 varie entre 105 et 151 % pour les Ferralsols et de 115 à 119 % pour les Fluvisols. L'extraction à 1 h peut surestimer le réservoir en cuivre rapidement labile, en particulier pour les Ferralsols. Ceci montre que les interactions mises en jeu sont plutôt faibles ce qui est cohérent avec le fait que le cuivre labile est principalement lié à la matière organique du sol ou du compost (Amery et al. 2010; Manceau et Matynia 2010; Tella et al. 2016). Le %EDTA24h/ (Q_1+Q_2) varie entre 88 et 105 % pour les Ferralsols et de 102 à 103 % pour les Fluvisols. L'extraction à 24 h est donc un bon proxy pour estimer le réservoir total en cuivre labile quel que soit le type de sol.

- **Estimation des réservoirs extractibles en zinc des sols**

Pour le zinc des sols amendés ou non, le %EDTA1h/ Q_1 varie entre 101 et 165 % pour les Ferralsols et de 111 à 131 % pour les Fluvisols. L'extraction à 1 h peut surestimer le réservoir du zinc rapidement extrait des Ferralsols ou des Fluvisols. Ceci est révélateur d'interactions plutôt faibles entre le zinc et le sol et donc cohérent avec le fait que le zinc est lié à la matière organique du sol et du compost (Antoniadis et Alloway 2002; Tella et al. 2016). Le %EDTA24h/ (Q_1+Q_2) varie entre 77 et 101 % pour les Ferralsols et entre 100 et 105% pour les Fluvisols. L'extraction à 24 h peut légèrement sous-estimer la quantité totale de zinc extractible sur Ferralsols mais est un bon proxy sur Fluvisol.

De manière générale, ces résultats montrent une bonne estimation des extractions 1 h et 24 h par rapport aux réservoirs Q_1 et (Q_1+Q_2) obtenus par modélisation des concentrations extraites lors des extractions cinétiques. Néanmoins, des spécificités ont été mises en évidence et doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats des concentrations mesurées à 1 h et 24 h qui dépendent de l'ETM considéré. En effet, lorsque le substrat est riche en ETM, i.e. les Ferralsols en nickel et en chrome, le réservoir Q_1 pourrait être légèrement surestimé et celui du Q_1+Q_2 sous-estimés par rapport aux concentrations réellement mesurées à 1 h et 24 h. Il en va de même lorsque le substrat contient des concentrations faibles en ETM, i.e. Fluvisol en chrome, empêchant une bonne estimation du réservoir rapidement extractible. Sur les substrats riches en matière organique, i.e. les composts, les concentrations mesurées à 1 h surestiment légèrement le réservoir Q_1 due à la compétition entre l'EDTA et la matière organique. En revanche l'extraction à 24 h est une bonne estimation du réservoir et Q_1+Q_2 .

Chapitre 6

APPLICABILITE DES USAGES ET DES NORMES DANS LE CONTEXTE NEO-CALEDONIEN

Tableau 6-3 : Réservoirs extractibles rapidement (Q_1), total extractibles (Q_1+Q_2) (mg kg^{-1}) et leur ratio respectif des concentrations en ETM mesurées à 1h ($\%1\text{hEDTA}/Q_1$) et à 24h ($\%24\text{hEDTA}/(Q_1+Q_2)$) pour le nickel, chrome, cuivre et zinc sur les Ferralsol et Fluvisol (Chapitre 4)

ETM	Substrat	Fertilisation	%EDTA1h/ Q_1	%EDTA24h/ (Q_1+Q_2)	Substrat	Fertilisation	%EDTA1h/ Q_1	%EDTA24h/ (Q_1+Q_2)	
Parcelles sur Ferralsol					Parcelle sur Fluvisol				
Ni		Compost (sd)	136 (6)	104 (2)		Compost (sd)	129 (17)	102 (2)	
	FSol ₁	Témoin	102	93	t ₃₋₁	Témoin	115	100	
		Amendé	100	56		Amendé	110	103	
	FSol ₂	Témoin	100	74	t ₁₁₋₁	Témoin	120	100	
		Amendé	144	101		Amendé	153	104	
	FSol ₃	Témoin	176	103	t ₃₋₂	Témoin	102	99	
		Amendé	123	102		Amendé	138	103	
	Cr		Compost (sd)	119 (9)	100 (0)		Compost (sd)	122 (14)	102 (3)
		FSol ₁	Témoin	NA	NA	t ₃₋₁	Témoin	41	90
Amendé			116	96	Amendé		95	88	
FSol ₂		Témoin	109	60	t ₁₁₋₁	Témoin	57	94	
		Amendé	90	57		Amendé	91	97	
FSol ₃		Témoin	151	94	t ₃₋₂	Témoin	47	91	
		Amendé	135	104		Amendé	107	98	
Cu			Compost (sd)	106 (6)	100 (3)		Compost (sd)	134 (15)	104 (1)
		FSol ₁	Témoin	139	105	t ₃₋₁	Témoin	116	103
	Amendé		105	88	Amendé		119	103	
	FSol ₂	Témoin	109	97	t ₁₁₋₁	Témoin	110	103	
		Amendé	131	99		Amendé	116	102	
	FSol ₃	Témoin	151	102	t ₃₋₂	Témoin	118	103	
		Amendé	117	102		Amendé	115	102	
	Zn		Compost (sd)	130 (0)	104 (1)		Compost (sd)	117 (18)	101 (4)
		FSol ₁	Témoin	101	88	t ₃₋₁	Témoin	130	105
Amendé			107	84	Amendé		111	100	
FSol ₂		Témoin	108	77	t ₁₁₋₁	Témoin	131	103	
		Amendé	128	101		Amendé	123	104	
FSol ₃		Témoin	122	94	t ₃₋₂	Témoin	117	104	
		Amendé	165	101		Amendé	126	102	

IV. Conclusion

Un tiers de la surface de la Nouvelle-Calédonie est composée de substrats ultrabasiques riches en nickel ($7\ 000\ \text{mg kg}^{-1}$) et en chrome ($30\ 000\ \text{mg kg}^{-1}$). Les composts issus d'un mélange de boues de station d'épuration et de déchets verts sont également riches en nickel et en chrome, *i.e.* pouvant dépasser respectivement 300 et $1\ 000\ \text{mg kg}^{-1}$. Ces concentrations élevées dans les composts sont dues aux particules de sol. Étant donné ce contexte particulier, il est nécessaire d'utiliser des protocoles adaptés pour mesurer les concentrations en ETM dans les sols et les mafor produits en Nouvelle-Calédonie. La comparaison de protocoles d'extractions dans ce chapitre est effectuée sur des extractions à l'eau régale vs. fusion alcaline pour mesurer les concentrations totales ; les extractions EDTA $0,01\ \text{M}$ vs. $0,05\ \text{M}$ $1\ \text{h}$ vs. $0,05\ \text{M}$ $2\ \text{h}$ pour mesurer les concentrations en ETM extractibles à l'EDTA ; les réservoirs rapidement extractibles (Q_1) et totaux (Q_1+Q_2).

Les normes françaises (NFU 44-051 et NFU 44-095) se basent sur le protocole à l'eau régale (NF EN 13650) pour définir les valeurs seuils autorisées dans les composts de boues de station d'épuration et amendements organiques destinés à être épandus sur les sols agricoles. Cependant, cette méthode n'est pas appropriée pour quantifier les concentrations totales en ETM, chrome particulièrement, réellement apportées par le compost dans les sols. Il semble ainsi préférable d'utiliser une méthode permettant la mise en solution totale de l'ensemble des éléments, comme la fusion alcaline (NF ISO 14869-2), habituellement appliquée sur les sols.

La comparaison des extractions à l'EDTA $0,01\ \text{M}$ vs. $0,05\ \text{M}$ $1\ \text{h}$ pour définir le réservoir mobilisable Q_1 , montre que l'utilisation de l'EDTA à $0,05\ \text{M}$ pendant $1\ \text{h}$ (BCR, Quevauviller et al. 1995) est plus appropriée. En effet l'extraction EDTA à $0,01\ \text{M}$ (NF X 31-120) ne permet pas d'extraire en totalité les ETM mobilisables, dans le cas des substrats ayant de fortes concentrations en ETM.

Les extractions cinétiques est une méthode lourde à mettre en œuvre. Une approche intéressante pour étudier le devenir des ETM suite à l'apport de mafor, pourrait être de réaliser une extraction à $1\ \text{h}$ et à $24\ \text{h}$. Ces extractions permettent une bonne appréciation des réservoirs rapidement extractibles (Q_1) pour l'extraction à $1\ \text{h}$ et totaux (Q_1+Q_2) pour celle à $24\ \text{h}$, estimant respectivement le risque de libération des ETM à court et long terme. Néanmoins, bien que les concentrations mobilisables semblent plus pertinentes que les totales pour étudier le devenir des ETM dans le temps, elles ne sont pas entièrement représentatives du transfert des ETM dans le système sol-eau- plante des agro-systèmes. Des paramètres biogéochimiques des sols sont susceptibles de contrôler la solubilisation des ETM dans la solution des sols.

