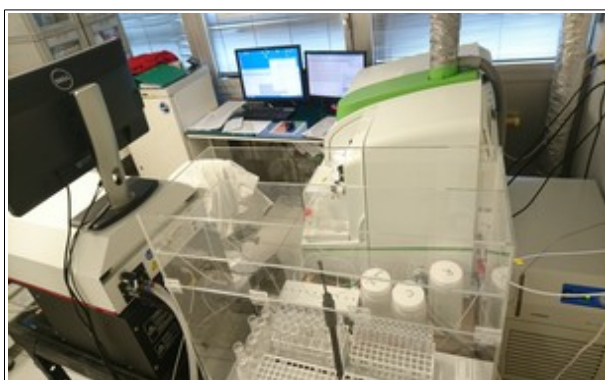


MESURE DE LA RESPIRATION DES SOLS COMME BIOINDICATEUR DE LA QUALITÉ DES SOLS

- Rapport de Stage - Septembre 2016 -



GUERRINI Xavier

MASTER 2^{ème} année Sciences de la Terre et de l'environnement - Ingénierie et géoscience pour l'environnement

Encadrement

AUSTRUY Annabelle : Chargée de missions sols et écotoxicité à l'IECP

LEMARCHAND Damien : Coordinateur du master

IMFELD Gwenaël : Tuteur Pédagogique

Choix des illustrations

La première photographie en haut à gauche représente en premier plan, une zone d'eau salée avec des flamants roses, au milieu le site d'Arcelor Mittal de Fos-sur-Mer, puis en arrière-plan le Mont Ventoux enneigé. Cette première image résume la zone d'étude avec sa diversité dans un espace restreint. La photographie en haut à droite est l'appareil de mesure LI-COR qui a servi aux mesures de respiration des sols sur le terrain. Au centre, la photographie présente un prélèvement de sol sur le site en friche d'Azur Chimie de Port-de-Bouc, avec en arrière-plan le port industriel. Les deux photographies en bas ont été prises au Laboratoire CEREGE, avec à droite la façade du bâtiment et à gauche la salle d'analyses ICP-MS.

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier tous les professeurs et intervenants du Master 2 en Ingénierie et Géoscience pour l'Environnement de Strasbourg pour l'ensemble de l'enseignement qui m'a été apporté.

Remerciement tout particulier pour le responsable de ces deux années de Master, Damien Lemarchand, qui malgré les péripéties du Master s'est toujours montré bienveillant à mon égard. Je remercie également Tania Quaranta qui a été présente tout au long du Master afin de m'orienter et de me conseiller. Mes remerciements vont aussi à mon tuteur pédagogique Gwenaël Imfeld pour sa participation.

Je remercie également Monsieur Philippe Chamaret, Directeur de l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, de m'avoir permis de faire ce stage enrichissant dans cette structure et pour son accueil chaleureux.

Je souhaite remercier tout particulièrement ma maîtresse de stage, Annabelle Austruy, chargée de mission Sols et Écotoxicité au sein de l'Institut, qui s'est montrée disponible, patiente et conciliante à l'égard de mon travail, mais aussi bienveillante et encourageante tout au long du stage. Merci vraiment de m'avoir permis de réaliser ce stage.

Mes remerciements vont, bien entendu, aussi au reste de l'équipe de l'IECP ; Sandra Alastra, Sylvaine Goix, Véronique Granier, Aude Ratier, Jocelyne Urban, Charles-Enzo Dauphin, Julien Dron et Gautier Revenko pour leur accueil chaleureux et leur bonne humeur ayant permis de m'intégrer aisément et de passer de bons moments durant ces 6 mois.

Je tiens aussi à remercier Bernard Angeletti, Jean-Paul Ambrosi et Catherine Keller du Laboratoire CEREGE de l'Université Aix-Marseille, pour m'avoir accueilli et pour leur accompagnement sur l'élaboration des protocoles et les différentes manipulations qu'il m'a été donné de réaliser.

Un grand MERCI

Résumé

Mots-clés : Respiration du sol – Bioindication – Contamination métallique et organique – Zone Industriale-Portuaire – Paramètres physico-chimiques du sol

La mesure de la respiration d'un sol représente l'activité de l'ensemble de sa faune et de sa flore. Cette simple mesure pourrait permettre d'effectuer un état des lieux de l'état biologique du sol. C'est dans cette optique que se porte cette étude proposée par l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) au cœur de la Zone Industriale-Portuaire (ZIP) de Fos-sur-Mer dans les Bouches-du-Rhône. Cette région connaît un impact anthropique très important entre l'industrie qui y est implantée depuis plus de 40 ans et l'agriculture qui a toujours eu une place prépondérante. Après à une étude des contaminations en Éléments Traces Métalliques (ETM) et en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), il sera jugé de la qualité de bioindication de la respiration du sol en réponse à la contamination. Une étude des paramètres physico-chimiques (pH, Matière Organique, Azote total, Textures, Granulométrie, Température) sera également menée pour évaluer leurs contributions dans la respiration des sols. L'étude se déroule sur 23 sites répartis en 7 ensembles pédologiques (zones d'eau douce et salée, plaine du Rhône, Crau sèche, terrain collinaire, zone agricole et sites industriels) à des distances plus ou moins importantes de la ZIP. Les résultats ont permis de montrer une réponse de la respiration des sols aux fortes contaminations du sol. Cependant, de nombreux paramètres jouent un rôle dans l'activité biologique d'un sol et perturbent donc la réponse de la respiration des sols pour de faibles contaminations de surface. L'utilisation de la respiration des sols comme bioindicateur de contaminations de surface nécessite donc la création d'un modèle incluant les principaux paramètres pédologiques influençant l'activité biologique d'un sol.

Abstract

Key words : Soil respiration - Bioindicator - Metal and organic contamination - Industrial area - Physico-chemical parameters of soil

The soil respiration measurement represent the activity of this whole fauna flora. This simple measure can allow to make a current situation of the biological soil's state. It is from this perspective that Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollution (IECP) propose this study in 2016 in the heart of the Industrial Area (ZIP) of Fos-sur-Mer (Bouche-du-Rhône). This localisation has a very strong anthropogenic impact by on the one hand the ZIP in the last 40 years and on the other hand the agriculture which was always implanted. A review of the metallic trace element (ETM) content and the organic contamination with Polycyclic aromatic hydrocarbon. It will be judge the quality of vindication of the respiration in answer to the contamination. It will also be a question of the physical-chemical parameters (pH, Organic Matter, Total Nitrogen, soil texture, granulometry, temperature) and their contributions in the soil respiration. The study was conducted at 23 sites divided into 7 pathological sets (freshwater area, seawater area, plain of the Rhône, ground of the hill, Agricola ground and industrial ground) at a more and less important distance of the ZIP. The result allowed to show an answer of the soil respiration in the extreme contamination ground. However, many parameters have an impact on the biological activity of a soil and, finally, disrupts the answer of the soil respiration for weak contamination of the surface. The use of this parameter as bioindicator of the contaminations of surface, thus requires the creation of a model, including the main pathological parameters influencing the biological activity of a soil.

