



SALERS BIOGAZ

Dossier complémentaire Annexe 5 : Fiches descriptives des éléments Cr et Ni

Unité de méthanisation agricole de Saint Bonnet de Salers

Le CHROME

Avertissement

Rappelons que les analyses du chrome après mise en solution par l'eau régale (teneurs "pseudo-totales") donnent généralement des valeurs inférieures à celles obtenues après mise en solution par l'acide fluorhydrique (HF + HClO₄), dites "teneurs totales".

En outre, un minéral très chromifère rare, la chromite, n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique. Lorsque ce minéral est présent (cas des serpentinites et péridotites) une analyse par fusion alcaline est nécessaire pour obtenir une teneur vraiment totale prenant en compte l'ensemble des constituants.

1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)

La concentration moyenne du chrome serait comprise selon les auteurs entre 100 et 200 mg kg⁻¹ dans la croûte terrestre, et 35 à 80 mg kg⁻¹ pour le cas particulier de la croûte continentale supérieure. Mais cette concentration varie grandement selon le type de roche. Les roches magmatiques ultrabasiques (dunites, serpentinites, péridotites) sont connues pour être extrêmement riches en chrome (de l'ordre de 1500 - 3000 mg kg⁻¹) (**Tableau B**). La principale cause est la présence de chromite (formule FeCr₂O₄) qui théoriquement contient 46,5 % de chrome métal. Ce minéral rare appartenant au groupe des spinelles s'altère assez facilement pour donner des oxydes de fer dans lesquels le chrome reste associé en grandes quantités (magnétites chromifères). D'autres minéraux sont porteurs de chrome : l'augite, l'olivine, la serpentine, etc.

Dans le cas des roches sédimentaires, la teneur en chrome est tributaire de la teneur en fer et, éventuellement, de la présence de minéraux détritiques riches en chrome.

En France, trois catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en chrome dans les sols, supérieures au seuil réglementaire de 150 mg kg⁻¹. Ce seuil ayant été placé suffisamment haut, il est rare d'observer son dépassement.

1.1. Sols directement développés dans des roches riches en chrome

Le chrome est présent à plus fortes concentrations dans certaines roches ferro-magnésiennes car il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (**péridots, pyroxènes, chromite**) et dans les minéraux secondaires de type **serpentes**. Si Cr et Ni sont souvent très abondants ensemble dans certaines roches et matériaux parentaux, les minéraux porteurs ne sont pas toujours les mêmes.

Tableau B : Exemples de fortes anomalies naturelles liées à des roches chromifères :

sols issus de	lieu	valeurs mesurées mg kg ⁻¹	référence des travaux
basaltes	Cantal (Saint Thomas)	371 (roche)	Soubrand (2004)
basaltes	Monts du Lyonnais	171 – 187 – 493 et 1276	CA 69, non publié
basaltes	Ile de la Réunion	927 – 695 - 485	Doelsch (2002)
serpentinite	Massif central	2262 (roche, par fusion alcaline)	Caillaud (2003)
serpentinite	Davos (Suisse)	de 1200 à 3200 (13 valeurs)	Gasser et al. (1995)
amphibolite	La Châtre (Indre)	892	Baize et Tomassone (2003)
ultrabasite	Châteaumeillant (Cher)	3179	Baize (site web)

1.2. Sols développés dans des formations superficielles contenant des minéraux chromifères

Un cas désormais bien connu est celui des sols de l'Ain et de la Haute Savoie développés à partir de moraines alpines. Les matériaux morainiques quaternaires de l'ancien glacier du Rhône contiennent en abondance des minéraux provenant de "roches vertes" (basiques et ultrabasiques) plus ou moins altérés. C'est pourquoi les sols encore peu différenciés qui s'y développent montrent une forte charge en nickel et en chrome alors qu'ils sont pauvres en fer et de texture moyenne.

Un autre cas est celui de sols développés dans des alluvions contenant des débris de roches ou de minerais riches en chrome : basaltes dans le département du Puy de Dôme, vallées alluviales en Ardèche, certaines vallées du versant alsacien des Vosges, en aval de zones minières.

