

Université du Québec

Thèse présentée à
l'Institut National de la Recherche Scientifique
(INRS-Eau)

comme exigence partielle
du Doctorat ès Sciences de l'Eau

par

Fenghai Wang

Effets de l'épandage de boues d'alun sur certains
paramètres chimiques du sol et sur la croissance de l'orge

Mai 1997

REMERCIEMENTS

Je veux exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, le professeur Denis Couillard, pour sa direction et son soutien dans mes études doctorales.

Je remercie également le professeur P.G.C. Campbell (INRS-Eau), le professeur J.C. Auclair (INRS-Eau), le professeur M. Laverdière (Université Laval), le professeur A. Leclerc (Université du Québec à Chicoutimi) et le docteur R. Simard (Agriculture et Agroalimentaire Canada). Leurs conseils, leurs aides et leurs critiques étaient indispensables à la réalisation de cette thèse.

Je remercie également toutes les personnes qui de loin ou de près m'ont aidé au cours de ce projet.

RÉSUMÉ

Les expériences réalisées dans ce projet avaient pour objectif d'étudier les effets de l'épandage de boues d'alun, issues du traitement de déphosphatation des eaux usées, sur certains paramètres chimiques du sol et sur la croissance de l'orge (*Hordeum vulgare* L. cv.). Ces essais ont été effectués dans des conditions contrôlées (en serre), en respectant les critères des Ministères de l'Environnement et de la Faune du Québec et de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MENVIQ et MAPAQ, 1991) concernant la dose permmissible applicable lors de la valorisation des boues municipales en agriculture. Lors des expériences, trois principaux facteurs ont été suivis: 1) les pH initiaux du sol récepteur (4.5, 5.1 et 6.5); 2) les concentrations en aluminium (Al) présentes dans les boues suite à l'apport d'alun durant le traitement des eaux usées (0, 0.8 et 2.2 % soient 0, 21 et 42 % de l'Al total des boues); 3) les doses d'épandage de boues, équivalentes à des teneurs d'azote total (N_T) de 100 et 270 kg par hectare (ha). La dose de 270 kg N_T /ha étant celle de la limite du gouvernement du Québec pour l'épandage cumulatif des boues sur une période de 5 ans avec une ou plusieurs applications, en supposant que la concentration en azote disponible soit équivalente à environ 50 % de celle de l'azote total.

Les résultats sur la capacité de l'Al, provenant de l'application de l'alun durant le traitement de déphosphatation des eaux usées, à se solubiliser ont montré que la mobilisation de l'Al sous forme de monomères inorganiques présentait une corrélation

négative avec le pH et une adéquation positive avec la concentration en Al de ces boues. La concentration en Al^{3+} ($[\text{Al}^{3+}]$) soluble dans les boues d'alun variait selon le pH et les doses de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) appliquées durant le traitement des eaux usées. Plus le pH des boues était faible et les doses ajoutées d'alun élevées, plus la $[\text{Al}^{3+}]$ solubilisée était importante. Par ailleurs, les courbes de régression entre le pAl ($-\log\text{Al}^{3+}$) et le pH différaient l'une de l'autre pour chaque type de boues. Ainsi, les pentes des courbes étaient toujours inférieures à 3 et distinctes de celles calculées à partir de la solubilité de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Ces résultats montreraient que l' Al^{3+} soluble dans les boues proviendrait principalement de la dissociation de l'aluminium complexé à la matière organique (MO), et non de la dissolution d'une phase minérale du type $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dès lors, l'échange entre le H^+ et l' Al^{3+} lié à la MO contrôlerait la $[\text{Al}^{3+}]$ en solution dans ces boues.

Les changements majeurs observés au niveau des paramètres chimiques du sol suite à l'épandage de boues d'alun étaient: 1) une baisse du pH du sol, peu importe les pH initiaux du sol récepteur (4.5, 5.1 et 6.5); 2) une augmentation significative de la concentration en Al extractible par la solution Mehlich 3; et 3) une augmentation de la $[\text{Al}^{3+}]$ soluble dans le sol. Plus la dose d'épandage utilisée était élevée, plus ces effets ont été importants.

Par ailleurs, l'analyse de la spéciation de l'aluminium a montré que la $[\text{Al}^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues d'alun était reliée de façon négative au pH du sol et

positivement à la $[Al^{3+}]$ des boues d'alun et à la dose d'épandage utilisée. Les courbes de régression entre le pAl et le pH de la solution étaient différentes suivant le type de boues épandues, les pentes de ces courbes étant inférieures à trois et similaires à celles obtenues dans le cas de la concentration en Al^{3+} soluble dans les boues d'alun.

Enfin, les résultats issus de la culture de l'orge ont montré que, pour tous les pH et les doses utilisées, l'épandage de boues d'alun n'influçait ni le taux de germination ni les concentrations en Al, P, K et Ca assimilées dans la partie aérienne de l'orge. Cependant, la cinétique de croissance de l'orge était réduite suite à l'épandage de ces boues. En effet, plus les boues contenaient d'Al, plus la vitesse de croissance de l'orge était inhibée. Il a d'ailleurs été observé que la réduction du développement de l'orge était directement tributaire de la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues. Par ailleurs, la phytotoxicité de l' Al^{3+} dépendait du pH. Ainsi, lorsque la cinétique de croissance de l'orge était réduite de 50 %, la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues était environ de 0.6 μM au pH 5.0 ± 0.1 , tandis que cette valeur était d'environ 3 μM au pH 4.5 ± 0.1 . Dès lors, plus le pH était élevé (4.5 à 5.0), plus l' Al^{3+} était toxique. Ce phénomène peut être imputé au rôle protecteur du proton H^+ vis-à-vis de l'Al.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
1. PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	3
2. ÉTAT DES CONNAISSANCES	9
2.1 Effets de l'épandage agricole des boues d'alun sur la croissance des plantes	9
2.2 Al en solution dans le sol	12
2.2.1 Distribution de l'Al entre la phase solide et la phase liquide dans le sol	12
2.2.2 Spéciation de l'Al en solution dans le sol	15
2.2.2.1 Espèces monomères	16
2.2.2.2 Espèces polymères (polynucléaires)	17
2.3 Évolution de l'alun durant le traitement des eaux	21
2.4 Phytotoxicité de l'Al	24
2.5 Facteurs influençant la phytotoxicité de l'Al	26
2.5.1 pH et spéciation	27
2.5.2 Présence de ligands	30
2.5.3 Compétition des autres cations	33
2.6 Mécanismes de la phytotoxicité de l'Al	34
2.6.1 Effet sur la structure et la fonction membranaire	34
2.6.2 Effet sur la synthèse de l'ADN et la mitose	37
2.6.3 Effet sur l'élongation des cellules	38
2.6.4 Effet sur l'assimilation et le métabolisme des minéraux	39
2.6.5 Effet sur la fonction du feuillage	41
2.6.6 Résumé	42
2.7 Synthèse et hypothèses de recherche	44
3. MÉTHODOLOGIE	49
3.1 Production et traitement des boues	49
3.2 Prélèvement et traitement du sol récepteur	51
3.3 Épandage de boues	53
3.4 Spéciation de l'Al dans les boues	56
3.5 Effet de l'épandage de boues d'alun sur certains paramètres chimiques du sol	60
3.5.1 Évolution du pH	60
3.5.2 Concentration en éléments extractibles par la solution Mehlich 3	60
3.5.3 Spéciation de l'Al en solution dans le sol	61
3.6 Effets de l'épandage de boues d'alun sur la croissance de l'orge	62
3.7 Analyse statistique	64

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	67
4.1 Caractérisation des boues et du sol récepteur	67
4.2 Spéciation de l'Al dans la solution de boues	71
4.2.1 Concentration en Al monomère inorganique	71
4.2.1.1 Effet du temps de contact	71
4.2.1.2 Effet du pH	73
4.2.1.3 Effet du type de boues	74
4.2.2 Concentration en Al ³⁺	75
4.2.3 Conclusion	82
4.3 Effet de l'épandage de boues d'alun sur certains paramètres chimiques du sol	83
4.3.1 Évolution du pH	83
4.3.1.1 Valeurs de pH mesurées deux semaines après l'épandage de boues	83
4.3.1.2 Valeurs de pH mesurées huit semaines après l'épandage de boues	89
4.3.1.3 Modélisation	90
4.3.2 Concentration en éléments extractibles par la solution Mehlich 3	91
4.3.3 Concentration en Al ³⁺ en solution dans le sol amendé de boues	94
4.3.3.1 Effet du pH	96
4.3.3.2 Effet du type de boues et de la dose d'épandage	98
4.3.4 Conclusion	100
4.4 Effets de l'épandage de boues d'alun sur la croissance de l'orge	102
4.4.1 Taux de germination	102
4.4.2 Symptômes au niveau des racines	104
4.4.3 Relation entre la croissance racinaire et aérienne	104
4.4.4 Effet des facteurs traités sur la croissance	107
4.4.4.1 pH du sol	110
4.4.4.2 Type de boues	110
4.4.4.3 Dose d'épandage de boues	111
4.4.4.4 Modélisation	113
4.4.5 Assimilation des éléments et de l'eau	115
4.4.5.1 P, K et Ca	115
4.4.5.2 Eau	121
4.4.5.3 Al	124
4.4.6 Relation entre la croissance de l'orge et la [Al ³⁺] dans la solution du sol	129
4.4.6.1 Corrélation entre la biomasse aérienne et la [Al ³⁺] dans la solution du sol	129
4.4.6.2 Influence du pH sur la toxicité de l'Al ³⁺	131
4.4.7 Conclusion	139
5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES	143
5.1 Conclusion	143
5.2 Perspectives de recherche	146
5.2.1 Effet de l'Al polymère des boues d'alun	147
5.2.2 Influence de la nature du sol récepteur	147
6. BIBLIOGRAPHIE	151
ANNEXE: ABRÉVIATIONS	179

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Réactions inorganiques et organiques possibles en solution dans le sol (adapté de Ritchie, 1989)	20
Tableau 2	Résumé des effets physiologiques de l'Al chez l'orge	43
Tableau 3	Techniques utilisées pour analyser les paramètres physiques et chimiques des boues (adapté de MENVIQ, 1991)	51
Tableau 4	Techniques utilisées pour analyser les paramètres physiques et chimiques du sol (adapté de CPVQ, 1988)	53
Tableau 5	Facteurs et niveaux traités dans l'épandage de boues	55
Tableau 6	Constantes utilisées dans MINEQL ⁺ pour la formation des espèces d'Al monomère inorganique (Schecher et McAvoy, 1994)	59
Tableau 7	Composition chimique de la solution Mehlich 3	61
Tableau 8	Caractérisation des boues stabilisées (élément sous forme totale, valeurs exprimées sur la base de matière sèche, moyenne ± écart-type, n = 3)	69
Tableau 9	Caractérisation du sol récepteur (valeurs exprimées sur la base de matière sèche, moyenne ± écart-type, n = 3)	70
Tableau 10	Concentration (µM, moyenne ± écart-type, n = 4) en Al monomère inorganique dans la solution de boues en fonction du pH, du type de boues et du temps de contact	72
Tableau 11	Concentration (µM) en Al ³⁺ dans la solution de boues	76
Tableau 12	Évolution du pH du sol suite à l'épandage de boues (moyenne ± écart-type, n = 4)	86
Tableau 13	Influence du type et de la dose d'épandage de boues sur la concentration (µg/g, moyenne ± écart-type, n = 3) en minéraux extractibles par la solution Mehlich 3	93
Tableau 14	Concentration (µM, moyenne ± écart-type, n = 4) en Al ³⁺ en solution dans le sol amendé de boues	95
Tableau 15	Taux de germination (moyenne ± écart-type, n = 4)	103
Tableau 16	Analyse de la variance	108
Tableau 17	Concentrations (moyenne ± écart-type) en Al, P, K Ca et en eau dans la partie aérienne de l'orge	118
Tableau 18	Concentration ou activité de l'Al dans la solution pour inhiber 50 % de la croissance des plantes en fonction des conditions expérimentales: synthèse de la littérature	138

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Distribution de l'Al dans le sol (adaptée de Ritchie, 1989)	15
Figure 2	Schéma analytique pour déterminer la spéciation de l'Al (tiré de Bastille et al., 1989)	58
Figure 3	Pourcentage d'Al total extrait des boues sous formes de monomères inorganiques, en fonction du pH. Symboles : (□) BT, (○) BA1, (Δ) BA2	77
Figure 4	Régression entre le pAl et le pH dans la solution de boues comparativement à celle calculée avec la solubilité de Al(OH) ₃ micro - cristalline ($K_{so} = 10^{9.35}$; voir la droite en pointillée). Symboles : (□) BT, (○) BA1, (Δ) BA2, (--) Al(OH) ₃ (s)	79
Figure 5	pH final du sol amendé de boues (mesuré 2 semaines après l'épandage): effets du pH initial du sol récepteur, du type et de la dose d'épandage des boues	87
Figure 6	Régression entre le pAl et le pH en solution dans le sol amendé de boues. a) dose d'épandage de 100 kg N _T /ha; b) dose d'épandage de 270 kg N _T /ha. Symboles : (□) BT, (○) BA1, (Δ) BA2, (--) Al(OH) ₃ micro - cristalline ($K_{so} = 10^{9.35}$; voir la droite en pointillée)	97
Figure 7	Symptômes de la toxicité de l'Al chez l'orge: réduction de l'élongation des racines principales et du développement des racines latérales, ainsi que changement de la couleur. A droite, racines endommagées suite à l'épandage de boues d'alun. A gauche, racines des plantes traitées avec la boue témoin	105
Figure 8	Relation entre la biomasse sèche racinaire et aérienne chez l'orge	106
Figure 9	Effets des facteurs traités sur les moyennes de log (biomasse aérienne de l'orge)	109
Figure 10	Dilution de la concentration en Ca de la partie aérienne par la croissance de l'orge	119
Figure 11	Relation non significative entre la concentration en eau dans la partie aérienne de l'orge et la concentration en Al ³⁺ en solution dans le sol amendé	123
Figure 12	Relation non significative entre la biomasse aérienne de l'orge et l'Al assimilé dans le feuillage	125
Figure 13	Relation entre l'Al assimilé dans les racines et la concentration en Al ³⁺ en solution dans le sol amendé de boues. a) sans correction de l'influence du pH; b) avec correction de l'influence du pH ($K_a = 10^{-4.5}$)	128
Figure 14	Corrélation entre la biomasse aérienne de l'orge et la concentration en Al ³⁺ en solution dans le sol amendé de boues. a) dose d'épandage de 100 kg N _T /ha; b) dose d'épandage de 270 kg N _T /ha	130
Figure 15	Influence du pH sur la toxicité de l'Al ³⁺ . Dose d'épandage de 100 kg N _T /ha. a) pH final du sol amendé de boues de 4.5 ± 0.1; b) pH final du sol amendé de boues de 5.0 ± 0.1	134

Chapitre 1

Problématique et objectifs

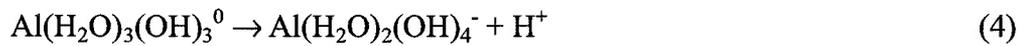
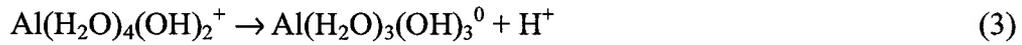
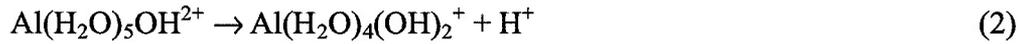
1. PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

L'alun (sulfate d'aluminium, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) est souvent utilisé comme agent de coagulation et de floculation dans les usines de traitement des eaux potables et usées (Couillard, 1982, 1983, 1992 ; Couillard et Tyagi, 1986). Les boues ainsi obtenues sont appelées les boues d'alun ou les boues à l'alun. Au Québec, les boues d'alun issues du traitement des eaux usées municipales sont habituellement valorisées par épandage agricole (MENVIQ et MAPAQ, 1991 ; Polan et Jones, 1992).

L'application de l'alun, durant la procédure de traitement des eaux, enrichit d'Al les boues d'épuration produites à la fin du procédé. Selon le mode de traitement et l'origine de l'eau, la concentration totale en Al varie entre 1.5 et 10.8 % par rapport à la matière sèche des boues (Ramamoorthy, 1988 ; Azcue et al., 1994).

Les formes dominantes de l'Al dans les boues d'alun devraient être celles où l'Al est lié à la matière organique et aussi absorbé sur les particules solides. En raison des formes chimiques particulières, l'Al présent dans ces boues serait potentiellement mobile après épandage sur les sols agricoles (Grabarek et Krug, 1987). Ainsi, lorsque l'aluminium se solubilise dans le sol, les effets suivants apparaissent:

- 1) La réduction du pH du sol. L'hydrolyse de l'Al provenant de la dissolution des complexes organo-Al libère, selon les équations suivantes, des protons H^+ qui abaissent le pH du sol (Ritchie, 1989) :



- 2) L'augmentation de la $[\text{Al}^{3+}]$ en solution dans le sol. La baisse du pH du sol favorise la solubilisation de l'Al des boues et du sol (Segalen, 1973) et la formation d'ions d' Al^{3+} libre (Nelson et Campbell, 1991 ; Campbell et al., 1992).
- 3) La fixation du phosphore (P) due à la formation de complexe Al-PO_4 insoluble dans le sol.
- 4) La réduction des cations nutritifs normalement assimilés dans les plantes à cause de la compétition de l'Al avec les autres cations, pour se fixer sur les sites d'absorption à la surface des racines.
- 5) D'autres effets de phytotoxicité de l'Al (section 2.6), et finalement, l'inhibition de la croissance des plantes.

Cependant, ces effets devraient varier selon les caractéristiques physiques et chimiques du sol récepteur et des boues, telles le pH du sol, la concentration en Al des boues d'alun, la dose de boues épandues, la concentration en ligands organiques et inorganiques dans l'eau interstitielle et la concentration en cations dans le sol et les boues.

Dès lors, les objectifs de la présente étude, basés sur ces hypothèses, ont été définis de manière suivante:

- 1) Vérifier les effets de l'épandage de boues d'alun issues du traitement de déphosphatation des eaux usées municipales sur le changement des paramètres chimiques du sol, tels le pH, la concentration en minéraux assimilables et la spéciation de l'Al en solution dans le sol amendé.
- 2) Déterminer l'influence du pH du sol, de la concentration en Al des boues d'alun et de la dose de boues épandues sur la croissance de l'orge et la bioaccumulation des principaux éléments nutritifs (P, K et Ca) par cette plante.
- 3) Établir la relation entre la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues et la croissance de l'orge.

Chapitre 2

État des connaissances

2. ÉTAT DES CONNAISSANCES

2.1 Effets de l'épandage agricole des boues d'alun sur la croissance des plantes

Malgré la toxicité potentielle de l'Al et la fixation du P découlant de l'application sur des sols de boues d'alun, peu d'études ont traité des conséquences de l'épandage de boues d'alun en agriculture et en sylviculture. Par ailleurs, les quelques études disponibles ont été réalisées principalement avec des boues issues du traitement de l'eau potable plutôt que celui des eaux usées.

Selon Rengasamy et al. (1980), l'épandage de boues d'alun sur trois types de sol (solod, podzol et terre rouge-brune) a produit une augmentation du pouvoir de rétention de l'eau. La croissance (mesurée par le poids sec de la plante) et la concentration en P dans la partie aérienne du maïs (*Zea mays* L.) variait selon le type de sol et les conditions de fertilisation de ces terres avec des solutions nutritives solubles. En général, une application de boues d'alun de 2 tonnes/ha a augmenté la croissance des plantes et la concentration en P solubilisé, peu importe que le sol ait été fertilisé ou pas avec des éléments nutritifs solubles. Lorsque cette application augmentait à 20 tonnes/ha, la croissance des plantes était inférieure aux résultats obtenus avec 2 tonnes/ha, mais supérieure à ceux sans épandage. De plus, la dose de 20 tonnes/ha a généralement réduit l'assimilation du P par les plants. Dans une autre étude, Heil et Barbarick (1989) ont

montré que, sur des sols Colby (Ustic Torriorthent, pH = 7.5) et Red Feather (Lithic Cryoboralf, pH = 5.5), la croissance de sorgho (*Sorghum bicolor* L.) augmentait avec des doses d'épandage de boues d'alun ($Al_T = 7.7\%$) variant entre 5 et 20 g par kg de sol. Cependant, lorsque la dose était ajustée à 25 g de boues par kg de sol, la croissance des plants était équivalente à celle du traitement sans fertilisation. Dès lors, il semblerait que l'augmentation de la concentration d'Al neutraliserait l'effet fertilisant des boues. De plus, la concentration en P dans la partie aérienne des végétaux variait selon le type de sol récepteur et la quantité de boues appliquées. Pour le sol Colby, l'application de 5 g de boues par kg de sol a abaissé la concentration en P dans la partie aérienne; des applications entre 5 et 25 g de boues par kg de sol n'ont pas, par contre, provoqué de variation de la concentration en P. Pour le sol Red Feather, une teneur variant de 0 à 5, et de 20 à 25 g de boues par kg de sol, a abaissé la concentration en P. Cependant, lorsque la dose d'épandage variait entre 10 et 15 g de boues par kg de sol, la concentration en P demeurait constante. Ces auteurs ont également remarqué que l'épandage de boues d'alun à des doses comprises entre 5 et 25 g par kg de sol n'affectait pas le pH initial du sol récepteur.

Pour leur part, les travaux de Bugbee et Frink (1985) montrent que l'épandage de 5 % de boues d'alun par volume du sol réduit fortement la croissance du souci (*Tagetes erecta* L. cv). La réduction de la croissance de ce végétal était directement reliée à la réduction de la concentration totale en P dans les tissus. Ces auteurs ont

également observé qu'avec une application de 17.5 tonnes/ha, les boues d'alun n'affectaient pas la croissance de l'érable à sucre (*Acer saccharum*) et du sapin-ciguë oriental (*Tsuga canadensis*). De même, Grabarek et Krug (1987) ont observé que l'application des boues d'alun à une dose de 17.5 tonnes/ha n'affectait pas le développement chez plusieurs espèces d'arbre.

Par ailleurs, McCoy et al. (1986) ont indiqué que l'impact de l'épandage de boues d'alun sur la transformation du P dans le sol dépend des formes de P dans les boues appliquées et des formes retrouvées dans le sol. Chang et al. (1983), travaillant avec un sol calcaire, ont observé qu'avant l'application de boues, 50-60 % du P du sol était associé avec le Ca, alors qu'après l'application, plus de 60 % du P se retrouvait avec le Fe et l'Al. Selon eux, le P dans les boues serait déjà associé avec le Fe ou l'Al et il n'y aurait pas de transformation majeure du P associé avec le Ca du sol après l'application des boues. Pour leur part, McCoy et al. (1986) ont rapporté que, dans les boues chimiques (boues d'alun, boues à FeCl_3), la majeure partie du P est associée avec le Fe ou l'Al et seulement 2 % à 5 % du P est sous forme organique. Ils ont donc constaté que les boues chimiques sont des sources très pauvres en P disponible pour la croissance des plantes. En plus, ces auteurs considéraient que la capacité de fixation du P du sol était un facteur important pour le contrôle de l'assimilation du P par les plantes.

D'après ces différentes études, les effets de la valorisation de boues d'alun sur les terres agricoles ou sylvicoles varient selon les caractéristiques du sol récepteur (telles le pH, le

type, la concentration en MO) et la dose d'épandage. Par ailleurs, au Québec ce sont seulement les boues issues du traitement des eaux usées municipales qui sont normalement valorisées en agriculture (MENVIQ et MAPAQ, 1991). En effet, les boues d'alun issues du traitement de l'eau potable présentent des caractéristiques différentes de celles des boues d'alun issues du traitement des eaux usées municipales, particulièrement au niveau des concentrations en éléments nutritifs et en métaux lourds (Couillard, 1992). Il est donc difficile et peu prudent d'extrapoler les effets d'épandage de boues d'alun issues du traitement des eaux usées municipales à partir des résultats obtenus avec les boues issues du traitement de l'eau potable. Dès lors, il est justifié d'étudier les effets de l'épandage de boues d'alun issues du traitement des eaux usées municipales de façon distincte.

2.2 Al en solution dans le sol

L'Al est le métal le plus abondant dans la plupart des sols, où il est présent essentiellement sous formes de minéraux argileux et d'hydroxydes (Sposito, 1989). Sa concentration varie généralement entre 2 et 12 %, avec une moyenne autour de 7 %.

2.2.1 Distribution de l'Al entre la phase solide et la phase liquide dans le sol

L'Al du sol peut se retrouver jusqu'à une certaine limite en solution en fonction surtout du pH. La distribution de l'Al entre la phase particulaire et la phase liquide d'un sol est principalement contrôlée par les équilibres de dissolution/précipitation et de

désorption/sorption (Figure 1). Dans certains cas particuliers, l'altération des composés structuraux (ex. aluminosilicates) influencerait sa distribution.

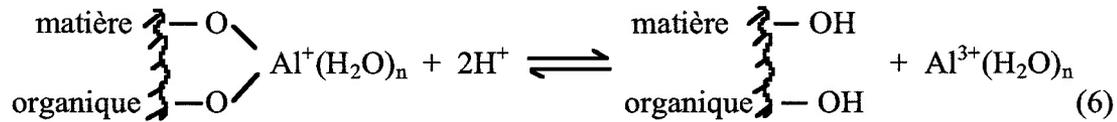
Les équilibres de dissolution/précipitation et de désorption/sorption sont contrôlés principalement par le pH. Ainsi, la baisse du pH déplace vers la droite l'équilibre de dissolution et favorise la formation d'ions aqueux, alors que l'augmentation du pH favorise la formation de précipités (Équation 5).



Selon les conditions de mélange, la température, la concentration en Al et la concentration en divers anions (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , etc.), les solides formés peuvent être la gibbsite ($\text{Al(OH)}_3(\text{s})$), la bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et (AlPO_4), ou encore sous des formes amorphes plus difficiles à caractériser. La solubilité de l'Al variera en fonction des formes d'Al retrouvées dans la phase solide (absorbées sur les particules ou cristallisées sous formes de gibbsite, d'aluminosilicate, de kaolin, etc.) (Bloom et al., 1979 ; Reuss et al., 1990 ; Walker et al., 1990).

Les réactions de désorption/sorption seront elles aussi influencées par le pH du sol. Ainsi, les agents responsables de la sorption sont souvent la matière organique particulaire elle-même (ex., l'acide humique), ou parfois des phases solides inorganiques (ex., oxyhydroxyde de fer) avec leur revêtement habituel de matière organique (Tipping,

1981). Dans les deux cas, une baisse de pH provoquera une compétition accrue entre l'Al et l'ion H^+ et déplacera l'équilibre (6) vers la droite.



Les équations (5) et (6) illustrent l'importance du pH dans le contrôle de la solubilité de l'Al. En effet, une acidification du sol augmente la concentration en Al dans la phase liquide (Adams, 1981 ; Tyler et al., 1987 ; Nakos, 1989). De plus, selon la régression entre le pH et la solubilité de l'Al obtenue avec la réaction de $Al(OH)_3$ à l'équilibre, lorsque le pH se situe entre 5 et 8, un léger changement de l'acidité peut résulter en une modification importante de la solubilité de l'Al (Driscoll et Schecher, 1988). Par ailleurs, la solubilité de l'Al peut être considérablement augmentée en présence de ligands organiques (Tam, 1987) et inorganiques (Ritchie, 1989). Ainsi, Dickson (1980) a observé que les concentrations en Al dans les lacs ayant une concentration élevée en acides humiques étaient plus élevées que celles prédites à partir des valeurs du pH, sans tenir compte de la complexation Al-acide humique.

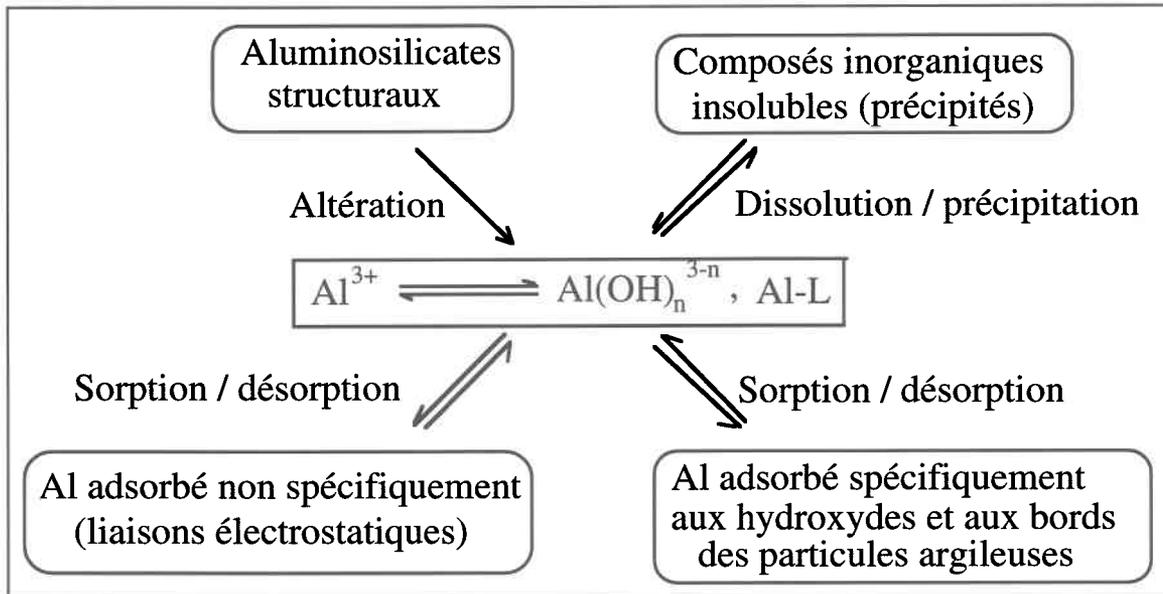


Figure 1 Distribution de l'Al dans le sol (adaptée de Ritchie, 1989)

† L signifie un ligand inorganique ou organique: les formes entourées font partie de la phase solide du sol; les formes dans le rectangle au centre sont des espèces en solution.

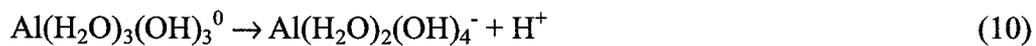
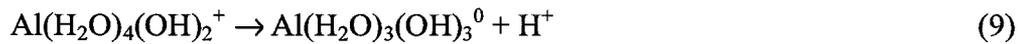
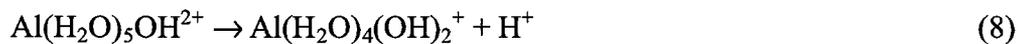
2.2.2 Spéciation de l'Al en solution dans le sol

Dans la phase liquide du sol, l'Al peut s'équilibrer entre de nombreuses espèces chimiques. Ainsi, il peut se retrouver sous formes monomères (un atome d'Al dans le complexe), comme ion libre (Al^{3+}), comme hydroxo-complexe ($Al(OH)_n^{3-n}$) ou comme complexe avec des ligands organiques ou inorganiques (Al-L) (Nilsson et Bergkvist, 1983 ; Bergkvist, 1987 ; Ares et Ziechman, 1988). De plus, dans des conditions

particulières, l'Al peut également exister sous formes polymères (deux ou plus atomes d'Al dans le complexe) (Smith, 1971 ; Ulrich, 1983 ; Ritchie, 1989).

2.2.2.1 Espèces monomères

À pH faible (< 4), l'Al existe principalement sous forme Al^{3+} (Kinraide, 1991). Selon Rubin (1985), en absence d'anions complexants, l' Al^{3+} s'hydrate en coordonnant six molécules d'eau selon une orientation octaédrale. À des valeurs de pH supérieures à 3, l'ion Al^{3+} s'hydrolyse progressivement pour donner des hydroxo-complexes. L'hydrolyse se produirait de la façon suivante:



L'Al se distribue donc selon les formes suivantes en milieu acide: Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_3^0$. En milieu basique, il existe surtout sous forme anionique, $Al(OH)_4^-$ (Driscoll et Schecher, 1988 ; Kinraide, 1991).