SOMMAIRE

Introduction.....	3
I. Synthèse bibliographique.....	4
I.1. Contaminations des sols.....	4
I.1.1. Contamination par les métaux et métalloïdes.....	4
I.1.2. Contamination par les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	6
I.2. Activité biologique d'un sol.....	8
I.2.1. Respiration des sols.....	8
I.2.2. Influence des facteurs biotiques et abiotiques.....	8
I.2.2.1. Influence des facteurs abiotiques.....	8
I.2.2.2. Influence des facteurs biotiques.....	9
I.2.2.3. Influence de la faune du sol.....	10
I.3. La bioindication.....	11
II. Matériels et méthodes.....	12
II.1. Zone d'étude.....	12
II.1.1. Géologie-Pédologie.....	12
II.1.2. Implantation industrielle.....	14
II.2. Choix des sites.....	15
II.3. Mesure de la respiration des sols.....	15
II.3.1. Fonctionnement du LI-COR 6400-09.....	15
II.3.2. Protocole de mesure de la respiration des sols.....	16
II.4. Analyses et prélèvements de sol.....	17
II.4.1. Prélèvements et pré-traitements des sols.....	17
II.4.2. Analyses des paramètres physico-chimiques.....	18
II.4.3. Minéralisation et analyse des échantillons de sol pour la détermination des concentrations en métaux totales et biodisponibles....	18
II.4.3.1. Minéralisation totale des échantillons de sol.....	19
II.4.3.2. Extraction de la fraction biodisponible.....	19
II.4.3.3. Analyses ICP-MS.....	19
II.4.4. Analyses des concentrations en HAP.....	20
II.4.5. Analyses statistiques R.....	20
III. Résultats.....	21
III.1. Paramètres physico-chimiques.....	21
III.2. Contaminations organique et métallique des sols.....	22
III.2.1. Teneurs en HAP dans les sols.....	22
III.2.2. Teneurs totales en ETMM.....	24
III.2.3. Teneurs biodisponibles en ETMM.....	25
III.3. Respiration du sol.....	27
IV. Discussion.....	28
IV.1. Influence des paramètres du sol sur le flux de CO ₂	28
IV.1.1. Réponse de la respiration du sol à la contamination de surface....	29
IV.1.2. Influence des paramètres physico-chimiques sur la respiration des sols.....	30
IV.2. Respiration des sols en fonction des différents milieux étudiés.....	31
Conclusions et perspectives – Bilan personnel.....	34
Références bibliographiques.....	35
Annexes.....	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Phases porteuses des ETMM dans les sols et influence sur leur mobilité (Juste, 1995).....	5
Figure 2 : Zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer installée aux portes de la Camargue (Photo IECF, 2013).....	12
Figure 3 : Terrain de Crau Sèche, Fos-sur-Mer (Photo IECF, 2013).....	13
Figure 4 : Zone humide, Port-Saint-Louis-du-Rhône (Photo IECF, 2016)	13
Figure 5 : Terrain collinaire, Miramas (photo IECF, 2016).....	13
Figure 6 : Terrain agricole, Grans (Photo IECF, 2016).....	14
Figure 7 : Grand Port Maritime de Marseille, Fos-sur-Mer (Photo IECF, 2015).....	14
Figure 8 : Sites d'études sélectionnés à l'Ouest de l'Etang de Berre en fonction des différents milieux rencontrés	15
Figure 9 : Chambre sol du LI-COR 6400-09	16
Figure 10 : Mesure du flux de CO ₂ dans la chambre sol.....	16
Figure 11 : Appareil Li-Cor avec la chambre de mesure sur le terrain.	17
Figure 12 : Prélèvement de sol, émottage et homogénéisation pour la réalisation d'un échantillon composite.....	18
Figure 13 : Concentrations en HAP suivant la distance de la ZIP.....	23
Figure 14 : Valeur des IPI par sites. Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron, les sites agricoles en vert foncé et les sites industriels en gris.....	25
Figure 15 : Biodisponibilité moyenne en % de la fraction totale des ETMM dans les différents sols.....	26
Figure 16 : Fraction biodisponible déterminée en pourcentage de la fraction totale par site. Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron, les sites agricoles en vert foncé et les sites industriels en gris.	26
Figure 17 : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ETMM et en HAP de l'horizon de surface, l'IPI, la biodisponibilité des éléments, les paramètres physico-chimiques et le flux de CO ₂ mesuré à la surface des sols (n = 22). Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron et les sites agricoles en vert foncé.	28
Figure 18 : ACP sur les teneurs en ETMM et en HAP de l'horizon de surface, l'IPI, la biodisponibilité des éléments et le flux de CO ₂ mesuré à la surface des sols (n = 22). Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron et les sites agricoles en vert foncé.....	29
Figure 19 : Régression non linéaire du flux de CO ₂ mesuré à la surface des sols en fonction (a) de l'IPI et (b) de la contamination en HAP (n=22).....	30
Figure 20 : ACP sur les paramètres physico-chimiques de l'horizon de surface et le flux de CO ₂ mesuré à la surface des sols (n = 22). Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron et les sites agricoles en vert foncé.....	30
Figure 21 : Régression linéaire du flux de CO ₂ mesuré à la surface des sols en fonction (a) du pourcentage de matière organique et (b) de la teneur en azote (g/kg) (n = 22).....	31
Figure 22 : Respiration du sol en µmolCO ₂ /m ² /s pour les différents milieux étudiés (n = 30). Moyennes, 1er et 3ème quartiles, le minimum et maximum sont représentés dans les boîtes à moustaches.....	32
Figure 23 : Respiration du sol en µmolCO ₂ /m ² /s pour chaque site répartis selon le type de milieu (n = 10). Moyennes, 1er et 3ème quartiles, le minimum et maximum sont représentés dans les boîtes à moustaches.....	33

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Fond pédogéochimique naturel des sols du Territoire Istres-Ouest-Provence pour différents ETMM. En gris les valeurs supérieures aux gammes de valeurs nationales. .4	4
Tableau 2 : Teneurs limites en métaux dans les boues admises à l'épandage agricole.....6	6
Tableau 3 : Liste des 16 HAP retenus par l'US-EPA.....7	7
Tableau 4 : Répartition, occupation de sol, granulométrie et distance à la ZIP (km) des sols échantillonnés.....21	21
Tableau 5 : Paramètres physico-chimiques des différents sols échantillonnés22	22
Tableau 6 : Teneurs en HAP en µg/kg MS dans les sols.....23	23
Tableau 7 : Teneurs en ETMM dans les horizons de surface des différents sols (en mg/kgMS).....24	24
Tableau 8 : Flux de CO ₂ en µmol/CO ₂ /m ² /s mesuré à la surface des sols.....27	27

AVANT-PROPOS

L'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) est une association ayant pour mission 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. L'association, implantée depuis 2010 sur le territoire du SAN Ouest-Provence (aujourd'hui Métropole Aix-Marseille-Provence - Territoire Istres-Ouest-Provence) au cœur de la Zone Industriale-Portuaire (ZIP) de Fos-sur-Mer, cherche à progresser dans la connaissance des pollutions et de leurs effets afin de transmettre l'information aux décideurs et citoyens dans un contexte de fortes tensions sociales, environnementales et économiques pouvant être source de situations parfois conflictuelles. Elle tire son financement du territoire Istres-Ouest-Provence ainsi que de Fos-sur-Mer, d'appels à projets (Ministère de l'Environnement de l'Énergie et de la Mer, DREAL, ARS, ANRT, ect.). L'Institut, de par ses missions, est amené à travailler sur l'ensemble du territoire métropolitain.

L'association est organisée en trois parties :

- Le conseil d'administration : comprend un bureau constitué de 3 membres représentant les collèges des scientifiques et des associations de défense de l'environnement. Il est, de plus, composé de l'ensemble des acteurs du territoire. Il décide des choix économiques et valide les choix du conseil scientifique.
- Le conseil scientifique : constitué de chercheurs du domaine public ou des professionnels de santé. Son rôle est d'apporter son expertise aux questions posées et aux mises en place des actions sur le territoire.
- L'équipe opérationnelle : elle se compose actuellement de 10 salariés.

Les activités scientifiques de l'IECP se déclinent selon plusieurs types d'approches présentés ci-dessous :

➤ 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.

➤ 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.