1.3. Sols argileux, plus ou moins décarbonatés, riches en fer, issus de calcaires jurassiques

Tous les sols argileux, rougeâtres ou orangés, développés à partir de calcaires jurassiques riches en fer (par exemple les calcaires à oolithes ferrugineuses de l'Oxfordien ou les calcaires bioclastiques roux du Domérien supérieur) semblent susceptibles d'excéder le seuil de 150 mg kg⁻¹. Il peut s'agir de sols anciens entièrement décarbonatés ("petites terres d'Aubues" des Plateaux de Basse Bourgogne, sols d'argiles à chailles du Plateau nivernais, sols acides du Jura) ou de sols caillouteux encore calcaires (Berry, Charentes, Lorraine, Bourgogne).

Tous ces sols ont en commun d'être particulièrement riches en fer. Leurs horizons profonds sont toujours encore plus chargés en chrome que les horizons de surface qui, eux, sont souvent plus ou moins appauvris en argile et en fer.

2. Teneurs totales dans les sols

2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)

Selon les valeurs extraites de la base de données ANADEME (**Tableau 7**), 80 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à l'épandage de boues présentent des teneurs en chrome comprises entre 16,7 et 69,4 mg kg⁻¹. 10 % des valeurs mesurées sont > 69,4 mg kg⁻¹.

Et seulement 72 valeurs sur les 11 000, soit 0,7%, excèdent le seuil réglementaire (fixé à 150 mg kg⁻¹).

2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – tableaux E et F)

Il existe une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une grande quantité de chrome d'origine naturelle.

Dans le cas (très courant) des sols où les taux d'argile (et de fer) vont croissant avec la profondeur (néoluvisols, luvisols, planosols) les teneurs en chrome croissent donc parallèlement (cas de Vault-de-Lugny – **Tableau 9**).

2.3. Corrélations avec d'autres variables

Sur différentes populations d'échantillons de sols variés, les meilleures corrélations pour le chrome sont obtenues avec le nickel, le fer, le cobalt.

Les corrélations naturelles entre le chrome et le fer sont encore plus étroites quand on raisonne par "séries de sol" ou "famille pédo-géologique" et tous horizons confondus (Baize, 1997) :

Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin parisien	r = 0,92	(n = 43)
Néoluvisols du Sénonais	r = 0,95	(n = 14)
Sols du Pays de Gex	r = 0,87	(n = 45)
Solums glauconieux du Bassin parisien	r = 0,85	(n = 18)
Solums issus d'argiles à chailles	r = 0,82	(n = 24)
"Terres d'Aubues" des Plateaux de Bourgogne :	r = 0,80	(n = 41)
Divers solums de la région de Poitiers	r = 0,92	(n = 33)
"Sols marron" de la plate-forme sinémurienne (Auxois)	r = 0,68	(n = 52)

Il en va de même des corrélations entre le chrome et Cu, Zn et Ni.

3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité

Dans la solution d'un sol neutre bien aéré, le chrome serait essentiellement sous la forme CrO₄²⁻, le chrome hexavalent - Cr(VI) - étant nettement plus soluble que le Cr(III) pour les pH neutres à basiques. Ce dernier peut cependant être en solution pour des pH plus acides, par exemple sous forme de Cr(OH)₂⁺, pouvant être complexé par des molécules organiques. Cette concentration en solution est très faible eu égard à la teneur totale dans le sol et régulée par plusieurs processus : l'oxydo-réduction, l'adsorption sur le complexe d'échange organo-minéral ou sur les hydroxydes de fer et de manganèse, la complexation avec la matière organique et la précipitation. Du fait de la présence de matière organique, Cr(VI) est réduit en Cr(III), qui donc prédomine dans une majorité de sols, sous forme de précipités d'hydroxydes et d'oxydes. Le chrome trivalent peut être oxydé en Cr(VI) à pH supérieur à 5, en présence de manganèse oxydé (accepteur d'électrons). Le Cr(VI) est un anion qui se comporte comme l'ion orthophosphate, qui ne devient mobile que quand sa concentration dépasse la capacité d'absorption et de réduction du sol.

La forme Cr(III) dominante dans les sol est insoluble et non phytodisponible. De ce fait, les teneurs en Cr des plantes sont très faibles.

