

UNIVERSITÉ D'AVIGNON  
ET DES PAYS DE VAUCLUSE

# MASTER AGROSCIENCES

## Hydrogéologie, Sol et Environnement

### 2<sup>ème</sup> année

## Détermination et interprétation des teneurs en ETM des sols naturels du territoire SAN Ouest Provence



**Nadine BABAGUELA**

Lieu de stage :

Institut Ecocitoyen pour la Connaissance  
Des Pollutions (IECP)  
13270  
Fos-sur-Mer



Encadrement :

Maître de Stage : Julien DRON (Institut Écocitoyen)  
*En collaboration avec : Catherine Keller (CEREGE)*

**Année Universitaire**  
**2012-2013**



## AVANT PROPOS

Implanté sur le territoire intercommunal de Ouest-Provence, en plein cœur de la zone portuaire de Fos sur Mer, l'Institut Ecocitoyen est issu d'une mutation profonde des relations entre les populations, industriels, élus et services de l'Etat. Pour la première fois en France, une structure d'échanges, d'actions et de concertation autour des risques environnementaux et sanitaires, associe d'une part un conseil scientifique, composé de chercheurs, d'universitaires, de médecins et d'experts, et d'autre part un conseil d'administration réunissant industriels, scientifiques, collectivités, associations et services de l'Etat. C'est donc pour cette expérience, que j'ai jugé important de me tourner vers le dit l'institut, afin d'entreprendre mon stage de fin de cycle.

L'objectif de mon stage concerne la mesure et l'interprétation des teneurs en éléments traces métalliques (ETM) dans les sols naturels du SAN Ouest-Provence. Cela nécessite la connaissance de plusieurs paramètres physico-chimiques (éléments majeurs, granulométrie...) mais aussi de caractériser l'occupation du sol et la pédologie sur les sites étudiés. Ces données doivent permettre à plus long terme de constituer une base de données complète des caractéristiques physico-chimiques et des teneurs en ETM dans les sols naturels de l'ouest de l'Étang de Berre, ainsi que la détermination du bruit de fond local.

Durant mon intégration au sein de l'Institut, j'ai réalisé des missions aussi bien techniques qu'opérationnelles. J'ai préparé et réalisé les campagnes d'échantillonnage de sol. Pour mener à bien cette mission, il m'a fallu apprendre la méthode de prélèvement de sol du Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS). Manipuler les outils tels que la tarière pour le prélèvement des carottes de sol a été nécessaire. De plus, pour chaque échantillon de sol, j'ai eu à réaliser différentes analyses chimiques. En ce qui concerne la détermination des éléments traces métalliques, j'ai eu d'abord à effectuer la minéralisation des ETM à l'eau régale et ensuite utiliser l'ICP-AES pour la détermination des teneurs en ETM. En ce qui concerne la détermination des éléments majeurs, apprendre à manipuler un appareil à fluorescence X de terrain et son logiciel a été nécessaire. J'ai eu à traiter l'ensemble des données afin d'aboutir aux objectifs fixés dont notamment une première estimation du bruit de fond du territoire Ouest-Provence. J'ai présenté le rapport synthétisant le traitement des données et l'avancée de mes travaux devant le conseil scientifique de l'Institut Ecocitoyen.

Ce stage m'a permis d'acquérir une expérience de terrain en pédologie. La diversité des situations rencontrées et les discussions enrichissantes avec divers acteurs du domaine scientifique m'ont permis de développer un regard critique sur mes travaux. L'expérience de terrain m'est apparue essentielle pour juger de la pertinence d'une hypothèse développée lors d'une interprétation.

La répartition de mon travail au sein de l'Institut Ecocitoyen est représentée suivant la figure 1.

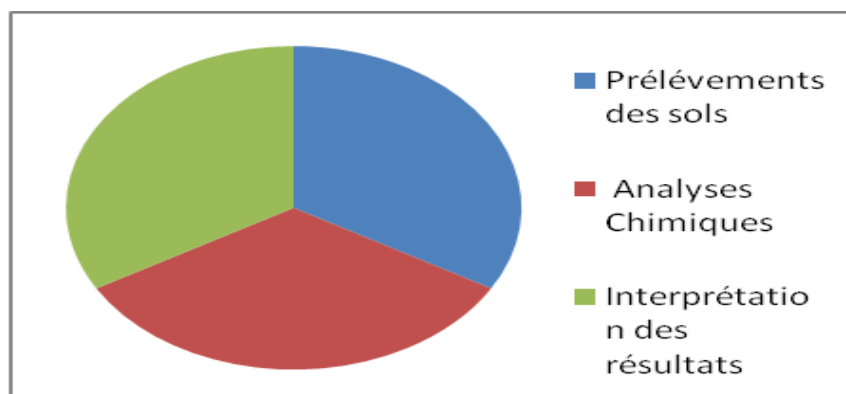


Figure 1 : Répartition de mon stage au sein de l'Institut Ecocitoyen



## MES REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tous les professeurs du master 2 hydrogéologie, sol et environnement de l'université d'Avignon, notamment Monsieur Vincent Marc pour l'enseignement qu'ils m'ont apportée.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Philippe Chamaret, Directeur Général de l'Institut Ecocitoyen, pour son accueil chaleureux, sa disponibilité et surtout, pour m'avoir permis d'effectuer un stage enrichissant au sein de l'institut.

De plus, je voudrai exprimer toute ma gratitude à Monsieur Julien Dron, Responsable Scientifique de L'institut et, mon maitre de stage, pour sa gentillesse, son encadrement, et ses explications précieuses durant toute la période de mon stage. Celui-ci a abordé de nombreuses notions autant informatiques que pédologiques relativement nouvelles pour moi. L'apport de son expérience, ses compétences et son savoir-faire, a guidé mes pas tout au long de mon apprentissage.

Aussi, mes remerciements vont à l'endroit de Catherine Keller pour sa disponibilité, ses orientations et conseils scientifiques durant les campagnes d'échantillonnages, les analyses chimiques, mais surtout pendant l'interprétation des résultats.

Je tiens à remercier Hélène Miche pour m'avoir accompagnée et formée dans les analyses chimiques, notamment la minéralisation des échantillons au micro-onde et la méthode ICP-AES.

Mes sincères remerciements à toute l'équipe de l'Institut Ecocitoyen, notamment Alix Raucau, Gautier Revenko, Sandra Alastra, Véronique Granier et Jocelyne Urban, pour avoir contribué au bon déroulement de mon stage, de par leur accueil, leur disponibilité et l'attention qu'ils m'ont porté.

Mes remerciements à Benjamin Rousseau, Manon Huz, pour nos fous rires au sein de l'institut

Enfin, je tiens à remercier ma famille et en particulier mes parents, pour leur soutien, leur amour inconditionnel, et surtout leur détermination dans l'envie de me voir atteindre ce niveau d'étude.



## RESUME

Ce rapport présente les résultats de mesures des teneurs en éléments traces métalliques (ETM) des sols naturels du territoire SAN Ouest Provence, ainsi que leur interprétation selon les différents paramètres étudiés.

Les concentrations en Eléments Traces Métalliques (ETM) mesurées dans les sols, sont le résultat combiné de l'altération des minéraux primaires, de leur redistribution au sein des profils lors de la pédogenèse. La nécessité de protéger les sols du territoire Ouest-Provence contre toutes contaminations en métaux lourds, a abouti à des campagnes d'échantillonnage à travers le territoire. Ces échantillonnages visent à caractériser les paramètres physico-chimiques des sols naturels de la zone d'étude, de créer une base de données regroupant tous les paramètres mesurés, et enfin de proposer une gamme de valeurs de référence des 11 ETM sélectionnés. Dans ce contexte, les concentrations en ETM ont été mesurées selon les 4 occupations de sol prédominantes de la région. Au total, 29 échantillons ont été collectés sur 10 sites naturels.

Après vérification du caractère naturel, un site échantillonné des sols de type marais salé a dû être exclu lors du calcul du bruit de fond de la région du SAN Ouest Provence. Les résultats obtenus indiquent que l'occupation des sols présente un impact limité sur les teneurs en ETM. La géologie des sites étudiés semble en grande partie responsable des concentrations en ETM des sols naturels SAN Ouest Provence, dont les concentrations varient également en fonction de la granulométrie du sol. L'impact de retombées atmosphériques reste encore difficile à évaluer, et n'a pas pu être mis en évidence dans le cadre de ce travail, excepté dans certains cas isolés notamment en forêt où des valeurs anormalement hautes ont été détectées pour le plomb, le zinc.

## ABSTRACT

This report presents the results of measurements of the levels of trace metals (ETM) of natural soils territory SAN Ouest Provence, and their interpretation by the various parameters studied.

Concentrations of Trace Metal Elements (ETM) measured in soil, are the combined result of the weathering of primary minerals, their redistribution in the profiles during pedogenesis. The need to protect the soil of the territory Ouest Provence against all contamination with heavy metals, has led to sampling campaigns across the territory. These samples to characterize the physico-chemical parameters of natural soils of the study area, to create a database of all the parameters measured, and finally to offer a range of reference values of the 11 selected ETM. In this context, the ETM concentrations were measured by the four occupations predominant soil of the region. In total, 29 samples were collected from 10 natural sites.

After checking the natural character, a site sampled soil salt marsh types had to be excluded when calculating the background noise in the region of SAN Ouest Provence. The results indicate that the land has a limited impact on the levels of ETM. The geology of the study sites seem largely responsible concentrations ETM natural soils SAN Ouest Provence, whose concentrations also vary depending on the size of the soil. The impact of atmospheric deposition remains difficult to assess, and could not be demonstrated in this work, except in some isolated including forest where abnormally high values were detected for lead cases, zinc.



## SOMMAIRE

<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>PREMIERE PARTIE : GÉNÉRALITÉS .....</b>	<b>3</b>
2.1.	ELEMENTS TRACES METALIQUES DANS LE MILIEU NATUREL .....	3
2.1.1.	DESCRIPTION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES.....	3
2.1.2.	LOCALISATION DES ETM DANS LE SOL .....	5
2.2.	NOTION DE BRUIT DE FOND .....	6
2.3.	REGLEMENTATION DES ETM DANS LE SOL .....	7
2.3.1.	REGLEMENTATION FRANCAISE RELATIVE A L'EPANDAGE DES BOUES .....	7
2.3.2.	REGLEMENTATION SUISSE .....	8
2.3.3.	REGLEMENTATION BELGE.....	9
2.3.4.	LES PROGRAMMES ASPITET ET RMQS DE L'INRA .....	10
2.3.5.	LE PROGRAMME AIGRETTE.....	12
<b>3.</b>	<b>DEUXIEME PARTIE : DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE ET ECHANTILLONNAGE DES SOLS</b>	<b>13</b>
3.1.	DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE .....	13
3.1.1.	CONTEXTE GEOLOGIQUE.....	13
3.1.2.	CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE.....	14
3.1.3.	CONTEXTE PEDOLOGIQUE.....	14
3.1.4.	OCCUPATION DES SOLS DES MILIEUX NATURELS .....	15
3.2.	ECHANTILLONNAGES DES SOLS.....	17
3.2.1.	LOCALISATION DES POINTS DE PRELEVEMENT .....	17
3.2.2.	METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE : METHODE DU RESEAU DE MESURES DE LA QUALITES DES SOLS (RMQS).....	18
3.3.	ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE SOLS .....	18
3.3.1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	18
3.3.2.	DETERMINATION DES ETM ET L'ARSENIC : UTILISATION DE L'ICP-AES ( Intractively coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy).....	20
3.3.3.	DETERMINATIONS DES ELEMENTS MAJEURS : LA FLUORESCENCE X .....	22
3.3.4.	DETERMINATION DU pH DES ECHANTILLONS .....	23
<b>4.</b>	<b>RESULTATS.....</b>	<b>25</b>
4.1.	DESCRIPTIONS DES SOLS.....	25
4.1.1.	SOLS D'OCCUPATION DE TYPE STEPPE (CRAU).....	25
4.1.2.	SOLS DE L'OCCUPATION DE TYPE FORET .....	27
4.1.3.	SOL DE L'OCCUPATION DE TYPE CORDONS RIVULAIRES.....	29
4.1.4.	SOLS DE TYPE MARAIS SALES.....	31
4.1.5.	INFLUENCE DE L'OCCUPATION DE SOLS SUR LES PARAMETRES DESCRIPTIFS .....	33
4.2.	LES ETM DANS LES SOLS NATURELS DU SAN OUEST PROVENCE .....	35
4.2.1.	LES TENEURS EN ETM SELON LES HORIZONS .....	35
4.2.2.	CORRELATIONS ENTRE ETM.....	40

<b>5. DISCUSSIONS ET PROPOSITION DES VALEURS DU BRUIT DE FOND DU TERRITOIRE SAN OUEST PROVENCE .....</b>	<b>43</b>
5.1. IMPACTS DES PARAMETRES MESURES SUR LES ETM DANS LES SOLS DU SAN OUEST PROVENCE ET CARACTERE NATUREL DES CONCENTRATIONS EN ETM .....	43
5.1.1. IMPACTS DES PARAMETRES MESURES SUR LES ETM DANS LES SOLS DU SAN OUEST PROVENCE .....	43
5.2. CARACTERE NATUREL DES CONCENTRATIONS EN ETM SUR LES SITES ETUDIES .....	45
5.2.1. LES SITES DES SOLS DE TYPE STEPPE .....	46
5.2.2. LES SITES DE TYPE FORET .....	47
5.2.3. SITE DE TYPE CORDONS RIVULAIRES .....	49
5.2.4. SITES DES MARAIS SALES .....	50
5.3. BRUIT DE FOND DES ETM DE LA REGION SAN OUEST PROVENCE .....	51
5.3.1. LES GAMMES DE REFERENCE EN ETM SELON L'OCCUPATION DES SOLS .....	52
5.3.2. LES GAMMES DE VALEURS DE REFERENCE EN ETM SUR LE TERRITOIRE OUEST PROVENCE .....	52
5.3.3. COMPARAISON DE LA GAMME DE VALEURS AVEC LES VALEURS DE REFERENCE DES PROGRAMMES DE L'INRA, DU BRGM, ET DE LA LEGISLATION BELGE ET SUISSE .....	53
5.3.4. COMPARAISON DU BRUIT DE FOND EN ETM AVEC LES TENEURS EN ETM DES SITES AGRICOLES ET INDUSTRIELS .....	55
5.3.5. LES BIAIS DE DETERMINATION DU BRUIT DE FOND DE LA ZONE ETUDIEE .....	55
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>57</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>59</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>61</b>
<b>ABRÉVIATIONS.....</b>	<b>67</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Répartition de mon stage au sein de l'Institut Ecocitoyen .....	iv
Figure 2 : Localisation des ETM dans le sol.....	5
Figure 3 : Zone d'étude .....	13
Figure 4 : Carte des occupations de sol du SAN Ouest Provence .....	16
Figure 5 : Localisation des points de prélèvement.....	17
Figure 6 : Méthode de prélèvement adaptée du RMQS avec une fosse centrale et 8 prises unitaires aux coins et milieux des faces de la placette étudiée et profil des horizons de sol .....	18
Figure 7 : Séchage du sol à l'étuve (40 °C).....	19
Figure 8 : Tamisage manuel.....	19
Figure 9 : Assemblage des réacteurs pour minéralisation .....	20
Figure 10 : Réacteurs placés dans le micro-onde de type Mars 5 CEM.....	21
Figure 11 : Filtration des échantillons.....	21
Figure 12 : Pastille pressée .....	22
Figure 13 : mesures des majeurs .....	22
Figure 14 : Plan factoriel des paramètres descriptifs .....	34
Figure 15 : Plan factoriel des individus.....	34
Figure 16 : Corrélations entre les ETM .....	41
Figure 17 : ACP réalisée sur les ETM .....	43
Figure 18 : ACP des ETM et paramètres descriptifs.....	44
Figure 19 : ACP réalisée sur les ETM et paramètres descriptifs .....	45
Figure 20 : Rapport Fe/ETM du site 09 (Crau).....	46
Figure 21 : Rapport Fe/ETM du site 03 .....	48
Figure 22 : Rapport Fe/ETM du site 23N .....	49
Figure 23 : Rapport Fe/ETM du site 5 .....	50
Figure 24 : Rapport Fe/ETM du site 25 N .....	51

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs limites des ETM admises pour l'épandage des boues .....	8
Tableau 2 : Valeurs maximales des ETM des sols autorisant l'épandage des boues.....	8
Tableau 3 : Valeurs indicatives en ETM de la réglementation Suisse .....	9
Tableau 4 : Valeurs de référence de la législation belge .....	10
Tableau 5 : Teneurs totales en ETM dans les sols Français lors du programme ASPITET .....	10
Tableau 6 : Gammes de valeurs des ETM dans le cadre de ASPITET .....	11
Tableau 7 : Proposition de seuils d'investigation .....	11
Tableau 8 : Bruit de fond en ETM des sols du SAN Ouest Provence établi d'après les résultats de l'étude AIGRETTE .....	12
Tableau 9 : Caractéristiques physiques et chimiques des sols de type Crau .....	25
Tableau 10 : Couches géologiques des sites de type steppe.....	27
Tableau 11 : Valeurs des différentes caractéristiques physiques et chimiques des sols de type forêt ...	28
Tableau 12 : Couches géologiques des sites de type foret .....	29
Tableau 13 : valeurs des différentes variables du sol de type zone humide d'eau douce.....	30
Tableau 14: valeurs des différentes variables des sols de type marais salés .....	31
Tableau 15 : Couches géologiques des sites de type marais salés .....	33
Tableau 16 : Concentrations en ETM dans les sols de type Crau .....	35
Tableau 17 : Teneurs en ETM dans les sols de type forêt.....	37
Tableau 18 : Valeurs d'ETM dans les sols de type cordons rivulaires.....	38
Tableau 19 : Valeurs d'ETM dans les sols de type marais salés .....	39
Tableau 20 : Matrice de corrélation (coefficients r) des ETM.....	40
Tableau 21 : Rapport Fe/ETM des sites de type Crau .....	46
Tableau 22 : Rapports Ni/Co et Cr/Co .....	47
Tableau 23 : Rapport Fe/ETM des sites forêts.....	48
Tableau 24 : Tableau de valeurs (en mg.kg <sup>-1</sup> ) des teneurs en ETM du Ouest Provence.....	51
Tableau 25 : Gamme de valeurs (mg.kg <sup>-1</sup> ) des ETM en fonction de l'occupation de sol.....	52
Tableau 26 : Bruit de fond de la région Ouest Provence .....	53
Tableau 27 : Comparaison des différentes valeurs de référence et de bruit de fond en France, et des réglementations suisse et belge.....	54
Tableau 28 : Exemple d'une comparaison des valeurs obtenues sur un site industriel et un site agricole avec les valeurs de bruit de fond proposées ici. ....	55

## 1. INTRODUCTION

Le territoire SAN Ouest Provence situé au sud-est de la France, constitue un territoire fortement industrialisé puisque qu'il abrite la plus grande zone industrialo-portuaire du Sud de l'Europe. La présence de nombreuses industries accroît les possibilités de contaminations et de pollutions. Aussi, pour comprendre la notion de qualité de sols, l'accent est généralement mis sur les concentrations en métaux lourds (USDA, 2000). Ainsi, que ce soit dans le cadre des diagnostics pour délimiter une pollution, dans le cadre d'un plan de gestion pour fixer les objectifs de réhabilitation ou encore, pour interpréter l'état des milieux (IEM), le recours aux valeurs de références en éléments traces métalliques est indispensable. Si pour la plupart des milieux (air, eau, aliments), la France dispose de valeurs d'usage fixées par les pouvoirs publics, le milieu sol ne fait pas l'objet d'une réglementation spécifique dictée par les pouvoirs publics pour en définir les usages. Elle demande de se référer au bruit de fond pédogéochimique local. C'est dans cette optique que l'Institut Ecocitoyen, Institut dont les activités sont axées sur la connaissance des pollutions, s'investit dans l'étude des teneurs en ETM des sols naturels du territoire SAN Ouest Provence, projet dans lequel s'inscrit mon stage.

Ce projet a été introduit suite à une étude réalisée préalablement par le BRGM (AIGRETTE, Approche Intégrée de la Gestion des Risques Environnementaux à l'échelle d'un territoire) en 2008. Cette étude avait pour objectif d'améliorer l'état de connaissance des sols de surface (0-5cm) du territoire SAN Ouest Provence. Au total, 87 échantillons des horizons de surface ont été retenus pour l'évaluation du bruit de fond en ETM de la région. La détermination des teneurs en éléments traces métalliques s'est faite à partir d'un appareil à fluorescence X (Zn et Pb) et de l'ACP-AES (As, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, V et Sb). Quoique bien réalisé, le projet AIGRETTE demeure incomplet car, il ne concerne que les horizons de surfaces et non de profondeurs. De plus, les éléments majeurs qui constituent des indicateurs de vérification des ETM d'origine naturelle, n'ont pas été pris en compte pour l'évaluation du bruit de fond en ETM.

Dans la nécessité de compléter les travaux du BRGM, l'Institut Ecocitoyen a lancé un travail complémentaire sur le thème du bruit de fond en ETM. Il a été initié lors d'un stage master 2 sur la caractérisation du niveau de contamination du territoire San Ouest Provence en 2012, qui a démontré la nécessité de réaliser un travail poussé sur le bruit de fond pédogéochimique des sols à l'ouest de l'Etang de Berre. La poursuite de ces travaux constitue le corps fondamental de mon stage. Mon stage a donc pour objectif d'approfondir la base de données en ETM sur le territoire San Ouest Provence, de proposer une gamme de valeurs de référence de 11 ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Sb et Zn) qui constituera des aides à la décision des schémas d'aménagement de ce territoire.

A cet effet, 29 échantillons (surfaces et profondeurs) ont été prélevés selon les 4 occupations de sol prédominantes de la région. La méthode de prélèvement des échantillons de sol est celle du réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS), qui constitue le cadre français de l'observation de l'évolution de la qualité des sols. La détermination des ETM s'est faite par l'ICP-AES, analyses chimiques adaptées aussi bien pour des fortes et faibles teneurs des espèces chimiques (bruit de fond). Les éléments majeurs ont été mesurés au moyen d'un appareil à fluorescence X, appareil de terrain adapté pour de fortes concentrations (par exemple celles éléments majeurs, ou encore celles des métaux lourds). Les différents paramètres descriptifs du sol (granulométrie, éléments majeurs, carbone organique total, pH) ont été mesurés afin de vérifier la nature (anthropique ou naturelle) des teneurs en ETM mesurées.



## 2. PREMIERE PARTIE : GENERALITES

### 2.1. ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LE MILIEU NATUREL

Les éléments traces sont les 80 éléments chimiques de la croûte terrestre dont, la concentration est pour chacun inférieure à 0,1 %. Ils ne représentent à eux tous que 0,6 % du total, alors que les 12 éléments majeurs (notamment Fe, AL, Si, Mn, Mg) interviennent pour 99,4 %. Lorsque les éléments traces sont des métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), ils sont nommés "éléments traces métalliques" (Baize, 2008). La majorité des éléments traces appartiennent à la famille des métaux et métalloïdes, et une partie d'entre eux présentes des intérêts environnementaux et économiques importants. En effet, les éléments traces métalliques (ETM) d'origine anthropique s'ajoutent localement à ceux d'origine naturelle et font augmenter les concentrations dans les compartiments sol, eau et air. Ils peuvent être présents à des teneurs élevées et selon leur spéciation, engendrer des risques pour l'homme et les écosystèmes. 11 ETM couramment observés dans les sols et, potentiellement toxiques (à de fortes teneurs et selon leur spéciation) ont été retenus pour ce projet. Il s'agit de : As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, V, Pb, Sb et Zn.

#### 2.1.1. DESCRIPTION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

- L'antimoine (Sb)

L'antimoine est un métal qui présente deux niveaux d'oxydation (III et IV). Il est utilisé comme retardateur de flamme, dans les semi-conducteurs, et dans les alliages métalliques. Cet élément est répandu dans l'environnement par la combustion du charbon, les activités minières et métallurgiques (Gebel et al., 1998). Sb est peu mobile dans les sols car il est associé à la phase résiduelle et aux oxydes de fer et d'aluminium (He, 2007).

- Arsenic (As)

Il est présent naturellement dans les minéraux tels que les arsénopyrites dont l'altération oxyde les arséniures insolubles en arséniates solubles. L'arsenic est utilisé pour la fabrication des semi-conducteurs, en agriculture (pesticides, herbicides et fongicides). Sa contamination est liée aux rejets industriels et aux activités minières. En conditions oxydantes, l'arsenic est soluble sous deux formes. La forme pentavalente est la forme privilégiée en condition très oxydante et la forme trivalente en condition moins oxydante. Ces formes sont susceptibles de s'adsorber à la surface des minéraux tels que les oxydes métalliques, en particulier de fer. La forme trivalente s'adsorbe d'autant moins que le fer est soluble en milieu réducteur. C'est un élément chimique qui à de fortes teneurs, provoque des problèmes sanitaires, notamment des cancers cutanés (Vincent Valles, 2013).

- Le cadmium (Cd)

Le cadmium est utilisé lors de la fabrication des batteries, des accumulateurs électriques. Il est présent dans les engrais phosphatés et les boues de station d'épuration. Au-dessus du pH 5, la forme ionique  $Cd^{2+}$  s'adsorbe aux oxydes métalliques de fer et manganèse. Comme pour la plupart des ETM, les pH acides augmentent sa mobilité. Le Cd présente une forte toxicité, c'est pour cela qu'il est important et autant suivi (Vincent Valles, 2013).

