MEMOIRE DE STAGE

Caractérisation et interprétation des teneurs naturelles en éléments traces métalliques et métalloïdes sur le territoire du SAN Ouest Provence

Etienne CHARBONNIER Promotion 2013-2014

Maître de stage : **Annabelle AUSTRUY** (Institut Ecocitoyen)

En collaboration avec **Catherine KELLER** (CEREGE)

Tuteur Pédagogique : **Mathieu THEVENOT**

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les professeurs et intervenants du master 2 Espace Rural et Environnement pour l'encadrement et les enseignements qu'ils m'ont apporté.

Je remercie également Monsieur Philippe Chamaret, directeur de l'Institut Ecocitoyen de m'avoir permis de faire ce stage enrichissant dans cette structure et pour son accueil chaleureux.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe de l'Institut ; Alix Raucau, Gautier Revenko, Sandra Alastra, Véronique Granier, Jocelyne Urban et Julien Dron pour leur gentillesse et leur accueil ayant contribué à ma bonne intégration et au bon déroulement de mon stage.

Je remercie amicalement Charles-Enzo, Coralie et Djamel, stagiaires à l'Institut, pour leur sympathie et l'entraide.

Je remercie tout particulièrement ma maître de stage Annabelle Austruy, chargée de mission sols et Ecotoxicité au sein de l'institut, pour son encadrement et sa disponibilité sans faille. Ses explications précieuses m'ont très souvent guidé et permis d'avancer tout au long du stage. Merci vraiment de m'avoir apporté tous les moyens nécessaires pour réaliser ce stage.

Je tiens aussi à remercier Catherine Keller de m'avoir accueilli au CEREGE, pour son aide précieuse lors de la caractérisation des profils de sol et l'interprétation des analyses chimiques.

Je remercie également Hélène Miche pour m'avoir accompagné et formé tout au long de mes manipulations au CEREGE, notamment pour la minéralisation des échantillons et le dosage des ETMM à l'ICP-AES.

Enfin, je tiens à remercier mon tuteur pédagogique Mathieu Thevenot d'avoir accepté d'évaluer ce travail ainsi que d'avoir répondu à mes questions relatives à la rédaction de ce rapport.

SOMMAIRE

Introduction générale ..... - 1 -

I. Synthèse bibliographique..... - 2 -

1.1. Les éléments traces métalliques et métalloïdes ..... - 2 -

1.1.1. Description des éléments traces métalliques et metalloïdes sélectionnés ..... - 2 -

1.1.2. Comportement des ETMM dans les sols ..... - 4 -

1.2. Notion de bruit de fond et de fond pédogéochimique naturel..... - 5 -

1.2.1. Définitions ..... - 5 -

1.2.3. Le programme ASPITET ..... - 6 -

1.2.2. Le programme AIGRETTE..... - 6 -

1.3. Etat des sols en France et réglementation des ETMM dans les sols..... - 7 -

1.3.1. Etat des sols en France ..... - 7 -

1.3.1.1. Programme RMQS ..... - 7 -

1.3.1.2. BASOL ..... - 7 -

1.3.1.3. Bilan de l'état des sols en France..... - 8 -

1.3.2 Réglementation des ETMM dans les sols en France ..... - 8 -

II. Matériels et méthodes..... - 11 -

2.1. Zone d'étude..... - 11 -

2.1.1. Contexte géologique et hydrogéologique ..... - 11 -

2.1.2. Contexte pédologique ..... - 13 -

2.1.3. Occupation des sols de la zone d'étude ..... - 14 -

2.2. Prélèvements des sols ..... - 16 -

2.2.1. Localisation des sites ..... - 16 -

2.2.2. Méthode d'échantillonnage ..... - 16 -

2.3. Prétraitement et analyses des échantillons de sol..... - 17 -

2.3.1. Pré-traitement des échantillons de sol ..... - 17 -

2.3.2. Détermination du pH des échantillons de sol ..... - 18 -

2.3.3. Détermination des teneurs en éléments majeurs par fluorescence X..... - 18 -

2.3.4. Minéralisation des échantillons de sol pour l'analyse des ETMM..... - 18 -

2.3.5. Analyses des ETMM par ICP-AES ..... - 21 -

2.3.6 Analyses statistiques et traitement des données..... - 21 -

III. Résultats ..... - 22 -

3.1 Paramètres descriptifs des sols selon l'occupation du sol ..... - 22 -

3.1.1 Sols de Crau ..... - 22 -

3.1.2 Sols de collines ..... - 23 -
3.1.3 Sols de plaine du Rhône ..... - 23 -
3.1.4 Sols de cordons rivulaires ..... - 24 -
3.1.5 Sols colluviaux ..... - 25 -
3.1.6 Sols d'eau salée ..... - 26 -
3.1.7 Sols d'eau douce ..... - 27 -
3.2 Corrélation des paramètres descriptifs ..... - 28 -
3.3 Les ETMM dans les sols naturels du SAN OP ..... - 30 -
3.3.1 Les teneurs naturelles ou FPGN en ETMM selon l'occupation du sol ..... - 30 -
3.3.1.1 Les sols de Crau ..... - 30 -
3.3.1.2 Les sols de collines ..... - 30 -
3.3.1.3 Les sols de plaine du Rhône ..... - 31 -
3.3.1.4 Les sols de cordons rivulaires ..... - 31 -
3.3.1.5 Les sols colluviaux ..... - 31 -
3.3.1.6 Les sols d'eau douce ..... - 32 -
3.3.1.7 Les sols d'eau salée ..... - 32 -
3.3.1.8 Les teneurs en ETMM par occupation de sol ..... - 33 -
3.3.2 Le Fond Pédo-Géochimique Naturel du territoire du SAN OP pour la campagne 2014 ..... - 33 -
3.3.3 Concentrations en ETMM mesurées en surface ..... - 34 -
IV. Discussion ..... - 35 -
4.1 Détermination du fond pédo-géochimique naturel sur le territoire du SAN Ouest Provence ..... - 35 -
4.1.1 Les gammes de valeurs de référence en ETMM sur le territoire Ouest Provence. ..... - 35 -
4.1.2 Comparaison des gammes de valeurs avec celles des différents programmes de l'INRA et du BRGM réalisés ..... - 35 -
4.2 Facteur d'enrichissement et rapport Fe/ETMM ..... - 37 -
4.2.1 Facteur d'enrichissement ..... - 37 -
4.2.1 Rapport Fe/ETMM avec la profondeur ..... - 39 -
4.3 Corrélations entre ETM ..... - 42 -
Conclusion et perspectives ..... - 43 -
Références bibliographiques ..... - 44 -

Liste des Figures

Figure I.1: Localisation et mobilité différentiée des ETMM dans le sol (Citeau, 2008) ..... - 4 -
Figure II.1: Territoire du SAN Ouest-Provence réparti sur 6 communes ..... - 11 -
Figure II.2: Nappe de Crau ..... - 12 -
Figure II.3: Carte de l'occupation des sols du SAN Ouest-Provence (BRGM, 2009)..... - 15 -
Figure II.4: Localisation des sites de prélèvements sur le territoire du SAN OP..... - 16 -
Figure II.5: Répartition des points de prélèvement sur la placette et profil de sol..... - 17 -
Figure II.7: Pastilles pressées à 1 t..... - 18 -
Figure II.6: Traceur portatif 4SD (BRUKER) ..... - 18 -
Figure II.8: Creusets et couvercles en téflon..... - 19 -
Figure II.9: Assemblage d'un réacteur de contrôle pour la pression et la température ..... - 20 -
Figure II.10: Réacteur placé dans le four micro-onde de type Mars 5 CEM ..... - 20 -
Figure II.11: Filtration des échantillons par capillarité..... - 20 -
Figure II.12: Spectromètre Jobin Yvon ULTIMA C..... - 21 -
Figure III.1: Cercle de corrélation des paramètres descriptifs (axes factoriels des variables) ..... - 28 -
Figure III.2: ACP sur les paramètres descriptifs (axes factoriels des individus) ..... - 29 -
Figure IV.1: Facteurs d'enrichissement moyens par occupation de sol pour chaque ETMM ..... - 38 -
Figure IV.2: Facteurs d'enrichissement moyens par commune pour chaque ETMM ..... - 39 -
Figure IV.3: Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 1..... - 39 -
Figure IV.4: Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 4..... - 40 -
Figure IV.5: Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 10..... - 41 -
Figure IV.6: Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 15..... - 41 -

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Teneurs totales en ETMM des sols français dans le cadre du programme ASPITET (valeurs en mg.kg-1)- 6 -
Tableau I.2 : Gammes de valeurs (mg.kg^{-1}) des ETMM dans le cadre du programme ASPITET (Baize, 1997) ..... - 6 -
Tableau I.3 : Teneurs en ETMM dans les sols du SAN Ouest Provence obtenues dans l'étude AIGRETTE (BRGM, 2008)..... - 7 -
Tableau I.4 : Limite de qualité des boues admises à l'épandage agricole..... - 9 -
Tableau I.5 : Teneurs maximales en ETM dans les sols permettant l'épandage des boues (MEDDAT, 2009)..... - 9 -
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de type Crau ..... - 22 -
Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de colline..... - 23 -
Tableau III.3 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de plaine du rhône ..... - 24 -
Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de cordons rivulaire..... - 24 -
Tableau III.5 : Caractéristiques physico-chimiques des terrains colluviaux ..... - 25 -
Tableau III.6 : Caractéristiques physico-chimiques des sites d'eau salée..... - 26 -
Tableau III.7 : Caractéristiques physico-chimiques des sites d'eau douce ..... - 27 -
Tableau III.8 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de Crau ..... - 30 -
Tableau III.9 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de collines ..... - 30 -
Tableau III.10 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de plaine du Rhône..... - 31 -
Tableau III.11: Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de cordons rivulaires ..... - 31 -
Tableau III.12 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites colluviaux..... - 32 -
Tableau III.13 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites d'eau douce ..... - 32 -
Tableau III.14 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites d'eau salée..... - 33 -
Tableau III.15 : Teneurs moyennes en ETMM des horizons profonds sur les différentes occupations de sol (mg.kg^{-1})- 33 -
Tableau III.16 : Concentrations (en mg.kg^{-1}) en ETMM des horizons profonds du territoire issues de la campagne 2014 - 34 -
Tableau III.17 : Concentrations (en mg.kg^{-1}) en ETMM des horizons superficiels du territoire issues de la campagne 2014 ..... - 34 -
Tableau IV.1 : Teneurs en mg.kg-1 obtenues sur le territoire du San Ouest Provence..... - 35 -
Tableau IV.2 : Gamme de valeurs et FPGN du territoire de Ouest Provence (valeurs en mg.kg^{-1})..... - 35 -
Tableau IV.3: Comparaison des valeurs de références et gammes de valeurs du SAN Ouest Provence avec les celles des autres programmes (Valeurs en mg.kg^{-1})..... - 36 -
Tableau IV.4 : Classes des facteurs d'enrichissement (Tessier et al, 2011) ..... - 37 -
Tableau IV.5 : Facteurs d'enrichissement calculés avec le scandium ..... - 38 -
Tableau IV.6 : Coefficients de corrélations obtenus sur les horizons de profondeur..... - 42 -

Liste des abréviations

ACP: Analyses en Composante Principale
AIGRETTE: Approche Intégrée de la Gestion des Risques Environnementaux à l'échelle d'un Territoire
ASPITET: Apports d'une Stratification Pédologique à l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces
BRGM: Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CEC: Capacité d'Echange Cationique
CEREGE: Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement
COT: Carbone Organique Total
ESR: Etude Simplifiée des Risques (ESR)
ETMM: Eléments Traces Métalliques et Métalloïdes
FE: Facteur d'Enrichissement
FPGN: Fond Pédogéochimique Naturel
GISSOL: Groupement d'Intérêt Scientifique pour les Sols
HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ICP-AES: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
IECP: Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
IEM: Inteprétation de l'Etat des Milieux
MEEDDAT: Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et l'Aménagement du Territoire
MO: Matière Organique
MS: Matière Sèche
PSL: Port-Saint-Louis du Rhône
RMQS: Réseau de Mesures de la Qualité des Sols
ZIP: Zone Industrialo Portuaire

Avant-propos

L'institut écocitoyen pour la connaissance des pollutions (IECP) est une association fondée en 2010 dont les missions principales sont l'acquisition de connaissances scientifiques autour des questions environnementales et sanitaires, la transmission de ces savoirs et l'organisation d'actions de surveillance et de protection de l'environnement. Citoyens, élus, industriels et scientifiques collaborent à un projet commun à l'échelle d'un territoire. L'association, implantée sur le territoire intercommunal de Ouest Provence au cœur de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer, cherche à progresser dans la connaissance des pollutions et de leurs effets afin de permettre l'information des décideurs et des citoyens dans un contexte de fortes tensions sociales, environnementales et économiques pouvant être source de situations parfois conflictuelles. Les questions portées par les populations concernent aujourd'hui la protection de la santé et la qualité environnementale que de nombreuses études présentent comme intimement liées. Les élus de Ouest Provence ont décidé de se doter d'une politique scientifique sur le territoire dans le but de reconstruire un tissu d'acteurs et de fonder la décision d'aménagement sur un raisonnement légitime et accepté par toutes les parties. Une des premières actions a été de lancer l'étude Aigrette afin d'établir un point zéro sur l'ensemble des compartiments environnementaux. La seconde fut la mise en place de l'IECP dont le rôle est d'établir et d'animer les discussions scientifiques sur les thématiques environnementales et sanitaire du territoire. L'équipe de l'association est composée de 9 permanents. Le conseil d'administration de l'Institut comprend un Bureau composé de trois membres représentant les collèges des scientifiques, des collectivités et des associations de défense de l'environnement. Le conseil est de plus représenté par l'ensemble des acteurs du territoire. L'association dispose d'un conseil scientifique, se réunissant chaque année et composé de chercheurs issus d'organismes publics et des professionnels de santé, examine les questions posées et contribue à apporter la connaissance pour y répondre. Grâce à cette double structure, la recherche peut se développer sur des demandes concrètes du territoire en lien direct avec la société, et de traiter les besoins territoriaux dans un cadre scientifique défini et partagé.

Les activités scientifiques de l'Institut Ecocitoyen se déclinent selon plusieurs types d'approche :

- L'observation de l'environnement vise à mesurer la contamination des milieux naturels par des composés polluants, afin de caractériser l'état environnemental du territoire et son évolution. Les études menées par l'IECP se fondent et complètent l'étude Aigrette.
- L'étude sur les conséquences des polluants sur l'environnement et sur la santé humaine sont abordées par l'étude de la toxicité des composés (effets et mode d'exposition) et par la connaissance de leur devenir (accumulation, transfert d'un compartiment à l'autre). Cette partie de la connaissance permet d'identifier des risques pour les milieux, d'évaluer la bioaccumulation de certains polluants et de caractériser la dangerosité des composés pris en compte.
- L'effet de l'environnement sur la santé publique s'observe par le biais du comptage des pathologies et par l'établissement de profils individuels d'exposition. Cette approche vise à constater l'état de santé de la population et de caractériser les pathologies observées en fonction de leurs origines environnementales.

Les études menées par l'IECP touchent à tous les compartiments de l'environnement :

- L'air avec la caractérisation des sources d'émission, les mesures sur sites récepteurs (zones de résidence), la bio surveillance ou encore la surveillance permanente de quelques polluants tel que l'ozone O3.
- L'eau avec une étude sur la qualité du milieu marin sur le Golfe de Fos au travers d'une campagne de bio-surveillance appliquée aux espèces marines animales (Bio-imprégnation des congres)
- Le sol avec la caractérisation du fond pédo-géochimique naturel sur le territoire et les transferts sol-plante.
- La santé avec des études sur le comptage des pathologies et la bio-imprégnation humaine via un réseau de médecins volontaires.

Introduction générale

Le territoire du SAN Ouest Provence situé à l'Ouest du département des Bouches du Rhône et s'étend sur 350 km^2 entre la Camargue, la mer Méditerranée, la Camargue, la plaine de la Crau, l'étang de Berre et la vallée du Rhône offre une grande diversité de paysages naturels et urbains, allant de villages provençaux, ville nouvelle, marais, étangs et collines boisées et littoral industrialisé. Ce territoire abrite la première zone portuaire de France et d'Europe du sud avec le bassin ouest du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM). Il bénéficie d'une liaison fluviale entre Golfe de Fos et Chalon-sur-Saône. La gare TGV et l'aéroport international Marseille-Provence sont situés à moins de 50 km du territoire.

Cette terre située entre Marseille et Camargue, est entouré d'usines depuis l'implantation de la zone industrialo portuaire il y a quarante ans. Les deux communes les plus proches de cette zone industrielle sont Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône comptant 25 000 habitants. En 2011, 62 sites industriels sont recensés à proximité des habitations à l'ouest de l'étang de Berre et douze sites qui présentent des risques d'accidents majeurs (explosion, émission de gaz toxiques, incendie…) sont classés SEVESO comme par exemple ArcelorMittal, Air Liquide, ESSO ou encore Lyondell Chimie France. Les industries chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques, métallurgiques, gazières… émettent des polluants surveillés en permanence (CO2, ozone …) ou encore des dioxines, éléments traces métalliques, hydrocarbures polycycliques et composés organiques volatils. Ces éléments et substances chimiques dont l'innocuité n'a jamais été vérifiée peuvent être sources de contaminations sur les différents compartiments environnementaux (air, sol, eau) mais aussi d'impacts néfastes d'une gravité par toujours connue sur la santé humaine. Le territoire souhaite approfondir les connaissances scientifiques autour des questions sanitaires et environnementales d'où, entre autre, la naissance en 2010 de l'institut éco citoyen. Ce rapport portera sur un des projets de la structure s'inscrivant dans le compartiment sol.

Bien que le sol fasse l'objet d'une réglementation en tant que bien et propriété foncière, la législation européenne ne parvient pas à dresser un cadre spécifique à la protection des sols comme peuvent en profiter les compartiments de l'air et de l'eau. Malgré le projet de directive-cadre proposé par la Commission Européenne en 2006, ce dernier a été avorté très récemment ne laissant que le choix, en attendant, de se référer aux différents textes organisant la protection de l'environnement. La pollution des sols est une problématique qui apparaît dans des textes relatifs à l'eau comme ceux sur l'utilisation des boues d'épuration en agriculture, la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses ou le texte relatif à la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau potable. En droit français, la protection des sols ne bénéficie pas non plus d'un cadre réglementaire. Ici également, les références sont notamment les réglementations spécifiques sur les thèmes de l'eau, de l'air, des déchets, des produits phytosanitaires et des matières fertilisantes. La caractérisation du fond pédogéochimique naturel local sur le territoire SAN Ouest Provence, étude dans laquelle s'inscrit mon stage, servira précisément de référence, actuellement inexistante, sur le territoire.

Ce projet a été lancé en 2012 par l'IECP suite à l'étude AIGRETTE (Approche intégrée de la Gestion des Risques Environnementaux à l'échelle d'un territoire) réalisée par le BRGM et commanditée par le SAN Ouest Provence ayant pour objectif d'améliorer la connaissance des sols de surface du territoire. C'est-à-dire, de déterminer les teneurs en éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) et donc le « bruit de fond pédogéochimique » sur les sols du territoire. Ce travail n'a cependant été réalisé que sur les horizons de surface et non de profondeur ce pourquoi, l'IECP a décidé de lancer une étude complémentaire sur la caractérisation des teneurs en 10 ETMM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Sb, Zn). Mon travail consiste à poursuivre ce projet qui a débuté il y a deux ans, c'est-à-dire enrichir la base de données via la multiplication de prélèvement de sols et à terme de proposer une gamme de valeurs de référence des 10 ETMM considérés, c'est-à-dire le fond pédogéochimique naturel local.

Ce mémoire se décline en plusieurs parties. La première sera une synthèse bibliographique sur les ETMM et leur comportement dans les sols, la notion de fond pédogéochimique naturel et l'état et la réglementation des sols en France. La deuxième présentera le contexte géologique et pédologique de la zone d'étude et du matériel et méthodes utilisées lors de l'étude. Le reste du rapport concernera le traitement et la discussion des résultats.

I. Synthèse bibliographique

1.1. Les éléments traces métalliques et métalloïdes

Il existe 80 éléments traces qui sont des éléments chimiques constituants de la croûte terrestre continentale. Leur concentration est très faible, inférieure à 0,1 %, et ils ne représentent dans leur ensemble que 0,6 % de la composition de la croûte terrestre (Baize, 1997). En terme de comparaison, les éléments majeurs, au nombre de 12, interviennent pour 99,4 % comme le fer (Fe), l'aluminium (Al) ou la silice (Si). On parle « d'éléments traces métalliques » (ETM) lorsque les éléments traces sont des métaux de toxicité reconnue, par exemple le zinc (Zn), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) ou encore le chrome (Cr). De même, les métalloïdes tels que l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb), qui présentent des propriétés physiques et chimiques intermédiaires entre un métal et un non-métal, sont présents en traces dans la croûte terrestre et peuvent être considérés comme toxique en fonction de leur concentration. Bien que certains soient indispensables à différents processus biologiques et reconnus comme oligo-éléments, notamment chez les végétaux et animaux, ils sont tous potentiellement polluants. Ainsi, de nombreuses préoccupations sont liées aux ETM dans le monde puisqu'ils engendrent des risques sanitaires sur les écosystèmes et l'homme. Ils sont présents dans tous les compartiments (sol, eau et air) et leur nocivité va dépendre de leur concentration dans le milieu mais aussi de leur forme chimique. A l'heure actuelle, les méthodes d'analyses permettent de détecter l'ensemble des éléments chimiques dans tous les sols. Les sources des métaux dans les sols sont naturelles mais aussi liées directement ou indirectement aux activités humaines. D'une part, la présence des éléments traces résulte de processus naturels, la composition chimique initiale dans les sols étant héritée en grande partie de l'altération de la roche mère. D'autre part, les apports peuvent être anthropiques, provenant des activités industrielles, minières, agricoles, de retraitement des déchets ou encore du trafic automobile (Baize, 2009). Dans le cadre de cette étude, 10 éléments traces métalliques et métalloïdes régulièrement observés dans les sols et utilisés dans de nombreux processus industriels et miniers ont été sélectionnés : As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V, Pb, Sb et Zn. Pour une meilleure lisibilité de ce rapport, les éléments traces métalliques et métalloïdes sont inclus dans le terme ETMM.

1.1.1 Description des éléments traces métalliques et metalloïdes sélectionnés

- L'arsenic (As)

Il est présent naturellement dans les sols de par sa présence dans la composition de plus de 200 minéraux primaires provenant de l'altération des roches (Matera, 2001). Son caractère chalcophile facilite sa complexation au soufre pour former des sulfo-arséniures tel que l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS) ou l'orpiment (As_2S_3). L'érosion des roches, le lessivage des sols et les précipitations entraînent une redistribution d'As vers les compartiments atmosphériques et aquatiques. L'activité volcanique et les feux de forêts sont aussi des sources naturelles d'émission. Cependant, son accumulation dans l'environnement est principalement liée aux diverses utilisations industrielles, minières et agricoles. Ainsi, la pollution des sols en As provient essentiellement de l'extraction minière et du traitement des sous-produits de l'extraction des minerais (Cu, Pb, Au, Ag) (Austruy, 2012). Les principaux effets aigus observés suite à l'ingestion d'arsenic inorganique sont gastro-intestinaux. Il est aussi source d'effets systémiques divers : effets sur la peau (hyperpigmentation), le système respiratoire (toux, laryngites), cardiovasculaire (arythmies, péricardites). L'arsenic a été l'un des premiers composés chimiques reconnus comme cancérigène par le CIRC et l'Union Européenne (catégorie 1). (INERIS, 2010)

- Le cadmium (Cd)

Le cadmium est obtenu comme sous-produit de raffinage de Pb, Zn et Cu. Son utilisation concerne la fabrication d'accumulateurs électriques, la photographie et l'industrie électronique et chimique. La principale source d'émission dans l'air est l'activité industrielle mais le cadmium peut aussi être rejeté naturellement via des éruptions volcaniques. D'un point de vue toxicité, lors d'une intoxication au cadmium par ingestion, le système digestif est le premier touché, par inhalation, l'intoxication peut conduire à une pneumonie chimique. Chez l'homme, l'exposition chronique au cadmium peut conduire à une insuffisance rénale ou à une altération pulmonaire. L'UE classe le cadmium et ses dérivés dans la catégorie 2 pour les effets cancérigènes. (INERIS, 2011).

- Le cobalt (Co)

Il est utilisé dans la composition de nombreux alliages avec des métaux comme Cr, Ni ou Cu, dans les industries électrique, aéronautique et automobile. Il est employé dans la fabrication d'aimants, de pigments pour le verre et les céramiques ou en chimie organique comme catalyseur. Les fumées des centrales thermiques et des incinérateurs, les échappements des véhicules sont les principales sources anthropiques tandis que les sources naturelles proviennent des feux de forêts et des éruptions volcaniques. Au niveau toxicité, le système respiratoire est la principale cible lors d'une exposition par inhalation. (INERIS, 2006).