La concentration et l'activité en Al^{3+} en solution dans le sol dépendent non seulement du pH, mais aussi de la présence de ligands (Driscoll et Schecher ; 1988; Ritchie, 1989 ;

Wolt, 1990). En effet, les anions inorganiques comme le fluorure (Ares, 1986, 1990), le sulfate (Singh, 1982), le phosphate (Foy, 1974 ; Bartlett et Riego, 1972b) et les anions organiques (Kwong et Huang, 1979 ; Tam, 1987) peuvent former des complexes avec l'Al. À cause de ces réactions de complexation, les espèces monomères d'Al qui peuvent se développer comprennent celles décrites dans les équations 7 à 10, ainsi que AlF_2^+ , AlF_2^+ , AlSO_4^+ , $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$, AlPO_4 (très peu soluble) de même que beaucoup d'autres dont des complexes organiques (Tableau 1). Dans cette dernière catégorie, les acides humiques et fulviques sont reconnus pour mobiliser l'Al (Tam, 1987 ; Berggren, 1992).

Selon Ritchie (1989), le degré de complexation de l'aluminium serait modifié non seulement par l'activité totale des ligands avec l'Al total, mais aussi par la présence des cations compétitifs. L'importance de cette compétition dépend des constantes d'équilibre des réactions entre les autres cations et les ligands, comparativement à celui entre l'Al et les ligands.

2.2.2.2 Espèces polymères (polynucléaires)

L'Al peut aussi former des polymères solubles avec les ions OH^- (Tableau 1). Ainsi, une augmentation de pH provoque une perte d'ion H^+ et produit l'hydroxo-complexe $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ (Driscoll et Schecher, 1988). Si la concentration en $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ est élevée, ce monomère a tendance à se polymériser en plus grosses molécules en établissant des doubles ponts OH entre les deux atomes d'Al adjacents ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$). Des unités structurales plus grosses peuvent aussi subvenir par la

formation d'autres ponts OH. Les espèces polymères proposées dans la littérature comprennent $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{16}^{2+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ jusqu'à $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}$ (Bertsch, 1990).

De plus, l'Al peut, conjointement avec les ions OH^- , former des espèces polymères avec le phosphate et le silicate (Tableau 1). White et al. (1976) et Blamey et al. (1983) ont suggéré la formation possible de polymères hydroxydes phosphates d'Al solubles sous les conditions semblables suivantes: pH entre 4.1 et 4.8, la $[\text{Al}] < 100 \mu\text{M}$, la $[\text{P}] < 25 \mu\text{M}$, la force ionique $< 910 \mu\text{M}$. Enfin, le Si interfère avec l'équilibre des cations et des anions (Wallace, 1993). Ainsi, Luciuk et Huang (1974) et Farmer et al. (1977) ont suggéré que les ions silicates peuvent réagir avec les polymères hydroxydes d'Al et produire un complexe soluble à $\text{pH} < 5.5$. À pH entre 4.0 et 5.6, les ions de silicate semblent réagir seulement avec les espèces polymérisées d'Al. L'augmentation de la concentration en Si, du rapport OH:Al ou le vieillissement de la solution favorisent l'incorporation du Si dans les polymères d'Al.

Cependant, des espèces polymères d'Al proposées dans la littérature, seules les espèces dimères ($\text{Al}_2\text{OH}_2^{4+}$) (Johansson, 1962) et tridécamères ($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ou " Al_{13} ") sont connues à l'état de solide et uniquement l' Al_{13} a été observé directement en solution par résonance magnétique nucléaire (Bertsch et al., 1986 ; Bertsch, 1987). Selon Bertsch (1987), l' Al_{13} devrait être considéré comme un intermédiaire métastable dans la

formation de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Sa formation dépend fortement du rapport OH:Al, du taux de neutralisation, des conditions de mélange et de la concentration initiale en Al.

En résumé, la formation de l'Al polymère dépend de la concentration en OH et en Al aussi bien que du rapport OH:Al, de la température et du temps de vieillissement de la solution. Selon Hem (1968), dans des solutions synthétiques définies, lorsque le rapport OH:Al < 1 , seules des espèces monomères et dimères sont présentes en solution. Lorsque le rapport molaire OH:Al se situe entre 2.0 et 3.0, et que la solution est en équilibre depuis environ 10 jours à 25 °C, le diamètre des particules se situe autour de 0.10 μm . Par contre, lorsque le rapport excède 3.0, le précipité formé est de la bayerite et cette polymérisation en unités très larges constitue un processus relativement lent à 25 °C (Hem, 1968). Enfin, selon ce même auteur, les espèces particulières formées à pH 4.75-6.50 sont de la gibbsite. Par ailleurs, Johansson (1962) a identifié une unité structurale contenant 13 atomes d'Al et 40 atomes d'oxygène avec un nombre varié de protons dans une base cristalline de sulfate. Ces résultats indiquent que les solutions aqueuses d'Al peuvent vieillir avec le temps, engendrant des changements dans la taille, la spéciation et la solubilité de l'Al.

Tableau 1 Réactions inorganiques et organiques possibles en solution dans le sol

(adapté de Ritchie, 1989)

1	$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$
2	$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$
3	$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3^0 + 3H^+$
4	$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$
5	$Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$
6	$Al^{3+} + 2F^- = AlF_2^+$
7	$Al^{3+} + 3F^- = AlF_3^0$
8	$Al^{3+} + 4F^- = AlF_4^-$
9	$Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$
10	$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^-$
11	$2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$
12	$3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$
13	$13Al^{3+} + 28H_2O = Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} + 32H^+$
14 (a)	$\begin{array}{c} Al \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ Al \end{array} + Si(OH)_4 = \begin{array}{c} Al \\ \diagup \\ OH-Si(OH)_3 \\ \diagdown \\ Al \end{array} + H_2O$
15 (a)	$\begin{array}{c} Al \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ Al \end{array} + H_2PO_4^- = \begin{array}{c} Al \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ Al \end{array} - \begin{array}{c} O \\ \\ P \\ \\ OH \end{array} - OH + OH^-$
16 (b)	$Al^{3+} + L^{n-} = AlL^{(n-3)-}$
17 (b)	$Al^{3+} + H_2O + L^{n-} = Al(OH)L^{(n-2)-} + 2H^+$

(a) $\begin{array}{c} Al \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ Al \end{array}$ représente un pont $Al-O-Al$ chez une espèce polymère

(b) L signifie un ligand organique provenant des substances humiques.

2.3 Évolution de l'alun durant le traitement des eaux

Tel que mentionné au chapitre 1, l'alun est souvent utilisé comme agent de coagulation et de floculation dans le traitement des eaux potables et usées (Couillard, 1982, 1992 ; Couillard et Tyagi, 1986). Durant les étapes du traitement, l'évolution de l'alun dans l'eau, selon Tardat-Henry (1989), est la suivante : L'alun libère des ions Al^{3+} solvatés par six molécules d'eau. Ces ions ne jouent à peu près aucun rôle dans la coagulation et ils ne sont présents qu'en dessous d'un pH de 4.5. Au-dessus de ce pH, la réaction d'hydrolyse est immédiate et se déroule selon l'équation 11.



Si la concentration en $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ est assez faible et s'il y a suffisamment de substances alcalines, l'équilibre de l'équation 11 se déplace vers la droite et d'autres molécules d'eau se dissocient conduisant à des radicaux hydroxy-alumineux (ou complexes aquo), Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3 et Al(OH)_4^- , dont les domaines d'existence sont fonction du pH (Kinraide, 1991). L'hydroxyde d'Al, Al(OH)_3 , est très peu soluble, surtout dans des intervalles de pH compris entre 5.5 et 7.5, et tend à précipiter, soit sous forme amorphe, soit sous forme cristalline, conduisant à la formation des micro-flocons. Il s'agit en fait d'une véritable polymérisation, puisqu'elle s'effectue avec élimination de molécules d'eau et il y a donc polycondensation.

Parallèlement, l'Al peut produire de nombreuses associations et, si l'eau contient des ligands en quantité suffisante, il y aura alors formation de complexes. Ainsi, les anions F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} conduisent, toujours selon le pH, à des complexes de structure et de solubilité variables comme AlF_n^{3-n} , etc. Si ces complexes sont solubles, on les retrouve à la fin du traitement et ils peuvent être source d'Al résiduel. Par contre, s'ils sont peu solubles, ils peuvent être éliminés par décantation; c'est le principe de la défluoruration ou de la déphosphatation des eaux usées par précipitation.

- La MO peut également former des chélates solubles, en particulier certaines substances humiques. Enfin, les radicaux hydroxy-alumineux monomères tendent à former par polymérisation des espèces comportant des charges positives élevées et régulièrement réparties (ex. $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, etc). Ces espèces fortement chargées peuvent jouer un rôle très important dans la coagulation, à la fois par compression de la couche diffuse, adsorption et neutralisation des charges. Aussi, ces espèces polymères faciliteront la nucléation et la croissance des floes en jouant un rôle d'agent de pontage entre les particules colloïdales, à la façon des polyélectrolytes. Cependant, en solution neutre ou alcaline, les polymères évolueront rapidement vers les hydroxydes insolubles (Jolicoeur et Haase, 1989). Les mécanismes proposés pour expliquer l'action coagulante de l'Al, sont selon Couillard (1992):

- La diminution de l'épaisseur de la double couche ionique en réduisant ainsi la distance entre les différentes particules, ce qui rend plus efficaces les forces d'attraction de Van der Waals.
- La neutralisation ou la réduction des charges électriques sur la particule.
- L'adsorption des coagulants à la surface des particules. Par exemple, les polymères, ces substances macromoléculaires qui possèdent plusieurs sites actifs, s'adsorbent sur plusieurs particules créant des ponts et donc une agglomération de ces particules.
- La floculation. Après l'hydrolyse, le coagulant forme progressivement des floes de plus en plus gros jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille suffisante pour que la précipitation ait lieu.

Selon Buffle et Mallevalle (1974) et Walters-Brouillette (1977), les complexes d'Al avec la MO et l'Al adsorbé sur les particules représentent les formes dominantes d'Al dans les boues d'alun. Les formes complexées avec les ligands inorganiques tels $\text{Al}(\text{PO}_4)_x$, $\text{Al}(\text{SO}_4)_y$ et AlF_z , ainsi que les formes d'hydroxo-complexes $\text{Al}(\text{OH})_n$ devraient aussi se retrouver dans les boues d'alun. Les formes polymères peuvent aussi être présentes en concentration faible dans cette biomasse (Jolicoeur et Haase, 1989).

Enfin, Sterrit et Lester (1984) ont constaté qu'en général, les ions métalliques libres sont assez rares dans les boues; les formes inorganiques insolubles et les complexes avec la MO représentant les formes dominantes. Par ailleurs, selon Gould et Genetelli (1978), la distribution des métaux dans les boues est aussi fonction des caractéristiques physiques et chimiques des boues et du traitement appliqué à cette biomasse, ce qui implique plusieurs paramètres, tels le pH, la température, le potentiel d'oxydoréduction, la propriété des agents complexants, etc.

2.4 Phytotoxicité de l'Al

De nombreux travaux (NRCC, 1981, 1986 ; Foy, 1984 ; Andersson, 1988) ont indiqué que la toxicité de l'Al est probablement le plus important facteur limitant la croissance des plantes en sols acides. L'inhibition de l'élongation des racines est le premier effet observé de la phytotoxicité de l'Al envers les plantes (Foy, 1974 ; Kinraide et al., 1985 ; Taylor, 1988). Par conséquent, la phytotoxicité de l'Al peut être attribuée à la rhizotoxicité (Kinraide, 1991). Dès lors, une des meilleures façons d'étudier la phytotoxicité de l'Al envers les végétaux s'avère l'étude radriculaire. Rost-Siebert (1984) a décrit les étapes de blessure des racines par l'Al chez l'épicéa (*Picea abies*) et le hêtre (*Fagus sylvatica*) :

Étape 0 : Le développement est normal, sans dommage.

Étape 1 : Les bouts des racines primaires sont blessés ou détruits. Cependant, les plantes sont capables de développer des racines nouvelles avec des tissus intacts en des zones où l'apparition des latérales est normalement supprimée par la dominance apicale.

Étape 2 : Les bouts des racines sont grossis et nécrotiques et leur couleur est altérée. Un grand nombre de racines latérales courtes apparaissent de temps en temps. Chez le hêtre, les racines sont devenues fragiles.

Étape 3 : Les racines sont moribondes ou mortes. Elles sont complètement brunes et nécrotiques et aucune racine latérale ne pousse.

Par ailleurs, il est maintenant reconnu que l'Al s'accumule plutôt au niveau des racines qu'au niveau de la partie aérienne de la plante (Foy, 1974 ; Wallace et Romney, 1977 ; Thornton et al., 1986b). Dès lors, l'accroissement de l'Al dans la partie aérienne proviendrait d'une accumulation passive, suite au mauvais fonctionnement du système des racines endommagées (Duncan et al., 1980 ; Foy, 1984 ; Sivaguru et Paliwal, 1993).

Les symptômes de la phytotoxicité de l'Al pour la partie aérienne de la plante sont la réduction du nombre et de la surface des feuilles développées et finalement la quantité de biomasse sèche de la partie aérienne. Ces effets ont été observés chez de nombreuses espèces de plante: l'orge (Alam, 1981), l'épicéa et le hêtre (van Praag et Weissen, 1985),

l'érable à sucre (Thornton et al., 1986a), le caroubier (*Gleditsia triacanthos*) (Thornton et al., 1986b), *Succisa pratensis* (Pegtel, 1986) et plusieurs espèces de conifères (Hutchinson et al., 1986a). L'augmentation de la concentration en Al dans la solution de culture réduit l'élongation de la partie aérienne et l'initiation de feuillage chez le caroubier (Thornton et al., 1986a). Par ailleurs, Göransson et Eldhuset (1987) ont observé une relation de croissance assez constante entre les racines et la partie aérienne chez le bouleau (*Betula pendula* R.), indépendante de la concentration en Al. Ainsi, la croissance de la partie aérienne réagit rapidement lorsque la croissance des racines est affectée par l'Al. Par contre, selon Eldhuset et al. (1985), chez plusieurs espèces de sapin, les symptômes de la toxicité de l'Al n'apparaissent qu'aux feuilles des arbres dont le bout des racines est moribond.

2.5 Facteurs influençant la phytotoxicité de l'Al

La phytotoxicité de l'Al dépend de plusieurs facteurs abiotiques et biotiques dont la concentration et la spéciation de l'Al, le pH, la concentration en ligands organiques, la concentration en autres cations, anions et sels totaux, de même que l'espèce et les propriétés génétiques individuelles des plantes (Hutchinson et al., 1986b ; Andersson, 1988).

2.5.1 pH et spéciation

La spéciation de l'Al est très importante dans l'expression de la toxicité de l'Al (Parker et al., 1988). Le pH constitue le facteur le plus important dans le contrôle de la spéciation de l'Al. Une baisse du pH de la solution favorise la formation des espèces d' Al^{3+} libres (Campbell et Stokes, 1985 ; Nelson et Campbell, 1991). Selon Driscoll et Schecher (1988), Al^{3+} est l'espèce prédominante à pH inférieur à 4.0, alors que les complexes AlSO_4^+ , AlF^{2+} ou $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ prévalent aux pH de 4.5 à 5.0. Les espèces AlF_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ou Al-oxalate deviennent majoritaires à pH entre 5.0 et 6.0. À pH supérieur à 6.0, c'est $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ qui prévaut. Dès lors, une forte concentration en Al^{3+} s'accompagne d'une forte concentration en H^+ et une corrélation entre le bas pH et la toxicité de l'Al lors d'expériences en agriculture a été établie (Segalen, 1973). Cependant, comme H^+ peut être toxique par lui-même, il est difficile de connaître la toxicité réelle due à l'Al seul. Selon Foy (1984), l'ion H^+ en excès, a des effets remarquables sur la perméabilité membranaire des racines. Il compétitionne avec les autres cations pour les sites d'absorption et interfère avec le transport des ions. De plus, il cause la fuite membranaire des cations et des substances organiques. Des effets directs de la toxicité de l'ion H^+ ont été observés sur l'oignon dans des solutions à $\text{pH} \leq 4.1$ (Berggren et Fiskesjö, 1987). De même, la toxicité due aux ions hydrogène a aussi été observée à $\text{pH} \leq 4.25$ et à $\text{pH} = 4.0$ sur les racines de coton (*Gossypium hirsutum* L.) (Howard et Adams, 1965) et de sorgho (Shuman et al., 1991).

Selon Campbell et Stokes (1985), qui ont intégré ces deux concepts, le changement du pH influence non seulement la spéciation de l'Al, mais aussi la sensibilité de la surface des organismes. Le changement du pH peut provoquer un changement de l'équilibre de complexation par compétition entre l' Al^{3+} et le H^+ ; cette compétition s'exerce alors pour des ligands en solution et pour les sites d'absorption à la surface biologique. Ainsi, Parent et Campbell (1994) ont observé que la $[\text{Al}^{3+}]$ nécessaire pour inhiber de 30 % la croissance des algues *Chlorella pyrenoidosa* augmentait de 0.1 μM à 1.8 μM lorsque le pH de la solution est abaissé de 6.0 à 5.0, et donc que plus le pH est élevé (5.0 \rightarrow 6.0), plus l'Al est toxique. Dès lors, la compétition entre les ions H^+ et Al^{3+} pour se fixer sur les sites de liaison à la surface des algues diminue lorsque le pH augmente.

En absence d'Al polymère, la fraction de monomères inorganiques d'Al est considérée inclure les espèces toxiques. En se basant sur la corrélation entre l'effet toxique d'Al observé chez le soja (*Glycine max*) et la solubilité théorique des espèces d'Al, Blamey et al. (1983) ont établi une régression négative entre la croissance relative des racines et l'activité totale des espèces monomères d'Al dans la solution synthétique. Ces chercheurs ont attribué la diminution de la toxicité de l'Al par l'augmentation du pH à la polymérisation ou à la précipitation. En utilisant aussi une solution synthétique, Pavan et Bingham (1982) et Pavan et al. (1982) ont remarqué que la croissance de la partie aérienne et la concentration en Al du feuillage chez le caféier (*Coffea arabica* L.) étaient reliées à l'activité de l' Al^{3+} . De même, en présence des ligands inorganiques SO_4^{2-} , F^- et

OH⁻, Tanaka et al. (1987) ont observé des résultats semblables chez l'orge. Enfin, Parker et al. (1988) ont constaté que l'ajout d'ions OH⁻ avait des effets assez problématiques puisque même si l'augmentation du pH de la solution diminuait généralement la toxicité, il n'a jamais été démontré que ce phénomène soit imputable à une toxicité différentielle entre les espèces hydrolysées monomères ou bien à la formation de complexes d'hydroxo-Al polymères ou de phases solides Al(OH)₃ non toxiques. Ils ont examiné la relation entre la spéciation de l'Al et la phytotoxicité dans un système de culture dilué et chimiquement bien défini, où OH⁻ constituait l'unique agent complexant de l'Al. Ces auteurs ont aussi observé qu'en absence d'Al polymère, l'augmentation du pH diminuait considérablement la toxicité de l'Al, et ont suggéré que même si Al³⁺ n'est pas la seule espèce toxique, son activité reste le meilleur indicateur du stress dû à l'Al. Leurs résultats n'ont cependant pas confirmé que la somme des activités d'autres espèces monomères était reliée à la prédiction de la phytotoxicité de l'Al, contrairement à ce que Alva et al. (1986) avaient mentionné.

Des espèces d'Al polymère peuvent aussi être très toxiques (Parker et al., 1988). Ainsi, Wagatsuma et Kaneko (1987) ont indiqué que l'adsorption préférentielle des espèces polymères sur les surfaces des cellules racinaires est le premier pas dans l'expression de la toxicité. Les travaux de Parker et al. (1989) ont montré que les plants de blé et de soja étaient plus tolérants à Al³⁺ qu'à la forme réactive d'Al polymère. Kinraide et Parker (1989) ont noté que les espèces polymères d'Al peuvent coexister avec Al³⁺, et que Al₁₃

était 10 fois plus toxique que Al^{3+} chez le blé. Enfin, Kinraide (1996) a récemment rapporté que l'ordre de la toxicité des espèces d'Al est relié à la charge ($Al^{13} > Al^{3+} > AlF^{2+} > AlF_2^+$). Il explique cet ordre en présumant que la capacité de fixation des cations à la surface de membrane plasmique augmente avec la charge. Chez une algue unicellulaire *Chlorella pyrenoidosa*, Parent (1991) a cependant observé que l'Al polymère a une toxicité additive sur l'Al monomère inorganique de l'ordre de 50 %.

2.5.2 Présence de ligands

La complexation atténue la toxicité de l'Al, que ce soit avec les ligands inorganiques, tels le sulfate (Cameron et al., 1986 ; Kinraide et Parker, 1987b), le fluorure (Cameron et al., 1986), ou l'hydroxyde (Parker et al., 1988), ou avec les ligands organiques, tels les acides organiques de faibles poids moléculaires (Hue et al., 1986), les agents chélatants naturels ou synthétiques comme le citrate, l'EDDHA, l'EDTA et NTA (Bartlett et Riego, 1972a; Shuman et al., 1991) ou les substances humiques (Berggren et Fiskesjö, 1987).

À un pH donné, l'Al « libre » est en relation inverse avec la concentration en matière organique soluble dans le sol; le complexe de l'Al et la MO devrait être au moins partiellement formé (Young et Bache, 1985). La formation des complexes dépend du pH, car un bas pH peut provoquer la dissociation des complexes organo-Al (Campbell et Stokes, 1985 ; Nelson et Campbell, 1991 ; Campbell et al., 1992). La présence des acides

fulviques (Kuiters et Mulder, 1989) et humiques (Young et Bache, 1985 ; Litaor, 1987) influence la distribution de l'Al entre les différentes fractions. Hue et al. (1986) ont démontré que l'activité de l'Al³⁺, ou la phytotoxicité de l'Al, sont aussi affectées par la présence d'acides organiques de faibles poids moléculaires. Suite à des travaux expérimentaux sur le coton, ces auteurs ont groupé les acides organiques en trois catégories selon leur capacité à détoxifier l'Al: 1) fort (citrique, oxalique, tartarique), 2) intermédiaire (malique, malonique, salicylique) et 3) faible (succinique, lactique, formique, acétique, phtalique). Pour leur part, les agents chélatants synthétiques (EDDHA, EDTA) détoxifient l'Al (Bartlett et Riego, 1972a). Ces divers travaux suggèrent que les complexes organo-Al ne sont pas disponibles pour la plante (Foy, 1974 ; Ulrich, 1983 ; Adams et Hathcock, 1984 ; Berggren et Fiskesjö, 1987).

Par ailleurs, la complexation de l'Al avec F⁻ et/ou SO₄²⁻ réduit aussi sa toxicité. Cet état dépend du pH et du rapport entre la concentration en Al et en ligands (Noble et al., 1988b ; Alva et al., 1990), à cause de l'influence du pH (Driscoll et Schecher, 1988; Nelson et Campbell, 1991) et de la disponibilité des ligands sur la formation des complexes. Kinraide et Parker (1987b) et Alva et al. (1991) ont ainsi observé que les complexes Al-SO₄ n'affectent pas l'élongation des racines chez le blé, le trèfle rouge (*Trifolium pratense* L. cv. K.) et le soja. De même, Cameron et al. (1986) ont examiné les effets de la complexation de l'Al avec F⁻ et avec SO₄²⁻ sur sa toxicité envers l'orge. Ils ont observé qu'à pH 4.5, avec des concentrations en F⁻ de 0 à 10 µM et en Al de 0 à 16

μM , en SO_4^{2-} de 0 à 3300 μM et en Al de 0 à 30 μM , que la toxicité de l'Al variait selon la $[\text{Al}^{3+}]$. Les complexes AlF_n et Al-SO_4^{2-} s'avéraient donc non toxiques pour cette espèce de plante. Toutefois, les anions F^- et SO_4^{2-} ont provoqué une élongation des racines de la plante en présence d'Al; cette modification n'a pas été observée en absence d'Al. Pour les diverses concentrations en Al, F^- et SO_4^{2-} , la croissance a été reliée à la $[\text{Al}^{3+}]$ sans évoquer la toxicité des complexes AlF_n et Al-SO_4^+ . Cameron et al. (1986) ont également obtenu la meilleure corrélation avec la $[\text{Al}^{3+}]$ sur la croissance lors des expériences sans ligand supplémentaire. Kinraide et al. (1985), qui ont aussi travaillé avec l'orge, ont découvert une suppression presque complète de la toxicité avec une solution de 1 ou 2 μM en Al combinée avec des concentrations en F^- de 38 $\mu\text{g/L}$ ou 57 $\mu\text{g/L}$. Enfin, Noble et al. (1988a) ont observé, qu'en présence de plus de 40 μM d'Al dans la solution synthétique, l'augmentation de la concentration en F^- a produit un accroissement de la longueur des racines chez le soja. Cependant, chez le blé, la toxicité de AlF^{2+} et AlF_2^+ a été récemment rapportée par Kinraide (1996).

Par ailleurs, le P semble atténuer la toxicité de l'Al grâce à la réduction de la concentration en Al soluble via la formation du précipité Al-PO_4 à partir de la solution (Bartlett et Riego, 1972b ; Foy, 1974). Par contre, McCormick et Borden (1974) ont observé du Al-PO_4 précipité dans les racines de l'orge endommagées par l'Al, partiellement sous forme de globules éparpillés en couche de mucilage le long de la surface des racines, partiellement dans la région intercellulaire de l'extrémité des racines.

De plus, le Si peut aussi réduire la toxicité de l'Al (Barcelo et Poschenrieder, 1990 ; Baylis et al., 1994). Hodson et Evans (1995) ont rapporté une diminution de la toxicité de l'Al avec le Si chez le sorgho, l'orge, le teosinte et le soja, mais pas chez le blé, le coton et les pois (*Pisum sativum* cv. A.). Selon ces derniers chercheurs, le mécanisme de réduction de la toxicité de l'Al avec le Si inclut: 1) la réduction de l'activité de l'Al; 2) la co-précipitation de Al-Si dans la solution et à l'intérieur de la plante; 3) l'effet sur le cytoplasme et l'activité des enzymes; et 4) l'effet indirect (le Si favoriserait l'assimilation du Ca).

2.5.3 Compétition des autres cations

La présence d'autres cations dans la solution peut réduire la toxicité de l'Al et ce, à l'inverse de l'influence de l'Al sur l'assimilation des cations nutritifs (section 2.6.4). L'augmentation des concentrations en Ca, Mg, Sr, K ou Na dans la solution (seul ou en combinaison) peut diminuer la toxicité de l'Al chez le blé. Ainsi, les cations divalents sont de 10 à 15 fois plus efficaces que les monovalents lorsque comparés à la même activité (Kinraide et Parker, 1987a). Les interactions entre l'Al³⁺ et NH₄⁺ (Taylor et Foy, 1985 ; van Praag et Weissen, 1985), le Zn²⁺ (Schier, 1985 ; Smalley et al., 1993) et le Cu²⁺ (Duncan et al., 1980 ; Smalley et al., 1993) ont également été rapportées.

Le mécanisme de la diminution de la toxicité de l'Al découlant de la présence des autres cations reflète non seulement une réduction de l'activité de l'Al due à l'augmentation de la force ionique, mais principalement une compétition entre l'Al et les autres cations pour

se fixer sur les sites de liaison chargés négativement à la surface des racines (Kinraide et Parker, 1987a). Zhao et al. (1987) ont observé que le Ca augmente la perméabilité membranaire à l'eau et réduit la perméabilité aux non électrolytes (urée, urée méthyle et urée éthyle) chez le chêne (*Quercus rubra*); ces effets sont contraires à ceux de l'Al.

2.6 Mécanismes de la phytotoxicité de l'Al

Les mécanismes de la phytotoxicité de l'Al, qui ont été largement étudiés, incluent principalement: 1) le dérangement de la structure et de la fonction membranaire; 2) l'inhibition de la synthèse de l'ADN et de la mitose; 3) l'inhibition de l'élongation des cellules; 4) le dérangement de l'assimilation et du métabolisme des éléments nutritifs; et 5) l'effet sur la fonction des feuilles.

2.6.1 Effet sur la structure et la fonction membranaire

Parmi les effets de l'Al chez les plantes supérieures, plusieurs sont de nature biochimique et sont probablement dus aux changements dans la structure et dans la fonction de la membrane cellulaire des racines (Hecht-Buchholz et Foy, 1981 ; Zhao et al., 1987 ; Matsumoto et al., 1992). Selon le pH, l'Al pourrait se lier aux protéines ou aux lipides de la membrane (Foy, 1984), ce qui réduirait la perméabilité des racines. Cette diminution de la perméabilité limiterait l'assimilation de l'eau et d'éléments nutritifs (Foy et al., 1978 ; Zhao et al., 1987 ; Blamey et al., 1993). Chez le chêne, l'Al, contrairement au Ca, augmente la perméabilité membranaire pour les non électrolytes (urée, urée méthyle et

urée éthyle) et réduit la perméabilité à l'eau (Zhao et al., 1987). Parce que la perméabilité à ces composés non électrolytes est contrôlée par les lipides membranaires, de tels résultats suggèrent que l'Al change l'environnement chimique des lipides membranaires, par complexation soit directement à la région polaire de phospholipide, soit indirectement à la protéine membranaire (Zhao et al., 1987).

La toxicité de l'Al peut aussi être attribuable à la réduction de l'activité des enzymes rattachées à la membrane et par son influence sur les sites sensibles de la mitochondrie et du noyau cellulaire (Matsumoto et al., 1976). Les ions d'Al peuvent être attachés à la région hydrophile des phospholipides de la membrane et changer la nature de l'interaction entre lipide et protéine intégrale. De tels effets peuvent influencer la conformation et l'activité de ces protéines. L'Al peut aussi agir directement sur les protéines membranaires en formant un complexe Al - enzyme ou indirectement par changement de la charge de surface des protéines (Suhayda et Haug, 1986). Comme la membrane plasmique représente la barrière entre le cytosol et son environnement externe, l'effet de l'Al sur la structure et la fonction de membrane semble relié directement aux connaissances physiologiques du stress d'Al.

Selon Clarkson (1969), l'Al n'inhiberait pas la production d'ATP, mais plutôt l'utilisation d'ATP dans la phosphorylation du glucose. Ainsi, de fortes concentrations en Al réduiraient la respiration des racines (Clarkson, 1969 ; Foy et al., 1978 ; Foy, 1984) via la diminution de la phosphorylation du sucre en interférant avec les enzymes

impliquées (Foy, 1984). Matsumoto et al. (1992) ont démontré que l'Al réduisait l'activité de l'ATPase de la membrane qui joue un rôle important dans le maintien du potentiel transmembranaire. Cet effet proviendrait de la formation de complexes Al-calmoduline rendant la calmoduline non disponible pour stimuler normalement l'activité de l'ATPase (Siegel et Haug, 1983). L'Al affecte aussi les transporteurs membranaires, démontré par l'inhibition compétitive d'une ATPase Mg^{2+} -dépendent, K^+ -stimulante dans la membrane plasmique retrouvé chez les pois et le maïs. L'effet sur l'ATPase de la membrane - attachée peut être causé par la formation d'un complexe Al-ATP (Matsumoto et Yamaya, 1986) ou par l'inactivation de l'enzyme elle-même (Suhayda et Haug, 1986). Par ailleurs, Matsumoto et Yamaya (1986) ont obtenu un résultat différent. Ainsi, une augmentation de l'activité d'ATPase à la membrane a été observée chez les pois, suite à un traitement avec l'Al *in vivo*.

L'Al affecte l'intégrité structurale de la calmoduline (Haug, 1984 ; Suhayda et Haug, 1986); il existe ainsi un impact potentiel important sur la performance des plantes (Haug, 1984). Par exemple, l'Al interfère avec des réactions stimulées par la calmoduline *in vitro* et *in vivo* chez l'orge (Matsumoto et al., 1992). À cause du rôle de l'ATPase membrane - attachée sur le maintien du potentiel transmembranaire et du transport des ions au travers la membrane plasmique, l'inhibition de ces enzymes peut changer en général le modèle de l'absorption des ions.

2.6.2 Effet sur la synthèse de l'ADN et la mitose

L'Al dérange certainement la fonction normale du noyau. Ainsi, dans les racines de l'oignon endommagées par l'Al, une présence d'Al est observée dans le noyau avant que l'accumulation ne soit discernée dans le cytosol (Morimura et al., 1978). Ces auteurs ont considéré que l'inhibition de la division des cellules au méristème de l'extrémité des racines constitue le premier effet de l'Al. La désintégration et l'expulsion de nucléoles du noyau (Fiskesjö, 1983) et l'inhibition de l'élongation des racines sans cessation de mitose sont associées à la disparition de la figure mitotique au bout des racines (Morimura et al., 1978). De plus, la mitose est arrêtée lorsque la plante est endommagée par l'Al (Sampson et al., 1965). L'inhibition rapide de l'élongation des racines a été rapportée chez les pois (Matsumoto et al., 1976), l'oignon (Morimura et al., 1978) et le blé (Wallace et al., 1982 ; Wallace et Anderson, 1984).