- Le Cobalt (Co)

Le cobalt est utilisé dans différents alliages, pour la fabrication d'aimants, ou encore comme catalyseur dans les industries chimiques pétrolières. Sa présence dans les sols est gouvernée par l'abondance d'oxydes de manganèse et de fer où il s'adsorbe. Sa disponibilité augmente avec une acidité croissante. Il est présent sous deux formes d'oxydation (II et III).

- Chrome (Cr)

Le chrome se trouve dans le sol sous la forme Cr(VI) et Cr(III). Cr(III) est largement majoritaire, surtout sous forme de précipités insolubles d'oxyde de Cr. Cr(VI) provient essentiellement des pollutions anthropiques. Dans le sol, Cr(III) co-précipite avec de nombreux hydroxydes métalliques et Cr(VI) avec l'hydroxyde d'aluminium pour des pH compris entre 7 et 9,4. La matière organique a un effet réducteur vis-à-vis du Cr(VI) (passage au Cr(III)) et la stabilité du Cr(VI) est donc plus grande dans des sols à faible teneur en carbone organique et à pH élevé (*Tremel-schaub et Feix, 2005*)

- Cuivre (Cu)

Le Cu est sous forme Cu(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ) dans le sol. Le comportement du cuivre dans le sol est très lié au taux de matière organique et à sa composition. En effet, le cuivre a une très forte affinité pour la matière organique et a tendance à former des complexes solubles (avec des acides fulviques par exemple) ou insolubles (avec les acides humiques). Le Cu a un minimum de solubilité entre les pH 6 et 8. Au pH inférieur à 6, il est majoritairement sous forme de  $\text{Cu}^{2+}$  et au-dessus de 8 sous forme complexée avec la matière organique soluble. Son adsorption sur les oxydes de fer et d'aluminium est aussi importante (*Tremel-schaub et Feix, 2005*).

- Mercure (Hg)

Le mercure dans le sol est sous forme inorganique (exemple  $\text{Hg}^{2+}$ ), et de composés organiques (généralement mono et diméthylmercure). L'adsorption dans le sol est le processus dominant qui détermine le devenir du mercure. L'adsorption maximale se produit pour les pH compris entre 3 et 5 et dans cette gamme de pH, c'est la matière organique qui est la principale responsable de la sorption du Hg par formation de complexes organométalliques. Quand le pH augmente, la matière organique se dissout, et Hg redevenu mobile peut être adsorbé sur les argiles et les oxydes de fer et manganèse (*Tremel-Schaub et Feix, 2005*).

- Nickel (Ni)

Il est d'ordinaire présent dans l'environnement à un état d'oxydation II. Il est largement utilisé dans l'industrie car il apporte aux alliages (acier inoxydable par exemple) solidité, résistance à la corrosion par exemple. Il est naturellement présent dans les roches ferromagnésiennes principalement où il se substitue au fer et au magnésium. Il a un comportement chimique très proche du cobalt.

- Plomb (Pb)

Le plomb a été utilisé dans le passé comme additif dans les produits pétroliers, essences, pour les tuyauteries ou encore les peintures. Les sols au voisinage des réseaux routiers en sont souvent contaminés étant donné que l'essentiel du plomb rejeté dans l'atmosphère par les gaz d'échappement retombe à faible distance. Le plomb présente une affinité avec la matière organique pour former des complexes organométalliques qui facilitent sa mobilité (*Vincent Valles, 2013*). L'adsorption du plomb sur les oxydes de fer et d'aluminium est aussi importante (*Tremel-Schaub et Feix, 2005*).



- Vanadium (V)

Les états d'oxydation communs du vanadium sont respectivement : +II, +III, +V, +VI. La majorité du vanadium produite est employée en tant que ferrovandium ou additif de l'acier. Il représente à des fortes concentrations un irritant pulmonaire et oculaire.

- Zinc (Zn)

Le zinc est une des causes de pollution par l'épandage de boues de station d'épuration et l'activité industrielle. Il est peu soluble aux pH élevés et en conditions anoxiques ou réductrices. La solubilité maximale du zinc s'observe en milieu aéré et acide (*Vincent Valles, 2013*). Le zinc échangeable diminue lorsque le pH augmente. Il forme aussi des complexes insolubles avec la matière organique (*Tremel-Schaub et Feix, 2005*).

### 2.1.2. LOCALISATION DES ETM DANS LE SOL

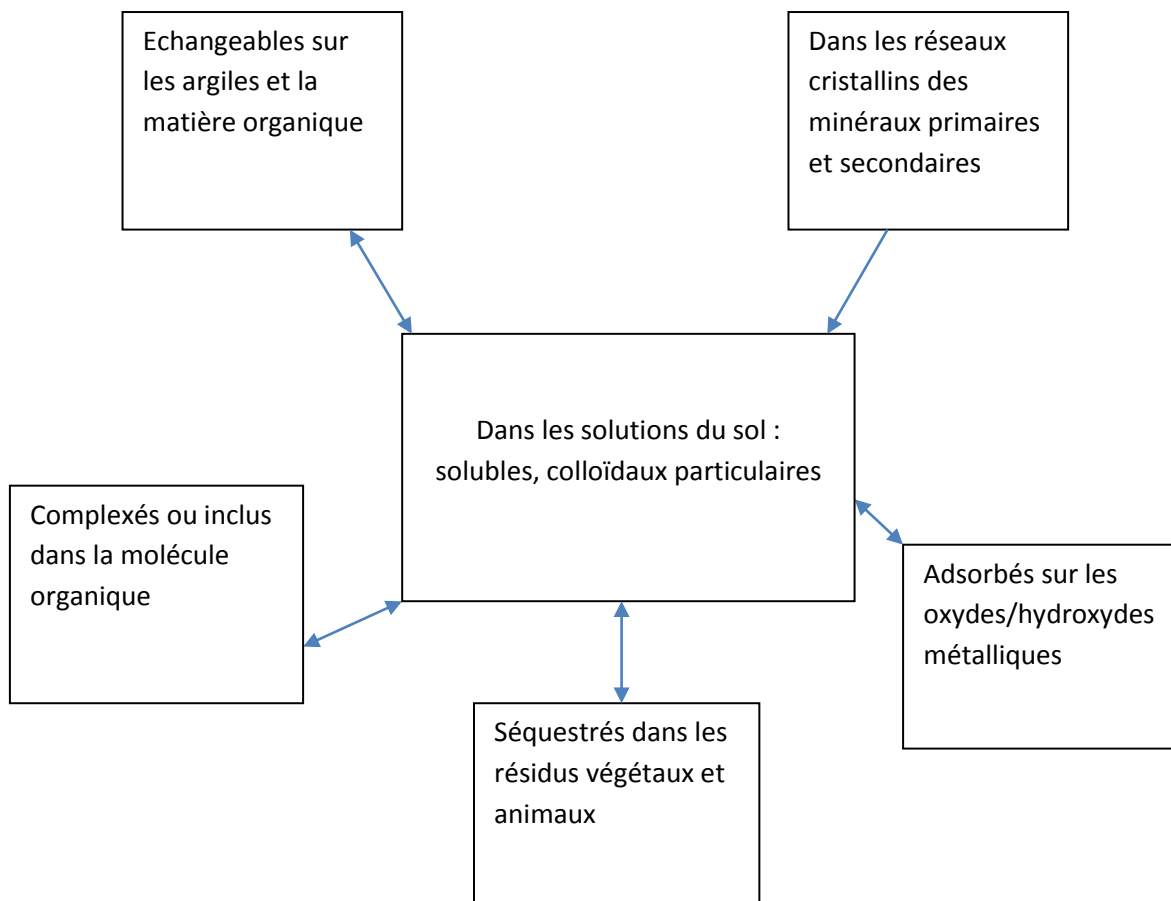


Figure 2 : Localisation des ETM dans le sol

Les ETM dans les sols se retrouvent dans 5 compartiments comme cela a été schématisé sur la Figure 1 dont :

- Les réseaux cristallins de minéraux primaires (minéraux hérités par la roche mère et qui ont résisté à l'altération) et secondaires (minéraux qui se sont formés dans le sol, exemple l'argile) (Bur, 2008).
- Les oxydes/ hydroxydes métalliques développent des phénomènes de sorption. Ils sont capables d'adsorber des éléments tels que certains métaux ou éléments

toxiques non métalliques comme l'arsenic. Les propriétés absorbantes des oxydes et hydroxydes sont dépendantes du pH. En effet, selon le pH de la solution du sol, certains sites d'échange ou de sorption sont libérés ou non (Vallès, 2005-2006).

- Les argiles jouent un rôle important et spécifique dans les sols, notamment par leur capacité d'échange cationique (CEC). Les minéraux argileux (phyllo-silicates) lient des liaisons fortes avec l'humus. La plupart de minéraux argileux se caractérisent par un déficit de charges positives dans leur matrice cristalline. Pour compenser ce déficit, des cations de la solution du sol sont adsorbés. Ces cations peuvent aussi être échangés contre d'autres cations. La capacité d'échange cationique (CEC) représente l'ensemble de la capacité d'un matériau ou d'un sol à adsorber des cations. Elle peut se mesurer en laboratoire. Cette CEC constitue un réservoir d'éléments facilement accessible pour l'alimentation des plantes. Les échanges avec la solution du sol sont généralement très rapides (Vincent Vallès, 2005-2006).

La répartition des ETM à travers les différents compartiments du sol n'est pas figée au cours du temps. En effet, les ETM passent d'une forme à une autre, et donc d'un compartiment à un autre sous l'influence de modifications externes naturelles ou anthropiques (changement de pH, de degré d'aération, de température, d'hydratation...). Le pH et l'état d'oxydoréduction restent les principaux paramètres influençant la spéciation des ETM. En effet, le pH des sols est l'une des propriétés essentielles déterminant le comportement chimique des éléments. Il joue un rôle important dans leur mobilité. La diminution du pH du sol est accompagnée d'un accroissement du nombre de protons dans la solution du sol, qui entre en compétition avec les cations métalliques adsorbés sur les argiles par exemple et provoque leur libération dans la phase aqueuse (Davies et Leckies, 1978 ; Swift et McLaren, 1991).

Les conditions d'oxydo-réduction (Eh) déterminent le comportement chimique des éléments à plusieurs valences. Elle mesure l'aptitude d'un milieu à fournir les électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur. L'Eh des sols varie souvent avec des conditions d'hydromorphies, principalement dans les zones de battement de nappes. Elle influence la capacité des ETM à se fixer sur la phase réceptrice en agissant sur les degrés d'oxydation.

## 2.2. NOTION DE BRUIT DE FOND

Ce terme porte à confusion car chaque utilisateur lui confère une définition qui peut être différente de celles des autres. Ainsi au vu de son importance que ce soit dans le cadre du diagnostic d'une pollution, de l'établissement de plans de gestion pour fixer les objectifs de réhabilitation, ou encore lors des interprétations de l'état des milieux, il apparaît nécessaire de bien définir ce terme. Les paragraphes suivants permettront de présenter différents concepts de bruit de fond et d'en retenir un, utile pour ce projet. Les informations et les définitions relatives à cette section sont principalement tirées des travaux de Denis Baize (Baize, 2009 ; Baize, 2012).

- Bruit de fond géochimique

Chaque roche, qu'elle soit plutonique, volcanique ou encore métamorphique, possède une composition chimique issue de son matériau géologique initial. Celle-ci peut être localement modifiée par des minéralisations post-formation ou post-sédimentation. La composition chimique finale des roches résultant de toute leur histoire géologique définit le fond géochimique.

- Bruit de fond pédogéochimique naturel (FPGN)

Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) est la concentration d'un élément chimique dans un sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine. Le FPGN, pour un élément donné, dépend d'abord étroitement de la composition du matériau géologique dont le sol est issu (dit alors matériau parental ou roche-mère). Mais ensuite, au fur et à mesure de l'action des processus pédogénétiques, le FPGN va se distinguer du « fond géochimique » local initial et se diversifier, verticalement et horizontalement, d'un horizon à un autre en fonction du jeu relatif des altérations et lixiviations, des migrations, des redistributions et des éventuelles concentrations de matières. Ainsi, dans les cas des sols les plus « vieux » et les plus différenciés, les fonds pédogéochimiques naturels peuvent devenir très différents des fonds géochimiques de départ, particulièrement dans certains horizons très appauvris ou, au contraire, dans des horizons où divers métaux s'accumulent.

- Teneurs agricoles habituelles (TAH)

Les teneurs agricoles habituelles (TAH) sont les gammes de concentrations observées le plus fréquemment dans les horizons de surface des sols agricoles soumis à des pratiques agricoles « usuelles », en l'absence de pollutions ou contaminations majeures (industrielles ou minières).

Dans le cadre de ce travail, on considérera la notion de bruit de fond comme celle du bruit de fond pédogéochimique car, elle prend en compte la nature et la composition initiale de la roche, mais aussi le type et la durée de la pédogenèse. C'est donc celle qui correspond le mieux aux objectifs fixés étant donné que suffisamment de terrains naturels semblent présents dans la zone d'étude.

## 2.3. REGLEMENTATION DES ETM DANS LE SOL

Les projets d'aménagement d'un territoire passent par un diagnostic de contaminations de site, notamment par les éléments traces métalliques (ETM) ou non métalliques (par exemple l'arsenic). Le recours à des niveaux réglementaires ou à un bruit de fond pédogéochimique permettant de replacer dans leur contexte les valeurs mesurées ou calculées est indispensable. Si pour la plupart des milieux (air, eau, aliments), la réglementation française dispose des valeurs d'usages, le milieu sol ne fait pas l'objet d'une réglementation spécifique édictée par les pouvoirs publics pour en définir les usages (*BRGM, 2008*). Par contre, les pouvoirs publics demandent de se référer à l'état « naturel » des sols voisins (ou bruit de fond local). Ce bruit de fond local permet par exemple de distinguer la part de contamination des sols propre à une installation industrielle de celle qui préexistait avant son fonctionnement (*Baize, 2009*). Ainsi, c'est dans cette optique que plusieurs programmes en France ont vu le jour, notamment les projets tels que ceux réalisés par l'INRA, ASPITET dans le nord de la France ou encore le RMQS (réseau de mesure de la qualité des sols). Afin de mieux appréhender les teneurs en ETM dans les milieux naturels, les valeurs des ETM exigées par la réglementation pour l'épandage des boues d'épuration en France, le bruit de fond pédogéochimique proposé par l'INRA dans le cadre du projet ASPITET et celui proposé par le BRGM localement sur le SAN Ouest-Provence (Projet AIGRETTE), seront exposées dans les paragraphes suivants.

Aussi, deux pays européens (Suisse et Belgique) sont pris en exemple car, contrairement à la France, leur réglementation dispose des valeurs de références en ETM dans les sols.

### 2.3.1. REGLEMENTATION FRANCAISE RELATIVE A L'EPANDAGE DES BOUES

Les boues d'épuration issues du traitement des eaux usées sont la majeure partie du temps valorisées en agriculture. Les pratiques d'épandage sont réglementées. Leur cadre réglementaire a été institué la fois par

la loi sur l'eau, une directive européenne, la loi de 1975 sur les déchets, le code de la santé, mais aussi par la prise en compte des travaux scientifiques conduits par l'INRA (MEDDAT, 2009). Ainsi les concentrations des métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) contenues dans les boues épandues doivent répondre à des valeurs limites. Les teneurs limites en éléments traces prévus dans la réglementation sont enregistrées dans le Tableau 1 (MEDDAT, 2009).

Éléments traces métalliques	Réglementation française dans les boues d'épandage. Arrêté 08/01/98 (mg/kg MS)
Cd	10
Cr	1000
Cu	1000
Hg	10
Ni	200
Pb	800
Zn	3000
Cr+Cu+Ni+Zn	4000

Tableau 1 : Valeurs limites des ETM admises pour l'épandage des boues (MEDDAT, 2009)

Les sols recevant des épandages de boues sont également réglementés et doivent être caractérisés par :

- un pH > 5
- Les teneurs en ETM doivent être inférieures aux concentrations indiquées dans le Tableau 2.

Éléments traces métalliques	Réglementation française dans les sols recevant les boues d'épandage (mg/kg de MS du sol) Arrête 08/01/98
Cadmium	2
Chrome	150
Cuivre	100
Mercure	1
Nickel	50
Plomb	100
Zinc	300

Tableau 2 : Valeurs maximales des ETM des sols autorisant l'épandage des boues

### 2.3.2. REGLEMENTATION SUISSE

L'ordonnance sur les atteintes portées au sol du 1er juillet 1998 a été créée dans le but de garantir à long terme la fertilité du sol. Elle considère un sol fertile si son ingestion ou inhalation ne menace pas la santé de l'homme et des animaux. Ainsi l'observation des sols est gérée par les cantons, mais sous la direction de

l'office fédéral de l'environnement (OFEV) en collaboration avec l'office de l'agriculture (OFAG). Les atteintes portées aux sols sont évaluées en se basant sur les valeurs indicatives, les seuils d'investigation et des seuils d'assainissement. Ils servent à évaluer et si nécessaire à restreindre l'utilisation d'un sol au sens de l'article 34, alinéa 2. Les valeurs indicatives des ETM dans le sol de la réglementation Suisse (*Conseil fédéral Suisse, 1998*) sont présentées dans le tableau 3, elles correspondent à des valeurs habituellement rencontrées dans les sols du pays.

Paramètres	Valeurs indicatives pour les 20 premiers centimètres du sol (mg/kg MS)
Cr	50
Ni	50
Cu	40
Zn	150
Cd	0,8
Hg	0,5
Pb	50

Tableau 3 : Valeurs indicatives en ETM de la réglementation Suisse (conseil fédéral suisse, 1998)

Logiquement, on peut constater que les valeurs indicatives en ETM de la Suisse sont largement plus faibles que celles admises dans les boues épandues et les sols recevant ces épandages de boues en France.

### 2.3.3. REGLEMENTATION BELGE

Le décret relatif à la gestion des sols vise à prévenir l'appauvrissement du sol, l'apparition des pollutions du sol. Il vise aussi à identifier les sources potentielles de pollutions, à organiser les investigations permettant d'établir l'existence d'une pollution, et enfin à déterminer les modalités de l'assainissement des sols pollués. Les normes en terme de ETM définies par la réglementation Belge sont présentées dans le tableau 4 (Gouvernement belge, 2008).

Eléments chimiques	Valeurs de référence VR (mg/kg de matière sèche)	Valeurs seuil VS (mg/kg MS)	Valeurs d'investigation VI (mg/kg de matière sèche)
Arsenic	12	30	220
Cadmium	0,2	1	10
Chrome total <sup>(1)</sup>	34	60	95
Chrome VI <sup>(2)</sup>	2,5	4	40
Cuivre	14	40	80
Mercure	0,05	1	6
Nickel	24	60	100
Plomb	25	120	170
Zinc	67	120	215

<sup>(1)</sup> Les valeurs proposées pour le chrome total se basent sur le chrome trivalent.  
<sup>(2)</sup> les valeurs proposées pour le chrome hexagonal se basent exclusivement sur les risques de la santé humaine

Tableau 4 : Valeurs de référence de la législation belge (Gouvernement belge, 2008)

### 2.3.4. LES PROGRAMMES ASPITET ET RMQS DE L'INRA

Le programme INRA-ASPITET lancé en 1993 a été mis en place suite à une prise de conscience des problèmes liés aux « métaux lourds », mais aussi par la nécessité d'améliorer les connaissances sur les teneurs naturelles en ETM dans les sols et leurs variations d'un point à un autre. Les prélèvements de sols ont été réalisés sur 382 sites distincts d'une quarantaine de départements français. Les échantillons proviennent en majorité de la moitié nord française. Les prélèvements de sols n'ont concerné que les zones rurales (sols forestiers et sols cultivés). Ainsi, sur chaque site, les principaux horizons des solums ont été analysés. Voici, un bilan général des connaissances acquises après la réalisation du programme (Denis Baize, 1997).

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
(nb valeurs)	(768)	(695)	(791)	(787)	(797)	(790)	(804)	(767)
Minimum	< 0,02	< 1	< 2	< 2	< 2	2,2	< 5	0,5
1er décile	0,03	3,1	27,5	5,0	8,7	17,2	31	1,27
1er quartile	0,07	7,6	45,1	8,2	18,0	23,1	49	2,16
Médiane	0,16	14,0	66,3	12,8	31,0	34,1	80	3,24
Moyenne	0,42	17,1	75,0	14,9	41,3	64,8	149	3,65
3e quartile	0,47	21,3	90,7	18,1	48,6	48,5	132	4,57
9e décile	1,06	32,4	118,0	27,2	78,9	91,5	275	6,47
Maximum	6,99	148,0	691,0	107,0	478,0	3 088	3 820	19,16

Tableau 5 : Teneurs totales en ETM dans les sols Français lors du programme ASPITET (mg.kg<sup>-1</sup>)

L'on peut constater que d'une manière générale, les sols du nord de la France sont riches en zinc, en chrome, en plomb et nickel.

ETM	Gamme de valeurs couramment observée dans les sols "ordinaires" de toutes granulométries	Gamme de valeurs observée dans le cas d'anomalies naturelles modérées	
Arsenic	1,0 à 25	30 à 60	(1)
cadmium	0,05 à 0,45	0,70 à 2,0	(1)(2)(3)(4)
Chrome	10 à 90	90 à 150	(1)(2)(3)(4)(5)
Cobalt	2 à 23	23 à 90	(1)(2)(3)(4)(8)
Cuivre	2 à 20	20 à 62	(1)(4)(5)(8)
Mercure	0,02 à 0,10		
Nickel	2 à 60	60 à 130	(1)(3)(4)(5)
plomb	9 à 50	60 à 90	(1)(2)(3)(4)
Zinc	10 à 100	100 à 250	(1)(2)
<p>(1) zones de " métallotectes " à fortes minéralisations (à plomb, zinc, barytine, fluor, pyrite, antimoine) au contact entre bassins sédimentaires et massifs cristallins. Notamment roches liasiques et sols associés de la bordure nord et nord-est du Morvan (Yonne, Côte d'Or).</p> <p>(2) sols argileux développés sur certains calcaires durs du Jurassique moyen et supérieur (Bourgogne, Jura).</p> <p>(3) paléosols ferrallitiques du Poitou (" terres rouges ").</p> <p>(4) sols développés dans des " argiles à chailles " (Nièvre, Yonne, Indre).</p> <p>(5) sols limono-sableux du Pays de Gex (Ain) et du Plateau Suisse.</p> <p>(8) sols d'altération d'amphibolites (région de La Châtre - Indre).</p>			

Tableau 6 : Gammes de valeurs (mg.kg<sup>-1</sup>) des ETM dans le cadre de ASPITET (Baize, 1997)

La grande variabilité des roches et des types de sols sur le territoire français explique les très larges gammes des ETM dans les horizons de sols. En effet, le territoire français est constitué de diverses roches – mères donnant naissance après altérations à plusieurs types de sols. Les concentrations en ETM dans le sol sont spécifiques aux types de roches-mères, ce qui explique ces larges gammes en ETM rencontrées dans les horizons de sols français.

Les seuils d'investigation représentent la valeur des teneurs au-dessus de laquelle une enquête plus approfondie doit être engagée afin de savoir si cette valeur est d'origine naturelle ou anthropique. Les valeurs proposées par les acteurs du programme ASPITET sont résumées dans le tableau 7.

Paramètres	Seuil d'investigation proposé (mg/kg)
Cd	0,7
Co	30
Cr	100
Cu	35
Ni	70
Pb	60
Zn	150

Tableau 7 : Proposition de seuils d'investigation (Baize, 1997)

Le réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS) piloté par l'INRA, a été créé dans l'objectif d'observer l'évolution de la qualité des sols en France. Ce réseau repose sur le suivi de 2200 sites répartis uniformément sur le territoire français, selon une maille carrée de 16 km. Au centre de chacune de ces mailles, des prélèvements, mesures et observations sont réalisés. Les analyses physicochimiques des échantillons de terre ont toutes été effectuées par le Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras. Toutefois, le projet est en cours et les premières données sont inaccessibles pour l'instant.

### 2.3.5. LE PROGRAMME AIGRETTE

Le programme AIGRETTE a été lancé par l'intercommunalité SAN Ouest-Provence en 2007 suite à une mobilisation citoyenne et politique autour des questions environnementales et sanitaires liées à la présence et au développement de la très vaste zone industrialo-portuaire de Fos. Pour ce programme d'étude, le SAN Ouest-Provence a confié les travaux au BRGM, notamment en ce qui concerne les sols. Une partie importante de l'effort consenti s'est focalisé sur l'établissement d'un état des lieux et l'amélioration des connaissances de la qualité des sols de surface sur l'ensemble du territoire SAN Ouest Provence. Seuls les sols de surface ont été pris en compte c'est-à-dire, les sols considérés par les auteurs de l'étude comme milieux d'exposition (BRGM, 2008). Les tranches de ces sols sont comprises entre 0 et 5 cm pour les non remaniés, et de 0 à 30 cm pour les sols agricoles remaniés. Les prélèvements ont été réalisés de manière proportionnée et répartie sur les 6 communes de l'intercommunalité (Grans, Cornillon-Confoux, Miramas, Istres/Entressen, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône). Il faut noter que la détermination des ETM a été effectuée à l'aide d'un appareil à fluorescence X (Zn, et Pb) et de l'ICP-AES (As, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, V et Sb).

Les valeurs de bruit de fond pédogéochimique local en ETM obtenues à partir des échantillons de sol sont consignées dans le tableau 8. Rappelons que le bruit fond pédogéochimique représente les teneurs naturelles mesurées dans le sol en dehors de toutes perturbations anthropiques et il faut bien noter que celui défini dans le cadre d'AIGRETTE inclut les teneurs issues des apports diffus qui relèvent de l'activité humaine à l'exclusion des contextes de pollution caractérisés.