➤ L'Institut a également à sa disposition un laboratoire au sein de ses locaux, afin de pouvoir préparer et conditionner les échantillons. L'équipement du Laboratoire est constitué notamment d'une étuve, d'une balance de haute précision, d'une station de production d'eau ultra pure, d'une loupe binoculaire, d'un microscope, d'une hotte/sorbonne, d'un lyophilisateur, d'un broyeur et de

réfrigérateurs/congérateurs pour le stockage des échantillons.

De nombreuses études ont été réalisées ces dernières années sur les différents domaines décrits précédemment :

L'air

- Campagne de Mesure des Composés Organiques Volatils (COV) et Particules (CAMESCOP)
- Étude de Sources par les Traceurs Atmosphériques de la Matière Particulaire des Émissions (ESTAMPE)
- Biosurveillance de la qualité de l'air par les lichens (LICHENS)
- Bioindication de l'exposition aux COV par les pétunias (PETUNIA)
- Suivi Long Terme de la Taille et du Nombre de particules (SULTTAN)

L'eau

- Évaluation de l'imprégnation du milieu marin par les congères (CONGRES)
- Mesure des sous-produits de chloration dans les eaux du Golfe de Fos (CHLORATION)

La santé

- Étude d'imprégnation humaine (INDEX)
- Comptabilité des pathologies environnementales (MILES)

Le sol

- Historique de l'environnement de Fos-sur-Mer par la dendrochimie (DENDROCHIMIE)
- Étude du transfert sol/plantes/atmosphère des Éléments Traces Métalliques et Métalloïdes (ETMM) (SOL/PLANTES)
- Détermination des teneurs naturelles et des enrichissements anthropiques en éléments traces métalliques dans les sols à l'ouest de l'Étang de Berre (BRUIT DE FOND).

Introduction

Le sol est en général défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre. Les principaux constituants du sol sont de quatre types : les constituants organiques (débris d'organismes végétaux par exemple), les constituants minéraux (sable, argile...), les gaz qui circulent dans les interstices du sol, et enfin la "solution du sol", formée d'eau et d'ions. C'est un compartiment complexe à l'interface entre lithosphère, hydrosphère et atmosphère qui abrite la majeure partie de la biosphère. La société américaine de science du sol a défini, en 1992, la qualité des sols comme étant « la capacité d'un type de sol donné à fonctionner, au sein d'écosystèmes naturels ou aménagés, pour supporter une production végétale et animale, maintenir ou améliorer la qualité de l'eau et de l'air et assurer l'habitat et la santé humaine ». Longtemps considérés comme ayant une capacité d'absorption illimitée, les sols ont de plus en plus de difficultés à répondre à leurs fonctions : production de biomasse agricole et forestière, milieu de vie, régulateur de l'écosystème. Ainsi, à l'échelle mondiale, la contamination d'un sol présente des risques environnementaux et sanitaires importants (Schreck et al., 2011 ; Kpan et al., 2014 ; Dumat et Austruy, 2014). Bien que les effets nocifs des pollutions métalliques ou organiques sur la végétation et la faune du sol aient été largement étudiés (Foutain et Hopkin, 2004 ; Sharma et Dubey, 2005 ; Austruy et al., 2013 ; Austruy et al., 2016), leur impact sur l'activité biologique d'un sol, évaluée par la mesure de la respiration des sols, a été très peu étudié.

Ainsi, notre hypothèse de recherche est que la pollution d'un sol en HAP et en métaux en surface, polluants les plus rencontrés sur la zone d'étude, pourrait modifier l'activité biologique d'un sol. Nous chercherons donc à savoir si celle-ci, déterminée par la mesure de la respiration du sol à l'aide du LICOR 6400-09, peut être considérée comme un bioindicateur de contamination de surface en métaux et HAP pour des pollutions ponctuelles mais aussi diffuses.

Après avoir défini le cadre de l'étude avec les différents types de sol et leurs paramètres physico-chimiques, ce travail se focalisera sur la détermination de la contamination de surface en HAP et métaux et tentera d'évaluer la pertinence de l'utilisation de la respiration du sol comme bioindicateur d'impact. Cette étude permettra, par ailleurs, de discuter des principaux facteurs influençant la respiration des sols.

I. Synthèse bibliographique

I.1. Contaminations des sols

Différents processus de dégradation de la qualité des sols existent (acidification, érosion, imperméabilisation, tassements, diminution de la diversité des sols...), la pollution des sols étant l'une des principales. Elle présente des risques pour les écosystèmes, les chaînes alimentaires et donc pour la santé humaine et animale. Il a été distingué les contaminations diffuses, peu intenses mais chroniques et généralisées, des contaminations ponctuelles lorsque la source de pollution est clairement localisée (Chassin et al., 1996).

I.1.1. Contaminations par les métaux et métalloïdes

Les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) sont des éléments non biodégradables présents naturellement dans le sol. Ils font partis des 80 éléments traces qui sont présents à une concentration inférieure, pour chacun d'entre eux, à 0,1 % dans la croûte terrestre. Ils ne représentent à eux tous que 0,6 % du total, alors que les 12 éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn) représentent 99,4 % (Baize, 1997).

Tableau 1 : Fond pédogéochimique naturel des sols du Territoire Istres-Ouest-Provence pour différents ETMM. En gris les valeurs supérieures aux gammes de valeurs nationales (Baize et al., 2007).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Al	Fe
	mg.kg ⁻¹									g.kg ⁻¹	
Minimum	4,5	0,1	5,4	6,6	3,3	8,4	5,5	9,8	19,4	44,5	26,6
1 ^{er} quartile	10,2	0,2	8,2	24,9	8,0	13,4	9,6	20,9	29,9	69,2	43,3
Médiane	13,1	0,4	9,2	28,8	14,0	18,2	15,3	25,6	43,7	79,7	56,4
Moyenne	14,9	0,4	9,5	31,7	13,1	21,4	16,4	30,9	41,7	80,1	63,2
3 ^{ème} quartile	19,6	0,5	10,8	44,0	16,5	30,0	19,0	37,8	53,4	95,0	75,5
Maximum	26,1	1,0	15,7	62,4	30,7	38,9	41,6	62,7	79,9	139,8	156,0
Vibrisse inférieure	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	30,4	0,0
Vibrisse supérieure	33,9	0,9	14,6	67,1	29,2	55,1	33,1	63,2	88,8	133,8	123,8
GVN*	1,0-25,0	0,1-0,8	2,0-23,0	13,9-53,2	6,8-31,2	7,9-39,6	14,0-43,0	-	25,0-99,0	-	-

*GVN : Gamme de valeurs nationales établie à partir de 4 446 échantillons récoltés au niveau national après extraction à l'eau régale, les teneurs en Co et As correspondent aux « gammes de valeurs couramment observées dans les sols ordinaires de toutes granulométries » (Baize et al., 2007).

La présence d'ETMM dans les sols est, d'une part, liée à une origine naturelle notamment héritée de l'altération de la roche mère au cours de la formation du sol. On parle de fond pédogéochimique naturel (FPGN), il représente la concentration d'un élément chimique dans un sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine (Baize, 1997). Le FPGN sur le territoire d'étude a été déterminé dans des précédents travaux réalisés par l'Institut, il est présenté dans le Tableau 1 (Austruy et al., *in press*). Les ETMM ont,

d'autre part, une origine anthropique avec notamment l'activité industrielle, agricole ou routière, ect.

Certains ETMM sont indispensables, en petite quantité, au bon déroulement des processus biologiques : ils sont alors nommés "oligo-éléments". Ils interviennent souvent comme cofacteurs enzymatiques inorganiques ou comme constituants de cofacteurs organiques (Cu, Zn, Cr). D'autres ETMM, qui n'entrent pas dans la composition des êtres vivants ni dans leur fonction, sont présents en faibles quantités dans les environnements naturels (Cd, Hg, Pb). A concentration plus élevée, en revanche, tous présentent une toxicité plus ou moins forte qui dépend des conditions ambiantes. En effet, c'est sous forme dissoute que ces éléments manifestent leur toxicité, alors que leur solubilité dans les sols dépend de nombreux facteurs environnants, tels que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la capacité d'échange cationique (CEC) (Tremel-Schaub et Feix, 2005). Pour une même concentration totale, un ETMM présente donc une toxicité plus ou moins marquée selon la nature du sol et sa biodisponibilité.