- Le chrome (Cr)

A l'heure actuelle, il est connu que plus de 40 minéraux contiennent du Cr (Environnement Canada et Sante Canada, 1994). Son émission atmosphérique naturelle, par la remise en suspension de matière érodée, correspond entre 30 et 40% des émissions totales (CITEPA, 2010). Il peut prendre neuf états d'oxydation différents mais seuls le Cr trivalent Cr(III) et le Cr hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel (INERIS, 2011). Le Cr est principalement utilisé en métallurgie et en chimie, l'industrie manufacturière étant le principal émetteur, représentant 62,2% des émissions anthropiques. Selon le Registre Français des Emission Polluantes (IREP, 2012), la région Provence Alpes Côtes d'Azur est la principale région émettrice en France, représentant près de 28% des émissions anthropiques nationales.

- Le cuivre (Cu)

Cu existe à l'état natif (mais pas dans le sol), c'est un oligoélément essentiel pour les plantes et les animaux en faibles quantités. Sa teneur dans les minerais varie de 0,5 % à 5 % (INERIS, 2005). C'est l'un des métaux les plus utilisés pour ses propriétés physiques, notamment sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication de plusieurs alliages mais il est le plus employé dans la fabrication de matériels électriques, dans la plomberie et dans les équipements industriels. La contamination des sols est due au broyage des minerais de Cu, aux boues provenant des usines de traitement des eaux usées etc.. Sa forte utilisation dans le secteur agricole en tant que composé principal de la bouillie bordelaise, produit phytosanitaire très utilisé en agriculture, peut être une source importante de contamination des sols en surface. Le cuivre peut avoir une action toxique par inhalation, ingestion, voies cutanée et oculaires (HSDB, 2002).

- Le nickel (Ni)

Ni est présent dans divers minerais tels que la chalcopyrite ou le pentlandite. Sa présence est aussi anthropique (combustion de charbon ou de fuel, incinération des déchets, épandage des boues d'épuration…) (INERIS, 2006). Il est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux, de batteries alcalines nickel-cadmium, de pièces de monnaie et comme catalyseur en chimie organique. Les études chez l'homme indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation, 20 à 30 % du nickel inhalé pouvant être transféré dans le système sanguin (INERIS, 2006). Par voie cutanée, l'allergie au nickel est l'allergie de contact la plus fréquente chez les femmes (ATSDR, 1997).

- Le vanadium (V)

V provient de minerais et de dérivés du pétrole, de déchets ou de produits usinés. Il est classé parmi les 22 éléments les plus répandus dans toute la lithosphère à des teneurs peu élevées. La réalisation d'alliage avec des métaux est la principale source de production de cet élément. Il se retrouve naturellement dans la houille et dans le pétrole à des concentrations parfois assez élevées (700 $mg.kg^{-1}$). La pétrochimie, les centrales thermiques, les bitumes et goudrons sont les principales sources anthropiques. Chez l'homme, le vanadium induit essentiellement des effets locaux de type irritation des voies respiratoires et de la muqueuse oculaire. (INERIS, 2012)

- Le plomb (Pb)

Pb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Il est présent dans divers minéraux tels que la galène, la cérusite et l'anglésite (INERIS, 2003).L'utilisation de Pb concerne essentiellement les batteries électriques (70 %) tandis que le reste de la consommation touche des usages divers comme les munitions, les alliages, tuyaux, réservoirs et produits extrudés. Les rejets atmosphériques en Pb proviennent du trafic urbain et routier, rejets qui cependant ont été réduits depuis l'arrêt de la consommation d'essence plombée. L'ingestion ou l'inhalation du plomb peut avoir divers effets toxiques aigus (anémie, troubles digestifs) et chroniques (atteintes du système nerveux).

- L'antimoine (Sb)

Sb est un sous-produit de fabrication des minerais de Pb et de Zn notamment et est utilisé dans la fabrication d'alliage, de plaques de plomb des batteries, des plombs de chasse, des piles thermo-électriques. Présent naturellement dans la croûte terrestre, les rejets d'Sb dans l'atmosphère sont aussi bien naturels (41 %) qu'anthropiques. La plus grande partie de Sb dispersé dans l'environnement est retrouvée dans les sols (INERIS, 2007). L'ingestion par voie orale d'antimoine a entraîné des sensations de brûlures dans l'estomac, des nausées, des vomissements (IARC, 1989).

- Le zinc (Zn)

Zn et ses composés se trouvent dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes. Les principaux minerais du zinc sont les minerais sulfurés, carbonatés et silicatés. Les apports anthropiques dans l'environnement résultent des activités minières et industrielles (raffinage, piles électriques, construction de toitures et gouttières, peinture antirouille…), des épandages agricoles (engrais phosphatés, lisier) mais aussi de l'incinération d'ordures ménagères et des eaux d'épuration (INERIS, 2010). Au même titre que le Cu, c'est un oligo-élément essentiel pour les plantes et les animaux. L'ingestion de composés de zinc provoque des troubles du système digestif, des modifications hématologiques ainsi que des lésions du foie, du pancréas et des reins. L'inhalation engendre une irritation et une inflammation pulmonaire. (INRS, 2012)

1.1.2. Comportement des ETMM dans les sols

Le comportement des métaux dans l'environnement et leur accumulation dans les organismes vivants dépendent de l'état dans lequel ils se trouvent dans le milieu. Durant leur transport, les ETMM transitent par différents compartiments présentant des caractéristiques propres très variables qui influeront sur leur spéciation (forme chimique de l'élément). La spéciation d'un élément en solution conditionne son interaction avec les organismes vivants et donc sa toxicité (Tessier et Turner, 1995). Le fractionnement des ETMM entre toutes les phases est lié aux différents paramètres du milieu naturel comme le pH ou le potentiel red-ox (LARROSE, 2011). Les ETMM peuvent être :

- Adsorbés sur les particules minérales ou organiques du sol
- Adsorbés ou inclus sur les oxydes, hydroxydes, carbonates etc…
- Incorporés ou séquestrés dans les résidus végétaux et animaux
- Substitués dans des réseaux cristallins de minéraux
- Sous forme hydrosoluble dans la solution du sol ==> mobile et donc plus toxique

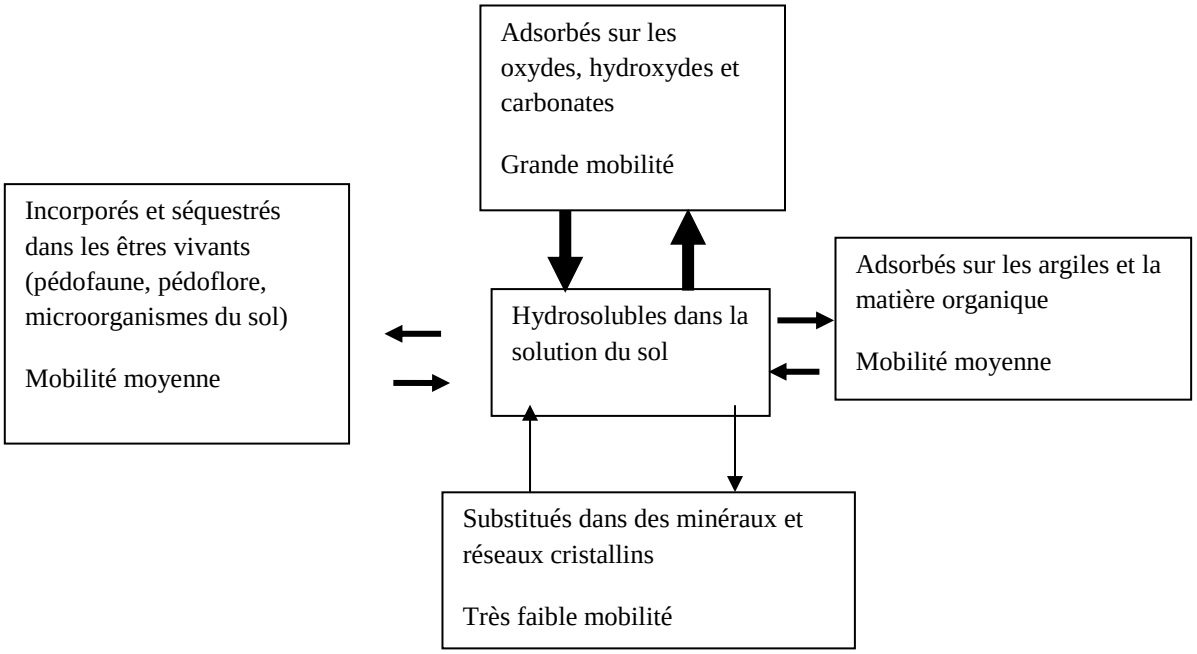


Figure I.1 : Localisation et mobilité différentiée des ETMM dans le sol (Citeau, 2008)

La mobilité est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. On parle de potentiel de transfert. De plus, les ETMM présents dans la solution du sol peuvent subir un transfert vers les organismes vivants (faune, flore, micro-organismes), on parle de biodisponibilité. Cela concerne aussi bien les éléments nutritifs, les oligo-éléments que les autres métaux potentiellement toxiques (Baize, 2009). La biodisponibilité d'un élément est dépendante de la spéciation chimique de l'élément en solution qui conditionne son interaction avec les organismes vivants et donc sa toxicité (Tessier et Turner, 1995 ; Citeau, 2008). Les ETMM peuvent être présents sous différents états de valence, leur toxicité potentielle est intimement liée aux variations de la forme chimique dépendante des conditions physico-chimiques du sol. Le pH est un facteur important dans le comportement des ETMM dans les sols, notamment dans leur mobilité et leur biodisponibilité. Un pH acide a tendance à favoriser la solubilité de la plupart des ETMM et accroît leur biodisponibilité tandis qu'à l'inverse un pH basique a tendance à diminuer leur mobilité. Ceci dépend de la nature des ions et du potentiel red-ox (Baize, 2008).

La migration des ETMM présents dans la solution du sol (ils peuvent aussi migrer dans les horizons du sol s'ils ne sont pas dans la solution du sol, ex des métaux adsorbés aux oxydes ou à la MO du sol...) sera fonction des propriétés physiques des horizons (perméabilité, structure, (Camobreco *et al.*, 1996). Le sol étant caractérisé et organisé par une succession d'horizons aux caractéristiques pédologiques et hydrodynamiques différentes, les éléments traces vont être mobilisés ou immobilisés dans chacun des horizons lors du transfert de l'eau dans le sol. La migration des ETMM est donc contrôlée par plusieurs facteurs :

- De l'élément lui-même ;
- Des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, potentiel redox) ;
- Des propriétés intrinsèques de chaque horizon (texture, structure, cohésion…) ;
- Des flux d'eau et de leur dynamique (Dère, 2006)

1.2. Notion de bruit de fond et de fond pédogéochimique naturel

1.2.1. Définitions

Le terme « bruit de fond » proche de la notion d'arrière-plan est régulièrement utilisé dans les sujets traitants d'éléments traces dans les roches ou les sols mais ne fait pas l'unanimité puisque sa signification exacte n'est pas constante selon les sources. Dorénavant on préfère parler de fond géochimique ou de fond pédogéochimique naturel.

Le fond géochimique est défini par la composition chimique finale des roches, à la suite de toute leur histoire géologique sur des millions d'années (Baize, 2009).En effet, à la base les roches plutoniques, volcaniques et métamorphiques ont subi une cristallisation de leur minéraux riches en éléments traces. Les roches sédimentaires et alluvions possèdent des teneurs en éléments traces qui dépendent très largement des roches qui ont été érodées et transportées par les rivières. Par la suite, des minéralisations post-sédimentation ou post-formation vont localement pouvoir modifier les compositions initiales des matériaux géologiques (Baize, 2009).

Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) est (selon Baize, 1997) « la concentration d'un élément chimique dans un sol (que ce soit un élément majeur ou un éléments en traces) résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine ». Il dépend étroitement, pour un élément donné, de la composition géologique dont le sol est issu (on parle de roche-mère ou de matériau parental). Avec l'évolution pédogénétique, le FPGN va se distinguer du fond géochimique et se diversifier d'un horizon à un autre, verticalement et horizontalement via les processus d'altération, de lixiviation et de redistributions des matières. Ainsi, plus un sol est « vieux », plus les chances que le FPGN devienne différent du fond géochimique de départ sont élevées, et ce particulièrement dans le cas d'horizons très appauvris ou dans des horizons d'accumulation de métaux. (Baize, 2009)

1.2.3. Le programme ASPITET

Le programme INRA-ASPITET (Apports d'une Stratification Pédologique à l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces) a été lancé en 1993 suite à une prise de conscience des problématiques liées aux ETMM. Ce programme constituant un premier « référentiel » national pour comprendre la répartition des éléments traces dans les sols possède plusieurs objectifs :

- Acquérir des références sur les teneurs en ETMM dans divers sols français ;
- Comprendre les relations entre ces teneurs et des données pédologiques et géologiques ;
- Proposer et expliquer des démarches d'interprétation applicables partout.

Des sols agricoles et forestiers de tout type avec des matériaux très variés et bien identifiés ont été étudiés. Les prélèvements de sols (horizons de surface et profonds) ont été réalisés sur plus de 1000 sites de régions rurales sur environ 40 départements français. Sur chaque site ont été déterminées les teneurs totales en ETMM et les données pédologiques classiques (granulométrie, carbone organique, CEC, pH…). Le Tableau I.1 présente les résultats obtenus au cours de cette étude. (Baize, 2000)

Tableau I.1 : Teneurs totales en ETMM des sols français dans le cadre du programme ASPITET (valeurs en mg.kg-1)

ETMM	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
(nombre de site)	768	695	791	787	797	790	804
Minimum	< 0,02	< 1	< 2	< 2	< 2	2,2	0,5
1er décile	0,03	3,1	27,5	5	8,7	17,2	1,27
1er	0,07	7,6	45,1	8,2	18	23,1	2,16
Médiane	0,16	14	66,3	12,8	31	34,1	3,24
Moyenne	0,42	17,1	75	14,9	41,3	64,8	3,65
3e quartile	0,47	21,3	90,7	18,1	48,6	48,5	4,57
9e décile	6,99	148	691	107	478	3 088	6,47
Maximum	6,99	148	691	107	478	3 088	19,16

Les teneurs les plus fortes enregistrées concernent Zn, Cr, Pb et Ni. D'autre part, les teneurs sont très variables en fonction de la grande variabilité des roches et des types de sols que l'on peut rencontrer sur le territoire français, c'est pourquoi les gammes de valeurs sont très larges pour chaque élément (Tableau I.2). En effet, comme on l'a vu précédemment, les concentrations en ETMM sont liées à la nature de la roche-mère et aux processus d'altération. (Baize, 2007)

Tableau I.2 : Gammes de valeurs ($mg.kg^{-1}$) des ETMM dans le cadre du programme ASPITET (Baize, 2000)

ETMM	**As**	**Ca**	**Cr**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Gamme de valeurs ($mg.kg^{-1}$)	1-25	0,05-0,45	10-90	2-23	2-20	2-60	9-50	10-100

1.2.2. Le programme AIGRETTE

Pendant deux ans et demi s'est déroulée une grande étude sur le territoire intercommunal de Ouest Provence : le programme AIGRETTE (Approche Intégrée de la Gestion des Risques Environnementaux à l'échelle d'un TerriToirE). Cette étude a été lancée en 2007 suite à une mobilisation citoyenne et politique concernant les questions sanitaires et environnementales relatives à la présence et au développement de la zone industrialo-portuaire du golfe de

Fos-sur-Mer. Le projet a été organisé en plusieurs phases associées chacune à une thématique (sols, air, eau et faune, flore). L'intercommunalité a sollicité le BRGM pour les travaux, notamment pour le compartiment sol. L'objectif de cette phase a été d'établir un état des lieux et d'améliorer les connaissances de la qualité des sols de surface sur les 350 km^2 que constituent le territoire. Seuls les horizons de surface ont été pris en compte, considérés comme « milieux d'exposition » par les auteurs de l'étude (BRGM, 2008). Les prélèvements de ces sols ont été répartis sur les 6 communes de l'intercommunalité et ont été effectués sur des horizons de surface compris entre 0 et 5 cm pour les sols non remaniés et entre 0 et 30 cm pour les sols agricoles remaniés. Par la suite, la détermination des ETMM a été réalisée à l'aide d'un appareil à fluorescence X pour Zn et Pb et par ICP-AES pour As, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, V et Sb. Les teneurs en ETMM obtenues ont permis de dresser l'état des lieux des concentrations en ETMM dans les horizons de surface (Tableau 3). Ces valeurs obtenues dans l'étude AIGRETTE prennent en compte les teneurs issues des perturbations d'activités anthropiques diffuses.

Tableau I.3 : Teneurs en ETMM dans les sols du SAN Ouest Provence obtenues dans l'étude AIGRETTE (BRGM, 2008)

ETMM	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
$mg.kg^{-1}$ MS	8,0	0,3	6,6	27,0	25,0	21,0	30,0	0,7	25,0	58,0

1.3. Etat des sols en France et réglementation des ETMM dans les sols

1.3.1. Etat des sols en France

1.3.1.1. Programme RMQS

Le réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS) piloté par l'INRA, constitue un cadre national pour l'observation de l'évolution de la qualité des sols sur le territoire français. Il repose sur le suivi de 2200 sites répartis uniformméeent sur le territoire français, selon une maille de 16 km de côté. Des prélèvements d'échantillons de sols, des mesures et des observations sont effectués tous les 10 ans au centre de chaque maille. Ce réseau de mesure va permettre à partir de la deuxième campagne de mesurer et suivre l'évolution des propriétés du sol. De plus étant le seul réseau d'observations des sols couvrant la totalité du territoire national, il constitue une base de données d'une grande richesse. La totalité des échantillons prélevés sur les sites du RMQS sont archivés au Conservatoire d'Echantillons de Sols constituant une banque d'échantillons et ainsi la mémoire des sols français. Une base de données a été créée et mise en ligne par le Groupement d'Intérêt Scientifique pour les Sols (GISSOL) en 2009.

1.3.1.2. BASOL

Le MEDDE a pour sa part créé une base de données (BASOL) permettant de recenser l'ensemble des sites et sols français pollués ou susceptibles d'avoir connus une pollution (Figure I.2). En 2014, 5749 sites sont recensés comme pollués en France, dont 210 sont répertoriés en région Provence Alpes Côtes d'Azur et 112 dans le seul département des Bouches du Rhône. Le Pb est le polluant le plus souvent rencontré (17,5 % des sites concernés).

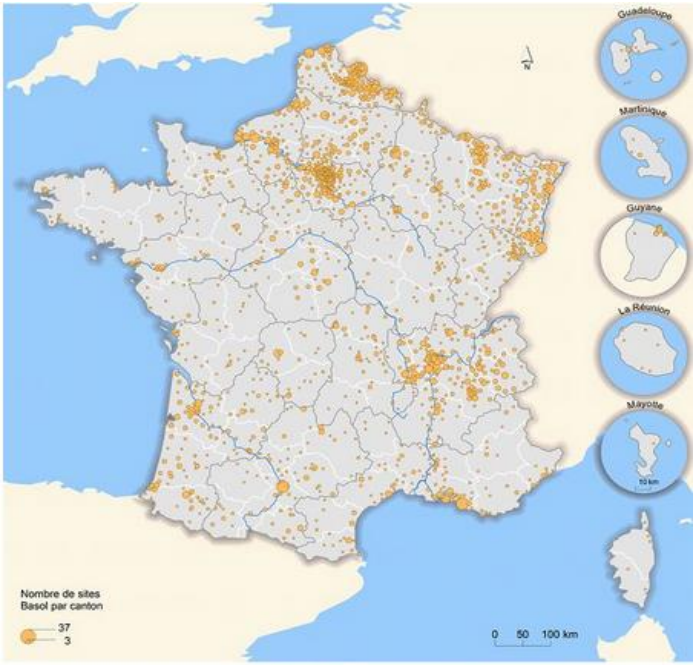


Figure I.2 : Sites et sols pollués en France en 2011 (MEDDE, 2014)

1.3.1.3. Bilan de l'état des sols en France

Les sols constituent une ressource naturelle non renouvelable. Leurs usages ainsi que leur devenir représentent un enjeu collectif majeur que cela soit pour la qualité de notre environnement ou pour les activités agricoles. Le Groupement d'Intérêt Scientifique sur les sols (Gis Sol), après 10 ans de travaux, a dressé un premier bilan de l'état des sols en France en 2011 (Gis Sol, 2011) :

- Les aspects positifs : Malgré l'identification de contaminations en plomb et cadmium, la grande majorité des sols présente des teneurs en éléments traces métalliques plutôt faibles. Concernant les polluants organiques, beaucoup ne sont pas ou très rarement observés dans les sols.

- Des inquiétudes : Les sols jouant le rôle d'interface dans l'environnement sont susceptibles de recevoir ou d'émettre des contaminants potentiellement dangereux pour l'homme. Les deux exemples les plus parlants sont le DDT et le lindane, 2 insecticides à forte rémanence interdits en Europe. D'autre part, certains éléments traces métalliques présents en excès dépassent le seul secteur des zones urbaines et industrielles pour gagner des espaces plus larges comme notamment en région parisienne et dans le Nord-Pas-De-Calais. Aussi, l'augmentation des teneurs en phospore des sols est préoccupante de par son impact sur la qualité des eaux et l'eutrophisation des milieux. Enfin, l'accélération de l'artificialisation des sols durant la dernière décennie au détriment des sols agricoles est aujourd'hui une source de préoccupation dans la gestion durable des sols.

1.3.2 Réglementation des ETMM dans les sols en France

Le sol est considéré en tant que bien et propriété foncière, cependant la législation européenne ne donne pas de cadre spécifique à la protection des sols. Un projet de directive cadre a pourtant été proposé le 22 septembre 2006 par le Parlement européenne. Cette directive a été très récemment (mai 2014) retirée par la Commission européenne. La problématique des sols ne bénéficiera pas d'une politique à part entière, mais sera considérée à l'intérieur de politiques plus larges. Pour la problématique de la pollution des sols, en attendant, l'état demande de se référer aux textes législatifs relatifs à l'eau comme celui concernant l'utilisation des boues d'épuration en agriculture (Directive 86/278/CEE du Conseil, du 12 juin 1986). Ce texte a pour objectif de maîtriser les teneurs et les flux en ETM des boues.

Les teneurs limites en éléments traces prévues dans la réglementation française sont présentées dans le Tableau I.4. (MEEDDAT, 2009).

Tableau I.4 : Limite de qualité des boues admises à l'épandage agricole

ETM	**Teneur limite réglementation française (mg/kg de MS) – Arrêté 08/01/98**
Cd	2
Cr	150
Cu	100
Hg	1
Ni	50
Pb	100
Zn	300

Les sols recevant des épandages de boues sont également réglementés et doivent être caractérisés par un pH > 5 et des teneurs en ETM inférieures aux concentrations suivantes (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Teneurs maximales en ETM dans les sols permettant l'épandage des boues (MEEDDAT, 2009)

ETM	**Teneur limite dans les boues d'épandage réglementation française (mg/kg MS) - Arrêté 08/01/98**
Cd	10
Cr	1000
Cu	1000
Hg	10
Ni	200
Pb	800
Zn	3000
Cr+Cu+Ni+Zn	4000

En droit français, il n'existe pas non plus de cadre juridique spécifique concernant la protection des sols. Par conséquent, il faut également se référer à diverses réglementations et différents outils comme l'étude simplifiée des risques ou l'interprétation de l'état des milieux présentés ci-après.

- Etude simplifiée des risques (ESR)

Le ministère Français de l'Environnement a présenté une circulaire ministérielle concernant les sites et sols pollués le 3 décembre 1993. Elle consiste à recenser, sélectionner et traiter les sites potentiellement pollués, en activité ou exploités dans le passé. L'Etude Simplifiée des Risques (ESR) est l'outil mis à disposition pour classifier les sites. Toutes les entreprises peuvent être concernées par la réalisation d'une ESR. Après une première phase de diagnostic (recherches documentaires et investigations préliminaires pour déterminer source et degré de pollution), l'ESR a pour but de classer les sites en trois classes (MEEDDAT, 1993) :

- Classe 3 : Les sites « banalisables »

- Classe 2 : Les sites à surveiller
- Classe 1 : Les sites nécessitant des investigations approfondies

- Interprétation de l'état des milieux (IEM)

L'Interprétation de l'Etat des Milieux (IEM) est une démarche de gestion ayant pour objectif d'apprécier l'acceptabilité des impacts d'un site ou d'une installation sur leur environnement. Elle a été introduite par la circulaire du Ministère en charge de l'environnement du 8 février 2007. Elle est mise en œuvre dans plusieurs cas (INERIS, 2013) :

-Lors de la mise en évidence d'un milieu suspect, c'est-à-dire d'une pollution

-Pour des installations classées en fonctionnement, après une surveillance environnementale périodique ou un contrôle ponctuel.