ETM	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
mg/k g MS	8	0,31	6,6	27	25	21	30	0,65	25	58

Tableau 8 : Bruit de fond en ETM des sols du SAN Ouest Provence établi d'après les résultats de l'étude AIGRETTE (BRGM, 2008)



### 3. DEUXIEME PARTIE : DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE ET ECHANTILLONNAGE DES SOLS

#### 3.1. DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE

La région où se trouve le SAN Ouest Provence est située au sud-est de la France. Comprise entre les rives ouest de l'étang de Berre, le golfe de Fos au sud, le Rhône et la plaine de Crau à l'ouest et au nord, elle s'étend sur une superficie de 350 km<sup>2</sup>. Composée de six communes : Grans, Cornillon-Confoux, Istres, Fos-sur-Mer et, Port-Saint-Louis, le territoire du SAN Ouest Provence compte environ 100 000 habitants. C'est un territoire fortement industrialisé puisqu'il comprend la zone industrialo-portuaire (ZIP) de Fos qui représente l'un des plus importants sites industriels du sud de l'Europe. Ce complexe accueille sur plus de 10 000 ha de grands groupes industriels de sidérurgie, de pétrochimie, de chimie, et d'énergie notamment.



Figure 3 : Zone d'étude (données cartographiques : Observatoire SIG Ouest-Provence)

##### 3.1.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE

Le secteur d'étude appartient à la terminaison Ouest du bassin géologique de l'Arc. Cette entité géologique, de structure synclinale, est composée essentiellement de terrains sédimentaires d'époque Jurassique, Crétacé et Éocène. Dans le secteur d'étude, le substratum géologique est constitué de formations plus récentes, d'époque Miocène, Pliocène et de formations alluviales Plio-quadernaires (Crau). On peut décomposer le territoire en 3 secteurs principaux, dont les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques sont relativement homogènes (BRGM, 2008):

- **La plaine de la Crau**

Elle est constituée de cailloutis, c'est-à-dire de galets, de graviers et localement de passées argileuses (Colomb et Roux, 1986). Ces dépôts correspondent aux apports successifs de sédiments de la Durance à l'époque plio-quadernaire (passage par le seuil de Lamanon). L'épaisseur moyenne des cailloutis est

d'environ 20 m, mais peut varier significativement selon les secteurs. Le substratum géologique de la plaine est constitué par les terrains d'époque miocène et pliocène, dont la nature est dominée par les marnes.

- **Bas-Rhône**

Le secteur du Bas-Rhône correspond au territoire qui s'étend autour de Port-Saint-Louis et dont les limites Ouest et Est sont respectivement le Rhône et le canal du Vigueirat. Ce secteur diffère de la plaine de Crau en raison d'apports à dominante limono-argileuse par le Rhône, qui recouvrent les cailloutis.

- **Entre Crau et étang de Berre / Bassin versant de la Touloubre**

Sur ce secteur affleurent des formations d'époque Miocène, qui constituent une "barrière" qui court du Nord au Sud entre Salon et Istres. Les formations du Miocène sont largement dominées par les marnes et les argiles (BRGM, 2008)

### 3.1.2. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

La nappe de la Crau constitue la principale ressource en eau douce du territoire. Elle est présente sur les communes d'Istres, Fos-Sur-Mer, Miramas et Grans. L'aquifère de la plaine de la Crau est constitué par les formations alluviales (cailloutis) d'âge plio-quaternaire affleurant sur l'ensemble de la Crau. Ces cailloutis comportent des niveaux plus ou moins cimentés en bancs de poudingues durs et compacts, localement fracturés ou fissurés. La nappe de la Crau est libre, et sa profondeur varie entre 0.5 et 7m sous la surface. Sa recharge se fait par l'irrigation gravitaire en l'amont (canaux), et constitue 70 % des apports de la nappe (BRGM, 2008)

### 3.1.3. CONTEXTE PEDOLOGIQUE

La classification des grandes classes des sols nécessite le découpage de la zone d'étude en trois secteurs distincts :

- **La plaine de Crau**

Sur la Crau, on rencontre deux types de sols. Premièrement, les sols fersialitiques à réserve calcique et encroûtement calcaire. Ces sols sont peu épais, caillouteux dès la surface avec des dominances de galets calcaires. Ils ont une texture de limons sablo-argileux et possèdent des teneurs en matière organique très variables. Deuxièmement, on y découvre des sols anthropisés ou sols complexes. Leur différence, réside dans la recarbonatation plus ou moins importante des horizons de surface lors de la mise en culture (foin de Crau) (Bouteyre et Duclos, 1994).

- **Les sols des collines**

Quatre classes de sols de la région des collines de l'étang de Berre ont été reconnues dans la région. On y retrouve :

- Des sols peu évolués d'apport colluvial : ce sont des sols toujours profonds et de texture moyenne limoneuse ou sableuse. Parfois, ils sont affectés d'engorgement par l'eau en profondeur.
- Des sols calcimagnésiques carbonatés (sol bruns calcaires modaux) : Divisés en 4 familles bien précises, ces sols reposent soit sur des calcaires gréseux, des colluvions des molasses du Miocène et des calcaire du crétacé inférieur, ou enfin sur les poudingues du crétacé supérieur. Sols peu épais, ils ont une texture de sable argilo-limoneux.

- Sols à sesquioxydes de fer, fersiallitique à réserve calcique sur calcaire durs du crétacé ou grès du miocène : ce sont des sols caillouteux, avec des faibles teneurs en calcaire, un accroissement des teneurs en argile en profondeur. Ils possèdent de bonnes capacités d'échange malgré la texture moyenne sableuse ou limoneuse. Sols peu épais et discontinus.
- Des sols hydromorphes peu humifère à gley, salés, sur les sédiments palustres autour des étangs.

- **Les sols du Delta du Rhône**

On y rencontre des sols salins. Ils sont localisés dans la partie fluvio-palustre du delta du Rhône. Les concentrations salines y sont partout élevées. Seules les plantes très résistantes à salinité peuvent s'y développer, créant les paysages très typiques du delta avec surtout des salicornes et les tamaris. Les sols salins se décomposent en deux types de sols.

- Les sols salins à hydromorphie peu profonds : en fonction de la texture et la position du matériau d'origine, l'on distingue des sols limoneux d'alluvions fluviales et des sols limono-argileux d'alluvions fluvio-palustres ;
- Les sols salins à hydromorphie dès la surface.

Ce sont des sols qui sont soumis à un régime hydrique particulier : ils reçoivent en toutes les saisons, des pluies et, peuvent également ne rien recevoir plusieurs mois consécutifs en été comme en hiver. Ils s'assèchent alors en surface sur quelques centimètres. Les alluvions lagunaires argilo-limoneux sont rarement épais. Les sables des cordons littoraux sont toujours rencontrés en profondeur (Bouteyre et Duclos, 1994).

### 3.1.4. OCCUPATION DES SOLS DES MILIEUX NATURELS

Tirée du rapport AIGRETTE (BRGM, 2008), la décomposition du territoire du San Ouest Provence en grands types de milieux naturels se base sur de nombreux facteurs. Les occupations du sols du territoire ont été caractérisées sur la base des similitudes en terme de contraintes météorologiques, édaphiques, ( voir historique) sur un même habitat. La figure 3 illustre cette décomposition du territoire en fonction de l'occupation des sols.

Au regard des milieux naturels et en fonction de leur répartition surfaciques et les richesses écologiques avérées et potentielles, quatre grands types de milieux naturels représentatifs du territoire San Ouest Provence ont été définis :

- La Crau sèche, dont l'habitat naturel correspond aux coussouls,
- Les garrigues et les pelouses, ce sont les habitats typiques des collines méditerranéennes ; correspond surtout aux zones de collines ?
- Les zones humides d'eau salée et saumâtre, on y rencontre les étangs, les marais, prés salé, principalement situés au niveau du Golfe de Fos (sols des berges du Rhône)
- zones humides d'eau douce, représentées par les ceintures végétales de type roselières, marais et étangs...



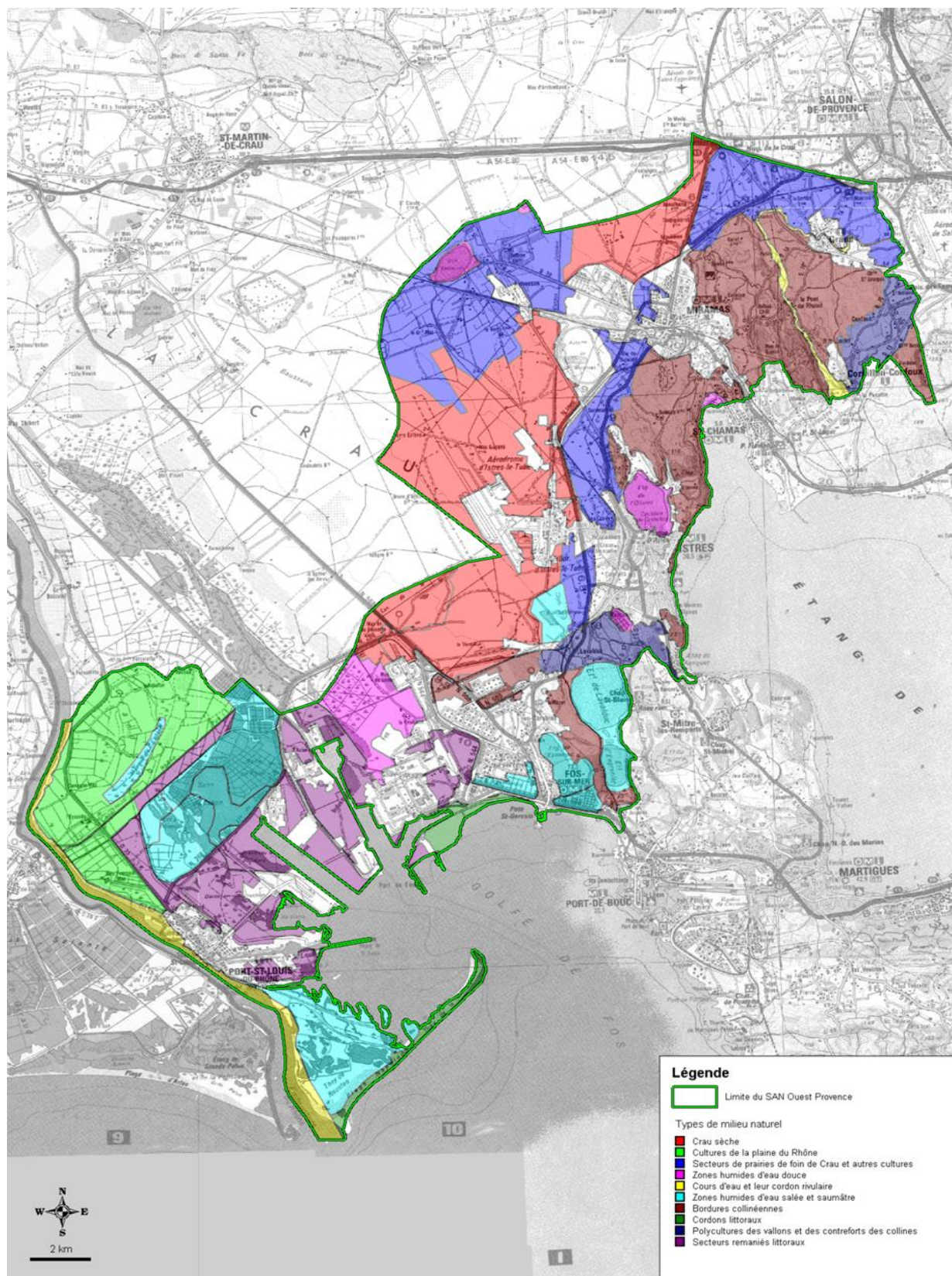


Figure 4 : Carte des occupations de sol du SAN Ouest Provence (BRGM, 2008)



## 3.2. ECHANTILLONNAGES DES SOLS

### 3.2.1. LOCALISATION DES POINTS DE PRELEVEMENT

Le choix des sites ou points d'échantillonnage s'est établi selon les objectifs du projet. Ceux d'avoir pour chaque occupation de sol du territoire Ouest Provence, une connaissance sur les teneurs naturelles des 11 ETM sélectionnés. Ainsi, selon les occupations de sols cordons rivulaires, forêts, marais salés et steppe un certain nombre de points de prélèvement a été préalablement choisi. Il s'agit des sites :

- 23N en ce qui concerne les cordons rivulaires ;
- 02, 03, 21 en ce qui concerne les sites de forêts ;
- 04, 09, 22N, 24N en ce qui concerne les sites de steppe (Crau)
- 05 et 25N pour les marais salés.

Chaque point est situé à plus de 600 m des principaux axes routiers dans le but d'éviter toutes contaminations d'origine anthropique. Ils sont également éloignés de toute installation ou friche industrielle, et aussi éloignés que possible de toute activité de carrière, d'agriculture ou toute autre activité humaine susceptible de perturber les teneurs en ETM ou le caractère naturel du sol. Cela implique également les sols remaniés (même s'ils n'ont théoriquement pas été contaminés par des ETM) ou toute autre modification de la structure du sol. La figure suivante illustre la répartition de chacun d'entre eux sur le territoire San Ouest-Provence.

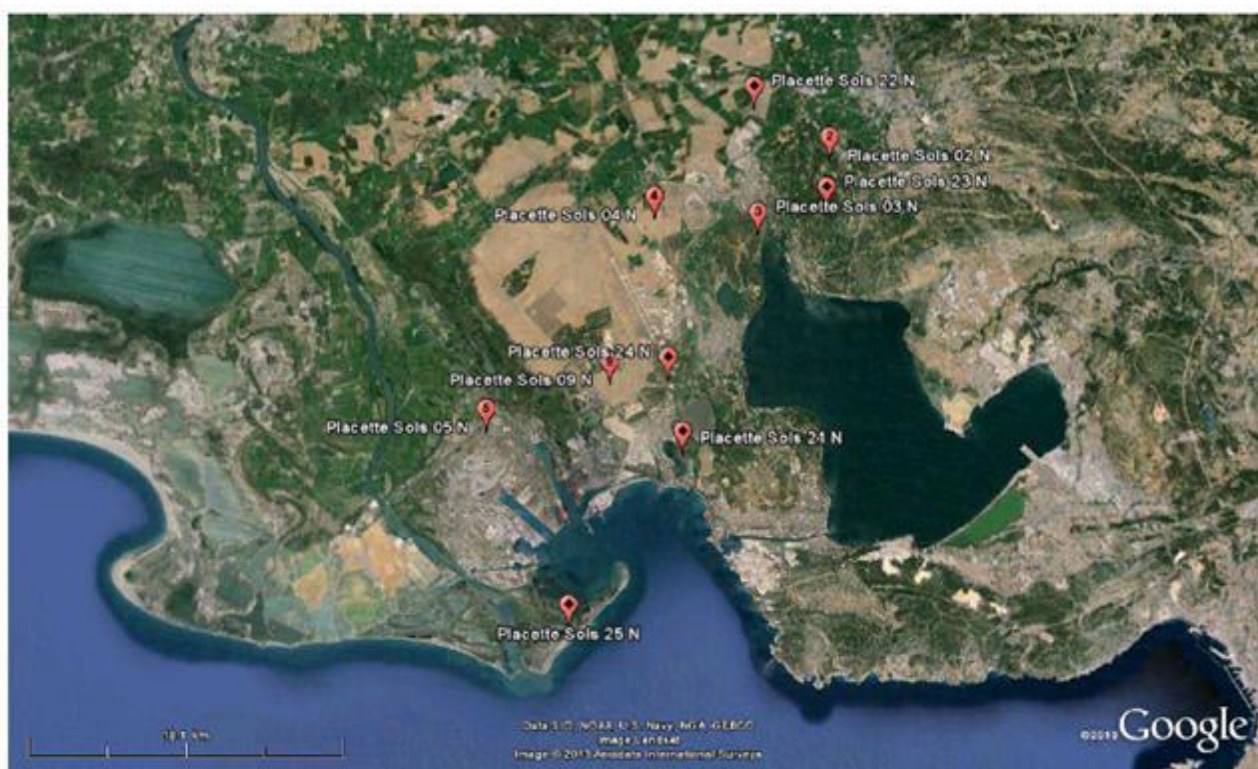


Figure 5 : Localisation des points de prélèvement

### 3.2.2. METHODOLOGIE D'ÉCHANTILLONNAGE : METHODE DU RESEAU DE MESURES DE LA QUALITES DES SOLS (RMQS)

L'échantillonnage constitue la phase la plus importante du projet, puisqu'elle conditionne les résultats et les interprétations. Ainsi, la méthode de mesure choisie pour le prélèvement des échantillons de sols est adaptée de celle du réseau de mesures de la qualité des sols (RQMS).

Les échantillonnages visent les horizons de surface (0-5 cm) et les horizons inférieurs jusqu'à 100cm lorsque cela était possible par prélèvement manuel à la tarière. Les prélèvements de sol débutent par la mise en place d'une surface d'échantillonnage. Cette surface est matérialisée par un carré 10m x 10m. Une fosse est creusée au centre de la surface d'échantillonnage afin d'établir une description générale et de visualiser le profil pédologique et déterminer les profondeurs des différents horizons présents (figure 5). Après l'identification des différents horizons de sols présents sur site, un échantillon composite par horizon est réalisé à partir du mélange des 8 prises d'échantillons unitaires réparties sur le carré. L'outil de prélèvement des carottes de sol est une tarière manuelle en acier inoxydable (SDEC, France). Sur l'ensemble de la zone d'étude, 29 échantillons ont été collectés sur 10 sites et placés dans des barquettes en aluminium. Il faut noter que seuls les sites 21N à 25N ont été échantillonnés en 2013, les échantillons provenant des autres sites avaient été prélevés et analysés lors d'un précédent stage en 2012 selon exactement la même méthodologie (Sadri-Khanlou, 2012). Ces échantillons toujours conservés à l'Institut Ecocitoyen ont toutefois pu faire l'objet de mesures supplémentaires utiles aux interprétations du travail présenté ici (éléments majeurs, granulométrie).

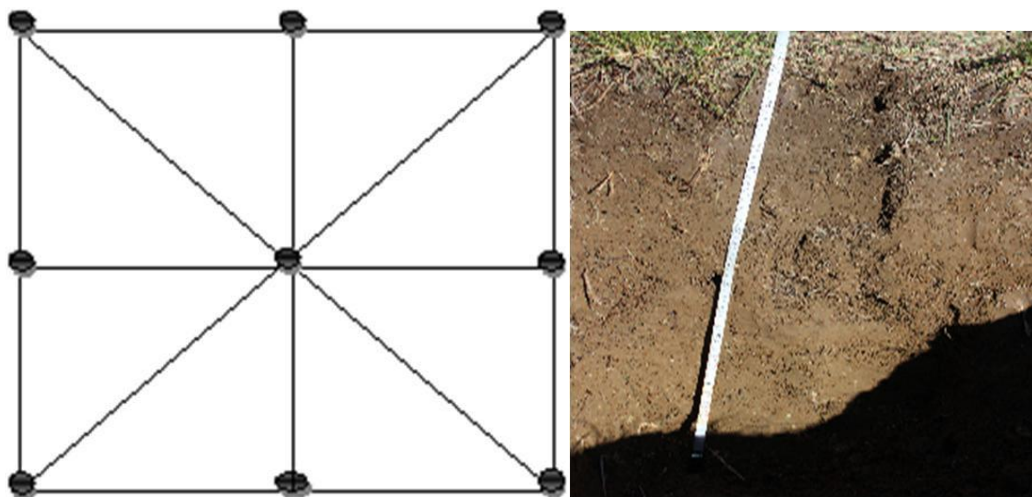


Figure 6 : Méthode de prélèvement adaptée du RMQS avec une fosse centrale et 8 prises unitaires aux coins et milieux des faces de la placette étudiée et profil des horizons de sol

### 3.3. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES ÉCHANTILLONS DE SOLS

Les analyses chimiques des échantillons se sont déroulées selon une succession d'étapes. Les paragraphes suivant les décrivent.

#### 3.3.1. PREPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les différents échantillons de sols prélevés sur les 4 types de milieux naturels ont subi une première préparation avant l'analyse physico-chimique. Cette préparation réalisée au Centre Européen de Recherche

et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) englobe le séchage et le tamisage. Ces opérations permettent de séparer les agglomérats et de ne finalement prendre en compte que la fraction des particules de sol inférieures à 2 mm de diamètre présentant le plus grand intérêt dans le cadre des études sur les ETM dans les sols. La première étape de la préparation consiste à sécher les échantillons. Pour cela, ils sont placés au laboratoire dans une étuve pendant au moins 48h et à une température de 40°C. La déshydratation ne peut se faire à haute température car certains éléments tels que l'arsenic sont volatils. Ensuite, les échantillons sont broyés dans un mortier en porcelaine à l'aide d'un pilon de même matière. Il est important de faire attention à ne pas réduire les matériaux grossiers (cailloux et graviers). Après broyage, les échantillons passent dans un tamis en nylon de 2 mm, afin d'avoir une fraction fine (fraction la plus réactive constituée de sables, limons et argiles). Une fois l'échantillon tamisé, il est placé dans une barquette en aluminium. Une fraction de celui-ci (100 g environ) est rebroyée dans un bol en agate et conservée dans des flacons en plastique. Les figures 6 et 7 suivantes illustrent respectivement le séchage et tamisage des échantillons.



Figure 7 : Séchage du sol à l'étuve (40 °C)



Figure 8 : Tamisage manuel

Après préparation, et pour les besoins d'analyses, chaque échantillon est divisé en deux :

- Une part est envoyée au laboratoire d'analyses des sols de l'INRA à Arras pour les analyses de caractérisations pédologiques classiques : granulométrie 5 fractions, le carbone organique total, rapport Carbone/azote (C/N, seulement pour les échantillons collectés en 2013) ;
- L'autre partie a été envoyée dans le cadre de ce stage au CEREGE, pour les analyses des éléments majeurs ( Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si) par fluorescence X, des éléments traces métalliques et métalloïdes ( As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn) par ICP-AES, et enfin le pH.



### 3.3.2. DETERMINATION DES ETM ET L'ARSENIC : UTILISATION DE L'ICP-AES ( INTRUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY)

La méthode de détermination des ETM et l'arsenic par ICP-AES décrite plus en détail dans les prochaines lignes de ce rapport nécessite une étape primordiale : la préparation des échantillons par minéralisation. Comme son nom l'indique, la minéralisation consiste à mettre sous forme liquide les éléments solides. En d'autres termes, elle permet de faire passer en solution les différents éléments traces et majeurs. Sur les 29 échantillons de sols prélevés, 15 échantillons, notamment ceux de l'année 2013 ont été retenus, puisque les 14 autres ont été analysés dans le cadre du stage de 2012. Pour chaque échantillon, nous avons réalisé chacune de ces manipulations afin d'aboutir à la minéralisation des 11 ETM.

- Préparer l'eau régale. Cette eau résulte d'un mélange de 2/3 d'acide chlorhydrique à 34% et de 1/3 d'acide nitrique à 67% ;
- Peser 0.2g de chaque échantillon broyé et tamisé. Puis, introduire individuellement chaque sol pesé dans un flacon (ou creuset) en téflon,
- Ajouter successivement dans chaque flacon 3x1 ml d'acide nitrique à 5% afin de commencer la première attaque des métaux ;
- Ajouter 7 ml d'eau régale pour extraire du sol et solubiliser les métaux et métalloïdes, fixés sur la matière organique ;
- Assembler et monter le réacteur, utile à la minéralisation. Pour cela, placer la couverture du réacteur sur le creuset en téflon. Ensuite introduire le creuset dans un manchon composite propre et sec. Enfin placer le disque de rupture dans l'écrou de dégazage avant de le fixer sur l'embout du couvercle (voir en annexe 1 d'assemblage et montage d'un réacteur) ;
- Mettre l'ensemble des réacteurs dans le micro-onde (Mars 5 CEM). Chauffer premièrement à une température de 80° pendant 10 minutes, puis à 150° pendant 5 mn
- Laisser refroidir les réacteurs pendant 6h.

La minéralisation des échantillons étant réalisée, chaque échantillon est passé sur un filtre 0.7µm en acétate de cellulose. L'éluat est placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 30 ml d'eau distillée. Ensuite, ils sont analysés en ICP-AES.