V. Références

- Amery F, Degryse F, Van Moorlehem C, et al (2010) The dissociation kinetics of Cu-dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments. *Anal Chim Acta* 670:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.04.047>
- Antoniadis V, Alloway BJ (2002) The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environ Pollut* 117:515–521. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00172-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00172-5)
- Baize D, Sterckeman T, Piquet A, et al (2005) Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de station d'épuration. ADEME, APCA
- Cambier P, Michaud A, Paradelo R, et al (2019) Trace metal availability in soil horizons amended with various urban waste composts during 17 years – Monitoring and modelling. *Sci Total Environ* 651:2961–2974. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.013>
- Church SE, Mosier EL, Motooka JM (1987) Mineralogical basis for the interpretation of multi-element (ICP-AES), oxalic acid, and aqua regia partial digestions of stream sediments for reconnaissance exploration geochemistry. *J Geochemical Explor* 29:207–233. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(87\)90078-1](https://doi.org/10.1016/0375-6742(87)90078-1)
- Dublet G, Juillot F, Morin G, et al (2012) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochim Cosmochim Acta* 95:119–133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.030>
- Dublet G, Juillot F, Morin G, et al (2015) Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. *Geochim Cosmochim Acta* 160:1–15. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.015>
- Fandeur D, Juillot F, Fritsch E, et al (2010) Crystal-chemistry of Ni and Cr within phyllosilicates and Fe/mn oxyhydroxydes along a lateritic regolith in NC. In: EM61 - Mineralogy of mine wastes and contaminated soils. pp 337-
- Fandeur D, Juillot F, Morin G, et al (2009) Synchrotron-based speciation of chromium in an oxisol from new caledonia: Importance of secondary fe-oxyhydroxides. *Am Mineral* 94:710–719. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3073>
- Fangueiro D, Bermond A, Santos E, et al (2005) Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta* 66:844–857. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.036>
- Garnier J, Quantin C, Martins ES, Becquer T (2006) Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *J Geochemical Explor* 88:206–209. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.040>
- Garrabrants AC, Kosson DS (1997) Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Stud Environ Sci* 71:229–245. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(97\)80206-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(97)80206-3)
- Guerra-Rodríguez E, Alonso J, Melgar MJ, Vázquez M (2006) Evaluation of heavy metal contents in co-composts of poultry manure with barley wastes or chestnut burr/leaf litter. *Chemosphere* 65:1801–1805. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.023>
- Houba VJG, Lexmond TM, Novozamsky I, Van Der Lee JJ (1996) State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci Total Environ* 178:21–28. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04793-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04793-X)

- Labanowski J, Monna F, Bermond A, et al (2008) Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ Pollut* 152:693–701. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.054>
- Laurent C, Bravin MN, Crouzet O, et al (2020) Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. *Sci Total Environ* 709:135927. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135927>
- Manceau A, Matynia A (2010) The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochim Cosmochim Acta* 74:2556–2580. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.027>
- Manouchehri N, Besancon S, Bermond A (2006) Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Anal Chim Acta* 559:105–112. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.050>
- Pasquet C, Monna F, van Oort F, et al (2018) Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions. *Environ Monit Assess* 190:. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-7029-0>
- Puzon GJ, Tokala RK, Zhang H, et al (2008) Mobility and recalcitrance of organo-chromium(III) complexes. *Chemosphere* 70:2054–2059. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.010>
- Quevauviller P, Rauret G, Ure A, et al (1995) Preparation of Candidate Certified Reference Materials for the Quality Control of EDTA-and Acetic Acid-Extractable Trace Metal Determinations in Sewage Sludge-Amended Soil and Terra Rossa Soil Background of the Project. *Mikrochim Acta* 120:289–300. <https://doi.org/10.1007/BF01244439>
- Ščančar J, Milačič R, Horvat M (2000) Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. *Water Air Soil Pollut* 118:87–99. <https://doi.org/10.1023/a:1005187602820>
- Sun SS, Ao M, Geng KR, et al (2022) Enrichment and speciation of chromium during basalt weathering: Insights from variably weathered profiles in the Leizhou Peninsula, South China. *Sci Total Environ* 822:153304. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153304>
- Tella M, Bravin MN, Thuriès L, et al (2016) Increased zinc and copper availability in organic waste amended soil potentially involving distinct release mechanisms. *Environ Pollut* 212:299–306. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.077>

DISCUSSION GENERALE ET PERSPECTIVES

**Vers une valorisation d'un compost riche en nickel et en chrome géogènes
dans les agro-systèmes de Nouvelle-Calédonie**

L'enjeu principal de ces travaux de thèse, adossés au projet ValoPRO-NC (appel à projet Graine 2017 de l'ADEME ; **Annexe 6**), était d'évaluer le comportement du nickel et du chrome présents à des concentrations élevées, *i.e.* respectivement 300 et 1 000 mg.kg⁻¹ dans un compost issu de boues de station d'épuration et de déchets verts. Le comportement du cuivre et du zinc présents à des concentrations plus communes, *i.e.* respectivement 70 et 160 mg.kg⁻¹ a également été suivi, étant donné qu'ils sont décrits comme potentiellement problématiques lors d'une valorisation de déchets organiques par un retour au sol. Ces travaux constituent une étude préliminaire et particulièrement concernant le nickel et le chrome, qui représentent une spécificité néo-Calédonienne, non abordée dans la littérature scientifique mondiale. La dynamique de ces quatre éléments a ainsi été étudiée de la production du compost lors du processus de compostage à sa valorisation lors d'un retour au sol. Les objectifs étaient :

- De quantifier et de comprendre le comportement du nickel, du chrome, du cuivre et du zinc au sein du compost pendant le processus de compostage (**Chapitre 3**) ;
- D'évaluer la mobilité de ces quatre ETM en réponse à un épandage sur des sols présentant des caractéristiques physico-chimiques contrastés, *i.e.* Ferralsol et Fluvisol, amendés par le compost. Ces deux types de sol, de par leurs différences de concentrations totales en nickel et en chrome, représentent deux cas extrêmes de conditions pédologiques en Nouvelle-Calédonie (**Chapitre 4**) ;
- D'évaluer en conditions de plein champ sur deux cycles de culture, le devenir de ces quatre ETM lors d'un épandage de compost dans un système agricole en arboriculture (verger *Washington Navel*). Le verger est implanté sur un sol dont le fond pédogéochimique naturel est faiblement concentré en ETM, selon différentes pratiques agroécologiques de gestion des lignes de plantation, *i.e.*, paillage et plante de couverture de type légumineuse (**Chapitre 5**) ;
- Ces différents chapitres ont été abordés d'un point de vue méthodologique par des extractions chimiques permettant de quantifier la dynamique temporelle de solubilisation des ETM, et ainsi, d'appréhender les risques de mobilisation des ETM à court et long termes dans l'environnement.
- Enfin, l'utilisation des différents types d'extractions chimiques basées sur des protocoles normalisés ou adoptés dans la littérature scientifique ont été discutés au regard du contexte de Nouvelle-Calédonie (**Chapitre 6**).

I. Le devenir du nickel et du chrome (géogènes) et du cuivre et du zinc (anthropiques) pendant le processus de compostage

I.1. Caractérisation de l'évolution de matière organique et des ETM extractibles pendant le processus de compostage

Sans considérer les pertes de masse liées à la minéralisation de la matière organique, la comparaison des résultats obtenus sur le produit initial (t0) et le produit final (t+180 jours) a permis de montrer une

diminution de la mobilité du nickel, cuivre et zinc pendant le processus de compostage (**Chapitre 3**). Un comportement spécifique du chrome a été mis en exergue avec une augmentation significative du réservoir rapidement extrait (Q_1) qui a doublé dans le compost mature, alors que le réservoir extractible total (Q_1+Q_2) est resté inchangé. La caractérisation de la labilité de la matière organique par la méthode Rock-Eval, suggèrent un rôle de la biodégradation de la matière organique labile dans la solubilisation du chrome. Ces résultats sont à approfondir afin de caractériser les liens entre la nature de la matière organique et la labilité du chrome mais également des autres ETM pendant le processus de compostage. De plus, une seconde approche pourrait consister à étudier plus précisément le fractionnement de la matière organique du compost en caractérisant les groupes fonctionnels dans le compost à t0 et à t+180 jours. La spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a déjà été utilisée dans d'autres études pour mettre en relation les changements de la structure de la matière organique pendant le processus de compostage et la solubilité des ETM (de Souza et al. 2019; El Fels et al. 2014; Francou 2003). Cette approche permettrait d'apporter une précision sur la nature des groupes fonctionnels (humine, acide humique, acide fulvique) de la matière organique susceptible d'influencer le devenir des ETM, notamment nickel et chrome, au cours du compostage. Bien que le compostage conduise à une stabilisation des formes métalliques les plus labiles, le devenir de ces ETM dans les composts une fois épandu est questionnable puisqu'il peut être attendu une minéralisation du produit *in-situ* dans les sols amendés au cours du temps.