Ainsi, la distribution des ETMM sur les différentes phases porteuses du sol renseigne sur leur mobilité et donc leur biodisponibilité. En effet, il est bien établi que les ETMM contenus dans la matrice cristalline des minéraux sont peu ou pas biodisponibles, contrairement à ceux présents dans la solution du sol ou sur les sites superficiels d'adsorption des particules ou associés aux carbonates et à la matière organique susceptibles d'être mobilisés dans la phase dissoute et donc facilement assimilables par les plantes ou les organismes du sol (Figure 1).

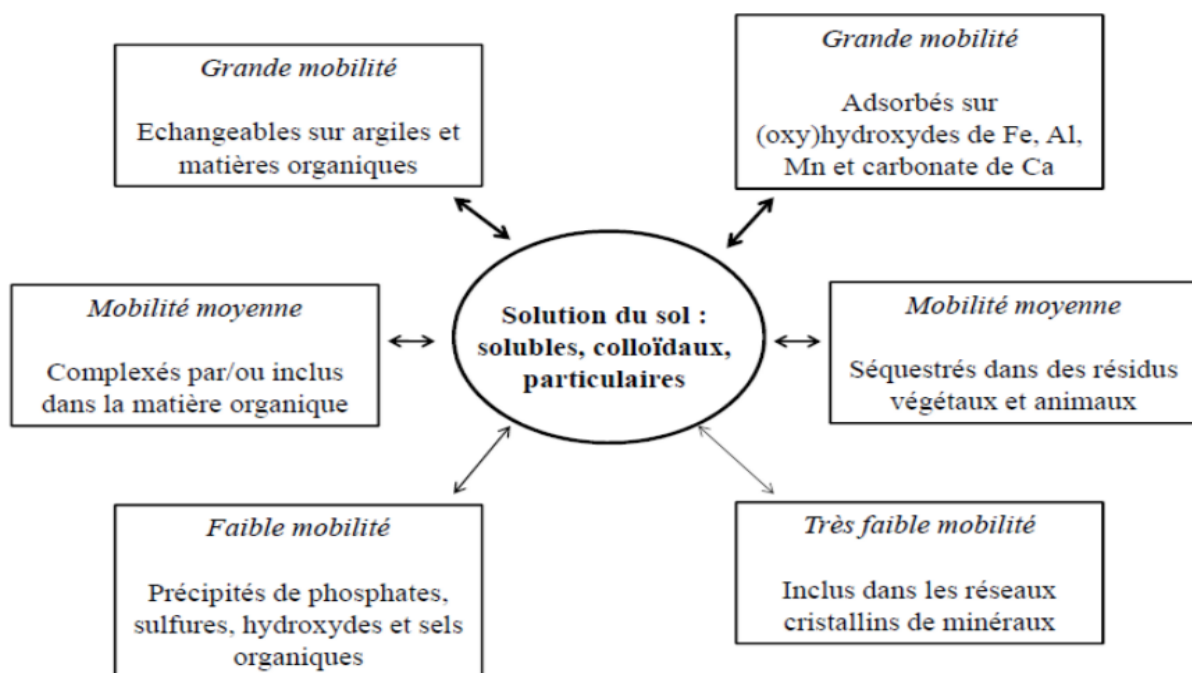


Figure 1 : Phases porteuses des ETMM dans les sols et influence sur leur mobilité (Juste, 1995).

Par ailleurs, la migration de ces éléments dans le sol suivant les différents horizons dépend de plusieurs facteurs :

- L'élément lui-même
- Les caractéristiques physico-chimiques du sol
- Les propriétés intrinsèques de chaque horizons
- Les flux d'eau et leur dynamique.

Il n'existe pas, aujourd'hui, de seuil réglementaire pour la détermination d'une contamination de surface aux ETMM. En effet, contrairement à la qualité de l'eau ou de l'air, la qualité des sols n'est pas réglementée par une loi cadre en Europe.

Seule est réglementée l'utilisation des boues de station d'épuration en agriculture par la Directive 86/278/CEE du Conseil Européen datant du 12 juin 1986 (Tableau 2) et mise en application en France par l'arrêté du 08/01/1998. Il définit des concentrations seuils pour l'épandage des boues sur les sols agricoles.

Tableau 2 : Teneurs limites en métaux dans les boues admises à l'épandage agricole

	Teneur limite réglementation française (mg/kg MS) Arrêté 08/01/98	Teneur limite Directive 86278 (mg/kg MS)
Cd	10	20 à 40
Cr	1000	-
Cu	1000	1000 à 1750
Hg	10	16 à 25
Ni	200	300 à 400
Pb	800	750 à 1200
Zn	3000	2500 à 4000
Cr + Cu + Ni + Zn	4000	-

Ainsi, pour la détermination d'éventuelles contaminations de surface aux ETMM, l'Indice de Pollution (IPI) de chaque sol est calculé selon l'équation 1. Ce facteur permet d'évaluer l'existence et l'importance d'une contamination métallique de surface pour les différents sites.

$$IPI = \frac{\sum [ETMM(surface)]}{[ETMM(FPGN)] \cdot NbETMM} \quad \text{Éq. 1}$$

L'ensemble des métaux retenus par la directive ainsi que les métalloïdes arsenic (As) et antimoine (Sb) et les éléments majeurs fer (Fe) et aluminium (Al) ont été sélectionnés pour cette étude.

1.1.2. Contaminations par les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres apolaires, constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés par des arrangements linéaires, angulaires ou en coin (INERIS, 2005). Ils renferment seulement des atomes d'hydrogène et de carbone et regroupent un grand nombre de composés avec un nombre d'HAP identifiés à ce jour de l'ordre de 130. Dans les études environnementales, une liste restreinte de 16 HAP, considérés comme prioritaires par l'Agence environnementale américaine (US-EPA), est retenue (Tableau 3). Elle contient les HAP les plus étudiés du fait de leur toxicité environnementale et sanitaire.

La formation des HAP peut avoir de nombreuses origines qui peuvent être

regroupées en trois catégories (INERIS, 2005).

- Pyrolytique : phénomène de combustion incomplète de la matière organique. Cette source, intégrant des phénomènes naturels ou des activités anthropiques, est responsable de la majorité des émissions d'HAP (Wilcke, 2007).

- Pétrogénique : HAP formés à partir des produits pétroliers ou dérivés. Cette source est responsable d'émissions plus localisées chroniques (activité portuaire, raffinerie, lessivage des infrastructures routières) ou accidentelle (marée noire).

- Diagénétique : formation par transformation par les organismes vivants.

Ainsi, certains HAP peuvent avoir une origine naturelle par la formation géologique de combustibles fossiles, tel que le pétrole ou le charbon, lors de la dégradation des substances organiques à pression élevée et à température réduite (< à 200 °C) ou encore lors de combustion naturelle incomplète (feux de forêts, volcans).

Cependant, dans notre environnement, il apparaît que les sources d'HAP anthropiques sont majoritaires (Wilcke, 2007). Ils sont formés par pyrolyse de la matière organique et par combustions incomplètes (moteurs, chauffage...). Ils sont très présents sur les sites de cokéfaction, les usines à gaz et les sites pétrochimiques (Peng et al., 2011). Ils sont également introduits dans l'environnement par contamination par des produits pétroliers (marée noire...). De nombreuses études (Sanders et al., 1993 ; Wilcke, 2000 et 2007) ont montré des corrélations entre le développement industriel mondial et les concentrations en HAP dans les sols, en constante augmentation depuis la fin du 19^{ème} siècle.