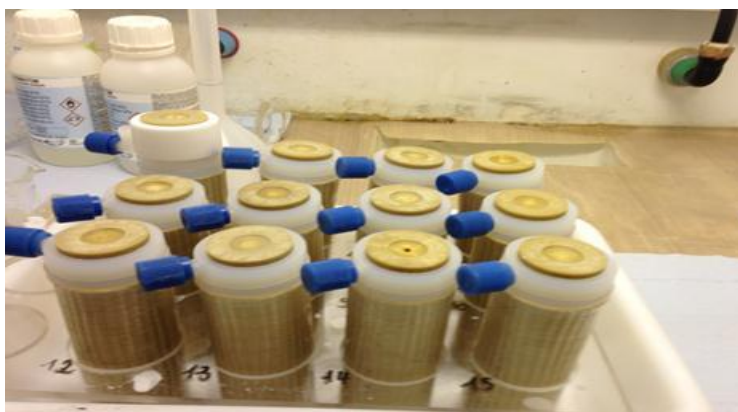


Figure 9 : Assemblage des réacteurs pour minéralisation



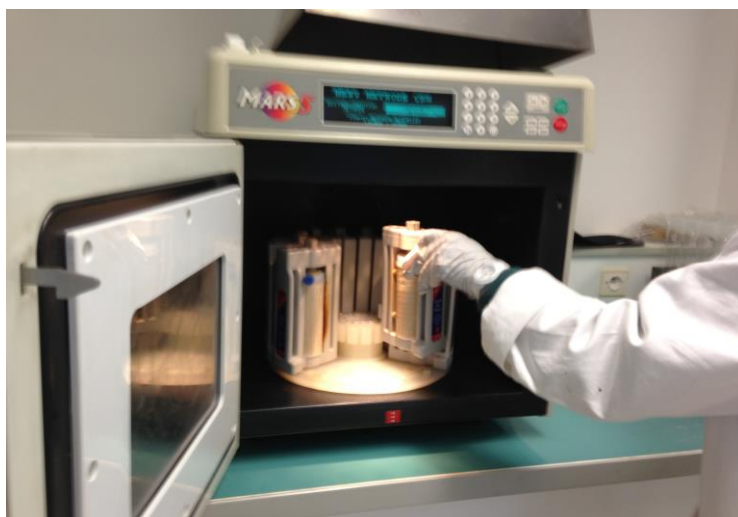


Figure 10 : Réacteurs placés dans le micro-onde de type Mars 5 CEM



Figure 11 : Filtration des échantillons

L'ICP-AES ou spectrométrie par torche à plasma est une méthode physique d'analyses chimiques permettant de doser la quasi-totalité des éléments chimiques simultanément. Elle consiste à ioniser les éléments en injectant l'échantillon dans un plasma d'argon. En d'autres termes, l'ICP-AES est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission dont la source d'ionisation est une torche à plasma. La détection est quant à elle mesurée par l'émission d'un rayonnement électromagnétique UV ou visible due à la désexcitation d'atomes qui ont été excités par l'énergie apportée par le transfert à une température très élevée (introduction de l'échantillon dans la torche à plasma). La mesure quantitative de l'émission permet le dosage des ETM de manière très précise et à des niveaux de concentrations adaptés à leur mesure dans les sols à des niveaux naturels habituels. Avec la flamme ou plasma, dont la température est très élevée (2000 à 3000°C), l'objectif est de casser les édifices moléculaires et de faire passer l'élément à doser (au moins partiellement) sous forme de vapeur atomique. Sous l'effet des températures élevées, certains des atomes seront excités et verront leurs électrons passer à des niveaux d'énergie supérieurs. Les niveaux excités sont instables et le retour au niveau fondamental d'énergie conduira à une libération d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde caractéristique de l'atome qui se désexcite. C'est la mesure de cette émission à une longueur d'onde caractéristique de l'atome à mesurer qui est à la base de la spectrométrie d'émission atomique (Perrin, 2006). L'intensité est fonction de la concentration de l'élément, qui peut donc être déterminée par l'utilisation de droites d'étalonnage réalisées en parallèle.

### 3.3.3. DETERMINATIONS DES ELEMENTS MAJEURS : LA FLUORESCENCE X

La détermination des éléments majeurs a pour objectif ici de vérifier si les teneurs en ETM et arsenic trouvées sont d'origines naturelles ou anthropiques. Ils permettent donc d'émettre et de confirmer les hypothèses sur l'origine des ETM et arsenic. Les éléments majeurs représentent un des indicateurs en termes de concentration naturelle issues des évolutions géologiques et pédologiques. Ici, les éléments majeurs mesurés sont : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si. Leur détermination se fait au moyen d'un appareil à fluorescence X (Brucker S2 IV, Allemagne). Pour cela, chaque échantillon broyé et tamisé est placé dans une pastilleuse puis pressé. Les pastilles pressées permettent de mesurer les majeurs à l'aide de la fluorescence X de manière relativement fiable (Benjamin Rousseau, 2013).



Figure 12 : Pastille pressée



Figure 13 : mesures des majeurs

### **3.3.4. DETERMINATION DU PH DES ECHANTILLONS**

Il est connu que la mobilité des ETM dans le sol est influencée par de nombreux facteurs (pH, température, potentiel d'oxydo /réduction, matières organiques, CEC...). Le pH des sols est l'une des propriétés essentielles déterminant le comportement des éléments chimiques. Il tient un rôle majeur dans la mobilité des ETM, notamment dans leur mise en solution et leur mobilité à travers le solum. La mesure du pH est donc primordiale. Pour le mesurer, nous mélangeons 25 ml d'eau distillée avec 10 g de sol de l'échantillon. Le rapport entre la quantité d'eau et de sol doit être de 2,5. La solution obtenue repose 2h. Ensuite les mesures de PH sont faites à l'aide du pH-mètre.



## 4. RESULTATS

### 4.1. DESCRIPTIONS DES SOLS

#### 4.1.1. SOLS D'OCCUPATION DE TYPE STEPPE (CRAU)

Afin d'améliorer nos connaissances sur les teneurs en ETM des sols de Crau, quatre sites ont été sélectionnés. Il s'agit de :

- 04, avec 2 horizons de sols prélevés : un de surface (04-S), un profond (04-H2)
- 09, avec 3 horizons de sols prélevés : un de surface (09-S), 2 profonds (09-H2 et 09-H3)
- 22N, avec 2 horizons de sols prélevés: un de surface (22N-S), un profond(22N-H2)
- 24N, avec 2 horizons de sols prélevés: un de surface (24N-S), un profond(24N-H2)

Les différents points de prélèvement sont localisés à Istres (pour le site 04), à Grans (pour le site 22N) et à Fos-sur-Mer (pour les sites 09 et 24N). Le tableau 11 caractérise les sols de Crau par les résultats d'analyse de granulométrie, de pH et de teneurs en carbone organique totale (COT) et éléments majeurs.

Nom de l'échls <sup>(1)</sup>	prof (cm)	Granulométrie (mg/kg)					pH	COT (g/kg)	Eléments majeurs (g/kg)							
		A	Lf	Lg	Sf	Sg			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	Si
04-S	0-3	170	196	157	267	210	6,9	28,4	60	8	78	16	17	2	1	331
04-H2	3-55	214	178	139	220	249	6,8	10,2	78	8	91	17	17	3	1	359
22N-S	0-5	198	189	139	241	233	6,6	20	70	9	85	17	19	3	0,9	355
22N-H2	5-30	228	182	128	246	216	7	12,7	73	8	94	17	34	3	0,9	350
24N-S	0-1	198	143	148	290	221	7,1	49,8	55	12	76	16	11	2	0,8	275
24N-H2	1-10	200	134	139	321	206	7,5	24,6	70	11	84	18	28	3	0,9	332
09-S	0-5	203	214	145	217	221	7,6	18,3	69	8	90	17	37	3	1	339
09-H2	5-15	232	186	131	230	221	6,7	13,2	75	7	97	18	31	3	1	334
09-H3	15-40	253	171	130	219	227	6,7	10,3	82	7	104	18	34	3	1	345

(1) : Nom de l'échantillon ; A= représentant l'argile ; Lf = les limons fins ; Lg = les limons grossiers ; Sf, = sables fins ; Sg = les Sables grossiers

Tableau 9 : Caractéristiques physiques et chimiques des sols de type Crau

##### 4.1.1.1. DESCRIPTION DU PROFIL DES SOLS DE TYPE STEPPE(CRAU)

Les sols de type steppe ont une profondeur maximale de 55 centimètres, et une fiche descriptive complète d'un site a été mise en annexe à titre d'exemple (site 22N).

L'atteinte de la couche de poudingue est rapide puisque le sol est peu épais, ce qui est caractéristique de la plaine de Crau, issue de l'ancien delta de la Durance. La texture de ces sols est limon argilo-sableuse comme l'indique les informations pédologiques. Les sols de Crau sont brun rouge et parsemés de galets où

se développe une végétation très rase. Les différentes observations retenues lors des prélèvements des échantillons de sols sont les suivantes :

- Autour du site 22N, on note plusieurs axes routiers importants, notamment les autoroutes A54 et N569. De plus, ce site est bordé par un circuit d'automobile où la circulation est moindre ;
- Sur le site 24N, on note la présence de charbon de bois. Cela semblerait indiquer, qu'il se serait produit un incendie dans le passé.

#### **4.1.1.2. DESCRIPTION SELON LA GRANULOMETRIE, LE pH, COT ET LES ELEMENTS MAJEURS**

De manière générale, les échantillons de sols superficiels et profonds des sols de type steppe montrent une similitude dans les proportions fines et grossières. On note un léger enrichissement avec la profondeur de la fraction argileuse dans l'ensemble des sites, excepté le site 24N où les différentes fractions restent stables avec la profondeur. Ce dernier est toutefois un sol particulièrement peu épais, où l'horizon de surface a été difficile à distinguer de celui de profondeur.

L'importance des proportions d'argiles dans les horizons, confère aux sols de type Crau les propriétés de capacité d'échange cationique. En effet, les argiles chargées négativement adsorbent les cations pour combler leur déficit en cation. Ceux-ci peuvent à leur tour être échangés contre d'autres cations. Les argiles constituent ainsi des sites de fixation du sol, notamment pour les ETM. La CEC des argiles est également dépendante du pH, et plus le sol est riche en matière organique, plus sa CEC est importante.

Les analyses de pH de sols de type steppe indiquent des sols neutres avec des valeurs de pH comprises entre 6,6 et 7,6. Les teneurs en carbone organique totale (COT) ne dépassent pas 30 g/kg, à l'exception du site 24N (avec 49,8 g/kg en surface et 24,6 g/kg en profondeur) qui est deux fois plus concentré en matière organique que les autres sites (04, 09, 22N).

Les analyses concernant les éléments majeurs indiquent une augmentation des oxydes métalliques, notamment Al, Fe, Mg et Si dans la plupart des sites. En revanche le calcium reste constant.

D'après les analyses chimiques et granulométriques, les sols de Crau possèdent des potentialités en termes de fixation des ETM qui semble augmenter avec la profondeur. En effet, on note non seulement un accroissement des argiles mais aussi des oxydes métalliques qui constituent autant de sites potentiels d'adsorption pour les ETM.

#### **4.1.1.3. DESCRIPTIONS DES COUCHES GEOLOGIQUES**

Afin d'avoir plus de détails sur la géologie des sites de steppe, les principales couches géologiques jusqu'à l'atteinte de la roche-mère, ont été résumées dans le tableau 10 (géologie et notices, site info terre).

Site 4	Site 9	Site 22N	Site 24N
<p>- Burdigalien. Calcaire est constituée par des conglomérats à galets quartzites, Au-dessus, vient un calcaire biodétritique ;</p> <p>- Marnes bleues. Ce sont des argiles calcaires micacées de teinte grise avec partie supérieure des intercalations de bancs biocarlirudites roussatres ;</p> <p>- Complexes colluviaux indifférenciés. Ils sont constitués d'argilites et de grès</p>	<p>- Burdigalien. Calcaire est localement constitué par des conglomérats à galets quartzites. Au-dessus, vient un calcaire biodétritique</p> <p>-Limons argilo-sableux. Reposant généralement sur des « sables limoneux de dépression au sein des cordons ».</p>	<p>- une alternance de molasse graveleuse et de grès gris-bleu associée à des sables glauconieux. Les sables passent parfois à des marnes sableuses (8 à 10m) ;</p> <p>- des marnes sableuses micacées gris-beige. Au sommet, l'on note de fine alternance de marne gris-beige ou grise et de sables fin peu cohérents.</p>	<p>- Burdigalien. Calcaire est localement constitué par des conglomérats à galets quartzites avec huîtres, chlamys et débris coquilliers. Au-dessus, vient un calcaire bio détritique.</p> <p>-Limons argilo-sableux. Reposant généralement sur de « sables limoneux de dépression au sein des cordons ».</p>

Tableau 10 : Couches géologiques des sites de type steppe

Le tableau 10, mettant en exergue la géologie du secteur, indique une géologie similaire de tous les sites de type Crau. En effet, les sites de type steppe ont pour roche-mère le calcaire, à l'exception du site 22N. L'altération de cette roche et l'évolution pédologique ont donné naissance à des particules fines qui représentent les horizons de sol. Ceux-ci présentent quelques petites différences selon les sites.

#### 4.1.2. SOLS D'OCCUPATION DE TYPE FORET

Comme les sites de type steppe, ceux des forêts ont été sélectionnés. Il s'agit des sites :

- 02, avec un horizon de surface (02-S), un profond (02-H2) prélevés ;
- 03, avec un horizon de surface (03-S), deux profonds (03-H2 et 03-H3) prélevés ;
- Enfin, le 21N avec un horizon de surface (21N-S), un profond (21N-H2) prélevés.

Les échantillonnages de ces horizons ont été réalisés dans les communes de Grans (pour le site 02), Miramas (pour le site 03) et Fos sur Mer (pour le site 21N). Le tableau 11 présente les différents résultats obtenus pour chacun des échantillons.



Nom de l'échls <sup>(1)</sup>	prof (cm)	Granulométrie (mg/kg)*					pH	COT (g/kg)	Eléments majeurs (g/kg)							
		A	Lf	Lg	Sf	Sg			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	Si
02-S	0-5	338	229	101	164	168	7,2	70,2	63	23	134	17	8	3	1	256
02-H2	5-40	374	233	112	133	148	7,2	30,6	76	25	156	17	11	3	1	262
03-S	0-5	132	100	73	238	457	8	30,1	43	125	58	15	3	1	1	211
03-H2	5-30	117	100	60	206	517	7,9	14,4	44	144	52	14	24	1	0,7	225
03-H3	30-60	120	92	59	220	509	8	7,2	45	139	56	13	7	1,5	0,7	227
21N-S	0-5	198	152	127	269	254	7,6	69,9	41	68	60	13	12	1,4	1,4	202
21N-H2	5-25	194	150	109	227	320	7,9	29,7	47	99	57	12	25	1,2	1	238

(1) : Nom de l'échantillon ; A= représentant l'argile ; Lf = les limons fins ; Lg = les limons grossiers ; Sf,= sables fins ; Sg = les Sables grossiers

Tableau 11 : Valeurs des différentes caractéristiques physiques et chimiques des sols de type forêt

#### 4.1.2.1. DESCRIPTION DES PROFILS DE SOLS DE TYPE FORET

La description des profils des trois sites de forêts donne lieu à un certain nombre d'informations. Les sols de type forêt ont une épaisseur de sol relativement faible (maximum de 60 cm). Deux de ces sites ont en commun la même roche-mère, le calcaire. Il s'agit des sites 03 et 21N. Sur ces 3 sites se déploie une végétation composée de chênes kermès, chênes verts, pins, romarins, caractéristiques des collines méditerranéennes. Les sols des sites 21N et 02N présentent une texture différente de celle du site 03. En effet, les sites 02 et 21N (horizon de surface), ont une texture avec prédominance des particules fines (argiles et limons) dans les deux horizons, tandis que les horizons du site 03 ont des proportions importantes de sables. Ces sites sont en cohérences du point de vue texture avec les caractéristiques des sols de type forêt. En questionnant certains habitants de la région de Fos-sur-Mer, il en ressort que sur le site 21N, il se serait produit un incendie en 2005 ou 2006.

#### 4.1.2.2. DESCRIPTION SELON LA GRANULOMETRIE, pH, LE COT ET LES ELEMENTS MAJEURS

L'analyse granulométrique réalisée sur l'ensemble des échantillons indique les informations qui suivent :

- Sur le site 02 : une augmentation des particules fines (argiles, limons) et diminution de la fraction sableuse avec la profondeur ;
- Sur le site 21N : une stabilité des particules fines avec la profondeur, et une augmentation des sables grossiers ;
- Sur le site 3 : une diminution de la fraction fine et une nette augmentation des sables grossiers avec la profondeur. Le sol du site 3 est nettement plus sableux que ceux du site 02 et 21N.

Les distributions granulométriques varient d'un site à l'autre, avec une forte prédominance des sables sur site 03 et au contraire des argiles pour le site 02. Le site 21N présente une distribution intermédiaire.



Les analyses de pH révèlent que les sols de type forêt sont neutres à alcalins. Les valeurs de pH de ces sols sont comprises entre 7,2 et 8. Logiquement, les sols sur roche calcaire présentent des pH autour de 8, alors que le site 03 a un pH moins élevé, corroborant qu'il soit situé sur une roche-mère différente. Ce dernier contient également beaucoup moins de Ca que les deux autres. D'autre part, les résultats de carbone organique total indiquent des concentrations deux fois plus élevées dans les sols 21N et 02 que sur le site 03 avec des teneurs relativement riches en COT comprises entre 30 g/kg en profondeur et 70 g/kg en surface. Au contraire, le site 03 est pauvre en MO, ce qui peut être lié à sa forte teneur en sables grossiers.

Les éléments majeurs sur l'ensemble des 3 sites sont relativement stables avec la profondeur. Les sols 21N et 02, par leurs teneurs en argiles et en matière organique possèdent à priori un plus important potentiel de fixation des ETM que le site 03.

#### 4.1.2.3. DESCRIPTION DES COUCHES GEOLOGIQUES

Les couches géologiques présentes jusqu'à l'atteinte de la roche-mère sont présentées dans le tableau 12.

Sites	2	3	21N
Géologie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- une alternance de molasse graveleuse et de grès gris-bleu associés à des sables glauconieux. Les sables passent parfois à des marnes sableuses (8 à 10m) ;</li> <li>- des marnes sableuses micacées gris-beige. Au sommet, on note de fine alternance de marne gris-beige ou grise et de sables fins peu cohérents.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcarénites (20m). Ces assises ont une teinte roussâtre, la roche est vacuolaire, plus ou moins détritique, à stratification généralement oblique. Les témoins isolés de calcaire miocène visible en Crau appartiennent à la formation « calcaire sableux de Sulauze »</li> <li>- Complexes colluviaux indifférenciés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Burdigalien. Calcaire est constituée par des conglomérats à galets quartzites avec huîtres, chlamys et débris coquilliers. Au-dessus, vient un calcaire bio détritique.</li> <li>-Limons argilo-sableux. Reposant généralement sur de « sables limoneux de dépression au sein des cordons ». Très fins à dominante limoneuse, sur les bordures de la Crau, les argiles sont représentées par les illites dominantes associées à la kaolinite.</li> </ul>

Tableau 12 : Couches géologiques des sites de type forêt

La géologie vient confirmer les observations enregistrées dans la description du profil et présente des caractéristiques différentes d'un site à l'autre. En effet, le site 03 a pour roche-mère, la calcarénite (grès formé par consolidation de sables calcaires). Ce qui explique la forte prédominance des sables dans le sol. Les sites de forêt du point de vue géologique sont donc assez différents. Ils possèdent des roches-mères différentes, ce qui va induire en théorie une distribution différente des ETM dans leurs sols.

#### 4.1.3. SOL DE L'OCCUPATION DE TYPE CORDONS RIVULAIRES

Un seul site pour l'échantillonnage de sol de type cordons rivulaire a été choisi. Il s'agit du site 23N. Il est situé dans la commune de Cornilloux-Confoux, sur la rive droite de la Touloubre, rivière qui prend sa source

dans le massif de la Sainte Victoire pour se jeter dans l'Etang de Berre. Le tableau 13 présente tous les résultats obtenus pour les 5 fractions granulométriques, le pH, le COT et les éléments majeurs.

Nom de l'échls (1)	prof (cm)	Granulométrie (mg/kg)*					pH	COT (g/kg)	Eléments majeurs (g/kg)							
		A	Lf	Lg	Sf	Sg			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	Si
23N-S	0-5	271	294	132	172	131	7,8	31,2	44	158	51	15	44	1,1	1,4	184
23N-H2	5-15	258	280	128	165	169	8	21	48	172	51	14	42	1,2	1,3	193
23N-H3	15-60	239	284	134	180	163	8	10,8	46	189	50	14	9	0,9	0,2	191
23N-H4	60-100	205	207	128	227	233	8	7,2	45	202	45	13	44	1,1	1,4	180

(1) : Nom de l'échantillon ; A= représentant l'argile ; Lf = les limons fins ; Lg = les limons grossiers ; Sf= sables fins ; Sg = les Sables grossiers.

Tableau 13 : valeurs des différentes variables du sol de type zone humide d'eau douce

#### 4.1.3.1. LA DESCRIPTION DU PROFIL DU SOL

Les échantillons de sols ont été prélevés jusqu'à 100 centimètres de profondeur sans atteinte de la roche mère. 4 horizons ont été détectés.

Le sol du site 23N de type cordons rivulaires contient de grandes proportions d'argiles et de fraction limoneuse. La surface du sol est recouverte d'herbes et de lichens. Aussi, lors de la réalisation de la description du profil, un certain nombre d'observations a été noté. Il s'agit :

- La présence de traces rougeâtres à partir de 5 centimètres et ce sur toute la profondeur prélevée ;
- Entre 60 et 100 centimètres, présence de taches blanches traduisant certainement l'oxydation du Mg ; Aussi, on note sur cette profondeur, des dépôts détritiques ;
- Il est probable que le site ait fait l'objet de cultures fruitières variées dans les années 1970.

##### 4.1.3.1.1. DESCRIPTION DU SOL SELON LA GRANULOMETRIE, LE pH, LE COT ET LES ELEMENTS MAJEURS

Les analyses granulométriques indiquent une augmentation de la fraction sableuse avec la profondeur, et par conséquent une diminution des argiles et limons. Le sol 23N est alcalin puisque les valeurs de pH sont comprises entre 7.8 et 8.08. Les teneurs en COT ne dépassent pas 32 g/kg sur toute la profondeur investiguée et diminue fortement avec la profondeur également.

La distribution des éléments majeurs dans le sol 23N reste globalement constante sur l'ensemble du profil, à l'exception de Ca qui augmente de 158 à 202 g/kg avec la profondeur. Il faut également noter la particularité de l'horizon H3 qui constitue une rupture dans le profil pédologique avec une absence totale de phosphore, et un niveau très faible en Mg comparé aux autres horizons (9 mg/kg contre 42 à 44 mg/kg).

### 4.1.3.2. DESCRIPTION DES COUCHES GEOLOGIQUES

La géologie indique une succession de couches de la plus anciennes à la plus récentes :

- Banc calcaire gris beige compact microcristallins (de l'hauterivien) ;
- Plus proche de la surface, marnes sableuse micacées gris-beige, avec alternance de marne gris-beige ou grise, et sables fins peu cohérents ;

### 4.1.4. SOLS DE TYPE MARAIS SALES

Pour ce qui est des sols de type marais salés. 2 sites ont fait l'objet d'échantillonnages.

- Site 05, avec un horizon de surface prélevé (05-S), et 4 profonds prélevés (05-H2, 05-H3, 05-H4, et 05-H4) ;
- Site 25N, avec un horizon de surface prélevé (25N-S), et 3 horizons profonds échantillonnés (25N-H2, 25N-H3, 25N-H4)

Les sites 05 et 25N sont situés dans la commune de Port –Saint-Louis. Les résultats des analyses granulométriques, de COT, de pH et en éléments majeurs sont indiqués dans le tableau 14.

Nom de l'échls (1)	prof (cm)	Granulométrie (mg/kg)*					pH	COT (g/kg)	Eléments majeurs (g/kg)							
		A	Lf	Lg	Sf	Sg			Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	Si
05-S	0-1	317	475	153	42	13	7,6	30,3	60	11	80	20	23	1,4	1,2	212
05-H2	1-25	293	519	121	52	15	7,7	14,5	62	126	79	20	32	1,5	0,7	217
05-H3	25-40	230	391	186	103	90	7,7	7,3	63	124	68	19	29	1	0,7	239
05-H4	40-80	65	65	24	235	611	8,6	3,6	46	106	48	17	10	0,9	-	232
05-H5	80-100	35	45	25	196	699	8,1	2,5	45	84	42	17	14	0,6	0,3	264
25N-S	0-5	249	340	212	180	19	8,1	16,4	53	135	62	16	34	1,2	1,7	197
25N-H2	5-50	263	364	208	153	12	8	14,5	57	134	64	18	24	1,3	1	211
25N-H3	50-80	238	356	222	166	18	8	12,4	59	141	65	18	5	1,3	0,7	216
25N-H4	80-100	290	452	176	72	10	8	11,8	57	150	64	19	5	1,4	0,9	211

(1) : Nom de l'échantillon ; A= représentant l'argile ; Lf = les limons fins ; Lg = les limons grossiers ; Sf, = sables fins ; Sg = les Sables grossiers.

Tableau 14: valeurs des différentes variables des sols de type marais salés

#### 4.1.4.1. DESCRIPTION DU PROFIL DES SOLS MARAIS SALES

La profondeur maximale des sols échantillonnés des marais salés est de 1 m sans atteinte de la roche mère. Lors du prélèvement à la tarière, nombreuses taches rougeâtres ont été observées sur toute profondeur du

profil. Ce qui traduit bien les caractéristiques des sols salins à hydromorphie. Le toit de la nappe pendant les échantillonnages a été atteint.

#### 4.1.4.2. DESCRIPTION SELON LA GRANULOMETRIE, LE pH, COT, ET LES ELEMENTS MAJEURS

Les résultats de granulométrie (tableau ci-dessus) indiquent les informations qui suivent :

- Sur le site 05, les horizons (05-S, 05-H2, 05-H3) sont dominés par les argiles et limons fins, mais qui diminuent avec la profondeur. Les horizons 05-H4 et 05-H5 marquent une rupture dans le profil avec une texture très sableuse (85 à 90 % de sables).
- Le site 25N montre une prépondérance des argiles et limons, et un profil irrégulier.

Sur le site 05 les 3 premiers horizons présentent des proportions importantes en particule fines, tandis que les 2 derniers sont sableux. Sur le site 25N les teneurs en argiles augmentent avec la profondeur. Voyant la différence en termes de proportions des argiles et limons entre les deux sites, une vérification du profil du site 25N a été faite. On s'est donc rendu compte que le site 25N, est un site dragué, et que les dépôts issus du dragage ont recouvert les premiers horizons de ce site.