Par ailleurs, l'Al peut complexer le phosphate de l'ADN en augmentant la rigidité de la double hélice et réprimer l'activité du modèle (Morimura et Matsumoto, 1978 ; Matsumoto et Morimura, 1980). Ainsi, l'activité du modèle de chromatine des pois est réduite de 40 % *in vitro* et *in vivo* suite à un apport d'Al (Morimura et Matsumoto, 1978 ; Matsumoto et Morimura, 1980). Bien que la synthèse d'ADN ne soit pas inhibée chez l'orge, le type d'ADN synthétisé n'est pas typique de celui des racines témoins (Sampson et al., 1965). Le stress d'Al a été attribué à une réduction de l'incorporation de ³H-thymidine dans l'ADN des racines du blé. Cependant, l'inhibition de l'élongation des

racines précède l'effet mesurable sur l'incorporation de ^3H -thymidine dans l'ADN (Wallace et Anderson, 1984). Ce résultat a ravivé la controverse reliant la réduction à l'allongement des racines à une inhibition de la synthèse de l'ADN.

2.6.3 Effet sur l'élongation des cellules

L'effet toxique de l'Al peut également être expliqué par l'inhibition de l'élongation des cellules, par contraste à l'inhibition de la division cellulaire. L'Al peut s'attacher aux groupes libres des carboxyles de pectine, et produire une réduction de l'élasticité des parois (Matsumoto et al., 1977), ce qui causerait l'inhibition de l'élongation des racines et la formation de racines fragiles. L'Al peut aussi être précipité sur la surface des racines ou sur la surface des cellules en formant un réseau d'Al polymère qui peut possiblement réduire l'élasticité des parois cellulaires (Matsumoto et al., 1977). Chez les pois, l'Al peut s'associer avec la pectine dans les parois cellulaires des racines. Le traitement avec l'Al réduit la plasticité et l'élasticité en parallèle avec la réduction de la croissance des racines. Matsumoto et al. (1977) ont observé qu'environ 70 % de l' Al_T dans les racines de pois s'est retrouvé avec la fraction pectine bien que la précipitation avec l'éthanol des polysaccharides et le traitement avec pectinase indiquent que l'Al est non directement associé avec la pectine. Aucune association de l'Al avec l'acide uronique a été détectée.

Une réduction de l'élongation des cellules peut aussi être provoquée par une baisse du taux de synthèse des parois cellulaires par l'Al. L'effet toxique de l'Al sur la fonction sécrétrice de l'appareil de Golgi chez le maïs a été démontré et le traitement du coton

avec 1.0 µg/g d'Al diminue l'incorporation des saccharoses ¹⁴C-marqué aux parois cellulaires. Il est intéressant de noter que ce processus s'accompagne d'une production de cellules polynoyaux (Huck, 1972), lesquelles peuvent se retrouver si la synthèse du matériel des parois cellulaires limite la croissance.

2.6.4 Effet sur l'assimilation et le métabolisme des minéraux

La présence de l'Al dans le milieu de culture peut réduire l'assimilation des minéraux par les plantes. Cet effet, variable selon les espèces des plantes et de l'étendue du stress d'Al, peut être relié aux interactions dans le milieu de croissance ou à la surface des racines ou encore à l'antagonisme physiologique à l'intérieur des plantes (Andersson, 1988).

Puisque l'Al et le P dans la solution peuvent facilement précipiter dans le milieu des cultures ou à l'intérieur des racines, la forte concentration en Al peut provoquer des carences en P (Foy, 1974 ; Foy et al., 1978 ; Göransson et Eldhuset, 1987). La relation entre la concentration en Al du milieu de culture et le P assimilé varie cependant en fonction des espèces de plantes. Ainsi, Göransson et Eldhuset (1987) ont observé que la concentration en P dans la partie aérienne diminue avec l'augmentation de la concentration en Al chez le bouleau. En contraste, il existe une relation positive entre l'accumulation du P et de l'Al dans la partie aérienne chez le sapin rouge (*Picea rubens*) (Hutchinson et al., 1986a). Cependant, aucun effet de l'Al sur l'assimilation du P est rapporté chez l'orge et chez une espèce de trèfle *Trifolium repens* (Jones, 1961). En

certains cas, l'Al augmente même l'assimilation du P chez l'orge (Clarkson, 1966) et le sorgho (Duncan et al., 1980). La co-précipitation de l'Al et du P lorsque la solution a une concentration élevée en Al expliquerait la relation entre la forte concentration en Al dans les tissus et la forte concentration en P (Hutchinson et al., 1986a). Womack et Colowick (1979) ont, par ailleurs, suggéré que l'accumulation du P dans l'espace libre des cellules est un résultat de complexation de l'Al ou la formation d'un complexe Al-ATP.

De plus, par la compétition pour les sites d'absorption à la surface des racines, l'Al réduit l'assimilation des autres cations, tels le Ca (Huang et al., 1992 ; Rengel, 1992 ; Wilkinson et Duncan, 1993), le Mg (Alam, 1981 ; Thornton et al., 1986a ; Smalley et al., 1993), le K (Alam, 1981 ; Dinev et Stancheva, 1993), le Fe (Foy et Fleming, 1982 ; Smalley et al., 1993) et le Mn (Alam, 1981 ; Schier, 1985 ; Smalley et al., 1993). Toutefois, l'effet de la réduction de l'assimilation des autres cations lors de la présence de l'Al n'est pas uniforme et varie selon les conditions expérimentales et les espèces de plantes. Ainsi, Tan et al. (1992) ont noté que l'influence de l'Al sur l'assimilation du Ca varie selon le génotype chez le sorgho. van Praag et Weissen (1985) ont rapporté qu'une concentration en Al de 2 µeq/mL, dans le milieu de culture, augmente la concentration en Ca dans la partie aérienne chez le hêtre. Lorsque la concentration en Al augmente à plus de 4 µeq/mL, la concentration en Ca dans la partie aérienne diminue. Chez la vallisnérie (*Vallisneria americana* H.), la concentration en Ca dans les tissus aériens ne présente pas de relation avec la toxicité de l'Al (Grisé et al., 1986). Enfin, en présence d'Al,

l'augmentation de la concentration en K dans la partie aérienne chez le sorgho (Duncan et al., 1980) et le souci (Smalley et al., 1993), du Fe (Mengel et Kirkby, 1982) et du Mn chez le sorgho (Duncan et al., 1980) a également été observée.

2.6.5 Effet sur la fonction du feuillage

Par ailleurs, l'effet phytotoxique de l'Al sur la fonction des feuilles a aussi été démontré. Chez le blé, les réductions de la croissance, de la concentration en chlorophylle, de la photosynthèse et de la transpiration sont reliées négativement avec la concentration en Al dans les feuilles (Ohki, 1986). La réduction de la photosynthèse, de la concentration en chlorophylle, de la proportion entre les chlorophylles a et b, de la concentration en carbohydrates solubles, de la respiration et de la concentration en ARN dans les feuilles, a aussi été observée chez *Oryza sativa* cultivé en présence de l'Al (Sarkunan et al., 1984). Dans le chloroplaste isolé chez *Spinacia oleracea*, l'Al réduit la fixation photosynthétique du CO₂, possiblement par dérangement de la membrane externe du chloroplaste. Les enzymes photosynthétiques ribulose-1,5,-diphosphate carboxylase et ribulose-5-phosphate kinase sont relativement in affectées. Chez *Anabaena cylindrica*, la réduction de la fixation du CO₂ et du N₂ causée par la présence de l'Al est aussi observée (Pettersson et al., 1985). Dinev et Stancheva (1993) ont cependant remarqué que ces effets de l'Al varient selon les espèces de plantes et la concentration en Al. Chez le blé, le seigle (*Secale cereale*) et le triticales (*Triticale hexaploidae* L.), la concentration en chlorophylle a et b, la proportion respective et la concentration en carotenoïde sont

influencées différemment par l'Al. De plus, l'exposition à des concentrations en Al de 1, 5 et 10 mg/L mène à une augmentation de la concentration en N dans la partie aérienne chez le blé et le seigle. Cependant, un changement de la concentration en Al entre 0 et 10 mg/L ne provoque pas de changements de la concentration en N chez le triticale.

2.6.6 Résumé

L'examen des informations recueillies aux sections 2.6.1 à 2.6.5, permet de conclure que plusieurs mécanismes, parfois contradictoires, ont été suggérés pour expliquer la phytotoxicité de l'Al. De plus, les effets de l'Al varient d'une espèce de végétaux à l'autre. Dans le Tableau 2 qui suit, une synthèse de ces mécanismes de phytotoxicité a été dégagée, en regard de la plante cible de la présente étude, soit l'orge (*Hordeum vulgare* cv. L).

Tableau 2 Résumé des effets physiologiques de l'Al chez l'orge

Effets	Mécanismes	Références
Dérangement de la structure et de la fonction membranaire	Al diminue l'activité de l'ATPase localisé dans la membrane racinaire	Siegel et Haug (1983) Wakiuchi <i>et al.</i> (1988) Matsumoto <i>et al.</i> (1992)
Inhibition de la synthèse de l'ADN et de la mitose	Dérangement du type d'ADN synthétisé	Sampson <i>et al.</i> (1965)
Dérangement de la prise en charge et du métabolisme des éléments nutritifs	Interaction entre Al et P forme précipité Al-PO ₄ à la surface des racines ou dans le milieu intracellulaire; Al compétitionne avec les autres cations	McCormick et Borden (1974) Alam (1981) Siegel et Haug (1983)
Inhibition de l'élongation des cellules	-	Anticipé, mais pas rapporté pour l'orge
Effet sur la fonction du feuillage	-	Anticipé, mais pas rapporté pour l'orge

2.7 Synthèse et hypothèses de recherche

- 1) Le pH constitue le facteur le plus important pour déterminer la toxicité de l'Al du sol. Le changement de pH influence non seulement la solubilité (Adams, 1981 ; Nakos, 1989) et la spéciation (Campbell et Stokes, 1985 ; Nelson et Campbell, 1991) de l'Al, mais aussi la compétition entre le H⁺ et l'Al³⁺ pour se fixer sur les sites d'absorption à la surface cellulaire (Campbell et Stokes, 1985 ; Parent et Campbell, 1994). Dans le cas de l'épandage de boues d'alun, le pH final du sol amendé de boues jouerait donc un rôle clé sur la croissance des plantes.

- 2) Selon les mécanismes d'évolution de l'alun dans la coagulation et la floculation au cours du traitement des eaux (Tardat-Henry, 1989 ; Couillard, 1992), l'Al contenu dans les boues d'alun se retrouve principalement sous formes complexées avec la MO et adsorbé sur les particules (Buffle et Mallevalle, 1974 ; Walters-Brouillette, 1977). Ces formes sont relativement moins stables et plus mobiles que celles retrouvées dans le sol, car la baisse du pH peut provoquer une dissociation des complexes organo-Al (Nelson et Campbell, 1991) et l'Al adsorbé sur les particules est échangeable par le proton H⁺ (Sposito, 1989), tandis que l'Al du sol est essentiellement sous formes stables (ex. aluminosilicates, argiles) (Sposito, 1989). Ainsi, les effets négatifs de l'épandage de boues

d'alun sur la croissance de l'orge devraient être plus importants lorsque la concentration en Al dans les boues provenant de l'alun augmente et/ou la dose d'épandage de boues augmente.

- 3) L'Al peut former des complexes avec les ligands organiques et inorganiques. La complexation avec les ligands inorganiques (Cameron et al., 1986 ; Kinraide et Parker, 1987b) ou organiques (Hue et al., 1986 ; Parent, 1991 ; Shuman et al., 1991) atténue la toxicité de l'Al. En absence d'Al polymère, l'activité de Al^{3+} est le meilleur indicateur du stress dû à l'Al (Parker et al., 1988). La phytotoxicité de l'Al des boues d'alun envers les plantes devrait donc être reliée positivement à la $[Al^{3+}]$ dans le sol amendé de boues d'alun. Cependant, les espèces polymères d'Al peuvent aussi coexister avec Al^{3+} (Kinraide et Parker, 1989), alors que l'espèce métastable Al_{13} est très toxique envers les plantes (Parker et al., 1989).
- 4) L'Al peut compétitionner avec les autres cations pour se fixer sur les sites d'absorption à la surface des racines (Kinraide et Parker, 1987a). La forte concentration en Al dans le sol amendé de boues d'alun devrait provoquer une réduction des éléments nutritifs (tels le P, Ca et K) assimilés par les plantes.

Chapitre 3
Méthodologie

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Production et traitement des boues

Les boues d'alun (BA1) utilisées dans le présent travail ont été échantillonnées à la station d'épuration des eaux usées de la municipalité de Beauceville (Québec). Ces boues sont produites en appliquant environ 50 g d'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) par tonne d'eaux usées. La concentration en aluminium total (Al_T) de ces boues était de 38 mg d'Al par gramme de boues sèches. À partir de ces mêmes eaux usées, deux autres types de boues ont été produits sur place: 1) les boues témoins (BT) produites sans ajout d'alun, la concentration en Al_T de ces boues étant de 30 mg/g; 2) les boues d'alun-2 (BA2) produites en appliquant environ 200 g d'alun par tonne d'eaux usées, pour une concentration en Al_T de 52 mg/g de boues sèches.

La dose de 200 g d'alun par tonne d'eaux usées était 4 fois supérieure à celle utilisée habituellement à la station. Cependant, la dose optimale varie selon la qualité des eaux à traiter. Pour traiter des eaux usées très chargées en MO et en phosphate, la dose peut atteindre 300 g d'alun par tonne d'eaux usées (Couillard, 1992).

Étant donné qu'au Québec, seul les boues stabilisées par digestion aérobie, par digestion anaérobie ou traitées à la chaux, ainsi que les boues provenant de systèmes du traitement des eaux usées dont l'âge est supérieur à 20 jours, peuvent être valorisées en agriculture (MENVIQ et MAPAQ, 1991), les trois types de boues brutes ont alors subi un traitement

par digestion aérobie à l'aide de réacteurs d'environ 50 litres opérant à la température ambiante pendant 15 jours. Les boues stabilisées ont été ensuite conservées au réfrigérateur entre 0 et 4 °C avant leur utilisation.

Les boues stabilisées ont été analysées, selon les méthodes du MENVIQ (1991), pour de nombreux paramètres physiques et chimiques (Tableau 3). Les concentrations en métaux et en P total dans les boues ont été mesurées par spectrométrie d'émission de plasma induit en argon (Inductively Coupled Argon Plasma, ICP), après digestion acide des boues par HNO₃, HClO₄, HF et H₂O₂. Les concentrations en C total, en N total et en S total ont été déterminées à l'aide d'un analyseur NCS (Carlo Erba Strumentazione, Nitrogen Analyzer 1500). La qualité des analyses a été contrôlée à l'aide des étalons certifiés: PACS-1 (sédiments marins fournis par le Conseil national de recherches du Canada) pour les métaux et le P total, Mess-1 (sédiments marins fournis par le Conseil national de recherches du Canada) et sulfamide (C₆H₈N₂O₂S) pour l'analyse de N, et S. Les analyses ont été effectuées en triplicata.

Tableau 3 Techniques utilisées pour analyser les paramètres physiques et chimiques des boues (adapté de MENVIQ, 1991)

Paramètres	Techniques
Matière sèche	Séchage à 105 °C
pH	Potentiométrie
N, C, S	Analyseur NCS
Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Zn	Digestion à l'aide de HNO ₃ , HClO ₄ , HF et H ₂ O ₂ , puis dosage par ICP

3.2 Prélèvement et traitement du sol récepteur

Le sol utilisé était un loam sablonneux provenant de l'horizon Ap du sol et échantillonné à la Ferme Chapais d'Agriculture et Agroalimentaire Canada à Saint-David de Lévis (Québec). Le sol était sec et a été tamisé à 2 mm (Audesse, 1982).

Le pH initial du sol mesuré dans l'eau en utilisant un rapport de 1:1 (CPVQ, 1988) était de 5.1. Afin d'évaluer l'influence du pH initial du sol récepteur sur l'effet d'épandage de boues d'alun, et de vérifier si l'Al des boues d'alun réagit à la variation du pH de la même manière que l'Al qui se retrouve naturellement dans le sol, le pH du sol a été ajusté à 4.5, 5.1 et 6.5, sachant que les pH 4.5 et 5.1 ne sont pas recommandés pour la

valorisation des boues (MENVIQ et MAPAQ, 1991). Pour cet ajustement, le volume total de sol a été séparé en trois fractions dont une portion a été étudiée sans modification (pH 5.1), alors que les deux autres ont subi des ajustements de pH à 4.5 ou à 6.5 par l'ajout de solutions de HCl ou NaOH. Après un contact de deux semaines, les pH des trois échantillons de sol ont été réajustés pour atteindre les pH désirés, puis ces sols ont ensuite reçu des apports de boues stabilisées.

Le sol original a été analysé, selon les méthodes de CPVQ (1988), pour de nombreux paramètres chimiques et physiques (Tableau 4). La digestion du sol et le contrôle de la qualité des analyses étaient semblables à la caractérisation des boues (section 3.1). Les analyses ont aussi été effectuées en triplicata.

Tableau 4 Techniques utilisées pour analyser les paramètres physiques et chimiques du sol (adapté de CPVQ, 1988)

Paramètres	Techniques
pH	Potentiométrie
N _T , C _T , S _T	Analyseur C-N-S
(Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Zn) _T	Digestion à l'aide de HNO ₃ , HClO ₄ , HF et H ₂ O ₂ , puis dosage par ICP
(Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, Zn) _{Mehlich 3}	Extraction par la solution Mehlich 3, puis dosage par ICP

3.3 Épandage de boues

Les paramètres suivants ont été étudiés lors de l'épandage de boues: 1) le pH initial du sol récepteur (4.5, 5.1 et 6.5); 2) les types de boues d'épandage, soit BT, BA1 et BA2, et 3) la dose d'épandage de boues avec des concentrations en N_T de 100 et 270 kg/ha.

Les trois types de boues se caractérisaient par leur concentration respective en Al_T de 3.0 %, 3.8 % et 5.2 % dont 0 %, 21 % et 42 % provenaient de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées.

Par ailleurs, la dose de 270 kg N_T/ha retenue correspond à la limite du gouvernement du Québec pour l'épandage de boues sur une période de 5 ans avec une ou plusieurs applications en supposant que la concentration en azote disponible était équivalente à environ 50 % de celle de l'azote total ($N_{\text{disponible}} = N_{\text{inorganique}} + 30\% N_{\text{organique}}$; MENVIQ et MAPAQ, 1991). En pratique, pour réduire le coût de l'épandage, les agriculteurs épandent normalement la dose de 270 kg N_T/ha en une seule application.

Les traitements ont été effectués de façon complètement aléatoires (Tableau 5) en quadruplicata.

Tableau 5 Facteurs et niveaux traités dans l'épandage de boues

Numéro du traitement	pH du sol récepteur	Boues	Dose d'épandage (kg N_T/ha)
1	4.5	BT	100
2	4.5	BA1	100
3	4.5	BA2	100
4	4.5	BT	270
5	4.5	BA1	270
6	4.5	BA2	270
7	5.1	BT	100
8	5.1	BA1	100
9	5.1	BA2	100
10	5.1	BT	270
11	5.1	BA1	270
12	5.1	BA2	270
13	6.5	BT	100
14	6.5	BA1	100
15	6.5	BA2	100
16	6.5	BT	270
17	6.5	BA1	270
18	6.5	BA2	270

3.4 Spéciation de l'Al dans les boues

Les procédures de préparation des solutions de boues pour l'analyse de la spéciation de l'Al sont adaptées de celles de Walker et al. (1990). Dans chaque tube à centrifuger de 30 mL, une introduction d'une quantité de boues équivalente à 1.0 g de matière sèche a été effectuée, suivie par un ajout de 15 mL d'eau Millipore (Millipore Corp., résistivité > 15 Mohm/cm). Le pH de la solution a été ajusté à 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ou 6.5 par l'ajout des solutions de NaOH ou HCl et après une pré-agitation de 5 minutes, le pH des solutions a été réajusté avec une précision de ± 0.1 . Les solutions ont été jaugées à 25 mL avec de l'eau Millipore et agitées respectivement pendant 2, 6, 12, 24, 48 et 96 heures. Il a été observé que le pH final (après l'agitation) de la solution n'était pas statistiquement différent du pH réajusté.

L'approche analytique retenue pour déterminer la spéciation d'Al dans la solution de boues comprenait une étape initiale de filtration de la solution de boues (0.4 μm , filtre polycarbonate Nuclepore[®]) pour obtenir l'Al dissous. La première aliquote de filtrat a été acidifiée pour la mesure par ICP de l'Al dissous total. La seconde aliquote du filtrat a été traitée par la méthode pyrocatechol violet (PCV) adaptée à un autoanalyseur Technicon (Røyset, 1986; Bastille et al., 1989) pour les formes labiles d'Al, qui correspondent à l'Al monomère dissous, formes inorganiques et organiques (Røgeberg et Henriksen, 1985). La concentration en Al polymère a été estimée par la différence entre l'Al dissous total et l'Al monomère (Achilli et al., 1991). La mesure de l'Al monomère non échangeable, qui

est principalement composé de complexes organo-Al (Driscoll, 1984), a été effectuée à partir de la troisième aliquote. Celle-ci était éluée au travers d'une colonne de résine d'échange cationique (Nilsson et Bergkvist, 1983; Dahlgren et Ugolini, 1989) et l'éluat a ensuite été dosé par la même méthode PCV. L'Al échangeable a été estimé par la différence entre l'Al monomère total et l'Al monomère non échangeable. Les étapes d'analyse sont montrées à la Figure 2. À partir de la concentration en Al monomère échangeable (Al monomère inorganique) comme donnée d'entrée, les concentrations théoriques des différentes formes inorganiques ont été calculées en utilisant le modèle thermodynamique MINEQL⁺ (version 3.01; Schecher et McAvoy, 1994) en tenant compte du pH, des concentrations des cations et anions majeurs et de la force ionique. Les constantes d'équilibre utilisées par MINEQL⁺ pour calculer les espèces d'Al apparaissent au Tableau 6. Les concentrations totales en cations principaux (Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na) dans les filtrats ont été mesurées par ICP alors que les anions majeurs (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, F⁻) ont été mesurés par chromatographie ionique DIONEX[®] ou par l'électrode spécifique ACCUMET[®] (F⁻).

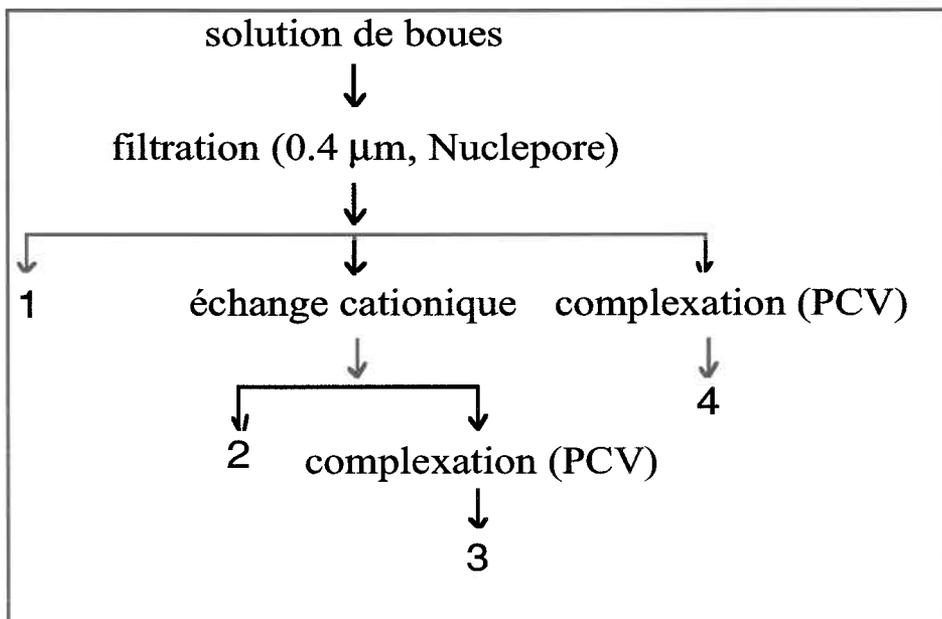


Figure 2 Schéma analytique pour déterminer la spéciation de l'Al (tiré de Bastille et al., 1989)

Légende

- | | |
|-----|---|
| 1 | Al filtrable \cong Al dissous |
| 2 | Al filtrable non échangeable (organique) |
| 1-2 | Al filtrable échangeable (inorganique) |
| 3 | Al filtrable monomère non échangeable (organique) |
| 4 | Al filtrable monomère total |
| 1-4 | Al polymère |
| 4-3 | Al filtrable monomère échangeable (inorganique) |

Tableau 6 Constantes utilisées dans MINEQL⁺ pour la formation des espèces d'Al monomère inorganique (Schecher et McAvoy, 1994)

Réactions	Constantes d'équilibre (logK)
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}_2^+ + \text{H}^+$	-4.99
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-10.10
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-16.00
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.00
$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- = \text{AlF}^{2+}$	7.01
$\text{Al}^{3+} + 2\text{F}^- = \text{AlF}_2^+$	12.75
$\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{AlF}_3^0$	17.02
$\text{Al}^{3+} + 4\text{F}^- = \text{AlF}_4^-$	19.72
$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{AlSO}_4^+$	3.02
$\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	4.92
$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	32.65

3.5 Effet de l'épandage de boues d'alun sur certains paramètres chimiques du sol

3.5.1 Évolution du pH

Les pH finaux du sol amendé de boues ont été mesurés deux fois: 1) deux semaines après l'épandage de boues, soit avant la culture de l'orge; et 2) huit semaines après l'épandage de boues, soit après la culture de l'orge. La méthode du CPVQ (1988) a été employée pour la mesure du pH.

3.5.2 Concentration en éléments extractibles par la solution Mehlich 3

Selon l'hypothèse voulant que l'épandage de différents types et doses de boues affecterait les concentrations en minéraux assimilables, la variation de la concentration en éléments extractibles par la solution Mehlich 3 dans le sol amendé de boues a été vérifiée en fonction du type et de la dose d'épandage de boues.

Le sol a été échantillonné deux semaines après l'épandage de boues, avant la culture de l'orge. La solution extractive était celle de Mehlich 3 (Mehlich, 1984). Les réactifs et leurs concentrations apparaissent au Tableau 7. La procédure de l'extraction était celle du CPVQ (1988).

Tableau 7 Composition chimique de la solution Mehlich 3

Réactifs	CH ₃ COOH	NH ₄ NO ₃	NH ₄ F	HNO ₃	EDTA
Concentration	0.2 N	0.25 N	0.015 N	0.013 N	0.001 M
pH	2.8	-	-	-	-

3.5.3 Spéciation de l'Al en solution dans le sol

Le sol a été échantillonné deux semaines après l'épandage de boues, avant la culture de l'orge. La mesure de la spéciation d'Al a été effectuée afin d'évaluer l'effet du pH, du type et de la dose d'épandage de boues sur la [Al³⁺] en solution dans le sol. À cause de la limite de détection des techniques utilisés (3 à 200 µg/L d'Al selon Bastille et al., 1989 ; 20 à 500 µg/L selon les essais préliminaires du présent travail), une quantité de sol humide équivalente à 1.0 g de matière sèche a été mise en suspension dans 20 mL d'eau Millipore® en suivant la procédure modifiée de Walker et al. (1990). Deux types d'expériences ont été réalisés en parallèle pour la mesure de la spéciation d'Al. Ainsi, pour établir la relation entre le pAl et le pH, en obtenant des valeurs identiques de pH de la solution du sol afin de faciliter la comparaison lors de l'interprétation, le pH de la première série des solutions a été ajusté à 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 5.1, 6.1 et 6.5 avec des solutions de HCl ou de NaOH. Cette gamme couvrait les valeurs finales de pH du sol amendé de boues. Après 10 minutes d'agitation, le pH a été réajusté. Enfin, pour établir

la relation entre la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues et la croissance de l'orge, le pH de la deuxième série de solutions n'a pas été ajusté. Finalement, toutes les solutions ont été complétées à 25 mL et agitées ensuite pendant 24 h. La procédure pour déterminer la spéciation de l'Al était identique à celle utilisée pour la solution de boues (section 3.4).

3.6 Effets de l'épandage de boues d'alun sur la croissance de l'orge

Tel que décrit à la section 3.3, le pH initial du sol récepteur, le type et la dose d'épandage de boues étaient les paramètres étudiés dans le présent travail (Tableau 5). Ces traitements servaient non seulement à analyser le changement des paramètres chimiques du sol (ex. le pH, la concentration en éléments extractibles par la solution Mehlich 3), mais surtout à vérifier leurs effets sur la croissance de l'orge. Ainsi, le sol amendé de boues a été utilisé comme substrat de culture et placé dans des pots de 2 L. Deux semaines après le remplissage des pots, 10 graines d'orge ont été semées par pot. Après 10 jours, le nombre de plants dans chaque pot a été compté afin de calculer le taux de germination. Suite à un éclaircissage, les 4 plantes/pot qui étaient les plus développées ont été conservées pour une période de 32 jours. À la fin de la période, les parties aériennes ont été récoltées et les racines ont été récupérées suite à un lavage.

La plante choisie était l'orge (*Hordeum vulgare* cv. L), variété Chapais. Les semences ont été fournies par la Ferme Chapais d'Agriculture et Agroalimentaire Canada à Saint-

David de Lévis (Québec). Cette espèce de céréale (orge) est reconnue pour être sensible à l'Al; elle a d'ailleurs été utilisée dans plusieurs études pour des tests de phytotoxicité de l'Al (ex. Wagatsuma et Yamasaku, 1985 ; Wakiuchi et al., 1988 ; Matsumoto et al., 1992). Le pH optimal du sol de croissance de la variété Chapais est supérieur à 5.8 (L. Couture, Agriculture et Agroalimentaire Canada, communication personnelle).

La culture de l'orge s'est effectuée en serre à la Station de recherche d'Agriculture et Agroalimentaire Canada à Ste-Foy. Durant la culture, la température dans la serre a varié de 15 à 30 °C selon le jour et la nuit. La photopériode a été fixée à 16 h/jour à une intensité d'environ 2 000 lux au niveau des pots. L'humidité du sol des pots a été maintenue à environ 80 % de la capacité au champs avec de l'eau distillée et vérifiée en pesant occasionnellement les pots.

La croissance de l'orge a été évaluée par les biomasses sèches (à 60 °C) des racines et de la partie aérienne, mesurées à la fin de l'expérience.

Afin de doser la concentration totale en Al, P, Ca et K dans les racines et dans la partie aérienne (tiges + feuilles), celles-ci ont été séchées (à 60 °C), broyées et minéralisées par calcination selon la méthode du CPVQ (1988). Par ailleurs, afin d'éliminer les minéraux adsorbés sur la surface des racines, une désorption à l'EDTA a été effectuée, avant le séchage et la calcination, selon la méthode de Harrison et al. (1979). Ainsi après le lavage, les racines ont été mises en contact avec 10^{-4} M d'EDTA et 1.0 mM de NaCl (pour ajuster la force ionique) pendant 20 minutes et ensuite, essuyées sur des papiers-

filtres. Les minéraux non extractibles à l'EDTA étaient considérées comme assimilées (Parent, 1991).

3.7 Analyse statistique

Une analyse de la variance à trois facteurs (pH initial, type de boues et dose d'épandage; Tableau 5) a été effectuée en utilisant le logiciel SAS (1992, version 6.08). La normalité et l'homogénéité des variances ont été vérifiées par les tests de Kolmogorov-Smirnov et de Bartlett respectivement. Les comparaisons multiples des moyennes ont été effectuées à l'aide des tests de Duncan et de Scheffe.

Des régressions multiples pour relier le pH final du sol amendé de boues et la croissance des plantes aux variables expérimentales (pH initiaux du sol récepteur, types de boues et doses d'épandage; Tableau 5) ont été établies en utilisant le logiciel SigmaStat (version 3.03).