Dans le cadre des présents travaux, de premiers tests ont été effectués pour évaluer la présence en solution des ETM, à l'aide d'extraction CaCl_2 , dans le compost pendant le processus de compostage (**Annexe 5**). La présence en solution des ETM pose la question de la lixiviation de ces éléments sur la plateforme de compostage. Ceci est en accord avec une étude récente qui a souligné les risques de contaminations en polluants organiques et en ETM que peuvent engendrer les lixiviats sur les plateformes de compostage (Irka et al. 2022). Ainsi, il serait judicieux de collecter les lixiviats sur la plateforme de compostage et d'analyser leurs concentrations en ETM. Ceci permettrait d'évaluer le risque environnemental et sanitaire de lessivage des ETM dans le sol au niveau de plateformes de compostage, particulièrement lorsque les plateformes de compostage ne sont pas bétonnées, ou que leurs lixiviats ne sont pas gérés.

1.2. L'origine des ETM dans les mafor

Ces travaux de thèse réalisés sur le processus de compostage d'un mélange de boues de station d'épuration et de déchets verts ont permis d'apporter des connaissances sur le comportement du nickel, chrome, cuivre et zinc sous un climat tropical. En effet, c'est la première fois que de telles concentrations en nickel (300 mg.kg^{-1}) et en chrome ($1\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$) ont été répertoriées dans un compost. Ces concentrations élevées proviendraient des particules de sols ultrabasiqes présentes dans les déchets verts (**Chapitre 3**). Des études ont montré que la solubilisation des ETM pendant le processus de

compostage dépend fortement de la nature et de l'origine des matières premières (Tella et al. 2013). Plusieurs études ont d'ores et déjà été réalisées pour identifier les phases porteuses du cuivre et du zinc notamment, par rayonnement synchrotron dans les mafor (Legros et al. 2010; Sun et al. 2019; Wu et al. 2013). Il serait intéressant d'envisager cette approche analytique pour caractériser les phases porteuses des ETM, à la fois dans les matières premières et dans le compost mature. Ce type de caractérisation permettrait notamment de confirmer les caractères géogènes du nickel et du chrome et anthropiques du cuivre et le zinc. Cette approche pourrait être également appliquée sur d'autres types de mafor pour confirmer cette présence de nickel et de chrome géogènes de manière généralisée sur le territoire.

I.3. Moyens d'action pour diminuer les concentrations totales et solubles en ETM dans le compost

Les résultats acquis tendent à suggérer un lien important entre la labilité de la matière organique et la labilité du chrome. Aussi, la maîtrise du processus de compostage, particulièrement sa durée, pourrait permettre de limiter les concentrations les plus labiles en ETM. En ce qui concerne les concentrations totales, les moyens d'action sont à envisager à une échelle plus macroscopique étant donné le caractère non biodégradable des ETM. La présence du nickel et du chrome dans les déchets verts suggère la nécessité de diluer leurs concentrations en mélangeant par exemple différentes sources de déchets verts. Néanmoins, il est probable qu'une partie plus que significative des déchets verts collectés présentent des concentrations importantes en ETM, comme suggéré par les dépassements quasi-généralisés des concentrations en nickel mais aussi en chrome (Léopold et al. 2023). Ainsi, les sources non contaminées seraient probablement insuffisantes. D'autre part, la question de la valorisation de ces déchets organiques contaminés demeurerait. Enfin, des tests pourraient être réalisés afin d'évaluer la possibilité de « nettoyer » les déchets verts des particules et poussières de sols qu'ils contiennent en amont du compostage. En effet, les résultats de ces travaux de thèse ont permis de souligner le caractère géogène du chrome et du nickel dans le compost produit en Nouvelle-Calédonie. Encore une fois, ce caractère géogène résulte des sources de déchets verts qui sont, pour une grande partie, issus de substrats ultrabasiques. Dès lors, une séparation des fractions minérales et végétales des déchets verts serait susceptible de diminuer de manière conséquente les concentrations en chrome et en nickel dans le compost produit localement.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons étudié le devenir des ETM pendant le processus de compostage. Cependant, les composts de boues de station d'épuration sont connus pour contenir d'autres types de contaminants, tels que des composés organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dioxines, furanes, PCB et formal-déhyde) ou encore des pathogènes (Avadí et al. 2022; Chimuka et Manungufala 2009). Des recherches devraient être menées dans le but d'évaluer la qualité du compost produit en Nouvelle-Calédonie du point de vue de ces contaminants potentiels. De plus, des

études récentes ont montré que l'effet cocktail lors de mélange de différents contaminants dans des déchets organiques pouvait rendre un ETM isolé toxique, alors qu'isolé il ne l'était pas, et vice versa (Avadí et al. 2022). Des recherches devraient être menées dans le but d'évaluer ce possible effet cocktail dans le compost produit en Nouvelle-Calédonie.

II. L'épandage de compost dans les agrosystèmes de Nouvelle-Calédonie

II.1. Tracer l'origine des ETM dans les sols amendés

De manière similaire qu'aux perspectives proposées sur le compost, les phases porteuses des ETM dans les sols amendés pourraient être caractérisées par rayonnement synchrotron. Plusieurs études ont également été réalisées pour identifier les phases porteuses du cuivre et du zinc notamment, dans les sols amendés en utilisant cette technique (Formentini et al. 2022; Mamindy-Pajany et al. 2014). Ceci permettrait de caractériser l'origine et les phases porteuses du nickel, chrome, cuivre et zinc dans les Fluvisols et les Ferralsols amendés par le compost.

Lorsque la question de l'origine des ETM est abordée, l'utilisation de traceurs isotopiques peut permettre d'identifier les sources des ETM mais également les processus contrôlant leur transformation. Ces dernières années, l'analyse isotopique des ETM s'est notamment développée pour tracer leur provenance, depuis le compost jusque dans les plantes cultivées (Hiller et al. 2022; Kumar et al. 2018). Par exemple, le nickel possède une signature isotopique différente selon son origine. Dans les sols, le nickel anthropique présente généralement une signature isotopique plus élevée que le nickel d'origine naturelle (Ratié et al. 2015). La composition isotopique peut alors être utilisée pour tracer l'origine du nickel (anthropique ou géogène). Par ailleurs, l'approche dite de cinétique d'échange isotopique permettrait également de distinguer les différents réservoirs disponibles du nickel en évaluant le taux d'échange isotopique au cours du temps (Kabata-Pendias 2011). Le réservoir isotopique du nickel échangeable est un indicateur fiable du réservoir du nickel disponible (El-Naggar et al. 2021). Cette méthode pourrait apporter des indications sur le fractionnement des formes solubles du nickel, mais également du chrome, dans les matières premières (déchets verts et boues de station d'épuration) et dans le compost mature. L'analyse de cette signature isotopique pourrait également être réalisée dans les sols agricoles après épandage du compost pour suivre le transfert des ETM dans le système sol-eau-plante.

II.2. Risque lié à la présence de Cr(VI) dans les composts et les sols amendés ?

Une réelle spécificité du comportement du chrome a été mise en évidence dans le cadre de ces travaux de thèse. En effet, les résultats présentés dans le **Chapitre 3** montrent une augmentation du réservoir rapidement extractible de cet ETM avec la baisse de la matière organique labile (PC). Bien que les fractions de chrome extraits à l'EDTA s'avèrent très faibles (inférieures à 1 % par rapport aux concentrations totales)

dans les composts, les concentrations en mg.kg^{-1} demeurent relativement conséquentes (environ 7 mg.kg^{-1}). Les évolutions réglementaires européennes tendent à vérifier les concentrations en Cr(VI) lorsque les concentrations totales de chrome sont supérieures à 2 mg.kg^{-1} dans les mafor. L'ajout du seuil pour le Cr(VI) correspond à 2 mg.kg^{-1} (UE n°2019/1009). Ainsi, bien que de premières mesures XANES au synchrotron aient suggéré une absence de Cr(VI), il semble nécessaire d'évaluer plus systématiquement la présence éventuelle de Cr(VI) dans le compost produit en Nouvelle-Calédonie. Des tests par la méthode diphénylcarbazine ont été effectués lors de cette thèse, mais n'ont pas abouti pour des raisons d'interférence avec la matière organique. D'autres méthodes telles que la voltamétrie ou la chromatographie ionique semblent pouvoir quantifier des concentrations de Cr(VI) dans des composts (Laborda et al. 2007a, 2007b). Cependant, ces méthodes n'étaient pas disponibles ou pas opérationnelles sur le territoire durant la thèse. Leur mise en œuvre prochaine devrait permettre d'évaluer leur potentiel vis-à-vis de la détection/quantification éventuelle de Cr(VI) dans le compost produit en Nouvelle-Calédonie.