Les sols des marais salés sont alcalins, ils ont un pH dont les valeurs sont comprises entre 7,6 et 8,6. Le site 25N est plus organique que le site 05 à partir de l'horizon 25N-H3. La teneur en matière organique dans 05-S est le double de celle de 25N-S. Le site 25N montre notamment des valeurs de COT pratiquement constantes avec la profondeur (16 g/kg en surface et 12 g/kg au plus profond) ce qui est en contradiction avec l'effet d'un apport de MO théoriquement nettement plus important par la végétation en surface. Les informations sur les teneurs en COT confirment que les horizons du profil du site 25N sont en majorité constitués des apports anthropiques.

Les éléments majeurs quant à eux, sont globalement stables, à l'exception du Ca qui est très faible dans l'horizon de surface du site 05. La rupture du profil pédologique du site 05 est marquée par de très fortes baisses des éléments Mg et P. On observe la même chose dans les horizons profonds H3 et H4 du site 25N, qui avait également été indiquées pour le site 23N (horizon H3). Il reste toutefois impossible d'affirmer que ces observations sont liées à un même phénomène ni à le ou les identifier.

#### 4.1.4.3. DESCRIPTION DES COUCHES GEOLOGIQUES

Le tableau 15 présente les différentes couches géologiques des sites 05 et 25N (Infoterre, 2013). Elles sont exactement semblables. Théoriquement, leurs roches-mère auraient donc dû subir les mêmes conditions d'altération pédologiques. La différence obtenue au niveau de la granulométrie est donc en contradiction et indique à nouveau que le sol du site 25N ne résulte pas de phénomènes naturels.

Sites	5	25N
Géologie	<p>-Sables limoneux des dépressions au sein des cordons. Ils ont une grande aptitude à être recouverts de limons fluviatiles ou palustres ;</p> <p>- Limons, silts et sables. Les coupes verticales des levées donnent classiquement la succession suivante de bas en haut : sables fluviatiles, sables et silts limoneux en alternance, puis des doublets silts-limons et, au sommet, des limons plus ou moins silto-micacés. Sous les limons fluviatiles gris-brun, d'aspect terreux, apparaissent brutalement des limons palustres gris bleuté plastiques, marqués au voisinage de la zone de contact par des veinages d'oxydation.</p> <p>- Limons d'embouchure. Dépôts de colmatage, ils sont sensibles aux influences marines (vases fines très collantes et sulfureuses).</p>	<p>-Sables limoneux des dépressions au sein des cordons. Ils ont une grande aptitude à être recouverts de limons fluviatiles ou palustres ;</p> <p>- Limons, silts et sables. Les coupes verticales des levées donnent classiquement la succession suivante de bas en haut : sables fluviatiles, sables et silts limoneux en alternance, puis des doublets silts-limons et, au sommet, des limons plus ou moins silto-micacés. Sous les limons fluviatiles gris-brun, d'aspect terreux, apparaissent brutalement des limons palustres gris bleuté plastiques, marqués au voisinage de la zone de contact par des veinages d'oxydation.</p> <p>- Limons d'embouchure. Dépôts de colmatage, ils sont sensibles aux influences marines (vases fines très collantes et sulfureuses).</p>

Tableau 15 : Couches géologiques des sites de type marais salés

#### 4.1.5. INFLUENCE DE L'OCCUPATION DE SOLS SUR LES PARAMETRES DESCRIPTIFS

Il est intéressant de vérifier si les 4 grandes occupations de sols dégagées sur le territoire doivent être considérées ensemble ou si il peut s'avérer nécessaire d'interpréter les résultats différemment en fonction des occupations. Pour cela, il est possible de vérifier dans un premier temps si ces occupations présentent des sols ayant des caractéristiques physico-chimiques proches. Une analyse par composantes principales (ACP) a ainsi été réalisée pour chaque horizon étudié en se limitant aux paramètres descriptifs quantitatifs discutés précédemment (majeurs, pH, COT, granulométrie).

L'ACP est un outil statistique descriptif qui va nous permettre de résumer l'information contenue dans les données granulométriques et chimiques. Les paramètres pris en compte lors de l'exécution de l'ACP sont les 5 fractions granulométriques, le pH, la profondeur, le COT et les éléments majeurs.

D'après la figure 13 ci-dessous, on constate que les 2 axes factoriels ont une somme de pourcentages de variance expliquée de 62.57%. Logiquement, les fractions sableuses sont anti-corrélées avec les fractions argileuses et limoneuses. A l'exception de Ca et Si, la figure montre que les éléments majeurs augmentent globalement dans le même sens, corrélés aux particules fines et inversement corrélés à la fraction grossière. Ce qui est en accord avec la plus forte teneur en oxydes de Fe, Al ou Mg par exemple des argiles. Aussi, on remarque que le pH est très lié à la concentration en Ca du sol. Les sols alcalins avec des pH élevés sont riches en calcium, mais pauvres en éléments majeurs tels que le fer, l'aluminium, le manganèse et la silice.

Enfin, la profondeur du sol et le COT ne semblent pas avoir une influence particulière sur la distribution en éléments majeurs dans les profils. La matière organique est issue en partie de la dégradation de la végétation ; celle-ci étant typique selon l'occupation du sol montre que la végétation et l'occupation du sol ne semblent presque pas influencer l'évolution des éléments majeurs.

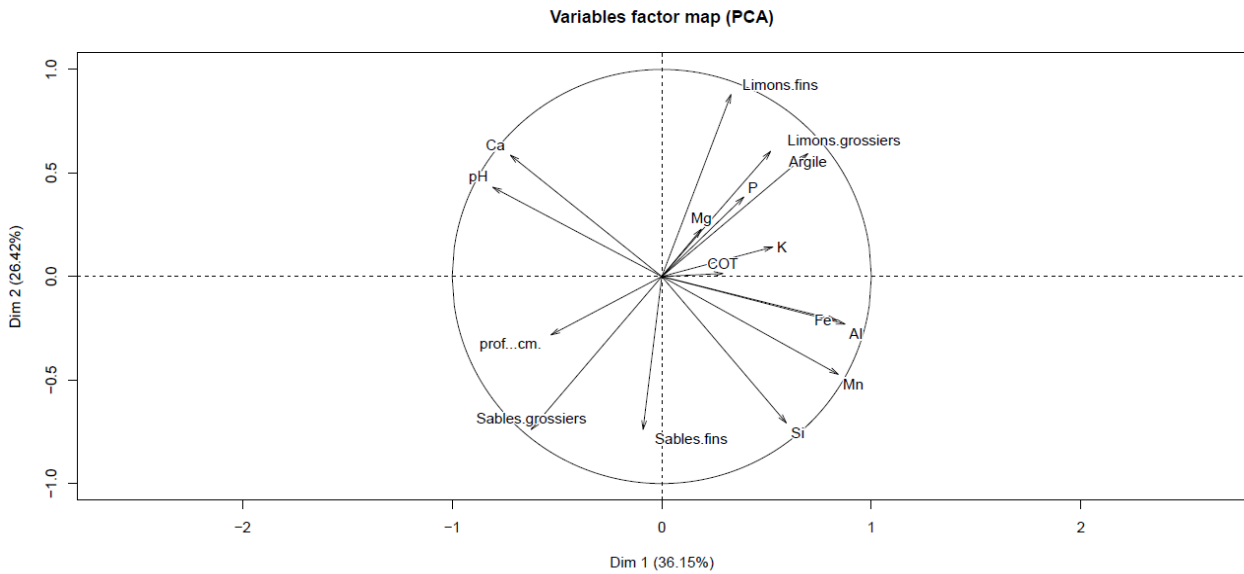


Figure 14 : Plan factoriel des paramètres descriptifs

La figure 14 qui représente l'ACP des individus de la base de données, indique que les paramètres descriptifs (COT, éléments majeurs, granulométrie et pH) permettent de distinguer certaines occupations de sols. En effet, l'on constate que les échantillons se rassemblent en de l'occupation type steppe, marais salés et cordons rivulaires. Seuls les échantillons des sols de type forêt ne se regroupent pas. Cela montre, comme dans la description des sols, que les sites de Crau, marais et cordons rivulaires sont à peu près semblables entre eux, ce qui n'est pas le cas des forêts. La dissociation des sites forêts confirme les observations obtenues dans la description des sols. En effet, les sites forêts présentaient des différences du point de vue texture, éléments majeurs et granulométrie.

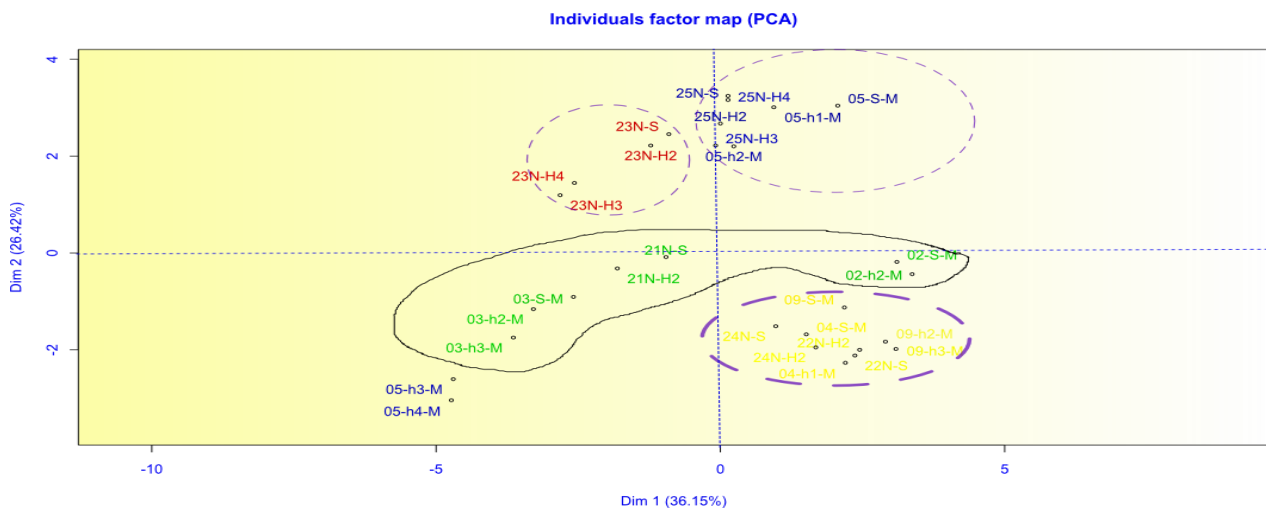


Figure 15 : Plan factoriel des individus (en rouge les sols de type cordons rivulaires, en bleu les sols de type marais salés, en vert les sols de type forêt, en jaune les sols de type steppe).



## 4.2. LES ETM DANS LES SOLS NATURELS DU SAN OUEST PROVENCE

### 4.2.1. LES TENEURS EN ETM SELON LES HORIZONS

#### 4.2.1.1. VALEURS D'ETM SUR LES SOLS DE TYPE CRAU

Il est indispensable de déterminer les teneurs en ETM dans le sol car ces éléments sont toxiques à des niveaux de concentrations relativement bas et donc généralement indésirables. Connaître le bruit de fond ou valeurs de référence des ETM pour distinguer la pollution d'un site par les métaux lourds s'avère indispensable.

Malgré des concentrations très faibles, le cadmium est en tête des métaux potentiellement toxiques. Doivent également être surveillés dans les sols : le Plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), mercure (Hg), l'arsenic (As), et dans une moindre mesure, le chrome (Cr), le nickel (Ni), l'antimoine (Sb) (*Baize, 1997*).

Dans cette partie, l'ensemble des résultats des mesures sont présentés et discutés. Si quelques pistes de réflexion sont parfois suggérées, l'analyse et l'interprétation complète des résultats dans leur ensemble est effectuée dans la partie suivante, partie 5 – discussion.

En plus des analyses granulométriques, de COT, de pH et des éléments majeurs, les échantillons de chaque occupation de sols ont subi les analyses des éléments traces métalliques (ETM). Les analyses pour la détermination des teneurs en éléments traces de chaque horizon de sol ont été réalisées par ICP-AES. Les valeurs obtenues sur les sites de type Crau sont regroupées dans le tableau 16.

commune	echs	Prof (cm)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Istres	04-S	0-3	27,9	<LD	32,7	29,8	17,0	<LD	26,0	22,2	1,7	24,0	46,7
	04-H2	3-55	25,9	<LD	36,9	33,0	15,5	<LD	29,7	25,6	<LD	25,9	44,5
Grans	22N-S	0-5	17,7	<LD	31,0	51,7	38,2	<LD	27,1	29,7	<LD	42,6	45,4
	22N-H2	5-30	17,0	<LD	23,7	48,7	30,6	<LD	26,0	16,5	<LD	39,1	54,0
Fos-Sur-Mer	24N-S	0-1	14,7	<LD	20,1	59,7	23,5	<LD	25,1	22,5	<LD	45,7	64,4
	24N-H2	1-10	10,2	<LD	14,0	28,9	14,1	<LD	13,6	8,2	5,5	20,8	42,8
	09-S	0-5	14,8	<LD	35,8	33,6	18,5	<LD	29,8	27,2	<LD	28,1	51,5
	09-H2	5-15	16,7	<LD	42,5	36,3	19,6	<LD	34,1	38,8	<LD	31,6	48,8
	09-H3	15-40	17,4	<LD	44,3	41,0	19,2	<LD	36,3	28,3	<LD	35,0	50,1
LD(*) (mg/kg)			<b>3,1</b>	<b>0,73</b>	<b>3,2</b>	<b>6,1</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>4,2</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>0,4</b>	<b>4,0</b>

(1): échantillons ; (\*) : Limite de détection

Tableau 16 : Concentrations en ETM (en mg.kg<sup>-1</sup>sec) dans les sols de type Crau

En ce qui concerne le site 04 de la commune d'Istres, les éléments cadmium, mercure, et antimoine (pour l'horizon profond) n'ont pas été détectés. En effet, leurs teneurs sont en dessous de leurs limites de

détection. Les autres ETM ont des teneurs stables selon les horizons. La stabilité des concentrations des ETM pourrait s'expliquer par une stabilité de l'ensemble des paramètres, excepté le COT qui n'aurait donc ici pas d'influence (voir tableau 9).

Sur le site 22N de la commune de Grans, le constat est comparable. En effet, de manière globale, les ETM (As, Cr, Ni, V) sont stables avec la profondeur. On remarque tout de même une baisse des concentrations de ces éléments, qui est plus importante pour Co et Cu (exemple le Co qui passe de 31 mg/kg à 23 mg/kg en profondeur). On peut supposer que ces diminutions auraient pour origine l'acidification de la surface, ce qui entrainerait la mobilité des ETM.

Le plomb, lui, a tendance à baisser pratiquement de moitié avec la profondeur. Le site 22 est bordé par un circuit d'automobile et plusieurs axes routiers importants (A54 à 1,5 km et N569 à 750 m) qui existaient certainement avant l'interdiction des essences avec plomb en 2000. Une possibilité serait donc que l'accumulation du plomb en surface proviendrait d'une légère contamination du site par les retombées des émissions de véhicules fonctionnant à l'essence avec plomb à l'époque.

Sur le site 24N de la commune Fos-sur-Mer, les valeurs en ETM diminuent de 30 à 50 %. Cela semble totalement indépendant de la granulométrie qui reste stable avec la profondeur. Par contre, on remarque que ce site est deux fois plus concentré en matière organique que tous les autres sites de type Crau. Il est donc possible que la matière organique soit à l'origine de cette fixation des ETM en surface.

Dans le cas du site 09, les ETM ont au contraire tendance à augmenter (jusqu'à 20 %) avec la profondeur, exception faite de Pb et Zn (enrichissement en Pb dans l'horizon intermédiaire seulement, et Zn constant sur tout le profil). Cette augmentation pourrait être due à la hausse des teneurs en argiles et des oxydes métalliques avec la profondeur, ce qui demande à être confirmé par une analyse plus poussée des résultats qui est réalisée dans la dernière partie de ce rapport.

Sur tous les sites de Crau, les valeurs d'ETM sont faibles, et on ne note aucune valeur anormalement élevée. Quoiqu'il en soit, à ce stade une influence des retombées atmosphériques ne peut être écartée, et quelques petites différences en termes de tendance des ETM selon la profondeur peuvent toutefois être observées, notamment :

- Sur le site 04 et 22N, une stabilité des teneurs en ETM avec la profondeur
- Sur le site 24N, une diminution (jusqu'à facteur 2) des ETM selon la profondeur
- Sur le site 09, une augmentation légère (%20 maximum) des ETM selon la profondeur

Sur les sites Crau, l'on ne détecte pas la présence des éléments Cd, Hg et Sb (sb est détecté dans 2 horizons sur 9 et à de faibles concentrations).

#### **4.2.1.2. VALEURS D'ETM SUR LES SOLS DE TYPE FORET**

Les valeurs d'ETM obtenues après analyses des sols de type forêt sont rapportées dans le tableau 17.

commune	Echs(1)	Prof (cm)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Grans	02-S	0-5	18,8	<LD	43,5	54,0	18,0	<LD	34,4	45,2	1,6	54,0	67,7
	02-H2	5-40	22,4	<LD	45,8	62,4	17,1	<LD	38,9	41,6	2,3	62,7	59,3
Miramas	03-S	0-5	8,1	<LD	20,0	22,3	8,3	<LD	14,6	78,1	3,9	17,6	35,6
	03-H2	5-30	8,0	<LD	19,8	19,8	5,5	<LD	13,4	14,6	<LD	16,2	23,3
	03-H3	30-60	6,6	<LD	17,4	20,1	5,1	<LD	12,4	9,1	<LD	15,7	19,4
Fos-Sur-Mer	21N-S	0-5	13,2	<LD	30,9	49,4	40,1	<LD	18,1	61,3	2,7	45,1	150,8
	21N-H2	5-25	16,7	<LD	17,4	44,1	16,3	<LD	15,1	24,5	<LD	36,5	52,2
LD(*) (mg/kg)			<b>3,1</b>	<b>0,73</b>	<b>3,2</b>	<b>6,1</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>4,2</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>	<b>0,4</b>	<b>4,0</b>

(1): échantillons ; (\*) : Limite de détection

Tableau 17 : Teneurs en ETM (mg.kg<sup>-1</sup>) dans les sols de type forêt

Sur le site 02, les teneurs en ETM dans les horizons sont stables avec la profondeur. Cette observation est cohérente avec la stabilité au niveau des argiles, de l'aluminium, du fer, du manganèse dans l'horizon profond. Sur le site 03 de Miramas, les ETM sont stables selon les horizons excepté le plomb, qui est très élevé en surface et diminue en profondeur. Cette grande différence suggère un apport anthropique du Pb dans l'horizon de surface, qui se caractérise aussi par la présence de Sb à un niveau détectable.

Sur le site 21N, seuls As, Ni, Cr restent stables. Les éléments Co, Cu, Pb et Zn diminuent d'un facteur 2 à 3 dans l'horizon 21N-H2. Là encore, ces résultats suggèrent un apport lié à des activités humaines, ou éventuellement à l'incendie qui a eu lieu sur le site en 2005 ou 2006. On peut également noter une corrélation de ces diminutions avec une légère augmentation des sables grossiers, ou encore une baisse importante de COT avec la profondeur. Enfin, l'exposition du site aux émissions de certains sites industriels (raffineries de Fos et de Lavéra notamment) semble notable (odeurs d'essence pendant les prélèvements) peut aussi avoir une incidence sur ces observations.

Les gammes de valeurs de chaque ETM obtenues sur l'occupation de sol forêt sont assez différentes. En effet les teneurs trouvées sur les sites 02 et 21N situés respectivement dans les communes de Grans et Fos- Sur- Mer sont élevés et proches alors que celles du site 03 à Miramas sont nettement plus faibles. Sur le site 03, les valeurs sont très basses comparées aux sites 02 et 21N, et même par rapport aux teneurs relevées en Crau. Cette différence coïncide avec la nature de la roche-mère (calcarénite) du site 3 qui en s'altérant a donné naissance en majorité des éléments grossiers (sables) comme en atteste les mesures de granulométrie (tableau 12).

De plus sur les sites de types forêt, l'on distingue deux valeurs anormalement hautes :

- Le plomb avec une valeur de 78.1mg/kg dans l'horizon de surface du site 03

- Le zinc avec une valeur de 150.8mg/kg dans l'horizon de surface du site 21N. dans cet horizon, d'autres valeurs sont également élevées et méritent d'être étudiées plus en avant afin d'écartier toute incidence humaine significative.

#### 4.2.1.3. VALEURS D'ETM SUR LE SOL DE TYPE CORDON RIVULAIRE

Les résultats obtenus après analyses chimiques des ETM du sol de type cordons rivulaires sont notés dans le tableau 18.

Les valeurs des ETM sont relativement basses, coïncidant avec la nature sableuse des horizons prélevés. En effet, le sable n'a pas de propriété d'échange de cation comme les ETM et s'en retrouve donc généralement appauvri en élément traces métalliques. De plus ces teneurs en ETM restent relativement constantes avec la profondeur jusqu'à 23N-H3. Sur le dernier horizon 23N-H4, les ETM baissent, particulièrement le plomb et le vanadium. La tendance à la baisse des ETM dans le dernier horizon est dûe probablement au passage d'un matériau argile limono-sableux à sable limono-argileux.

Sur l'ensemble des résultats du site 23, l'on constate sur l'horizon 23N-H3 deux valeurs anormalement hautes. Le cobalt avec une valeur de 36,5 mg/kg et le cuivre avec 40,76 mg/kg. Il faut rappeler que cet horizon a été identifié comme une rupture dans le profil compte tenu de ses concentrations très différentes en certains éléments majeurs (voir tableau 13).

commune	Echs(1)	Prof (cm)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Cornillon-Confoux	23N-S	0-5	12,6	<LD	20,2	40,3	25,8	<LD	16,3	13	<LD	31,8	47,9
	23N-H2	5-15	13,4	<LD	16,6	37,2	26,6	<LD	15	19,8	5,6	33,9	58,2
	23N-H3	15-60	10,7	<LD	36,5	39	40,7	<LD	17	24,5	2	31,9	58,5
	23N-H4	60-100	9,9	<LD	13,9	28,7	13,9	<LD	13,4	8,1	5,4	20,6	42,4
LD(*) (mg/kg)			3,11	0,73	3,15	6,09	2,5	1,69	4,18	1,63	1,58	0,39	4,04

Tableau 18 : Valeurs d'ETM (mg.kg<sup>-1</sup>) dans les sols de type cordons rivulaires

#### 4.2.1.4. VALEURS D'ETM SUR LES SOLS DE TYPE MARAIS SALES

Les valeurs d'ETM après analyse par l'ICP-AES ont été regroupées dans le tableau 19.

Détermination et interprétation des niveaux en ETM dans les sols naturels du SAN Ouest Provence

commune	échs	Prof (cm)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Port-Saint-Louis	05-S	0-1	18,2	<LD	36,8	36,0	22,1	<LD	28,5	29,0	<LD	29,3	75,1
	05-H2	1-25	20,9	<LD	38,9	33,7	21,2	<LD	30,8	26,0	<LD	29,3	57,2
	05-H3	25-45	12,9	<LD	30,7	27,7	14,6	<LD	24,1	18,0	2,0	23,9	51,3
	05-H4	40-80	8,6	<LD	15,5	14,6	5,8	<LD	11,4	7,7	<LD	12,5	23,8
	05-H5	80-100	7,1	<LD	14,4	13	3,3	<LD	11,1	5,5	<LD	10,8	20,2
	25N-S	0-5	15,2	<LD	17,4	46,2	38,1	<LD	15,2	21,0	<LD	42,5	86,3
	25N-H2	5-50	19,4	<LD	19,2	54,5	67,2	<LD	26,6	27,1	2,0	55,6	229,6
	25N-H3	50-80	21,5	<LD	19,7	56,3	40,4	<LD	23,7	29,7	14,4	50,9	87,8
	25N-H4	80-100	22,3	<LD	30,1	56,5	65,0	<LD	21,1	47,9	<LD	56,9	135,9
LD(*) (mg/kg)			<b>3,11</b>	<b>0,73</b>	<b>3,15</b>	<b>6,09</b>	<b>2,5</b>	<b>1,69</b>	<b>4,18</b>	<b>1,63</b>	<b>1,58</b>	<b>0,39</b>	<b>4,04</b>

(1) : échantillons ; (\*) : Limite de détection

Tableau 19 : Valeurs d'ETM (mg.kg<sup>-1</sup>) dans les sols de type marais salés

Le cadmium, le mercure n'ont pas été détectés, comme dans l'ensemble des échantillons. Quant à l'antimoine, il a été détecté dans 3 des 9 échantillons des sites marais salés, très légèrement au-dessus de la LD.

Sur le site 05, on note une scission quant à la tendance des éléments traces métalliques au niveau de l'horizon 05-H3 qui constitue un intermédiaire entre les horizons supérieurs et plus profonds :

- Sur les 2 premiers horizons (05-S, 05-H2), les valeurs sont constantes et nettement plus hautes que dans les deux derniers horizons. Les deux premiers horizons contiennent de fortes proportions en argiles, matière organique, oxydes métalliques qui diminuent avec la profondeur, sont autant de sites et de possibilités de fixation des ETM qui vont donc préférentiellement s'y adsorber.
- Sur les deux derniers horizons (05-H4, 05-H5), les teneurs en ETM sont très faibles et chutent de moitié par rapport aux horizons de surface. A partir de l'horizon 05-H4, on observe une discontinuité granulométrique. En effet, à partir de 05-h4, le matériau devient très sableux. Les valeurs en ETM dans les deux horizons sableux restent constantes.