4. Origine des contaminations

Les sols agricoles français ne montrent pas de contamination diffuse en Cr, contrairement à ce qui est observé pour nombre d'autres ETM.

Les concentrations de ce métal dans les engrais et les amendements sont généralement inférieures à celles dans les sols et Cr n'est pas utilisé comme pesticide. De ce fait, l'agriculture ne conduit pas à la contamination des sols. De même, les teneurs dans les boues de station d'épuration des eaux sont en moyenne proches des teneurs dans les sols.

Les contaminations des sols par Cr sont donc rares et locales, liées notamment aux ateliers de traitement de surface et de métallurgie ou aux industries du cuir où ce métal est utilisé comme agent de tannage. Certains sols ont ainsi été contaminés suite à une irrigation avec des effluents de tanneries.

En quelques mots...

Pour toutes les populations de sols étudiées dans le cadre de divers programmes, le chrome accompagne étroitement le nickel et le fer, et se trouve donc, en conséquence, bien corrélé à l'argile, au cuivre et au cobalt. Il semble tout à fait indifférent aux matières organiques.

Au cours des travaux menés par l'INRA d'Orléans, surtout en zones rurales, seul un cas de contamination par le chrome a été observé. Il s'agit de sols alluviaux, situés dans le département de l'Ardèche, irrigués de longue date avec des eaux chargées en chrome, suite à l'activité de tanneries.

Le NICKEL

Avertissement

Rappelons que les analyses du nickel après mise en solution par l'eau régale (teneurs "pseudo-totales") donnent généralement des valeurs inférieures à celles obtenues après mise en solution par l'association acide fluorhydrique + acide perchlorique (HF + HClO₄), dites "teneurs totales".

1. Origine de l'élément (roches, minéraux porteurs)

Compte tenu de sa faible toxicité, le seuil de 50 mg kg⁻¹ fixé pour le Ni peut être considéré comme trop sévère. Celui-ci est hérité de norme NFU 44-041.

En France, cinq catégories de situations ont été identifiées comme responsables de teneurs naturelles élevées ou très élevées en nickel dans les sols, supérieures au seuil réglementaire de 50 mg kg⁻¹.

1.1. Sols directement développés dans des roches riches en nickel.

Le nickel est présent à fortes concentrations dans les roches ferro-magnésiennes car il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires silicatés des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (**péridots, pyroxènes**) et dans les minéraux secondaires de type **serpentines** où il se substitue partiellement au fer ou au magnésium (**Tableau C**). Si Cr et Ni sont souvent très abondants ensemble dans certaines roches et matériaux parentaux, les minéraux porteurs ne sont pas toujours les mêmes.

Rappelons que les riches minerais de nickel de Nouvelle Calédonie correspondent à des sols ferrallitiques développés à partir de roches ultrabasiques (péridotites, serpentinites). Les sols contiennent de 3 à 7 % de nickel alors que la serpentinite originelle n'en contient que 0,25 %.

Tableau C : exemples de fortes anomalies naturelles liées à des roches nickelifères :

sols issus de	lieu	valeurs mesurées mg kg ⁻¹	référence des travaux
basaltes	Cantal (Saint Thomas)	214 (roche)	Soubrand (2004)
basaltes	Monts du Lyonnais	106 – 114 – 433 et 1033	CA 69, non publié
basaltes	Ile de la Réunion	1037 – 444 - 560	Doelsch (2002)
serpentinite	Massif central	1587 (roche, par fusion alcaline)	Caillaud (2003)
serpentinite	Davos (Suisse)	176 à 2113 (13 valeurs)	Gasser et al. (1995)
amphibolite	La Châtre (Indre)	457	Baize et Tomassone (2003)
ultrabasite	Châteaumeillant (Cher)	2077	Baize (site web)

1.2. Sols développés dans des formations superficielles contenant des minéraux nickelifères

Un cas désormais bien connu est celui des sols de l'Ain et de la Haute Savoie développés dans des moraines alpines. Les matériaux morainiques quaternaires de l'ancien glacier du Rhône contiennent en abondance des minéraux provenant de "roches vertes" (basiques et ultrabasiques) plus ou moins altérés. C'est pourquoi les sols encore peu différenciés qui s'y développent montrent une forte charge en nickel ($> 50 \text{ mg kg}^{-1}$) et en chrome alors qu'ils sont pauvres en fer et de texture moyenne.