Les résultats présentés dans le **Chapitre 4**, montrent qu'une remobilisation du chrome pourrait être due à l'altération des phases porteuses telles que la chromite et/ou la goethite présentes dans les composts et/ou dans les Ferralsols amendés. L'altération de ces phases porteuses pourrait résulter de l'activité microbienne du compost et/ou du sol (Quantin et al. 2002). Il serait donc intéressant de quantifier cette activité. Des études à l'IAC sont menées pour définir la composition des communautés de microorganismes dans ces Ferralsols. Les résultats de ces études devraient permettre de déterminer si les communautés de microorganismes du sol diffèrent selon le type de traitement, et s'il existe des relations entre la composition microbienne et les facteurs physico-chimiques de ces sols, tout particulièrement en ce qui concerne la mobilité du chrome et du nickel. Un point important serait de vérifier si cette (bio)dissolution des phases porteuses du chrome ne favorise pas la mise en solution de Cr(VI). Les matrices organiques favorisent généralement la réduction de chrome trivalent (Chrysochoou et al. 2016; Laborda et al. 2007a), néanmoins, des travaux parallèles à ceux réalisés dans ce manuscrit, suggèrent une augmentation conséquente du chrome en solution. Aussi, au regard des concentrations en chrome total dans ce type de sol (jusqu'à $30\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$), et de la nature particulièrement drainante des Ferralsols en lien avec leur texture grossière ; l'étude de ce chrome, en terme quantitatif et qualitatif (spéciation) demeure primordiale, afin notamment d'évaluer le risque de transfert vers les captages d'eau situés à proximité des parcelles expérimentales. En ce sens, des systèmes de micro-lysimètres ont été installés *in-situ*, fin 2022, dans une des parcelles sylvicoles dans le cadre du projet ValoPRO-NC. Ceci permettrait de mieux appréhender les formes solubles et toxiques de chrome dans les Ferralsols amendés par du compost.

II.3. Influence du mode de gestion des lignes de plantation sur les formes solubles des ETM

Les résultats obtenus sur l'apport de compost dans le verger de *Washington Navel* sur Fluvisol (**Chapitre 5**), montrent un effet croissant significatif de l'apport de compost sur les concentrations des ETM extractibles à l'EDTA et au CaCl_2 . Ces deux extractions ne reflètent pas la disponibilité des ETM car un très faible transfert d'ETM a été quantifié dans les fruits consommés ($<10 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour les ETM étudiés). Cependant, la gestion des lignes de plantation peut avoir un effet significatif sur l'assimilation des ETM dans les feuilles des arbres cultivés. Ainsi, et comme suggéré par nos hypothèses de recherche, les pratiques de gestion des sols sont des facteurs de contrôle du cycle biogéochimique des ETM, notamment lorsqu'ils sont apportés par la fertilisation. Les concentrations en chrome dans les feuilles sont plus faibles dans les arbres cultivés au sein de la modalité de plantes de couverture ; à l'inverse, les concentrations en phosphore sont plus élevées, et ce particulièrement pour les arbres fertilisés avec du compost. Une augmentation de la solubilisation du phosphore en lien avec les légumineuses et d'une compétition ionique entre le phosphore et le chrome sous sa forme hexavalente pourrait être impliquée, mais doit encore être étudiée. De premiers résultats suggèrent la présence de Cr(VI) en solution dans les sols amendés, mais des études complémentaires doivent être menées afin d'appréhender la spéciation du chrome en solution dans les Fluvisols amendés. Si ces effets de la gestion du billon étaient confirmés, il pourrait être judicieux d'évaluer le rôle de la présence de légumineuses dans les systèmes agricoles sur Ferralsols en lien avec la déficience marquée en phosphore assimilable et les concentrations en Cr(VI) dans les sols.

D'autre part, les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse indiquent que les concentrations en nickel, cuivre et zinc tendaient à augmenter dans les feuilles des arbres cultivés au sein de la modalité comportant les plantes de couverture (*Arachis pintoï*) (**Chapitre 5**). Une telle observation laisse supposer que les plantes de couverture interviendraient, via la rhizosphère, dans l'assimilation de ces éléments par les orangers. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence, au niveau du système racinaire, de bactéries capables de produire des composés de type sidérophores. Les sidérophores sont des composés chélateurs capables de former des complexes peptides – ETM, rendant ses éléments disponibles et assimilables par les plantes. Une étude des communautés microbiennes du sol, plus précisément fongiques et bactériennes, a été réalisée dans le verger *Washington Navel*. Ces communautés ont été caractérisées par une approche dite de séquençage en masse de l'ADN environnemental (ADNe). Ce type d'approche, en pleine expansion, permet d'accéder à la diversité, ainsi qu'à la composition en microorganismes du sol. Les résultats obtenus sur la parcelle expérimentale utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse sont en cours d'analyse. Ils devraient notamment permettre de confirmer la présence de

micro-organismes produisant des sidérophores, ce qui constituerait un premier pas vers la confirmation de l'hypothèse émise ci-dessus.

II.4. La minéralisation *in-situ* du compost jusqu'à l'arrêt des apports de compost

Les premiers résultats obtenus aussi bien sur Ferralsols que sur Fluvisol suggèrent une diminution des concentrations en ETM extraits à l'EDTA après 11 mois d'apport de compost (**Chapitre 4**). Cette diminution non encore explicitée, pourrait être liée à différents phénomènes relatifs au fonctionnement de l'agrosystème : lixiviation des ETM dans le sol, absorption par les plantes ou à la formation de complexes organométalliques stables.

Les résultats de ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence une origine différente de la mobilisation des ETM selon la nature du sol sur lequel le compost a été apporté (**Chapitre 4**). Il pourrait ainsi être intéressant de suivre l'influence éventuelle de la minéralisation *in-situ* du compost dans les sols amendés. Une approche pourrait consister à étudier parallèlement le comportement du carbone et l'évolution des formes extractibles CaCl_2 et EDTA des ETM au cours du temps. Dans ce cadre, le suivi du carbone organique dissous pourrait notamment s'avérer être un paramètre particulièrement pertinent à suivre dans les parcelles expérimentales. En effet, un tel suivi permettrait d'évaluer la présence de complexes organo-solubles.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse ont également montré que le pH joue un rôle clé dans la solubilisation du nickel et du zinc à partir des réservoirs mobilisables EDTA (**Chapitre 5**). Malgré l'augmentation des réservoirs mobilisables en ETM liés à l'apport du compost, ce dernier démontre une capacité à diminuer la solubilisation du nickel et du zinc, en tamponnant le pH du sol. Ce phénomène pourrait être maintenu tant que le pH du sol est contrôlé. Aussi, un arrêt des apports de compost, ou un changement d'affectation des terres, menant à une acidification des sols questionnent sur la mise en solution des réservoirs mobilisables. En effet, les sols des vergers sont connus pour s'acidifier lors de leur vieillissement et lorsqu'ils ne sont pas régulièrement réamendés à cause de l'acidification des sols (Li et al. 2014). D'autre part, une substitution du compost par une fertilisation minérale, conduirait également à un phénomène d'acidification. Ainsi, se pose la question si le changement d'affectation des terres entraînera un relargage massif des réservoirs mobilisables des ETM.

II.5. Modélisation pour prédire le devenir des ETM dans les sols amendés

La production de compost est vouée à augmenter en Nouvelle-Calédonie, et la question du comportement des ETM, particulièrement du nickel et du chrome, demeure primordiale. Les essais agronomiques conduits sur parcelles sylvicoles et en arboriculture fruitière, ont pour vocation l'acquisition de données dans les contextes agro-pédo-climatiques locaux, mais pour des situations pédologiques très contrastées en termes de concentrations totales de nickel et de chrome. Ces essais sont très jeunes et uniques sur le

territoire. Néanmoins, les premières données générées dans le cadre de cette thèse et plus largement du projet ValoPRO-NC devront être confrontées aux résultats issus de modélisation permettant de simuler les interactions solides/liquides et notamment les concentrations en solution ou la spéciation métallique en lien avec les caractéristiques physico-chimiques du milieu considéré (pH, matière organique (acide humique, fulvique), carbone organique dissous, ...) par exemple WHAM VII ou PHREEQC.