Les résultats du site 05 montrent qu'il y a une augmentation des teneurs de tous les éléments étudiés quand on remonte vers sa surface. Elle est particulièrement forte pour le zinc, qui aboutit à une concentration relativement élevée en surface (75,1 mg/kg). La source de ce zinc sur ce site pourrait être d'origine marine, car le site est un marais avec sol salin à hydromorphie peu profonde. On peut alors supposer que la

remontée des eaux de la nappe après évaporation engendre l'accumulation de sel en surface, contenant une certaine quantité de zinc.

Sur le site 25N, les valeurs en ETM montrent des augmentations des teneurs en Pb, As et Co avec la profondeur. Certains éléments présentent des variations très irrégulières, notamment Zn mais aussi Cu et V. On note ainsi plusieurs valeurs anormales :

- Le zinc très élevé dans l'horizon 25N-H2 avec 229,6 mg/kg, et dans l'horizon 25N-H4 avec 135,9 mg/kg ;
- Le plomb avec 47,9 mg/kg dans l'horizon 25N-H4 ;
- Le cuivre dans 25N-H2 avec 67,2 mg/kg, dans 25N-H4 avec 65,0 mg/kg ;
- Le cobalt dans 23N-H4 avec 30,1 mg/kg.

Toutes ces valeurs anormales corroborent que le site a subi des apports anthropiques en l'occurrence celle de dépôts des dragages du canal bordant le site.

#### 4.2.2. CORRELATIONS ENTRE ETM

- Utilisation de la matrice de corrélation

La matrice de corrélation est une matrice regroupant les corrélations de plusieurs variables entre elles. Les coefficients de corrélation « r » utilisés ici permettent d'identifier si deux variables varient de la même façon. Ils ont été calculés à partir du logiciel R, logiciel de développement scientifique spécialisé dans le calcul et l'analyse statistique.

Le coefficient de corrélation peut permettre d'identifier des groupes d'éléments ayant le même comportement, et ainsi de fournir des informations sur les phénomènes expliquant ces teneurs, mais aussi de réduire le nombre de variables à interpréter. Plus la valeur se rapproche de 1, plus les paramètres sont corrélés. Si la valeur est positive, leurs variations vont dans le même sens et on parle de corrélation positive, si ils suivent des évolutions parfaitement opposées, la valeur de « r » se rapproche de -1 et indiquera deux paramètres anti-corrélés.

Ainsi, afin de savoir quels sont les ETM mesurés ayant des affinités entre eux ou non, cet outil statistique a été appliqué sur la base de données des concentrations en ETM. En ce qui concerne la matrice de corrélation, on ne tiendra compte que de 8 ETM (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn). Les trois autres, Cd, Hg et Sb possèdent la plupart ou la totalité des concentrations en dessous de la limite de détection. Le tableau 20 montre les corrélations entre les ETM mesurés

	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
As	1							
Co	0,60	1						
Cr	0,62	0,35	1					
Cu	0,49	0,25	0,78	1				
Ni	0,77	0,88	0,54	0,39	1			
Pb	0,56	0,65	0,58	0,47	0,63	1		
V	0,65	0,36	0,98	0,79	0,55	0,61	1	
Zn	0,57	0,29	0,81	0,82	0,45	0,55	0,84	1

Tableau 20 : Matrice de corrélation (coefficients r) des ETM

De ce tableau, il est possible de visualiser rapidement l'ensemble des éléments corrélés positivement ou non. Il n'existe pas ici d'ETM corrélés négativement, ce qui signifie que tous les ETM varient dans le même sens. En examinant cette matrice, on constate qu'il est possible de classer les variables selon le degré de corrélation :

- La première classe concerne les corrélations qui se sont révélées statistiquement significatives avec  $r > 0,7$  ( $r$  étant le coefficient de corrélation). Il s'agit nickel/arsenic, nickel/cobalt, cuivre/chrome, vanadium/chrome, zinc/chrome, zinc/cuivre, vanadium/cuivre, zinc/vanadium
- La deuxième classe regroupant les ETM corrélés moyennement, avec un  $r$  compris entre 0.5 et 0.69. On note par exemple cobalt/arsenic, nickel chrome etc...
- La troisième classe groupant les ETM ayant un faible coefficient de corrélation, avec un  $r < 0.5$ . Il s'agit par exemple du zinc/cobalt, vanadium/nickel etc....

D'après les coefficients de corrélation élevés ( $> 0,7$ ), on peut dégager deux groupes d'éléments qui semblent suivre les mêmes évolutions dans les sols prélevés. Un groupe incluant As, Ni, et Co, et un second réunissant Cr, Cu, V, et Zn. En revanche, Pb ne montre pas d'affinité particulière pour l'un ou l'autre groupe. Afin d'avoir une meilleure visibilité et de résumer l'information contenue dans la matrice de corrélation, l'analyse en composante principale (ACP) a été exécutée sur les mêmes données (concentrations en ETM seules). La figure 16 représente le résultat de l'ACP pour les deux principales dimensions qui expliquent plus de 77 % de la variance.

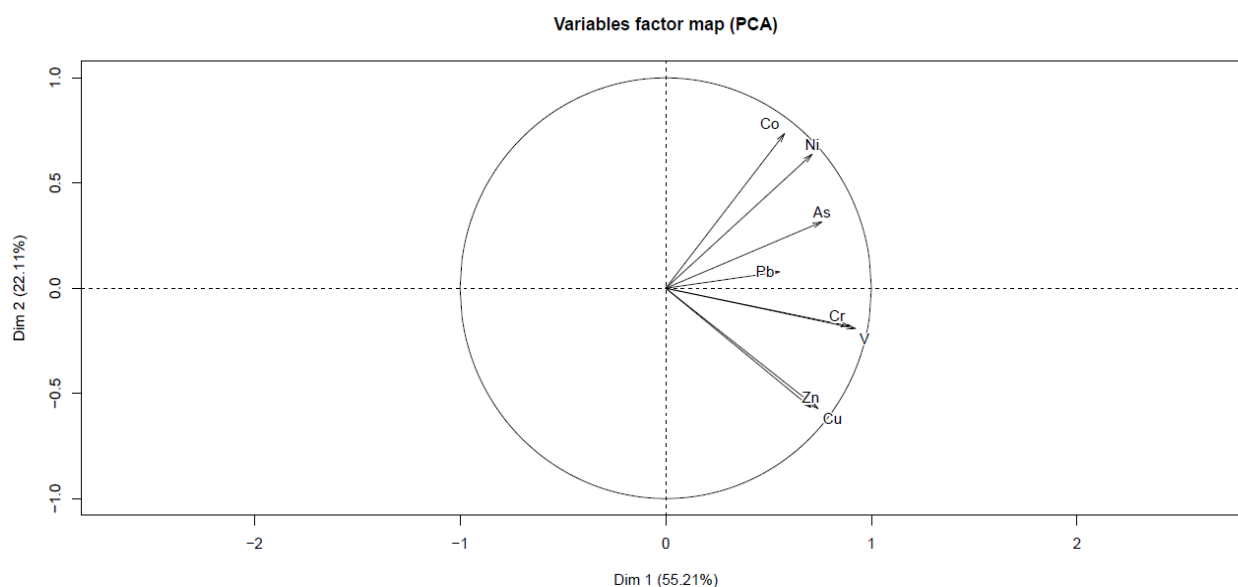


Figure 16 : Corrélations entre les ETM

L'ACP vient conforter l'information apportée par la matrice de corrélation. Ainsi on remarque que l'ensemble des ETM évoluent dans les mêmes sens. Certains comme le zinc/cuivre, le chrome/vanadium, cobalt/nickel sont fortement corrélés. Ce qui signifie que dans le sol ces éléments auront tendance à avoir le même comportement, en particulier si leur origine est naturelle (mobilité, adsorption, teneur géogène etc...). Les deux groupes précédemment identifiés se détachent sur la dimension 2 uniquement, et le Pb montre ici aussi peu de lien avec les autres éléments.





## 5. DISCUSSIONS ET PROPOSITION DES VALEURS DU BRUIT DE FOND DU TERRITOIRE SAN OUEST PROVENCE

### 5.1. IMPACTS DES PARAMETRES MESURES SUR LES ETM DANS LES SOLS DU SAN OUEST PROVENCE ET CARACTERE NATUREL DES CONCENTRATIONS EN ETM

#### 5.1.1. IMPACTS DES PARAMETRES MESURES SUR LES ETM DANS LES SOLS DU SAN OUEST PROVENCE

La recherche de l'impact de chaque paramètre (COT, pH, Granulométrie, éléments majeurs, profondeur) sur la distribution des ETM dans le sol est particulièrement complexe étant donné le nombre de paramètres descriptifs, du nombre d'ETM considérés et de la nature même des sites de prélèvements en milieu naturel. Pour commencer, la méthode statistique « analyse en composante principale » peut guider vers des axes de réflexion majeurs et dégager des corrélations fortes entre certains paramètres ou observations. En d'autres termes de comprendre comment les variables se structurent entre elles.

Tout d'abord, l'ACP a été effectué uniquement sur les ETM afin de détecter quel est le rôle de l'occupation du sol sur la distribution des ETM dans les sols de la zone d'étude. Tous les 29 échantillons récoltés sur la zone d'étude sont pris en compte. En projetant les différents échantillons sur les axes factoriels, l'on obtient la figure 18 pour les deux dimensions principales.

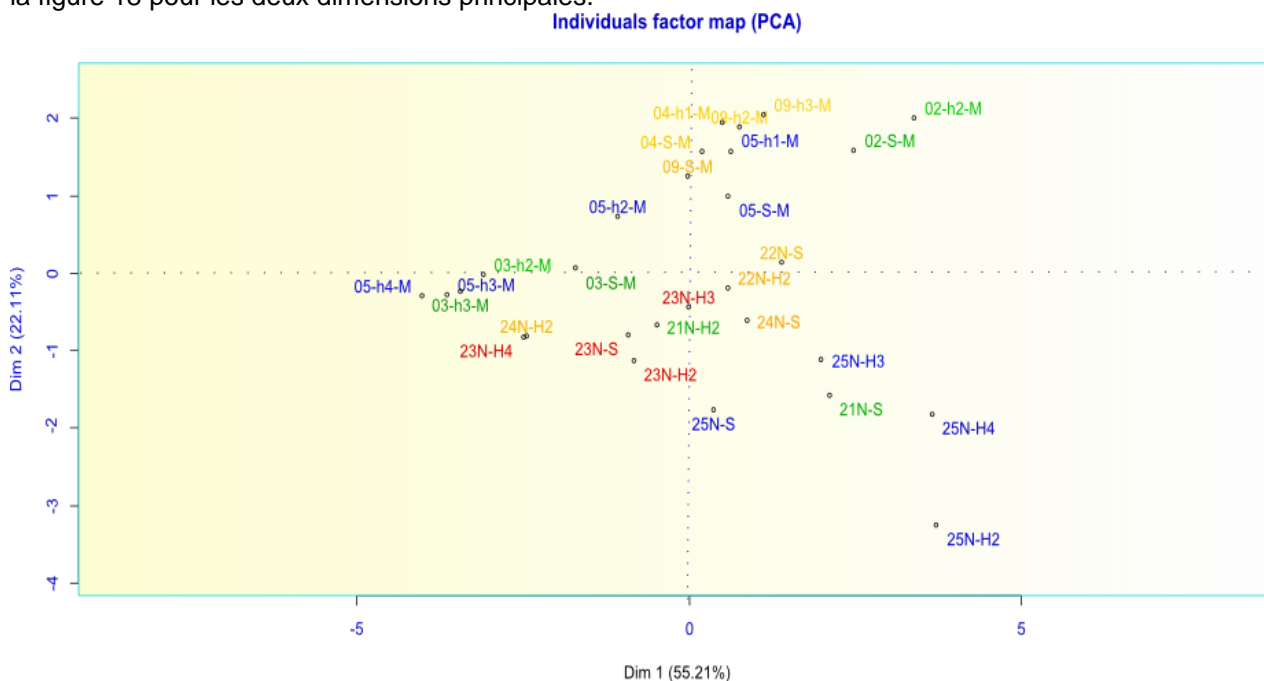


Figure 17 : ACP réalisée sur les ETM (En bleu les échantillons de type marais salés, en rouge les échantillons de type cordons rivulaires, en vert les échantillons de type forêt, en jaune les échantillons de type Crau)

La somme de la variance expliquée des axes factoriels est de 77,32.

Sur la figure 18, on suppose que les échantillons se rassemblent en fonction de leur richesse en ETM. La figure 18 montre que l'occupation des sols a un faible impact sur la distribution des ETM dans le sol. En effet, les échantillons de la même occupation des sols n'ont pas du tout tendance à se regrouper. On peut donc en conclure que l'occupation des sols, seule, ne permet pas de prédire les concentrations en ETM des horizons prélevés.

Pour juger du rôle des paramètres descriptifs du sol (granulométrie, éléments majeurs, pH) sur la distribution des ETM, l'ACP a encore été utilisée. La figure 14 projette toutes les variables à l'exception des ETM. La figure 14 montre un regroupement des échantillons selon l'occupation des sols. Tous les échantillons appartenant au même type de sols se rassemblent à l'exception des sols de type forêt qui sont éparpillés à travers les axes factoriels. L'ensemble des paramètres regroupés permettent de classer les échantillons selon les sols de type steppe, marais salés, et cordons rivulaires.

De plus, la figure 19 ci-dessous indique les corrélations des ETM avec les paramètres descriptifs. De manière globale tous les ETM sont corrélés aux particules fines (limons et argiles) et anti-corrélés à la fraction sableuse. Cela signifie que les particules fines constituent les sites d'immobilisation des ETM. Ce qui confirme le constat observé sur les données. En effet, les sites tel que le 23N (des cordons rivulaires) dominés par les fractions sableuses sont faibles en ETM. Les sables ne possèdent pas, comme l'argile, la propriété de capacité d'échange cationique qui lui permet d'être considéré comme étant un réservoir ou site de fixation des ETM.

De plus, on peut remarquer que les éléments majeurs jouent un rôle important dans la distribution des ETM dans le sol. Plus le fer, le manganèse, aluminium, sont présents dans le sol, plus les teneurs en éléments traces tels que le nickel, le cobalt et arsenic le sont. Ils constituent donc des indicateurs des teneurs en ETM dans le sol. Ainsi, sur les échantillons du site 02 dotés de forte concentration en fer, al etc..., on note des fortes concentrations en éléments traces. Les variables tels que le COT, la profondeur et certains majeurs (P, Mg et le K) ne semblent pas avoir une grande influence sur les ETM des sols du SAN Ouest Provence.

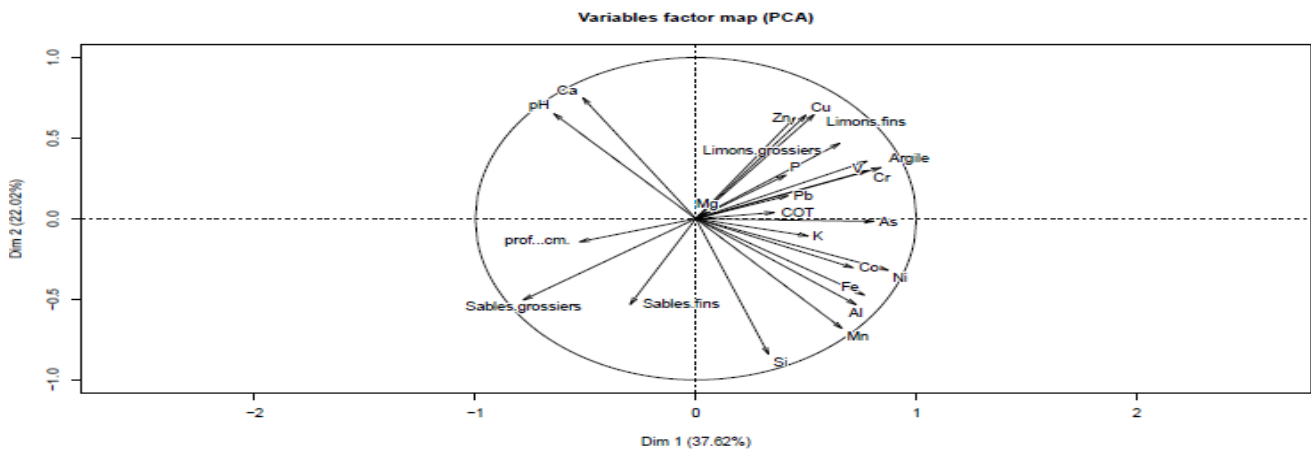


Figure 18 : ACP des ETM et paramètres descriptifs

En projetant les échantillons avec toutes les variables mesurées (paramètres descriptifs et ETM) sur le même plan (figure 20), l'on se rend compte que leur association est dépendante de la granulométrie primordialement et ensuite de leur niveau d'enrichissement en ETM. Cette projection souligne tout aussi un regroupement des individus où prédominent les limons, les argiles et les éléments majeurs. La classification des points collectés en fonction des groupes semble obéir à l'occupation du sol. Les points des marais salé, ici en bleu, semblent être riches en zinc, cuivre, vanadium, etc.... Ceux de la Crau en jaune riches en autres paramètres chimiques (tels que AS, le Ni etc...) semblent dépendre du pH.

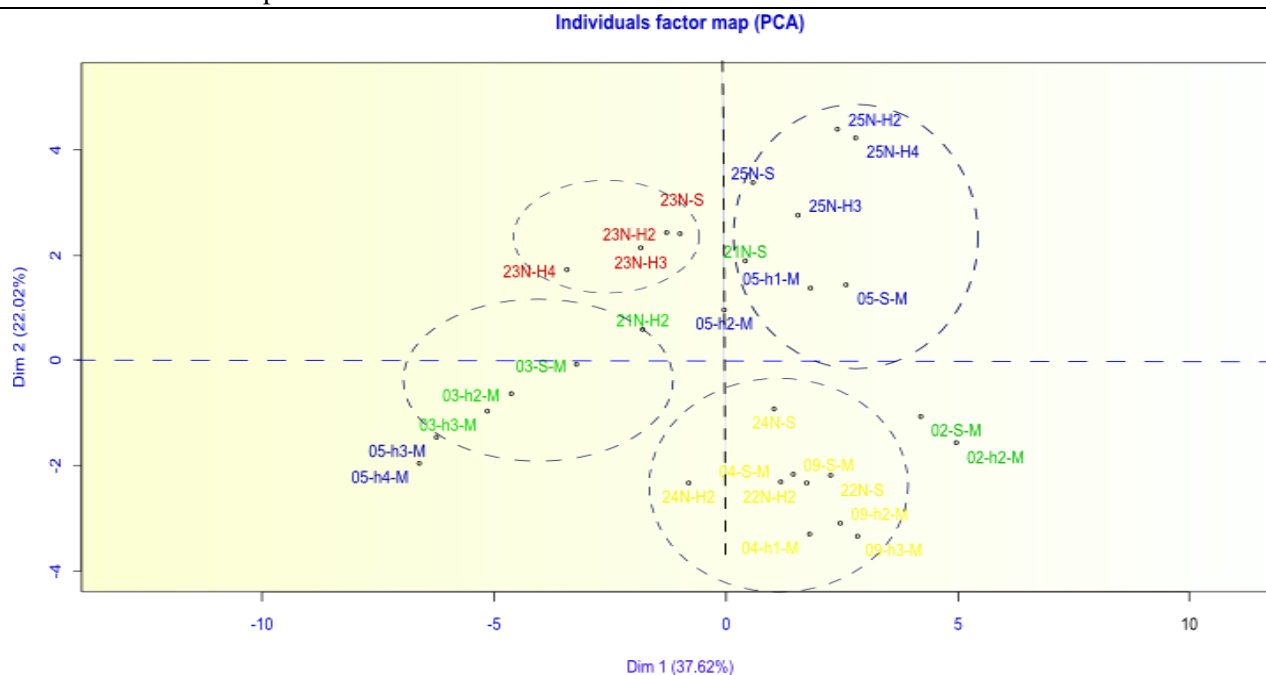


Figure 19 : ACP réalisée sur les ETM et paramètres descriptifs (En bleu les échantillons de type marais salés, en rouge les échantillons de type cordons rivulaires, en vert les échantillons de type forêt, en jaune les échantillons de type Crau)

Chaque paramètre joue un rôle important dans l'évolution des ETM dans le sol. Tout d'abord la géologie, puisque c'est elle qui est en partie à l'origine de la granulométrie des particules composant les sols du SAN Ouest Provence. Elle est aussi à l'origine des teneurs en éléments majeurs et ETM dans le sol. En effet lorsque la roche mère s'altère, elle peut donner lieu à une prédominance des argiles. Mais aussi, les produits d'altérations (argiles, sables) héritent des éléments majeurs et ETM de la roche mère altérée. Si le sol est constitué de sable, les éléments majeurs et traces rentreront en partie en solution car les sables sont perméables, ce qui entraîne un appauvrissement des sols en ETM. Si le sol est dominé par une fraction argileuse, les argiles et aussi la matière organique fixeront non seulement les majeurs, mais aussi les ETM. A leur tour, les éléments majeurs fixeront les ETM. Cette fixation est dépendante du pH.

## 5.2. CARACTERE NATUREL DES CONCENTRATIONS EN ETM SUR LES SITES ETUDIÉS

Afin de vérifier que les sites sélectionnés pour l'étude sont indemnes de toute contamination anthropique ou encore atmosphérique, certains indicateurs ont été choisis. Une faibles contamination peut être rapidement détectée en observant les relations fer/ETM, ou encore argile/ETM. L'indicateur choisi est Fe/ETM. En effet, ce choix réside dans le fait que le fer est un élément chimique constituant la croûte terrestre tout comme les ETM. Le fer et les ETM subissent les mêmes phénomènes géologiques et pédologiques lors de la constitution de sols. Les teneurs devraient évoluer de manière proportionnelle dans un milieu naturel. Ainsi, la constance du rapport Fe/ETM à travers les horizons indique que les valeurs trouvées sur nos sites sont naturels. De plus, s'il existe quelques doutes sur le caractère naturel, un second indicateur sera utilisé. Il s'agit du rapport Ni/Co ou encore Ni/Cr. Ces trois espèces chimiques ont une même origine géologique et devraient évoluer identiquement. Leur rapport devrait donner un coefficient constant, si le milieu est naturel.

### 5.2.1. LES SITES DES SOLS DE TYPE STEPPE

La figure 21 met en relief le rapport Fe/ETM en fonction de la profondeur du site 09.

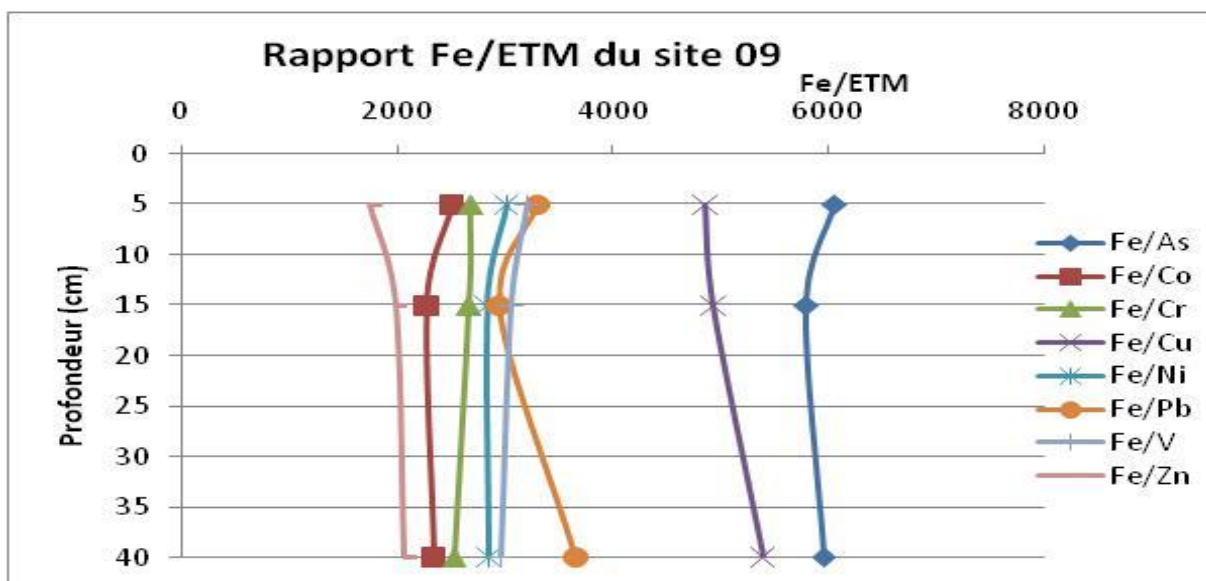


Figure 20 : Rapport Fe/ETM du site 09 (Crau)

La figure 21, montre que les rapports Fe/ETM sont constants. Tout de même le plomb est élevé en surface comparé aux horizons profonds. En effet, le plomb a une grande affinité avec la matière organique, ce qui conduit à son immobilité et sa concentration en surface. Ces constances du rapport indiquent que le site 09 est naturel. On suppose donc, qu'on est en présence des valeurs de bruit de fond. Les rapports Fe/ETM des autres sites ont été calculés et rapportés dans le tableau 21.