-Pour la réalisation d'un diagnostic initial de l'environnement

La plupart des compartiments (air, eau, aliments) sont soumis à la réglementation française qui dispose de valeurs d'usage. Le compartiment sol ne fait pas l'objet d'une réglementation spécifique édictée par les pouvoirs publics pour en définir les usages (BRGM, 2008). Or, il apparaît indispensable, lors de diagnostic de contamination de site en ETMM par exemple, de pouvoir replacer les valeurs mesurées dans un contexte. Les pouvoirs publics demandent cependant de se référer à l'état naturel des sols voisins, c'est-à-dire le fond pédogéochimique naturel local. C'est dans ce cadre que des projets tels que les programmes ASPITET et RMQS sont nés ou encore plus localement le projet AIGRETTE. C'est aussi dans ce contexte que l'Institut Ecocitoyen a lancé cette étude en 2012.

II. Matériels et méthodes

2.1. Zone d'étude

Le territoire du SAN Ouest Provence se situe dans le département des Bouches du Rhône (13) dans le sud-est de la France. Il est délimité par la rive ouest de l'étang de Berre à l'est, le golf de Fos-sur-Mer au sud, le Rhône à l'ouest et la plaine de Crau au nord. Ce territoire s'étend sur une superficie de 350 km^2 et est composé de six communes pour une population d'environ 100 000 habitants : Grans, Cornillon-Confoux, Miramas, Istres, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône (Figure II.1). L'industrialisation y est très développée avec la présence de la zone industrialo-portuaire (ZIP) du golfe de Fos d'une superficie de 10 000 ha qui fait partie des plus importants sites industriels du sud de l'Europe. Les domaines de l'énergie, de la pétrochimie, de la chimie et de la sidérurgie sont représentés par des grands groupes industriels qui s'y sont implantés.

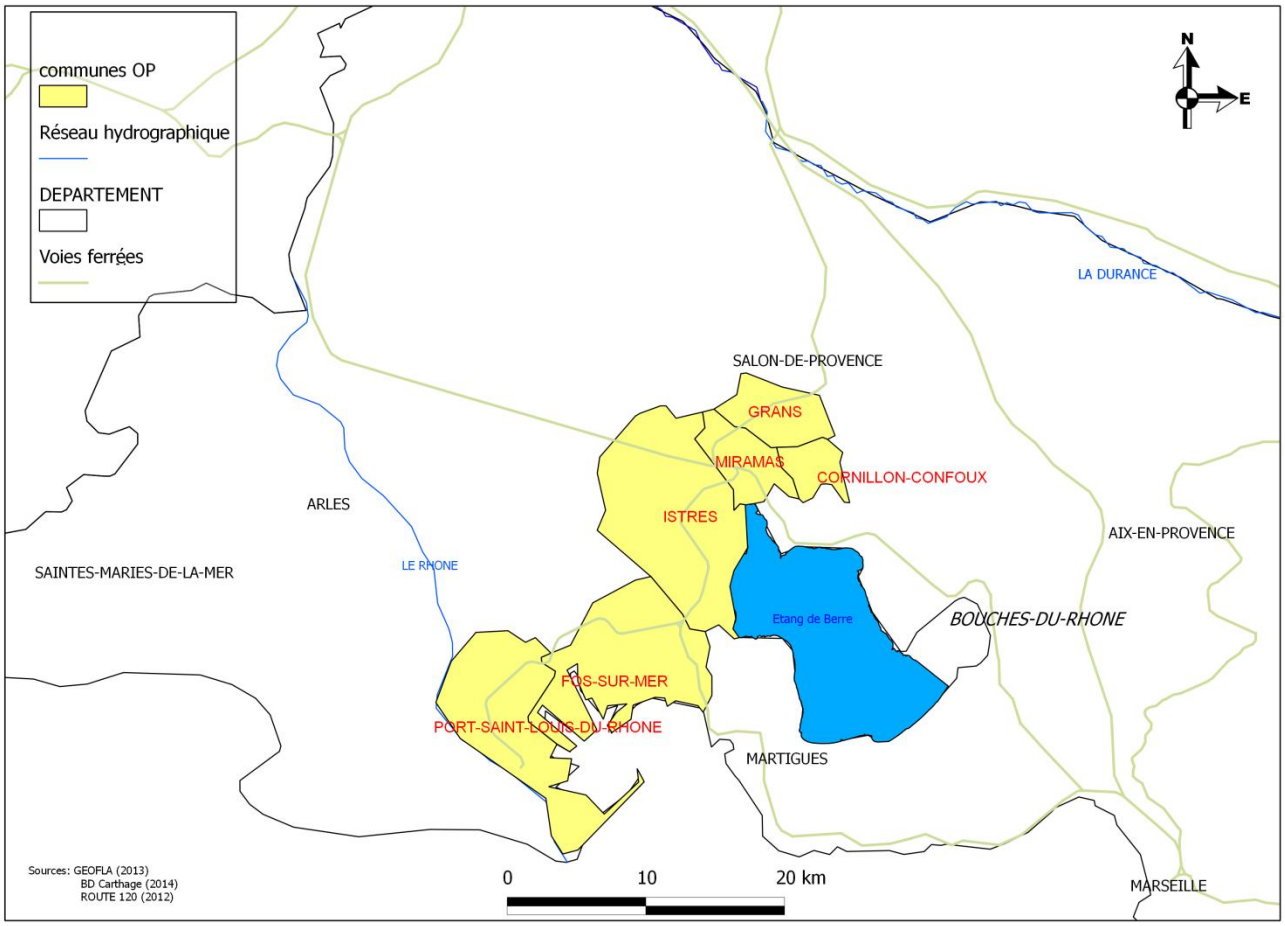


Figure II.1 : Territoire du SAN Ouest-Provence réparti sur 6 communes.

2.1.1. Contexte géologique et hydrogéologique

Le département des Bouches du Rhône appartient à la Provence calcaire dont il constitue la terminaison occidentale. La succession de plis généralement chevauchants orientés Est-Ouest caractérise la région. Entre ces plis s'insèrent des synclinaux à remplissage fluviolacustre. Vers l'Ouest, les reliefs s'abaissent et les sédiments quaternaires recouvrent les structures et surtout les bassins synclinaux (BRGM, 1972). Les informations sur la géologie dans l'ensemble de cette partie sont issues des cartes géologiques (au 1/50 000) et notices de Salon-de-Provence, d'Istres et d'Eyguières XXXI-43 du BRGM.

- La plaine de Crau

La plaine de Crau est constituée par des cailloutis (galets et graviers). Elle correspond à un cône de déjection de la Durance. Les collines tabulaires (molasse miocène) de la région d'Istres, séparent la Crau de l'Etang de Berre. Au Sud-Ouest les cailloutis s'enfoncent sous les limons récents du delta du Rhône. L'allure du substratum est très irrégulière, l'épaisseur des alluvions varie de 15 à 30 mètres (BRGM, 1972). La nappe de la Crau constitue la ressource principale en eau douce du territoire. L'aquifère de la plaine de la Crau est constitué par les formations alluviales 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 est libre et sa recharge se fait par irrigation gravitaire. Elle est présente sur les communes d'Istres, Fos-Sur-Mer, Miramas et Grans (BRGM, 2009) (Figure II.2).

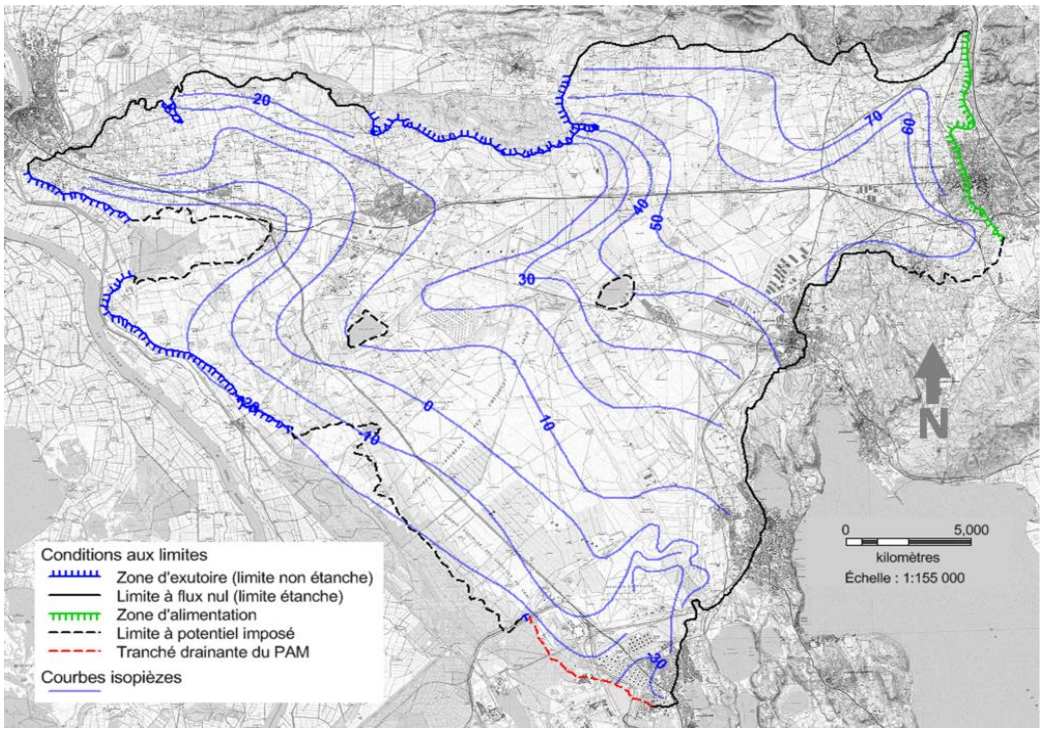


Figure II.2: Nappe de Crau

- L'étang de Berre

Le littoral de l'étang de Berre est constitué de formations géologiques s'échelonnant entre le Crétacé (Calcaire du Bédoulien) et le Miocène moyen (calcaires, sables et argiles du Vindibonien) (BRGM, 2005). Un miocène détritique, épais et tabulaire, sous-jacent aux cailloutis de Crau et développé dans la ceinture de collines, sépare la Crau de l'Etang de Berre (Clauzon et al., 1990). Plus précisément, sur les collines de Miramas sont présents 20 mètres de calcidurites galuconieuse à texture vacuolaire (« molasse ») datant du Tortonien marin. La formation rousse en surface, gris verdâtre foncé en profondeur se charge de petits galets et présente une stratification oblique et entrecroisée. Les collines d'Istres présentent 20 mètres de calcarénites. Ces assises ont une teintes roussâtre ; la roche est vacuolaire, plus ou moins détritique à stratification généralement oblique. La calcarénite est un grès formé de consolidation de sables calcaire.

- La plaine du Rhône

Les sols de plaine du Rhône reposent sur les alluvions du Rhône. Ces alluvions sont essentiellement liés au cours du Grand Rhône et une coupe de ces dépôts donne classiquement de bas en haut : des sables fluviatiles, des sables et silts limoneux en alternance puis des silts-limons surmontés de limons plus ou moins micacés.

- Les dépressions au Sud-Est de Salon-de-Provence

Les sols colluviaux reposent sur des limons du quaternaire nourris essentiellement par la dégradation du Miocène, de l'Oligocène et des niveaux marneux du Crétacé inférieur. Ces dépôts, réalisés après un transport à faible distance intéressent la majeure partie des dépressions au Sud Est de Salon-de-Provence.

- Le domaine littoral salin

Plusieurs substrats géologiques sont présents dans les zones salées ; certains sols reposent sur des limons argilo-sableux sur sables limoneux salins. D'autres sur les limons de colmatage d'anciens bras, mais aussi sur des sables d'anciens cordons littoraux plus ou moins éolisés en surface.

- Les zones cultivées

La culture du foin de Crau est réalisable en Crau sur des limons d'irrigation de faible épaisseur sur les cailloutis de Crau recouvrant des alluvions (galets siliceux prédominants). Depuis la réalisation du canal des Alpilles méridionales, un réseau de canaux d'irrigation a permis la mise en culture en prairie de Crau. Les limons atteignent jusqu'à 30 à 40 cm d'épaisseur et sons amené par des eaux d'origine durancienne et contiennent uniquement comme minéraux argileux illite et chlorite. Ils sont composés également de sables quartzeux fins avec quelques éléments feldpspathiques et micacés et de calcite. Plus au Nord, à Grans, les sols cultivés reposent sur des alluvions modernes du quaternaire : des épandages alluviaux récents, cailloutis et limons, qui se développent largement dans la vallée de la Durance.

2.1.2. Contexte pédologique

La zone d'étude peut être découpée en trois grandes entités pédologiques, la plaine de Crau, les sols du delta du Rhône et les sols de colline.

- La plaine de Crau

Les sols de cette vaste plaine sont relativement homogènes puisque les matériaux parentaux sont quasiment identiques. Néanmoins, on y rencontre deux types de sols. Les sols fersialitiques à réserve calcique et encroûtement calcaire. Ce sont des sols peu épais, qui sont caillouteux dès la surface avec dominances de galets calcaires (poudingues). Leur texture est limono-argileuse et la teneur en matières organiques est très variable. Les sols anthropisés ou complexes sont caractérisés par une recarbonatation des horizons de surface liée à la mise en culture du foin de Crau (Bouteyre et Duclos, 1994).

- Les sols du Delta du Rhône

Le delta du Rhône est caractérisé par la présence de sols salins qui sont localisés dans la partie fluvio-palustre du delta. Seules les plantes très résistantes à la salinité peuvent s'y développer à l'origine de paysages très typiques du delta avec essentiellement des salicornes et des tamaris. On retrouve deux catégories de sols salins:

- Les sols salins hydromorphes dès la surface ;
- Les sols salins hydromorphes peu profonds qui peuvent être des sols limoneux d'alluvions fluviatiles ou des sols limono-argileux d'alluvions fluvio-palustres, et cela en fonction de la nature du matériau parental et de la texture.

Le régime hydrique de ces sols est particulier. En effet, ils peuvent recevoir des pluies toutes les saisons comme ne rien recevoir pendant plusieurs mois en été comme en hiver déclenchant un assèchement de surface sur quelques centimètres. Les sables des cordons littoraux sont toujours rencontrés en profondeur et les alluvions lagunaires argilo-limoneux sont rarement épais (Bouteyre et Duclos, 1994).

- Les sols de colline

Différentes classes (au nombre de 4) de sols ont été déterminées dans les collines de l'étang de Berre (Bouteyre et Duclos, 1994).

- Des sols colluviaux peu évolués qui sont toujours profonds et de texture moyenne limoneuse ou sableuse, ils sont souvent engorgés d'eau en profondeur.
- Des sols calcimagnésiques carbonatés (ou sols bruns calcaires modaux) eux-mêmes déclinés en 4 familles. Ces sols sont peu épais et possèdent une texture de sable argilo-limoneux.

- Des sols fersiallitiques à réserve calcique sur calcaire durs du crétacé ou grès du miocène. Ils sont caillouteux avec des faibles teneurs en calcaire et un accroissement en argile en profondeur. Bien que leur texture soit plutôt sableuse ou limoneuse, leur capacité d'échange cationique est bonne. Ces sols sont en général peu épais et discontinus.

- Des sols hydromorphes salés, peu humifères à gley sur des sédiments palustres autour des étangs.

2.1.3. Occupation des sols de la zone d'étude

Le territoire du SAN Ouest Provence comporte plusieurs types de milieux naturels et agricoles. L'occupation du sol a été décrite lors d'une étude par le BRGM en 2008 (rapport AIGRETTE) illustrée dans la Figure II.3. Dix milieux différents ont été décrits, permettant d'identifier les zones agricoles (culture de Foin de Crau, Crau sèche et humide, culture de plaine du Rhône et les zones de polyculture dans le nord du territoire), les zones d'eau humide et salée, les zones de collines, les cordons rivulaires et enfin le secteur remanié.

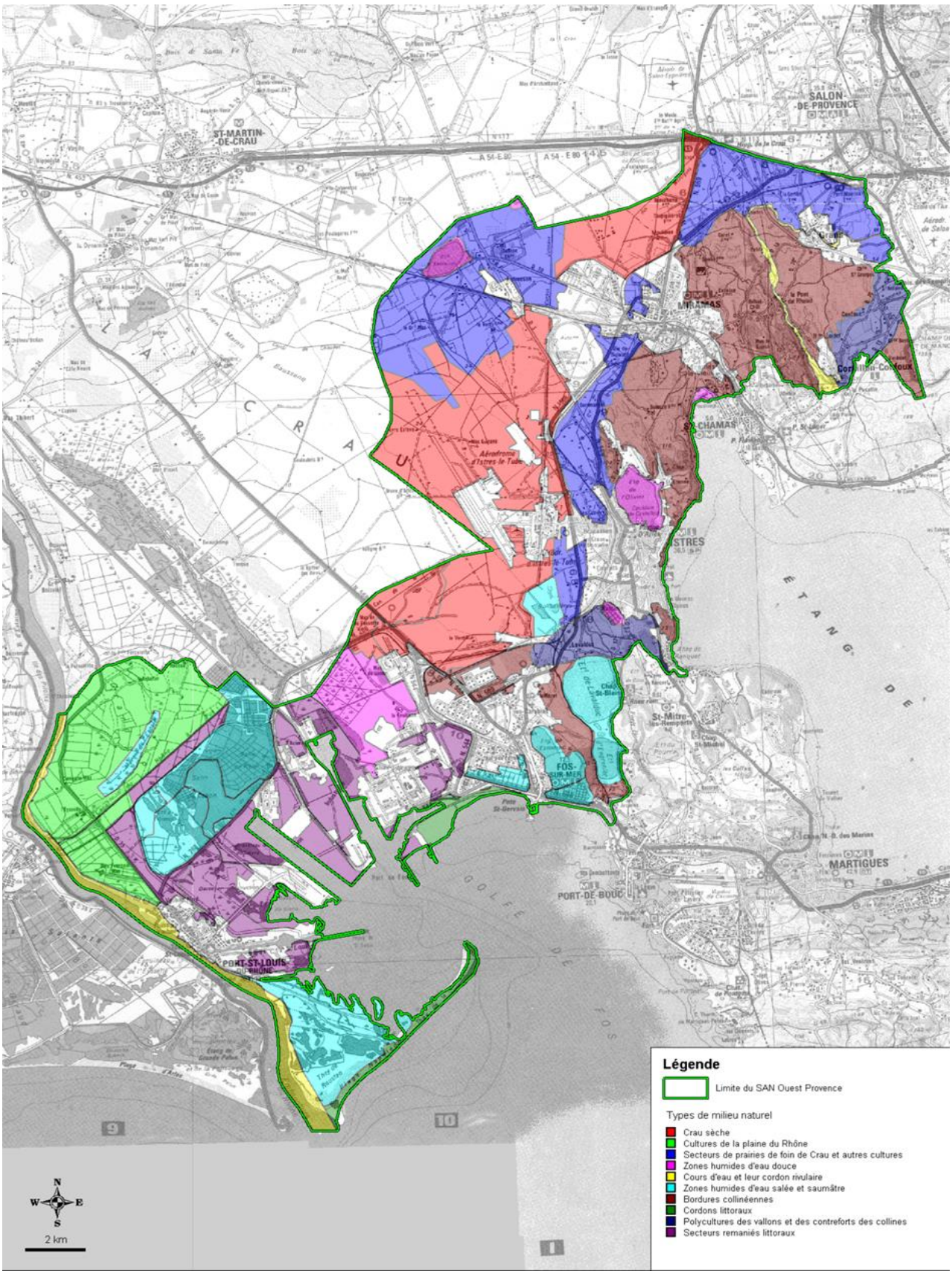


Figure II.3 : Carte de l'occupation des sols du SAN Ouest-Provence (BRGM, 2008)

2.2. Prélèvements des sols

2.2.1. Localisation des sites

Les sites de prélèvement ont été sélectionnés pour leur caractère naturel et non remanié, de manière à éviter au maximum toute contamination d'origine anthropique. Ainsi, les sites sélectionnés sont éloignés autant que possible des axes routiers et ferroviaires mais aussi de toute activité industrielle capable de perturber les teneurs en ETMM et HAP du sol. D'autre part, ce choix s'est établi de manière à couvrir les différentes occupations de sols du territoire du SAN Ouest Provence. La campagne 2014 concerne 17 sites et vient compléter et clôturer l'étude lancée en 2012 par l'IECP pour un total de 35 sites échantillonnés sur 3 ans. La carte suivante présente la localisation de chacun des sols prélevés lors de la campagne 2014. Les différentes occupations de sol rencontrées sur le territoire sont représentées dans les différents sites échantillonnés (Figure II.4).

Figure II.4 : Localisation des sites de prélèvements sur le territoire du SAN OP

2.2.2. Méthode d'échantillonnage

La méthode de prélèvement utilisée pour l'étude est inspirée de celle du RMQS. L'échantillonnage concerne tous les horizons, de surface et de profondeur. Sur chaque site, une surface d'échantillonnage est mise en place et délimitée par un carré de 10 mètres sur 10 mètres. Une fosse pédologique est réalisée au centre de la placette pour déterminer la profondeur et décrire le profil de sol. Après identification des horizons, un échantillon par horizon est collecté à chaque coin et au milieu de chaque côté de la placette, pour un total de 8 échantillons par horizon (Figure II.5). Ces 8 échantillons unitaires par horizon sont rassemblés pour former un échantillon composite. Il y a donc autant d'échantillons composites que d'horizons pour chaque site. Les prélèvements par carottage sont effectués manuellement à la tarière. Sur l'ensemble de la zone d'étude et pour la campagne 2014, 57 échantillons composites ont été prélevés et conditionnés dans un emballage inerte (sachets plastiques de congélation) pour les analyses en ETMM et dans une barquette en aluminium pour le dosage des HAP (réalisé ultérieurement). L'échantillonnage est une étape très

importante puisque de cette phase découlent directement les résultats et interprétations. Une des 17 fiches de sol est disponible en annexe (Annexe 1 : site 11).

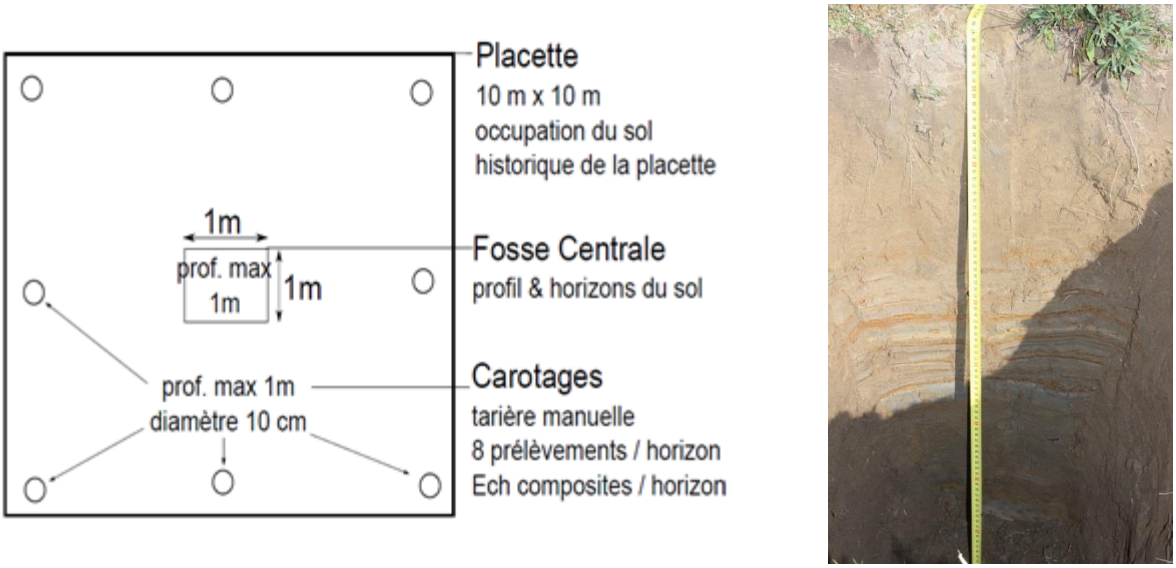


Figure II.5 : Répartition des points de prélèvement sur la placette et profil de sol

2.3. Prétraitement et analyses des échantillons de sol

2.3.1. Pré-traitement des échantillons de sol

Avant les analyses physico-chimiques, les échantillons doivent subir un prétraitement, phase réalisée à l'Institut Ecocitoyen. Selon la norme NF X31-100, les échantillons sont homogénéisés (émiettage des mottes) et pesés. Par le procédé de quartage de l'échantillon global, un échantillon de 500 g environ est réalisé. Ces échantillons sont ensuite séchés à l'étuve pendant au moins 48 heures à une température de 40 °C maximum pour empêcher la volatilisation des éléments chimiques, de As notamment. La phase de séchage se termine lorsque la perte de masse de l'échantillon de sol est inférieure à 5 % après 24 h. L'échantillon sec est par la suite émotté à l'aide d'un mortier en agate et tamisé pour récupérer la fraction inférieure à 2 mm. Une autre partie de l'échantillon est broyée en particules fines inférieures à 63 µm et utilisée pour le dosage des ETMM. Il est important de ne pas broyer les éléments grossiers (cailloux et graviers).