Chapitre 4

Résultats et discussion

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation des boues et du sol récepteur

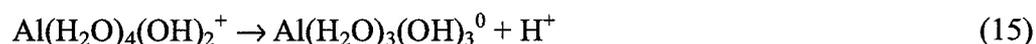
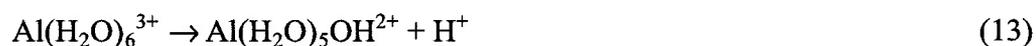
Les résultats de l'analyse des boues stabilisées sont présentés au Tableau 8. Ces données montrent que l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées, surtout avec la dose de 200 g d'alun par tonne d'eaux usées, a provoqué les conséquences suivantes:

- 1) Une augmentation de la concentration en Al_T des boues. La concentration en Al_T de la BT, BA1 et BA2 était respectivement 30, 38 et 52 mg/g de boues sèches. Le pourcentage d'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux pour les boues BA1 et BA2 représentait respectivement 21 % et 42 % ;
- 2) Une augmentation de la concentration en S. La concentration en S dans les BA1 et BA2 était respectivement environ 2 et 14 fois plus élevée que celle dans la BT ;
- 3) Un abaissement des concentrations relatives en C, Ca, Fe, K, Mg et P. Cependant, cette réduction n'a pas été observée pour la concentration en N. Il est possible que durant la procédure de stabilisation aérobie des boues, la décomposition de la MO libérait, selon l'équation 12, du N sous forme de $NH_3\uparrow$. Chez la BT, une partie de $NH_3\uparrow$ aurait été perdue suite à l'aération, tandis que dans le cas de BA1 et BA2, grâce à la présence de

SO_4^{2-} , une partie de $\text{NH}_3\uparrow$ aurait été captée sous forme de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et retenue dans les boues. En plus, le pH plus élevé de BT aurait favorisé la formation de $\text{NH}_3\uparrow$.



- 4) Un abaissement du pH des boues, probablement dû à l'hydrolyse de l'Al, tel que décrit par les équations suivantes :



Par ailleurs, les concentrations en métaux lourds dans les trois types de boues ne dépassaient pas les limites maximales pour la valorisation agricole des boues selon les critères du gouvernement du Québec (MENVIQ et MAPAQ, 1991).

Les résultats de caractérisation du sol à l'état initial sont présentés au Tableau 9. Ces résultats montrent que ce sol était pauvre en carbone organique (1.3 %) et que les concentrations en Al, Ca, K, Mg et P extractibles par la solution Mehlich 3 (Mehlich,

1984; CPVQ, 1988) étaient faibles. Les formes échangeables des métaux lourds extraites par la solution Mehlich 3 variaient de faibles à non détectables.

Tableau 8 Caractérisation des boues stabilisées (élément sous forme totale, valeurs exprimées sur la base de matière sèche, moyenne \pm écart-type, n = 3)

Paramètres	BT	BA1	BA2
Matière sèche	8.3 \pm 0.2	7.1 \pm 0.1	10.1 \pm 0.2
pH	6.7 \pm 0.2	5.3 \pm 0.2	3.9 \pm 0.2
C (%)	25 \pm 2	23 \pm 2	18 \pm 1
Al (mg/g)	30 \pm 2	38 \pm 2	52 \pm 3
Ca (mg/g)	10 \pm 0.2	9 \pm 0.2	6 \pm 0.5
Fe (mg/g)	21 \pm 2	20 \pm 2	14 \pm 1
K (mg/g)	2.4 \pm 0.2	2.1 \pm 0.1	1.7 \pm 0.2
Mg (mg/g)	4.5 \pm 0.2	4.4 \pm 0.2	2.9 \pm 0.2
Mn (mg/g)	1.7 \pm 0.1	1.6 \pm 0.2	1.1 \pm 0.2
N (mg/g)	38 \pm 2	43 \pm 2	35 \pm 3
P (mg/g)	28 \pm 3	25 \pm 2	17 \pm 2
S (mg/g)	5 \pm 1	21 \pm 2	74 \pm 3
Cd (μ g/g)	2.0 \pm 0.2	1.6 \pm 0.2	0.9 \pm 0.2
Co (μ g/g)	6 \pm 1	5 \pm 1	4 \pm 0.5
Cr (μ g/g)	90 \pm 4	80 \pm 10	80 \pm 11
Cu (μ g/g)	250 \pm 11	240 \pm 14	160 \pm 9
Ni (μ g/g)	32 \pm 2	30 \pm 3	26 \pm 3
Zn (μ g/g)	410 \pm 15	390 \pm 11	250 \pm 5

Tableau 9 Caractérisation du sol récepteur (valeurs exprimées sur la base de matière sèche, moyenne \pm écart-type, n = 3)

pH	5.1 \pm 0.1		
C _T (%)	1.3 \pm 0.2		
N (mg/g)	0.5 \pm 0.2		
Al _T (mg/g)	23 \pm 2	Al _{Mehlich 3} (μ g/g)	730 \pm 42
Ca _T (mg/g)	1.8 \pm 0.2	Ca _{Mehlich 3} (μ g/g)	510 \pm 19
Fe _T (mg/g)	15.4 \pm 1.4	Fe _{Mehlich 3} (μ g/g)	170 \pm 20
K _T (mg/g)	23.6 \pm 1	K _{Mehlich 3} (μ g/g)	50 \pm 2
Mg _T (mg/g)	1.7 \pm 0.2	Mg _{Mehlich 3} (μ g/g)	130 \pm 8
Mn _T (mg/g)	1.4 \pm 0.1	Mn _{Mehlich 3} (μ g/g)	13 \pm 1
Cd _T (μ g/g)	0.5 \pm 0.2	Cd _{Mehlich 3} (μ g/g)	n.d.
Co _T (μ g/g)	13 \pm 0.8	Co _{Mehlich 3} (μ g/g)	n.d.
Cr _T (μ g/g)	70 \pm 2	Cr _{Mehlich 3} (μ g/g)	0.3 \pm 0.1
Cu _T (μ g/g)	65 \pm 9	Cu _{Mehlich 3} (μ g/g)	1 \pm 0.1
Mo _T (μ g/g)	2 \pm 0.7	Mo _{Mehlich 3} (μ g/g)	0.2 \pm 0.1
Ni _T (μ g/g)	23 \pm 3	Ni _{Mehlich 3} (μ g/g)	0.2 \pm 0.1
P _T (μ g/g)	900 \pm 120	P _{Mehlich 3} (μ g/g)	30 \pm 0.7
S _T (μ g/g)	60 \pm 13	S _{Mehlich 3} (μ g/g)	6 \pm 2
Zn _T (μ g/g)	65 \pm 6	Zn _{Mehlich 3} (μ g/g)	0.7 \pm 0.2

n.d.: Non détectable

4.2 Spéciation de l'Al dans la solution de boues

4.2.1 Concentration en Al monomère inorganique

Le pH et le type de boues constituaient les deux facteurs importants influençant la concentration en Al monomère inorganique dans la solution de boues, tandis que le temps de contact ne constitue pas un paramètre d'importance (Tableau 10).

4.2.1.1 Effet du temps de contact

Pour une période de 2 à 96 h, la concentration en Al monomère inorganique ne variait pas de façon significative ($P > 0.05$) en fonction du temps de contact, indiquant que la solubilisation de l'Al monomère inorganique nécessitait moins de 2 h de contact pour le présent système. En effet, lorsque l'échange entre le H^+ et l' Al^{3+} sur la MO contrôle la solubilité de l'Al, la réaction est plus rapide que la dissolution de l'Al de la phase minérale et l'équilibre apparaît en peu de temps (Walker et al., 1990).

Comme la concentration en Al monomère inorganique ne variait pas significativement en fonction du temps de contact et que le temps de contact de 24 h est souvent utilisé dans l'analyse du sol (Audesse, 1982), les données du Tableau 10 obtenues avec le temps de contact de 24 h ont été utilisées pour les analyses ultérieures.

Tableau 10 Concentration (μM , moyenne \pm écart-type, n = 4) en Al monomère inorganique dans la solution de boues en fonction du pH, du type de boues et du temps de contact

		2 h de contact			6 h de contact		
pH	BT	BA1	BA2	BT	BA1	BA2	
4.0	10 \pm 2	156 \pm 16	559 \pm 81	11 \pm 2	170 \pm 15	543 \pm 68	
4.5	5 \pm 3	98 \pm 13	224 \pm 15	6 \pm 1	94 \pm 7	246 \pm 21	
5.0	4 \pm 0.6	31 \pm 4	153 \pm 14	4 \pm 1	34 \pm 6	142 \pm 11	
5.5	1 \pm 0.3	13 \pm 2	64 \pm 9	1 \pm 0.2	13 \pm 3	53 \pm 12	
6.0	n.d.	2 \pm 0.5	12 \pm 3	0.7 \pm 0.2	2 \pm 0.7	10 \pm 2	
6.5	n.d.	1 \pm 0.6	1 \pm 0.4	n.d.	1 \pm 0.2	2 \pm 0.4	
		12 h de contact			24 h de contact		
pH	BT	BA1	BA2	BT	BA1	BA2	
4.0	12 \pm 5	172 \pm 24	488 \pm 128	12 \pm 3	175 \pm 19	560 \pm 70	
4.5	6 \pm 1	93 \pm 8	265 \pm 41	5 \pm 1.7	94 \pm 9	233 \pm 25	
5.0	3 \pm 0.5	31 \pm 4	164 \pm 18	3 \pm 2	27 \pm 5	139 \pm 10	
5.5	1 \pm 0.5	13 \pm 2	65 \pm 7	2 \pm 0.5	13 \pm 2	55 \pm 11	
6.0	n.d.	3 \pm 0.7	14 \pm 4	0.6 \pm 0.2	2 \pm 0.5	9 \pm 13	
6.5	n.d.	1 \pm 0.4	2 \pm 0.5	n.d.	1 \pm 0.1	2 \pm 0.6	
		48 h de contact			96 h de contact		
pH	BT	BA1	BA2	BT	BA1	BA2	
4.0	11 \pm 1	190 \pm 23	621 \pm 85	12 \pm 2	157 \pm 16	562 \pm 24	
4.5	9 \pm 3	85 \pm 6	223 \pm 25	11 \pm 3	81 \pm 3	214 \pm 21	
5.0	6 \pm 1	30 \pm 2	145 \pm 24	6 \pm 3	32 \pm 4	156 \pm 27	
5.5	3 \pm 1	13 \pm 2	69 \pm 13	2 \pm 0.4	13 \pm 3	49 \pm 9	
6.0	1 \pm 0.7	3 \pm 0.3	12 \pm 5	n.d.	1 \pm 0.2	11 \pm 3	
6.5	n.d.	1 \pm 0.4	1 \pm 0.5	n.d.	1 \pm 0.6	2 \pm 1	

n.d.: Non détectable

4.2.1.2 Effet du pH

Le changement du pH influençait significativement les concentrations d'Al dans la solution. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Al monomère inorganique dans la solution de boues présentait une relation directe avec la baisse du pH. Pour un même type de boues, une fluctuation de 0.5 unité du pH a provoqué, dans la plupart des cas, une différence significative ($P < 0.05$) de la concentration en Al monomère inorganique pour l'intervalle de pH entre 4.0 et 5.5. À partir du pH 6.0, les concentrations en Al monomère total et en Al monomère organique se retrouvaient souvent sous la limite de détection ($< 0.7 \mu\text{M}$) dans les solutions de BT, ce qui nous a empêché d'estimer la concentration en Al monomère inorganique. De plus, la concentration en Al monomère inorganique était également très faible dans les solutions de BA1 et BA2, lorsque le pH était supérieur à 6.0.

L'Al contenu dans les boues d'alun existe principalement sous formes complexées à la MO particulaire et adsorbées sur les particules (Buffle et Mallevalle, 1974 ; Walters-Brouillette, 1977). L'augmentation de la concentration en Al dans la solution de boues, lorsque le pH diminue résulte donc probablement de réactions de désorption car il est reconnu qu'une baisse de pH favorise la désorption des cations. Par ailleurs, cette même baisse de pH aura aussi pour effet de favoriser la dissociation de complexes organo-Al présents en solution (Campbell et Stokes, 1985 ; Nelson et Campbell, 1991). Il s'ensuit

que la proportion d'Al monomère inorganique dans la solution de boues aura également tendance à augmenter en réponse à l'acidification.

4.2.1.3 Effet du type de boues

Les types de boues, différentes les unes des autres par la concentration en Al_T (dont une partie provenait de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées pour les BA1 et BA2; Tableau 8), influençaient significativement la concentration en Al monomère inorganique dans la solution. Plus la concentration en Al provenant de l'application de l'alun était élevée, plus la [Al] monomère inorganique dans la solution était importante.

Pour un pH fixe, le pourcentage d'Al mobilisé dans la solution augmentait en fonction de la concentration en Al provenant de l'application de l'alun (Figure 3). Par exemple, à pH 4.0, les pourcentages d'Al mobilisé (exprimé en fonction de l'Al total dans la boue) dans la solution étaient respectivement 1 %, 12 % et 29 % pour les BT, BA1 et BA2. Il semblerait donc que l'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées soit plus mobile que celui contenu naturellement dans les boues.

En fait, l'Al contenu naturellement dans les boues est essentiellement sous formes stables (ex. structurales), tandis que l'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées serait retrouvé principalement sous forme complexée avec la MO et adsorbée sur les particules (Buffle et Mallevalle, 1974 ; Walters-Brouillette, 1977). Ces

formes sont relativement moins stables et plus mobiles à faible pH, car l'abaissement du pH peut provoquer une dissociation des complexes organo-Al (Campbell et Stokes, 1985 ; Nelson et Campbell, 1991), et l'Al adsorbé sur les particules est échangeable par le proton H^+ (Sposito, 1989).

4.2.2 Concentration en Al^{3+}

À pH donné (4.0-6.0), la $[Al^{3+}]$ dans la solution de boues (Tableau 11) était, en général, proportionnelle à la concentration en Al monomère inorganique correspondante (Tableau 10), malgré la variation suivant le type de boues de la concentration en ligands inorganiques (tels F^- et SO_4^{2-}) dans les solutions.

La $[Al^{3+}]$ variait en fonction du type de boues. Lorsque le pH était constant et entre 4.0 et 5.5, la $[Al^{3+}]$ dans les solutions de BA1 et BA2 était beaucoup plus élevée que celle de BT, indiquant que l'application de l'alun durant le traitement des eaux mène à une forte augmentation de la $[Al^{3+}]$ dans la solution de boues. Cette augmentation occasionnerait un risque potentiel de phytotoxicité de l'Al, suivant l'épandage agricole des boues d'alun, particulièrement sur les sols ayant un pH et une capacité de complexation de l'Al faibles.

Tableau 11 Concentration (μM) en Al^{3+} dans la solution de boues

pH	BT	BA1	BA2
4.0	9.5	113	420
4.5	3.3	51	175
5.0	0.9	9.6	28
5.5	0.1	1.3	1.6
6.0	0.003	0.04	0.13
6.5	n.d.	2.5E-4	2.5E-3

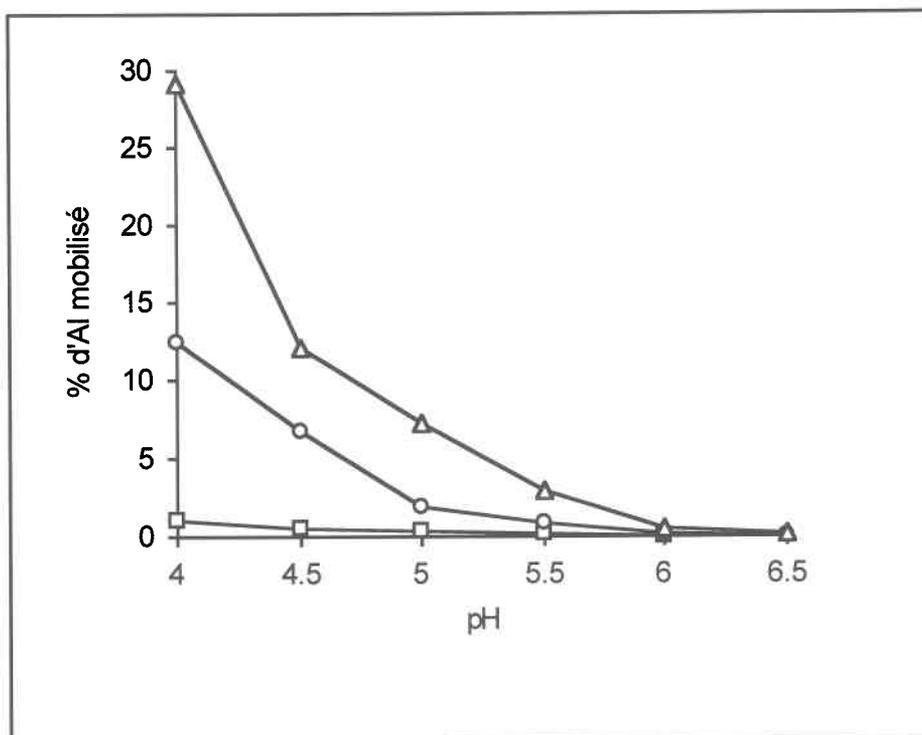
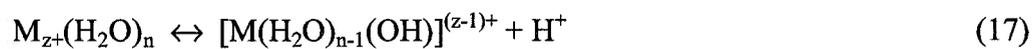


Figure 3 Pourcentage d'Al total extrait des boues sous formes de monomères inorganiques, en fonction du pH. Symboles : (□) BT, (○) BA1, (Δ) BA2

La $[Al^{3+}]$ variait également en fonction du pH de la solution. Ainsi, dans l'intervalle de pH entre 4.0 et 6.0, une acidification de 0.5 unité du pH était suivie d'une forte augmentation de la $[Al^{3+}]$ (Tableau 11). En fait, la baisse de pH augmente à la fois la concentration en Al monomère inorganique (Tableau 10) et la puissance de compétition du H^+ envers l' Al^{3+} pour se complexer avec les ligands. Selon Campbell et Stokes (1985), pour une même concentration constante de métal dissous, des changements de pH

peuvent faire varier la spéciation du métal de deux façons, soit en déplaçant l'équilibre d'hydrolyse, favorisant ainsi la formation d'aquo-ions (Équation 17), soit en provoquant un changement de l'équilibre de complexation par compétition entre le métal ionisé M^{z+} et l'ion hydrogène H^+ pour le même ligand (Équations 18 et 19).



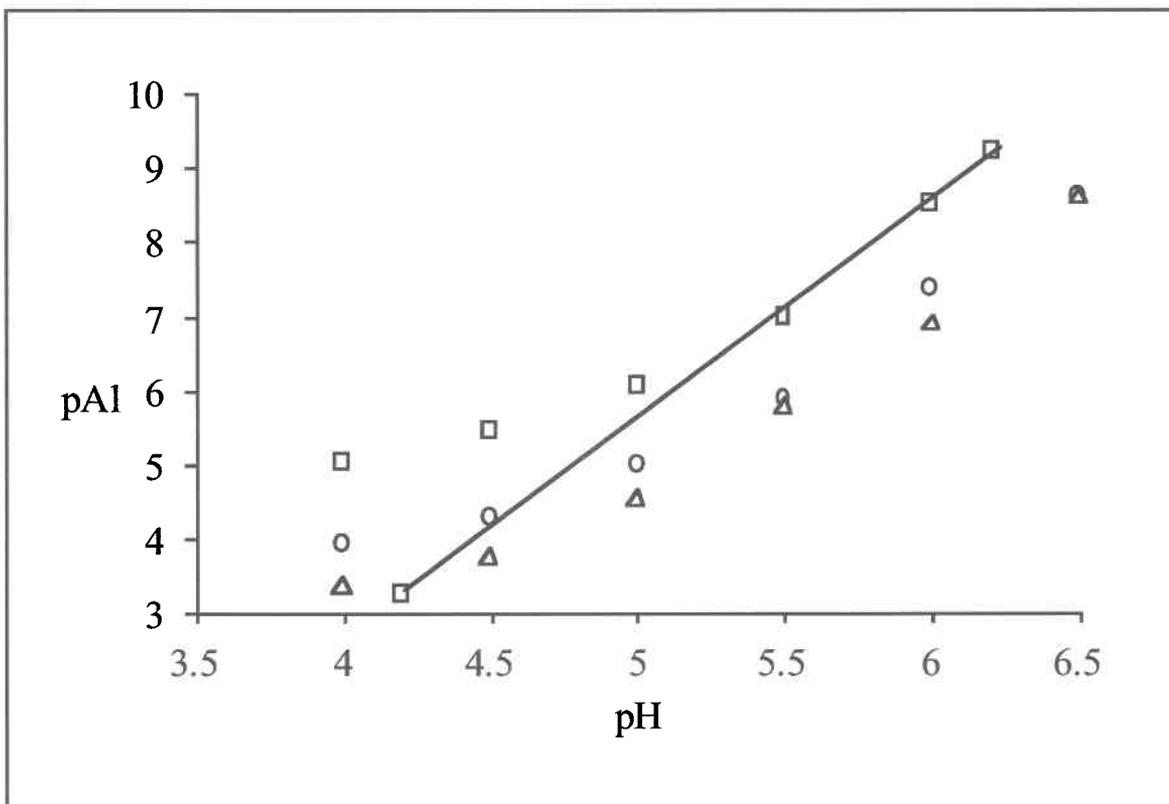


Figure 4 Régression entre le pAl et le pH dans la solution de boues comparativement à celle calculée avec la solubilité de Al(OH)_3 micro-cristalline ($K_{s0} = 10^{9.35}$; voir la droite en pointillée). Symboles : (□) BT, (○) BA1, (Δ) BA2, (--) $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$

La tendance de la variation de la $[Al^{3+}]$ en fonction du pH était, en général, semblable à celle obtenue avec la réaction de $Al(OH)_3(s)$ (Driscoll et Schecher, 1988). Cependant, la comparaison avec la régression entre le pAl et le pH obtenue avec $Al(OH)_3(s)$ amène des différences importantes:

1) la régression entre le pAl et le pH de la solution de chaque type de boues était caractérisée par une courbe différente. Les valeurs de pAl étaient les plus élevées chez la BT, intermédiaires chez la BA1, les plus faibles chez la BA2 (à noter: plus la valeur de pAl est élevée, plus la concentration en Al^{3+} est faible).

2) chaque courbe était constituée de deux parties ayant leurs pentes distinctes. Les pentes de la première partie des courbes étaient toujours inférieures à 3, la valeur prédite pour la solubilité de $Al(OH)_3(s)$ (Driscoll et Schecher, 1988; figure 4), lorsque le pH était inférieur à 5.0, alors que les pentes étaient proches de 3 lorsque le pH était entre 5.5 et 6.5.

Les travaux antérieurs sur la relation entre le pAl et le pH dans les sols acides indiquent que la pente de la courbe de régression entre les deux variables est normalement inférieure à 3 (Bloom et al., 1979; Reuss et al., 1990; Berggren, 1992). Bloom et al. (1979) ont suggéré l'échange entre le H^+ et l' Al^{3+} sur la MO comme mécanisme possible dans le contrôle de l'activité de l' Al^{3+} dans les sols acides, même si la concentration en carbone est faible (1.3%). Ainsi, à un pH donné, l'addition de $CuCl_2$ a généré une activité de l' Al^{3+} plus faible que lors de l'addition de $MgCl_2$ ou $CaCl_2$, suggérant dès lors,

que les sites spécifiques de complexation soient impliqués plutôt que des sites non spécifiques d'échange de cations. Les recherches subséquentes de Cronan et al. (1986), Mulder et al. (1989), Walker et al. (1990) et Berggren (1992) sont venues confirmer cette hypothèse. Cependant, selon Walker et al. (1990), ce mécanisme d'échange entre le H^+ et l' Al^{3+} sur la MO dans le contrôle de l'activité de l' Al^{3+} dans les sols ne s'applique plus lorsque le pH augmente à une valeur supérieure à 5.2, due probablement à la formation de $Al(OH)_3$ amorphe. Dans le présent travail de recherche, les boues utilisées étaient composées principalement de la MO (tableau 8). L'Al dans les boues d'alun est principalement complexé à la MO (Buffle et Mallevalle, 1974; Walters-Brouillette, 1977). L'hypothèse d'échange entre l'ion H^+ et l' Al^{3+} sur la MO pourrait donc expliquer la dépendance du pAl envers le pH observée dans la présente recherche, et la pente inférieure à 3 lorsque le pH était inférieur à 5.0, alors que la formation de $Al(OH)_3$ amorphe, comme indiqué par Walker et al. (1990), expliquerait l'augmentation des pentes des courbes dans la gamme de pH entre 5.5 et 6.5.

Par ailleurs, Walker et al. (1990) ont observé que la solubilité de l'Al dépend non seulement du pH de la solution du sol, mais aussi du degré de saturation de la MO pour l'Al. Plus le taux de l'Al complexé (3 x moles d'Al / moles du groupement carboxyl) était faible, plus la pente de la courbe de régression pAl vs. pH était faible, et plus les valeurs du pAl étaient grandes. Dans le présent travail, le pourcentage (le taux) d'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux par rapport à la

concentration en Al_T des boues suivait l'ordre $BT < BA1 < BA2$, soit le plus faible chez la BT (0 %), suivi de BA1 (21 %) et le plus élevé chez la BA2 (42 %) (tableau 8). Le taux de l'Al complexé à la MO devrait aussi suivre cet ordre selon le principe du traitement des eaux avec l'alun (Couillard, 1983, 1992 ; Tardat-Henry, 1989). La distribution spatiale et la pente de la courbe de régression entre le pAl et le pH respectaient également cet ordre: la BT avait les valeurs en pAl plus grandes et la pente la plus faible (environ 1.8); la BA1 avait les valeurs en pAl et la pente de courbe (environ 2) intermédiaires; la BA2 avait les valeurs en pAl plus faible mais la pente de la courbe la plus forte (environ 2.6). Cet ordre était semblable à celle rapportée par Walker et al. (1990). Ce résultat refléterait la dépendance de la pente de la courbe de régression sur le degré de complexation de l'Al par la MO.

4.2.3 Conclusion

- 1) La mobilisation d'Al sous forme de monomères inorganiques est complétée en moins de 2 h de contact.
- 2) L'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux s'avère plus mobile que celui contenu naturellement dans les boues.
- 3) La concentration en Al monomère inorganique (et en Al^{3+}) dans la solution de boues est reliée négativement au pH de la solution et positivement à la concentration en Al des boues provenant de l'application

de l'alun durant le traitement des eaux usées. Par ailleurs, chaque type de boues possédait une courbe différente pour la régression entre le pAl et le pH de la solution. La pente de la courbe était la plus forte chez la BA2, la plus faible chez la BT et intermédiaire chez la BA1, selon le degré de complexation de la MO par l'Al (c'est-à-dire, suivant la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées). De plus, la pente de cette régression était inférieure à 3 et différente de la pente prédite pour la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Ces caractéristiques suggèrent que l'échange entre le H^+ et l' Al^{3+} complexé à la MO particulaire contrôlait la $[\text{Al}^{3+}]$ dans la solution de boues.

4.3 Effet de l'épandage de boues d'alun sur certains paramètres chimiques du sol

4.3.1 Évolution du pH

Les valeurs de pH du sol amendé de boues mesurées deux et huit semaines après l'épandage apparaissent au Tableau 12.

4.3.1.1 Valeurs de pH mesurées deux semaines après l'épandage de boues

Le Tableau 12 montre que le pH initial du sol récepteur, le type et la dose d'épandage de boues sont tous des facteurs significatifs ($P < 0.01$) influençant le pH final du sol amendé de boues. Cependant, l'équation 24 (section 4.3.1.3) montre que l'influence du pH initial

du sol récepteur sur le pH final du sol est plus importante que celle du type et de la dose d'épandage de boues.

En général, les valeurs finales de pH de sols amendés de boues, mesurées 2 semaines après l'épandage, sont reliées directement avec les pH initiaux du sol récepteur (Figure 5). Cependant, lorsque le type et la dose d'épandage de boues étaient identiques, une augmentation du pH initial du sol récepteur de 4.5 à 5.1 n'était pas suffisante pour augmenter significativement le pH final du sol amendé de boues. Par contre, lorsque le type et la dose d'épandage de boues étaient identiques, une augmentation du pH initial du sol récepteur de 5.1 à 6.5 donnait lieu à un pH final du sol amendé de boues plus élevé.

L'influence du type de boues sur le changement du pH du sol est tout aussi importante. Ainsi, aux pH initiaux du sol récepteur de 5.1 et 6.5, l'épandage de BA2 a provoqué une baisse très significative ($P < 0.01$) du pH du sol. Plus la dose d'épandage était élevée, plus la baisse du pH était importante. Au pH initial du sol récepteur de 4.5, l'épandage de BT avec la dose de 270 kg N_T /ha a résulté en une augmentation du pH du sol de 4.5 à 4.8. En général, l'épandage de BA1 tendait à abaisser le pH du sol et était plus évident à la dose de 270 kg N_T /ha et aux pH initiaux du sol récepteur de 5.1 et 6.5.

La dose d'épandage de boues influençait également l'évolution du pH du sol. En effet, l'épandage avec la dose de 270 kg N_T /ha de boues était suivie par une baisse ou une augmentation significative ou très significative du pH du sol. L'impact de la faible dose d'épandage de boues de 100 kg N_T /ha n'était, par contre, pas significatif. Ces résultats

ont été observés, par exemple, avec les traitements BT et BA2 sur un sol récepteur de pH égal à 4.5 et avec le traitement BA1 sur un sol récepteur de pH égal à 5.1 et 6.5.

Tableau 12 Évolution du pH du sol suite à l'épandage de boues (moyenne \pm écart-type, n = 4)

Boues	Dose (kg N _T /ha)	pH du sol récepteur	pH final du sol amendé de boues	
			2 semaines	8 semaines
BT	100	4.5	4.7 \pm 0.15	4.9 \pm 0.26
BA1	100	4.5	4.7 \pm 0.15	4.7 \pm 0.33
BA2	100	4.5	4.4 \pm 0.17	4.3 \pm 0.19
BT	270	4.5	4.8 \pm 0.17*	4.9 \pm 0.31
BA1	270	4.5	4.5 \pm 0.21	4.6 \pm 0.18
BA2	270	4.5	4.1 \pm 0.13*	4.5 \pm 0.17
BT	100	5.1	5.1 \pm 0.05	5.0 \pm 0.13
BA1	100	5.1	5.0 \pm 0.10	4.8 \pm 0.28
BA2	100	5.1	4.5 \pm 0.19**	4.5 \pm 0.29
BT	270	5.1	5.1 \pm 0.13	5.1 \pm 0.21
BA1	270	5.1	4.7 \pm 0.10**	4.6 \pm 0.10
BA2	270	5.1	4.3 \pm 0.14**	4.2 \pm 0.16
BT	100	6.5	6.5 \pm 0.17	6.6 \pm 0.12
BA1	100	6.5	6.4 \pm 0.09	6.3 \pm 0.21
BA2	100	6.5	6.1 \pm 0.14**	5.9 \pm 0.28
BT	270	6.5	6.5 \pm 0.10	6.4 \pm 0.21
BA1	270	6.5	6.1 \pm 0.23*	6.2 \pm 0.35
BA2	270	6.5	5.6 \pm 0.13**	5.8 \pm 0.21

* ou **: Le pH final du sol amendé de boues était significativement différent de celui du sol récepteur correspondant aux niveaux de confiance de 5 % ou 1 % (test Student).