Noms des sites	Nom des horizons	Fe	Fe/As	Fe/Co	Fe/Cr	Fe/Cu	Fe/Ni	Fe/Pb	Fe/V	Fe/Zn
4	04-S	77900	2791	2379	2607	4577	2995	3503	3235	1665
	04-H2	90700	3498	2454	2743	5837	3047	3536	3501	2036
9	09-S	90200	6066	2513	2685	4863	3018	3315	3210	1749
	09-H2	97200	5806	2282	2677	4939	2845	2956	3068	1991
	09-H3	103900	5958	2345	2533	5400	2855	3664	2963	2072
22N	22N-S	84600	4772	2725	1634	2212	3121	2844	1985	1863
	22N-H2	93700	5486	3944	1922	3055	3600	5655	2393	1734
24N	24N-S	76200	5152	3784	1276	3241	3029	3387	1664	1182
	24N-H2	83600	8172	5942	2885	5925	6147	10133	4012	1952

Tableau 21 : Rapport Fe/ETM des sites de type Crau

Globalement, la tendance des ETM sur le site 04 suit celle du fer. En effet, le rapport réalisé entre le Fe et les éléments traces reste constant à l'exception de ceux Fe/As, Fe/Cu, et Fe/Zn qui augmentent légèrement. L'explication de ces variations pourrait se trouver dans la spéciation de chaque ETM d'une part, et d'autre part à leur relargage dans l'environnement par les plantes. L'arsenic et le cuivre diminuent dans l'horizon profond. En effet, l'arsenic et le cuivre sont mobiles et d'autant plus, dans les conditions neutres ou acides (le pH en surface est de 6.9). Le cuivre ayant une affinité particulière avec la M.O, forme des complexes solubles avec les acides fulviques. Quant au zinc, la diminution dans l'horizon de profondeur et donc une teneur plus grande dans celui de surface pourrait être due à un relargage par les plantes vers le milieu environnant (lors de la décomposition des plantes et/ ou lors du rinçage des feuilles par les pluies acides), et donc un recyclage de cet élément qui reste préférentiellement en surface.

Les rapports Fe/ETM sur le site 22N se comportent exactement comme celui de 09. Ces rapports sont stables excepté celui du plomb qui indique une accumulation du plomb en surface. On suppose que l'accumulation du plomb en surface pourrait être dû à une contamination du site par des retombées atmosphériques liées aux émissions routières relativement proches (A54 ET N569). Toutefois, cette contamination est relativement faible, puisque la valeur de plomb de l'horizon 22N-S ( $29,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), est similaire aux teneurs de plomb des horizons de surfaces des autres sites de type Crau.

Sur le site 24N, les ETM (As, Cr, Ni, Pb et V) diminuent en profondeur tandis que fer augmente. Il y a donc rupture de rapport Fe/ETM, et la relation Fe/ETM n'est pas respectée. Le site 24N est deux fois plus concentré en MO que les sites 04, 09, et 22N. L'accroissement des ETM tels que nickel ou encore le chrome en surface ne peut être lié à la matière organique. En effet, ces éléments chimiques ne développent pas d'interactions particulières ou encore de complexes organométalliques avec la matière organique. Pour mieux vérifier le caractère naturel de ce site, on a utilisé le deuxième indicateur de détection de contamination du site. Il s'agit des rapports Ni/Co et Cr/Co.

Nom des horizons	Ni/Co	Cr/Co
24N-S	1,2	0,3
24N-H2	0,9	0,5

Tableau 22 : Rapports Ni/Co et Cr/Co

Le tableau 22 montre une petite différence dans les rapports entre ETM. De plus lorsque l'on regarde l'évolution du fer de l'horizon de surface à celui de profondeur, l'on se rend compte que le fer croît. Ce qui est totalement différent de la tendance de ces 3 ETM, puisqu'ils diminuent de moitié dans l'horizon profond. Il semblerait que l'accroissement ETM dans l'horizon de surface soit uniquement lié à la matière organique. On suppose que les teneurs en ETM de l'horizon de surface ont pour origine une contamination. Cette contamination n'a pas trait à des dépôts anthropiques des particules, car la granulométrie reste stable tout le long du profil. Ce serait donc une contamination liée aux retombées atmosphériques.

Sur les 04, 09 et 22N, l'on constate une bonne relation entre le fer et les ETM, à l'exception du plomb, qui peut présenter une légère variation du rapport. Dans les conditions naturelles, cela s'explique par son affinité avec la matière organique. Les valeurs faibles observées (à l'exception du plomb sur l'horizon 22N-S) sur ces sites témoignent que nous sommes dans les valeurs de bruit de fond. Les sites 04, 09, 22N sont donc naturels. Par contre, la rupture de la relation entre le fer et les ETM sur le site 24N indique une contamination du site par As, Cr, Ni, Pb et V. Ce serait donc un site contaminé.

La différence de valeurs des ETM rencontrée sur l'ensemble des sites indique que les sites 04, 09, 22N, 24N n'ont pas la même roche mère, cela signifie-t-il qu'ils n'appartiennent pas au même type de Crau ? Une étude géologique plus poussée serait importante pour la réponse à cette question.

### 5.2.2. LES SITES DE TYPE FORET

Sur les sites 03 et 21N, on note des valeurs anormalement hautes. Ils sont respectivement pour le Pb 78.1mg/kg (site 3), le zinc 150.8mg/kg (pour le site 21N). Les rapports Fe/ETM ont été réalisés dans le but de pouvoir détecter toute contamination des sites par les ETM. La figure 22 illustre ce rapport en fonction de la profondeur sur le site 03.

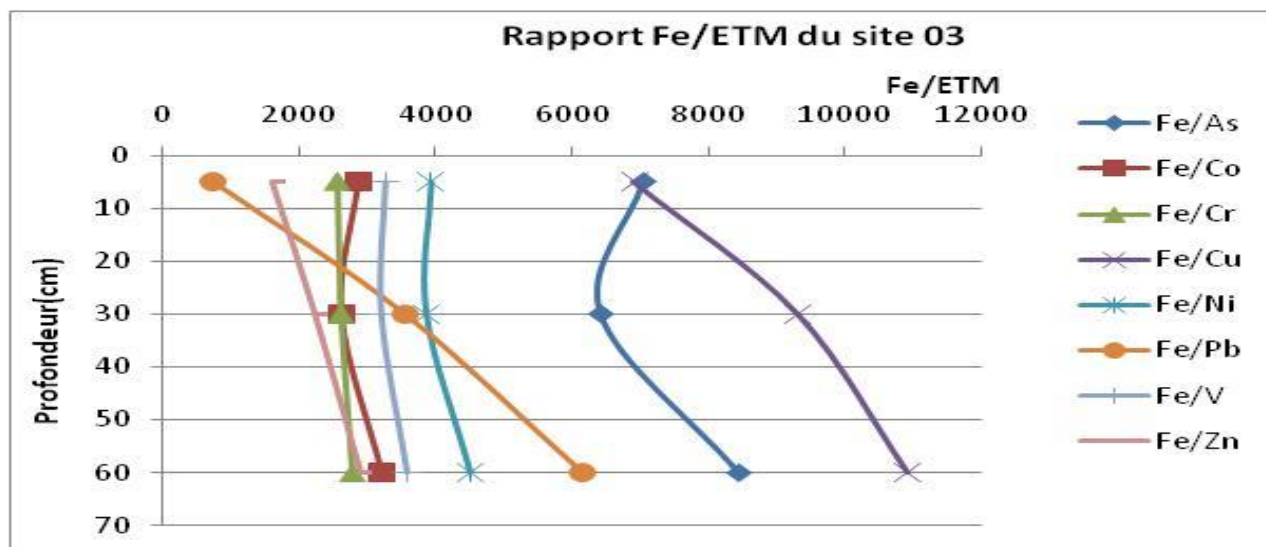


Figure 21 : Rapport Fe/ETM du site 03

On constate que les rapports faits avec les ETM tels que le Zn, le Cr, Co, Ni et le V sont constants. Les rapports Fe/AS et Fe/Cu varient légèrement. Le cuivre est un peu plus concentré en surface qu'en profondeur. Cette observation pourrait résulter de l'affinité du Cu avec la matière organique. Les valeurs d'arsenic et de cuivre obtenues ne semblent pas être anormalement hautes et sont donc à priori des teneurs naturelles. Leurs variations au sein des horizons semblent liées à la spéciation des éléments. La relation Fe/Pb semble rompue. En effet, le plomb est très élevé en surface et atteint une valeur de 78,1 mg/kg. La rupture de ce rapport indique que le site est contaminé au plomb. On peut supposer que l'une des raisons de l'augmentation du plomb en surface est liée aux retombés atmosphériques. L'histoire du site montre la présence d'une activité agricole jusqu'en 1945, devenu forêt de pins par la suite. La discussion avec le voisinage a également indiqué que le site avait subi des bombardements pendant la guerre de 39-45. Cette forte contamination par le plomb peut être attribuée à différentes causes, résidus de bombardements, anciennes activités agricoles ou encore feux de forêt. Bien qu'il ait des contaminations en plomb, ce site est naturel. Il serait toutefois opportun d'exclure le résultat de plomb mesuré en surface pour des calculs de bruit de fond.

Le tableau 23 montre le rapport Fe/ETM sur les sites 02 et 21N.

Nom des sites	Nom des horizons	Fe	Fe/As	Fe/Co	Fe/cr	Fe/cu	Fe/NI	Fe/Pb	Fe/V	Fe/Zn
2	02-S	133700	7097	3071	2472	7411	3881	2954	2473	2097
	02-H2	156000	6940	3406	2499	9080	4008	3745	2488	2630
21N	21N-S	59890	4534	1936	1212	1492	3294	976	1327	397
	21N-H2	57320	3420	3277	1299	3504	3779	2337	1569	1097

Tableau 23 : Rapport Fe/ETM des sites forêts



Sur le site 02, l'on constate que le rapport Fe/ETM est respecté. Il y a tout de même une petite variation au niveau des ETM Pb et Cu. Ceux-ci possèdent une affinité particulière avec la matière organique qui permet de les immobiliser en surface. Ce site est donc naturel.

Sur le site 21N, la tendance de As, le Cr, Ni et le Vanadium suivent celle du fer. Pour les éléments tels que le Pb, Le Zn, le cuivre, le cobalt, le rapport est rompu. Le coefficient de ce rapport pour ces éléments double dans l'horizon profond. On pourrait supposer que cette augmentation en surface de ces 4 éléments a pour origine les feux de forêt produits sur le site dans le passé. Les plantes auraient pu mettre à disposition ces concentrations d'ETM après incendie. Seulement, les éléments tels que le cobalt et le plomb ne sont pas consommés par la végétation. On peut donc supposer comme réelle origine les retombées atmosphériques. La valeur anormalement haute de zinc indique cette contamination atmosphérique ou encore un relargage du zinc par les plantes. De plus, les éléments Ni, Co et Cr, qui ont la même origine géologique, et qui ont tendance à se comporter identiquement à travers les horizons de sol, possèdent quelques différences. En effet, le chrome et le nickel restent constants avec la profondeur et suivent les tendances du fer, tandis que le cobalt diminue de moitié avec la profondeur. Le cobalt rompt cette relation avec le Ni et le chrome mais aussi le fer. La teneur du cobalt obtenue donc en surface semble issue d'une contamination. Les contaminations en Co, Cu, Pb et en Zn indiquent que le site n'est pas naturel.

### 5.2.3. SITE DE TYPE CORDONS RIVULAIRES

Un seul site pour cette occupation de sol a été échantillonné. Il s'agit du site 23N, localisé en rive droite de la Touloubre sur la commune de Cornillon-Confoux. Les teneurs en ETM restent stables jusqu'au deuxième horizon profond (23N-H3), puis les ETM diminuent dans le 23N-H4. Le rapport permettant une vérification du caractère naturel du site a été étudié. La figure 23 montre le rapport Fe/ETM en fonction de la profondeur.

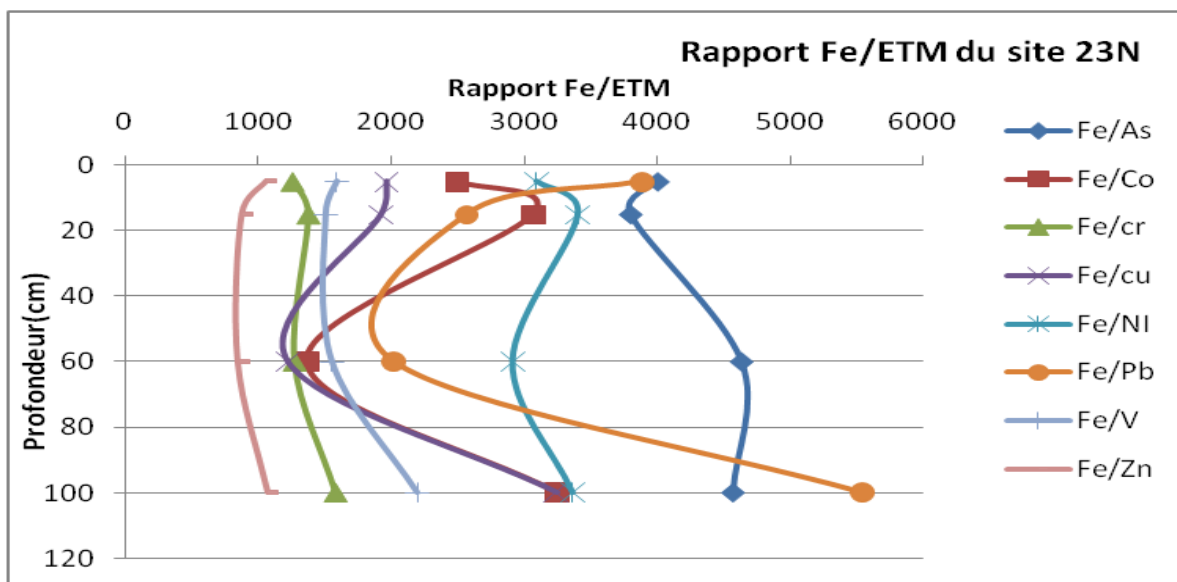


Figure 22 : Rapport Fe/ETM du site 23N

Sur le graphique, on constate que la relation Fe/ETM constante est respectée pour tous les éléments, excepté Fe/Cu, Fe/Co et Fe/Pb pour lesquels les teneurs augmentent considérablement dans 23N-H3 avant de diminuer à nouveau dans 23N-H4. Ce site est difficile à caractériser car il est situé à proximité des berges de la rivière Touloubre. En effet, les sols de ce site sont constitués d'alluvions, dépôts des apports de la rivière. Il est donc impossible de relier les teneurs en ETM aux sols issus de la roche mère du site. Chaque horizon peut être constitué des alluvions provenant des altérations de différentes roches mères, en fonction du bassin versant alimentant la rivière au moment de sa formation.

Deux anomalies sont présentes sur le site 23N. Les valeurs anormalement hautes du cobalt (36.5mg/kg) et du cuivre (40.76mg/kg) sur l'horizon 23N-H3. Le plomb montrant une augmentation plus limitée se maintient à un niveau rencontré sur d'autres sites (24,6 mg.kg<sup>-1</sup>). Dans ce même horizon, l'on constate aussi que les teneurs en Mg et P sont particulièrement faibles. On pourrait donc supposer que ce sol est constitué de particules issues d'une roche mère différente de celle des autres horizons, ou qu'il a subi une altération spécifique par exemple.

#### 5.2.4. SITES DES MARAIS SALES

Deux sites sur cette occupation ont été sélectionnés. Il s'agit du site 25N et 05. Afin de vérifier le caractère naturel, ou de déterminer les contaminations du site, l'indicateur Fe/ETM a été utilisé. La figure 23 montre la tendance des ETM suivant celle du fer selon la profondeur sur le site 05.

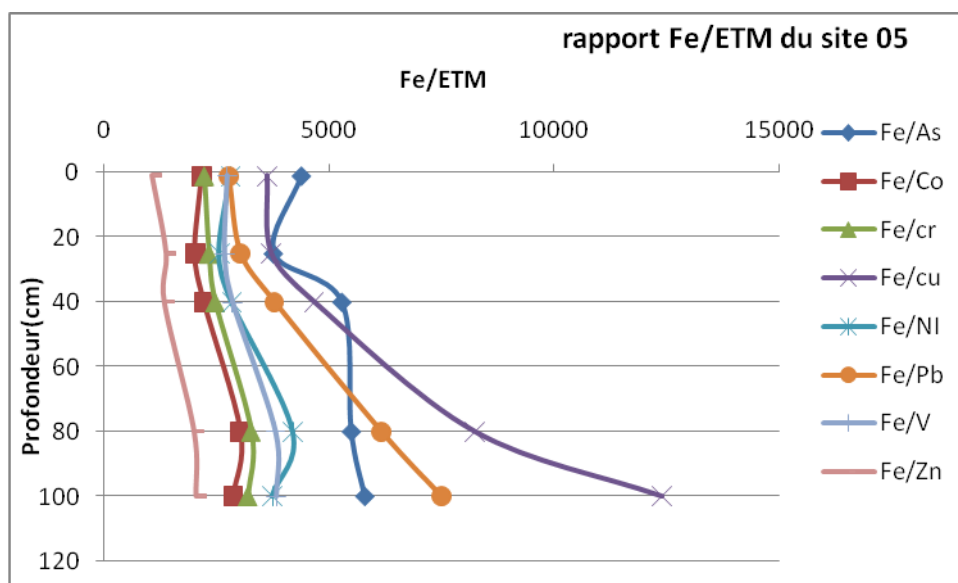


Figure 23 : Rapport Fe/ETM du site 5

La figure 23 montre que les tendances des ETM suivent bien celle du fer, hormis dans les cas du cuivre et du plomb. Le rapport est stable selon la profondeur, mais ici encore le cuivre et le plomb sont toutefois toujours nettement plus concentrés en surface ce qui peut expliquer les variations de leurs rapports avec Fe. Il faut également souligner les valeurs particulièrement faibles rencontrées en profondeur, qui peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs comme notamment le caractère très sableux de ces horizons, le niveau très bas de MO, ou encore la présence d'eau. D'autre part, le cobalt, le nickel et le chrome, évoluent identiquement et suivent eux aussi la tendance du fer à travers les horizons. Les indicateurs Fe/ETM, et Ni/Co, Ni/Cr ou encore Co/Cr confirment donc à priori le caractère naturel du site.

Le même travail a été réalisé sur les données du site 25. La figure 24 illustre le rapport Fe/ETM en fonction de la profondeur de ce site.

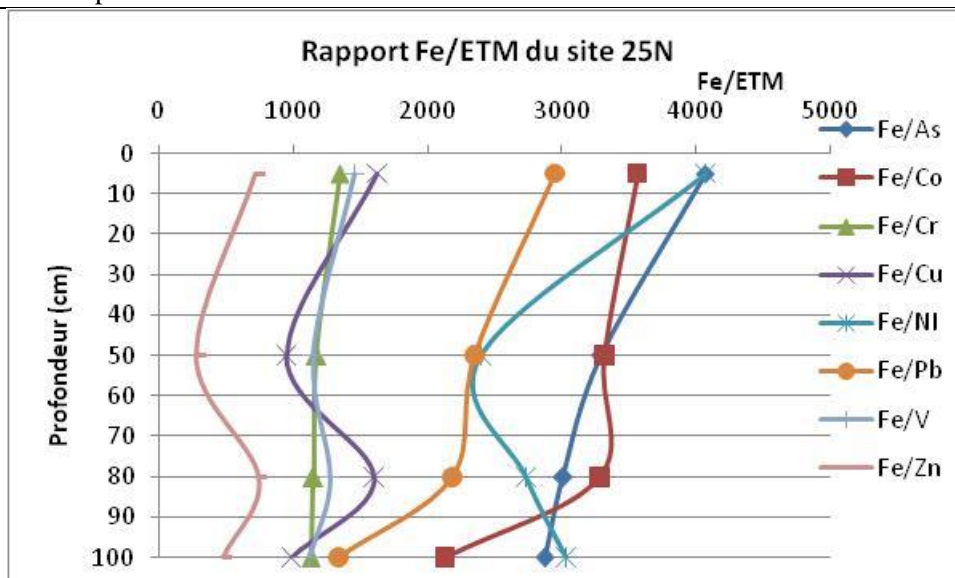


Figure 24 : Rapport Fe/ETM du site 25 N

La plupart des ETM ne suivent pas l'évolution de la teneur en fer, dans l'horizon profond pour As, Co et Pb, mais dans l'horizon 25N-H2 pour Cu, et Ni. De plus on peut remarquer que les tendances du nickel, du cobalt et du chrome selon le fer sont complètement différentes. Étant donné les observations de terrain notamment, et les variations particulières du COT et du Mg notamment, les résultats en ETM semblent confirmer une contamination du site. Plusieurs valeurs d'ETM sur ce site sont de plus anormalement hautes, notamment en Zn (jusqu'à  $230 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) et en Cu (jusqu'à  $67 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). On suppose que ces valeurs élevées pourraient être dues à des contaminations anthropiques. Le haut niveau de Zn en particulier (Zn est très utilisé sur les bateaux comme anti-rouille) corrobore l'hypothèse que le site 25N a subi des apports du dragage du canal qui le borde. Les dépôts de cette action ont totalement recouvert la surface du site, et ont probablement été réalisés à plusieurs reprises.

### 5.3. BRUIT DE FOND DES ETM DE LA REGION SAN OUEST PROVENCE

Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) correspond à la concentration d'un élément chimique dans un sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine. Dans l'objectif de déterminer ces valeurs de référence, 29 échantillons appartenant aux quatre principales occupations naturelles de sol du territoire ont été prélevés. Les 29 échantillons obtenus ont fait l'objet des analyses chimiques (minéralisation à l'eau régale et ICP-AES) afin de déterminer la concentration de 11 ETM. Les valeurs obtenues sur toute la région sont représentées dans le tableau 24.

	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Cd	Hg	Sb
Minimale	6,6	13,9	13,0	3,3	11,1	5,5	10,8	19,4	<LD	<LD	<LD
Médiane	15,2	23,7	37,2	19,2	23,7	24,5	31,8	51,5	<LD	<LD	<LD
Moyenne	15,5	27,1	38,6	23,8	22,4	26,4	33,5	63,0	<LD	<LD	<LD
3 <sup>ème</sup> Quartile	18,8	36,5	49,4	30,6	28,5	29,7	42,6	63,7	<LD	<LD	<LD
Maximale	27,9	45,8	62,4	67,2	38,9	78,1	67,7	229,7	<LD	<LD	<LD

 Tableau 24 : Tableau de valeurs (en  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) des teneurs en ETM du Ouest Provence

Après obtention des résultats en ETM, il est apparu que certains horizons présentaient des anomalies en ETM. Ceux-ci ont donc été écartés pour la détermination du bruit de fond pédogéochimique. Ainsi, selon les occupations de sols, les gammes de valeurs des ETM sont données en excluant les valeurs hautement anormales, et les sites identifiés comme impactés par les activités humaines.

### 5.3.1. LES GAMMES DE REFERENCE EN ETM SELON L'OCCUPATION DES SOLS

Les valeurs de tous les horizons des sites des steppes ont été pris en compte, à l'exception de l'horizon de surface du site 24N. En effet, sur cet horizon, on suppose une contamination (As, Cr, Ni, Pb, V) liée aux retombées atmosphériques. Le site 25N des marais salés n'a pas été pris en compte car, les horizons de ce sites sont constitués de dépôts ayant une origine anthropique. En ce qui concerne le site 23N des cordons rivulaires, il est possible de trouver sur d'autres sites naturels de même type, des valeurs qui ne rentrent pas dans la fourchette des gammes proposées en ETM. Cela viendrait tout simplement du fait que les sols des cordons rivulaires sont constitués des alluvions provenant de différentes roches mères. De plus, n'avoir qu'un point pour déterminer ces valeurs de référence est insuffisant.

Enfin, sur le site des forêts, certaines valeurs contaminées du site 21N ont été éliminées. Aussi, celle du plomb sur l'horizon de surface du site 03 a été exclu. Le tableau 25 résume les gammes de valeurs proposées pour chaque occupation de sol sur le territoire Ouest Provence.

Type de sol	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Steppe	10 à 28	14 à 44	29 à 52	14 à 38	14 à 36	8 à 33	21 à 43	43 à 54
Forêt	7 à 22	17 à 46	20 à 62	5 à 18	15 à 39	9 à 45	16 à 63	19 à 64
Cordons rivulaires	10 à 13	14 à 20	29 à 40	14 à 27	13 à 17	8 à 25	21 à 34	42 à 59
Marais Salés	7 à 21	14 à 39	13 à 36	3 à 22	11 à 31	6 à 29	11 à 29	20 à 76

Tableau 25 : Gamme de valeurs ( $mg.kg^{-1}$ ) des ETM en fonction de l'occupation de sol

### 5.3.2. LES GAMMES DE VALEURS DE REFERENCE EN ETM SUR LE TERRITOIRE OUEST PROVENCE

Dans un souci de simplification et dans un objectif axé sur l'impact sanitaire, la plupart des législations ne fournissent pas de valeurs en fonction de l'occupation naturelle d'un sol, mais plutôt en fonction de l'utilisation prévue d'un sol (naturel, résidentiel, écoles, industriel...). De plus, on a pu démontrer que le type de sol naturel n'avait pas une incidence directe sur les teneurs en ETM. Par conséquent, il est proposé des gammes de valeurs pour l'ensemble de la région du SAN Ouest Provence, résumées dans le tableau 26. Les valeurs de référence ou bruit de fond pédogéochimique du territoire sont calculés à partir de la moyenne de toutes les teneurs en ETM supposées correctes.