Une fois l'étape de prétraitement terminée, chaque échantillon est subdivisé en deux parties :

1. Une part de l'échantillon (fraction < 2 mm) est envoyée au Laboratoire Développement Méditerranée à Alès pour la caractérisation pédologique (granulométrie 5 fractions, Carbone Organique Total, C/N et salinité). La détermination du pH eau a été réalisée par mes soins au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE)

2. L'autre partie de la fraction < 2 mm est conservée pour l'analyse des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si) par fluorescence X et la fraction inférieure à 63 µm est utilisée pour l'analyse de 10 ETMM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn).

2.3.2. Détermination du pH des échantillons de sol

Les mesures de pH (H2O) de chaque horizon de sol (57) ont été réalisées au CEREGE selon la norme AFNOR X31-117. Dans un tube FALCON de 50 mL sont ajoutés successivement 10 g de sol sec et tamisé à 2 mm et 25 mL d'eau milliQ de manière à ce que le rapport eau/sol soit de 2,5. La solution de sol est ensuite agitée pendant 2 heures. L'agitation effectuée a pour but de solubiliser les espèces et de mettre en équilibre la composition chimique des deux phases. La mesure du pH est ensuite faite à l'aide d'un pH-mètre de terrain.

2.3.3. Détermination des teneurs en éléments majeurs par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique qui permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon et donc les concentrations massiques en éléments. En effet, lorsque la matière est bombardée avec des rayons X, elle réémet de l'énergie, c'est la fluorescence X. L'analyse de cette émission sous forme de spectre de rayons X permet de déduire les teneurs en éléments traces et/ou majeurs. Les mesures ont été faites avec un appareil portatif, le traceur 4 SD (BRUKER) mis à disposition par le CEREGE (Figure II.6). Au préalable, chaque échantillon tamisé et broyé en particules fines doit être pastillé à l'aide d'une presse à une pression suffisante de façon à homogénéiser l'échantillon et à obtenir une bonne qualité du signal. Dans notre cas, une pression d'une tonne a été exercée (Figure II.7).

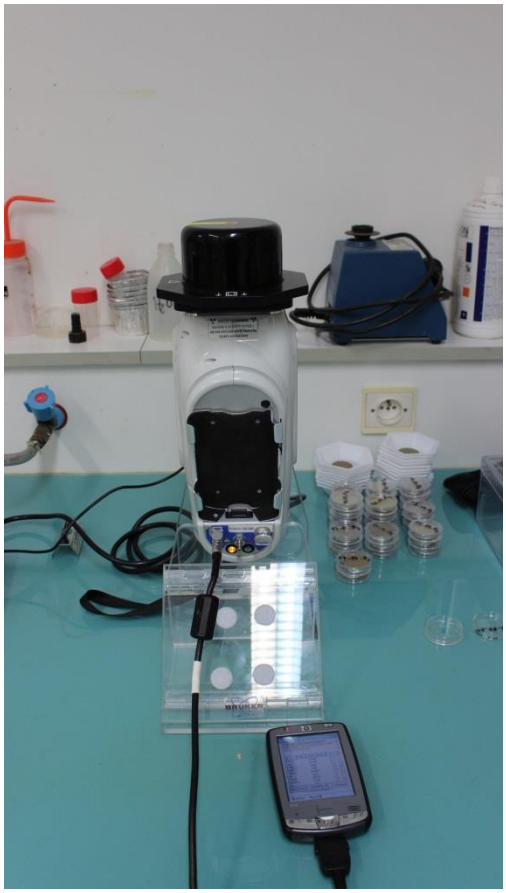


Figure II.6 : Traceur portatif 4SD (BRUKER)

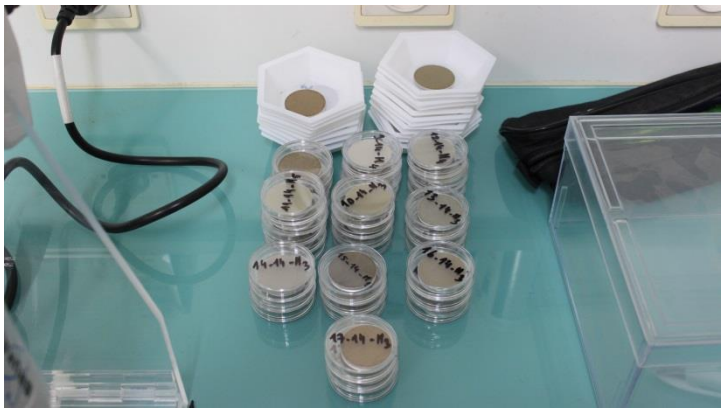


Figure II.7 : Pastilles pressées à 1 t

2.3.4. Minéralisation des échantillons de sol pour l'analyse des ETMM

L'analyse des ETMM par ICP-AES (méthode et fonctionnement décrits plus tard) nécessite une première étape de mise en solution de l'échantillon de sol. En effet, les échantillons pré-traités sont minéralisés pour réduire sous forme liquide les particules solides et ainsi permettre la mise en solution des éléments traces. La minéralisation des échantillons de sol a ainsi été réalisée selon la méthode ER « eau régale » normalisée (norme AFNOR X 31-151) utilisant l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide chlorhydrique (HCl). Le choix de la méthode s'est porté sur la minéralisation

par l'eau régale de par les contraintes liées à l'utilisation et la manipulation de l'acide fluorhydrique pourtant plus efficace pour la minéralisation totale des échantillons de sol.

La série de manipulations réalisée pour minéraliser les échantillons de sol a été réalisée au CEREGE, en voici les étapes :

1) Préparation de l'eau régale : Mélange composé de 1/3 d'acide nitrique à 67 % et de 2/3 d'acide chlorhydrique à 34 % ;
2) Pesée de 0,200 g de chaque échantillon sec et broyé en particules fines (63 µm) introduit dans un creuset en téflon (Figure II.8). Ajouts successifs de 3*1 mL d'acide nitrique à 5 % dans chaque creuset pour une première attaque de la matrice de sol ;
3) Ajout de 7 mL d'eau régale (préparée au minimum une heure auparavant) pour l'extraction et la mise en solution des ETMM ;
4) Assemblage et montage du réacteur de contrôle utile à la minéralisation en plaçant le couvercle sur le creuset en téflon. Ensuite, introduction du manchon composite propre et sec et du disque de rupture dans l'écrou de dégazage avant de le fixer sur l'embout du couvercle (Figure II.9) ;
5) Disposition de l'ensemble des réacteurs dans le four micro-onde (Mars 5 CEM) (Figure II.10) ;
6) Chauffage : **(i)** 10 min jusqu'à 80 °C (rampe) puis 15 min à 80 °C (plateau) (ii**)** 5 min jusqu'à 150 °C (rampe) puis 35 min à 150 °C (plateau) ;
7) Refroidissement des réacteurs pendant 6 heures

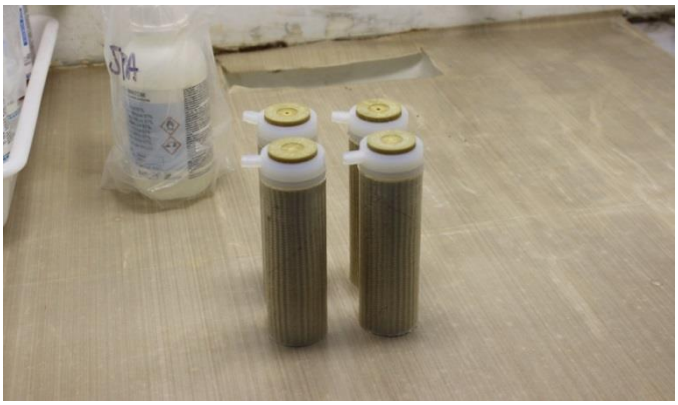


Figure II.8 : Creusets et couvercles en téflon

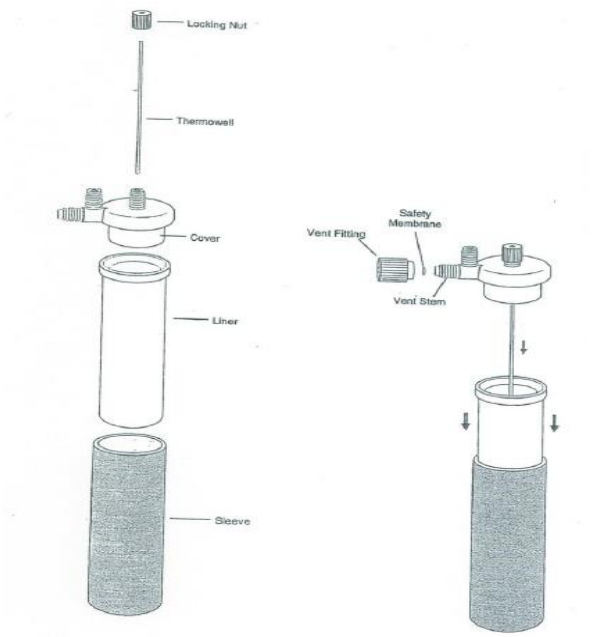


Figure II.9 : Assemblage d'un réacteur de contrôle pour la pression et la température

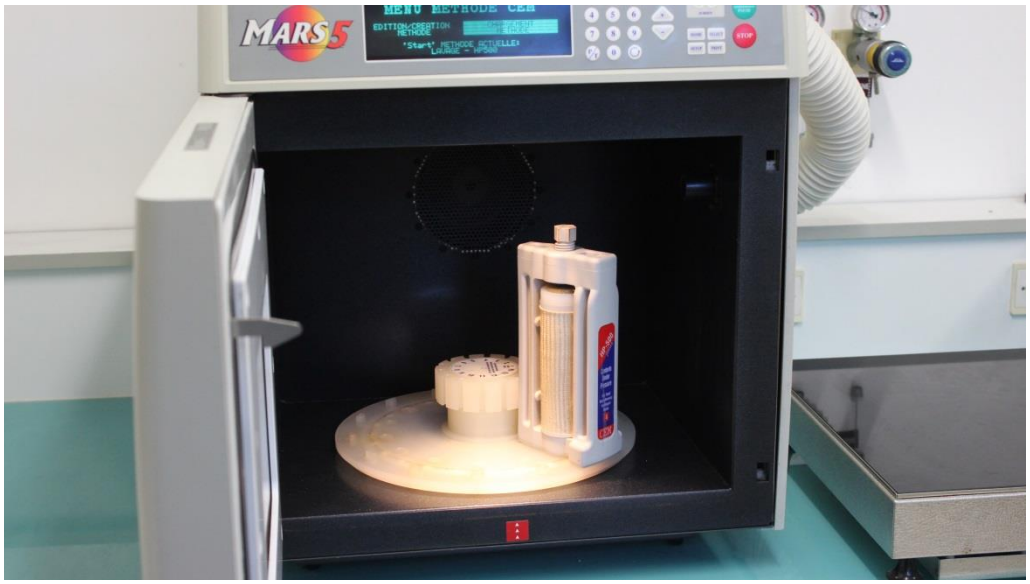


Figure II.10 : Réacteur placé dans le four micro-onde de type Mars 5 CEM

La minéralisation des échantillons est terminée. Chaque échantillon de sol est ensuite passé sur un filtre 0,7 µm en acétate de cellulose (Figure II.11). L'éluat est placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 30 mL d'eau milliQ. Dans l'attente de l'analyse ICP-AES, les échantillons sont conservés à 4 °C.

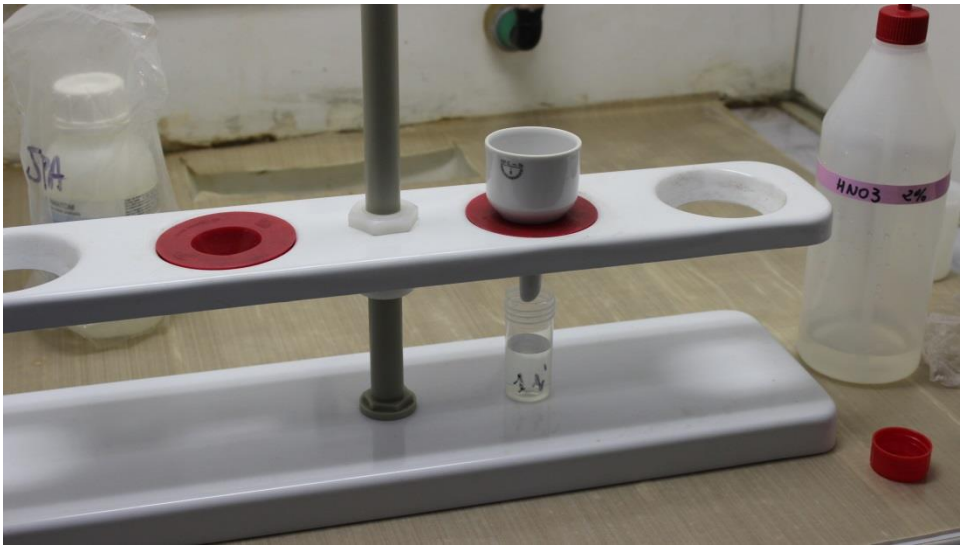


Figure II.11:Filtration des échantillons par capillarité

2.3.5. Analyses des ETMM par ICP-AES

L'analyse des échantillons minéralisés et filtrés pour déterminer les teneurs totales en ETMM a été réalisée par spectrométrie par torche à plasma d'argon autrement appelée ICP-AES (Intructively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) (Figure II.12). Cette technique analytique est très sensible et permet de mesurer la teneur de près de 70 éléments du tableau périodique présents en solutions aqueuses à des concentrations allant des traces (ppb) au %. Elle est utilisée dans plusieurs domaines comme la métallurgie pour l'analyse des alliages, l'agroalimentaire, la géologie et l'exploitation minière, en pharmaceutique ou encore en environnement. Le plasma d'argon, généré par un couplage inductif, permet l'ionisation en échangeant son énergie avec les atomes présents dans la solution. En se désexcitant, les atomes émettent des radiations de longueurs d'onde différentes en fonction de l'élément. La température du plasma est très élevée, environ 10 000 K.

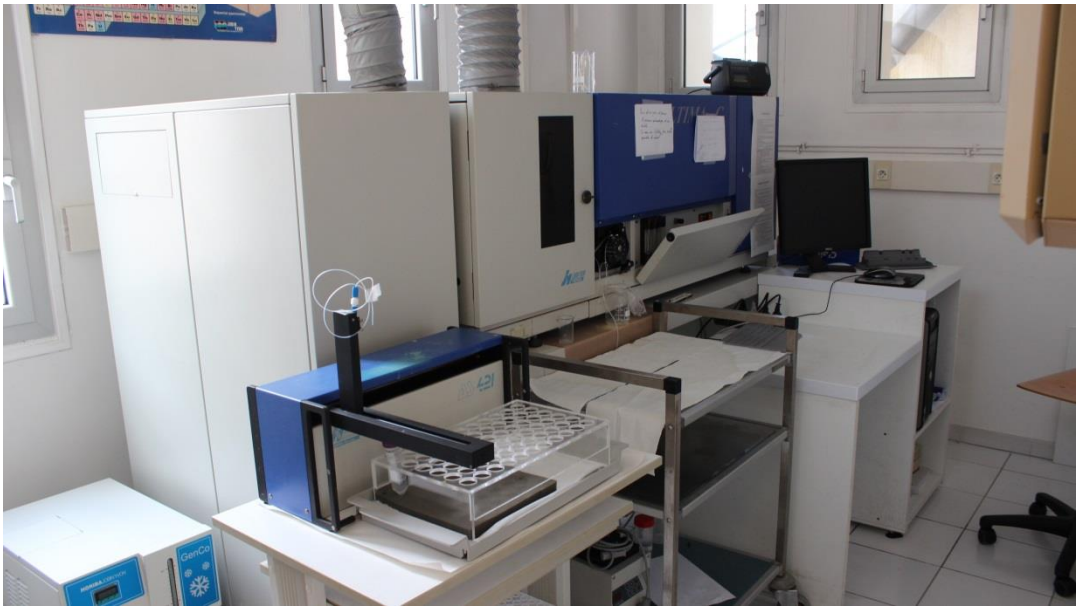


Figure II.12: Spectromètre Jobin Yvon ULTIMA C

2.3.6 Analyses statistiques et traitement des données

Il peut être intéressant de voir si les occupations de sols présentent des sols ayant des caractéristiques physico-chimiques proches ou non. Une analyse en composantes principales (ACP), outil statistique descriptif, peut permettre de résumer l'information contenue dans les données granulométriques et chimiques. Une ACP a ainsi été réalisée sur les paramètres descriptifs quantitatifs discutés précédemment en tenant compte de chaque horizon étudié. Cette analyse a été effectuée à partir du logiciel R, logiciel de développement scientifique spécialisé dans le calcul et l'analyse statistique

III. Résultats

Les résultats présentés dans cette partie concernent uniquement les sites sélectionnés pour la campagne 2014. Elle se décline en deux sous-parties, la première sur les paramètres descriptifs (granulométrie 5 fractions, pH, Carbone Organique Total (COT), C/N et salinité (Na2O)), la deuxième concerne les teneurs en ETMM et en éléments majeurs. Il a été décidé de procéder par occupation de sol pour la présentation des résultats. Les échantillons ont été nommés en utilisant une nomenclature simple et logique pour éviter tout désagrément lors des analyses. Par exemple, les échantillons du 1er site prélevé sont nommés 1-14-H1 ; 1-14-H2 et 1-14-H3 ; 1-14 signifiant 1er site de la campagne 2014 et H1 1er horizon (de surface) du sol, H2 pour l'horizon intermédiaire et H3 pour l'horizon de profondeur. C'est sous cette nomenclature que les résultats seront présentés dans la suite de ce rapport.

3.1 Paramètres descriptifs des sols selon l'occupation du sol

3.1.1 Sols de Crau

Afin d'améliorer nos connaissances sur les teneurs en ETMM des sols de Crau, trois sites ont été sélectionnés. Trois horizons de sols ont été prélevés dans chacun des sites 1, 2 et 16. Le prélèvement des deux premiers sites s'est effectué sur la commune d'Istres tandis que le site 16 a été prélevé à Fos-sur-Mer (cf figure II.4). Le Tableau III.1 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de type Crau

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
1-14-H1	**Istres**	**37,2**	**20,1**	**12,5**	**14,1**	**16,1**	**1**	**7,15**	**28,4**	**4,9**	**2,17**	**13,1**	**0,06**
1-14-H2	**Istres**	**36,9**	**18,4**	**16,2**	**12,9**	**15,7**	**15**	**7,32**	**22,0**	**3,8**	**1,61**	**13,7**	**0,05**
1-14-H3	**Istres**	**33,6**	**17,4**	**7,1**	**18,1**	**23,8**	**35**	**7,70**	**17,4**	**3,0**	**1,29**	**13,5**	**0,06**
2-14-H1	Istres	35,3	26,1	15,7	12,5	10,5	15	7,29	75,2	12,9	6,60	11,4	0,13
2-14-H2	Istres	41,0	22,4	7,7	14,9	14,0	25	7,69	40,1	6,9	3,75	10,7	0,17
2-14-H3	Istres	40,5	20,1	7,8	17,4	14,3	45	7,61	19,2	3,3	1,83	10,5	0,20
16-14-H1	**Fos-sur-Mer**	**18,3**	**17,8**	**50,2**	**4,9**	**8,8**	**20,0**	**7,44**	**105,6**	**18,2**	**8,38**	**12,6**	**0,22**
16-14-H2	**Fos-sur-Mer**	**17,3**	**33,2**	**22,0**	**12,9**	**14,5**	**40,0**	**7,80**	**27,7**	**4,8**	**2,02**	**13,7**	**0,12**
16-14-H3	**Fos-sur-Mer**	**29,1**	**22,3**	**12,8**	**18,4**	**17,4**	**50,0**	**7,87**	**19,5**	**3,4**	**1,56**	**12,5**	**0,11**
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

Les sols de Crau sont peu épais, la couche de poudingue à dominance calcaire est atteinte à 50 cm de profondeur maximum ce qui est caractéristique de la plaine de Crau qui est issue de l'ancien delta de la Durance. Les deux premiers sites sont caractérisés par une texture fine d'argile limono-sableuse quelques soient les horizons de sol tandis que le site 16 situé à Fos-sur-Mer possède une texture moyenne limoneuse en surface (0-20 cm) puis une texture moyenne de limon sablo-argileux en profondeur (20-50 cm). A partir de 15-20 cm, de nombreux éléments grossiers arrondis (galets) centimétriques sont présents et la proportion (jusqu'à 60 %) de galets augmente avec la profondeur. La végétation herbacée et prairiale très rase se développe sur les sols de Crau parsemés de galets.

Les analyses de pH des sols de Crau indiquent des sols neutres à légèrement alcalins avec des valeurs entre 7,0 et 7,8 et une augmentation du pH avec la profondeur pour les trois sites. Les teneurs en COT sont variables selon les sites. La teneur ne dépasse pas 30 $g.kg^{-1}$ pour le site 1 alors que les teneurs pour les sites 2 et 16 atteignent respectivement 75 et 105 $g.kg^{-1}$ en surface, celles-ci diminuent avec la profondeur avec des concentrations 4 à 5 fois inférieures dans les horizons profonds pour les 3 sites. L'apport de substances organiques en surface (engrais) sur le site

2 et l'inondation partielle du site 16 située en zone humide en hiver justifie la présence d'une quantité importante de matière organique en surface. On observe la même tendance pour les ratios horizons de surface/horizon de profondeur pour le taux de matière organique et les teneurs en azote total. Par conséquent, le rapport C/N est stable avec la profondeur, aux alentours de 13 pour les sites 1 et 16 et de 11 pour le site 2. Concernant la salinité (Na_2O), elle est deux à trois fois plus élevée pour les sites 2 (0,13 à 0,20 $g.kg^{-1}$) et 16 (0,11 à 0,22 $g.kg^{-1}$) que celle du site 1 (0,05 à 0,06 $g.kg^{-1}$).

3.1.2 Sols de collines

Deux sols colinéaires ont été prélevés, le site 5 à Miramas (2 horizons) et le site 17 à Istres (3 horizons). Le Tableau III.2 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
5-14-H1	**Miramas**	**20,7**	**10,4**	**6,6**	**25,5**	**36,8**	**3**	**7,61**	**43,6**	**7,5**	**1,88**	**23,2**	**0,029**
5-14-H2	**Miramas**	**19,9**	**10,9**	**6,3**	**23,5**	**39,3**	**18**	**7,83**	**21,3**	**3,7**	**1,42**	**15,0**	**0,030**
17-14-H1	Istres	19,0	7,5	9,4	12,4	51,7	1	7,34	49,1	8,5	2,64	18,6	0,019
17-14-H2	Istres	14,8	7,4	7,8	14,9	55,2	10	7,78	18,4	3,2	1,19	15,5	0,011
17-14-H3	Istres	12,7	10,3	7,9	15,6	53,5	22	7,90	13,3	2,3	0,83	16,0	0,015
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de colline

De façon encore plus marquée que les sites de Crau, l'épaisseur des sites de collines est très faible puisque l'on atteint le substrat calcaire à 20 cm de profondeur. Les deux sites présentent une texture moyenne sableuse quels que soient les horizons avec une prédominance des sables grossiers pour le site 17 (>50 %). La formation végétale présente sur le site 5 de Miramas est la garrigue avec du romarin et de la sauge, quant au site 17 de Istres, y est présente une végétation plus arbustive avec des chênes et conifères et la présence de nombreux cistes, caractéristiques des garrigues méditerranéennes.

Les analyses de pH des sols colinéaires indiquent des sols légèrement alcalins avec une augmentation du pH avec la profondeur. On passe de 7,34 à 7,90 entre l'horizon de surface et l'horizon le plus profond pour le site 17. Les concentrations en COT se trouvent aux alentours de 45 $g.kg^{-1}$ pour les horizons de surface des deux sites. En profondeur, les teneurs sont respectivement deux fois à trois fois moins élevées pour le site 5 et 17. On constate la même tendance pour le taux de matière organique s'élevant à 8 % en surface et deux à trois fois moins en profondeur. En revanche, la dynamique de l'azote n'est pas identique selon les sites puisque la teneur en azote total varie très peu selon les horizons sur le site 5 (1,88 à 1,42 $g.kg^{-1}$) tandis qu'il y a un facteur 3 entre l'horizon de profondeur du site 17 et l'horizon de surface (2,84 à 0,83 $g.kg^{-1}$). Le rapport C/N est relativement élevé pour les deux sites (entre 15 et 23) témoignant d'un manque d'azote pour permettre une bonne décomposition de la matière carbonée. Les teneurs en Na_2O sont quasiment deux fois supérieures dans le site 5.