II.6. Des filières agricoles doivent-elles être ciblées pour la valorisation des composts ?

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse ont montré une faible mobilité du nickel (<6%) et du chrome (<1%) présent dans le compost, suggérant un faible risque lié à l'utilisation de ce compost. Néanmoins, si les fractions mobilisables demeurent faibles, les concentrations absolues en éléments peuvent être, elles, relativement conséquentes. D'autre part, les extractions cinétiques réalisées, tendent à suggérer des potentialités de mobilisation du nickel et du chrome, à plus long terme. En système d'arboriculture fruitière, une faible accumulation des ETM dans les fruits destinés à la consommation a été mis en évidence avec une absence de risque pour la santé humaine. À court terme, la filière fruit, notamment l'agrumiculture, pourrait ainsi être ciblée pour la valorisation des composts « contaminés en nickel et en chrome », étant largement développée dans le bassin versant de la Foa.

En Australie, une réglementation volontaire est mise en place pour certifier la qualité du compost selon des classes. Selon la note reçue du produit, le compost peut être utilisé soit agriculture biologique (classe A+), ou en agriculture conventionnelle, horticulture, maraîchage (classe A) ou alors dans des zones non agricoles (classe B) (AS4454 – 2012). Une réglementation similaire pourrait être envisagée en Nouvelle-Calédonie pour les mafor produits sur le territoire en ciblant leur épandage sur des cultures spécifiques en fonction de leurs concentrations en ETM.

Les résultats obtenus dans le cadre cette thèse ont montré une augmentation des concentrations en ETM mobilisables dans les Fluvisols suite aux apports de compost (**Chapitre 4**). Cette augmentation était plus importante que celles liées aux apports, suggérant des mécanismes *in-situ* de mobilisation des ETM potentiellement à partir de phases minérales porteuses considérées comme faiblement altérables et présentes dans le compost. Se pose alors nécessairement la question du devenir de ces ETM à long terme, particulièrement dans un contexte potentiellement d'acidification. Enfin, les concentrations totales en nickel et en chrome étant particulièrement importantes, la contamination anthropique générée sera conséquente, et doit amener à une réflexion sur la quantité et la fréquence des apports sur le long terme. Enfin, et bien que non abordés dans le cadre de ce travail, d'autres questionnements environnementaux pourraient se poser, notamment de l'impact de l'augmentation des concentrations en ETM sur le fonctionnement biologique des sols.

Le retour au sol de compost dont les concentrations en nickel et en chrome sont élevées, sur des sols dont les concentrations le sont encore plus peut être envisagée comme une solution judicieuse et ce particulièrement pour des filières qui nécessitent un soutien de la fertilité des sols, telle que la sylviculture sur Ferralsol. Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux suggèrent que l'épandage du compost mène à une mobilisation massive du nickel et du chrome provenant du sol. Ce mécanisme serait lié à une modification de l'activité biologique, plus qu'aux concentrations en nickel et en chrome contenues dans les composts utilisés. Des questionnements généraux apparaissent sur l'impact des pratiques de fertilisation, quelles qu'elles soient, de ces sols. Pour rappel, Becquer et al. (2010) avaient déjà suggéré que des pratiques de fertilisations phosphatées, indissociables de la mise en culture des Ferralsol, pouvaient mener à une mise en solution et une lixiviation du Cr(VI). L'augmentation des réservoirs mobilisables en ETM avec l'apport de compost sur Ferralsols, notamment de nickel, pourrait néanmoins supporter de futures filières de phytomine (Hipfinger et al. 2021; Zhang et al. 2014). De futures recherches pourraient ainsi être menées dans ce sens.

III. Références

- Avadí, A., Benoit, P., Bravin, M. N., Cournoyer, B., Feder, F., Galia, W., et al. (2022). Trace contaminants in the environmental assessment of organic waste recycling in agriculture: Gaps between methods and knowledge. *Advances in Agronomy*, 174, 53–188. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2022.03.002>
- Becquer, T., Quantin, C., & Boudot, J. P. (2010). Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 61(6), 994–1004. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01294.x>
- Chimuka, L., & Manungufala, T. E. (2009). Sources, Bioavailability and Fate of Heavy Metals and Organic Contaminants in Compost Manure, (2003).
- Chrysochoou, M., Theologou, E., Bompoti, N., Dermatas, D., & Panagiotakis, I. (2016). Occurrence, Origin and Transformation Processes of Geogenic Chromium in Soils and Sediments. *Current Pollution Reports*, 2(4), 224–235. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>
- de Souza, C. da C. B., Amaral Sobrinho, N. M. B. do, Lima, E. S. A., Lima, J. de O., Carmo, M. G. F. do, & García, A. C. (2019). Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.072>
- El-Naggar, A., Ahmed, N., Mosa, A., Niazi, N. K., Yousaf, B., Sharma, A., et al. (2021). Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 419(May), 126421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126421>
- El Fels, L., Zamama, M., El Asli, A., & Hafidi, M. (2014). Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocelulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 87, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.09.024>
- Formentini, T. A., Basile-Doelsch, I., Legros, S., Friedrich, A. J., Pinheiro, A., Fernandes, C. V. S., et al. (2022). Copper (Cu) speciation in organic-waste (OW) amended soil: Instability of OW-borne Cu(I) sulfide and role of clay and iron oxide minerals. *Science of the Total Environment*, 848(April). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157779>
- Francou, C. (2003). *Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains : influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - recherche d'indicateurs pertinents*. AgroParisTech.
- Hiller, E., Pilková, Z., Filová, L., Mihaljevič, M., Špirová, V., & Jurkovič, L. (2022). Metal(loid) concentrations, bioaccessibility and stable lead isotopes in soils and vegetables from urban community gardens. *Chemosphere*, 305(May). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135499>
- Hipfinger, C., Rosenkranz, T., Thüringer, J., & Puschenreiter, M. (2021). Fertilization regimes affecting nickel phytomining efficiency on a serpentine soil in the temperate climate zone. *International Journal of Phytoremediation*, 23(4), 407–414. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1820446>
- Irka, C. I., Prudent, P., Théraulaz, F., Da Silva, A. M. F., Asia, L., Gori, D., et al. (2022). Treatment of Sewage Sludge Compost Leachates on a Green Waste Biopile: A Case Study for an On-Site Application. *Processes*, 10(6), 1–17. <https://doi.org/10.3390/pr10061196>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants - Fourth Edition*.
- Kumar, S., Aggarwal, S. G., Sarangi, B., Malherbe, J., Barre, J. P. G., Berail, S., et al. (2018). Understanding the influence of open-waste burning on urban aerosols using metal tracers and lead isotopic composition. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(9), 2433–2446. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.11.0510>

- Laborda, F., Górriz, M. P., Bolea, E., & Castillo, J. R. (2007a). Mobilization and speciation of chromium in compost: A methodological approach. *Science of the Total Environment*, 373(1), 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.047>
- Laborda, F., Górriz, M. P., Bolea, E., & Castillo, J. R. (2007b). Determination of total and soluble chromium(VI) in compost by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(3), 227–235. <https://doi.org/10.1080/03067310601056028>
- Legros, S., Chaurand, P., Rose, J., Masion, A., Briois, V., Ferrasse, J.-H., et al. (2010). Investigation of Copper Speciation in Pig Slurry by Multitechnique Approach. *Environmental Science and Technology*, 44(18), 6926–6932.
- Léopold, A., Kaplan, H., Juillot, F., Klein, P., Vilanova, J., Pain, A., et al. (2023). *ValoPRO-NC Valorisation de Produits Résiduels Organiques pour une agriculture durable en Nouvelle-Calédonie*.
- Li, L., Wu, H., Van Gestel, C. A. M., Peijnenburg, W. J. G. M., & Allen, H. E. (2014). Soil acidification increases metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China. *Environmental Pollution*, 188, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.003>
- Mamindy-Pajany, Y., Sayen, S., Mosselmans, J. F. W., & Guillon, E. (2014). Copper, nickel and zinc speciation in a biosolid-amended soil: PH adsorption edge, μ -XRF and μ -XANES investigations. *Environmental Science and Technology*, 48(13), 7237–7244. <https://doi.org/10.1021/es5005522>
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., & Berthelin, J. (2002). Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6), 1797–1804. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1797>
- Ratié, G., Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., et al. (2015). Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Applied Geochemistry*, 64, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.005>
- Sun, F. S., Yu, G. H., Polizzotto, M. L., Ran, W., & Shen, Q. R. (2019). Toward understanding the binding of Zn in soils by two-dimensional correlation spectroscopy and synchrotron-radiation-based spectromicroscopies. *Geoderma*, 337(September 2018), 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.032>
- Tella, M., Doelsch, E., Letourmy, P., Chataing, S., Cuoq, F., Bravin, M. N., & Saint Macary, H. (2013). Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Management*, 33(1), 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.021>
- Wu, J., Zhang, H., Shao, L. M., & He, P. J. (2013). Nondestructive characterization of the contaminated biodegradable fraction of municipal solid waste using synchrotron radiation-induced micro-X-ray fluorescence. *Bioresource Technology*, 132, 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.066>
- Zhang, X., Houzelot, V., Plasari, E., Barbaroux, R., Laubie, B., Mercier, G., et al. (2014). Phytomining : a Win-Win Partnership Between Agronomy and Chemical Engineering To Recycle Metals Dispersed in Soils. *GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering*, (February 2016).