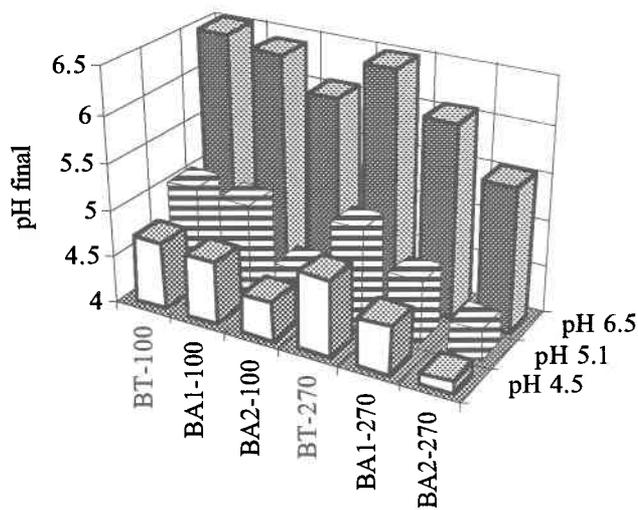
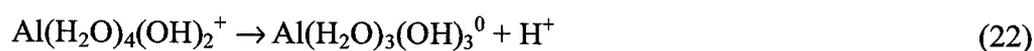


Figure 5 pH final du sol amendé de boues (mesuré 2 semaines après l'épandage): effets du pH initial du sol récepteur, du type et de la dose d'épandage des boues

L'augmentation du pH du sol de 4.5 à 4.8 suite à l'épandage de BT avec la dose de 270 kg N_T /ha était probablement due au pH élevé de ce type de boue, soit de 6.7 (Tableau 8). Alors que les pH initiaux du sol récepteur de 5.1 et 6.5 étaient relativement proches du pH de BT, l'influence de l'épandage de BT sur le pH du sol n'était donc pas évidente. La baisse du pH du sol provoquée par l'épandage de BA2 et BA1 serait principalement attribuable aux faibles valeurs de pH de ces boues, soit 3.9 et 5.3 (Tableau 8), et à la concentration élevée en Al provenant de l'application d'alun durant le

traitement des eaux usées. Plus cette concentration était élevée, plus l'impact sur la baisse du pH du sol était évident. Une fois ces boues épandues, l'hydrolyse de l'Al en solution dans le sol amendé de boues libérerait un ion H^+ , selon les équations suivantes (Ritchie, 1989; Tableau 2), ce qui contribuerait à réduire le pH du sol:



Par ailleurs, le sol peut jouer un rôle de tampon par le biais d'échange d'ions adsorbés sur les colloïdes (Sposito, 1989). Ce mécanisme expliquerait la baisse ou l'augmentation non significative du pH du sol suite à l'épandage de BA1 et BT à faible dose de 100 kg N_T /ha. En effet, la concentration en Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux était de 21 % dans la concentration en Al_T de la BA1. Cette proportion était campée entre celle de la BT (0 %) et de la BA2 (42 %) (Tableau 8). De ce point de vue, l'épandage de BA2 semble dépasser la limite maximale du pouvoir tampon du sol récepteur.

Heil et Barbarick (1989) ont observé que sur des sols Colby (Ustic Torriorthent, pH=7.5) et Red Feather (Lithic Cryoboralf, pH=5.5), l'épandage de boues d'alun ($Al_T = 7.7\%$) à

des doses entre 5 et 25 g par kg du sol, n'affectait pas le pH du sol récepteur. Cette différence avec les présents résultats pourrait être attribuable principalement à différents paramètres physiques et chimiques des sols récepteurs et des boues d'alun épandues, tels la concentration en MO des sols et des boues, le traitement des boues, le pouvoir tampon et la capacité d'échange cationique et la texture des sols.

Théoriquement, la baisse importante de pH du sol favoriserait la solubilisation (Adams, 1981) de l'Al des boues et du sol et la formation d'ions libres dans la phase aqueuse (Nelson et Campbell, 1991) et provoquerait ainsi la phytotoxicité du métal en question (Andersson, 1988). Ces hypothèses ont été appuyées par les résultats des autres expériences de cette étude (Tableaux 14 et 16).

4.3.1.2 Valeurs de pH mesurées huit semaines après l'épandage de boues

En ce qui concerne l'évolution du pH durant la culture de l'orge, les données du Tableau 12 montrent qu'aucun pH mesuré huit semaines après l'épandage de boues n'était significativement différent de celui mesuré plus tôt, deux semaines après l'épandage de boues. En d'autres termes, l'évolution du pH n'était pas significative durant les six semaines de culture.

Par ailleurs, les boues d'épuration sont composées majoritairement de matières organiques ([C] = 25 %; Tableau 8). La décomposition de la MO en produisant des acides organiques et la respiration des microorganismes vivants dans les boues et le sol

devraient, théoriquement, contribuer à abaisser le pH du sol. Il semble donc que cet apport ne soit pas significatif par rapport au pouvoir tampon du sol et que l'hydrolyse de l'Al en solution dans le sol soit pratiquement terminée deux semaines après l'épandage de boues. Il est néanmoins intéressant de souligner que les écart-types des quadruplicata soient devenus plus importants après huit semaines (Tableau 12), suggérant des variations entre les répétitions, des réactions chimiques et/ou biologiques dans le sol amendé de boues.

4.3.1.3 Modélisation

Pour améliorer la compréhension des effets du pH initial du sol récepteur, du type et de la dose d'épandage de boues sur le pH final du sol amendé de boues, un modèle de régression multiple linéaire a été développé en utilisant les valeurs mesurées 2 semaines après l'épandage:

$$\begin{aligned}
 \text{pH}_{\text{final}} = & 1.107 & + & 0.847 \text{ pH}_{\text{initial}} & - & 0.283 [\text{Al}] \text{ d'alun} & - & 0.001 \text{ Dose} & & (24) \\
 & (\pm 0.173) & & (\pm 0.030; & & (\pm 0.027; & & (\pm 0.0003; & & \\
 & & & r^2=0.81) & & r^2=0.92) & & r^2=0.93) & &
 \end{aligned}$$

où [Al] d'alun signifie la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées (Tableau 8); les valeurs entre parenthèses représentent les erreurs type des coefficients de régression, alors que les r^2 représentent la variance expliquée avec l'ajout de chaque variable.

Ce modèle indique de nouveau, que l'influence du pH initial du sol récepteur sur le pH final du sol est plus importante que celle du type et de la dose d'épandage de boues. Lorsque le type et la dose d'épandage sont fixes, un changement d'une unité du pH initial serait suivi par une augmentation ou une baisse d'environ 0.8 unité du pH final. L'influence du type de boue et de la dose d'épandage sur le pH final du sol amendé de boues était relativement faible. Cependant, leur présence dans l'équation augmente significativement la variance expliquée.

4.3.2 Concentration en éléments extractibles par la solution Mehlich 3

L'épandage de BT avec la dose de 270 kg N_T/ha a provoqué une augmentation des concentrations en Ca et en P extractibles par la solution Mehlich 3 dans le sol comparativement au sol récepteur original. L'augmentation des concentrations en P, K et Ca suite à l'épandage de BA1 et BA2 n'était cependant pas significative (Tableau 13). Théoriquement, l'épandage de BA1 et BA2 avec les deux doses de 100 et 270 kg N_T/ha, ainsi que l'épandage de BT avec la dose de 100 kg N_T/ha, aurait dû également provoquer la hausse de la concentration de ces éléments extractibles. Cette augmentation, si elle a eu lieu, était cependant sous la limite de détection. Par ailleurs, à cause du pH constant de la solution extractive (environ 2.8; Tableau 7), les concentrations ne variaient pas en fonction du pH du sol.

L'influence du type et de la dose d'épandage de boues sur la concentration en Al extractible par la solution Mehlich 3 était évidente. L'épandage de BT et ce, peu importe

la dose, n'a pas augmenté la concentration en Al. Par contre, pour les traitements avec épandage de BA1 et BA2, l'augmentation de la dose d'épandage a provoqué une augmentation de la concentration en Al extractible par la solution Mehlich 3. En effet, la BT ne contient pas d'Al provenant de l'alun. L'Al contenu dans ce type de boue se trouverait principalement sous formes non échangeables (ex. structurales), tandis qu'une partie de l'Al contenu dans les BA1 et BA2 provient de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées. Cette partie de l'Al devrait exister principalement sous formes complexées avec la MO et adsorbées sur les particules. Ces formes d'Al devraient être mobiles et extractibles par la solution Mehlich 3 si on considère à la fois le faible pH (2.8) et les concentrations élevées en NH_4^+ (0.265 N) et EDTA (0.001 M) (Tableau 7) de la solution extractive.

L'extraction Mehlich 3 est largement utilisée pour étudier la spéciation des éléments dans le sol, qui varie en fonction des conditions environnementales (Zhang et al., 1995). Les éléments extractibles par la solution Mehlich 3 sont considérés comme assimilables pour les plantes (CPVQ, 1988). Alors que l'augmentation de la concentration en éléments nutritifs extractibles par la solution Mehlich 3, tels le Ca, Fe, K et P, favoriserait la croissance de l'orge, l'augmentation de la concentration en Al dans la fraction assimilable aurait un impact négatif sur la croissance de cette plante.

Tableau 13 Influence du type et de la dose d'épandage de boues sur la concentration ($\mu\text{g/g}$, moyenne \pm écart-type, $n = 3$) en minéraux extractibles par la solution Mehlich 3

	Al	Ca	K	P
Sol récepteur	730 \pm 42	510 \pm 19	49 \pm 7	30 \pm 4
BT-100†	760 \pm 16	540 \pm 12	56 \pm 3	40 \pm 6
BA1-100	990 \pm 90*	550 \pm 34	55 \pm 11	38 \pm 5
BA2-100	1130 \pm 176*	490 \pm 32	51 \pm 3	31 \pm 4
BT-270	780 \pm 21	610 \pm 11*	62 \pm 7	52 \pm 3*
BA1-270	1190 \pm 40*	540 \pm 27	57 \pm 5	43 \pm 9
BA2-270	1550 \pm 26**	560 \pm 20	58 \pm 8	38 \pm 7

* ou **: La concentration était plus élevée que celle du sol récepteur aux niveaux de confiance de 5 % ou 1 % (test Student).

† BT-100: Boue témoin, dose d'épandage 100 kg N_T/ha, et ainsi de suite.

4.3.3 Concentration en Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues

La concentration en Al polymère, estimée par la différence entre l'Al dissous et l'Al monomère total (Figure 2), se situait sous la limite de détection ($0.7 \mu\text{M}$). Par conséquent, seulement l' Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues a été considéré. Les données du Tableau 14 montrent que la $[\text{Al}^{3+}]$ dans la solution était reliée négativement au pH de la solution et positivement à la concentration en Al dans les boues provenant de l'ajout d'alun aux eaux usées et à la dose d'épandage pour BA2 et BA1.

Tableau 14 Concentration (μM , moyenne \pm écart-type, n = 4) en Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues

pH	100 kg N _T /ha			270 kg N _T /ha		
	BT	BA1	BA2	BT	BA1	BA2
4.1	2.7 \pm 04†	2.5 \pm 09†	4.3 \pm 11†	2.9 \pm 06†	4.0 \pm 09†	24.5 \pm 3.9
4.3	1.5 \pm 03†	1.6 \pm 02†	3.1 \pm 07†	1.5 \pm 04†	2.8 \pm 07†	16.4 \pm 1.8
4.4			3.4 \pm 06			
4.5	1.3 \pm 02†	1.2 \pm 05†	2.5 \pm 06	0.8 \pm 02†	1.9 \pm 07	13.3 \pm 2.6†
4.7	0.9 \pm 04	0.8 \pm 03	1.6 \pm 02†	0.7 \pm 03†	0.9 \pm 03	9.3 \pm 1.9†
4.8				0.6 \pm 02		
4.9	0.4 \pm 01†	0.6 \pm 01†	1.5 \pm 03†	0.3 \pm 01†	0.6 \pm 02†	7.0 \pm 1.5†
5.0		0.3 \pm 02				
5.1	0.3 \pm 01	0.1 \pm 004†	0.9 \pm 03†	0.5 \pm 02	0.3 \pm 01†	3.0 \pm 0.5†
5.6						0.3 \pm 01
6.1	0.003†	0.003†	0.005	0.003†	0.005	0.003†
6.4		8E-4				
6.5	2.5E-4		4.1E-4†	2.5E-4	3.9E-4†	5.2E-4†

† Le pH de la solution a été ajusté.

4.3.3.1 Effet du pH

L'augmentation du pH a causé une diminution de la $[Al^{3+}]$. À partir du pH 6.1, la $[Al^{3+}]$ est devenue très faible. Ces résultats indiquent que l'augmentation du pH abaisse la solubilité de l'Al et augmente la concentration relative en espèces hydroxo-Al ($[Al(OH)_n^{3-n}]$) (Kinraide, 1991) et que ces deux tendances donnent lieu à une baisse de $[Al^{3+}]$.

La figure 6 a et b montre que la régression entre le pAl et le pH dans la solution du sol, pour les deux doses, est linéaire avec des coefficients de détermination (r^2) > 0.88 pour un type de boues donné. Les courbes de régression entre le pAl et le pH de la solution du sol sont cependant différentes suivant le type de boue. Lorsque les pH du sol amendé de boues sont inférieurs à 5.1, les pentes des courbes sont, comme dans le cas de la solution de boues (figure 4), toujours inférieures à 3 et différentes de la valeur de 3 prédite pour la solubilité de $Al(OH)_3(s)$. La $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues serait donc régularisée davantage par l'échange entre l'ion H^+ et l' Al^{3+} sur la MO que par la dissolution d'une phase $Al(OH)_3$ minérale. Par ailleurs, les pentes des courbes sont proches de 3 lorsque les pH sont supérieurs à 5.5, due probablement à la formation de $Al(OH)_3$ amorphe (Walker et al., 1990), comme il a été expliqué dans le cas des boues pures (section 4.2).

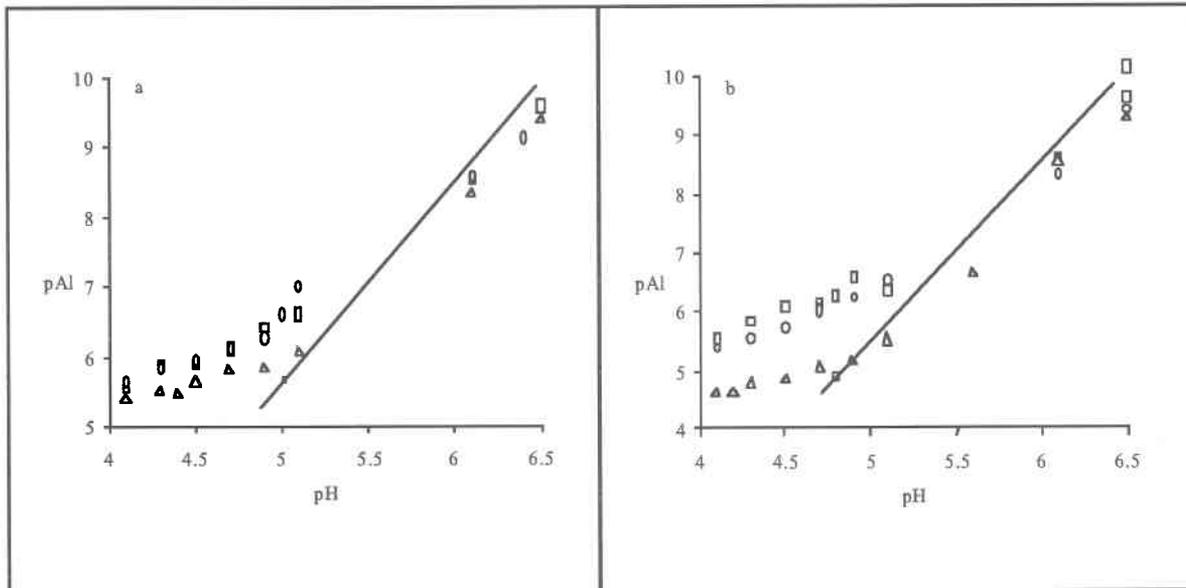


Figure 6 Régression entre le pAl et le pH en solution dans le sol amendé de boues. a) dose d'épandage de 100 kg N_T/ha; b) dose d'épandage de 270 kg N_T/ha. Symboles : (□) BT, (○) BA1, (Δ) BA2, (--) Al(OH)₃ micro - cristalline ($K_{s_0} = 10^{9.35}$; voir la droite en pointillée)

4.3.3.2 Effet du type de boues et de la dose d'épandage

L'épandage des BA2 et BA1 a provoqué une augmentation de la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol en comparaison avec celle de BT. Lorsque le pH et la dose d'épandage étaient comparables, la $[Al^{3+}]$ la plus élevée se retrouvait aux traitements avec la BA2 et la moindre aux traitements avec BT. Ces résultats impliquent que les variations en $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues suivaient celles de la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées. Lorsque le pH et le type de boue étaient identiques, l'augmentation de la dose d'épandage de BA2 et BA1 augmentait normalement la $[Al^{3+}]$ (Tableau 14). Cependant, lorsque le pH était supérieur à 6.1 et que la $[Al^{3+}]$ était très faible, l'influence du type et la dose d'épandage de boues était presque atténuée (Tableau 14).

Selon le principe du traitement des eaux avec l'alun (Couillard, 1983, 1992 ; Tardat-Henry, 1989), le taux de complexation de l'Al par la MO dans les trois types de boue doit être proportionnel à la concentration en Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées. L'augmentation de la dose d'épandage de BA2 (qui a le taux de l'Al complexée par la MO le plus élevé) et BA1 doit résulter en une augmentation du taux de complexation de l'Al par la MO dans le sol amendé de boues. Par ailleurs, Cronan et al. (1986) et Walker et al. (1990) ont observé que la solubilité de l'Al dépend non seulement du pH de la solution du sol mais aussi du degré de saturation de la MO en Al. Ainsi, plus le degré de saturation est bas, plus la pente de la courbe de régression est

faible. L'effet du taux d'Al sur la pente de régression entre le pAl et le pH semble adéquat pour expliquer les courbes différentes observées à la Figure 6. Par contre, en comparaison avec la Figure 4, les courbes de la Figure 6 représentant les trois types de boues sont davantage rapprochées. Il semble que l'absorption des boues par le sol ait atténué l'effet du taux de complexation de l'Al par la MO.

L'influence du pH sur la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues, ainsi que l'atténuation de l'influence du type et de la dose d'épandage de boues sur la $[Al^{3+}]$ lorsque le pH est élevé (supérieur à 6.1), refléteraient la prédominance du pH dans le contrôle de la $[Al^{3+}]$. En fait, l'analyse des résultats du tableau 14 et de la régression multiple démontre que l'influence du pH sur la $[Al^{3+}]$ est plus importante que celle du type de boues (équation 25). Dans l'équation 25, les valeurs originales des concentrations en Al^{3+} dans la solution du sol amendé de boues ont été transformées en logarithmes négatifs à cause de la distribution log-normale ainsi que l'hétérogénéité de la variance (test de Kolmogorov-Smirnov, $P < 0.001$; test de Bartlett, $P < 0.005$).

$$pAl = 1.724 pH_{final} - 0.289 [Al] \text{ d'alun} - 7.799 \quad (25)$$

$$\begin{matrix} (\pm 0.065; \\ r^2=0.90) \end{matrix} \quad \begin{matrix} (\pm 0.055; \\ r^2=0.94) \end{matrix} \quad (\pm 0.355)$$

où $pAl = -\log([Al^{3+}])$; $[Al]$ d'alun signifie la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées (tableau 8); les valeurs entre

parenthèses représentent les erreurs type des coefficients de régression, alors que les r^2 représentent la variance expliquée avec l'ajout de chaque variable.

4.3.4 Conclusion

- 1) L'épandage des boues BA2 et BA1 a provoqué une baisse des pH initiaux du sol récepteur. Cet abaissement était plus marqué lorsque les pH initiaux du sol récepteur se situaient à 6.5 ou 5.1 et avec la dose d'épandage apportant 270 kg N_T /ha. La baisse du pH du sol est attribuable à l'hydrolyse de l'Al mobilisé des boues d'alun dans la solution. Le changement du pH était pratiquement terminé après les deux semaines suivant l'épandage de boues d'alun, car durant une période subséquente de six semaines, une variation non significative du pH final du sol amendé de boues a été constatée. Par ailleurs, le pH final du sol amendé de boues était relié directement au pH initial du sol récepteur.
- 2) L'épandage de boues d'alun (BA1 et BA2) a augmenté significativement la concentration en Al extractible par la solution Mehlich 3. Plus la dose d'épandage était élevée, plus l'augmentation a été appréciable. L'augmentation des concentrations en P, K et Ca extractibles par la solution Mehlich 3 suite à l'épandage de boues était seulement détectable avec l'épandage de BT à la haute dose de 270 kg N_T /ha, ce qui laisse

présager que la concentration en Al présent sous formes extractibles dans les boues d'alun était plus élevée que celles du P, K et Ca.

- 3) Une relation négative a été établie entre la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues et l'augmentation du pH. L'épandage de chaque type de boues a donné lieu à une courbe différente de régression entre le pAl et le pH de la solution du sol. La pente de la courbe était toujours inférieure à 3, différente de la prédiction par la solubilisation de $Al(OH)_3(s)$, mais similaire à celle obtenue pour la solution de boues. L'échange entre le H^+ et l' Al^{3+} complexé à la MO serait donc la source principale de l' Al^{3+} , plutôt que la dissolution de la phase minérale. Pour des valeurs de pH comparables, la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues était liée à la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux et à la dose d'épandage de boues pour BA2 et BA1, indiquant que l'Al des boues d'alun était plus mobile que celui du sol.

4.4 Effets de l'épandage de boues d'alun sur la croissance de l'orge

4.4.1 Taux de germination

Même si le taux de germination variait de 50 % et 93 % (Tableau 15), l'analyse de la variance (SAS, 1992, version 6.08) a néanmoins démontré que le pH initial du sol récepteur, le type et la dose d'épandage de boues n'influençaient pas de manière significative ($P > 0.05$) la germination des semences. Dès lors, l'épandage de boues d'alun ne semblait pas avoir d'impact sur la germination de l'orge. Selon la littérature scientifique, l'influence de l'Al des boues d'alun sur les réactions physiologiques et biochimiques durant le stade de germination n'est pas évidente. Shen et al. (1993) ont rapporté que le traitement avec l'Al ne changeait ni le taux de germination ni l'activité amylolytique chez le blé. Aussi, Rengasamy et al. (1980) ont attribué la réduction de la germination du maïs suite à l'application de 20 tonnes/ha de boues d'alun à la condition anaérobie du sol rouge-brun.

Tableau 15 Taux de germination (moyenne \pm écart-type, n = 4)

Boue-Dose	pH initiaux du sol récepteur		
	4.5	5.1	6.5
BT-100	75 \pm 12.9	65 \pm 17.3	73 \pm 15
BA1-100	80 \pm 14.1	78 \pm 9.6	85 \pm 5.8
BA2-100	80 \pm 8.2	83 \pm 17.1	78 \pm 12.6
BT-270	73 \pm 9.6	50 \pm 14.1	93 \pm 5.0
BA1-270	78 \pm 9.6	93 \pm 9.6	90 \pm 14.1
BA2-270	83 \pm 9.6	85 \pm 5.8	78 \pm 12.6

4.4.2 Symptômes au niveau des racines

Les différents traitements (Tableau 5) ont été suivis en regard de la variation de la croissance de l'orge. Les plantes dont la croissance était faible présentaient une réduction de l'allongement des racines principales et du développement des racines latérales et une coloration brune des racines (Figure 7). Ces symptômes sont typiques de la phytotoxicité de l'Al, tels qu'indiqués par Foy (1974), Rost-Siebert (1984) et Delhaize et Ryan (1995). Il semble donc que la réduction de la croissance des racines soit principalement imputable à la phytotoxicité de l'Al.

4.4.3 Relation entre la croissance racinaire et aérienne

La Figure 8 montre que la relation entre la biomasse (sèche) aérienne et racinaire était très linéaire ($r^2 = 0.94$; $P < 0.001$) et indépendante des traitements, indiquant que la croissance aérienne de l'orge était aussi sensible à l'Al que pouvait l'être la croissance racinaire.

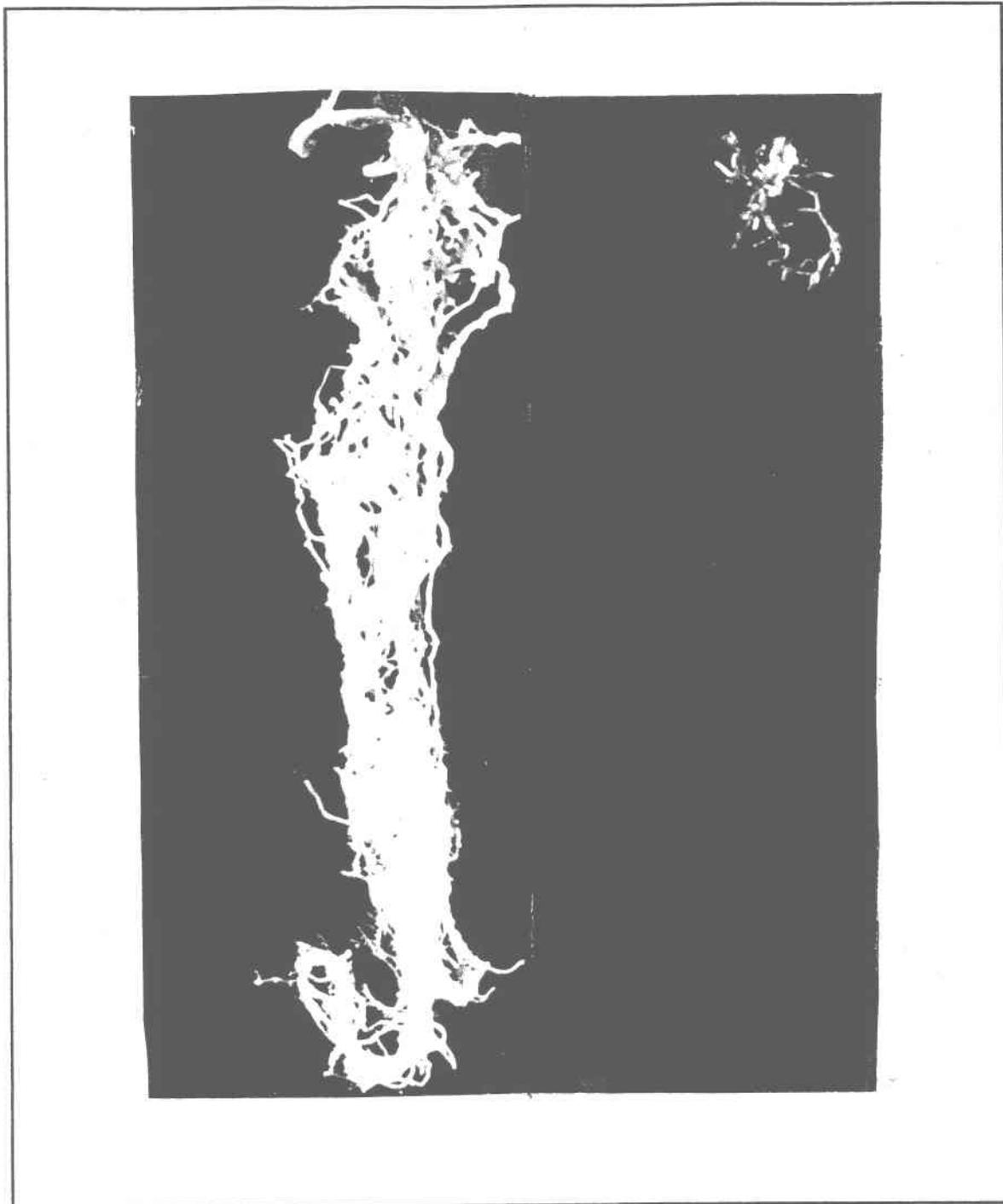


Figure 7 Symptômes de la toxicité de l'Al chez l'orge: réduction de l'élongation des racines principales et du développement des racines latérales, ainsi que changement de la couleur. A droite, racines endommagées suite à l'épandage de boues d'alun. A gauche, racines des plantes traitées avec la boue témoin

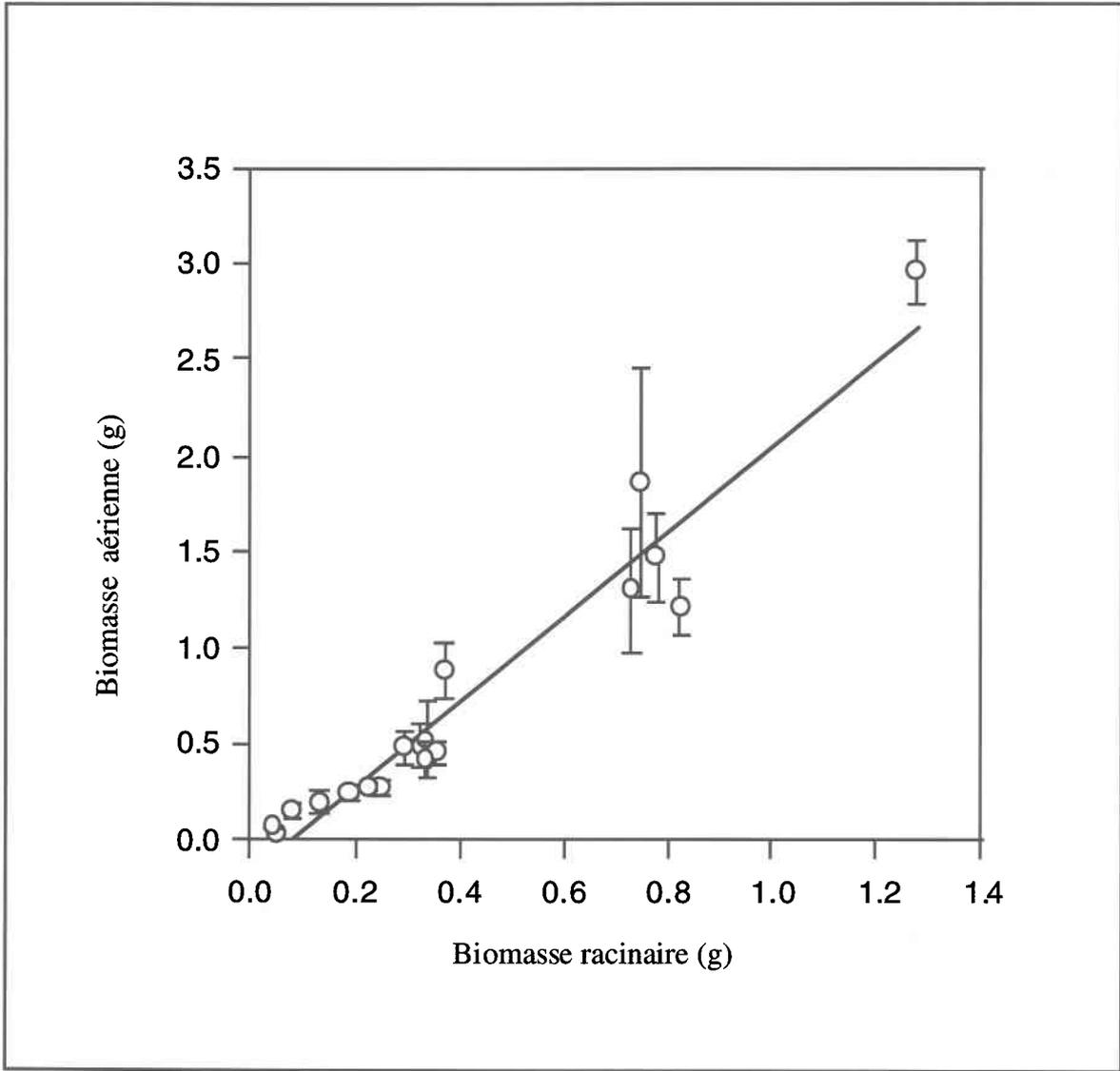


Figure 8 Relation entre la biomasse sèche racinaire et aérienne chez l'orge

† Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types.

4.4.4 Effet des facteurs traités sur la croissance

En raison de la relation très significative entre la biomasse sèche aérienne et celle racinaire (Figure 8), la biomasse (sèche) aérienne, qui est plus importante que celle racinaire en agriculture, a été utilisée pour illustrer la croissance de l'orge.

A cause de la distribution log-normale ainsi que l'hétérogénéité de la variance (test de Kolmogorov-Smirnov, $P < 0.001$; test de Bartlett, $P < 0.005$) des valeurs originales des biomasses aériennes, les données ont été transformées en logarithmiques et représentées à la Figure 9. Compte tenu des interactions très significatives entre les facteurs traités (pH initial, type de boues et dose d'épandage; Tableau 16), leur relation avec la biomasse aérienne n'était pas simplement additive. Une analyse des moyennes pour élucider la nature des interactions a donc été effectuée (Figure 9).