Initialement soulevé par la Chambre d'Agriculture de l'Ain dès 1989 ce problème a été étudié ensuite en détail dans le Pays de Gex par Buatier (1994). Cette même situation avait été également observée par les auteurs suisses dans le canton de Genève (Célarin *et al.*, 1989).

Un autre cas est celui d'alluvions contenant des débris de basaltes, identifié dans le département du Puy de Dôme, mais pouvant être observé ailleurs.

1.3. Sols argileux, plus ou moins décarbonatés, riches en fer, issus de calcaires jurassiques

Tous les sols argileux, rougeâtres, développés à partir de calcaires jurassiques semblent susceptibles d'excéder le seuil de 50 mg kg^{-1} , qu'il s'agisse de sols anciens entièrement décarbonatés ("terres d'Aubues" des Plateaux de Basse Bourgogne, sols d'argiles à chailles du Plateau nivernais, sols acides du Jura) ou de sols caillouteux encore calcaires (Berry, Charentes, Lorraine, Bourgogne).

1.4. Sols argileux et très riches en fer issus de roches minéralisées

Le cas le mieux étudié est celui des sols résiduels développés à partir de l'altération des calcaires sinémuriens fortement minéralisés par tout un cortège d'éléments traces associés au fer et au manganèse. Ces sols sont localisés au nord et au nord-est du Morvan, dans les départements de l'Yonne et de la Côte d'Or (Baize et Chrétien, 1994) (Cf. solum Vault-de-Lugny – **Tableau 9**). Dans le même secteur, d'autres roches sédimentaires (et les sols qui en dérivent) ont été également enrichies en nickel (marnes du Carixien, par exemple).

1.5. Sols calcaires développés directement à partir de calcaires jurassiques

Un tel cas a été observé dans la région de Ruffec (Charente) où des sols minces, graveleux, encore calcaires, développés à partir de calcaires bathoniens et calloviens présentent des teneurs en nickel comprises entre 50 et 70 mg kg^{-1} . Un autre cas similaire a été signalé au sud de Melle (Deux Sèvres) où les teneurs en nickel de sols calcaires sur calcaires bajociens ou bathoniens excèdent 9 fois le seuil de 50 mg kg^{-1} sur 22 sites analysés.

2. Teneurs totales dans les sols

2.1. Teneurs usuelles (Tableaux 7 et 8)

Selon la base de données des analyses de sol ANADEME (**Tableau 7**) 65 % des horizons de surface des sols agricoles français aptes à l'épandage de boues présentent des teneurs en nickel comprises entre 9,1 et $28,7 \text{ mg kg}^{-1}$. 15 % des valeurs mesurées sont comprises entre 28,7 et $41,8 \text{ mg kg}^{-1}$ et 10 % sont $> 41,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Le seuil de 50 mg kg^{-1} est dépassé dans 659 cas sur les 11 000 recensés.

2.2. Influence de la granulométrie (Annexe 11 – Tableaux E et F)

Il existe une corrélation positive directe avec le taux d'argile. Plus l'échantillon de sol est argileux, plus il risque de contenir une grande quantité de nickel d'origine naturelle.

Dans le cas (très courant) des sols où les taux d'argile (et de fer) vont croissant avec la profondeur (Néoluvisols, luvisols, planosols) les teneurs en nickel croissent donc parallèlement (cas de Vault-de-Lugny – **Tableau 9**).

2.3. Corrélations avec d'autres variables

Sur différentes populations d'échantillons de sols variés, les meilleures corrélations pour le nickel sont obtenues avec le chrome, le fer, le cobalt, le cuivre. La **Figure A de l'Annexe 11** illustre la très bonne corrélation nickel / fer qui existe pour une grande majorité d'horizons de la population ASPITET 2002.

