

Spéciation, mobilité et biodisponibilité du P, influence d'apports de boues de station d'épuration

Guilhem Bourrié¹, Hugues Vanden Bossche² et Fabienne Trolard¹

1. Inra, UMR 1114 Emmah, Avignon ; 2. CIRSEE, adresse actuelle : Degrémont

Journée Afes/Comifer, hommage à Jean-Claude Fardeau, 13 avril 2015, Paris

Les phosphates en phase solide

Nomenclature générale (Bourrié et Pédro, 1972)

Phosphates normaux (orthophosphates)	simples	basiques OH^- , F^- neutres acides H^+
	complexes	SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-}
Phosphates orthosubstitués	monosubstitués	BaPO_3F
	disubstitués	KPO_2F_2
	trisubstitués	POF_3
	tétrasubstitués	PCl_4Cl
Polyphosphates	pyrophosphates	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	tripolyphosphates	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Les phosphates en phase solide

Les cations associés au phosphore (Bourrié et Pédro, 1972)

Cation	Exemple	Formule
Be, Al, Mg, Fe(III)	variscite	AlPO_4
Fe(II), Mn(II), Na	vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$
Na, Ca, Ba, TR	apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}_{\text{FCI}})$
Zn, Cu, Pb, U	pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
	turquoise	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
	autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 - 12 \text{H}_2\text{O}$

Les phosphates en phase solide

Les cations associés au phosphore (Bourrié et Pédro, 1972)

Cation	Exemple	Formule
Be, Al, Mg, Fe(III)	variscite	AlPO_4
Fe(II), Mn(II), Na	vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$
Na, Ca, Ba, TR	apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}_{\text{FCI}})$
Zn, Cu, Pb, U	pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
	turquoise	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
	autunite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 - 12 \text{H}_2\text{O}$

La plupart des phosphates sont exogènes, certains sont hydrothermaux ou pegmatitiques (monazite CePO_4 et xénotime YPO_4).

Quelques rôles peu connus dans les sols

Dans les sols à gley

La vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ peut limiter la mobilité de Fe(II) quand Fe est réduit, mais avant l'apparition des sulfures. C'est le phosphate ferreux le plus stable. La vie serait apparue dans des milieux riches en P et Fe(II) où la vivianite était plus abondante qu'aujourd'hui.

Quelques rôles peu connus dans les sols

Dans les sols à gley

La vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ peut limiter la mobilité de Fe(II) quand Fe est réduit, mais avant l'apparition des sulfures. C'est le phosphate ferreux le plus stable. La vie serait apparue dans des milieux riches en P et Fe(II) où la vivianite était plus abondante qu'aujourd'hui.

Dans les milieux de formation du guano, sols ornithogéniques

La struvite $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et la stercorite $\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se forment par interaction du phosphate avec le magnésium et l'ammonium du guano.

Spéciation du phosphore en solution

Peu de réactions en solution

P^{5+} est la forme stable, le phosphate s'hydrolyse suivant le pH, forme des paires d'ions avec Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , donc pas très compliqué.

Spéciation du phosphore en solution

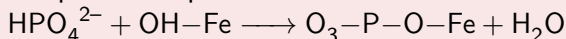
Peu de réactions en solution

P^{5+} est la forme stable, le phosphate s'hydrolyse suivant le pH, forme des paires d'ions avec Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , donc pas très compliqué.

Une grande affinité pour les surfaces solides

L'adsorption n'est que le début de la cristallisation.

Grande affinité de P^{5+} pour l'oxygène, d'où la formation de complexes de sphère interne :



La biodisponibilité du phosphore

La filiation des idées

L'idée de la dilution isotopique apparaît juste après guerre dans «les applications pacifiques de l'énergie nucléaire», et à l'Inra avec Barbier (1954), Gachon (1969), puis Fardeau qui étend en cinétique la méthode éponyme.

La biodisponibilité du phosphore

La filiation des idées

L'idée de la dilution isotopique apparaît juste après guerre dans «les applications pacifiques de l'énergie nucléaire», et à l'Inra avec Barbier (1954), Gachon (1969), puis Fardeau qui étend en cinétique la méthode éponyme.