Tableau 16 Analyse de la variance

Variable dépendante: Biomasse aérienne logarithmique

Source de variation	F	P
pH initial	565.6	< 0.001
Dose d'épandage	6.7	0.012
Type de boues	215.3	< 0.001
pH initial x dose	13.0	< 0.001
pH initial x Type de boues	18.1	< 0.001
Dose x Type de boues	67.6	< 0.001
pH initial x Dose x Type de boues	3.6	0.011

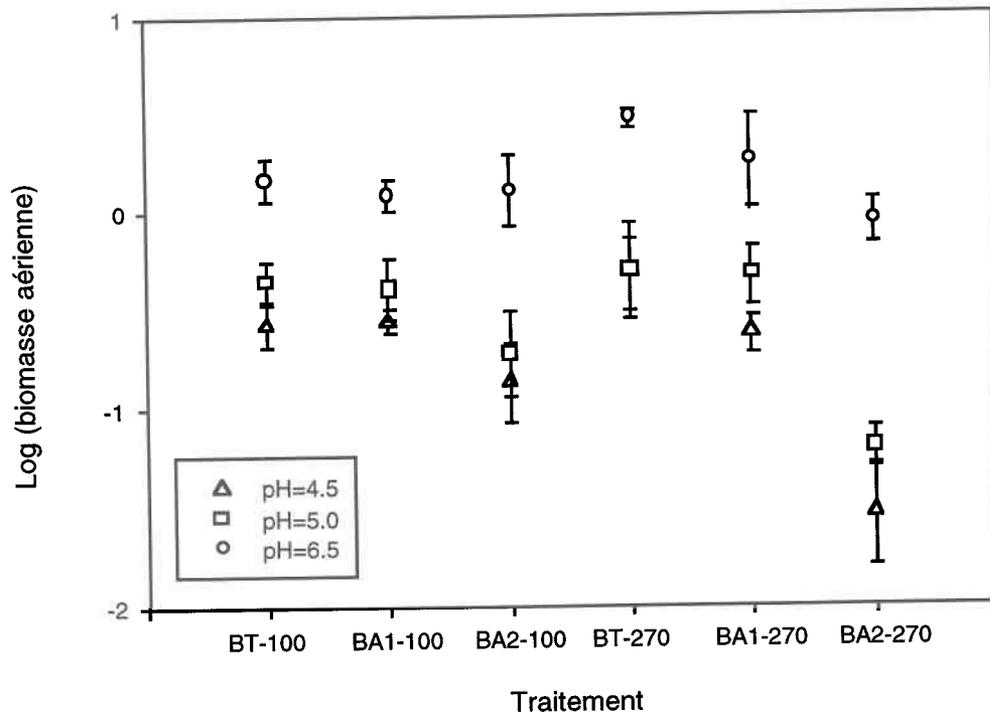


Figure 9. Effets des facteurs traités sur les moyennes de log (biomasse aérienne de l'orge)

† Les barres d'erreurs correspondent aux intervalles de confiance à 95%.

4.4.4.1 pH initial du sol récepteur

Les données apparaissant au Tableau 16 montrent que le pH initial du sol récepteur était le facteur le plus important influençant la croissance des plantes ($F = 565.6$; $P < 0.001$). Ainsi, l'augmentation de la biomasse aérienne était en relation positive avec l'augmentation du pH initial (Figure 9). Malgré le changement du pH du sol après l'épandage de boues (Tableau 12), les biomasses aériennes des plantes traitées au pH initial du sol récepteur de 6.5 étaient significativement plus élevées que celles des plantes traitées aux pH initiaux du sol récepteur de 4.5 et 5.1. La relation entre le pH et la croissance de l'orge s'expliquerait en partie par un abaissement de la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues (Tableau 14), suite à la hausse du pH du sol.

4.4.4.2 Type de boues

Le type de boues influençait également la croissance de l'orge ($F = 215.3$; $P < 0.001$; Tableau 16). Lorsque le pH initial et la dose d'épandage étaient identiques, l'accumulation de la biomasse aérienne la plus élevée a été observée aux traitements avec BT et la plus faible se retrouvait toujours aux traitements avec BA2 (Figure 9). Cependant, lorsque la dose d'épandage était de 100 kg N_T /ha et que le pH initial était fixe, le changement du type de boues n'affectait pas la croissance de l'orge de façon significative, indiquant que la toxicité de l'Al des boues d'alun n'apparaissait pas à cette dose d'épandage. Dès lors, l'Al des boues d'alun ne devrait pas présenter une menace pour la croissance de l'orge lorsque la dose d'épandage est inférieure à 100 kg N_T /ha.

Par contre, lorsque la dose d'épandage s'élevait à 270 kg N_T/ha, les biomasses aériennes des plantes traitées avec BA2 étaient significativement inférieures à celles des plantes traitées avec BT et/ou BA1. En général, à tous les pH initiaux du sol récepteur, l'épandage de BA2 avec la dose de 270 kg N_T/ha amenait une réduction de la croissance de l'orge.

L'épandage de BA2 était suivi d'une baisse du pH du sol (Tableau 12) et d'une augmentation importante de la [Al³⁺] dans la solution (Tableau 14) et expliquerait ainsi les résultats obtenus. Par exemple, lorsque le pH initial du sol récepteur était de 6.5 et que la dose d'épandage était 270 kg N_T/ha, le changement du type de boues a résulté en une variation significative de la biomasse aérienne, BT > BA1 >> BA2. Cette variation était proportionnelle à la [Al³⁺] en solution dans le sol amendé de boues (Tableau 14).

4.4.4.3 Dose d'épandage de boues

Même si le Tableau 16 montre que la dose d'épandage était aussi un facteur significatif (F = 6.7; P = 0.012), l'effet de la dose d'épandage de boues sur la croissance de l'orge variait selon le pH du sol et le type de boues. Ainsi, lorsque les pH initiaux du sol étaient de 4.5 et 5.1, le changement de la dose d'épandage de BT et BA1 n'a pas provoqué de variation significative dans la croissance de l'orge (Figure 9). Lorsque le pH initial montait à 6.5, l'augmentation de la dose d'épandage des BT et BA1 était suivie d'une

augmentation très importante de la biomasse aérienne, BT-270 >> BT-100 et BA1-270 > BA1-100.

Évidemment, l'augmentation de la dose d'épandage de boues augmente à la fois la quantité apportée d'Al et d'éléments nutritifs (N, P, K, Ca, Mg, Fe, etc.) contenus dans les boues (Tableau 8). L'augmentation de la teneur en éléments nutritifs accroît non seulement la biodisponibilité de ces éléments essentiels qui favorisent la croissance des plantes (Heller et al., 1989), mais aussi diminue la toxicité de l'Al. Cette réduction de la toxicité serait causée par la réduction de l'activité de l'Al, par la compétition des autres cations avec l'Al pour se fixer sur les sites d'absorption à la surface des racines (Kinraide et Parker, 1987a) et à la formation de précipités Al-PO₄ (Clarkson, 1966; McCormick et Borden, 1974), ce qui diminuerait la concentration en Al en solution dans le sol. Par ailleurs, l'augmentation de la dose d'épandage des BT et BA1 ne provoquait pas une augmentation importante de la [Al³⁺]. Lorsque le pH initial était 6.5, la [Al³⁺] en solution dans le sol était très faible (Tableau 14) et la disponibilité des éléments nutritifs devenait le facteur clé pour la croissance des plantes (Heller et al., 1989). D'ailleurs, la comparaison entre les traitements avec le pH initial du sol récepteur de 6.5 supporte cette hypothèse, puisque l'augmentation de la dose d'épandage de BT a provoqué une augmentation très significative de la croissance de l'orge lorsque la [Al³⁺] en solution dans le sol restait constante et très faible ($2.5 \times 10^{-4} \mu\text{M}$).

Contrairement à l'effet observé lors des traitements avec les BT et BA1, l'augmentation de la dose d'épandage de BA2 s'accompagnait d'une réduction de la croissance de l'orge aux pH initiaux du sol récepteur de 4.5 et 5.1. Cet effet n'était significatif au pH 6.5. Selon Rengasamy et al. (1980) et Heil et Barbarick (1989), qui ont étudié l'effet de l'épandage des boues d'alun issues du traitement de l'eau potable sur la croissance des plantes, l'effet négatif de l'Al des boues d'alun sur le développement des végétaux neutralise l'effet fertilisant des boues lorsque la dose d'épandage est élevée. Dans le présent travail, l'effet négatif de l'augmentation de la dose d'épandage de BA2 sur la croissance de l'orge a été expliqué partiellement par la baisse du pH final du sol amendé (Tableau 12) et l'augmentation de la $[Al^{3+}]$ dans la solution (Tableau 14). Cet effet négatif dépasse l'effet positif de l'augmentation de la quantité d'éléments nutritifs apportée.

4.4.4 Modélisation

Puisque le pH du sol, le type et la dose d'épandage de boues sont tous des facteurs significatifs influençant la croissance de l'orge (Tableau 16), un modèle de régression multiple linéaire impliquant tous ces éléments apparaît nécessaire. Par ailleurs, le pH final du sol amendé de boues devrait constituer le meilleur outil de prédiction sur la croissance des plantes, car les végétaux sont cultivés au pH final.

En plus, dans la pratique de l'épandage des boues, le pH du sol récepteur doit être supérieur à 6.0 (MENVIQ et MAPAQ, 1991), la modélisation de la croissance des

plantes en séparant les données provenant des traitements avec les pH initiaux inférieurs et supérieurs à 6 révérait donc d'un intérêt pratique.

1) aux pH initiaux de 4.5 et 5.1

$$\begin{aligned} \text{Biomasse} &= 0.501 \text{ pH}_{\text{final}} + 0.0005 \text{ Dose} - 2.127 & (26) \\ \text{aérienne} & & \\ & (\pm 0.044; & (\pm 0.0002; & (\pm 0.212) \\ & r^2=0.70) & r^2=0.75) & \end{aligned}$$

2) au pH initial de 6.5:

$$\begin{aligned} \text{Biomasse} &= 0.453 \text{ pH}_{\text{final}} + 0.001 \text{ Dose} - 2.891 & (27) \\ \text{aérienne} & & \\ & (\pm 0.059; & (\pm 0.0003; & (\pm 0.384) \\ & r^2=0.39) & r^2=0.76) & \end{aligned}$$

où les valeurs entre parenthèses représentent les erreurs de type des coefficients de régression, alors que les r^2 représentent la variance expliquée avec l'ajout de chaque variable.

On note que, lorsque le pH final est utilisé dans la régression multiple, le type de boue devient un facteur non significatif envers la croissance des plantes. En effet, tel que démontré à la section 4.3.1.3, le pH final est fonction du pH initial, du type et de la dose

d'épandage de boues (Tableau 12). Puisque la dose d'épandage influence non seulement le pH final du sol amendé de boues, mais aussi la quantité des éléments nutritifs apportés au sol par l'épandage (Tableau 8), ce facteur continue à contribuer additivement à la variance expliquée des deux régressions multiples. L'augmentation de la teneur en éléments nutritifs favorise la croissance des plantes (Heller et al., 1989). Donc, le modèle de prédiction de la croissance des plantes devrait contenir ces deux facteurs.

4.4.5 Assimilation des éléments et de l'eau

Tel que mentionné à la section 2.6.4, l'influence de l'Al sur l'assimilation et le métabolisme des éléments nutritifs, tels le P, K et Ca, est un des mécanismes de la phytotoxicité de cet élément. La réduction de la concentration en éléments nutritifs dans les tissus aériens peut alors être perçue comme un dommage indirect résultant de l'effet toxique de l'Al vis-à-vis des tissus racinaires (Taylor, 1988).

4.4.5.1 P, K et Ca

Une analyse de variance montre que le type et la dose d'épandage des boues n'influençaient pas significativement les concentrations en P, en K et en Ca dans la partie aérienne des plantes. Ces résultats démontrent que l'épandage de boues d'alun avec les deux doses de 100 et 270 kg N_T/ha n'avait pas d'effet sur la concentration de ces éléments nutritifs dans la partie aérienne et que la réduction de la croissance de l'orge

(Tableau 16) était indépendante de la concentration de ces éléments au niveau de la partie aérienne.

Le Tableau 17 montre, cependant, que la concentration en P dans la partie aérienne des plantes présentait une tendance à s'accroître avec l'augmentation du pH (initial ou final) du sol. Selon Clarkson (1966), le P en solution peut être précipité avec l'Al provoquant une réduction de la biodisponibilité du P, et donc une diminution de son entrée dans les racines et de sa translocation subséquente à la partie aérienne. Dans le cadre de cette étude, le pH initial de 6.5 du sol récepteur a augmenté le pH final du sol amendé de boues en comparaison avec ceux correspondants aux pH 4.5 et 5.1 (Tableau 12). A pH élevé (6.5), la solubilité de l'Al ainsi que la précipitation de $AlPO_4$ à partir de la solution du sol devraient être faibles et dans de telles conditions, la biodisponibilité du P devrait être élevée, ce qui provoquerait une accumulation importante en P dans la partie aérienne. Cependant, lorsque la concentration en Al dans les tissus aériens était élevée, comme dans le cas des traitements au pH initial du sol récepteur de 4.5 avec BA2-270 kg N_T /ha et où la croissance des plantes était très faible, la concentration tissulaire en P était plus élevée que dans les autres traitements ($P < 0.05$). Ce phénomène, soit la forte concentration en Al dans les tissus s'accompagnant d'une forte concentration en P, peut s'expliquer par l'effet de co-précipitation d'Al et P dans les tissus lorsque la solution de culture ainsi que la solution intracellulaire ont une concentration en Al élevée (Hutchinson et al., 1986a). Cette co-précipitation peut être vue comme un mécanisme de

détoxification de l'Al chez certaines plantes. Enfin, l'influence du type et de la dose d'épandage de boues sur la concentration en P dans les tissus aériens était irrégulière et les variations entre les répétitions importantes (Tableau 17), à l'exception des traitements au pH 4.5 avec BA2-270 kg N_T/ha (tels que discutés ci-haut).

L'assimilation du K dans la partie aérienne ne variait pas significativement en fonction du pH du sol, du type et de la dose d'épandage des boues. Cependant, la concentration en K présentait des valeurs plus faibles aux traitements avec le pH initial du sol récepteur de 6.5 que celles issues des traitements avec les pH initiaux de 4.5 et 5.1. Puisque les traitements avec le pH initial du sol récepteur de 6.5 étaient suivis d'une croissance importante de l'orge (Tableau 17), il est possible que la croissance à ce pH initial provoque une dilution de la concentration en K.

La concentration en Ca dans la partie aérienne variait selon le pH du sol. Ainsi, aux traitements avec le pH initial du sol récepteur de 6.5, la concentration en Ca dans les tissus aériens était significativement ($P < 0.01$) plus faible que celle aux traitements avec les pH initiaux de 4.5 et/ou 5.1 (Tableau 17). Il semble donc que la croissance des plantes amène une dilution de la concentration en Ca (Figure 10). En fait, selon Heller et al. (1989), dans des stades de croissance des plantes, la croissance des tissus peut être plus importante que l'absorption des minéraux, ce qui fait que la concentration peut diminuer provisoirement, bien que la quantité absorbée augmente globalement.

Tableau 17 Concentrations (moyenne \pm écart-type) en Al, P, K Ca et en eau dans la partie aérienne de l'orge

Boue-Dose	pH du sol récepteur	Al (mg/g)	P (mg/g)	K (mg/g)	Ca (mg/g)	Eau (%)
BT-100	4.5	0.13 \pm 0.05	1.16 \pm 0.20	21.6 \pm 1.08	2.59 \pm 0.82	86.08 \pm 2.72
BA1-100	4.5	0.09 \pm 0.003	1.02 \pm 0.22	19.5 \pm 0.56	3.05 \pm 0.26	84.19 \pm 4.38
BA2-100	4.5	0.12 \pm 0.01	2.72 \pm 1.62	17.3 \pm 0.20	4.23 \pm 0.44	86.74 \pm 2.10
BT-270	4.5	0.06 \pm 0.01	1.48 \pm 0.50	23.2 \pm 4.38	2.30 \pm 0.28	85.46 \pm 5.12
BA1-270	4.5	0.13 \pm 0.05	0.86 \pm 0.10	21.7 \pm 0.80	3.45 \pm 0.30	86.64 \pm 2.24
BA2-270	4.5	0.18 \pm 0.01*	4.19 \pm 2.20	15.7 \pm 0.28	3.94 \pm 0.22	90.83 \pm 4.08
BT-100	5.1	0.11 \pm 0.03	2.50 \pm 0.44	26.1 \pm 2.06	2.98 \pm 0.46	86.29 \pm 3.74
BA1-100	5.1	0.06 \pm 0.01	1.59 \pm 0.40	23.5 \pm 2.10	2.29 \pm 0.24	83.51 \pm 2.88
BA2-100	5.1	0.14 \pm 0.02	1.03 \pm 0.20	16.3 \pm 0.80	3.57 \pm 0.26	83.26 \pm 4.10
BT-270	5.1	0.07 \pm 0.02	1.26 \pm 0.24	26.4 \pm 1.70	2.91 \pm 0.42	86.09 \pm 3.18
BA1-270	5.1	0.09 \pm 0.02	1.27 \pm 0.34	28.6 \pm 2.32	3.06 \pm 0.44	85.89 \pm 4.44
BA2-270	5.1	0.23 \pm 0.10	3.52 \pm 1.46	13.2 \pm 0.26	3.42 \pm 0.24	85.36 \pm 2.20
BT-100	6.5	0.08 \pm 0.01	2.72 \pm 0.48	19.3 \pm 0.64	0.92 \pm 0.02	87.26 \pm 2.00
BA1-100	6.5	0.06 \pm 0.01	2.29 \pm 0.28	19.7 \pm 1.68	0.86 \pm 0.06	85.59 \pm 3.24
BA2-100	6.5	0.05 \pm 0.01	2.70 \pm 0.32	16.8 \pm 0.04	0.82 \pm 0.06	85.97 \pm 2.42
BT-270	6.5	0.13 \pm 0.07	2.66 \pm 0.44	17.6 \pm 0.06	0.86 \pm 0.04	86.34 \pm 1.50
BA1-270	6.5	0.11 \pm 0.02	2.52 \pm 0.46	17.0 \pm 0.42	1.23 \pm 0.06	87.66 \pm 3.54
BA2-270	6.5	0.12 \pm 0.02	2.76 \pm 0.54	17.7 \pm 0.38	0.93 \pm 0.10	88.43 \pm 5.08

*: La concentration était plus élevée que celle des autres traitements au même pH initial du sol récepteur au niveau de confiance de 5 %.

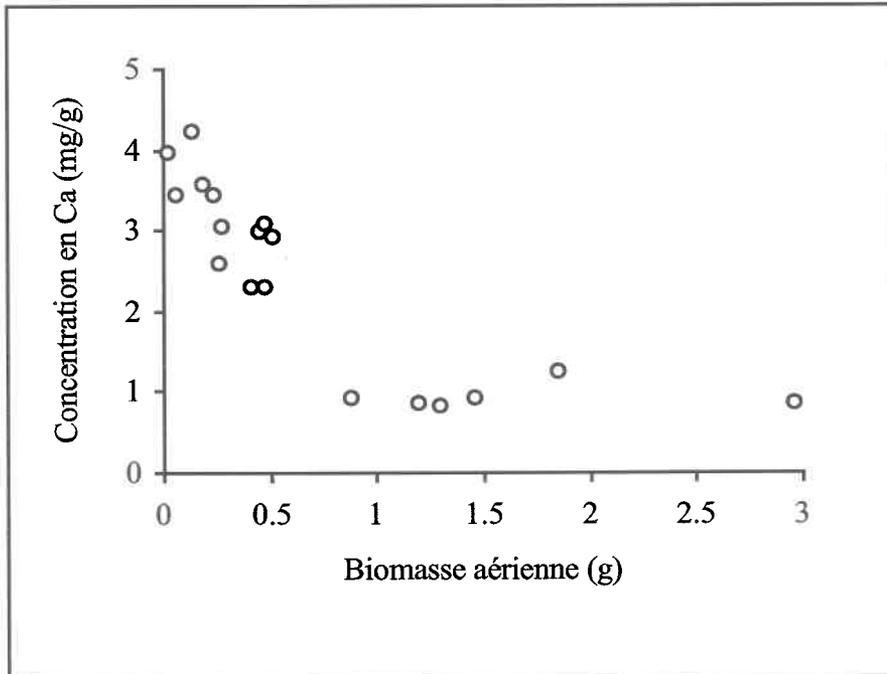


Figure 10 Dilution de la concentration en Ca de la partie aérienne par la croissance de l'orge

Selon la littérature étudiée, l'épandage de boues d'alun issues du traitement de l'eau potable produit des effets variables sur l'assimilation du P et ce, selon la dose d'épandage de boues et le type de sol récepteur. Rengasamy et al. (1980) ont observé que la concentration en P dans la partie aérienne de maïs augmentait lorsque la dose d'épandage de boues d'alun était de 2 tonnes/ha, alors que la dose de 20 tonnes/ha diminuait normalement cette teneur. Heil et Barbarick (1989) ont mentionné que, sur le sol Colby, l'épandage de 0 à 25 g de boues d'alun par kg de sol n'avait pas provoqué de variation de

la concentration en P dans la partie aérienne. Par contre, sur le sol Red Feather, lorsque la dose d'épandage changeait entre 0 et 5 et entre 20 et 25 g de boues par kg du sol, la concentration en P était réduite. Enfin, lorsque la dose d'épandage changeait entre 10 et 15 g de boues par kg du sol, la concentration en P restait constante.

Des études réalisées en utilisant la solution de culture ont aussi démontré que l'effet de l'Al sur l'absorption des éléments nutritifs variait selon les conditions expérimentales et les espèces des plantes. Par exemple, Foy (1974), Foy et al. (1978) et Göransson et Eldhuset (1987) ont montré que la concentration en P dans la partie aérienne était diminuée avec l'augmentation de la concentration en Al dans la solution chez le sapin blanc, l'épinette noire et le sapin jack. En contraste, Hutchinson et al. (1986a) ont observé une relation positive entre l'accumulation en P et en Al dans la partie aérienne chez le sapin rouge. Les études de Jones (1961) ont montré que l'Al n'avait pas d'effet sur l'assimilation de P chez l'orge, le seigle et chez une espèce de trèfle *Trifolium repens*.

La littérature décrit également que, par la compétition pour les sites d'absorption à la surface des racines, l'Al peut réduire l'intégration d'autres cations. Cependant, cet effet varie selon les espèces des plantes et d'autres conditions expérimentales. Par exemple, Alam (1981) a observé une réduction de la concentration en Ca, K, Mg et Mn dans la partie aérienne chez l'orge lorsque l'Al est ajouté dans la solution nutritive avec les concentrations de 0.2 ou 0.6 mM. Toutefois, Duncan et al. (1980) ont rapporté des résultats contraires. Ainsi, chez le sorgho, lorsque le pH du sol diminue de 5.5 à 4.4, les

concentrations en Fe, K et Mn dans la partie aérienne augmentent, même si la production des grains est réduite de 96 % due à la toxicité de l'Al. Selon Dinev et Stancheva (1993), de nombreux paramètres biochimiques et physiologiques doivent être caractérisés pour étudier la réponse des plantes au stress de l'Al.

Par ailleurs, les concentrations en P, K, Ca et Al dans la partie aérienne de l'orge étaient indépendantes des concentrations Mehlich 3 de ces éléments dans le sol amendé de boues (Tableau 13). Les coefficients de corrélation étaient normalement inférieurs à 0,2, même si les minéraux dans les fractions extractibles par la solution Mehlich 3 sont considérés assimilables (CPVQ, 1988). Cette absence de lien entre les fractions assimilables (Mehlich 3) et les concentrations mesurées chez les plantes laisse supposer qu'aucun de ces éléments n'étaient limitants, dans les conditions du présent travail, et que l'orge ne fait pas de consommation de luxe lorsque mis en présence d'un excès de P, K ou Ca.

4.4.5.2 Eau

En comparaison avec les traitements BT, l'épandage de boues d'alun n'a pas eu d'effet sur la concentration en eau dans la partie aérienne de l'orge (Tableau 17). Il s'ensuit que la concentration en eau était indépendante de la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol (Figure 11).

Cependant, puisque l'Al réduit la perméabilité membranaire à l'eau (Zhao et al., 1987), Blamey et al. (1993) ont indiqué que la réduction de la pénétration de l'eau dans les racines est l'effet principal de la toxicité de l'Al envers les plantes. En plus, Barcelo et

Poschenrieder (1990) ont signalé que les métaux lourds et l'Al affectent non seulement l'absorption mais aussi le transport et la transpiration de l'eau. Aussi, la réduction de la concentration en eau dans la plante à cause des traitements avec l'Al a été rapportée par Göransson et Eldhuset (1987) chez le bouleau lors d'expériences avec des solutions synthétiques. Dans le présent travail, cependant, l'influence de l'Al des boues d'alun sur l'absorption, le transport de l'eau des racines vers la partie aérienne et la transpiration n'était pas importante (Tableau 17). Selon Heller et al. (1989), la concentration en eau dans les tissus est le résultat de l'absorption de l'eau par les racines et les feuilles et la perte par la transpiration. Dans les cas des traitements avec les boues d'alun, le développement de la partie aérienne était proportionnel à celui des racines (Figure 8). La concentration constante en eau dans la partie aérienne signifierait que les capacités d'absorption et de transport de l'eau par les plantes et son transport étaient pratiquement proportionnelles à celle de la transpiration, c'est-à-dire qu'il existerait une régularisation biologique de l'équilibre de l'eau dans le corps, même si les symptômes de toxicité de l'Al apparaissaient au niveau des racines (Figure 8; Tableau 16). La divergence entre les résultats du présent travail et ceux des études ci-haut mentionnées pourrait être attribuée à la différence des conditions expérimentales, telles la durée de culture (plus de 40 jours dans le cadre du présent travail, alors que normalement inférieure à une semaine dans les études décrites précédemment) et les paramètres chimiques du milieu de culture.

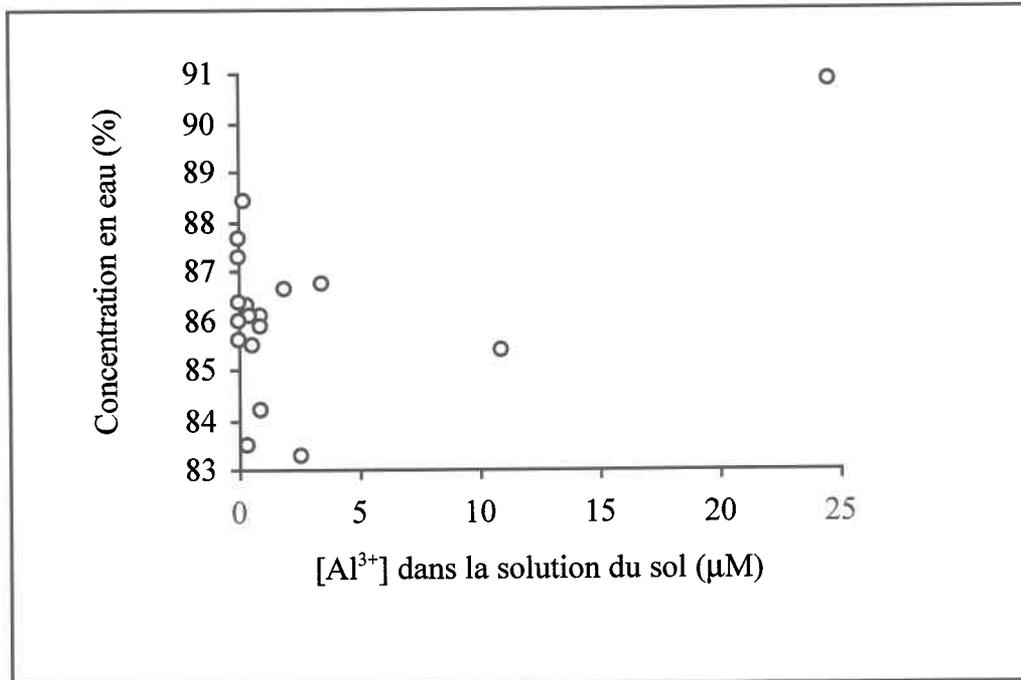


Figure 11 Relation non significative entre la concentration en eau dans la partie aérienne de l'orge et la concentration en Al^{3+} en solution dans le sol amendé

4.4.5.3 Al

La concentration en Al dans la partie aérienne était relativement faible (Tableau 17). En effet, l'Al est plutôt accumulé au niveau des racines (Foy, 1974; Wallace et Romney, 1977; Thornton et al., 1986b). Pourtant, aux pH initiaux du sol récepteur de 4.5 et 5.1, avec les traitements BA2-270 où la croissance de l'orge était très faible (Tableau 16), la concentration en Al dans la partie aérienne était plus élevée que celle des autres traitements. Selon Duncan et al. (1980) et Foy (1984), la forte concentration en Al dans la partie aérienne serait attribuable à une accumulation passive, suite au mauvais fonctionnement du système des racines endommagées. Cependant, pour tous les traitements, la biomasse aérienne n'était pas reliée de façon significative à l'Al absorbé (Figure 12). Ce résultat diffère de celui observé chez le caféier par Pavan et Bingham (1982) et Pavan et al. (1982) et chez la luzerne (*Medicago sativa* L.) par Baligar et al. (1993) lors d'expériences réalisées avec des solutions synthétiques.

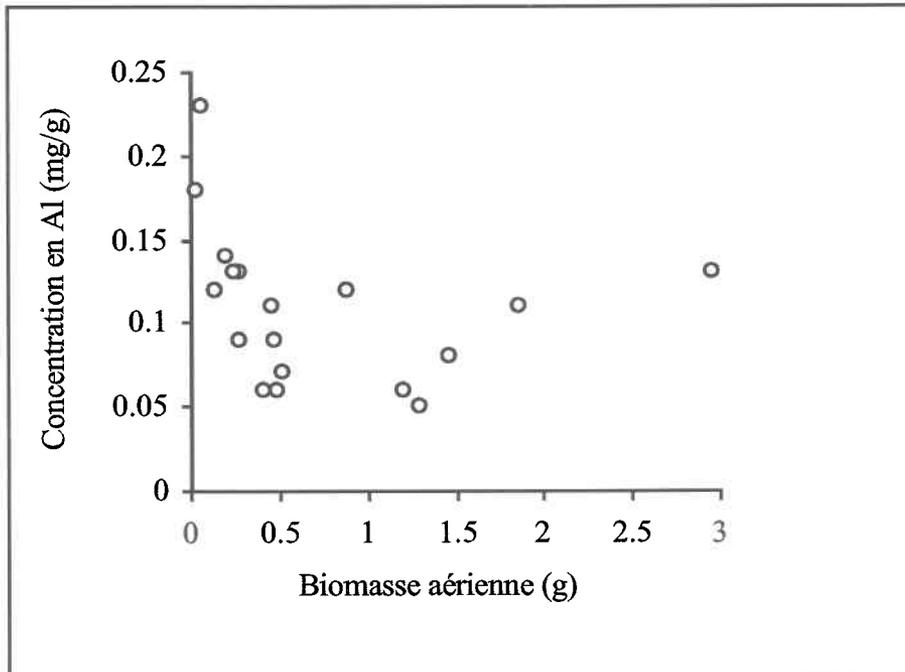


Figure 12 Relation non significative entre la biomasse aérienne de l'orge et l'Al assimilé dans le feuillage

Au niveau des racines, de nombreuses études ont établi une relation positive entre l'Al assimilé dans les racines et la $[Al^{3+}]$ dans le milieu de culture (normalement une solution synthétique). Par exemple, Dahlgren et al. (1991) ont établi une corrélation entre la concentration en Al dans les racines chez *Abies amabilis* et l'activité de l' Al^{3+} dans la solution du sol. Arp et Ouimet (1986) et Thornton et al. (1986a) ont observé que l'Al assimilé par les racines et/ou la partie aérienne du sapin et de l'érable à sucre était proportionnel à la concentration en Al dans la solution synthétique. Dans le présent travail, la corrélation entre l'Al absorbé dans les racines et la $[Al^{3+}]$ en solution dans le

sol amendé de boues était relativement faible (Figure 13a; $r^2 = 0.43$). Cependant, cette corrélation a été établie sans tenir compte de l'influence du pH sur l'assimilation de l'Al. En fait, le Tableau 12 montre que la variation du pH du sol amendé de boues était importante de 4.1 à 6.5. Par ailleurs, Kinraide et al. (1992) et Parent et Campbell (1994) ont mis en évidence une compétition entre le proton H^+ et l'ion Al^{3+} pour se fixer sur les sites d'absorption à la surface biologique. Suivant l'exemple de Hare et Tessier (1996), qui ont tenu compte de l'influence du pH sur la bioaccumulation du Cd chez le stade larvaire d'un insecte aquatique, on peut essayer de prendre en compte la compétition H^+/Al^{3+} en considérant non pas la relation simple entre la $[Al]$ dans les racines et la $[Al^{3+}]$ (Figure 13a), mais plutôt la relation de la $[Al]$ dans les racines vis-à-vis de $[Al^{3+}]/([H^+] + K_a)$. Dans cette dernière expression, la valeur de K_a correspond à la constante d'association entre l'ion H^+ et les groupements fonctionnels impliqués dans les réactions de surface avec l'ion métallique. Ainsi, Hare et Tessier (1996) ont employé une valeur de K_a de 4×10^{-6} mol/L. Dans le cas présent, la correction de l'influence du pH, avec des valeurs de K_a variant entre 10^{-4} et 10^{-6} mol/L, n'a pas amélioré la relation entre l'Al absorbé par les racines et la $[Al^{3+}]$ dans la solution de sol amendé de boues. La Figure 13b donne un exemple de résultat de la correction ($K_a = 10^{-4.5}$; $r^2 = 0.42$).