3.1.3 Sols de plaine du Rhône

Deux sites (6 et 7) de plaine du Rhône ont été sélectionnés. Les sols ont tous deux été prélevés sur la commune de Port-Saint-Louis-du-Rhône. Le Tableau III.3 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Tableau III.3 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de plaine du rhône

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
6-14-H1	**PSL**	**12,6**	**9,1**	**10,0**	**32,5**	**35,8**	**3**	**7,32**	**33,6**	**5,8**	**2,75**	**12,2**	**0,041**
6-14-H2	**PSL**	**13,9**	**9,5**	**3,3**	**38,5**	**34,8**	**13**	**7,59**	**16,1**	**2,8**	**1,44**	**11,2**	**0,052**
6-14-H3	**PSL**	**10,8**	**10,3**	**3,1**	**34,1**	**41,7**	**43**	**8,28**	**8,1**	**1,4**	**0,59**	**13,8**	**0,039**
6-14-H4	**PSL**	**15,6**	**2,3**	**15,3**	**36,0**	**10,1**	**83**	**8,48**	**7,2**	**1,2**	**0,37**	**19,4**	**0,179**
7-14-H1	PSL	16,3	15,1	6,5	30,2	31,8	15	7,91	12,5	2,1	1,09	11,5	0,033
7-14-H2	PSL	15,6	16,7	5,8	33,6	28,3	40	8,17	9,8	1,7	0,78	12,6	0,055
7-14-H3	PSL	13,9	15,8	5,8	42,8	21,7	85	8,43	9,3	1,6	0,39	23,9	0,056
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

Contrairement aux deux occupations de sol précédentes, les sols de plaine du Rhône sont beaucoup plus épais avec des fosses creusées jusqu'à 85 cm de profondeur. Le substrat géologique n'a pas été atteint, les sols étant inondés en profondeur. A partir de 15 cm pour les deux sols, apparaissent de nombreuses traces de rouille témoignant d'une hydromorphie locale. Dans les deux cas, les horizons présentent une texture moyenne sableuse excepté pour le 4ème horizon du site 6 dont la proportion en limons grossiers est plus importante (15,3 %) que pour les autres horizons. Sur ces deux sites se déploie une végétation prairiale avec quelques chiendents, chardons et ronces.

Les analyses de pH révèlent que les sols de plaine du Rhône sont faiblement alcalins, le pH augmentant avec la profondeur du fait de l'activité biologique plus importante en surface. Notons que pour le site 6, l'évolution est relativement forte puisque l'on passe de 7,32 en surface à 8,48 en profondeur. Les résultats du COT indiquent des concentrations de surface trois fois plus élevées pour le site 6 (33,6 $g.kg^{-1}$) que pour le site (12,5 $g.kg^{-1}$). Les teneurs décroissent avec la profondeur pour les deux sites. Le taux de matières organiques et les teneurs en azote sont trois fois plus importants en surface pour le site 6 que pour le site 7. Le rapport C/N est quasiment identique pour les deux sites et dans tous les horizons (environ 13) excepté le dernier horizon de profondeur de chaque site où le C/N atteint respectivement 19,4 et 23,9 pour les sites 6 et 7. Ces résultats indiquent des sols relativement bien équilibrés d'un point de vue agronomique.

3.1.4 Sols de cordons rivulaires

Un site (10) de cordon rivulaire a été sélectionné et prélevé sur la commune de Port-Saint-Louis-du-Rhône en bordure du Rhône (rive gauche) dans une parcelle pâturée par les chevaux. Il permet de compléter les données acquises les années précédentes sur ce type de milieu. Le Tableau III.4 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques des sols de cordons rivulaire

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
10-14-H1	PSL	39,4	34,8	18,2	6,6	10	10	7,60	64,0	11,0	5,04	12,7	1,03
10-14-H2	PSL	35,2	42,0	12,9	9,7	2	25	8,33	18,6	3,2	1,28	14,5	0,92
10-14-H3	PSL	22,6	37,7	19,9	19,7	1	50	8,22	15,0	2,6	0,64	23,5	1,25
10-14-H4	PSL	28,4	44,4	13,7	13,4	1	77	8,30	11,5	2,0	0,53	21,7	1,56
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

Les échantillons de sols ont été prélevés jusqu'à 77 centimètres de profondeur sans atteindre la roche mère (sol inondé) et quatre horizons ont été caractérisés. Les deux premiers horizons de surface ont une texture fine argilo-

limoneuse et la tendance s'inverse pour les deux horizons profonds qui sont plus riches en limons fins (texture fine de limon argileux). Quel que soit l'horizon, la concentration en sables grossiers est quasiment nulle. A partir de 25 cm de profondeur apparaissent de nombreuses traces d'hydromorphie (taches de rouille) qui vont s'estomper à partir de 50 cm et indique la présence d'une nappe d'eau qui remonte périodiquement. La végétation qui se développe sur la parcelle est prairiale et arbustive avec la présence de roseaux.

Le pH est neutre à faiblement alcalin et augmente avec la profondeur (7,60 à 8,30). Les analyses de COT indiquent une concentration de 64 g/kg en surface puis une baisse avec la profondeur avec 11,5 g/kg dans le dernier horizon. Le taux de matière organique est relativement élevé (11 %) en surface et 5 à 6 fois inférieur dans l'horizon profond. La tendance est identique pour les teneurs en azote. Le rapport C/N suit la même dynamique que les sols de plaine du Rhône puisqu'il est quasiment deux fois plus élevé en profondeur. La différence la plus notable par rapport aux occupations de sol précédentes provient de la salinité, en effet l'ordre de grandeur est très différent ; sur le site 10, les concentrations en Na_2O dépassent légèrement le 1 $g.kg^{-1}$. L'augmentation de la concentration de Na_2O avec la profondeur témoigne de la capacité du Na à être facilement lessivé par les pluies drainantes. Cependant, cette salinité important mesurée en surface accentue les risques de battance et peut avoir des effets sur la structure du sol.

3.1.5 Sols colluviaux

Quatre terrains colluviaux (8 et 9) ont été sélectionnés et l'échantillonnage s'est déroulé sur la commune de Miramas. Le Tableau III.5 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Tableau III.5 : Caractéristiques physico-chimiques des terrains colluviaux

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
8-14-H1	**Miramas**	**34,1**	**34,2**	**18,5**	**9,4**	**3,8**	**5**	**7,61**	**42,0**	**7,2**	**3,31**	**12,7**	**0,052**
8-14-H2	**Miramas**	**33,3**	**38,5**	**16,1**	**8,7**	**3,5**	**20**	**8,14**	**17,0**	**2,9**	**1,27**	**13,4**	**0,046**
8-14-H3	**Miramas**	**36,5**	**37,4**	**12,4**	**11,0**	**2,8**	**65**	**8,15**	**14,0**	**2,4**	**1,01**	**13,9**	**0,067**
9-14-H1	Miramas	31,8	27,9	14,9	16,1	9,3	5	7,42	44,1	7,6	4,24	10,4	0,046
9-14-H2	Miramas	31,9	28,1	16,7	16,5	6,8	30	8,13	16,9	2,9	1,54	11,0	0,059
9-14-H3	Miramas	31,5	28,4	14,3	17,2	8,5	70	8,11	12,5	2,2	1,11	11,3	0,077
9-14-H4	Miramas	18,2	19,9	10,3	26,2	25,4	90	8,09	6,8	1,2	0,540	12,5	0,046
3-14-H1	**Istres**	**42,2**	**22,2**	**11,2**	**14,3**	**10,1**	**10**	**7,36**	**59,4**	**10,2**	**5,03**	**11,8**	**0,073**
3-14-H2	**Istres**	**20,6**	**35,5**	**15,7**	**13,1**	**15,1**	**25**	**7,55**	**36,8**	**6,3**	**3,54**	**10,4**	**0,071**
3-14-H3	**Istres**	**29,4**	**30,7**	**7,2**	**15,1**	**17,6**	**35**	**7,72**	**24,4**	**4,2**	**2,54**	**9,6**	**0,052**
4-14-H1	Grans	41,4	27,9	5,1	13,6	11,9	3	7,42	46,5	8,0	4,39	10,6	0,078
4-14-H2	Grans	29,4	34,2	4,2	16,4	15,8	15	7,91	11,6	2,5	1,14	10,2	0,059
4-14-H3	Grans	33,6	21,2	2,8	19,4	23,0	52	7,96	8,9	1,5	0,790	11,3	0,043
4-14-H4	Grans	30,3	20,8	1,8	18,7	28,4	77	8,06	7,7	1,3	0,680	11,3	0,033
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

Les sols des sites 8 et 9 ont été prélevés sur deux parcelles proches l'une de l'autre, l'une non cultivée (site 8) et l'autre cultivée en foin de Crau (site 9). La fosse pédologique du 1er site ne nous a pas permis d'aller plus profond que 65 cm en raison de la présence d'eau, trois horizons ont été caractérisés mais la roche mère n'a pas été atteinte. Quatre horizons ont été distingués pour le site 9 jusqu'à 90 cm, inondé aussi en profondeur. Le site 8 présente une texture fine argilo-limoneuse sur tout le profil. Le site 9 quant à lui présente une texture fine d'argile limono-sableuse avec des concentrations en sables fins plus importantes que son « voisin ». La présence de sables fins et de sables grossiers est encore plus marquée pour l'horizon 4 donnant une texture moyenne sablo-argileuse. A noter la présence de 10 % d'éléments grossiers dans l'horizon 9-14-H2 et de nombreuses traces d'oxydation (hydromorphie) dans l'horizon suivant synonyme de présence d'une nappe d'eau qui remonte périodiquement. Une végétation prairiale avec de nombreux chardons se développe sur le site non cultivé.

Le pH des terrains colluviaux est neutre à faiblement alcalin avec des valeurs pour les 5 premiers centimètres tournant autour de 7,5. Les horizons inférieurs quant à eux présentent des valeurs plus importantes se situant à 8,15 environ. Les résultats d'analyses indiquent des teneurs en COT presque trois fois plus élevées en surface que l'horizon directement inférieur (42 puis 17 $g.kg^{-1}$pour le site 8). Le constat est le même pour le taux de matières organiques et les concentrations en azote total. Ceci est la conséquence de l'apport d'engrais en surface. Le rapport C/N est situé vers 13 pour le site non cultivé et un peu plus faible (vers 11) pour le site cultivé. Les rapports augmentent très légèrement avec la profondeur dans les deux cas. Concernant la salinité des sols colluviaux, on retrouve le même ordre de grandeur que pour les autres occupations de sols (excepté en cordon rivulaire) avec des teneurs en Na_2O aux alentours de 0.050 $g.kg^{-1}$. Le sol de la parcelle 3, situé au nord d'Istres proche de l'étang de l'Olivier est peu épais avec un maximum de 35 cm de profondeur et divisé en trois horizons. Le premier horizon possède une texture très fine argileuse, ensuite la concentration en argiles diminue et celle des limons augmente donnant une texture fine argilo-limono-sableuse. L'horizon de profondeur est marqué par la présence de 50 % de galets à dominance calcaire. Le site 4 est quant à lui bien plus profond (77 cm) et divisé en quatre horizons. En termes de granulométrie, les concentrations varient très peu avec la profondeur. Le sol s'appauvrissant en argiles et en limons et s'enrichissant en sables avec la profondeur, la texture fine argilo-limono-sableuse reste identique tout le long du profil de sol. On observe 80% d'éléments grossiers dans le 3ème horizon.

Les teneurs en COT se situent aux alentours de 50 $g.kg^{-1}$. En revanche, elles diminuent très vite avec la profondeur dans le sol 4 contrairement au sol 3 où les concentrations sont à peine trois fois plus faibles en profondeur (24,4 $g.kg^{-1}$contre 59,4 $g.kg^{-1}$). Le constat est similaire concernant le taux de matières organiques et les teneurs en azote total. Les rapports C/N sont presque constants selon les horizons. Ces paramètres physico-chimiques montrent une bonne qualité agronomique de ces sols accentués par l'apport d'engrais en surface.

3.1.6 Sols d'eau salée

Trois sites d'eau salée (11, 12 et 13) ont été sélectionnés et l'échantillonnage s'est déroulé sur la commune de Port-Saint-Louis-du-Rhône. Le Tableau III.6 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Tableau III.6 : Caractéristiques physico-chimiques des sites d'eau salée

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
11-14-H1	**PSL**	**16,9**	**17,0**	**20,1**	**43,4**	**2,7**	**15**	**8,36**	**22,4**	**3,9**	**1,59**	**14,1**	**0,97**
11-14-H2	**PSL**	**16,1**	**12,7**	**22,1**	**42,9**	**6,2**	**35**	**9,07**	**8,0**	**1,4**	**0,43**	**18,6**	**0,91**
11-14-H3	**PSL**	**19,1**	**39,0**	**23,0**	**18,3**	**7,0**	**60**	**8,69**	**8,3**	**1,4**	**0,43**	**19,2**	**3,24**
11-14-H4	**PSL**	**23,0**	**15,3**	**1,2**	**54,6**	**5,9**	**75**	**8,60**	**7,1**	**1,2**	**0,32**	**22,3**	**4,20**
11-14-H5	**PSL**	**51,5**	**29,1**	**1,5**	**14,1**	**3,8**	**100**	**8,43**	**10,8**	**1,8**	**0,56**	**19,3**	**8,55**
12-14-H1	PSL	48,0	45,6	5,4	7,0	2,0	5,0	8,13	47,5	8,1	3,57	13,3	4,34
12-14-H2	PSL	41,9	47,6	4,2	5,1	1,2	15	8,89	16,2	2,8	0,96	16,9	4,63
12-14-H3	PSL	22,5	38,3	25,1	13,4	7,0	20	8,69	12,8	2,2	0,61	21,0	6,81
12-14-H4	PSL	24,6	39,9	19,7	15,7	2,0	70	8,51	18,1	3,1	0,49	36,9	7,73
13-14-H1	**PSL**	**13,1**	**7,3**	**2,2**	**19,8**	**57,6**	**15**	**8,29**	**20,7**	**3,6**	**1,06**	**19,5**	**11,24**
13-14-H2	**PSL**	**7,1**	**2,1**	**2,0**	**27,4**	**63,2**	**50**	**8,85**	**4,9**	**0,8**	**0,20**	**24,6**	**6,12**
13-14-H3	**PSL**	**11,5**	**7,1**	**3,6**	**20,5**	**57,3**	**70**	**8,29**	**8,1**	**1,4**	**0,26**	**31,3**	**11,04**
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

Les sols d'eau salée sont relativement épais puisque les échantillons de sols ont été prélevés jusqu'à 1 mètre de profondeur pour le site 11 avec 5 horizons caractérisés et jusqu'à 70 cm pour les deux autres sites avec 4 et 3 horizons caractérisés respectivement pour le site 12 et 13. Dans les trois cas, la roche mère n'a pas été atteinte en raison des horizons profonds inondés. La texture des sols d'eau salée n'est pas identique d'un site à l'autre. En effet, le site 11 situé au nord de Port-Saint-Louis du Rhône en zone marécageuse affiche une texture moyenne sablo-limoneuse en surface et une texture très fine argileuse dans l'horizon inférieur. Le site 12, localisé dans le PNR de Camargue,

présente une texture très fine argileuse dans les deux premiers horizons superficiels puis une texture fine de limon argileux sur le reste du profil de sol. Le sol 13, situé à moins de 500 m du bord de mer, possède une texture moyenne sableuse avec un enrichissement en sables fins et grossiers et un appauvrissement en limons et argiles avec la profondeur. Le sol salin 11 est caractérisé par une alternance de fines couches couleur ocre et de couches couleur gris de 35 à 60 cm de profondeur témoignant de phénomènes d'oxydo-réduction (hydromorphie). Le dernier horizon prélevé (11-14-H5) est gris avec de nombreuses taches de rouille confirmant la présence d'une nappe en profondeur. Le sol salin 12 situé au sud de Port-Saint-Louis-du-Rhône dans le They de Roustan présente un horizon complètement ocre de 15 à 20 cm de profondeur puis un horizon de profondeur de couleur gris-noir synonyme là encore de l'inondation du sol une partie de l'année. La végétation se développant sur le site 11 est composée de roseaux, graminées, carex et tamaris. Pour les sites 12 et 13 la végétation est composée de joncs et raisins de mers (*Ephedra distachya).*

Les sols salins sont faiblement alcalins avec des valeurs comprises entre 8 et 9. Le pH fluctue en fonction des horizons, aucune augmentation ou diminution n'est observée vraiment d'un horizon superficiel à un horizon profond. Les concentrations en COT sont faibles en surface pour les sites 11 et 13 (environ 20 $g.kg^{-1}$) et deux fois plus élevées pour le site 12. Le taux de matières organiques relativement faible subit le même constat, c'est-à-dire deux fois plus élevé dans le sol du They de Roustan (site 12) qui représente une végétation plus dense que les deux autres sites. Les teneurs en azote total sont de la même manière plus élevées pour le site 12. Les rapports C/N sont, pour chaque sol, supérieurs en profondeur qu'en surface dépassant même 30 pour les deux sites 12 et 13. La décomposition de la matière carbonée se fait très lentement, l'azote est prélevé par les plantes dans les réserves du sol, la minéralisation est lente et ne restitue au sol qu'une faible quantité d'azote minéral. Les concentrations en Na_2O sont, logiquement, bien supérieures à ce que l'on a pu trouver dans les autres occupations de sols (10 à 200 fois supérieures) Pour le site 11, on passe de 0,972 $g.kg^{-1}$en surface à 8,551 $g.kg^{-1}$ dans l'horizon inférieur et de 4,338 $g.kg^{-1}$ à 7,73 $g.kg^{-1}$ pour le site 12. Les valeurs obtenues sur le site 13, très proche de la mer, dépassent 11 $g.kg^{-1}$.

3.1.7 Sols d'eau douce

Deux sites d'eau douce (14 et 15) ont été sélectionnés et l'échantillonnage s'est déroulé sur la commune de Fos-sur-Mer. Le Tableau III.7 présente les différents résultats d'analyses physico-chimiques.

Tableau III.7 : Caractéristiques physico-chimiques des sites d'eau douce

Echantillon	Commune	Granulométrie (%)					Prof (cm)	pH	COT ($g.kg^{-1}$)	MO (%)	Azote total ($g.kg^{-1}$)	C/N	Na_2O ($g.kg^{-1}$)
		A	Lf	Lg	Sf	Sg							
14-14-H1	**Fos-sur-Mer**	**28,6**	**20,1**	**42,5**	**4,4**	**4,4**	**5**	**7,30**	**116,0**	**20,1**	**9,92**	**11,7**	**0,49**
14-14-H2	**Fos-sur-Mer**	**38,1**	**27,9**	**20,8**	**7,0**	**6,2**	**20**	**7,62**	**117,0**	**20,2**	**12,5**	**9,40**	**0,15**
14-14-H3	**Fos-sur-Mer**	**28,4**	**35,4**	**13,6**	**13,3**	**9,3**	**60**	**7,69**	**30,7**	**5,3**	**2,29**	**13,4**	**0,05**
15-14-H1	Fos-sur-Mer	29,1	22,6	17,5	16,8	13,9	12	7,75	67,8	11,7	4,58	14,8	0,30
15-14-H2	Fos-sur-Mer	30,8	16,2	11,0	21,8	20,2	25	7,80	27,4	4,7	2,21	12,4	0,15
15-14-H3	Fos-sur-Mer	29,3	18,2	112	197	215	35	7,80	23,3	4,0	1,82	12,8	0,15
A= argile; Lf=limons fins; Lg=limons grossiers; Sf= sables fins; Sg=sables grossiers													

L'échantillonnage s'est réalisé sur deux parcelles en prairie pâturée appartenant au Grand Port Maritime de Marseille. Trois horizons ont été décrits sur chaque site. La fosse pédologique n'a pas pu être creusée au-delà de 60 cm (site 14) en raison de la présence d'eau au fond de celle-ci. A partir de 20 cm apparaissent quelques éléments grossiers (10 %). Le sol présente une texture fine de limon argileux dans les deux premiers horizons et une texture fine argilo-limono-sableuse en profondeur. Le site 15 est très peu épais, la roche mère (poudingues) est atteinte à 35 cm de profondeur. On peut noter la forte présence d'éléments grossiers dès l'horizon intermédiaire (50 %) puis 80 % à partir de 25 cm de profondeur. Au niveau granulométrique, on observe une texture fine limono-argilo-sableuse en surface (très peu de sables) et en profondeur. L'horizon intermédiaire se distingue des deux autres par une concentration plus élevée en argile donnant une texture fine d'argile limono-sableuse. La végétation se développant sur les sols d'eau douce est prairiale avec la présence de quelques joncs et roseaux.

Le pH des zones d'eau douce est neutre à très faiblement alcalin, il augmente légèrement avec la profondeur mais ne dépasse jamais 8. Les concentrations en COT sont relativement élevées notamment sur le site 14 avec plus de 115 $g.kg^{-1}$ pour les deux premiers horizons. Le taux de matières organiques est donc aussi important avec respectivement 20 % et presque 12 % en surface pour les sites 14 et 15, conséquence de la présence de chevaux taureaux une partie de l'année. Les rapports C/N se situent entre 9 et 15. Les teneurs en Na_2O sont plus importantes que pour la majorité des autres occupations de sol (exceptés les sols salins et sols de cordons rivulaires).

3.2 Corrélation des paramètres descriptifs

On constate dans le cercle de corrélation ci-après (Figure III.1) que les 2 axes factoriels ont une somme de pourcentages de variance expliquée de presque 65 %. Logiquement, les fractions sableuses sont anti-corrélées aux fractions argileuses et limoneuses. De même, le rapport C/N est anti-corrélé au COT, à l'azote total et à la MO. En revanche, on retrouve une corrélation positive entre le pH et la salinité.

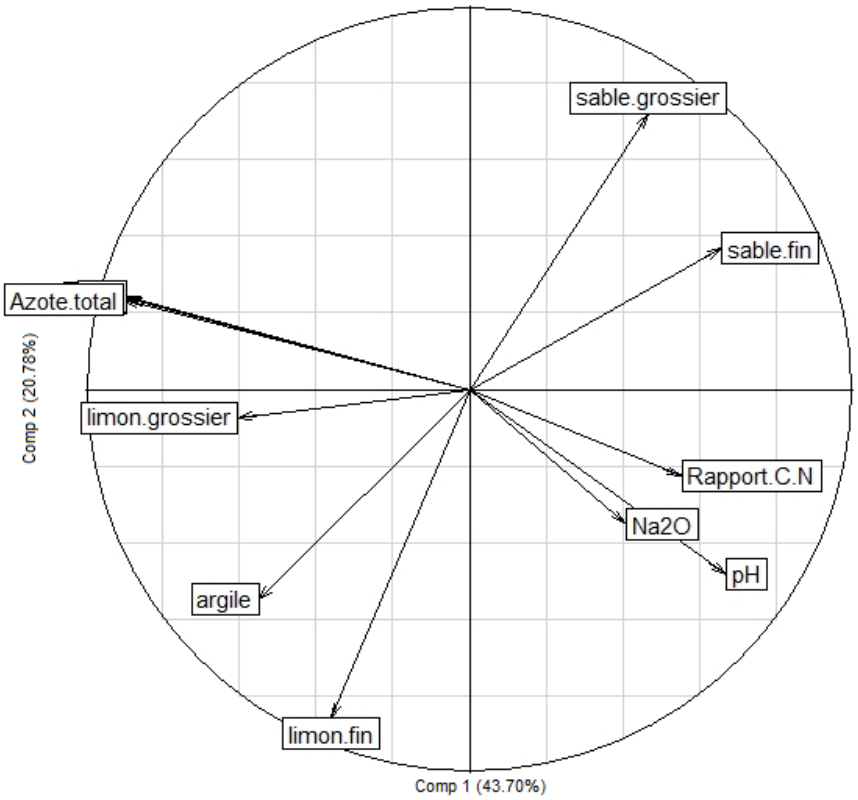


Figure III.1 : Cercle de corrélation des paramètres descriptifs (axes factoriels des variables)

La figure suivante (Figure III.2) représente l'ACP réalisée sur tous les individus de la base de données (les horizons) des différents paramètres descriptifs. On remarque que la distribution des individus par les paramètres physico-chimiques permet de distinguer certaines occupations de sol. En effet, on peut observer que les sites de zones colinéaires et de plaine du Rhône sont regroupés et dissociés du reste des sites ce qui peut être expliqué par les paramètres granulométriques (sables fins et grossiers) qui ont beaucoup de poids dans cette distribution (cf cercle de corrélation). Dans une moindre mesure, les points étant relativement dispersés, les sites d'eau salée sont globalement regroupés et isolés ensemble, cette fois-ci la distribution s'explique avec les variables de salinité et de pH.