Tableau 3 : Liste des 16 HAP retenus par l'US-EPA

Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
Naphtalène (Na)	2	$C_{10}H_8$
Acénaphène (Ace)	3	$C_{12}H_8$
Acénaphylène (Ac)		$C_{12}H_{10}$
Fluorène (F)		$C_{13}H_{10}$
Anthracène (An)		$C_{14}H_{10}$
Phénanthrène (Phe)		$C_{14}H_{10}$
Fluoranthène (Fl)	4	$C_{16}H_{10}$
Pyène (Py)		$C_{16}H_{10}$
Benzo(a)anthracène (BzAn)		$C_{18}H_{12}$
Chrysène (Chry)		$C_{18}H_{12}$
Benzo(a)pyène (B(a)Py)	5	$C_{20}H_{12}$
Benzo(b)fluoranthène (B(b)Fl)		$C_{20}H_{12}$
Dibenzo(a,h)anthracène (DiB(a,h)Ant)		$C_{22}H_{14}$
Benzo(g,h,i)pérylène (B(g,h,i)P)		$C_{20}H_{12}$
Benzo(k)fluoranthène (B(k)Fl)		$C_{20}H_{12}$
Indéno(1,2,3-cd)pyène (IndP)	6	$C_{22}H_{12}$

Ces études ont ainsi révélé un fort impact humain sur les concentrations en HAP dans l'environnement et ont même conduit à l'hypothèse que les concentrations en HAP dans la plupart des sols sont dominées par les émissions d'HAP anthropiques. En effet, ils pénètrent dans le sol suite aux dépôts atmosphériques. La migration et l'évolution de ces substances dans le sol sont fonction des propriétés physico-chimiques du milieu récepteur et des populations microbiennes en présence en plus des caractéristiques des HAP eux-mêmes (INERIS, 2005).

I.2. Activité biologique d'un sol

I.2.1. Respiration des sols

On appelle respiration d'un sol le flux de CO₂ libéré au niveau de l'interface sol-atmosphère. Ce CO₂ est le résultat des activités biologiques du sol mais peut aussi être dû à l'oxydation chimique de composés carbonés ou encore à la dissolution des carbonates présents dans le sol (Burton et Beauchamps, 1994).

La contribution de chacun de ces processus est difficile à établir, plusieurs études montrent une contribution de la respiration racinaire et microbienne allant de 10 à 90 % (Hanson et al., 2000). En effet, les sources cataboliques de dégagement de CO₂ sont multiples : la respiration des racines, l'activité de la flore rhizosphérique, la faune et flore du sol ou encore la décomposition de la matière organique. Cependant, la distinction de tous ces phénomènes étant complexe, la mesure globale de ce flux entre le sol et l'atmosphère apporte une information claire directement liée au fonctionnement biologique du sol.

À l'échelle mondiale, la respiration peut présenter une variation de facteur 10 suivant l'écosystème et la localisation (Raich et Schlesinger, 1992). La variabilité spatiale est primordiale, car elle conditionne le type de sol, le type de biosphère ainsi que le climat (Bahn et al., 2008). Ainsi, de nombreux facteurs biotiques et abiotiques impactent la respiration des sols, tels que la température, les paramètres physico-chimiques du sol ou la diversité biologique. Dans cette étude, les sites de mesures sont répartis sur une zone de 350 km², et présentent des sols et des biosphères variés correspondant aux différents types de milieux rencontrés sur le territoire.

I.2.2. Influence des facteurs biotiques et abiotiques

I.2.2.1. Influence des facteurs abiotiques

Les facteurs abiotiques sont représentés par les phénomènes physico-chimiques (lumière, température, humidité de l'air, composition chimique de l'eau, pression atmosphérique et hydrostatique, structure physique et chimique du substrat). Ces paramètres influent sur la capacité biologique des sols de différentes manières.

La température

En général, une augmentation de la respiration du sol est observée avec la température du sol mesurée dans les horizons de surface (Hanson et al., 1993 ; Widen, 2002), où l'activité biologique est prépondérante. La forme de courbe représentant ces évolutions simultanées est variable, selon les sites et les études.

L'humidité

Les précipitations qui influencent la teneur en eau du sol et l'humidité des litières, affectent la respiration du sol. Les teneurs en eau du sol les plus faibles auront un effet limitant sur l'activité biologique des micro-organismes, celle-ci étant en partie contrôlée par le potentiel hydrique (Orchard et Cook, 1983). Les faibles humidités génèrent un défaut d'alimentation hydrique et minérale en cas de sécheresse persistante. Elles limitent donc l'activité des racines et des végétaux en général (Pries et al., 1999 ; Sotta et al., 2004). En cas de sécheresse, une diminution de la respiration du sol est alors observée, malgré les températures élevées, conjointes le plus souvent.

De même, des teneurs en eau dans le sol supérieures à la capacité au champ limitent également l'ensemble des activités biologiques, du fait de l'hypoxie, voire de l'anoxie du sol (Lévy et Lefèvre, 2001). Ce manque d'oxygène peut largement diminuer la respiration du sol, d'autant plus que sous les climats méditerranéens, ces périodes d'engorgement ont lieu en hiver et sont donc associées à de faibles températures. Il y

a donc une forte interaction entre température et humidité.

La structure du sol

Il s'agit d'un facteur édaphique. Elle peut être considérée comme le principal facteur contrôlant la diffusion des gaz. Cette structure est liée à la texture du sol, c'est-à-dire à la nature des minéraux qui le compose (Duchaufour, 1983). Dans un sol saturé, tout le volume des pores est occupé par de l'eau, qui limite la diffusion des gaz (Lévy et Lefèvre, 2001). L'oxygénation des tissus est ralentie, l'oxygène devient alors limitant pour la végétation. Dans ces conditions, les réactions cataboliques sont elles-mêmes ralenties, d'où une baisse de production de CO₂ (Picek et al., 2000). Puisque la diffusion du CO₂ produit est aussi ralentie, les deux processus de la respiration du sol sont affectés par l'excès d'eau dans le sol. De plus, dans les sols engorgés, la structure est altérée, conduisant à une compaction du sol (Baise et Girard, 1995). Meilleure est la structure du sol, plus grande sera la porosité, donc la circulation des gaz restera plus favorable, et garantira une meilleure réserve utile lors du dessèchement. La structure du sol a donc également un rôle indirect sur le dégagement de CO₂.

1.2.2.2. Influence des facteurs biotiques

Les facteurs biotiques sont déterminés par la présence, à côté d'un organisme, d'organismes de la même espèce ou d'espèces différentes, qui exercent sur lui une concurrence, une compétition, une prédation, un parasitisme, et en subissent à leur tour l'influence. D'autres facteurs biotiques dépendent de la physiologie de l'organisme considéré (taux de croissance, d'alimentation, de reproduction, durée de vie, capacités métaboliques diverses, rythmes endogènes d'activité, possibilités de déplacement).

Ces facteurs biotiques sont ainsi liés à la fois au couvert végétal, arbres et plantes sous la canopée, et à la faune et flore du sol. En effet, la biomasse du couvert végétal (surface terrière) a une influence directe sur la respiration racinaire, en matière de biomasse ou densité de racines fines actives (Fang et al., 1998). De fait, ces paramètres sont en interaction les uns avec les autres, mais aussi directement liés aux facteurs abiotiques qui conditionnent chaque paramètre biologique. De même, les facteurs abiotiques sont modifiés dans l'environnement d'un organisme par la présence d'autres organismes : pour les animaux, en particulier, presque tous les facteurs abiotiques du milieu sont triés, filtrés, modifiés par la végétation, qui constitue pour la faune, à la fois, la source de nourriture (ainsi que d'oxygène) et l'abri.