	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Gamme de valeurs	7 à 28	14 à 46	13 à 62	3 à 38	11 à 39	5 à 45	-	11 à 63	19 à 76
Bruit de fond Pédogéochimique	15	28	35	15	22	22	2	30	47

Tableau 26 : Bruit de fond de la région Ouest Provence

### 5.3.3. COMPARAISON DE LA GAMME DE VALEURS AVEC LES VALEURS DE REFERENCE DES PROGRAMMES DE L'INRA, DU BRGM, ET DE LA LEGISLATION BELGE ET SUISSE

Les gammes de valeurs obtenues ont été comparées à différents travaux réalisés en France en terme de bruit de fond pédogéochimique, mais aussi aux législations Suisse et Belge. Le tableau 27 nous montre une cohérence globale entre les gammes de valeurs en ETM proposées par l'Institut Ecocitoyen avec les données dont dispose la France sur les terres naturelles (Projet ASPITET de l'INRA). Les données d'Aigrette sont proches de celles proposées par l'institut. On suppose que les quelques différences observées sur les valeurs de référence résident dans la méthode et profondeur d'échantillonnage, la méthode d'extraction des métaux (eau régale en ce qui concerne l'Institut Écocitoyen) et d'analyses (ICP-AES exclusivement ici) et enfin la définition du terme bruit de fond. En effet, la définition donnée à ce terme lors du projet Aigrette est : les teneurs mesurés dans les sols naturel en dehors de toutes perturbations anthropiques, mais tenant compte des apports diffus qui révèlent de l'activité humaine à l'exclusion des contextes de pollutions caractérisées. La meilleure correspondance des valeurs obtenues ici avec celles d'AIGRETTE par rapport aux résultats de la campagne ASPTITET de l'INRA s'expliquent facilement car les sols étudiés par ASPITET du nord de la France ont certainement des profils pédologiques très éloignés de ce qu'on peut trouver en zone méditerranéenne.

Aussi, ces valeurs de références obtenues sur la région du San Ouest Provence sont très proches de celles ordonnées par la législation Belges. Par contre, le bruit de fond de la législation Suisse constitue le double du bruit de fond en ETM de la zone d'étude.

Pays	France						Belgique			Suisse	
	La réglementation sur les boues d'épuration	Base de la qualité du sol, BRGM	Le programme ASPITET de l'INRA	Le programme AIGRETTE du BRGM et San Ouest-Provence	Institut Écociroyen Détermination du bruit de fond des ETM	Décret relatif à la gestion des sols (5 novembre 2008)	Ordonnance Suisse du 1er juillet 1998 sur les atteintes sols	VR	VS	VI	Valeurs indicatives
Type de données	Teneurs max en ETM des sols permettant l'épandage des boues (mg/kg MS)	Gamme de valeurs proposés pour une formation naturelle (mg/kg MS)	Gamme de valeurs observé dans les sols ordinaires de toutes granulométries. (mg/gk MS)	Gamme de valeurs pédogéochimique de la région du San Ouest-Provence (mg/kg MS)	Valeurs moyennes des ETM (mg/kg MS)	Norme des teneurs en ETM des sols naturels belges (mg/kg MS)	Normes des teneurs en ETM des sols Suisse (mg/kg MS)	BF(*)	Gamme de valeurs des sols S.O.P		
ETM	Valeurs limites des ETM	Valeurs repères	Valeurs des terres naturelles	Valeurs de référence des ETM	Valeurs seuils						
As	-	25	15 à 30	8	-	7 à 28	15	12	30	220	-
Cd	2	0,5	0.2 à 0.7	0,31	0,7	LD	LD	0,2	1	10	0,8
Cr	150	40	35 à 80	27	100	13 à 62	35	34	60	95	50
Co	-	-	-	6,6	30	14 à 46	28	-	-	-	-
Cu	100	40	10 à 70	25	35	3 à 38	15	14	40	80	40
Hg	1	-	-	-	-	LD	LD	0,05	1	6	0,5
Ni	50	31	15 à 40	21	70	11 à 39	22	24	60	100	50
Pb	100	30	15 à 80	30	60	5 à 45	22	25	120	170	50
V	-	-	-	25	-	11 à 63	30	-	-	-	-
Sb	-	-	-	0,65	-	-	2	-	-	-	-
Zn	300	110	40 à 180	58	150	19 à 76	47	67	120	215	150

Tableau 27 : Comparaison des différentes valeurs de référence et de bruit de fond en France, et des réglementations suisse et belge.



### 5.3.4. COMPARAISON DU BRUIT DE FOND EN ETM AVEC LES TENEURS EN ETM DES SITES AGRICOLES ET INDUSTRIELS

À titre d'exemple pour l'exploitation des valeurs références en ETM trouvées sur la région du San Ouest Provence, elles ont été comparées aux teneurs en ETM obtenues sur un site agricole et un site industriel de l'intercommunalité. Ces teneurs agricoles et industrielles ont été déterminées lors des travaux de stage de master II sur la même région (Sandri Khanlou, 2012).

D'après le tableau 28, on constate que les teneurs mesurées sur un site agricole géographiquement proche du site 02 (quelques centaines de mètres) et cultivé en luzerne sont toutes inférieures au bruit de fond déterminé sur la région, à l'exception des valeurs en plomb et en zinc. Celles-ci restent toutefois dans la gamme proposée dans le tableau 26. On peut donc conclure ici que ce site agricole n'a pas été significativement impacté par une quelconque activité humaine ou ses retombées atmosphériques. Il reste possible d'aller plus avant en comparant les valeurs en ETM du site agricole avec d'autres paramètres descriptifs du sol (éléments majeurs, granulométrie...) pour vérifier cette conclusion, notamment si l'on recherche un impact des retombées atmosphériques qui sont parfois difficiles à déceler.

Par contre, lorsque l'on compare ces valeurs de référence au site industriel, prélevé sur la friche de Rassuen (site industriel 08, Sandri Khanlou, 2012), l'on se rend compte très vite que ce site est fortement pollué en ETM à l'exception du cobalt, du chrome, vanadium et du nickel, dont les niveaux sont inférieurs aux FPGN proposés. Il s'agit ici clairement d'une contamination majeure par des rejets ou des dépôts directs de matières contaminés dans les sols.

Type de valeurs d'ETM	Nom des sites	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Bruit de fond	Zone d'étude	15	<0,7	28	35	15	22	22	2	30	47
Agricole	01-S-M	11,9	<LD	25,7	29,2	20,9	19,4	43,4	2,3	26,0	71,3
	01-h2-M	13,9	<LD	25,0	36,0	13,9	19,6	32,5	1,7	35,5	55,8
industriel	08-S-M	307	12,1	25,6	24,9	1424	17,1	4326	72,3	17,4	435
	08-h2-M	159	5,1	14,3	29,6	186	9,9	1858	39,2	13,3	199

Tableau 28 : Exemple d'une comparaison des valeurs obtenues sur un site industriel et un site agricole avec les valeurs de bruit de fond proposées ici.

### 5.3.5. LES BIAIS DE DETERMINATION DU BRUIT DE FOND DE LA ZONE ETUDIEE

Différents biais dans la démarche de détermination du bruit de fond en ETM sur la zone d'étude peuvent donner un écart entre les valeurs de référence trouvées et la réalité. Premièrement, la première source



d'erreur réside dans le choix des sites d'échantillonnage. Pour cela, il est important de bien connaître la zone d'étude et de sélectionner les sites dont le caractère naturel est certain. Ce choix doit être axé plus selon la géologie, car c'est elle qui a théoriquement un impact plus important sur la distribution des ETM à travers le sol, et non le type d'occupation naturelle (marais, Crau, collines...).

De plus, le nombre d'échantillons limité à 29 sur un total de 10 sites à travers un territoire de 350km<sup>2</sup> pour la détermination des valeurs de référence, demeure insuffisant, d'autant plus que l'étude des horizons a révélé qu'une partie d'entre eux n'était pas exploitable car très probablement impactés par les activités humaines. La perte de certains sites ou de certains horizons est inévitable même si elle peut être limitée par une bonne connaissance du terrain et surtout des sciences du sol et de la pédologie. Par conséquent, l'Institut Ecocitoyen a prévu de compléter ces résultats par au moins 15 sites supplémentaires afin de finaliser cette action de détermination du bruit de fond pédogéochimique naturel sur le territoire du SAN Ouest-Provence.

## 6. CONCLUSION

Le sol est une entité continue couvrant la surface des continents. Il est le résultat de la conjugaison de 5 facteurs de pédogenèse : la roche, le climat, les agents biologiques (végétation, hommes, animaux), la topographie et le temps. Le sol constitue une ressource fragile et non renouvelable, et, bien que la nécessité de le protéger soit apparue tardivement, la Commission Européenne a défini les huit principales menaces qui pèsent sur ce milieu. La contamination diffuse et locale fait partie de ces menaces et concerne, entre autres, les contaminants métalliques (ETM). Connaître les valeurs de référence en ETM s'avère très important, non seulement pour délimiter les contaminations des sols, mais aussi pour réhabiliter les sols pollués et décider des aménagements du territoire concernée.

Ce travail de master II a porté sur la détermination et l'interprétation des niveaux de concentration en ETM des sols naturels du territoire du SAN Ouest Provence. La thématique de ce master permet donc d'approfondir nos connaissances sur les teneurs en ETM, de réaliser une base de données conséquente sur les ETM de la région d'étude, mais aussi de proposer des valeurs de références ou bruit de fond en ETM de la région du San Ouest Provence. Pour mener à bien ce sujet, 29 échantillons ont été prélevés au sein des 6 communes de la zone d'étude selon les quatre occupations naturelles prédominantes sur le territoire. Ces échantillons ont été envoyés au niveau des laboratoires de l'INRA et du CEREGE pour déterminer les teneurs en 5 fractions granulométriques, COT, C/N d'une part et en ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Sb, Zn), éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si) et pH d'autre part, respectivement. De ces analyses chimiques et granulométriques découlent les principaux résultats suivants :

- Une corrélation globale des ETM entre eux, et proportionnelle aux particules fines (limons et argiles) et aux éléments majeurs (Al, Fe, K, Mg, Mn, P, Si) dans les sols du SAN Ouest Provence. En effet, les ETM sont corrélés aux limons, aux argiles et anti-corrélés aux sables et au Ca. Les argiles, par leur capacité de CEC, permettent la mobilisation des ETM.
- Les paramètres descriptifs (COT, granulométrie, pH, et éléments majeurs) impactent sur l'occupation des sols. En effet, les sols de type marais salés, steppe et cordons rivulaires ont pu être classifiés selon leurs teneurs ou ressemblance par rapport à chaque paramètre descriptif.
- Les concentrations en ETM dans les sols naturels sont dépendantes de la roche-mère. En effet, lors de la formation géologique de la roche, celle-ci contient des teneurs en éléments majeurs et ETM qui lui sont spécifiques. L'altération de celle-ci, conditionne en partie la granulométrie du sol, et donne naissance à des horizons, hérités des ETM et des éléments majeurs. Les horizons constitués des proportions plus importantes en argiles seront riches en ETM et éléments majeurs. C'est le cas des sols de type Crau par exemple. Par contre, les sols sableux tel que celui du site 3 de Miramas, seront appauvris en ETM. La géologie est donc en partie responsable de la distribution des ETM dans les sols.
- Le caractère naturel de chaque site échantillonné a été vérifié à l'aide de 3 indicateurs. Le rapport Fe/ETM, Ni/Co, et Cr/Co. Sur les 29 échantillons, 5 supposés contaminés, ont été exclus pour l'évaluation du bruit de fond de la région. Un des dix sites échantillonnés a également été exclu pour les mêmes raisons.

- Les valeurs de bruit de fond pédogéochimique en ETM ont pu être définies à partir des teneurs supposées correctes sur l'ensemble du territoire. Les valeurs de référence de l'arsenic et du plomb, sont respectivement 15 et 22 mg.kg<sup>-1</sup>. Elles sont en concordance avec celles de la législation Belge qui sont respectivement pour l'arsenic et le plomb 12 et 25 mg.kg<sup>-1</sup>.

Les objectifs fixés par ce stage ont été atteints. Une base de données sur la qualité des sols du SAN Ouest Provence a été réalisée. De plus, les valeurs de bruit de fond pédogéochimique ont pu être définies.

Pour réduire les écarts de ces valeurs avec la réalité, il serait judicieux d'augmenter les sites échantillons. Le choix des sites supplémentaires doit être porté en fonction de la nature géologique de la roche et non de l'occupation des sols. Aussi, il est important de bien connaître la nature de chaque site avant sa sélection, pour éviter tout site contaminé.

## BIBLIOGRAPHIE

- Cottard F. Diagnostic préalable du territoire du SAN OP : phase 1 du projet AIGRETTE, rapport « intermédiaire ». BRGM/RP-5568-FR, 2007. 317 pages.
- Hube, Dodenan, Gourry, Laperche, Proust, Lambeau. AIGRETTE phase : investigations et résultats relatifs à la qualité des sols de surface du territoire SAN Ouest Provence. BRGM/RP-56329-FR, 2008. 269 pages.
- Raymond, Fleury, Riviere, Celse, Bence. AIGRETTE phase 5: programme d'investigations sur la faune et la flore sur le territoire SAN Ouest Provence. BRGM/RP-57276-FR, 2009. 151 pages.
- Baize, Denis. Eléments traces dans le sol : ne plus parler de « bruit de fond ». Environnement & technique. N°281. Novembre 2008. 30 pages.
- Baize, Denis. Teneurs totales en « métaux lourds » dans les sols français : résultats généraux du programme ASPITET. Le courrier de l'environnement. N° 39. Février 2000.
- Baize, Denis. Eléments traces métalliques dans les sols : tout ce qu'il faut savoir. Cours, 2013.
- Itard, Baize, King, Salpeteur, Mouvet, Bideau, Cornu, Thomassone, Couturier, Salvador. Eléments trace métalliques dans le sol : méthode d'évaluation spécialisée et transfert vers les plantes zone de la Chatre(Inde). BRGM/RP-52313-FR, 2003.135 pages.
- Brgm. Bases de données relatives à la qualité des sols. BRGM v.0.1, 2008. 28 pages.
- Gouvernement belge. Décret relatif à la gestion des sols(1). 2008. 36 pages.
- Info terre, géologie et notice 1/50 000. <http://infoterre.brgm.fr/viewer/MainTileForward.do>
- MEDDAT. Eléments de contexte et de réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées.2009. 15 pages.
- Le Conseil fédéral suisse. Ordonnance sur les atteintes portées aux sols (OSol). 1998. 12 pages.
- USDA, United, State Department of Agriculture. Heavy metal soil contamination. 2000.
- Perin. Photométrie d'émission atomique,2006, [www.perrin33.com/biochanalys/photons/cours](http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/cours)
- Sadri, Shohreh. Caractérisation des niveaux des contaminations des sols sur le territoire d'Ouest Provence. 2012. 41 pages.
- Rousseau, Benjamin. *Mise en place expérimentale par la fluorescence X et cartographie des contaminations sur l'ancien site industriel de Rassuen*. 2013. 31 pages.
- Bouteyre, Duclos. *Carte pédologique de la France 1/100000 N-22 : Arles*. INRA Editions (M. Jamagne, Versailles, France), 1994. 304 pages.
- Tremel-Schaub A, Feix.I. *Contamination des sols : transferts des sols vers les plantes*. EDP Sciences (Les Ulis, France) et Ademe Editions (Angers, France, 2005. 413pages.
- Duchaufour. *Introduction à la science du sol : sol, végétation, environnement*. 6 ème édition de l'abrégé de pédologie, Dunod (Paris, France), 2001. 331 pages.
- Mathieu C, Pieltain. *Analyse chimique des sols : méthodes choisies*. Editions Tech & Doc, Lavoisier (Paris, France), 2003. 388 pages.
- Vallès, Vincent. *Les métaux lourds et autres polluants inorganiques : arsenic*. Cours, 2013. 10 pages.

Vallès, Vincent. *Support de cours pédologie*. Cours, 2005-2006. 15 pages.

Vallès, Vincent. *Géochimie environnementales : les métaux lourds et autres polluants inorganiques*. Cours, 2013. 23 pages.

Vallès, Vincent. *Géochimie environnementales : les métaux lourds et autres polluants inorganiques*. Cours, 2013. 18 pages.

Bur, Thomas. *Thèse en vue de l'obtention du doctorat de l'université de Toulouse : impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi-pyrénées, implications en termes de limites et de charges critiques*. 2008. 399 pages.

Gebel, T., Claussen, K. & Dunkelberg, H. *Human biomonitoring of antimony*. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 71, 1998. 221-224.

Davis, J. & Leckies, J. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions*. *J. Colloid Sci*, 1978. 67-90-107.

Swift, R. & McLaren, R. *Micronutrient adsorption by soils colloids*. In Bolt, G.H.; Boodt, M.F.; Hayes, M.H.B.; McBride, M.B. (Ed) *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht: Kluwer Academic Publications, 1991. 257-292.

## ANNEXES

- Description du profil du site 22N, sol de type steppe ;
- Montage des réacteurs

**RAPPORT D'ECHANTILLONAGE SITE 22N**

Échantillonneurs : IECP
Commune: Grans
Type de sol: Sol argileux avec des galets et des grès.



Date: 11/03/2012
N° de placette: 22N
Nombre d'échantillons: 2

Information utiles (météo du jour, écarts par rapport aux prescriptions,...)	Beau temps ensoleillé (12° C)
------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------

Méthode de prélèvement couteau                      √ Tarière	Historique de site: Site localisé au niveau de la placette écologique AIGRETTE n°06 (Avril 2008)
Occupation des sols: Naturelle	Végétation/état : asphodèle d'AYARD, et onopordon d'Illyrie. Environnement typique de Crau sèche (avec en plus, oliviers et chênes verts).
Type d'activité: -	

Photo du profil	Schéma d'interprétation du profil							
	<table border="1"> <tr> <td style="text-align: center;">0</td> <td rowspan="2" style="text-align: center;"><b>O</b></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">30</td> <td style="text-align: center;"><b>A</b> (Argile, galets et grès)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Poudingues</td> <td></td> </tr> </table>	0	<b>O</b>	5	30	<b>A</b> (Argile, galets et grès)	Poudingues	
0	<b>O</b>							
5								
30	<b>A</b> (Argile, galets et grès)							
Poudingues								



## Description des horizons

Profondeurs cm	Nom de l'horizon	Description complète: Texture, couleur, structure, porosité, propriétés mécaniques, taches, etc.
0- 5 cm	O	<p><i>Brun rouge. Humide sur toute l'étendue de sa couche. Horizon faiblement organique. Racines et radicelles nombreuses et assez bien réparties. Texture de type cailloutis de Crau formés de galets et graviers arrondis dans une matrice argileuse. Agile de bonne porosité dont la structure confère à la couche un caractère imperméable, donc une grande capacité de rétention d'eau. Cohésion faible. A la surface du sol, se déploie une végétation de type asphodèle d'Ayard, et onopordon d'Illyrie (cf BRGM, Aigrette phase 5 programme d'investigation sur la faune et la flore sur le territoire de San Ouest Provence, San Ouest Provence, janvier 2009)</i></p> <p><u>Échantillon</u> : 22N-S, Coussoul la Poitevine (Crau sèche)</p>
5 - 30 cm	A	<p><i>Brun rouge. Humide. Présence de fourmis, et de vers de terre de plus de 40 cm de long. Racines et radicelles assez nombreuses et bien réparties. Présence de grès blanc cassé. Porosité et cohésion moyenne. A 30 cm de profondeur, atteinte du poudingue qui semble sec.</i></p> <p><u>Échantillon</u>: 22 N- H2</p>

### Remarque :

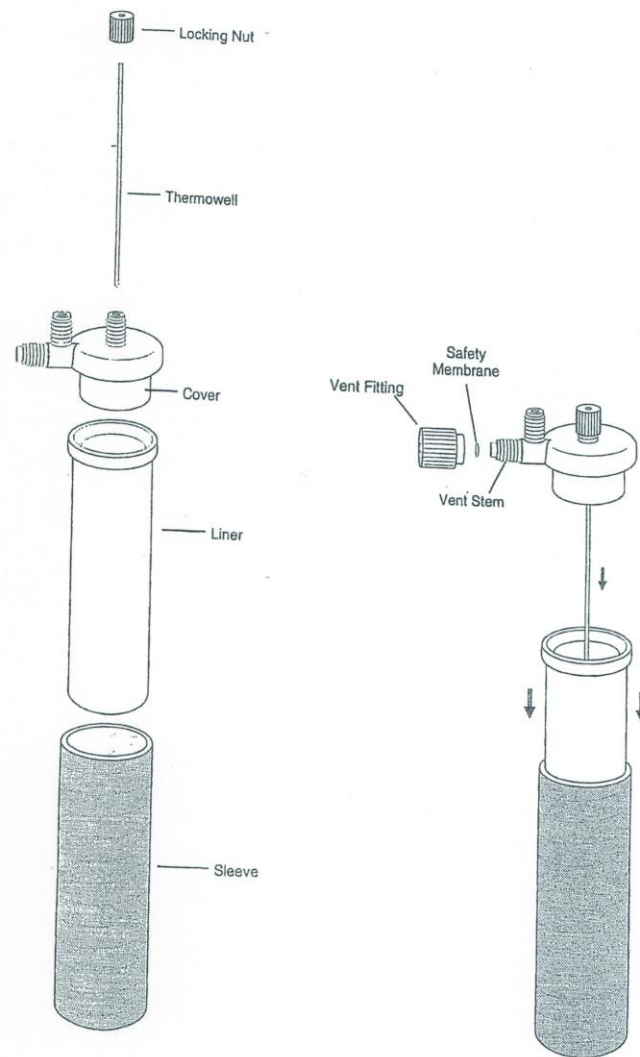
Autour de ce coussoul de Crau, on note plusieurs axes routiers importants (A54 et N569). Le site choisi pour la campagne d'échantillonnage est aussi bordé par un circuit d'automobile (mais peu de circulation sur le circuit).

La météo indique une température de 12°C au moment de l'échantillonnage. Toutefois, il est à signaler que la région a enregistré des épisodes pluvieux durant le week-end.

Des morceaux galets/grès détachés à coups de pelle au niveau du poudingue ont été prélevés (échantillon 22N-R)

Site localisé à proximité de la placette écologique AIGRETTE n°06





**Schéma 5. Assemblage d'un réacteur de contrôle avec contrôles de pression & température**

- Locking nut : écrou de fixation puits*
- Thermowell : puits d'introduction sonde de température*
- Cover : couvercle*
- Liner : creuset intérieur*
- Vent fitting : écrou de dégazage*
- Safety membrane : disque de rupture*
- Vent stem : embout dégazage*

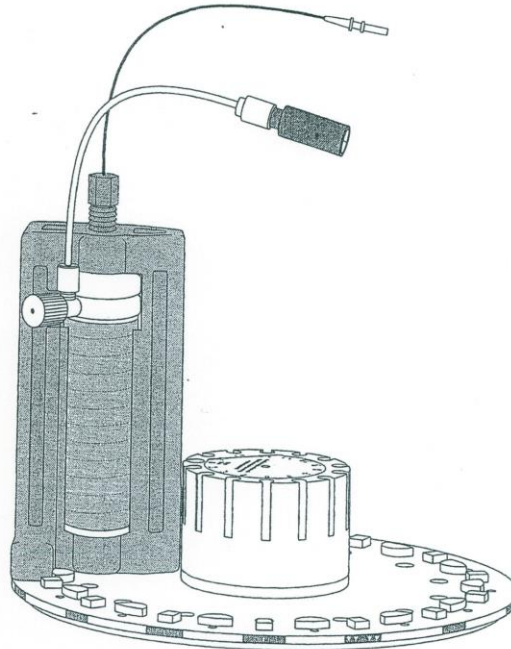


Schéma 7. Réacteur de contrôle pression & température avec insertion des détecteurs pression et température.

#### REFROIDISSEMENT

##### ATTENTION

Ne pas immerger les réacteurs dans de l'eau froide pour refroidissement. Néanmoins, si les réacteurs ont été immergés, ils doivent être séchés dans une étuve pendant plusieurs heures avant nouvelle utilisation.

Le logiciel du système micro-ondes MARS 5 comprend une étape de refroidissement de 5 minutes à la fin du programme de minéralisation. Néanmoins cette étape de refroidissement ne permet pas aux réacteurs de revenir à la température ambiante. CEM recommande un temps de refroidissement minimum de 15 minutes pour les réacteurs HP-500 Plus et XP-1500 Plus.

## ABRÉVIATIONS

**AIGRETTE** : Approche Intégrée de la Gestion des Risques Environnementaux à l'échelle d'un Territoire  
**Al** : Aluminium  
**As** : Arsenic  
**ASPITET** : Apports d'une stratification pédologie à l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces  
**BF** : Bruit Fond  
**BRGM** : Bureau de Recherches Géologiques et Minières  
**Ca** : Calcium  
**Cd** : Cadmium  
**CEREGE** : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement  
**Co** : Cobalt  
**COT** : Carbone Organique Total  
**Cr** : Chrome  
**Cu** : Cuivre  
**ETM** : Eléments Traces Métalliques  
**Fe** : Fer  
**FPGN** : Fond Pédogéochimique Naturel  
**ICP-AES** : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy  
**IECP** : Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions  
**K** : potassium  
**MEDDAT** : Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et l'Aménagement du Territoire  
**Mg** : Magnésium  
**Mn** : Manganèse  
**MO** : Matière Organique  
**Ni** : Nickel  
**Ni** : Nickel  
**P** : Phosphore  
**Pb** : Plomb  
**RMQS** : Réseau de Mesures de la Qualité des Sols  
**Sb** : Vanadium  
**Si** : Silice  
**ZIP** : Zone Industriale-Portuaire  
**Zn** : Zinc