Parallèlement, Tardieux-Roche (1966) montre l'importance de la rhizosphère, et la formation de polyphosphates bactériens,

La biodisponibilité du phosphore

La filiation des idées

L'idée de la dilution isotopique apparaît juste après guerre dans «les applications pacifiques de l'énergie nucléaire», et à l'Inra avec Barbier (1954), Gachon (1969), puis Fardeau qui étend en cinétique la méthode éponyme.

Parallèlement, Tardieux-Roche (1966) montre l'importance de la rhizosphère, et la formation de polyphosphates bactériens, tandis qu'Arvieu (1969) met en évidence les voies de formation des phosphates et insiste sur l'importance de la cinétique de dissolution.

La biodisponibilité du phosphore

La filiation des idées

L'idée de la dilution isotopique apparaît juste après guerre dans «les applications pacifiques de l'énergie nucléaire», et à l'Inra avec Barbier (1954), Gachon (1969), puis Fardeau qui étend en cinétique la méthode éponyme.

Parallèlement, Tardieux-Roche (1966) montre l'importance de la rhizosphère, et la formation de polyphosphates bactériens, tandis qu'Arvieu (1969) met en évidence les voies de formation des phosphates et insiste sur l'importance de la cinétique de dissolution. Ces deux voies de recherche : tests agronomiques de biodisponibilité de P et étude des processus biologiques et physico-chimiques sont donc anciennes.

La méthode de dilution isotopique

Les «caveat» de Jean-Claude Fardeau

- l'introduction du traceur ne doit pas modifier l'état d'équilibre ;

La méthode de dilution isotopique

Les «caveat» de Jean-Claude Fardeau

- l'introduction du traceur ne doit pas modifier l'état d'équilibre ;
- pour déterminer le phosphate dissous, il faut filtrer à $0,025\ \mu\text{m}$ de façon à retenir les argiles fines.

Le cas des boues de station d'épuration

Bloquer le phosphore mais pas trop

La déphosphatation physico-chimique conduit à la précipitation de variscite, strengite et apatite.

La déphosphatation biologique favorise la formation de polyphosphates par des bactéries.

Le cas des boues de station d'épuration

Bloquer le phosphore mais pas trop

La déphosphatation physico-chimique conduit à la précipitation de variscite, strengite et apatite.

La déphosphatation biologique favorise la formation de polyphosphates par des bactéries.

Le problème est double :

- quelle est la biodisponibilité du P des boues ?

Le cas des boues de station d'épuration

Bloquer le phosphore mais pas trop

La déphosphatation physico-chimique conduit à la précipitation de variscite, strengite et apatite.

La déphosphatation biologique favorise la formation de polyphosphates par des bactéries.

Le problème est double :

- quelle est la biodisponibilité du P des boues ?
- quel est le risque d'eutrophisation des eaux de surface, en cas d'apports excédentaires par rapport aux besoins des cultures ?

Quelques résultats (H. Vanden Bossche, 1999)

Utilisation de la dilution isotopique

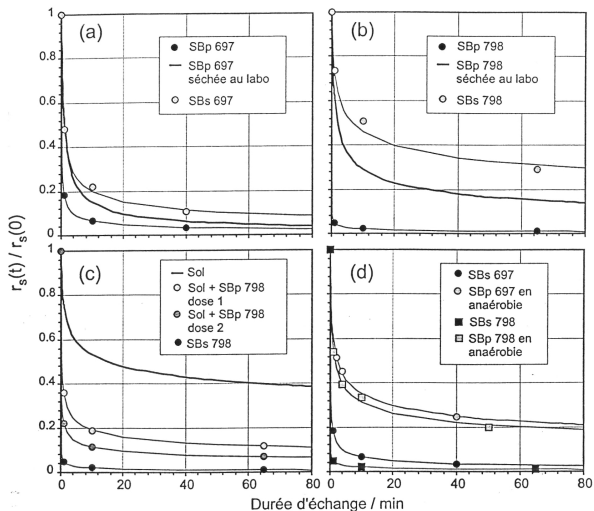
- sans séchage à l'air ou après séchage ;

Quelques résultats (H. Vanden Bossche, 1999)

Utilisation de la dilution isotopique

- sans séchage à l'air ou après séchage ;
- à l'abri de l'air, pour étudier l'effet de l'apparition de conditions réductrices (coll. C. Plenchette).