Dans le détail il est possible de différencier plusieurs processus, mais il est difficile de déterminer la part réelle de chacun dans les émissions de CO₂ :

- L'activité racinaire est fonction de la biomasse du couvert végétal et donc de la densité de racine.
- L'activité rhizosphérique est indissociable de la densité racinaire et des paramètres physico-chimiques, mais tout autant importante. Les racines influencent donc, également, la respiration microbienne. De plus, la densité du couvert végétal influe sur la production de biomasse, donc sur l'apport de litière au sol, aussi bien de litières racinaires que de litières aériennes (Fang et al., 1998).
- La nature des litières joue sur leur vitesse de décomposition, en fonction de leur taux de lignine, de leur rapport C/N, et influence donc sur la respiration du sol. Ceci implique que le type de peuplement a un rôle sur la respiration du sol.
- La biomasse et l'activité microbienne conditionnent la respiration microbienne (Scott-Denton et al., 2003). Le type de population, la biomasse et l'activité sont conditionnés à la fois par l'humidité, la température, le sol et la végétation qui le recouvre (Raich et Tufekcioglu, 2000). Par ses activités minéralisatrices, la microflore influe également sur la nutrition des végétaux donc sur la respiration racinaire.

I.2.2.3. Influence de la faune du sol

La faune du sol est classifiée de manière arbitraire suivant la taille, elle comprend : (i) la microfaune (< 0,2 mm) représentée par des protistes et des nématodes, (ii) la mésofaune (0,2 - 2 mm) constituée par des habitants permanents de la litière et des interstices du sol et (iii) la macrofaune (> 2 mm) vers de terre, fourmis, termites, myriapodes, coléoptères...

Cette classification présente des limites car plusieurs taxons peuvent se retrouver dans plusieurs catégories de taille, ou encore plusieurs tailles possibles entre même espèce. Toutefois, cette classification distingue un ensemble d'espèces et reste une référence dans le domaine (Lavelle et Spain, 2001).

L'action physique de la faune intervient sur des propriétés telles que la porosité, ou la structure. Indirectement, c'est l'évolution des gaz et liquides dans le milieu qui est améliorée. Elle permet également la création d'habitats et de réseaux de migration pour toute une partie de la pédofaune. L'activité de la faune est largement dépendante de l'organisation créée par les organismes ingénieurs. On distingue (i) le macrobrassage, (ii) le microbrassage, (iii) la formation de galeries, (iv) la fragmentation et (v) la formation d'agrégats.

Le macrobrassage permet la circulation d'importants volumes de terre entre les horizons du sol. Il permet la remontée en surface des horizons riches en matières minérales et l'enfouissement des horizons organiques superficiels, les litières et le fumier. Dans nos régions tempérées les organismes concernés sont les vers de terre, les fourmis, les scarabées et certains mammifères (taupes, campagnoles...).

Le microbrassage qui a un effet sur la structure moins visible n'en est pas pour autant moins important. Il y a peu de remontées de matières minérales, en revanche l'incorporation de la matière organique au sol par l'intermédiaire des déjections n'est pas négligeable. Cette activité se limite aux horizons superficiels mais ses effets s'observent jusqu'à 60 cm de profondeur par lessivage et accumulation des crottes (Gobat et al., 2003). La formation de galeries joue un rôle important pour l'aération du sol et son régime hydrique. Ces galeries sont le fait des vers de terre et enchytréides, auxquels sont ajoutés les nids et déblais de fourmis. Elles offrent des voies de pénétration préférentielle pour les racines, les éléments fins lessivés, les excréments, ou encore les invertébrés épigés. Ces derniers n'ayant pas la capacité d'agir sur le sol, profitent de ces aménagements pour fuir des conditions défavorables.

En revanche, la mésofaune (acariens, collembolés...) ne paraît pas modifier directement la porosité du sol mais tend à agrandir et aménager les cavités naturelles. Il semble que « des centres de peuplement liés à la reproduction » y soient créés (Gobat et al., 2003). La fragmentation correspond à une réduction mécanique de la matière organique. Elle permet la multiplication des surfaces attaquables (de l'ordre de 50 à 200 fois selon Bachelier, 1978). Elle est due à l'activité successive des phytosaprophages qui ingèrent et transforment leurs aliments. Ainsi, les fragmenteurs influencent fortement l'évolution de la matière organique dans le sol et permettent l'intervention successive et organisée de chaque maillon. Ils conditionnent en grande partie l'importance des peuplements bactériens, fongiques et microfauniques.

Enfin, la formation d'agrégats est réalisée par les vers de terre et les macroarthropodes qui ingèrent des particules de terre avec leur nourriture en mélangeant matières organiques et minérales dans leur tube digestif. Les sécrétions intestinales et les colloïdes bactériens du tube digestif jouent le rôle de ciment sur ces agrégats. Pour leur stabilisation, le chevelu racinaire a une action mécanique et enrobante, mais également une action par les sécrétions de la microflore de la rhizosphère. Le réseau d'hyphes de champignons et de fibres végétales (issu des feuilles consommées) peut également consolider la structure des sols.

La pédofaune associée à la microflore participent donc à l'amélioration et la stabilisation de l'organisation structurale du sol et a donc une action sur la respiration du sol. (Agroforesterie, 2007).

I.3. La bioindication

Les indicateurs biologiques sont des éléments appartenant au monde vivant (molécule, végétal, animal, fongique...) et reconnus comme étant des outils utiles pour la surveillance des écosystèmes. Blandin (1986) donnait du bio-indicateur la définition suivante : « Un indicateur biologique (ou bio-indicateur) est un organisme ou un ensemble d'organismes qui - par référence à des variables biochimiques, cytologiques, physiologiques, éthologiques ou écologiques - permet, de façon pratique et sûre, de caractériser l'état d'un écosystème ou d'un écosystème et de mettre en évidence aussi précocement que possible leurs modifications, naturelles ou provoquées ». Deux types de bioindicateurs ont pu être distingués (Bispo et al., 2009) :

- Un bioindicateur d'accumulation correspond à un organisme (ou partie d'un organisme ou communauté d'organismes) capable d'accumuler une ou plusieurs substances issues de son environnement, permettant ainsi d'évaluer son exposition ;

- Un bioindicateur d'effet ou d'impact est un organisme (ou partie d'un organisme ou communauté d'organismes) qui permet de révéler des effets spécifiques ou non lors de l'exposition à une ou plusieurs substances issues de son environnement ou à d'autres stress anthropiques ou naturels (tassement, changement d'usage, statut de la matière organique). Ces effets, proportionnels ou non à l'exposition, incluent des modifications morphologiques, histologiques ou cellulaires, métaboliques, de comportement ou de structure de populations.

Dans l'environnement, la présence de polluants entraîne des perturbations au niveau des êtres vivants (microorganismes, flore et faune) et des compartiments abiotiques fondamentaux des milieux (eau, sol et atmosphère). A l'heure actuelle, peu d'outils permettent d'apprécier de manière globale et intégrée l'impact des polluants sur l'écosystème sol afin d'améliorer les connaissances sur leurs transferts, leur comportement et leur impact dans tous les compartiments de l'environnement. En effet, la caractérisation des polluants présents dans le sol à l'aide de mesures physico-chimiques ne permet pas toujours de connaître leur impact sur le milieu vivant, d'où la recherche d'outils permettant de mesurer leur biodisponibilité, transferts et effets sur les écosystèmes terrestres.

De fait, les outils biologiques permettent de renseigner sur l'ensemble des polluants (comme les substances issues de la dégradation des polluants organiques) et sur les effets des mélanges de substances qui sont peu pris en compte dans les études réalisées à partir d'analyses physico-chimiques. De plus, l'utilisation d'organismes vivants, mesurés *in situ*, présente l'intérêt d'observer les écosystèmes avec une vision plus écologique intégrant l'ensemble des facteurs environnementaux.