Les corrélations naturelles entre le nickel et le fer sont encore plus étroites quand on raisonne par "séries de sol" ou "famille pédo-géologique" et tous horizons confondus ([Baize, 1997](#)) :

Luvisols Dégradés du sud-est du Bassin parisien	r = 0,93	(n = 43)
Néoluvisols du Sénonais	r = 0,96	(n = 14)
Sols du Pays de Gex	r = 0,91	(n = 45)
Solums glauconieux du Bassin parisien	r = 0,86	(n = 18)
Solums issus d'argiles à chailles	r = 0,76	(n = 24)
"Terres d'Aubues" des Plateaux de Bourgogne :	r = 0,90	(n = 41)
Divers solums de la région de Poitiers	r = 0,87	(n = 33)
"Sols marron" de la plate-forme sinémurienne (Auxois)	r = 0,87	(n = 52)

Il en va de même des corrélations entre le nickel et Cr, Cu et Zn.

3. Comportement physico-chimique et phyto-disponibilité

Dans la solution du sol, les espèces dominantes seraient, en conditions oxydante et acides Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ et des complexes organiques. En sol neutre et alcalin, NiCO_3 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+} et NiB(OH)_4^+ seraient les espèces les plus représentées. Ces concentrations sont contrôlées non pas par des précipités, mais par de l'adsorption, de l'adsorption sélective (complexation de surface) et de la complexation avec la matière organique.

Le nickel adsorbé de façon réversible sur le complexe argilo-humique représente généralement une proportion faible du total, sauf dans les sols sur roches riches en nickel (serpentine par exemple). Il est cependant faiblement retenu et de ce fait facilement mobilisable.

Elément sidérophile, Ni est trouvé en quantité relativement abondantes dans les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, probablement parce qu'il contracte à la surface de ces minéraux des liaisons fortes, conduisant progressivement à son occlusion en leur sein. Il semble qu'il co-précipite aussi avec les carbonates, notamment dans les environnements calcaires. La fraction du métal associée avec la matière organique est généralement faible, Ni étant plus complexés par les formes solubles de la matière organique (essentiellement les acides carboxyliques) que par les composés humiques précipités.

De tout ces processus il résulte que la solubilisation de Ni est d'autant plus importante que le pH est bas.

Les teneurs en nickel dans les plantes sont relativement faibles, et bien entendu variables selon l'espèce, la variété et l'organe. La comparaison des teneurs dans le végétal à celles dans le sol conduit à considérer que le métal est généralement peu phyto-disponible. Les teneurs sont généralement plus élevées dans les racines que dans parties aériennes, à l'exception des légumineuses pour lequel il s'avère être un oligo-élément essentiel dans le cycle de l'azote au sein de la plante.

4. Origine des contaminations

Les sols agricoles français ne montrent pas de contamination diffuse en Ni, contrairement à ce qui est observé pour nombre d'autres ETM. Les concentrations de ce métal dans les engrais et les amendements sont généralement inférieures à celles dans les sols et Ni n'est pas utilisé comme pesticide. De ce fait, l'agriculture ne conduit pas à la contamination des sols. De même, les teneurs dans les boues de station d'épuration des eaux sont en moyenne proches des teneurs dans les sols.

En quelques mots...

Pour toutes les populations de sols étudiées dans le cadre de divers programmes, le nickel accompagne étroitement le chrome et le fer, et se trouve donc, en conséquence, fortement corrélé à l'argile, au cuivre et au cobalt. Il semble tout à fait indifférent aux matières organiques.

Aucune de nos études en zones rurales ne nous a permis de déceler des sols contaminés par du nickel d'origine humaine. Toutes les anomalies fortes observées sont naturelles, correspondant soit à l'existence de matériaux parentaux riches en minéraux nickelifères soit à des minéralisations de roches sédimentaires, transmises aux sols.

La valeur seuil du nickel dans les sols ayant été établie trop bas au regard de la situation nationale (50 mg kg^{-1}), les techniciens des Chambres d'Agriculture ou des bureaux d'études sont souvent confrontés à des teneurs naturelles en nickel excédant ce seuil et pouvant nécessiter la demande d'une dérogation. Dès que la teneur en argile de l'échantillon excède 35 % ou dès que la teneur en fer total dépasse 4 %, il y a une forte probabilité de dépasser ce seuil (**Figure A Annexe 11**).