ANNEXES

Annexe 1 : Dispositifs expérimentaux des parcelles FSol1, FSol2 et FSol3

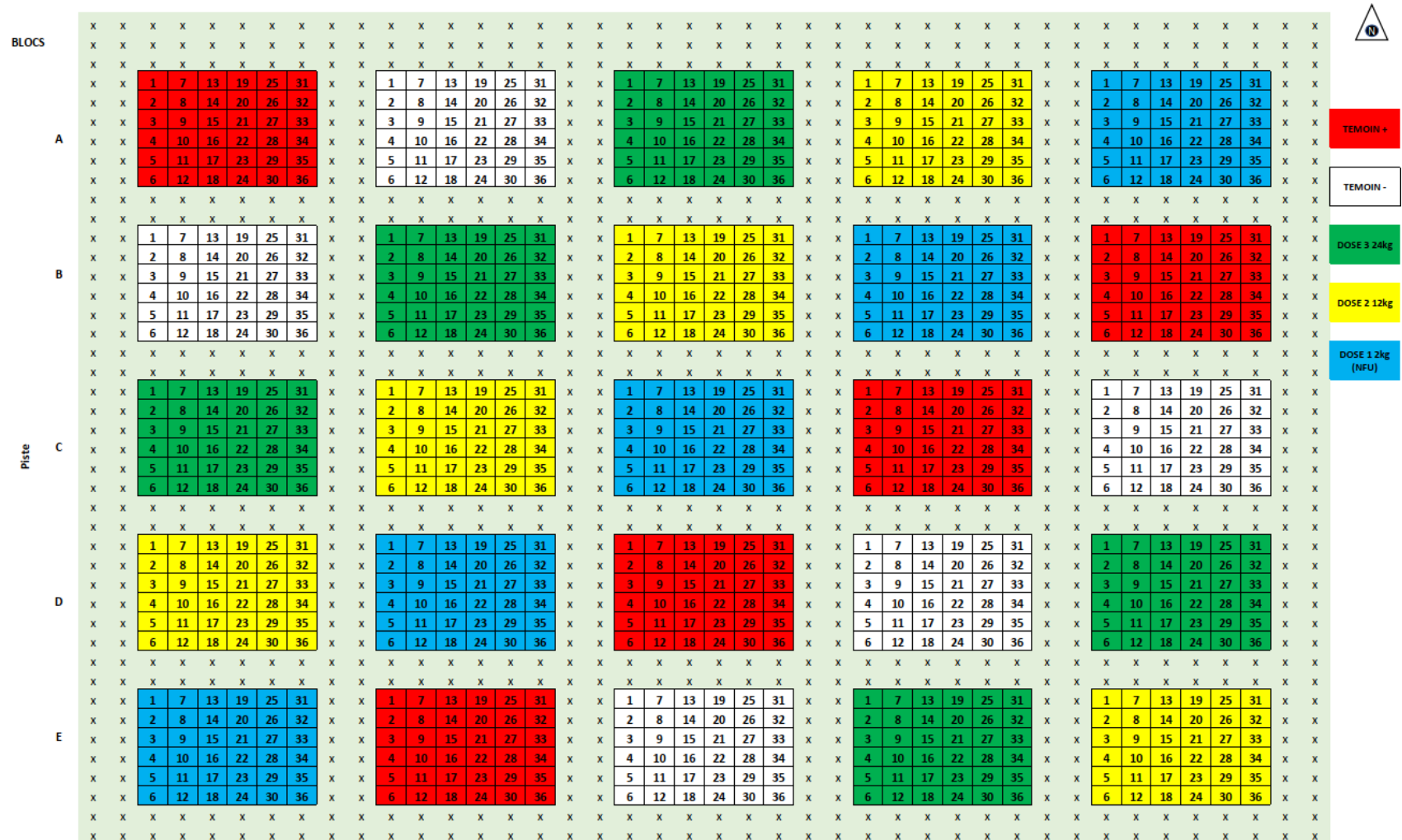


Figure 2.18 : Plan des parcelles FSol1 et FSol2 plantées avec *Agathis lanceolata*

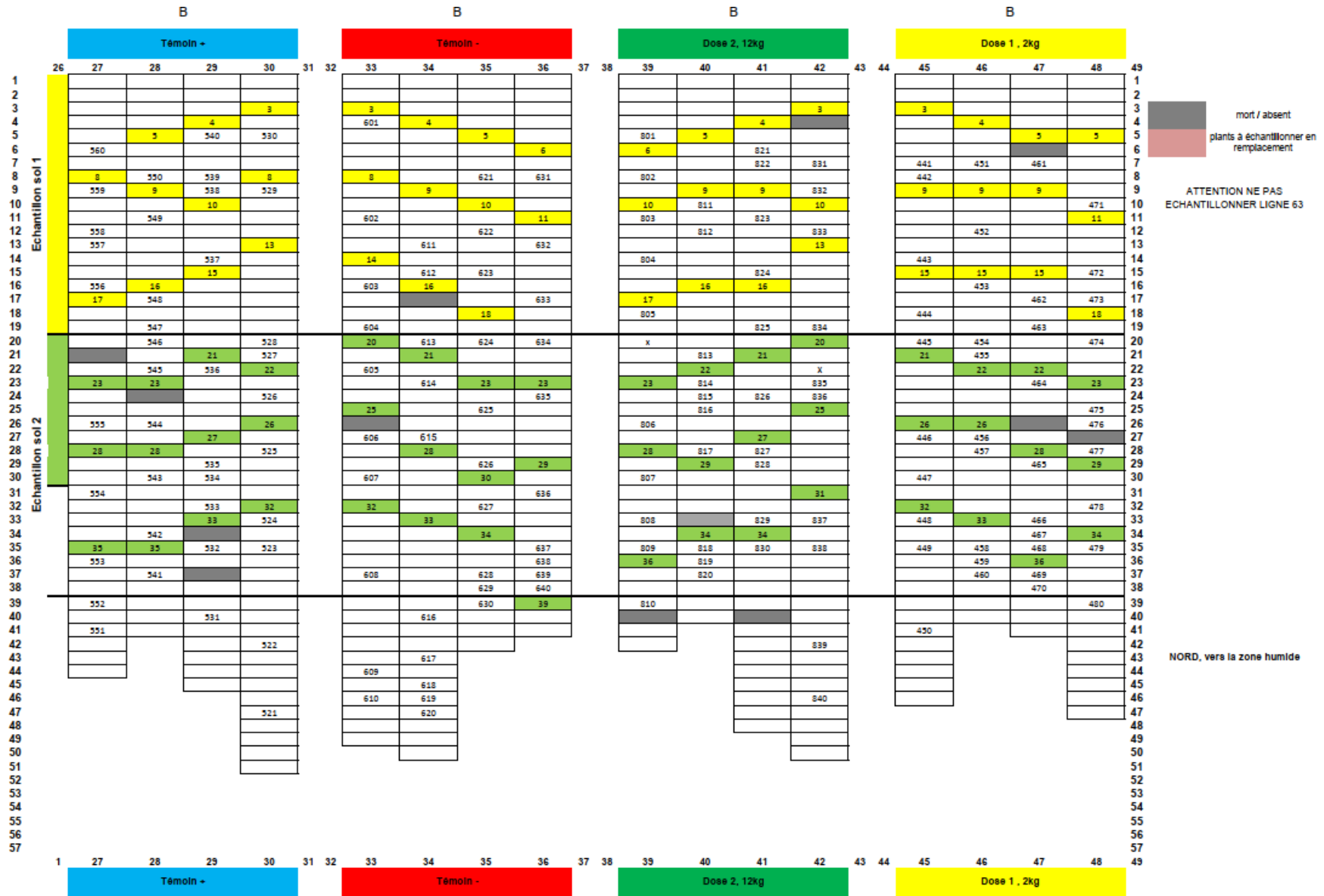


Figure 2.19 : Plan de la parcelle Fsol3 du bloc B dont les échantillons de sol 1 Témoin – et dose 2 ont été utilisés dans ce travail, plantée avec *Araucaria columnaris*

Annexe 2 : Travaux agronomiques et implémentation de la parcelle « Jaunet »

La parcelle « Jaunet » localisée sur la station de recherche agronomique (SRA) de Pocquereux possède un historique cultural de plus de 30 ans. Avant 1990, la zone était le milieu naturel d'une station d'élevage extensif. Après 1990, la parcelle fût défrichée, et plantée avec une collection d'agrumes. Entre 2008 et 2017, du raisin de table y était cultivé. En 2017, le défrichement de la parcelle a eu lieu. Avant la mise en place du dispositif expérimental, des analyses de sol sont réalisées dans les horizons 0-20 cm et 20-40 cm (**Tableau A2.1**).