Dans cette étude, la respiration du sol, représentant l'activité de nombreuses espèces végétales, animales et microbiennes en interaction, est testée comme bioindicateur d'impact vis-à-vis de la contamination des sols et plus largement de la qualité de sol. Cette mesure pourrait permettre d'obtenir une vision générale de l'état biologique du sol et ainsi mettre en avant d'éventuelles perturbations biologiques liées à la contamination du sol.

II. Matériels et méthodes

II.1. Zone d'étude

La zone d'étude présente de nombreuses particularités par la proximité des écosystèmes, la diversité biologique et géologique, le tout avec un fort impact industriel (Figure 2).

La zone d'étude est située à l'ouest du département des Bouches-du-Rhône, entre l'estuaire du Rhône et l'Étang de Berre, des côtes de Port-Saint-Louis-du-Rhône aux zones collinaires de Grans. Cela offre donc une variété importante d'écosystèmes, de part sa diversité biologique et géologique, dans un espace restreint soumis à une forte activité industrielle.



Figure 2 : Zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer installée aux portes de la Camargue (Photo IECP, 2013)

Au sud-ouest, le parc régional naturel de la Camargue crée en 1970. C'est un espace naturel humide unique en France, qui abrite une faune (oiseaux migrateurs, mammifères) et une flore (Frêne, Orme, Églantier) exceptionnelle. Au-delà des espaces naturels, il abrite aussi une forte exploitation agricole avec les rizières et l'élevage de bovins ou encore les marais salants.

La côte est caractérisée par des bancs de sable à l'ouest dans les communes de Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer jusqu'au canal de Caronte.

La partie intérieure de la zone d'étude est occupée par la plaine de la Crau, formant un triangle entre les communes de Fos-sur-Mer, Arles et Salon-de-Provence. C'est le dernier habitat de type steppe semi-aride d'Europe occidentale (ANNEXE 1 : Pédopaysage de Ouest Provence).

II.1.1. Géologie-Pédologie

L'ensemble des Bouches-du-Rhône fait partie de la Provence calcaire, avec une succession de plis chevauchants Est-Ouest (ex : Sainte-Victoire). Dans la partie la plus occidentale de la Provence, le relief diminue considérablement et une couche de sédiments quaternaires recouvre cette base calcaire (BRGM, 1972). Ainsi, la zone d'étude est recouverte en partie de l'ancien cône de déjection de la Durance formant un substratum de cailloutis. Le pourtour de l'Étang de Berre est constitué de formations géologiques datant du Crétacé au Miocène moyen et représentées essentiellement par des calcirudites sur la commune de Miramas et des calcarénites sur la commune d'Istres.

D'un point de vue pédologique, le territoire Istres-Ouest-Provence est découpé selon ces quatre grandes entités pédologiques.

- Plaine de Crau



Figure 3 : Terrain de Crau Sèche, Fos-sur-Mer (Photo IECP, 2013)

Les sols de cette vaste plaine sont relativement homogènes (Figure 3). Deux types de sol y sont rencontrés. D'une part, les sols fersiallitiques à réserve calcique et encroûtement calcaire, de faible profondeur et avec une dominance de galets calcaires. D'autre part, les sols anthropisés ou complexes, présentant une recarbonatation des horizons de surface liée à la mise en culture du foin de Crau.

- Sol du delta du Rhône

Se sont essentiellement des sols salins hydromorphes en profondeur ou dès la surface (Figure 5). Suivant leur roche dia-génétique, ils peuvent être limoneux ou argileux. Sur les cordons littoraux sableux, les alluvions lagunaires ne sont pas épaisses.

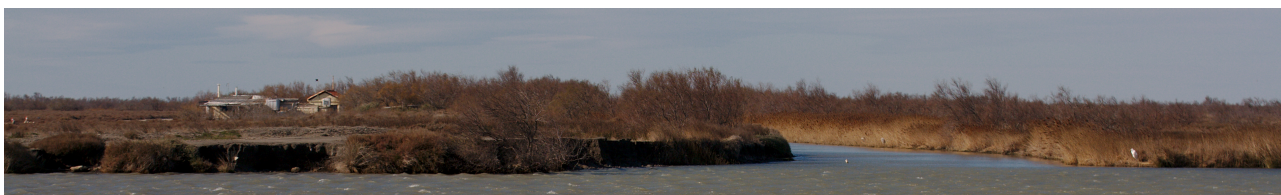


Figure 4 : Zone Humide, Port-Saint-Louis-du-Rhône (Photo IECP, 2016)

- Sol collinaire

Sur les pourtours de l'Etang de Berre, quatre classes de sols collinaires ont été déterminées (Figure 4) : (i) les sols hydromorphes salés, peu humifères à gley sur des sédiments palustres autour des étangs, (ii) les sols fersiallitiques à réserve calcique sur calcaire dur du crétacé ou grès du miocène, (iii) les sols colluviaux peu évolués à texture moyenne limoneuse ou sableuse et enfin, (iv) les sols calcimagnésiques carbonatés, peu épais et à texture sableuse argilo-limoneuse.



Figure 5 : Terrain collinaire, Miramas (photo IECP, 2016)

- Sol cultivé



Figure 6 : Sol agricole, Grans (Photo IECP, 2016)

L'agriculture dans la région est caractérisée par le foin de Crau (Figure 6), qui est soumis à une appellation d'origine contrôlée depuis 1999 dans les communes d'Arles, Aureille, Eyguières, Fos-sur-Mer, Grans, Istres, Lamanon, Miramas, Mouriès, Saint-Martin-de-Crau et Salon-de-Provence. Sa spécificité relève de sa technique d'irrigation qui consiste à inonder entièrement le terrain grâce aux nombreux canaux d'irrigation. Ceci a pour effet la formation d'une couche de limons d'irrigation amenés par les eaux duranciennes riches en minéraux argileux ilite et chlorite. Les sols cultivés, dont les plus anciens ont une épaisseur de limons dépassant le mètre, présentent une couche de limons comprise entre 30 et 50 cm.

II.1.2. Implantation industrielle

La zone d'étude est également un carrefour pour les transports routiers, maritimes et aériens depuis l'installation de l'une des plus importantes zones industrialo-portuaires de France et d'Europe du Sud. Avec aujourd'hui plus de 10 000 ha occupés par la ZIP de Fos, elle regroupe des industries dans le domaine de la sidérurgie, de la pétrochimie et de l'énergie répartie autour de 650 ICPE et 16 établissements SEVESO (Figure 7).

Parmi les ICPE, 501 sont soumises à la directive européenne sur la quarantaine ainsi qu'aux autorisations d'activité, cela implique donc un risque ainsi qu'un contrôle nécessaire du point de vue des pollutions générées par de telles activités.

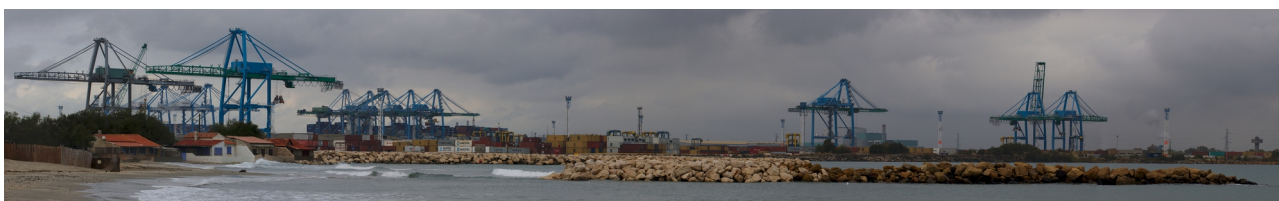


Figure 7 : Grand Port Maritime de Marseille, Fos-sur-Mer (Photo IECP, 2015)

La pollution des sols sur les sites même des industries est réelle, mais l'importance des rejets atmosphériques mesurés permet de penser à une répercussion sur les sols alentour. Une précédente étude menée par l'Institut a ainsi mis en avant des enrichissements anthropiques de surface en HAP et ETMM dans les horizons de surface de sols situés principalement sur les communes de Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône.