Cinétiques d'échange isotopique du P de boues



Influence du séchage et des conditions réductrices

Paramètre	Flux / g (P) kg ⁻¹ min ⁻¹	Quantité / g (P) kg ⁻¹
Boue pâteuse*	1,8	4,3
Séchée au laboratoire	0,03	0,83
Boue sèche de plusieurs mois	0,08	0,71
Eh réducteur (160 mV)	1,92	6,33

* P total = 26,6 g (P) kg⁻¹.

Influence du séchage et des conditions réductrices

Paramètre	Flux / g (P) kg ⁻¹ min ⁻¹	Quantité / g (P) kg ⁻¹
Boue pâteuse*	1,8	4,3
Séchée au laboratoire	0,03	0,83
Boue sèche de plusieurs mois	0,08	0,71
Eh réducteur (160 mV)	1,92	6,33

* P total = 26,6 g (P) kg⁻¹.

- Le séchage à l'air insolubilise une partie de P et favorise la formation de phosphates de fer ;

Influence du séchage et des conditions réductrices

Paramètre	Flux / g (P) kg ⁻¹ min ⁻¹	Quantité / g (P) kg ⁻¹
Boue pâteuse*	1,8	4,3
Séchée au laboratoire	0,03	0,83
Boue sèche de plusieurs mois	0,08	0,71
Eh réducteur (160 mV)	1,92	6,33

* P total = 26,6 g (P) kg⁻¹.

- Le séchage à l'air insolubilise une partie de P et favorise la formation de phosphates de fer ;
- les conditions réductrices, dues à l'activité biologique des boues, favorisent la mobilité de P.

Quelques limites de la méthode de dilution isotopique

Limites pratiques

- La solubilité très faible de P dans les boues chaulées ($< 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fait que l'apport de ^{32}P ($\simeq 1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) peut perturber l'équilibre;

Quelques limites de la méthode de dilution isotopique

Limites pratiques

- La solubilité très faible de P dans les boues chaulées ($< 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fait que l'apport de ^{32}P ($\simeq 1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) peut perturber l'équilibre ;
- les colloïdes ferriques, très réactifs vis à vis de P, passent à travers les membranes à $0,025 \mu\text{m}$.

Quelques limites de la méthode de dilution isotopique

Limites théoriques

- Le modèle «en parallèle» («mamellaire») doit être amendé pour tenir compte de diffusions «en série» ;

Quelques limites de la méthode de dilution isotopique

Limites théoriques

- Le modèle «en parallèle» («mameliaire») doit être amendé pour tenir compte de diffusions «en série» ;
- la loi puissance «colle» avec les points expérimentaux pour t entre 1 min et quelques heures, mais diverge à $t \rightarrow 0$;

Quelques limites de la méthode de dilution isotopique

Limites théoriques

- Le modèle «en parallèle» («mameliaire») doit être amendé pour tenir compte de diffusions «en série» ;
- la loi puissance «colle» avec les points expérimentaux pour t entre 1 min et quelques heures, mais diverge à $t \rightarrow 0$;
- une loi de décroissance exponentielle, ou une somme de fonctions exponentielles semble plus appropriée, comme déjà signalé par Fardeau (1981).

Conclusions

Compartiments et processus

- Les processus physico-chimiques se recouvrent dans le temps (adsorption / désorption, diffusion dans le solide) et dans l'espace (solution / interface / solide) ;

Conclusions

Compartiments et processus

- Les processus physico-chimiques se recouvrent dans le temps (adsorption / désorption, diffusion dans le solide) et dans l'espace (solution / interface / solide) ;
- Les conditions de microsites (anaérobies, rhizosphériques) jouent un rôle majeur ;

Conclusions

Compartiments et processus

- Les processus physico-chimiques se recouvrent dans le temps (adsorption / désorption, diffusion dans le solide) et dans l'espace (solution / interface / solide) ;
- Les conditions de microsites (anaérobies, rhizosphériques) jouent un rôle majeur ;
- P réagit avec beaucoup d'éléments, et il faut donc raisonner en termes de système dynamique.

En guise de remerciements et d'hommage à Jean-Claude Fardeau

Merci de votre attention