Tableau A2.1 : Moyennes et écarts-types (sd) de la capacité d'échange cationique (CEC), somme des cations d'échanges (CE), taux de saturation (%), contribution de calcium (Ca), magnésium (Mg), sodium (Na), potassium (K) à la CEC (%), pH_{eau} et pH_{KCl}, n=2

Echantillon	Horizon	CEC (cmol+ kg ⁻¹)		CE (cmol+ kg ⁻¹)		S (%)		Ca / CEC (%)		Mg / CEC (%)		Na / CEC (%)		K / CEC (%)		pH _{eau}		pH _{KCl}	
		moyenne	sd	moyenne	sd	moyenne	sd	moyenne	sd	moyenne	sd	moyenne	sd	moyenne	sd	Moyenne	sd	Moyenne	sd
L2.3	0-20cm	13.9	1.9	8.2	1.4	60.5	16.6	32.9	7.3	23.1	9.7	1.8	0.7	2.7	0.3	5.3	0.4	3.9	0.2
L2.3	20-40cm	13.0	1.7	8.0	1.5	62.5	14.7	33.8	5.6	23.8	9.8	1.9	0.7	3.0	0.7	5.4	0.4	4.0	0.2
L4.5	0-20cm	13.1	1.5	7.9	2.7	59.9	16.9	36.3	11.9	16.9	3.4	1.1	0.3	5.6	2.4	5.5	0.6	4.3	0.6
L4.5	20-40cm	13.3	1.1	8.7	1.0	65.8	11.8	38.5	8.8	20.2	3.4	1.7	0.8	5.3	2.0	5.6	0.4	4.3	0.5
L6.7	0-20cm	12.1	1.2	7.1	1.6	58.3	7.3	35.1	4.9	17.9	5.7	2.1	1.1	3.1	0.9	5.3	0.1	3.9	0.1
L6.7	20-40cm	13.0	0.9	7.0	1.8	53.9	14.4	31.6	8.8	17.4	5.1	1.7	1.0	3.1	0.7	5.2	0.3	3.8	0.2
L8.9.10	0-20cm	12.2	0.3	7.3	1.6	59.5	13.3	39.5	10.2	15.0	2.4	1.0	0.3	4.1	1.6	5.3	0.3	4.0	0.3
L8.9.10	20-40cm	13.3	0.5	8.2	1.1	61.7	6.9	38.9	8.5	16.7	0.8	1.5	1.3	4.5	1.9	5.2	0.2	3.9	0.2

Les valeurs de CEC sont relativement faibles et les pH acides. Bien que le calcium ainsi que le magnésium soient bien représentés, le complexe d'échange est désaturé. En Nouvelle-Calédonie, de nombreux sols possèdent une forte contribution du magnésium aux cations échangeables.

En novembre 2018, deux fosses pédologiques ont été réalisées dans la parcelle pour déterminer le profil cultural du sol. La parcelle a subi ensuite un gyrobroyage (avec restitutions des résidus), puis un soulage à 80 cm. En avril 2019, après la saison des pluies, 10 tonnes de lithothamme ont été épandues en deux apports. Puis, des travaux de sols ont été réalisés, *i.e.*, sous-solage, labour, affinage. Un piquetage a permis de guider la billonneuse pour la réalisation des billons de plantation (1m de hauteur x 1m de largeur). Les travaux de plantation ont eu lieu en août 2019 sur 15 jours de travail. Afin d'assurer la plus grande homogénéité dans les modalités de fertilisation, une quantité de sol équivalente à un godet de pelle rétro (~1 m³) est mélangée dans une bétonnière puis disposée dans le trou de plantation, avant l'implantation de l'arbre.

Après plantation, une cuvette est réalisée autour du tronc de chaque arbre pour apporter une irrigation au pied de l'arbre et développer son enracinement. Avant la mise en place d'un système d'irrigation aérien, une irrigation manuelle est réalisée plusieurs fois par semaine. Puis, un système d'irrigation est mis en place avec un goutteur de 4 L.h⁻¹ par arbre. Au niveau des modalités de plante de couverture, un système de micro-asperseur de 40 L.h⁻¹ est installé entre chaque arbre au-dessus des plantes de couverture afin d'assurer leur alimentation hydrique. En 2019, la sécheresse a touché les réserves en eau et l'irrigation a dû être réalisée sur le réseau d'eau de la ville jusqu'à la reprise des pluies. Puis jusqu'à mi-juillet 2021, l'eau

a été prélevée dans la rivière de la Pocquereux. L'irrigation est réalisée 3 fois par semaine et la quantité est ajustée selon l'évapotranspiration mensuelle estimée par les données climatiques de la SRA de Pocquereux. Les travaux agronomiques d'entretien de la parcelle (désherbage, lutte contre les cochenilles) sont réalisés par les équipes techniques de la SRA de Pocquereux, Saint-Louis et Port-Laguerre.

Annexe 3 : Incertitudes et qualités des mesures

Tableau A3.1 : Concentrations moyennes en carbone et azote (g.kg^{-1}) mesurées dans la caféine et le Wepal n°872 sol brun argileux avec leurs écart-types, coefficient de variation (CV %), le nombre d'analyses effectuées et le z-score

		C (g.kg^{-1})	N (g.kg^{-1})
Caféine	Moyenne	3,5	41,2
	Ecart-type	0,17	2,10
	CV (%)	5,01	5,09
	n	250	250
	Z-score	0,06	-0,38
Wepal n°872	Moyenne	286,5	496,5
	Ecart-type	13,43	13,54
	CV (%)	4,69	2,73
	n	1320	1320
	Z-score	-0,14	33,58

Tableau A3.2 : Concentrations moyennes en calcium, magnésium, sodium, phosphore, potassium, chrome, manganèse, nickel, cuivre et zinc (mg.kg^{-1}) et fer (g.kg^{-1}) mesurées par fusion alcaline dans les Wepal n°986 et 997 des sols sableux et un sol témoin Bois du Sud Ferralsol avec leurs écart-types, coefficient de variation (CV %), le nombre d'analyses effectuées et le z-score

		Ca mg.kg^{-1}	Mg mg.kg^{-1}	Na mg.kg^{-1}	P mg.kg^{-1}	K mg.kg^{-1}	Fe g.kg^{-1}	Cr mg.kg^{-1}	Mn mg.kg^{-1}	Ni mg.kg^{-1}	Cu mg.kg^{-1}	Zn mg.kg^{-1}
Wepal n°896	Moyenne	1118	349	2339	497	6545	2,16	19	65	3,1	6,9	17
	Ecart-type	199	326	286	73	531	1,58	60	16	4,9	2,9	10,2
	CV (%)	18	57	12	15	8	73	314	25	155	43	59
	n						96					
	Z-score	0,56	17,39	-0,57	-0,81	-0,18	0,03	0,13	-0,77	0,17	-0,37	-0,19
Wepal n°997	Moyenne	3994	618	4498	532	8182	5769	47	256	9,6	5,9	24
	Ecart-type	247	716	373	42	393	842	31	19	4,9	2,2	7
	CV (%)	6	409	8	8	5	15	65	8	51	38	30
	n						22					
	Z-score	0,92	57,10	1,07	0,79	0,68	6,84	0,09	0,55	0,12	-0,05	0,09
Bois du Sud	Moyenne	45	2599	27	8097	28	494	15176	3745	8098	26	27
	Ecart-type	29,47	182	32	241	17	35	1258	179	242	5	5
	CV (%)	66	7	117	3	60	7	8	5	3	17	17
	n						125					
	Z-score	1,52	14,25	0,85	33,46	1,67	14,29	12,06	20,82	33,46	5,73	5,73

Tableau A3.3 : Concentrations moyennes en calcium, magnésium, phosphore, potassium ($g.kg^{-1}$), sodium, fer, chrome, manganèse, nickel, cuivre et zinc ($mg.kg^{-1}$) mesurées par extraction à l'eau régale dans les Wepal n°1804 avec leurs écart-types, coefficient de variation (CV %), le nombre d'analyses effectuées et le z-score