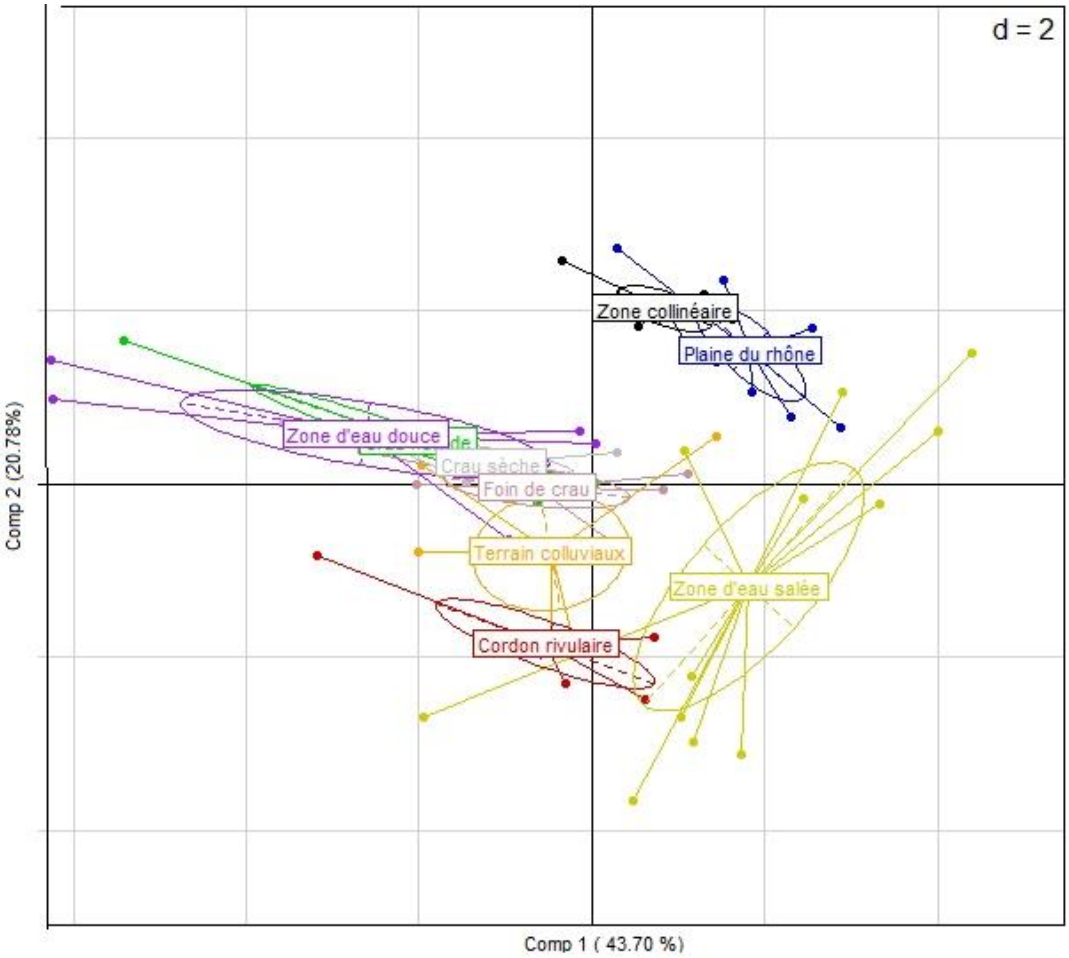


Figure III.2 : ACP sur les paramètres descriptifs (axes factoriels des individus)

3.3 Les ETMM dans les sols naturels du SAN OP

Les ETMM étant des éléments potentiellement toxiques à des niveaux de concentrations relativement bas et donc généralement indésirables, déterminer les teneurs en ETMM dans les sols apparaît nécessaire. Pour cela, il est indispensable de connaître en référence les teneurs naturelles en ETMM correspond au fond pédogéochimique naturel d'un sol donnée pour pouvoir distinguer la pollution potentielle d'un site en surface.

3.3.1 Les teneurs naturelles ou FPGN en ETMM selon l'occupation du sol

Suite à l'acquisition des mesures réalisées par ICP-AES, les données ont été traitées afin d'obtenir des teneurs en ETMM en $mg.kg^{-1}$. Les teneurs en ETMM présentées dans cette partie ne porteront que sur les horizons les plus profonds de chaque site, puisque l'objectif est de déterminer le FPGN, directement issus de l'altération de la roche mère couplée à l'évolution pédogéochimique du sol. On exclut donc les horizons de surfaces susceptibles de subir ou d'avoir subi un impact anthropique. L'ensemble des données reste néanmoins disponible en Annexe 2. Les résultats seront présentés en procédant par occupation de sol, avec pour comparaison, les gammes de valeurs tirées du programme ASPITET (Baize, 2010). Il est à noter que pour l'ensemble des sites, les teneurs en Cd et Sb se situent en dessous de la limite de détection (LD), c'est-à-dire la plus petite valeur pour laquelle on est sûr que le signal relevé est différent du blanc d'analyse.

3.3.1.1 Les sols de Crau

Les valeurs obtenues sur les sites de Crau sont regroupées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de Crau

	Teneurs en ETMM ($mg.kg^{-1}$)									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Crau sèche (2)										
1-14-H3	19,3	<LD	15,7	44,0	14,6	33,5	18,3	<LD	50,4	47,4
2-14-H3	**25,2**	<LD	<LD	55,0	17,2	32,6	18,2	<LD	54,2	54,0
Crau humide (1)										
16-14-H3	9,3	<LD	<LD	26,3	10,1	19,9	10,9	<LD	22,6	25,6
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

Pour les sites de Crau sèche qui reposent sur le même substrat géologique, on remarque que les concentrations en éléments sont légèrement plus élevées pour le site 2, excepté pour Ni et Pb qui sont équivalentes. Les teneurs en As s'approchent de la borne supérieure de la gamme de valeurs ASPITET avec le site 2 qui dépasse très légèrement (25,2 $mg.kg^{-1}$). Concernant le site de Crau humide, les teneurs sont toujours presque deux fois inférieures à celles de Crau sèche.

3.3.1.2 Les sols de collines

Les valeurs obtenues sur les sites de collines sont regroupées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de collines

	Teneurs en ETMM ($mg.kg^{-1}$)									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Zone collinéaire (2)										
5-14-H2	10,6	<LD	<LD	25,3	5,9	13,0	15,0	<LD	24,1	21,3
17-14-H3	12,5	<LD	<LD	35,4	3,7	14,9	15,4	<LD	24,0	31,3
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

Les teneurs en Co, en plus du Cd et Sb ne sont pas détectées pour les sites de colline. Les concentrations sont similaires entre les deux sites pour Pb, As, Cu, V et Ni. En revanche, pour Zn et Cr, elles sont supérieures de 10 $mg.kg^{-1}$pour le site 17, respectivement 31,3 contre 21,3 $mg.kg^{-1}$et 35,4 contre 25,3 $mg.kg^{-1}$. Les analyses montrent que les teneurs se situent toujours dans la moitié inférieure de la gamme de valeurs ASPITET et mettent en évidence un FPGN faible et inférieur à la moyenne des sols français.

3.3.1.3 Les sols de plaine du Rhône

Les valeurs obtenues sur les sites de plaine du Rhône sont regroupées dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de plaine du Rhône

	Teneurs en ETMM ($mg.kg^{-1}$)									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Plaine du rhône (2)										
6-14-H4	12,2	<LD	<LD	28,6	9,8	19,7	8,1	<LD	30,2	36,9
7-14-H3	13,6	<LD	<LD	25,1	12,9	16,6	8,4	<LD	25,3	32,9
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

Les teneurs en Co, pour les sols de plaine du Rhône aussi, ne sont pas détectées. Pour l'ensemble des ETMM mesurés, aucune différence significative sur les teneurs naturelles n'a été observée entre les deux sols. Cependant, les concentrations sont très supérieures dans le site 6 pour tous les éléments exceptés As, Cu et Pb où c'est l'inverse. Tout comme les sols de collines, les valeurs se situent majoritairement dans la moitié inférieure de la gamme ASPITET et mettent en évidence des concentrations naturelles relativement faibles sur ce type de sol.

3.3.1.4 Les sols de cordons rivulaires

Les valeurs obtenues sur les sites de cordons rivulaires sont regroupées dans le Tableau III.11.

Tableau III.11: Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites de cordons rivulaires

	Teneurs en ETMM ($mg.kg^{-1}$)									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Cordon rivulaire (1)										
10-14-H4	17,4	<LD	<LD	40,4	15,6	27,3	15,2	<LD	46,1	54,0
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

L'unique sol prélevé en cordon rivulaire possède des teneurs en ETMM plus élevées que pour les sols de plaine du Rhône et de zone colinéaire. Ceci pourrait s'expliquer par les différences granulométriques, en effet, la proportion d'argile est beaucoup plus élevée en cordon rivulaire. De plus, ce sol alluvial, situé sur la plaine alluviale du Rhône est formé d'alluvions fluviatiles qui peuvent constituer un apport non négligeable d'ETMM. De ce fait, les concentrations sont situées dans la moitié supérieure de la gamme ASPITET.

3.3.1.5 Les sols colluviaux

Les valeurs obtenues sur les sites colluviaux sont regroupées dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites colluviaux

	Teneurs en ETMM (mg.kg^{-1})									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Parcelle cultivée-Foin de Crau (3)										
3-14-H3	20,9	1,0	<LD	48,3	16,8	30,9	19,7	<LD	50,7	51,7
4-14-H4	18,9	<LD	<LD	57,6	17,2	34,7	10,3	<LD	46,4	38,8
9-14-H3	7,1	<LD	<LD	17,1	10,4	7,9	6,0	<LD	14,7	10,8
Parcelle non cultivée (1)										
8-14-H4	9,7	<LD	<LD	23,7	**84,1**	13,4	15,8	<LD	22,4	21,2
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

Co n'est pas détecté dans ces 4 sols. Par contre, le site 3 présente des concentration en Cd dans l'horizon profond deux fois supérieures aux teneurs naturelles moyennes des sols français en semble ainsi indiqué la présence d'une anomalie naturelle en Cd dans ce type de sols. Cette anomalie en Cd a été plusieurs fois observée dans des sols calcaires (Baize, 1999) et recoupe les mesures réalisées en 1998 sur des sols de la région dans le cadre du programme ASPITET qui établissaient des concentrations naturelles en Cd dans la région comprises entre 0,5 et 1 mg.kg^{-1}(BASOL, 2014). On peut observer pour les parcelles cultivées que les concentrations en Pb et Zn sont très largement supérieures pour le site 3, c'est l'inverse pour Cr. Pour le reste des éléments, les teneurs sont très proches. Concernant la parcelle non cultivée, on remarque que la teneur en Cu sur le site 8 est 4 fois plus grande que la borne supérieure de la gamme de valeurs ASPITET (20 mg.kg-1). Ces concentrations relativement élevées peuvent avoir pour origine les matériaux arrachés par l'érosion des coteaux situés au-dessus qui abritent de nombreux vignobles. En comparant les parcelles cultivées en foin de Crau et celle non cultivée, les valeurs sont presque toujours deux fois plus importantes en zone cultivée (excepté le site 9), située en fond de vallée et se situent dans la moitié supérieure de la gamme ASPITET contrairement à la parcelle non cultivée.

3.3.1.6 Les sols d'eau douce

Les valeurs obtenues sur les sites d'eau douce sont regroupées dans le Tableau III.13.

Tableau III.13 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites d'eau douce

	Teneurs en ETMM (mg.kg^{-1})									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Zone d'eau douce (2)										
14-14-H3	7,4	<LD	<LD	<LD	8,5	8,4	11,1	<LD	24,2	22,5
15-14-H3	4,5	<LD	<LD	<LD	6,4	12,8	13,1	<LD	9,8	21,7
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

Les teneurs en ETMM des sols d'eau douce sont globalement plus faibles que ce qui a été observé sur les autres occupations de sol. Cd, Sb, Co ainsi que Cr présentent des teneurs inférieures à la limite de détection. Entre les deux sites, les valeurs sont très proches excepté pour V où la teneur est 2,5 fois plus grande sur le site 14. Par rapport aux valeurs ASPITET, les concentrations se situent dans le quart inférieur de la gamme, et indiquent donc de faibles concentrations naturelles en ETMM sur ce type de sol.

3.3.1.7 Les sols d'eau salée

Les valeurs obtenues sur les sites d'eau salée sont regroupées dans le Tableau III.14.

Tableau III.14 : Teneurs en ETMM des horizons profonds des sites d'eau salée

	Teneurs en ETMM (mg/kg)									
	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Zone d'eau salée (3)										
11-14-H5	**26,1**	<LD	13,4	47,1	14,9	30,9	19,9	<LD	56,5	66,4
12-14-H4	20,7	<LD	<LD	24,1	13,9	15,8	18,7	<LD	37,4	53,2
13-14-H3	10,8	<LD	<LD	<LD	6,0	10,5	9,7	<LD	18,0	35,1
LD (mg/kg)	***4,4***	***0,9***	***13,1***	***14,7***	***0,5***	***6,9***	***3,1***	***4,5***	***0,7***	***3,9***
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

Les teneurs en ETMM pour les horizons profonds d'eau salée varient selon les sites. Les teneurs sont, quel que soit l'élément, les plus élevées pour le site 11, proche de l'estuaire du Rhône, et les plus faibles pour le site 13, situé en bord de mer. Le cobalt est détecté uniquement dans l'horizon inférieur du site 11 et le chrome n'est pas détecté dans l'horizon inférieur du site 13. Les teneurs en As mesurées sur le site 11 sont légèrement supérieures à la limite supérieure des valeurs ASPITET qui indique un sol relativement riche en As (26,1 pour 25 $mg.kg^{-1}$).

3.3.1.8 Les teneurs en ETMM par occupation de sol

Le Tableau III.15 rassemble les teneurs moyennes en ETMM des horizons de profondeur selon l'occupation du sol.

Tableau III.15 : Teneurs moyennes en ETMM des horizons profonds sur les différentes occupations de sol ($mg.kg^{-1}$)

	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Zone d'eau douce (2)	6,0	<LD	<LD	<LD	7,4	10,6	12,1	<LD	17,0	22,1
Zone d'eau salée (3)	19,2	<LD	<LD	27,4	11,6	19,1	16,1	<LD	37,3	51,6
Crau sèche (2)	22,2	<LD	<LD	49,5	15,9	33,0	18,3	<LD	52,3	50,7
Crau humide (1)	9,3	<LD	<LD	26,3	10,1	19,9	10,9	<LD	22,6	25,6
Plaine du rhône (2)	12,9	<LD	<LD	26,9	11,4	18,2	8,2	<LD	27,7	34,9
Cordon rivulaire (1)	17,4	<LD	<LD	40,4	15,6	27,3	15,2	<LD	46,1	54,0
Zone collinéaire (2)	11,6	<LD	<LD	30,4	4,8	13,9	15,2	<LD	24,1	26,3
Terrains colluviaux cultivés (3)	15,7	<LD	8,1	41,0	14,8	24,5	12,0	<LD	37,3	33,8
Terrains colluviaux non cultivés (1)	9,7	<LD	5,4	23,7	84,1	13,4	15,8	<LD	22,4	21,2
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

On observe facilement que les teneurs en ETMM les plus fortes concernent les zones de Crau sèche et cordons rivulaires avec des valeurs se situant, pour la plupart des éléments dans la moitié supérieure de la gamme de valeurs ASPITET. Pb est l'élément qui varie le moins selon l'occupation des sols puisque les valeurs sont comprises entre 8,2 et 18,3 $mg.kg^{-1}$ lorsque la gamme de valeur ASPITET est de 9 à 50 $mg.kg^{-1}$. On peut noter que la seule anomalie observée est la concentration en Cu du site 8 situé en terrain colluvial non cultivé.

3.3.2 Le Fond Pédo-Géochimique Naturel du territoire du SAN OP pour la campagne 2014

Le 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. Il a été calculé pour le territoire du SAN Ouest Provence en considérant uniquement les teneurs en ETMM de l'horizon profond de chaque site échantillonné (17) pour la campagne 2014. Les valeurs obtenues sont représentées dans le Tableau III.16.

Tableau III.16 : Concentrations (en mg.kg^{-1}) en ETMM des horizons profonds du territoire issues de la campagne 2014

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Minimale	4,5	<LD	<LD	<LD	3,7	7,9	6,0	<LD	9,8	10,8
1er quartile	9,7	<LD	<LD	23,7	8,5	13,0	10,3	<LD	22,6	22,5
Médiane	12,5	<LD	<LD	26,3	12,9	16,6	15,0	<LD	25,3	35,1
Moyenne	14,5	<LD	<LD	30,9	15,8	20,2	13,8	<LD	32,8	36,7
3ème quartile	19,3	<LD	<LD	44,0	15,6	30,9	18,2	<LD	46,4	51,7
Maximale	**26,1**	1,0	15,7	57,6	**84,1**	34,7	19,9	<LD	56,5	66,4
Valeurs ASPITET	**1-25**	**0,05-0,45**	**2-23**	**10-90**	**2-20**	**2-60**	**9-50**	**-**	**-**	**10-100**

L'antimoine n'a été détecté nulle part tandis que Cd et Co n'ont été détectés à l'ICP-AES uniquement sur un site respectivement sur les terrains colluviaux et sur les sites d'eaux salées. On remarque que la moyenne, tirée par les maximales, est toujours légèrement supérieure à la médiane sauf pour Pb. Deux anomalies naturelles ont été détectées, l'une en As avec une teneur très légèrement supérieure aux valeurs ASPITET, l'autre en Cu sur un site colluvial. Excepté ces deux anomalies, l'ensemble des ETMM sur les différents types de sol étudiés présente des concentrations naturelles représentatives des concentrations mesurées au niveau national dans le cadre du programme ASPITET (Baize, 2010).

3.3.3 Concentrations en ETMM mesurées en surface

Le Tableau III.17 représente les teneurs en ETMM obtenues dans les 17 horizons de surface prélevés sur le territoire Ouest Provence lors de la campagne 2014.

Co et Sb n'ont été détectés sur aucun site. Cd a été détecté à l'ICP-AES uniquement sur le site 10 situé en cordon rivulaire. Cr n'a pas été détecté sur les sites 14 (zone d'eau douce) et 16 (Crau humide). Ni n'a pas été détecté sur le 14 non plus. On remarque que la moyenne est, pour chaque élément, supérieure à la médiane. De plus, on observe que les teneurs maximales sont supérieures aux teneurs maximales des horizons profonds pour Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. La suite du rapport permettra de préciser les sites où la concentration en ETMM est plus élevée en surface.

Tableau III.17 : Concentrations (en mg.kg^{-1}) en ETMM des horizons superficiels du territoire issues de la campagne 2014

	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Zn**
Minimale	8,0	<LD	<LD	<LD	6,7	<LD	5,4	<LD	16,6	27,2
1er quartile	10,0	<LD	<LD	25,8	10,2	12,6	19,6	<LD	23,2	44,1
Médiane	12,1	<LD	<LD	28,7	19,3	16,2	23,5	<LD	25,7	59,6
Moyenne	13,9	<LD	<LD	35,1	27,3	18,8	30,2	<LD	34,1	60,2
3ème quartile	18,4	<LD	<LD	45,4	22,3	25,7	33,5	<LD	49,1	71,9
Maximale	22,4	1,2	<LD	60,9	125,3	35,0	85,2	<LD	61,5	112,4

IV. Discussion

4.1 Détermination du fond pédo-géochimique naturel sur le territoire du SAN Ouest Provence

Dans l'objectif de déterminer des valeurs de teneurs naturelles en ETMM référentes sur le territoire, c'est-à-dire le FPGN, 36 sites représentant les principales occupations de sol ont été sélectionnés. Tous les horizons de sol caractérisés pour tous les sols ont été échantillonnés depuis le lancement de l'étude en 2012 et ont fait l'objet des analyses chimiques (par ICP-AES après minéralisation des échantillons à l'eau régale) afin d'évaluer les teneurs en 10 ETMM. Seuls les horizons les plus profonds ont été retenus pour calculer le FPGN. En revanche deux sites ont été écartés pour ce calcul en raison d'anomalies naturelles inexpliquées. Les valeurs obtenues dans le territoire sont représentées dans le tableau IV.1. Cd, Co et Sb ne sont pas détectés dans la majorité des cas. On peut observer que la médiane est, sauf pour Cu et Zn, toujours inférieure à la moyenne.

Tableau IV.1 : Teneurs en mg.kg-1 obtenues sur le territoire du San Ouest Provence

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Sb	Ni	Pb	V	Zn
Minimale	4,5	<LD	<LD	6,6	3,3	<LD	7,9	5,5	9,8	10,8
1er quartile	10,0	<LD	<LD	24,3	8,8	<LD	13,1	9,3	20,9	27,0
Médiane	13,8	<LD	<LD	33,1	14,3	<LD	19,8	16,0	28,0	44,6
Moyenne	15,0	<LD	<LD	33,2	13,3	<LD	22,6	17,8	31,5	41,1
3ème quartile	20,4	<LD	<LD	43,3	16,9	<LD	32,1	25,4	38,7	53,0
Maximale	26,1	1,0	15,7	62,4	30,7	<LD	38,9	41,7	62,7	66,4

4.1.1 Les gammes de valeurs de référence en ETMM sur le territoire Ouest Provence.

Il est proposé dans le tableau suivant (Tableau IV.2) des gammes de valeurs des teneurs en ETMM pour l'ensemble du SAN Ouest Provence.

Tableau IV.2 : Gamme de valeurs et FPGN du territoire de Ouest Provence (valeurs en $mg.kg^{-1}$)

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Gamme de valeurs	4,5 – 26,1	6,6 - 62,4	3,3 - 30,7	7.9 - 38,9	5,5 - 41,7	9,8 - 62,7	10,8 - 66,4
FPGN	15,0	33,2	13,3	22,6	17,8	31,5	41,1

4.1.2 Comparaison des gammes de valeurs avec celles des différents programmes de l'INRA et du BRGM réalisés

Les gammes de valeurs obtenues ont été comparées à différentes études et travaux réalisés en France en terme de fond pédo-géochimique dans le tableau IV.3. On peut remarquer que les valeurs de références calculées lors de cette étude sont, pour tous les éléments, inférieures aux valeurs limites issues de la réglementation sur l'épandage des boues d'épuration. Les gammes de valeurs proposées par l'IECP sont relativement cohérentes avec celles du programme ASPITET, néanmoins on observe quelques différences : les limites supérieures de la gamme ASPITET d' As et Cu sont plus faibles que celles de l'IECP avec 26.1 et 25 pour l'arsenic et 30.7 et 20 pour le cuivre. D'autre part, la borne inférieure de la gamme des valeurs en Pb est supérieure pour le programme de l'INRA avec 9 contre 5,5 pour l'institut. Cependant, il n'est pas à oublier que les résultats de la campagne ASPITET concernent une variété plus importante de type de sol et que la majorité des sols sont situées dans la partie Nord de la France avec des origines géologiques et des profils pédologiques probablement très différents. Les valeurs moyennes de référence issues de l'étude AIGRETTE

(horizons de surface) sont sensiblement proches pour V, Ni et Cr. La concentration moyenne en As est deux fois plus élevée pour l'étude IECP mais pour les éléments dosés restants (Zn, Pb et Cu), les concentrations sont plus faibles.

Tableau IV.3: Comparaison des valeurs de références et gammes de valeurs du SAN Ouest Provence avec les celles des autres programmes (Valeurs en $mg.kg^{-1}$)

	ETMM	As	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Teneurs max en ETM des sols permettant l'épandage des boues	**Valeurs limites**	-	2	150	-	100	1	50	100	-	300
Programme ASPITET de l'INRA	**Gamme de valeurs**	1 - 25	0.05 – 0.45	10 – 90	2 – 23	2-20	0.02 – 0.10	2 - 60	9 -50	-	10 -100
Programme AIGRETTE	**Valeurs de référence**	8	0.31	27	6.6	25	-	21	30	25	58
IECP	**Valeurs moyennes de référence**	15.0	-	33.2	-	13.3	-	22.6	17.8	31.5	41.1
IECP	**FPGN**	4.5 – 26.1	-	6.6 – 62.4	-	3.3 – 30.7	-	7.9 – 38.9	5.5 – 41.7	9.8 – 62.7	10.8 – 66.4

4.2 Facteur d'enrichissement et rapport Fe/ETMM

Définir l'impact de chaque paramètre sur la distribution des ETMM dans les différents profils de sol est très complexe étant donné la multitude de paramètres pris en compte (pH, COT, granulométrie, éléments majeurs…) et le nombre d'ETMM considérés lors de l'étude.