La divergence entre les résultats du présent travail et ceux de Dahlgren et al. (1991), d'Arp et Ouimet (1986) et de Thornton et al. (1986a) peut être attribuée à différents facteurs dont la différence des conditions expérimentales. Ainsi, il est possible que les

conditions expérimentales de cette étude ne soient pas adéquates (suffisamment précises) pour étudier la relation entre l'Al assimilé par les plantes et la concentration (ou activité) en Al du milieu de culture. Ce genre d'étude est souvent réalisé avec une solution synthétique, un milieu de culture plus facile à contrôler comparativement au sol amendé de boues. De plus, la distinction entre l'Al absorbé et l'Al adsorbé ou précipité sur la surface des racines effectuée dans ce travail est différente par rapport aux autres études. En effet, la procédure de désorption de l'Al adsorbé ou précipité sur la surface des racines était souvent négligée dans les études antérieures. Signalons, par exemple, que McCormick et Borden (1974) ont observé la précipitation de Al-PO_4 sur la surface des racines chez l'orge. Dans l'étude sur la bioaccumulation de Fe, de Mn et de Zn chez une algue unicellulaire, Schenck et al. (1988) ont distingué le métal adsorbé (extractible à l'EDTA) du métal intracellulaire (non extractible par l'EDTA). Notons que les extractions de 10 à 15 minutes avec 1 mM d'EDTA (la concentration utilisée dans le présent travail) étaient efficaces pour enlever l'Al adsorbé sur les algues vertes (Parent, 1991).

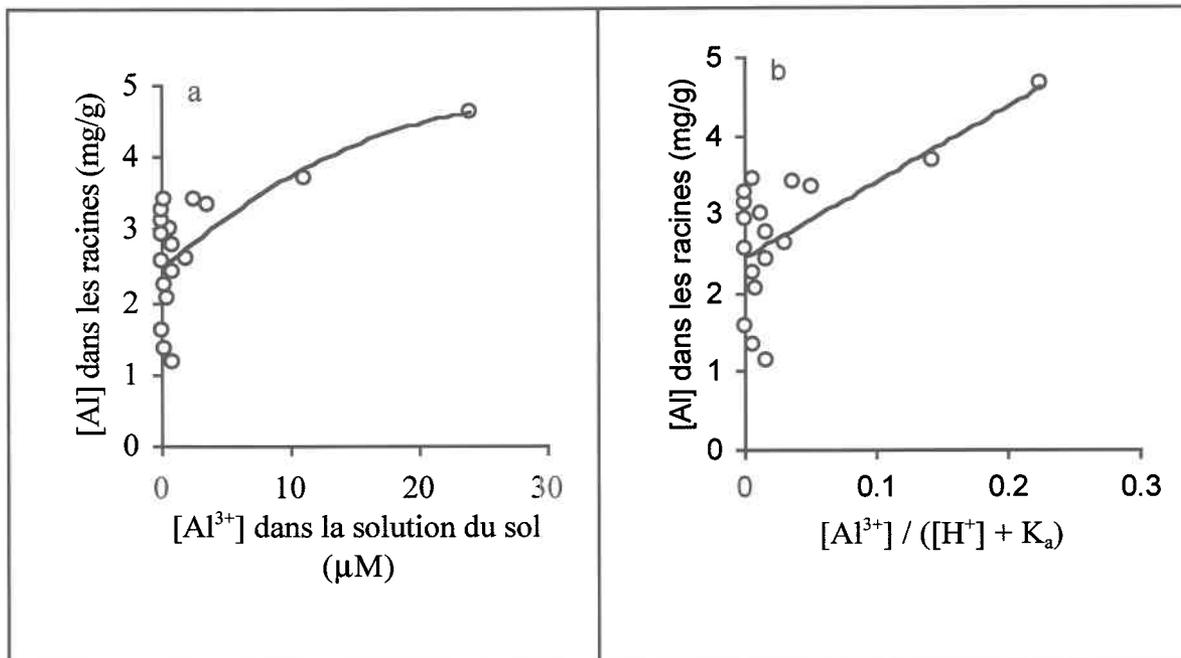


Figure 13 Relation entre l'Al assimilé dans les racines et la concentration en Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues. a) sans correction de l'influence du pH; b) avec correction de l'influence du pH ($K_a = 10^{-4.5}$)

4.4.6 Relation entre la croissance de l'orge et la $[Al^{3+}]$ dans la solution du sol

4.4.6.1 *Corrélation entre la biomasse aérienne et la $[Al^{3+}]$ dans la solution du sol*

La Figure 14a, établie à partir des résultats des traitements individuels correspondant à la dose d'épandage de boues de 100 kg N_T /ha, montre que la corrélation entre la biomasse sèche aérienne et la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues était très significative avec un r^2 de 0.87. Cette courbe, qui suit l'équation exponentielle $y = 0.258x^{-0.234}$, semble cependant être constituée de deux parties très différentes. Une première partie de la courbe, presque parallèle à l'ordonnée, comprend des points caractérisés par une $[Al^{3+}]$ faible (Tableau 14) et une biomasse aérienne importante (Tableau 16). Dans cette partie, une légère augmentation de la $[Al^{3+}]$ pouvait provoquer une forte réduction de la croissance de l'orge. Ce phénomène signifie que les plantes sont très sensibles à la variation de la $[Al^{3+}]$. La seconde partie de la courbe, comprenant des points caractérisés par des $[Al^{3+}]$ plus élevées, est presque parallèle à l'axe des abscisses et reflète le fait que la croissance des plantes était déjà fortement inhibée par Al^{3+} .

La courbe de la Figure 14b montre les résultats pour un épandage de boues de 270 kg N_T /ha. Cette courbe semble aussi être constituée de parties très différentes. La première et la deuxième parties de la courbe étant semblables à celles de la courbe de la Figure 14a. La deuxième partie de la courbe présente une relation exponentielle $y = 0.36^{9x - 0.440}$ entre la biomasse sèche aérienne et la $[Al^{3+}]$ avec un $r^2 = 0.75$. Les derniers

points formant la queue de la courbe représentent plutôt une région caractérisée par la $[Al^{3+}]$ très élevée et la biomasse aérienne très faible. La $[Al^{3+}]$ était alors suffisamment élevée pour inhiber complètement la croissance de l'orge, ce qui fait en sorte que ces points se situaient hors de la zone de réponse biologique normale (voir aussi Tableau 18). En effet, Kinraide et al. (1985) ont observé que l'élongation des racines du trèfle rouge était inhibée par une concentration en Al submicromolaire et ce, en présence de 0.2 ou 0.4 mM $CaSO_4$ et à pH 4.5.

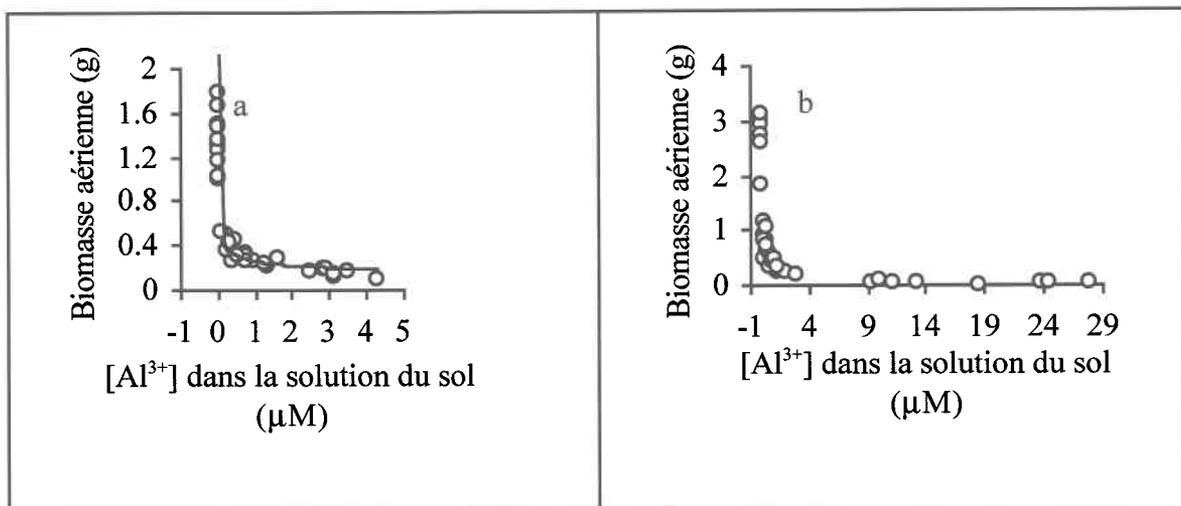
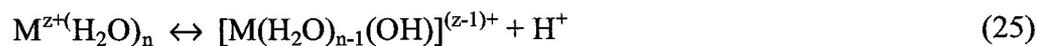


Figure 14 **Corrélation entre la biomasse aérienne de l'orge et la concentration en Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues. a) dose d'épandage de 100 kg N_T /ha; b) dose d'épandage de 270 kg N_T /ha**

4.4.6.2 Influence du pH sur la toxicité de l' Al^{3+}

La Figure 14 a, b montre des corrélations très significatives entre la biomasse aérienne et la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues, même si ces corrélations ont été calculées sans tenir compte de l'influence de la variation du pH. En fait, le pH final du sol amendé de boues variait de 4.4 à 6.5 et de 4.1 à 6.5 lorsque la dose d'épandage était de 100 et 270 kg N_T /ha (Tableau 12).

Selon Campbell et Stokes (1985), les modèles simples portant sur l'interaction des métaux avec des organismes vivants permettent de prendre en considération deux facteurs, soit l'influence du pH sur la spéciation d'un métal en solution et l'influence du pH sur les interactions métal-surface à l'interface organisme-milieu. Pour une concentration constante de métal dissous, la baisse du pH peut faire varier la spéciation du métal de deux façons, soit en déplaçant vers la gauche l'équilibre d'hydrolyse, favorisant ainsi la formation d'aquo-ions (Équation 25), soit en provoquant un changement de l'équilibre de complexation par compétition entre le métal ionisé M^{z+} et l'ion hydrogène H^+ pour le même ligand (ou site d'absorption à la surface biologique) (Équations 26 et 27).





Considérant l'importance pour les métaux de passer passivement à travers la membrane cellulaire, des changements du pH peuvent affecter le potentiel membranaire qui peut alors influencer la répartition du métal entre la surface des cellules et la solution (McLaughlin, 1977). Ainsi, plus le potentiel membranaire est négatif, plus cette répartition favorisera la surface des cellules ce qui fera en sorte que les concentrations effectives du métal dans la zone proche de la membrane seront plus élevées.

Par ailleurs, selon Parent et Campbell (1994), la $[Al^{3+}]$ nécessaire pour inhiber de 30 % la croissance de l'algue *Chlorella pyrenoidosa* augmente de 0.1 μM à 1.8 μM lorsque le pH de la solution est abaissé de 6.0 à 5.0. Ainsi, plus le pH est élevé (5.0 \rightarrow 6.0) plus l'Al est toxique. Ce fait est associé à la diminution, lorsque le pH augmente, de la compétition entre le H^+ et l' Al^{3+} pour se fixer sur les sites de liaison à la surface des algues. Le rôle protecteur du proton vis-à-vis de l'Al a été aussi rapporté chez les plantes vasculaires. Kinraide et al. (1992) ont indiqué que la charge négative de la surface des cellules des racines chez le blé accumule les cations toxiques. Le proton H^+ peut réduire cette charge négative et diminuer ainsi la toxicité de l'Al. L'effet compétitive entre le proton H^+ et l'Al a été aussi observé chez l'algue verte *Chlamydomonas variabilis* par Harrison et al. (1986). Pour leur part, Schenck et al. (1988) ont montré la compétition

entre l'ion hydrogène et divers métaux (Zn, Fe et Mn), ce qui provoque une réduction du métal absorbé à pH faible.

En utilisant une partie des points de la Figure 14a, des corrélations linéaires et significatives ($P < 0.01$) ont été établies à la Figure 15a ($\text{pH} = 4.5 \pm 0.1$; $r^2 = 0.93$; $y = 0.302 - 0.048x$) et à la Figure 15b ($\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$; $r^2 = 0.77$; $y = 0.567 - 0.459x$). De plus, en comparant la Figure 15a et la Figure 15b, on note qu'à $\text{pH} 5.0 \pm 0.1$, lorsque la croissance de l'orge était inhibée de 50 % (représentée par les lignes en pointillé), la $[\text{Al}^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues était environ $0.6 \mu\text{M}$. Cette valeur augmente à environ $3 \mu\text{M}$ lorsque le pH est 4.5 ± 0.1 . Dès lors, la $[\text{Al}^{3+}]$ nécessaire pour produire un même effet était plus grande à faible pH qu'à pH élevé (voir aussi Tableau 18). Cet effet de compétition entre le H^+ et l' Al^{3+} pour se fixer sur les sites d'absorption à la surface des racines reflète le rôle protecteur que joue le proton vis-à-vis de l'Al. Le pH faible avait néanmoins un effet général négatif sur la croissance de l'orge (Tableau 16). Par ailleurs, la littérature démontre que la concentration (ou activité) nécessaire pour inhiber de 50 % la croissance des plantes varie en fonction des conditions expérimentales, tels le pH, la présence des autres cations et l'espèce des plantes (Tableau 18).

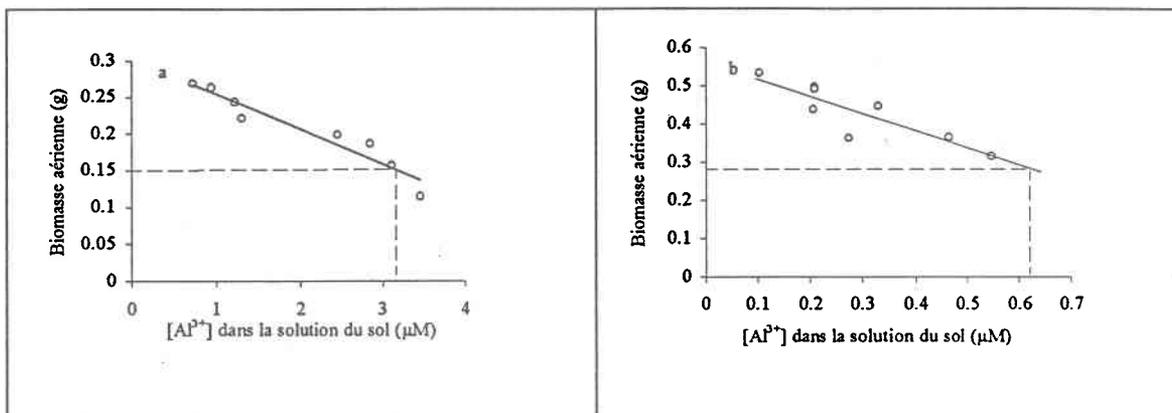


Figure 15 Influence du pH sur la toxicité de l' Al^{3+} . Dose d'épandage de 100 kg N_T /ha. a) pH final du sol amendé de boues de 4.5 ± 0.1 ; b) pH final du sol amendé de boues de 5.0 ± 0.1 . †

† À noter: le 100 % de la croissance à pH 5.0 est différente de celui à pH 4.5.

Même si la corrélation entre la biomasse aérienne et la $[\text{Al}^{3+}]$ était très significative, certains points à la Figure 15a et à la Figure 15b étaient relativement éloignés de la courbe de corrélation. Cette dispersion s'expliquerait par les deux causes discutées ci-dessous.

Dilution de la solution du sol

La préparation de la solution du sol amendé de boues pour la détermination de la spéciation d'Al a été réalisée par une étape de suspension de 1.0 g du sol dans de l'eau, dont le volume a été complété à 25 mL. Cette dilution favoriserait la formation des espèces d'Al monomère, ce qui entraînerait une hydrolyse plus complète de l'Al et une dissolution des complexes Al-organiques. Dès lors, il y aurait une concentration en espèces d'Al dans la phase aqua-soluble, qui ne pouvait possiblement pas représenter entièrement la concentration et la spéciation réelles de l'Al de l'eau interstitielle du sol amendé de boues où les plantes ont été cultivées.

Échec du modèle de l'ion libre

Selon Nelson et al. (1981), Petersen (1982), Morel (1983), Morel et Morel-Laurens (1983) et Sunda et Huntsman (1983), l'interaction d'un métal avec les sites de liaison à la surface biologique, impliquant les espèces réactives M^{z+} (un cation métallique portant une charge $z+$) et ML_n^{z+} (L représente un ligand), peut être exprimée en termes de formation de complexes de surface, M^{z+} -X-site, où X-site correspond à un ligand cellulaire se trouvant à la surface biologique. Ils constituent des sites sensibles eux-mêmes ou des sites transporteurs qui permettraient au métal d'atteindre une cible intercellulaire. Selon cette approche, la réponse biologique serait fonction de la

concentration du complexe M^{z+} -X-site, et dépendrait de la concentration en M^{z+} en solution. Dans le cas de la toxicité de l'Al envers les plantes, les résultats expérimentaux supportent ce modèle de l'ion libre, car il a été démontré que la complexation diminue la toxicité de l'Al, que ce soit par les ligands inorganiques, tels le sulfate (Cameron et al., 1986 ; Kinraide et Parker, 1987b), le fluorure (Cameron et al., 1986 ; Noble et al., 1988a), ou les hydroxydes (Parker et al., 1988), ou par les ligands organiques, tel les acides organiques de faible poids moléculaire (Hue et al., 1986), les agents chélatants synthétiques (EDDHA, EDTA, NTA; Bartlett et Riego, 1972a ; Shuman et al., 1991) ou les substances humiques (Berggren et Fiskesjö, 1987). Par contre, des cas d'exception au modèle ont également été retrouvés chez l'algue *Chlorella pyrenoidosa*, en présence d'acide fulvique du sol. Enfin, Parent et al. (1996) ont observé que la toxicité de l'Al n'était pas proportionnelle à la $[Al^{3+}]$. Cette observation constitue un échec majeur du modèle de l'ion libre et remet en cause son applicabilité dans le cas de l'Al. De même, chez le saumon atlantique (*Salmo salar*), Wilkinson (1993) a observé que la réduction de la toxicité de l'Al en présence de F^- s'avère moins importante que celle prédite en fonction du modèle de l'ion libre. Ainsi, la toxicité résiduelle de l'Al en présence de F^- dépasse de beaucoup celle qui avait été anticipée en fonction des $[Al^{3+}]$, et de ses hydroxo-complexes, $Al(OH)_n^{3-n}$. La meilleure relation prédictive s'avère plutôt celle obtenue en exprimant le pourcentage de mortalité des poissons en fonction de la somme pondérée de Al^{3+} et AlF^{2+} . Cet auteur a expliqué ces résultats en modifiant le modèle de l'ion libre pour tenir compte de la formation d'un complexe mixte {F-Al-L-branchie} à la

surface branchiale des poissons. Signalons que la toxicité de AlF_2^+ et AlF_2^{2+} a été récemment rapportée chez le blé par Kinraide (1996). Dans le cas du présent travail, les complexes Al-F et organo-Al (dont Al - acide fulvique fait partie) étaient souvent détectés en solution dans le sol amendé de boues. Si ces complexes étaient bio-disponibles tels qu'observés chez des algues et des poissons (Wilkinson, 1993; Parent et al., 1996), la corrélation entre la croissance de l'orge et la $[\text{Al}^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues serait modifiée. Par ailleurs, selon Parent et al. (1996), l'acide fulvique du sol peut également agir comme une source de P et favoriser la croissance des algues.

Dans le cas présent, à un pH donné, le modèle de l'ion libre semble fonctionner correctement (voir Figure 15a, b). Cependant, dans la forme actuelle, le modèle de l'ion libre ne tient pas compte adéquatement de l'effet des variations de pH (Parent et Campbell, 1994).

Tableau 18 Concentration ou activité de l'Al dans la solution pour inhiber 50 % de la croissance des plantes en fonction des conditions expérimentales: synthèse de la littérature

$\{Al^{3+}\}$ ou $[Al^{3+}]$ (μM)	Conditions expérimentales	Partie de la plante	Références
$\{Al^{3+}\}$, 0.5 0.8 1.6 2.4	Blé (variété Scout), pH = 4.5 Blé (variété Scout), pH = 4.2 Blé (variété Tyler), pH = 4.5 Blé (variété Tyler), pH = 4.2	Racines	Kinraide <i>et al.</i> (1992)
$[Al^{3+}]$, 10	Blé (variété Tyler), 3.0 mM $CaSO_4$, pH = 4.3	Racines	Parker <i>et al.</i> (1989)
$\{Al^{3+}\}$, 4	Blé (variété Tyler), 1.5 mM $CaSO_4$, pH = 4.0-5.2	Racines	Parker <i>et al.</i> (1988)
$[Al^{3+}]$, 4 $[Al^{3+}]$, 7	Orge, force ionique = 20 mM, pH = 4.0 [Ca] = 3.3 mM [Ca] = 6.7 mM	Racines	Cameron <i>et al.</i> (1986)
$[Al^{3+}]$, 1.0	Trèfle rouge, 0.2 ou 0.4 mM $CaSO_4$, pH = 4.5	Racines	Kinraide <i>et al.</i> (1985)
$[Al^{3+}]$, 3 $[Al^{3+}]$, 0.6	Orge, solut. du sol amendé de boues d'alun pH = 4.5 pH = 5.0	Partie aérienne	Présente étude

4.4.7 Conclusion

- 1) L'épandage de boues d'alun n'influçait pas le taux de germination chez l'orge avec différentes doses d'épandage (100 et 270 kg N_T/ha) et aux différents pH initiaux du sol récepteur (pH 4.5, 5.1 et 6.5).
- 2) Les concentrations en Al, P, K et Ca dans la partie aérienne de l'orge ne variaient pas en fonction du type et de la dose d'épandage de boues. Il en était de même pour la concentration en ces éléments extractibles par la solution Mehlich 3 dans le sol amendé de boues. Ces résultats indiquent que l'épandage de boues d'alun avec les deux doses de 100 et 270 kg N_T/ha n'avait pas d'effet sur la concentration en ces éléments nutritifs dans la partie aérienne.
- 3) L'épandage de boues d'alun a réduit, à tous les pH initiaux du sol récepteur (4.5, 5.1 et 6.5) et particulièrement avec la dose d'épandage élevée (270 kg N_T/ha), la croissance de l'orge. Plus les boues contenaient d'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées, plus l'inhibition de la croissance de l'orge fut évidente.
- 4) La réduction de la croissance de l'orge était négativement liée à la [Al³⁺] en solution dans le sol amendé de boues. La phytotoxicité de l'Al³⁺ démontrait une dépendance envers le pH. Ainsi, au pH 5.0 ± 0.1, lorsque

la croissance de l'orge était inhibée de 50 %, la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues était environ $0.6 \mu M$ alors que cette valeur était d'environ $3 \mu M$ au pH 4.5 ± 0.1 . Dès lors, plus le pH était élevé ($4.5 \rightarrow 5.0$), plus l' Al^{3+} était toxique. Ce phénomène reflète le rôle protecteur du proton H^+ vis-à-vis de l'Al.

Chapitre 5

Conclusions générales

5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

5.1 Conclusion

L'épandage de boues d'alun donne lieu aux effets négatifs suivants :

- 1) *Un abaissement du pH initial du sol récepteur.* Cet abaissement était plus important avec la dose d'épandage de 270 kg N_T/ha. La baisse du pH du sol serait causée par l'hydrolyse de l'Al mobilisé des boues d'alun en solution dans le sol amendé. Cependant, l'influence du pH initial du sol récepteur sur le pH final du sol était plus importante que celle du type et de la dose d'épandage de boues. Ainsi, le pH final du sol amendé de boues était positivement relié au pH initial du sol récepteur et négativement lié à la concentration en Al des boues provenant de l'alun. Le pH final du sol amendé de boues pourrait être prédit par le modèle mathématique suivant:

$$\text{pH}_{\text{final}} = 1.107 + 0.847 * \text{pH}_{\text{initial}} - 0.283 * [\text{Al}] \text{ d'alun} - 0.001 * \text{Dose}$$

- 2) *Une augmentation significative de la concentration en Al extractible par la solution Mehlich 3.* Plus les boues d'alun contenaient de l'Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées, et plus la dose d'épandage était élevée, plus l'augmentation en Al extractible était importante. La hausse des concentrations en P, K et Ca extraites par la

solution Mehlich 3 suite à l'épandage de boues d'alun, n'était cependant pas significative, indiquant que la concentration en Al sous formes extractibles dans les boues d'alun était plus élevée que celles en P, K et Ca.

- 3) *Une augmentation de la concentration en Al monomère inorganique et en Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues.* Cette augmentation était positivement liée à la baisse du pH suite à l'épandage de boues d'alun. Lorsque le pH était constant, la concentration en Al monomère inorganique et en Al^{3+} en solution dans le sol amendé de boues était relié à la concentration en Al des boues d'alun, indiquant que l'Al de cette biomasse était plus mobile que celui du sol et celui contenu naturellement dans les boues. Par ailleurs, différentes courbes de régression entre le pAl et le pH de la solution du sol amendé de boues ont été observées suivant différentes concentrations en Al des boues d'alun. La pente des courbes était toujours inférieure à 3 et différente de la prédiction pour la dissolution de $Al(OH)_3(s)$. Ces résultats ont été partiellement expliqués par l'échange entre l'ion H^+ et l' Al^{3+} lié à la MO, car ce mécanisme serait la source principale d' Al^{3+} plutôt que la dissolution de la phase minérale.
- 4) *Une réduction, à tous les pH initiaux du sol récepteur traités (4.5, 5.1 et 6.5), de la croissance de l'orge.* Cette réduction était liée à la dose

d'épandage de boues et à la concentration en Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées. Plus la dose d'épandage de boues d'alun était élevée, et plus la biomasse contenait de l'Al provenant de l'application de l'alun, plus la réduction de la croissance de l'orge était importante. D'ailleurs, la croissance de l'orge était négativement liée à la $[Al^{3+}]$ en solution dans le sol amendé de boues. La phytotoxicité de l' Al^{3+} démontrait une dépendance au pH. Plus le pH était élevé (4.5 → 5.0), plus l' Al^{3+} était toxique. Ce phénomène est attribué au rôle protecteur du proton H^+ vis-à-vis de l'Al.

5) *L'épandage de boues d'alun n'influçait néanmoins pas le taux de germination, ni l'assimilation de l'Al, P, K et du Ca dans la partie aérienne de l'orge. Ce résultat était indépendant de la dose d'épandage (100 et 270 kg N_T /ha) et du pH initial du sol récepteur (pH 4.5, 5.1 et 6.5).*

Les effets négatifs de l'épandage des boues d'alun semblent compromettre leur valorisation en agriculture. L'importance de ces effets variait cependant en fonction du pH du sol, de la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux et de la dose d'épandage. Lorsque la dose d'épandage était de 100 kg N_T /ha pour un pH du sol donné, l'épandage de boues d'alun n'affectait pas la croissance de l'orge de façon significative. Ce résultat suggère que la toxicité de l'Al en provenance des boues d'alun n'apparaît pas à faible dose d'épandage et lorsque les boues

d'alun ne contiennent que de faibles concentrations en Al provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux usées. L'Al des boues d'alun ne présenterait pas une menace pour la croissance de l'orge lorsque la dose d'épandage est inférieure à 100 kg N_T/ha et que la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux est inférieure à 0.8 %. Par contre, lorsque la dose d'épandage était de 270 kg N_T/ha, l'épandage de boues d'alun réduisait la croissance de l'orge. Selon ces résultats, la valorisation agricole des boues d'alun ne devrait pas présenter de risque pour la croissance de l'orge si le pH du sol se maintient près de la neutralité et si la dose d'épandage et la concentration en Al des boues provenant de l'application de l'alun durant le traitement des eaux sont faibles. Il est possible que la concentration en MO, la capacité de complexation de l'Al du sol récepteur et les espèces des plantes influencent aussi les résultats de l'épandage de boues d'alun.

5.2 Perspectives de recherche

Les expériences réalisées dans le cadre de la présente étude ont été menées dans des conditions relativement définies. Ainsi, la culture des plantes avec du sol amendé de boues d'alun a été effectuée en serre, les plantes ont été arrosées avec de l'eau distillée (pH constant) et l'humidité du sol était stable à environ 80 % de la capacité au champs. Par contre, dans les pratiques de culture, la pluie qui est la source de l'irrigation peut être acide, en surplus ou insuffisante. Des travaux complémentaires devraient examiner les effets de l'épandage des boues d'alun en présence de conditions (le climat, la durée de

culture des plantes, le mode de chaulage, etc.) représentant davantage l'environnement naturel. Par ailleurs, dans la perspective de la valorisation des boues d'alun issues du traitement des eaux usées municipales, il serait approprié de vérifier les effets des facteurs suivants.

5.2.1 Effet de l'Al polymère des boues d'alun

Selon Tardat-Henry (1989) et Jolicoeur et Haase (1989), l'évolution de l'alun dans des eaux acides ou l'utilisation des aluns basiques (neutralisation partielle de l'alun, afin d'augmenter sa performance dans la coagulation) dans le traitement des eaux peut former des espèces d'Al polymère. Ces espèces polymères peuvent être accumulées dans les boues avec les floccs précipités. Puisque les espèces polymères sont très toxiques vis-à-vis des plantes (Kinraide et Parker, 1989), il serait intéressant de caractériser ces espèces polymères et de vérifier leur évolution durant le traitement des boues et après l'épandage agricole. Ainsi, la forme polynucléaire " Al_{13} " mériterait une attention particulière à cause de son caractère métastable (Bertsch, 1987) et sa toxicité reconnue envers les plantes (Kinraide et Parker, 1989; Kinraide, 1996).

5.2.2 Influence de la nature du sol récepteur

Selon Sposito (1989), la nature d'un sol est caractérisée principalement par sa texture et sa concentration en MO. Ces deux paramètres influencent la capacité d'échange cationique d'un sol, sa perméabilité et son pouvoir de rétention de l'eau. Une

modification du milieu récepteur influencerait à son tour les conditions régissant l'épandage des boues d'alun à des fins agricoles. Par exemple, dans le cas d'épandage des boues d'alun, la variation dans la concentration en MO du sol change la capacité de complexation de l'Al. Il serait donc pertinent de vérifier l'influence de la texture, de la structure et de la concentration en MO sur les effets de l'épandage des boues d'alun. De bons résultats peuvent toutefois être anticipés, selon les espèces de plantes, sur un sol possédant une capacité d'échange cationique élevée, une bonne perméabilité et un pouvoir de rétention de l'eau adéquat.

Chapitre 6
Bibliographie

6. BIBLIOGRAPHIE

- Achilli, M., G. Ciceri, R. Ferraroli, G. Culivicchi et S. Pieri. 1991. Aluminum speciation in aqueous solutions. *Water Air Soil Pollut.* 57/58: 139-148.
- Adams, F. 1981. Nutritional imbalances and constraints to plant growth on acid soils. *J. Plant Nutr.* 4: 81-87.
- Adams, F. et P.J. Hathcock. 1984. Aluminum toxicity and calcium deficiency in acid subsoil horizons of two Coastal Plains soil series. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1305-1309.
- Alam, S.M. 1981. Influence of aluminium on plant growth and mineral nutrition of barley. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 12: 121-138.
- Alva, A.K, D.G. Edwards, C.J. Asher et F.P.C. Blamey. 1986. Relationships between root length of soybean and calculated activities of aluminum monomers in nutrient solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 959-962.
- Alva, A.K, D.G. Edwards, D.G. Edwards et C.J. Asher. 1991. Reduction in toxic aluminium in plants by sulfate complexation. *Soil Sci.* 152: 351-359.
- Alva, A.K., G.L. Kerven, D.G. Edwards et C.J. Asher. 1990. Reactions between aluminum and sulfate nutrient solutions with varying degrees of hydrolysis. *Soil Sci.* 150: 495-505.