		Ca $g.kg^{-1}$	Mg $g.kg^{-1}$	Na $mg.kg^{-1}$	P $g.kg^{-1}$	K $g.kg^{-1}$	Fe $mg.kg^{-1}$	Cr $mg.kg^{-1}$	Mn $mg.kg^{-1}$	Ni $mg.kg^{-1}$	Cu $mg.kg^{-1}$	Zn $mg.kg^{-1}$
Wepal	Moyenne	15,26	3,32	0,71	0,71	877	538	1,84	451	1,22	3,17	26
n°896	Ecart-type	0,75	0,12	0,08	0,09	137	167	0,93	18	1,21	0,14	2
	CV (%)	5	4	12	12%	16%	31	50	4	99	4	6
	n	3	5	3	3	3	7	6	4	6	6	4
	Z-score	-0,31	-0,69	-0,50	-0,504	-0,27	-0,30	0,97	-1,16	-1,16	-0,63	-0,52

Tableau A3.4 : Concentrations moyennes en calcium, magnésium, phosphore, potassium ($g.kg^{-1}$), sodium, fer, chrome, manganèse, nickel, cuivre et zinc ($mg.kg^{-1}$) mesurées par extraction $CaCl_2$, EDTA 1 h et 24 h dans le BCR n°483 de sols amendés par des boues de station d'épuration, les témoins internes FOA Fluvisol et IAC Ferralsol avec leurs écart-types, coefficient de variation (CV %), le nombre d'analyses effectuées et le z-score

		$CaCl_2$				EDTA 1 h				EDTA 24 h			
		Cr $mg.kg^{-1}$	Ni $mg.kg^{-1}$	Cu $mg.kg^{-1}$	Zn $mg.kg^{-1}$	Cr $mg.kg^{-1}$	Ni $mg.kg^{-1}$	Cu $mg.kg^{-1}$	Zn $mg.kg^{-1}$	Cr $mg.kg^{-1}$	Ni $mg.kg^{-1}$	Cu $mg.kg^{-1}$	Zn $mg.kg^{-1}$
BCR	Moyenne	0,510	1,610	1,613	7,484	35	28	224	533				
	Ecart-type	0,082	0,206	0,302	1,766	4	2	12	48				
	CV (%)	16%	13%	19%	24%	11%	5%	5%	9%				
	n	8	8	8	8	11	11	11	11				
	Z-score	-0,24	-0,48	0,37	-3,05	-1,80	-1,08	-1,44	1,05				
Te FOA	Moyenne	0,111	2,228	0,300	1,367	2,11	18,02	11,16	5,45	4,62	21,12	16,84	10,47
	Ecart-type	0,030	0,345	0,052	2,195	0,184	0,542	0,964	2,04	0,24	0,49	0,52	5,96
	CV (%)	27%	15%	17%	161%	9%	3%	9%	37%	5%	2%	3%	57%
	n	10	10	10	10	21	21	21	21	18	18	18	18
	Z-score	-0,587	0,638	0,398	-0,263	-0,229	-0,85	-0,22	-0,18	-0,16	-0,50	-1,16	0,32
Te IAC	Moyenne	0,016	7,259	0,002	0,089	1,754	47,583	1,092	2,694	6,014	6,014	1,703	5,52
	Ecart-type	0,003	1,714	0,002	0,036	0,146	5,299	0,126	0,473	1,107	1,107	0,206	2,151
	CV (%)	17%	24%	109%	40%	8%	11%	12%	18%	18%	18%	12%	39%
	n	13	13	13	13	16	16	16	16	12	12	12	12
	Z-score	1,088	0,886	-0,094	-0,225	0,465	0,364	0,994	1,805	0,002	0,002	0,045	1,647

Annexe 4 : Protocoles détaillés, calcul des concentrations mesurées

Concentrations en carbone et azote

La prise d'échantillon, 25 mg broyé à 0,25 mm a été conditionnée dans des capsules en étain qui permettent une montée rapide en température à plus de 300°C. L'échantillon tombe dans la première colonne de combustion, chauffée à 1 000°C, en étant véhiculé par l'hélium, un gaz inerte. L'échantillon finit son oxydation au contact des oxydes de cuivre et de chrome. La laine d'argent piège le soufre et les halogènes. Dans la seconde colonne, *i.e.* la colonne de réduction, chauffée à 600°C, le cuivre réagit avec l'oxygène en excès et les NO_x sont réduits en N₂. L'eau contenue dans l'échantillon est ensuite piégée par le perchlorate de magnésium. La chromatographie gazeuse permet de séparer le N₂ et le CO₂. Le flux de gaz contenant l'échantillon entre alors dans le spectromètre de masse, où le gaz est ionisé et accéléré en un faisceau étroit. Le signal produit est amplifié et mesuré, permettant de mesurer la concentration en carbone.

Concentrations en nitrates et nitrites

Le dosage des nitrates est réalisé par une réduction en nitrites sur une colonne de cadmium cupérisé et une réaction avec la sulfanilamide engendrant la formation d'un composé diazo avec la N-naphtyl éthylène diamine, donnant une couleur rouge par colorimétrie. L'ammonium est quant à lui déterminé selon la réaction de Berthelot. En présence d'ammonium et d'hypochlorite, un dérivé du phénol va former un indophénol. Ce dernier a une couleur bleu vert en milieu alcalin dont l'absorbance est mesurée à 660 nm. Les concentrations en nitrate et nitrite sont déterminées selon le calcul suivant :

$$\text{Concentration (mg kg}^{-1} \text{ de N(NO}_3\text{))} = \frac{(C_e - C_b) \times Fh \times 0.025 \times \frac{14}{(14 + 16 \times 3)}}{(M \div 1000)}$$

$$\text{Concentration (mg kg}^{-1} \text{ de N(NH}_4\text{))} = \frac{(C_e - C_b) \times Fh \times 0.025 \times \frac{14}{(14 + 1 \times 4)}}{(M \div 1000)}$$

Soit, C_e : la concentration en mg.L⁻¹ de NH₄ ; C_b : la concentration du blanc en mg.L⁻¹ ; Fh : le facteur d'humidité ; 0.025 : le volume KCl en L ; M : la masse en g de l'échantillon converti en kg ; $\frac{14}{(14+16 \times 3)}$:

14
ratio de N dans NO₃ ; $\frac{14}{(14+1 \times 4)}$: ratio de N dans NH₄.

Concentration en ETM totale

Le calcul utilisé permettant d'obtenir la concentration en ETM après les différentes méthodes d'extraction chimique, *i.e.*, attaque à l'eau régale, HNO₃ ou les extractions simples ou cinétiques, développés dans les paragraphes suivants, correspond à :

$$C \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} = \frac{(C_e - C_b) \times V}{M}$$

Soit, C_e : Concentration de l'échantillon en mg.L⁻¹; C_b : Concentration du blanc en mg.L⁻¹; V : Volume du minéralisat ou extractant en mL; M : masse de la prise d'échantillon en g.

*Remarque- Pour l'étude de l'évolution des ETM pendant le processus de compostage, l'ensemble des concentrations mesurées selon les différentes extractions chimiques ont été recalculées par rapport à la perte de masse en se référant à la concentration en phosphore (P), étant donné que cet élément reste stable pendant le processus de compostage (Paillat et al. 2005), (cf. **Chapitre 3**).*

Concentration pour la fraction F4 de l'extraction séquentielle

Pour les concentrations mesurées dans la phase résiduelle de la fraction F4, il a été nécessaire de réajuster les concentrations obtenues par rapport à la masse de résidu restante dans le culot et prendre en compte la perte de matière organique après les différentes étapes des extractions séquentielles. Soit en effectuant le calcul suivant :

$$C \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} = \frac{\left(\frac{C_e \times Mc_f}{Mc_i} - C \right) \times Fh}{M}$$

Soit, C_e : concentration de l'échantillon en mg.L⁻¹; Mc_f : masse finale du résidu après les 3 étapes de l'extraction séquentielle en g; Mc_i : masse initiale du compost prélevé pour le début des extractions séquentielles en g; C_b : concentration du blanc en mg.L⁻¹; M : masse de la prise d'échantillon pour réaliser la fusion alcaline de F4; Fh. : facteur d'humidité.

Annexe 5 : Concentrations CaCl_2 dans les composts à t0 et à t180 jours

	Cr	Ni	Cu	Zn
	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$
A-t0	6	59	39	26
A-t12	15	60	27	23
B-t0	7	75	79	20
B-t12	16	74	30	603
C-t0	10	86	54	66
C-t12	22	78	36	541

Annexe 6 : Intégration de la thèse dans le projet ValoPRO-NC

Intégration de la thèse dans le projet ValoPRO-NC (ADEME) 
Valorisation des Produits Résiduaire Organiques pour une agriculture durable en Nouvelle-Calédonie