Il est cependant possible de déterminer si ces sites ont subi une contamination anthropique de surface par dépôt atmosphérique ou stockage de produits pollués. En effet, les teneurs en ETMM peuvent s'accroître dans les couches supérieures des sols du fait d'une utilisation de fertilisants (organiques, épandages de boues) ou de retombées atmosphériques en lien avec les activités anthropiques. Plusieurs outils d'évaluation de la contamination des sols existent. Le choix s'est porté sur deux indicateurs : le facteur d'enrichissement avec le scandium et le rapport Fe/ETMM avec la profondeur (Redon et al., 2013).

4.2.1 Facteur d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (FE) permettent d'identifier les contaminations anthropiques par rapport aux teneurs naturelles présentes dans les sédiments (Redon et al., 2013). Le plus fréquemment, les calculs de facteurs d'enrichissement s'effectuent avec l'aluminium qui est un élément conservatif avec une concentration qui n'est pas supposée variée avec la profondeur en milieu naturel (Tessier, 2012). La silice peut également être utilisée. Néanmoins, après les mesures d'éléments majeurs à la fluorescence X, sont apparues des irrégularités dans les concentrations d'Al et de Si pour plusieurs sites. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un groupe industriel de production et de transformation d'aluminium à Port de Bouc, commune voisine de Fos-sur-Mer. Le choix de l'élément s'est alors redirigé vers le scandium (Sc), un terre rare.

Le calcul du facteur d'enrichissement est le suivant :

$$\mathbf{FE} = \frac{\mathbf{[ETMM] / [Sc]\ (horizon\ de\ surface)}}{\mathbf{[ETMM] / [Al]\ (horizon\ profond)}}$$

Lorsque le facteur d'enrichissement est inférieur à 2, on considère que l'enrichissement anthropique est inexistant ou très faible. Les facteurs d'enrichissement peuvent être regroupés en 5 classes :

Tableau IV.4 : Classes des facteurs d'enrichissement (Tessier, 2012)

EF<2	Enrichissement inexistant ou faible
2<EF<5	Enrichissement modéré
5<EF<20	Enrichissement significatif
20<EF<40	Enrichissement très fort
EF>40	Enrichissement extrême

Le tableau IV.5 présente les facteurs d'enrichissement calculés avec Sc pour chaque site et chaque ETMM exceptés Co, Cd et Sb puisque leurs concentrations sont sous le seuil de détection empêchant donc le calcul du FE.

Tableau IV.5 : Facteurs d'enrichissement calculés avec le scandium

Localité	Occupation sol	Site	As	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Istres(Entressen)	Crau sèche	1	0,91	1,07	0,94	0,81	0,96	0,95	1,15
Istres(Entressen)	Crau sèche	2	0,89	1,07	1,68	0,96	1,39	1,07	1,46
Istres	Terrain colluvial cultivé	3	1,02	1,20	1,56	1,10	1,44	1,17	1,34
Grans	Terrain colluvial cultivé	4	1,01	0,66	1,13	0,87	2,34	1,10	1,44
Miramas	Zone collinéaire	5	1,02	2,59	1,34	1,09	1,41	1,08	1,38
PSL	Plaine du rhône	6	0,98	1,36	1,07	1,03	1,01	0,98	1,26
PSL	Plaine du rhône	7	0,91	1,00	2,36	1,04	1,49	1,06	1,54
Miramas	Terrain colluvial non cultivé	8	1,18	1,03	1,41	0,89	1,34	0,94	1,22
Miramas	Terrain colluvial cultivé	9	1,18	0,82	5,34	0,96	2,24	0,95	2,04
PSL	Cordon rivulaire	10	1,10	1,10	1,34	0,98	2,72	1,10	1,74
PSL	Zone d'eau salée	11	0,74	1,16	1,30	1,14	2,17	0,86	1,35
PSL	Zone d'eau salée	12	0,93	2,05	1,19	1,49	2,16	1,30	1,82
PSL	Zone d'eau salée	13	0,74	2,22	1,40	1,08	5,90	1,25	1,87
Fos-sur-Mer	Zone d'eau douce	14	4,25	2,66	9,60	1,28	11,90	2,71	17,87
Fos-sur-Mer	Zone d'eau douce	15	1,34	2,58	1,55	0,78	4,00	1,96	2,15
Fos-sur-Mer	Crau humide	16	0,69	0,28	0,85	0,31	1,39	0,60	1,37
Istres	Zone collinéaire	17	1,13	1,19	2,10	1,25	1,79	1,19	1,65

On observe que la majorité des valeurs sont comprises entre 1 et 2 (valeurs orange). Les valeurs de FE >2 sont en rouge et témoignent d'un enrichissement anthropique modéré. On remarque facilement que Pb est l'élément qui ressort le plus avec un enrichissement présent dans 8 sites sur 17. Pour Cr, il y a 5 sites mais les facteurs ne sont pas très élevés car ils n'excèdent jamais 3 contrairement au Zn où le facteur le plus élevé atteint presque 18. Cependant, les facteurs calculés pour le site 14 à Fos-sur-Mer ne sont ni interprétable ni recevable puisque la concentration de scandium en profondeur est quatre fois plus élevée que celle en surface. Ce site n'a donc pas été pris en compte dans la suite de ce paragraphe.

Le graphique suivant (Figure IV.1) représente la moyenne des facteurs d'enrichissement par occupation de sol pour chaque élément. On observe comme précédemment que Pb est l'élément qui possède un FE>2 le plus souvent, à savoir en zone rivulaire, en zone d'eau salée et d'eau douce avec un FE égal à 4. Le site en zone d'eau douce se démarque des autres puisque 3 éléments (Cr, Pb, Zn) dépassent 2 contre 1 élément maximum pour les autres occupations. Les FE en cuivre se situent quel que soit l'occupation toujours entre 1 et 2 sauf dans les terrains colluviaux cultivés où FE=2,63. Ceci s'explique par le site 8 qui possède une concentration très élevée en Cu dans l'horizon inférieur.

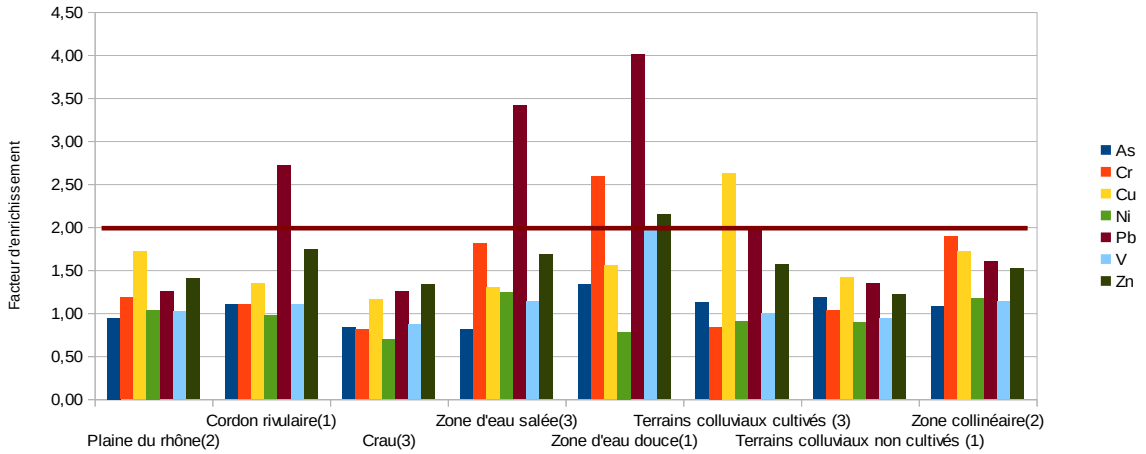


Figure IV.1 : Facteurs d'enrichissement moyens par occupation de sol pour chaque ETMM

On peut également orienter les résultats par commune cette fois (Figure IV.2). En effet, l'enrichissement anthropique de surface est, probablement dû, en grande partie, aux retombées atmosphériques d'ETMM liées aux activités industrielles du territoire. Il est peut-être plus pertinent de présenter les résultats sous cette forme. On retrouve à Miramas un enrichissement anthropique en Cu s'élevant à FE=2,70 s'expliquant par la présence du site colluvial 8 présentant une anomalie naturelle en cuivre. Les autres communes sauf Istres présentent un enrichissement modéré en Pb avec des valeurs de FE comprises entre 2 et 2,60.

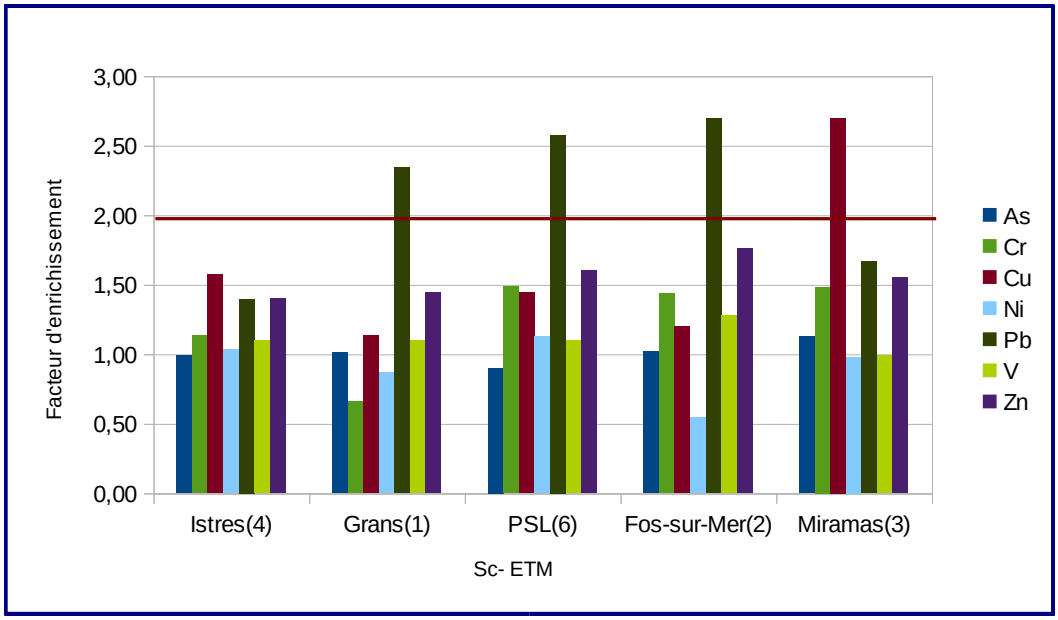


Figure IV.2 : Facteurs d'enrichissement moyens par commune pour chaque ETMM

4.2.1 Rapport Fe/ETMM avec la profondeur

L'indicateur Fe/ETMM a également été choisi car il permet de visualiser assez facilement l'évolution des teneurs en ETMM dans un profil de sol. Le fer étant un élément chimique constituant la croûte terrestre tout comme les ETM et subissant les mêmes phénomènes de pédogénèse (Redon et al, 2013) on suppose que les teneurs devraient évoluer de façon proportionnelle avec celles des ETMM dans un milieu naturel. C'est pourquoi, l'évolution du rapport Fe/ETM avec la profondeur renseigne sur le caractère naturel des teneurs en éléments traces métalliques mesurées dans chaque site. En d'autres termes, partant du postulat que les sites prélevés sont naturels, on devrait retrouver des rapports constants avec la profondeur. Les profils d'évolution des rapports Fe/ETMM des 17 sites ne seront pas présentés mais quelques exemples seront traités. Le graphique IV.3 représente l'évolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur sur le site 1 à Istres en Crau sèche.

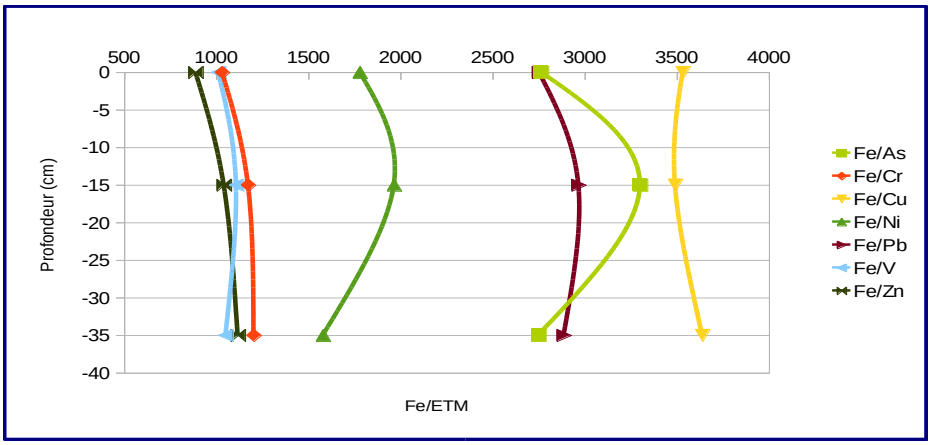


Figure IV.3 : Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 1

Cette figure montre que les rapports sont presque constants avec la profondeur pour Zn, V, Cr, Cu et Pb. En revanche, les rapports Fe/As et Fe/ Ni n'ont pas la même dynamique avec la profondeur. Dans les deux cas, les rapports sont plus importants dans l'horizon intermédiaire à 15 cm dénotant d'une concentration en As et Ni donc plus faible dans cet horizon. La texture fine d'argile limono-sableuse est identique tout le long du profil de sol.

Le graphique suivant (Figure IV.4) présente l'évolution des rapports Fe/ETMM du site colluvial 4 situé au nord du territoire et cultivé en Foin de Crau. La dynamique est la même pour tous les éléments excepté le plomb. On constate que les rapports sont toujours plus faibles dans l'horizon superficiel que dans l'horizon suivant. Le taux de MO est 4 fois plus élevée, or la MO est capable de se complexer ETMM et d'en réduire leur mobilité (Juste, 1995). Les concentrations en ETMM peuvent aussi être plus élevées en surface dû à l'apport d'engrais des pratiques culturales. Cependant, les rapports redeviennent équivalents, pour la plupart des éléments, dans le troisième horizon. Dans la suite du profil, les concentrations en ETMM chutent de nouveau dans l'horizon le plus profond pour atteindre des valeurs proches de celles trouvées dans le deuxième horizon. Le plomb a une dynamique différente de tous les autres éléments puisque les rapports Fe/Pb ne cessent d'augmenter avec la profondeur passant de 2000 à 6000. Le plomb étant en général considéré comme peu mobile dans les milieux naturels (Sterckeman et al, 2000), il a donc tendance à s'accumuler dans les horizons superficiels des sols. Le pH est le facteur qui influence le plus la mobilité du plomb (Swaine, 1986), la solubilité diminue avec l'élévation du pH.

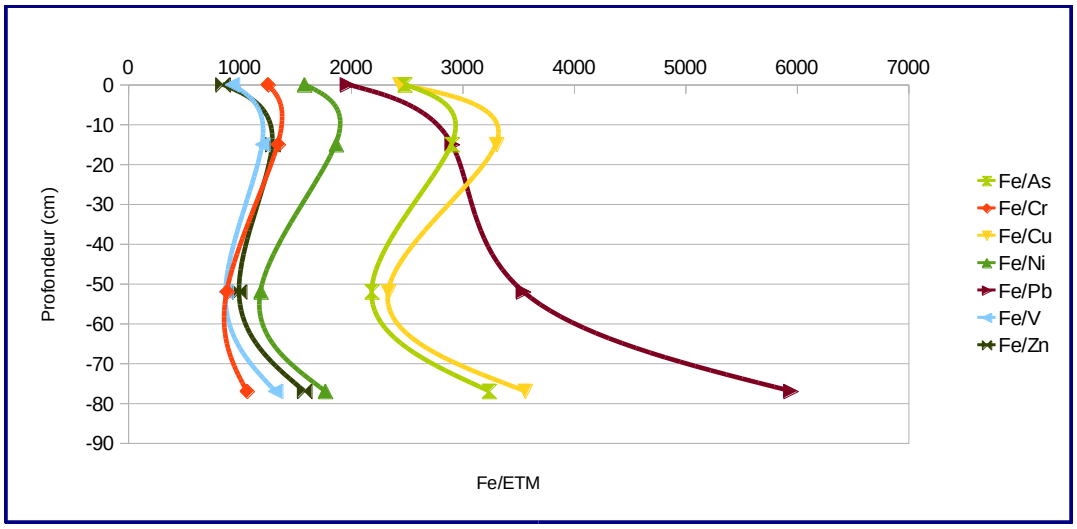


Figure IV.4 : Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 4

Le graphique suivant (Figure IV.5) concerne l'évolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur sur le site 10 située à Port-Saint-Louis du Rhône en zone de cordon rivulaire. On observe quel que soit l'élément considéré, que les rapports Fe/ETMM augmentent de l'horizon de surface à l'horizon en dessous (10 cm). L'augmentation est beaucoup plus brutale pour le cuivre et le plomb, la valeur double même pour Pb. Le pH est très peu mobile dans les milieux naturels comme l'ont démontré les travaux de Sterckeman et al, 2000. Ensuite, avec la profondeur et sauf pour Pb, les rapports n'augmentent que très peu jusqu'à 50 cm. Malgré une rupture de pente dans la courbe du Pb, les rapports continuent à croître avec la profondeur. Par contre, le taux de MO de 11% en surface contre 3 en profondeur pourrait éventuellement justifier cette évolution. Ce site n'est pas évident à caractériser car il est situé à proximité du grand Rhône, par conséquent ce sol repose sur les alluvions du fleuve. Il est donc difficile de faire la connexion entre les teneurs en ETMM et la nature de la roche mère ; chaque horizon pouvant être constitué d'alluvions provenant des altérations de différentes roches mères, fonction du bassin versant alimentant le fleuve. Malgré tout, étant donnée l'allure des courbes, on aurait tendance à pencher pour l'hypothèse d'enrichissement anthropique de surface par retombées atmosphériques. Toutefois, la pollution d'un sol n'est pas homogène et présente, pour l'horizon de surface, des variations à l'échelle métrique et pluri-métrique (Assadian et al, 1998 ; Sterckeman et al, 2000).

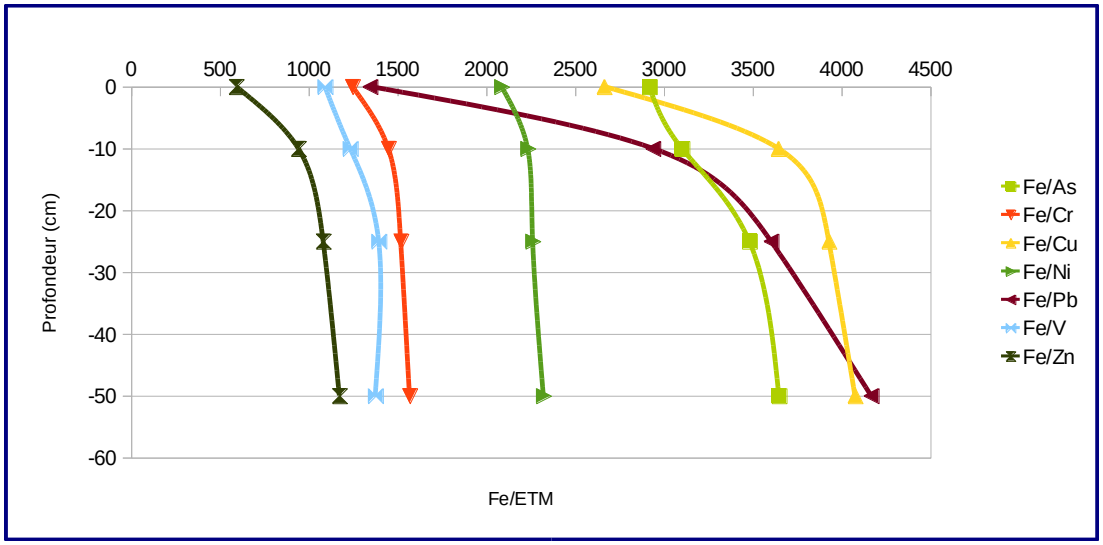


Figure IV.5 : Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 10

On terminera cette série d'exemples par le site 15 localisé à Fos-sur-Mer en zone d'eau douce (Figure IV.6). Premièrement, on remarque que l'allure des courbes est différente pour chaque élément. Néanmoins, on peut en retirer des grandes dynamiques. La première réunissant le nickel et le zinc qui ont tous deux l'amplitude de variation des rapports avec la profondeur la moins grande. On note tout de même une hausse légère générale, sans rupture de pente, traduisant de teneurs en ETMM plus fortes en surface. La deuxième catégorie rassemble V, Cr et As où les rapports Fe/ETMM sont très légèrement supérieurs à 13 cm de profondeur puis augmentent très largement dans l'horizon profond ; les rapports sont respectivement 3, 4 et 2 fois plus grands pour V, Cr et As. Les deux derniers éléments n'ont pas la même dynamique entre eux. La concentration en Pb diminue très vite dans les 12 premiers centimètres puis stagne dans le reste du profil. Les rapports Fe/Cu augmentent traduisant d'une diminution de la teneur en cuivre mais de manière plus régulière que le plomb, la hausse dans les rapports étant d'environ 2000 chaque 12 cm. Globalement, sur le site 15 de Fos-sur-Mer, les concentrations en ETMM sont toujours plus élevées en surface, notamment le plomb dont la teneur est anormalement élevée dans l'horizon de surface (85.22 $mg.kg^{-1}$). Cet enrichissement de surface est probablement anthropique dû à des retombées diffuses régionales, mais aussi peut être dû aux retombées péri-industrielles puisque le site se trouve à moins de 5 km à vol d'oiseau d'un grand site sidérurgique.

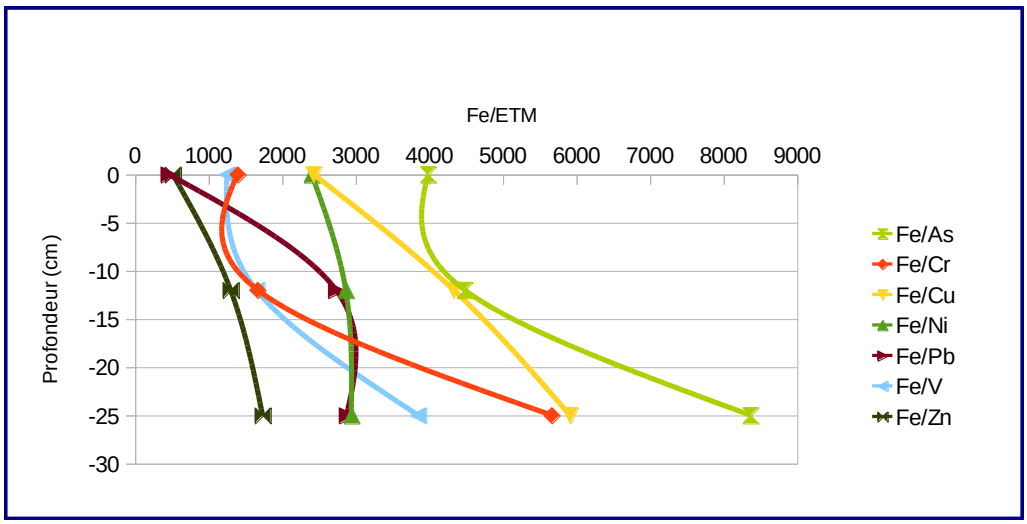


Figure IV.6 : Evolution des rapports Fe/ETMM en fonction de la profondeur dans le site 15

4.3 Corrélations entre ETM

La matrice de corrélation est un outil permettant de regrouper les corrélations de plusieurs variables entre elles et de déterminer comment deux variables varient l'une par rapport à l'autre. Le coefficient de corrélation « r » varie de -1 à 1. Plus la valeur se rapproche de l'une des bornes, plus la corrélation entre les variables est forte. Des coefficients positifs signifient que les deux paramètres varient dans le même sens, on parle de corrélation positive, si les valeurs sont négatives, les paramètres sont anti-corrélés.

Dans ce cas, cet outil peut nous permettre de visualiser les affinités entre les ETMM mesurés. La matrice de corrélation a été créée en prenant en compte les teneurs des 8 ETMM détectés à l'ICP-AES ainsi que du pourcentage d'argile et ce pour les 17 horizons de profondeur. Le tableau IV.6 présente les corrélations entre les différentes variables.