- Andersson, M. 1988. Toxicity and tolerance of aluminum in vascular plants. *Water Air Soil Pollut.* 39: 439-462.
- Ares, J. 1986. Identification of hydrolysis products of aluminum in natural waters. Part 2. ALSPEC, a computerized procedure for quantifying equilibria with inorganic and organic ligands. *Anal. Chem. Acta* 187: 195-211.
- Ares, J. 1990. Fluoride-aluminum water chemistry in forest ecosystems of Central Europe. *Chemosphere* 21: 597-612.
- Ares, J. et W. Ziechman. 1988. Interactions of organic matter and aluminum ions in acid forest soil solutions: metal complexation, flocculation, and precipitation. *Soil Sci.* 145: 437-447.
- Arp, P.A. et R. Ouimet. 1986. Uptake of Al, and P in black spruce seedlings: effect of organic versus inorganic Al in nutrient solutions. *Water Air Soil Pollut.* 31: 367-375.
- Audesse, P. 1982. Principes et techniques d'analyses de sols. Ministère de l'agriculture, des pêcheries et de l'alimentation. 74 p.
- Azcue, J.M., O. Malm et W.C. Pfeiffer. 1994. Environmental effects of aluminum used in water treatment plants of Rio de Janeiro State, Brazil. *Water Poll. Res. J. Canada.* 29: 571-579.

- Baligar, V.C., T.A. Campbell et R.J. Wright. 1993. Differential responses of alfalfa clones to aluminum-toxic acid soil. *J. Plant Nutr.* 16: 219-233.
- Barcelo, J. et Ch. Poschenrieder. 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *J. Plant Nutr.* 13: 1-37.
- Bartlett, R.J. et D.C. Riego. 1972a. Effect of chelation on the toxicity of aluminum. *Plant Soil*, 37: 419-423.
- Bartlett, R.J. et D.C. Riego. 1972b. Toxicity of aluminum in relation to pH and phosphorus. *Soil Sci.* 114: 194-201.
- Bastille, C., S. St-Pierre et B. Dubreuil. 1989. Manuel des méthodes de laboratoire. Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau). PREL 013.1 p.
- Baylis, A.D., C. Gragopoulou, K.J. Davidson et J.D. Birchall. 1994. Effects of silicon on the toxicity of aluminum to soybean. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25: 537-546.
- Berggren, D. 1992. Speciation and mobilization of aluminum and cadmium in Podzols and Cambisols of S. Sweden. *Water Air Soil Pollut.* 62: 125-156.
- Berggren, D. et G. Fiskesjö. 1987. Aluminum toxicity and speciation in soil liquids-experiments with *Allium cepa* L. *Environ. Toxic. Chem.* 6: 771-779.

- Bergkvist, B. 1987. Soil solution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S. Sweden. *Water Air Soil Pollut.* 33: 131-154.
- Bertsch, P.M. 1987. Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 825-828.
- Bertsch, P.M. 1990. Aluminum speciation: Methodology and applications. Dans: Acidic precipitation. Vol. 4: Soils, aquatic processes, and lake acidification. *Advances in environmental science*. Springer-Verlag, New York. pp. 63-105.
- Bertsch, P.M., G.W. Thomas et R.I. Barnhisel. 1986. Characterization of hydroxy-aluminum solutions by aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 825-830.
- Blamey, F.P.C., C.J. Asher, D.C. Edwards et G.L. Kerven. 1993. In vitro evidence of aluminum effects on solution movement through root cell walls. *J. Plant Nutr.* 16: 555-562.
- Blamey, F.P.C., D.G. Edwards et C.J. Asher. 1983. Effects of aluminum, OH : Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture. *Soil Sci.* 136: 197-207.

- Bloom, P. R., M.B. McBride et R.M. Weaver. 1979. Aluminum organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminum activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 488-493.
- Buffle, J.Ph. et J. Mallevialle. 1974. Le rôle des matières humiques envisagées comme agent d'accumulation et véhicule des substances toxiques dans les eaux. *T. S. M. Eau* 69: 331-339.
- Bugbee, G.J. et C.R. Frink. 1985. Alum sludge as a soil amendment: Effects on soil properties and plant growth. Connecticut Agricultural Experimental Station, Bulletin 823.
- Cameron, R.S., G.S.P. Ritchie et A.D. Robson. 1986. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 1231-1236.
- Campbell, P.G.C, H.J. Hansen, B. Dubreuil et W.O. Nelson. 1992. Geochemistry of Québec north shore salmon rivers during snowmelt: Organic acid pulse and aluminum mobilization. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49: 1938-1952.
- Campbell, P.G.C. et P.M. Stokes. 1985. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 42: 2034-2049.
- Chang, A.C., A. L. Pagé, F. H. Sutherland et E. Grgurevic. 1983. Fractionation of phosphorus in sludge-affected soils. *J. Environ. Qual.* 12: 286-290.

- Clarkson, D.T. 1966. Effects of aluminum on the uptake and metabolism of phosphorus by barley seedlings. *Plant Physiol.* 41: 165-172.
- Clarkson, D.T. 1969. Metabolic aspects of aluminum toxicity and some possible mechanisms for resistance. Dans: *Ecological aspects of the mineral nutrition of plants*, I.H. Rorison (éd.), Blackwell, Oxford, UK. pp. 381-397.
- Couillard, D. 1982. Use of red mud, a residue of alumina production by the Bayer process, in water treatment. *Sci. Tot. Environ.* 25: 181-189.
- Couillard, D. 1983. Déphosphatation des eaux à l'aide de déchets provenant des industries de la réduction de l'aluminium. *Eau du Québec* 16: 34-37.
- Couillard, D. 1992. Processus de traitement et d'assainissement des eaux usées. Notes de cours. INRS-Eau. 342 p.
- Couillard, D. et R.D. Tyagi. 1986. Traitement du phosphore (PO_4) des eaux usées à l'aide des résidus de l'extraction de la bauxite. *Tribune du Cebedeau* 507: 3-14.
- CPVQ. 1988. Méthodes d'analyse des sols, des fumiers et des tissus végétaux. Conseil des productions végétales du Québec, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. AGDEX 533. FO-1 p.
- Cronan, C.S., W.J. Walker et P.R. Bloom. 1986. Predicting aqueous aluminum in natural waters. *Nature* 324: 140-143.

- Cumming, J.R., R.T. Eckert et L.S. Evans. 1985. Effect of aluminum on potassium uptake by red spruce seedlings. *Can. J. Bot.* 63: 1099-1103.
- Dahlgren, R.A. et F.C. Ugolini. 1989. Aluminum fractionation of soil solutions from unperturbed and tephra-treated Spodosols, Cascade Range, Washington, USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 559-566.
- Dahlgren, R.A., K.A. Vogt et F.C. Ugolini. 1991. The influence of soil chemistry on fine root aluminum concentrations and root dynamic in a subalpine Spodosol, Washington State, USA. *Plant Soil* 133: 117-129.
- Delhaize, E. et P.R. Ryan. 1995. Aluminum toxicity and tolerance in plants. *Plant physiol.* 107: 315-321.
- Dickson, W. 1980. Properties of acidic waters. Dans: Ecological impact of acidic precipitation, D. Drablos et A. Tollan (éds.). SNSF Project, Oslo. pp. 75-83.
- Dinev, N. et I. Stancheva. 1993. Changes in nitrate reductase activity, plastid pigment content, and plant mineral composition of wheat, rye, and triticale grown in the presence of aluminum. *J. Plant Nutr.* 16: 2397-2409.
- Driscoll, C.T. 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in diluted acidic waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 16: 267-284.

- Driscoll, C.T. et W.D. Schecher. 1988. Aluminum in the environment. Dans: Metal ions in biological systems, Vol. 24, Aluminum and its role in biology. H. Sigel (éd.), Marcel Dekker Inc. New York and Basel. pp. 59-122.
- Duncan, R.R., Jr.J.W. Dobson et C.D. Fisher. 1980. Leaf elemental concentrations and grain yield of sorghum grown on an acid soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 11: 699-707.
- Eldhuset, T., A. Göranson et T. Ingestad. 1985. Aluminum toxicity in forest tree seedlings. Dans: Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems. NATO Advanced Research Workshop, Toronto. T.C. Hutchison and K.M. Meema (éds.). pp. 401-409.
- Farmer, U.C., A.R. Fraser et J.M. Tait. 1977. Synthesis of imogolite: a tubular aluminum silicate polymer. Dans: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 462-463.
- Fiskesjö, G. 1983. Nucleolar dissolution induced by aluminium in root cells of *Allium*. *Physiol. Plant.* 59: 508-511.
- Foy, C.D. 1974. Effects of aluminum on plant growth. Dans: The plant root and its environment, E.W. Carson (ed.), University Press of Virginia, Charlottesville, VA. pp. 601-642.

- Foy, C.D. 1984. Physiological effects of hydrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soils. Dans: Soil acidity and liming - Agronomy monograph no. 12 (2nd ed.). pp. 57-97.
- Foy, C.D. et A.L. Fleming. 1982. Aluminum tolerance of two wheat cultivars related to nitrate reductase activities. J. Plant Nutr. 5: 1313-1333.
- Foy, C.D., R.L. Chaney et M.C. White. 1978. The physiology of metal toxicity in plants. Ann. Rev. Plant Physiol. 29: 511-523.
- Göransson, A. et T.D. Eldhuset. 1987. Effects of aluminium on growth and nutrient uptake of *Betula pendula* seedlings. Physiol. Plantarum 69: 193-199.
- Gould, M.S. et E.J. Genetelli. 1978. Heavy metal complexation behaviour in anaerobically digested sludges. Wat. Res. 12: 505-512.
- Grabarek, R.J. et E.C. Krug. 1987. Silvicultural application of alum sludge. J. Am. Wat. Wks. Assoc. 79: 84-88.
- Grisé, D., J.E. Titus et D.J. Wagner. 1986. Environmental pH influences growth and tissue chemistry of the submersed macrophyte *vallisneria americana*. Can. J. Bot. 64: 306-310.
- Hare, L. et A. Tessier. 1996. Predicting animal cadmium concentrations in lakes. Nature 380: 430-482.

- Harrison, G.I., P.G.C. Campbell et A. Tessier. 1986. Effect of pH changes on zinc uptake by *Chlamydomonas variabilis* grown in batch culture. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43: 687-693.
- Harrison, S.J., N.W. Leep et D.A. Phipps. 1979. Uptake of copper by excised roots: II. Copper desorption from the free space. *Z. Pflanzenphysiol.* 94: 27-34.
- Haug, A. 1984. Molecular aspects of aluminum toxicity, *CRC Crit. Rev. Plant Sci.* 1: 345-373.
- Hecht-Buchholz, Ch. et C.D. Foy. 1981. Effect of aluminium toxicity on root morphology of barley. Dans: *Structure and function of plant roots*. R. Brouwer, O. Gasparikova, J. Kolek et B.C. Loughman (éds.), Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers. The Hague / Boston / London. pp. 343-345.
- Heil, D.M. et K.A. Barbarick. 1989. Water treatment sludge influence on the growth of sorghum-sudangrass. *J. Environ. Qual.* 18: 292-298.
- Heller, R., R. Esnault et C. Lance. 1989. *Physiologie végétale*. Vol. 1: Nutrition. Paris, Masson. 273 p.
- Hem, J.D. 1968. Aluminum species in water. Dans: *Advances in chemistry, series 73: Trace inorganics in water*. Chapter 4. Am. Chem. Soc. Washington, DC. pp. 98-114.

- Hodson, M.J., et D.E. Evans. 1995. Aluminium/silicon interactions in higher plants. *J. Exp. Bot.* 46 (283): 161-171.
- Howard, D.D. et F. Adams. 1965. Calcium requirement for penetration of subsoils by primary cotton roots. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29: 558-562.
- Huang, J.W., D.L. Grunes et L.V. Kochian. 1992. Aluminum effects on the kinetics of calcium uptake into cells of the wheat root apex. *Planta* 188: 414-421.
- Huck, M.G. 1972. Impairment of sucrose utilization for cell wall formation in the roots of aluminium-damaged cotton seedlings. *Plant Cell Physiol.* 13: 7-14.
- Hue, N.V., G.R. Craddock et F. Adams. 1986. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 28-34.
- Hutchinson, T.C., L. Bozic et G. Munoz-Vega. 1986a. I. Responses of five species of conifer seedlings to aluminum stress. *Water Air Soil Pollut.* 31: 283-294.
- Hutchinson, T.C., L. Bozic et G. Munoz-Vega. 1986b. II. Mechanism of aluminum tolerance. *J. Plant Nutr.* 16: 1717-1732.
- Johansson, G. 1962. The crystal structures of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Chem. Scand.* 16: 403-420.

- Jolicoeur, C. et D. Haase. 1989. Les aluns basiques dans le traitement physico-chimique de l'eau: survol de leurs propriétés et évolution récente. *Sci. Tech. Eau* 22: 31-46.
- Jones, L.H. 1961. Aluminum uptake and toxicity in plants. *Plant Soil* 13: 292-310.
- Kinraide, T.B. 1991. Identity of the rhizotoxic aluminium species. *Plant Soil* 134: 717-728.
- Kinraide, T.B. 1996. Reconsidering the rhizotoxicity of hydroxyl, sulfate, and fluoride complexes of aluminum. non publiée.
- Kinraide, T.B. et D.R. Parker. 1987a. Cation amelioration of aluminum toxicity in wheat. *Plant Physiol.* 83: 546-551.
- Kinraide, T.B. et D.R. Parker. 1987b. Non-phytotoxicity of the aluminum sulfate ion, $AlSO_4^+$. *Physiol. Plant.* 71: 207-212.
- Kinraide, T.B. et D.R. Parker. 1989. Assessing the phytotoxicity of mononuclear hydroxy-aluminum. *Plant Cell Environ.* 12: 479-487.
- Kinraide, T.B., P.R. Ryan et L.V. Kochian. 1992. Interactive effects of Al^{3+} , H^+ , and other cations on root elongation considered in terms of cell-surface electrical potential. *Plant Physiol.* 99: 1461-1468.

- Kinraide, T.B., R.C. Arnold et V.C. Baligar. 1985. A rapid assay for aluminum phytotoxicity at submicromolar concentrations. *Physiol. Plant.* 65: 245-250.
- Kuiters, A.T. et W. Mulder. 1989. Metal complexation by water-soluble organic substances in forest soils. Dans: *Metals speciation, speciation, and recovery*. Vol. II. Proceedings of the Second international symposium on metals speciation, speciation, and recovery, Rome, Italy, May 14-19, 1989. Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan. pp. 283-297.
- Kwong, N.K. et P.M. Huang. 1979. Surface reactivity of aluminum hydroxides precipitated in the presence of low molecular weight organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 1107-1113.
- Litaor, M.I. 1987. Aluminum chemistry: Fractionation, speciation, and mineral equilibria of soil interstitial waters of an alpine watershed, front range, Colorado. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1285-1295.
- Luciuk, G.M. et P.M. Huang. 1974. Effect of monosilicic acid on hydrolytic reactions of aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 235-244.
- Matsumoto, H. et S. Morimura. 1980. Repressed template activity of chromatin of pea roots treated by aluminum. *Plant Cell Physiol.* 21: 951-959.

- Matsumoto, H. et T. Yamaya. 1986. Inhibition of potassium uptake and regulation of membrane-associated Mg^{2+} -ATPase activity of pea roots by aluminum. *Soil Sci Plant Nutr.* 32: 179-188.
- Matsumoto, H., E. Hirasawa, H. Torikai, and E. Takahashi. 1976. Localization of absorbed aluminium in pea root and its binding to nucleic acids. *Plant Cell Physiol.* 17: 127-137.
- Matsumoto, H., S. Morimura et E. Takahashi. 1977. Binding of aluminium to DNA of DNP in pea root nuclei. *Plant Cell Physiol.* 18: 987-993.
- Matsumoto, H., Y. Yamamoto et M. Kasai. 1992. Changes of some properties of the plasma membrane-enriched fraction of barley roots related to aluminum stress: Membrane-associated ATPase, aluminum and calcium. *Soil Sci. Plant Nutr.* 38: 411-419.
- McCormick L.H. et F.Y. Borden. 1974. The occurrence of aluminum-phosphate precipitate in plant roots. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 931-934.
- McCoy J.L., L.J. Sikora et R.R. Weil. 1986. Plant availability of phosphorus in sewage sludge compost. *J. Environ. Qual.* 15: 403-409.
- McLaughlin S. 1977. Electrostatic potentials at membrane-solution interfaces. *Curr. Topics Membr. Transport* 9: 71-144.

- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 15: 1409-1416.
- Mengel, K. et E.A. Kirkby. 1982. Principles of plant nutrition, 3rd ed. International Pottash Institute, Bern, Switzerland. 655 p.
- MENVIQ et MAPAQ. 1991. Valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées municipales: Guide de bonnes pratiques. Envirodoq EN920246. Ministère de l'environnement et Ministère de l'agriculture, des pêcheries et de l'alimentation du Québec. 91 p.
- MENVIQ. 1991. Méthode d'analyse des boues d'usines d'épuration. Ministère de l'environnement du Québec. S.T.1.1 p.
- Morel, F.M.M. 1983. Principles of aquatic chemistry. J. Wiley and Sons Inc. New York, NY. pp. 300-308.
- Morel, F.M.M. et N.M.L. Morel-Laurens. 1983. Trace metals and plankton in the oceans: facts and speculations. Dans: Trace metals in sea water, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (éds.), Plenum Press, New York, NY. pp. 841-869.
- Morimura, S. et H. Matsumoto. 1978. Effect of aluminum on some properties and template activity of purified pea DNA. Plant Cell Physiol. 19: 429-436.

- Morimura, S., E. Takahashi et H. Matsumoto. 1978. Association of aluminum with nuclei and inhibition of cell division in onion (*Allium cepa*) roots. *Z. Pflanzenphysiol.* 88: 395-401.
- Mulder, J., N. van Breemen et H.C. Eijck. 1989. Depletion of soil aluminium by acid deposition and implications for acid neutralization. *Nature* 337: 247-249.
- Nakos, G. 1989. Concentration of exchangeable and soluble aluminum in acid forest soils in Greece. *For. Ecol. Manag.* 26: 141-149.
- Nelson, P.O., A.K. Chung et M.C. Hudson. 1981. Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. *J. Water Pollut. Control Fed.* 53: 1323-1333.
- Nelson, W.O. et P.G.C. Campbell. 1991. Review of the effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments. *Environ. Pollut.* 71: 91-130.
- Nilsson, S.I. et B. Bergkvist. 1983. Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the swedish westcoast. *Water Air Soil Pollut.* 20: 311-329.
- Noble, A.D., M.E. Sumner et A.K. Alva. 1988a. Comparison of aluminum and 8-hydroxyquinoline methods in the presence of fluoride for assaying phytotoxic aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1059-1603.

- Noble, A.D., M.E. Sumner et A.K. Alva. 1988b. The pH dependency of aluminum phytotoxicity alleviation by calcium sulfate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1398-1402.
- NRCC. 1981. Acidification in the canadian environment. Report NRCC, No. 18475. National research council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa. 369 p.
- NRCC. 1986. Aluminium in the canadian environment. Report NRCC, No. 24759. National research council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa. 331 p.
- Ohki, K. 1986. Photosynthesis, chlorophyll, and transpiration responses in aluminum stressed wheat and sorghum. *Crop Sci.* 26: 572-575.
- Parent, L. 1991. Biodisponibilité de l'aluminium dans les eaux douces en relation avec les pluies acides. Thèse de doctorat, INRS-Eau. 449 p.
- Parent, L. et P.G.C. Campbell. 1994. Aluminum bioavailability to the green alga *Chlorella pyrenoidosa* in acidified synthetic soft water. *Environ. Toxicol. Chem.* 13: 587-598.
- Parent, L., M.R. Twiss et P.G.C. Campbell. 1996. Influences of natural dissolved organic matter on the interaction of aluminum with the microalga *Chlorella*: a test of the free-ion model of trace metal toxicity. *Environ Sci. Technol.* 30: 1713-1720.

- Parker, D.R., T.B. Kinraide et L.W. Zelazny. 1988. Aluminum speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminum solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 438-444.
- Parker, D.R., T.B. Kinraide et L.W. Zelazny. 1989. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 789-796.
- Pavan, M.A. et F.T. Bingham. 1982. Toxicity of aluminum to coffee seedlings grown in nutrient solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 993-997.
- Pavan, M.A., F.T. Bingham et P.F. Pratt. 1982. Toxicity of aluminum to coffee in Udisols and Oxisols amended with CaCO_3 , MgCO_3 , and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1201-1207.
- Pegtel, D.M. 1986. Responses of plants to Al, Mn and Fe, with particular reference to *Succisa pratensis* Moench. *Plant Soil* 93: 43-55.
- Petersen, R. 1982. Influence of copper and zinc on the growth of a freshwater alga *Scenedesmus quadricauda*: the significance of chemical speciation. *Environ. Sci. Technol.* 16: 443-447.
- Pettersson, A., L. Hällbom et B. Bergman. 1985. Physiological and structural responses of the cyanobacterium *Anabaena cylindrica* to aluminum. *Physiol. Plant.* 63: 153-158.

- Polan, P. et P. Jones. 1992. Problématique des métaux lourds et des organismes pathogènes dans les boues de stations d'épuration municipales. *Sci. Tech. Eau* 25: 11-15.
- Ramamoorthy, S. 1988. Effect of pH on speciation and toxicity of aluminum to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45: 634-642.
- Rengasamy, P., J.M. Oades et T.W. Hancock. 1980. Improvement of soil structure and plant growth by addition of alum sludge. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 11: 533-545.
- Rengel, Z. 1992. Disturbance of cell Ca^{2+} homoeostasis as a primary trigger of Al toxicity syndrome. *Plant Cell Environ.* 15: 931-938.
- Reuss, J. O., P.M. Walthall, E.W. Roswall et W.E. Hopper. 1990. Aluminum solubility, calcium-aluminum exchange, and pH in acid forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 374-380.
- Ritchie, G.S.P. 1989. The chemical behaviour of aluminum, hydrogen and manganese in acid soils. Dans: A.D. Robson(éds.), *Soil acidity and plant growth*. Academic Press, Sydney. pp. 1-49.
- Rogeberg, E.J.S. et A. Henriksen. 1985. An automated method for fractionation and determination of aluminum species in fresh-waters. *Vatten* 41: 48-53.

- Rost-Siebert, K. 1984. Aluminum toxicity in seedlings of norways spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica* L.). Contribution to the workshop on aluminum toxicity to tree held in Uppsala. Stencil.
- Røyset, O. 1986. Flow injection spectrophotometric determination of aluminum in water with pyrocatechol violet. *Analytica Chimica Acta*. 185: 75-81.
- Rubin, A.J. 1985. Aqueous chemistry of aluminum (III). An introduction and brief review of the literature. Dans: U.S. EPA Workshop on aluminum, Las Vegas. 9 p.
- Sampson, M., D.T. Clarkson et D.D. Davies. 1965. DNA synthesis in aluminum-treated roots of barley. *Science* 148: 1476-1477.
- Sarkunan, V., C.C. Biddappa et S.K. Nayak. 1984. *Curr. Sci.* 53: 822-824.
- SAS Institute Inc. (1992). *The Statistical Analysis System, version 6.08*. Cary, North Carolina, USA.
- Schecher, W.D. et D.C. McAvoy. 1994. *MINEQL+: Environmental Research Software*. Ver. 3.01. Hallowell, ME.
- Schenck, R.C., A. Tessier et P.G.C. Campbell. 1988. The effect of pH on iron and manganese uptake by a green alga. *Limnol. Oceanogr.* 33: 538-550.

- Schier, G.A. 1985. Response of red spruce and balsam fir seedlings to aluminum toxicity in nutrient solutions. *Can. J. For. Res.* 15: 29-33.
- Segalen, P. 1973. L'aluminium dans les sols. ORSTOM (éd.), Paris. 281 p.
- Shen, Z., J. Wang et H. Guan. 1993. Effect of aluminum and calcium on growth of wheat seedlings and germination of seeds. *J. Plant Nutr.* 16: 2135-2148.
- Shuman, L.M., D.O. Wilson et E.L. Ramseur. 1991. Testing aluminum-chelate equilibria models using sorghum root growth as a bioassay for aluminum. *Water Air Soil Pollut.* 57-58: 149-158.
- Siegel, N. et A. Haug. 1983. Calmodulin dependent formation of membrane potential in barley root plasma membrane vesicles: A biochemical model of aluminum toxicity in plants. *Physiol. Plant.* 59: 285-291.
- Singh, S.S. 1982. Hydrolytic reactions and properties of dilute aluminum salt solutions. *Can. J. Soil Sci.* 62: 559-569.
- Sivaguru, M. et K. Paliwal. 1993. Differential aluminum tolerance in some tropical rice cultivars: I. Growth performance. *J. Plant Nutr.* 16: 1705-1716.
- Smalley, T.J., F.T. Lasseigne, H.A. Mills et G.G. Hussey. 1993. Effect of aluminum on growth and chemical composition of marigolds. *J. Plant Nutr.* 16: 1375-1384.

- Smith, R.M. 1971. Relations among equilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes. Dans: Nonequilibrium systems in natural water chemistry, Chap. 10, J.D. Hem (éd.), ACS Advances in chemistry series No. 106, Am. Chem. Soc. Washington, DC. pp. 250-279.
- Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press (ed.), New York. 277 p.
- Sterrit, R.M. et J.N. Lester. 1984. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. III. Speciation in waste waters and related complex matrices. Sci. Tot. Environ. 34: 117-141.
- Suhayda C.G. et A. Haug. 1986. Organic acids reduce aluminum toxicity in maize root membranes. Physiol. Plant. 68:189-195.
- Sunda, W.G. et S.A. Huntsman. 1983. Effect of competitive interactions between manganese and copper on cellular manganese and growth in estuarine and oceanic species of the diatom *Thalassiosira*. Limnol. Oceanogr. 28: 924-934.
- Tam, S.C. 1987. Simulated acid rain and the importance of organic ligands on the availability of aluminum in soil. Water Air Soil Pollut. 36: 193-206.
- Tan, K., W.G. Keltjens et G.R. Findenegg. 1992. Calcium-induced modification of aluminum toxicity in sorghum genotypes. J. Plant Nutr. 15: 1395-1405.

- Tanaka, A., T. Tatano, K. Yamamoto et N. Kanamura. 1987. Comparison of toxicity to plants among Al^{3+} , $AlSO_4^+$, and Al-F complex ions. *Soil Sci. Plant Nutr.* 33: 43-55.
- Tardat-Henry, M. 1989. Evolution des dérivés de l'aluminium utilisés comme agents coagulants. *Sci. Tech. Eau* 22: 297-304.
- Taylor, G.J. 1988. The physiology of aluminum phytotoxicity. Dans: Aluminum and its role in biology, metal ions in biological systems, Vol. 24. Sigel H. and A. Sigel (éds). Marcel Dekker, inc. USA. pp. 123-163.
- Taylor, G.J. et C.D. Foy. 1985. Mechanisms of aluminum tolerance in *Triticum aestivum* (wheat). IV. The role of ammonium and nitrate nutrition. *Can. J. Bot.* 63: 2181-2186.
- Thornton, F.C., M. Schaedle et D.J. Raynal. 1986a. Effect of aluminum on the growth of sugar maple in solution culture. *Can. J. For. Res.* 16: 892-896.
- Thornton, F.C., M. Schaedle, D.J. Raynal et C. Zipperer. 1986b. Effects of aluminum on honey locust (*Gleditsia triacanthos* L.) seedlings in solution culture. *J. Exp. Bot.* 37: 775-785.
- Tipping, E. 1981. Adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 191-199.

- Tyler, G., D. Berggren, B. Bergkvist, U. Falkengren-Grerup, L. Folkeson et Å. Rühling. 1987. Soil acidification and metal solubility in forests of Southern Sweden. Dans: T.C. Hutchinson and K. M. Meema (éds.), Effects of atmospheric pollutants on forests, wetlands and agricultural ecosystems. NATO ASI Series, Vol. G16, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. pp. 347-395.
- Ulrich, B. 1983. Soil acidity and its relation to acid deposition. Dans: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. B. Ulrich and J. Pankrath (éds.). D. Reidel Pub. Co. Dordrecht, Netherlands. pp. 127-146.
- van Praag, H.J. et F. Weissen. 1985. Aluminium effects on spruce and beech seedlings. I. Preliminary observations on plant and soil. *Plant Soil*, 83: 331-338.
- Wagatsuma, T. et K. Yamasaku. 1985. Relationship between differential aluminum tolerance and plant-induced pH change of medium among barley cultivars. *Soil Sci. Plant Nutr.* 31: 521-535.
- Wagatsuma, T. et M. Kaneko. 1987. High toxicity of hydroxy-aluminum polymer ions to plant roots. *Soil Sci. Plant Nutr.* 33: 57-67.
- Wakiuchi, N., H. Tanimoto, H. Harada, Y. Oji et H. Shiga. 1988. Characterization of proton pumping and ATPase activities in microsomal fractions from barley roots. *Soil Sci. Plant Nutr.* 34: 507-518.

- Walker, W.J., C.S. Cronan et P.R. Bloom. 1990. Aluminum solubility in organic soil horizons from northern and southern forested watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 369-374.
- Wallace, A. 1993. Participation of silicon in cation-anion balance as a possible mechanism for aluminum and iron tolerance in some gramineae. *J. Plant Nutr.* 16: 547-553.
- Wallace, A. et E.M. Romney. 1977. Aluminum toxicity in plants grown in solution culture. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8: 791-794.
- Wallace, S.U. et I.C. Anderson. 1984. Aluminum toxicity and DNA synthesis in wheat roots. *Agron. J.* 76: 5-8.
- Wallace, S.U., S.J. Henning et I.C. Anderson. 1982. Elongation, Al concentration, and hematoxylin staining of aluminum-treated wheat roots. *Iowa State J. Res.* 57: 97-106.
- Walters-Brouillette, A. 1977. Formation et composition de complexes d'aluminium lors de l'addition d'alun à l'eau. Mémoire de maîtrise, Université Laval. 76 p.
- White, R.E., L.O. Tiffen et A.W. Taylor. 1976. The existence of polymeric complexes in dilute solutions of aluminum and orthophosphate. *Plant Soil* 45: 521-529.

- Wilkinson, K.J. 1993. Bioaccumulation de l'aluminium inorganique (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_x^{(3-x)}$, $\text{Al}(\text{F})_y^{(3-y)+}$) chez le saumon atlantique en relation avec l'acidification du milieu aquatique. Thèse de doctorat, INRS-Eau 201 p.
- Wilkinson, R.E. et R.R. Duncan. 1993. Calcium ($^{45}\text{Ca}^{2+}$) absorption inhibition by aluminum (Al^{3+}) in sorghum roots. *J. Plant Nutr.* 16: 235-240.
- Wolt, J.D. 1990. Effects of acidic deposition on the chemical form and bioavailability of soil aluminum and manganese. Dans: *Mechanisms of forest to acidic deposition*. Springer-Verlag, New York, Inc. pp. 62-107.
- Womack, F.C. et S.P. Colowick. 1979. Proton-dependent inhibition of yeast and brain hexokinases by aluminum in ATP preparations. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 76: 5080-5084.
- Young, S.D. et B.W. Bache. 1985. Aluminum-organic complexation: formation constants and a speciation model for the soil solution. *J. Soil Sci.* 36: 261-269.
- Zhang, T.Q., A.F. MacKenzie et B.C. Liang. 1995. Long-term changes in Mehlich-3 extractable P and K in a sandy clay loam soil under continuous corn (*Zea mays L.*). *Can. J. Soil Sci.* 75: 361-367.
- Zhao, X.J., E. Sucoff et E.J. Stadelmann. 1987. Al^{3+} and Ca^{2+} alteration of membrane permeability of *Quercus rubra* root cortex cells. *Plant Physiol.* 83: 159-162.

Annexe

Abréviations

ANNEXE: ABRÉVIATIONS

- Al_T : Al total
- $[Al^{3+}]$: Concentration en Al^{3+}
- BA1 : Boue d'alun-1, concentration en Al_T de 38 mg/g dont 21 % provient de l'application d'alun durant le traitement des eaux usées
- BA2 : Boue d'alun-2, concentration en Al_T de 52 mg/g dont 42 % provient de l'application d'alun durant le traitement des eaux usées
- BT : Boue Témoin, produite sans application d'alun, caractérisée par la concentration en Al_T de 30 mg/g
- ICP : Spectrométrie d'émission à plasma induit (Inductively Coupled Argon Plasma)
- MO : Matière organique
- N_T : Azote total
- pAl : $-\log(Al^{3+})$
- PCV : Pyrocatechol violet