Tableau IV.6 : Coefficients de corrélations obtenus sur les horizons de profondeur

	As	*Co*	*Cr*	*Cu*	*Ni*	*Pb*	*V*	*Zn*	*Argile*
As	1								
Co	0,81	1							
Cr	0,84	0,73	1						
Cu	0,00	-0,14	0,06	1					
Ni	0,83	0,85	0,93	0,01	1				
Pb	0,68	0,61	0,50	0,21	0,52	1			
V	0,95	0,87	0,89	0,03	0,91	0,66	1		
Zn	0,93	0,87	0,70	-0,09	0,77	0,68	0,89	1	
Argile	0,55	0,43	0,49	0,37	0,59	0,63	0,62	0,50	1

On remarque premièrement qu'aucuns couples d'ETMM sont anti-corrélés exceptés pour Cu/Co et Zn/Cu avec des coefficients relativement faibles, respectivement (-0,14 et -0,09). Le reste des résultats signifie que la teneur en ETMM varie de la même manière. Les relations sont réciproques. De plus, on peut observer plus précisément que les corrélations positives ne sont pas toujours aussi fortes. On peut en classer 3 catégories :

- La première regroupant les ETMM ayant un coefficient de corrélation relativement faible (<0,5) comme Cu/Cr ou Ni/Cu par exemple
- La deuxième concernant les ETMM corrélés moyennement (0,5< r <0,7) comme par exemple Pb/As ou V/Pb
- La troisième regroupant les corrélations positives avec r > 0,7. Ce groupe est le plus nombreux puisque 14 couples d'éléments y sont présents. Les coefficients pour Ni/Cr, V/As et V/Ni dépassent même 0,9.

La corrélation entre les ETMM et la teneur en argile est moyenne et positive et globalement uniforme puisque l'ensemble des coefficients se trouve aux alentours de 0,50.

Conclusion et perspectives

La formation du sol résulte et dépend de plusieurs facteurs de pédogénèse : La nature du substrat géologique, le climat, la topographie, le temps et les différents agents biologiques (espèces animales et végétales et l'homme). Le sol est une ressource non renouvelable et est soumis à plusieurs menaces. La Commission Européenne dans le cadre de la protection des sols a défini les huit principales menaces qui pèsent sur le sol. La pollution des sols et plus précisément la contamination métallique et métalloïde en fait partie. Il n'existe pas de cadre réglementaire spécifique et l'Etat demande de se référer au fond pédogéochimique naturel local afin de caractériser et cibler les pollutions potentielles. Déterminer ces valeurs de référence en ETMM s'avère très important pour prendre les décisions d'aménagement du territoire concerné ou de réhabiliter les sols pollués.

Mon stage, dans le cadre de l'étude lancée par l'Institut éco citoyen en 2012, a porté sur la caractérisation des teneurs naturelles en ETMM sur le territoire du SAN Ouest Provence. Ce projet vient appuyer l'étude AIGRETTE réalisée sur le territoire par le BRGM. Pour mener à bien cette étude, 34 sites représentatifs des occupations de sols dominantes du territoire ont été sélectionnés sur les six communes de la région d'étude. L'analyse des ETMM a été réalisée à l'ICP-AES et a permis d'approfondir les connaissances sur les teneurs en ETMM et de proposer des valeurs de référence ou FPGN sur le territoire.

Les résultats ne présentent aucune anomalie naturelle en comparaison des valeurs du programme national ASPITET réalisé par l'INRA. Le FPGN proposé est relativement cohérent avec l'étude AIGRETTE. Les valeurs moyennes sont sensiblement proches pour V, Ni et Cr ; la concentration en As est en revanche deux fois plus élevée que cette de l'étude AIGRETTE. Pour Zn, Pb et Cu, les valeurs de l'étude de l'IECP sont plus faibles. Concernant les 17 sites de la campagne 2014, les facteurs d'enrichissement mettent en avant un enrichissement anthropique de surface modéré en Pb (FE >2) à Grans, Port-Saint-Louis-du Rhône et Fos-sur-Mer et un enrichissement modéré également en Cu sur la commune de Miramas avec FE = 2,70. Les autres éléments présentent des facteurs d'enrichissement faibles compris entre 0,50 et 1,75. De plus les rapports Fe/ETMM à Fos-sur-Mer notamment augmentent avec la profondeur pour l'ensemble des ETMM traduisant d'un enrichissement en surface d'origine anthropique. Les rapports en zone de cordon rivulaire à Port-Saint-Louis du Rhône sont très inférieurs dans l'horizon de surface pour tous les éléments et de façon encore plus marquée pour Pb nous portant à croire à un impact issu de l'activité industrielle sur la qualité des sols.

Néanmoins, l'évolution des teneurs en ETMM avec la profondeur requiert une analyse plus poussée afin d'établir des corrélations entre les ETMM et les paramètres descriptifs du sol (granulométrie, pH, carbone organique total, matières organiques …) et d'expliquer la mobilité des ETMM dans les différents profils de sols. D'autre part, lors des prélèvements, en plus des échantillons prélevés pour l'analyse des ETMM, chaque horizon a été échantillonné et conservé et congelé dans des boîtes d'aluminium dans le but de réaliser les analyses en hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les HAP sont des composés présents dans tous les milieux et peuvent présenter une forte toxicité. Les 17 échantillons de surface de la campagne 2014 ont donc été envoyés Laboratoire de Chimie de l'Environnement et sont actuellement en cours d'analyse.

Références bibliographiques

Arles, Bouteyre et Duclos. 1994. Carte pédologique de la France 1/100000 N-22. 304 p

Assadian. N.W., Esparza L.C., Fenn L.B., Ali. A.S., Miyamoto. S., Figueroa. U.V, Warrick A.W.,1998. Spatial variability of heavy metals in irrigated alfalfa fields in the upper Rio Grande River basin. Agricultural water management 36, 141-156.

ATSDR. Toxicological Profiles for nickel. [en ligne]. Agency for Toxic Substances and Disease

Austruy A. 2012. Aspects physiologiques et biochimiques de la tolérance à l'arsenic chez les plantes supérieures dans un contexte de phytostabilisation d'une friche industrielle. Thèse de l'Université Blaize Pascal, 300 p.

Baize Denis. 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Editions Quae, 408 p

Baize Denis. 2009. Eléments traces dans le sol. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. Courrier de l'environnement de l'INRA n°57. p 63-72

Baize, 2000.Teneurs totales en " métaux lourds " dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET. Le Courrier de l'environnement n°39.

BASOL.2014. Outil cartographique de INDIQUASOL. Disponible sur : <http://indiquasol.gissol.fr/geoindiquasol/main.php> (consulté le 25.07/2014)

BRGM ; Ouest Provence ; SAEM 13 développement ; EcoMed ; Aria Technologies. 2008. AIGRETTE PHASE 2. Investigations et résultats relatifs à la qualité des sols de surface au droit du territoire du SAN Ouest Provence. 407 p.

BRGM. 1969. Carte géologique de la France à 1/50000. Eyguières XXX-43. Notice explicative 31 p

BRGM. 1969. Carte géologique de la France à 1/50000. Istres XXX-44-45. Notice explicative 49 p

BRGM. 1971. Carte géologique de la France à 1/50000. Salon-de-Provence XXXI-43. Notice explicative. 21 p

BRGM. 1972. Evaluation des ressources hydrauliques. Carte hydrogéologique du département des Bouches-du-Rhône. Notice explicative. 47 p

BRGM. 2005. Prise en compte de la problématique des risques liés aux falaises côtières dans l'aménagement du territoire en PACA, BRGM/RP-53951-FR, 81 p

BRGM.2009 - AIGRETTE Phase 4 - Investigations et résultats relatifs à la qualité des eaux sur le territoire du SAN Ouest Provence, BRGM/RP-57278-FR, 205 p

Camobreco V., Richards B.K, Steenhuils T.S., Peverly J-H., Mc Bride M.B.1996.Movement of heavy metals through undistrubed and homogenized soil columns. Soils Science 161(11) 740-750

Citeau. 2008. Transfert eaux-sols-plantes de micropolluants : état de connaissances et application aux eaux de ruissellement urbaines. Rapport de l'Agence de l'Eau Seine Normandie. INRA Ed. 103 p

CITEPA, 2010. Emission dans l'air en France. Substances relatives à la contamination par les métaux lourds. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.

Clauzon, Ambert et Vaudour.1990. Cartographie géomorphologique de la Basse-Provence rhodanienne. p75-82

Dère C. 2006. Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols. Thèse de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon. 124 p

Environnement Canada et Santé Canada. 1994. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation pour le chrome et ses composés.

Gis Sol. 2011. Synthèse sur l'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 24 p

HSDB. Copper (I) oxide. [en ligne]. Hazardous Substances Data Banks National Library of

IARC.1989. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, World Health Organization, vol 47.

INERIS, 2013. Evaluation de l'état des milieux et des risques sanitaires. Démarche intégrée pour la gestion des émissions de substances chimiques par les installations classées.104 p

INERIS. 2003. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 90 p

INERIS. 2005. Cuivre et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 66 p

INERIS. 2006. Cobalt et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 55 p

INERIS. 2006. Nickel et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 71 p

INERIS. 2007. Antimoine et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 87 p

INERIS. 2010. Arsenic et ses dérivés inorganiques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 124 p

INERIS. 2010. Zinc et ses principaux composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 87 p

INERIS. 2011. Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 82 p

INERIS. 2011. Chrome et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 97 p

INERIS. 2012. Vanadium et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 78 p

INRS. 2012. Fiche toxicologique FT 75 : Zinc et composés minéraux, 12 p

IREP. 2012. Rapport Français des Emissions Polluantes.

Juste. C., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations

Larrose A. 2011.Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de l'Université Bordeaux 1. 387 p

Matera V. 2001. Etude de la mobilité, de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 231 p

Medicinen, 2002. Disponible sur : <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> (consulté le 10.07.2014)

Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire. 2009. Eléments de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées. 15 p

Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire. Circulaire du 03/12/93 relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués. Disponible sur : <http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/8251> (consulté le 13.07.2014)

Redon, P.O., Bur, T., Guiresse, M., Probst, J.L., Toiser, A., Revel, J.C., Jolivet, C., Probst, A.2013. Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. Geoderma, 206, 112–122.

Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services, 1997 .Disponible sur : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.html> (Consulté le 10.07.2014)

Sterckeman. T., Douay. F., Proix. N, Fourrier. H. 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environmental Pollution 107, p 377-389

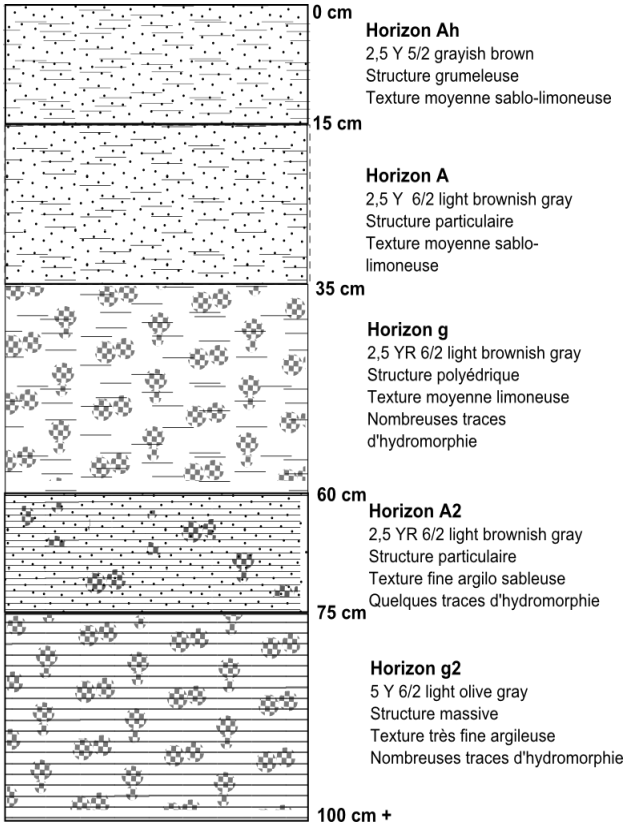
Tessier A. et Turner D. 1995. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, 679 p

Tessier E., 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire parles métaux/métalloÏdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse de doctorant-Université du Sud Toulon-Var. 291 p

Annexe 1: Fiche de sol – Site 11

Port Saint-Louis du rhône	**PRÉLÈVEMENT ET ANALYSES DE SOL**	Institut écocitoyen pour la connaissance des pollutions
Commune : Port Saint-Louis du Rhône	N° de placette : 11-14	Date prélèvement : 15/04/14

Occupation du sol : zone marécageuse – eau salée
Situation : Nord de PSL
Altitude : 2 m
Coordonnées géographiques : N 43°25'06.0" E 004°46'42'1"
Météo : ensoleillé - vent fort
Température de l'air : 14 °C
Végétation : Roseaux-graminées-carex-tamaris-salicorne en buisson
Description synthétique du profil : Sol salin sableux argileux d'alluvions fluvio-pâlustres à hydromorphie peu profonde- Rédoxisol
Présence ou non d'une nappe/profondeur : non

Photo du profil	**Schéma d'interprétation du profil**
	

Description des horizons

Profondeur (cm)	Nom de l'horizon	Description complète: Texture, couleur, structure, porosité, propriétés mécaniques, taches, etc...
0-15 cm	Ah	Couleur brun foncé, 2,5 Y 5/2 grayish brown, structure grumeleuse, texture moyenne sablo-limoneuse, effervescence moyenne, nombreuses racines, horizon moyennement compact, transition peu nette
15-35 cm	A	Brun clair, 2,5 Y 6/2 light brownish gray, structure particulaire, texture moyenne sablo-limoneuse, effervescence moyenne, quelques racines, horizon compact, transition nette
35-60 cm	g	Gris, 2,5 Y 6/2 light brownish gray, structure polyédrique, texture moyenne limoneuse, effervescence moyenne, pas de racines, nombreuses traces d'hydromorphie, horizon compact, transition nette
60-75 cm	A2	Brun, 2,5 Y 6/2 light brownish gray, structure particulaire, texture fine argilo-sableuse, effervescence moyenne, quelques traces d'hydromorphie, horizon moyennement compact, transition nette
75-100 cm+	g2	Gris, 5 Y 6/2 light olive gray, structure massive, texture très fine argileuse, effervescence moyenne, nombreuses traces d'hydromorphie, horizon compact

Annexe 2 : Teneurs en ETMM pour chaque horizon de sols

Zone d'eau douce (2)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
14-14-H1	Fos-sur-Mer	5	8,0	0,3	3,6	6,5	20,7	2,7	33,5	16,6	101,8
14-14-H2	Fos-sur-Mer	20	9,2	0,4	4,7	5,2	23,1	3,9	45,5	23,9	81,1
14-14-H3	Fos-sur-Mer	60	7,4	0,1	6,9	9,6	8,5	8,4	11,1	24,2	22,5
15-14-H1	Fos-sur-Mer	12	9,8	0,6	7,2	28,0	16,1	16,2	85,2	31,2	75,8
15-14-H2	Fos-sur-Mer	25	8,9	0,1	6,7	23,8	9,2	13,8	14,5	24,0	30,5
15-14-H3	Fos-sur-Mer	35	4,5	0,1	5,4	6,6	6,4	12,8	13,1	9,8	21,7
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Zone d'eau salée (3)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
11-14-H1	PSL	15	10,2	0,4	7,6	28,7	10,2	18,5	22,7	25,7	47,2
11-14-H2	PSL	35	11,7	0,7	9,1	29,8	9,1	20,1	12,3	27,8	37,5
11-14-H3	PSL	60	18,7	0,6	11,4	34,6	12,4	25,0	11,2	38,1	46,7
11-14-H4	PSL	75	16,2	0,3	9,8	26,4	8,9	20,5	7,9	27,0	39,3
11-14-H5	PSL	100	26,1	0,5	13,4	47,1	14,9	30,9	19,9	56,5	66,4
12-14-H1	PSL	5	22,4	0,9	12,2	57,2	19,3	27,3	46,8	56,4	112,4
12-14-H2	PSL	15	27,0	1,1	12,5	47,1	19,3	27,4	33,7	54,8	89,8
12-14-H3	PSL	20	25,3	0,5	11,3	24,5	15,6	17,7	20,7	36,1	58,9
12-14-H4	PSL	70	20,7	0,3	9,9	24,1	13,9	15,8	18,7	37,4	53,2
13-14-H1	PSL	15	8,4	0,2	7,7	25,6	8,7	11,8	59,8	23,4	68,2
13-14-H2	PSL	50	8,7	0,2	8,0	18,2	4,0	7,6	9,5	15,4	29,3
13-14-H3	PSL	70	10,8	0,2	8,2	11,1	6,0	10,5	9,7	18,0	35,1
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Crau sèche (2)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
1-14-H1	Istres	1	19,2	0,3	7,3	51,3	15,0	29,8	19,2	52,4	59,6
1-14-H2	Istres	15	17,3	0,5	9,0	48,7	16,4	29,1	19,3	51,6	54,9
1-14-H3	Istres	35	19,3	0,4	15,7	44,0	14,6	33,5	18,3	50,4	47,4
2-14-H1	Istres	15	17,2	0,6	7,9	45,4	22,3	24,0	19,5	44,4	60,8
2-14-H2	Istres	25	26,4	0,5	9,4	52,2	20,2	29,1	23,1	53,5	54,7
2-14-H3	Istres	45	25,2	0,5	10,3	55,0	17,2	32,6	18,2	54,2	54,0
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Crau humide (1)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
16-14-H1	Fos-sur-Mer	20	10,0	0,0	8,9	11,4	13,3	9,5	23,6	20,9	54,4
16-14-H2	Fos-sur-Mer	40	13,8	0,2	8,1	25,2	9,4	20,6	12,8	22,7	31,9
16-14-H3	Fos-sur-Mer	50	9,3	0,3	8,2	26,3	10,1	19,9	10,9	22,6	25,6
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Cordon rivulaire (1)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
10-14-H1	PSL	10	18,4	1,2	10,7	43,0	20,1	25,7	39,9	49,1	90,6
10-14-H2	PSL	25	20,2	0,7	12,0	43,3	17,2	28,1	21,3	50,8	66,5
10-14-H3	PSL	50	17,8	0,6	11,8	40,8	15,8	27,4	17,2	44,4	57,3
10-14-H4	PSL	77	17,4	0,8	11,8	40,4	15,6	27,3	15,2	46,1	54,0
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9

Plaine du rhône (2)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
6-14-H1	PSL	3	8,0	0,6	5,9	26,1	7,0	13,6	5,4	19,8	31,2
6-14-H2	PSL	13	7,8	0,4	6,1	21,1	6,9	14,5	5,5	21,0	32,5
6-14-H3	PSL	43	9,2	0,4	6,9	20,6	6,4	13,4	6,3	21,2	28,6
6-14-H4	PSL	83	12,2	0,5	9,2	28,6	9,8	19,7	8,1	30,2	36,9
7-14-H1	PSL	15	12,8	0,5	8,4	26,0	31,4	17,9	13,0	27,7	52,3
7-14-H2	PSL	40	13,6	0,8	8,4	31,8	30,8	17,6	13,5	27,8	50,3
7-14-H3	PSL	85	13,6	0,5	8,2	25,1	12,9	16,6	8,4	25,3	32,9
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Zone collinéaire (2)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
5-14-H1	Miramas	3	10,0	0,3	5,9	60,9	7,3	13,1	19,6	24,1	27,3
5-14-H2	Miramas	18	10,6	0,4	6,7	25,3	5,9	13,0	15,0	24,1	21,3
17-14-H1	Istres	1	12,1	0,1	9,9	36,0	6,7	15,9	23,5	24,6	44,1
17-14-H2	Istres	10	12,6	0,1	9,0	30,6	4,8	15,7	18,7	25,6	31,9
17-14-H3	Istres	22	12,5	0,2	8,4	35,4	3,7	14,9	15,4	24,0	31,3
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Terrains colluviaux cultivés(3)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
3-14-H1	Istres	10	22,0	1,2	11,6	59,9	27,1	35,0	29,5	61,5	71,9
3-14-H2	Istres	25	21,4	1,2	11,7	55,2	17,9	31,3	23,8	51,4	58,0
3-14-H3	Istres	35	20,9	1,0	11,6	48,3	16,8	30,9	19,7	50,7	51,7
4-14-H1	Grans	3	21,4	1,0	12,0	42,3	21,8	33,5	27,0	56,8	62,5
4-14-H2	Grans	15	21,8	0,8	12,9	47,2	19,2	34,0	21,8	52,7	49,0
4-14-H3	Grans	52	20,7	0,7	13,0	51,1	19,4	38,1	12,8	51,7	45,5
4-14-H4	Grans	77	18,9	0,8	10,9	57,6	17,2	34,7	10,3	46,4	38,8
9-14-H1	Miramas	5	13,9	0,5	5,3	23,5	92,3	12,6	22,3	23,2	36,7
9-14-H2	Miramas	30	16,2	0,5	5,7	24,8	91,0	13,1	22,8	23,5	25,5
9-14-H3	Miramas	70	11,3	0,4	5,4	22,4	80,0	11,0	14,9	20,8	22,9
9-14-H4	Miramas	90	7,1	0,4	2,4	17,1	10,4	7,9	6,0	14,7	10,8
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9
Terrain colluviaux non cultivés (1)	**Commune**	**Prof (cm)**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
8-14-H1	Miramas	5	12,0	0,5	5,6	25,8	125,3	12,6	22,3	22,1	27,2
8-14-H2	Miramas	20	14,0	0,5	6,1	25,7	146,4	14,3	22,6	24,0	22,7
8-14-H3	Miramas	65	9,7	0,3	5,4	23,7	84,1	13,4	15,8	22,4	21,2
LD (mg/kg)			4,4	0,9	13,1	14,7	0,5	6,9	3,1	0,7	3,9

Résumé

Les concentrations en Eléments Traces Métalliques et Métalloïdes (ETMM) mesurées dans les sols résultent de l'altération des minéraux primaires des roches mais aussi d'apports liés aux activités humaines. Ce travail consiste à caractériser les teneurs naturelles en ETMM, c'est-à-dire le fond pédogéochimique naturel (FPGN), sur le territoire du SAN Ouest Provence. L'étude été lancée par l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) en 2012. Sur l'ensemble du projet, 34 sites ont été sélectionnés de manière à être le plus représentatif de l'occupation de sol du territoire. Les profils de sols ont été caractérisés pour chaque site et un échantillon par horizon de sol a été prélevé. Lors de la campagne d'échantillonnage 2014, 17 sites pour 57 échantillons ont été prélevés. Les analyses d'ETMM de chaque échantillon ont été réalisées à l'ICP-AES. Ces prélèvements ont pour objectif de caractériser les paramètres physico-chimiques des sols naturels de la zone d'étude et de proposer une gamme de valeurs de référence pour les 10 ETMM sélectionnés. Les résultats montrent que les teneurs naturelles calculées sont relativement cohérentes avec celle du programme national ASPITET de l'INRA avec néanmoins quelques différences. En effet, les limites supérieures de la gamme de valeurs de l'étude réalisée par l'Institut sont plus élevées pour As et Cu. Les valeurs moyennes de référence issues de l'étude AIGRETTE réalisée sur le territoire du SAN Ouest Provence par le BRGM sont sensiblement proches pour V, Ni et Cr de celles calculées lors de ce travail. La concentration moyenne en As est deux fois plus élevée pour l'étude IECP mais pour les éléments dosés restants (Zn, Pb et Cu), les concentrations sont plus faibles. Les calculs de facteurs d'enrichissement montrent un enrichissement anthropique modéré en Pb dans les sols de des communes de Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis du Rhône et Grans et un enrichissement en Cu modéré également sur la commune de Miramas.

Mots clés *: ETMM, teneurs naturelles, FPGN, facteur d'enrichissement, SAN Ouest Provence*

Abstract

Trace elements measured in the soils are caused by the degradation of the rocks' primary minerals but also by human activities. This study consists in defining the natural contents trace elements, that is to say the natural pedogeochemical background (NPGB), on the territory of SAN Ouest Provence. The « Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions » (IECP) started this study in 2012. During all the project, 34 sites were selected in order to be as representative as possible of the soil occupation of the area. The soil profiles were defined in each site and a sample was collected in each soil horizon. During the 2014 sampling campaign, 57 samples in 17 sites were collected. Trace elements analysis of each sample were made at the ICP-AES. The goal of those samples is to characterize the physico-chemical parameters of the naturel soils of the study area and to propose a scale of reference values for the 10 trace elements selected. The results show that the calculated natural contents are relatively coherent with those of the national program ASPITET of the INRA, despite a few differences. Indeed, the superior limits of the values scale of the study of the Institute are lower for As and Cu. The average reference values from the AIGRETTE study made on the territory of SAN Ouest Provence by the BRGM are roughly close to the values of this study for V, Ni and Cr. The average concentration in As is twice higher in the IECP study. However, concerning the remaining dosed element (Zn, Pb and Cu), the concentrations are lower. The calculation of the enrichment factors shows an anthropogenic enrichment moderated in Pb in the soils of the cities of Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis du Rhône and Grans and an enrichment moderated also in Cu in the city of Miramas.

Key words*: trace elements, natural contents, natural pedogeochemical background, enrichment factor, SAN Ouest Provence*