II.2. Choix des sites

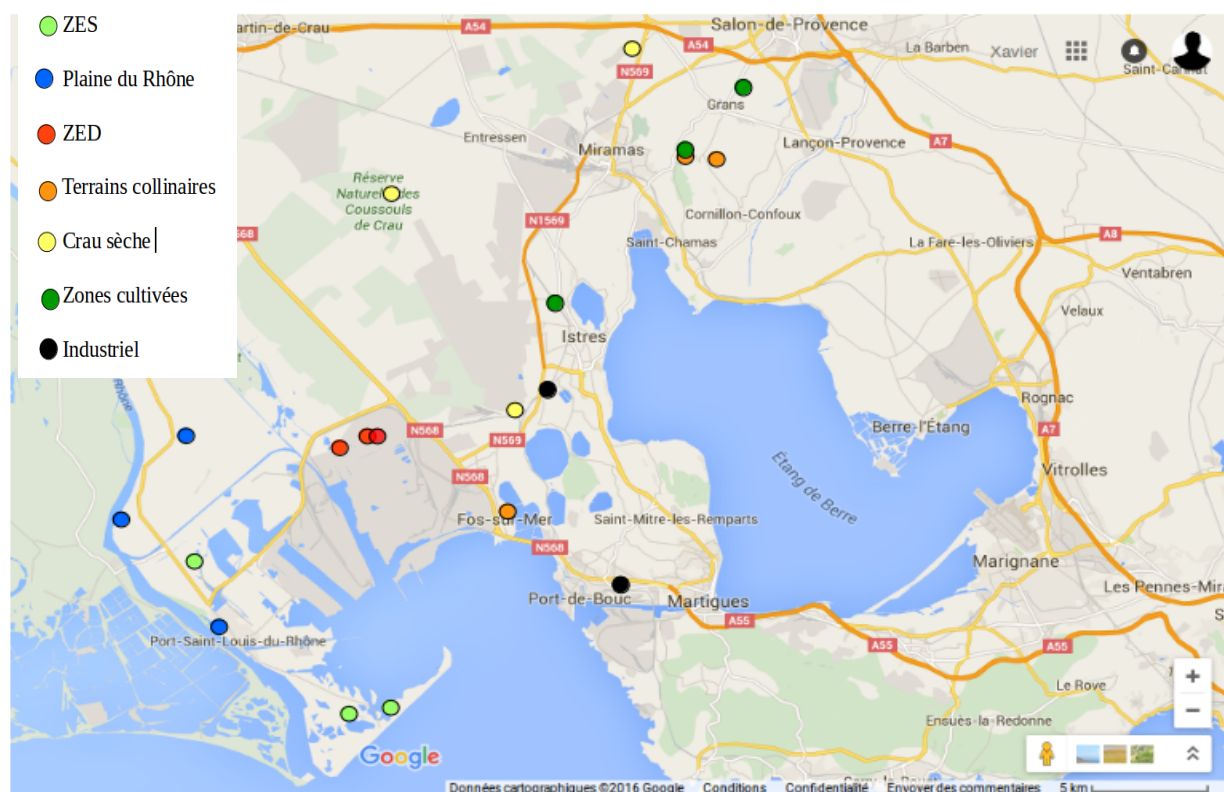


Figure 8 : Sites d'études sélectionnés à l'ouest de l'Étang de Berre en fonction des différents milieux rencontrés

23 sites ont été sélectionnés pour cette étude. Ce choix s'est établi de manière à être représentatif des grandes unités géologiques et des différents milieux rencontrés sur le territoire Istres-Ouest-Provence, avec trois sites sélectionnés par type de milieu (Figure 9). Les différents milieux inventoriés sur le territoire sont : (i) la Crau sèche, (ii) les terrains collinaires, (iii) les zones cultivées, (iv) la plaine du Rhône, (v) le secteur industriel, (vi) les zones humides d'eau douce (ZED) et (vii) d'eau salée (ZES). Deux friches industrielles ont été sélectionnées pour ce travail, sur chaque friche, deux zones d'étude ont été définies, ce qui porte à quatre le nombre de sites du secteur industriel. Leur répartition est présentée sur la Figure 8. Le travail de terrain s'est ainsi étalé sur quatre semaines suivant les conditions météorologiques les plus favorables.

II.3. Mesure de la respiration des sols

II.3.1. Fonctionnement du LI-COR 6400-09

L'outil de mesure utilisé a été prêté par l'Université de Toulouse Paul Sabatier. Il s'agit d'un LI-COR 6400-09, un appareil portable qui permet de mesurer les échanges de CO_2 entre plusieurs types d'interfaces et notamment au niveau de l'interface sol/atmosphère.

Des mesures de la température, de l'humidité relative de l'air et du sol et de la pression atmosphérique sont aussi réalisées simultanément. Cet appareil est composé d'une chambre spécifique aux mesures de respiration de sol (Figure 9), ainsi que d'un ordinateur qui analyse, traite et met en forme les mesures effectuées par la chambre sol.

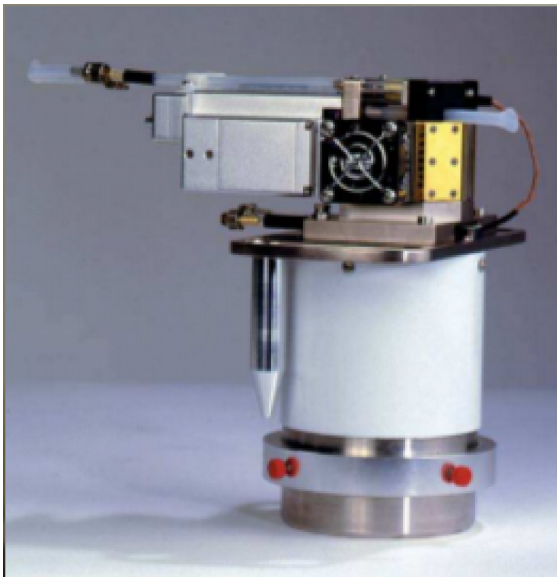


Figure 9 : Chambre sol du LI-COR 6400-09

Le flux de CO_2 dépend de la température du sol, de la teneur en matières organiques, de la teneur en humidité et des précipitations, et présente une grande variabilité spatiale. Il est également très sensible aux fluctuations de pression. Une chambre non ventilée fermée induira donc des augmentations de pression significatives qui pourront être amplifiées par l'évaporation de l'eau dans le sol ainsi que par le réchauffement de l'air dans la tête de la chambre.

Ainsi, pour éviter toutes perturbations du flux de CO_2 , la chambre est ventilée et présente un équilibre dynamique entre les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la chambre. Le flux de CO_2 mesuré dans le sol, en utilisant ce système, dépend donc de la concentration en CO_2 dans la chambre de mesure. Cette concentration est définie à partir de la mesure de la concentration atmosphérique en CO_2 .

Ainsi, pour effectuer la mesure du flux de CO_2 en minimisant la perturbation sur le gradient de concentration de gaz dans le sol, la concentration en CO_2 dans la chambre (considérée comme un système fermé), initialement au niveau de la concentration atmosphérique est purgée grâce à la fonction « CO_2 scrubber ». Une fois la concentration en CO_2 en dessous de la concentration ambiante, le système « CO_2 scrubber » s'arrête et le flux de CO_2 du sol permet l'augmentation de la concentration dans la chambre. C'est au cours de cette montée contrôlée qu'est mesuré le flux de CO_2 émis par le sol (Figure 10).

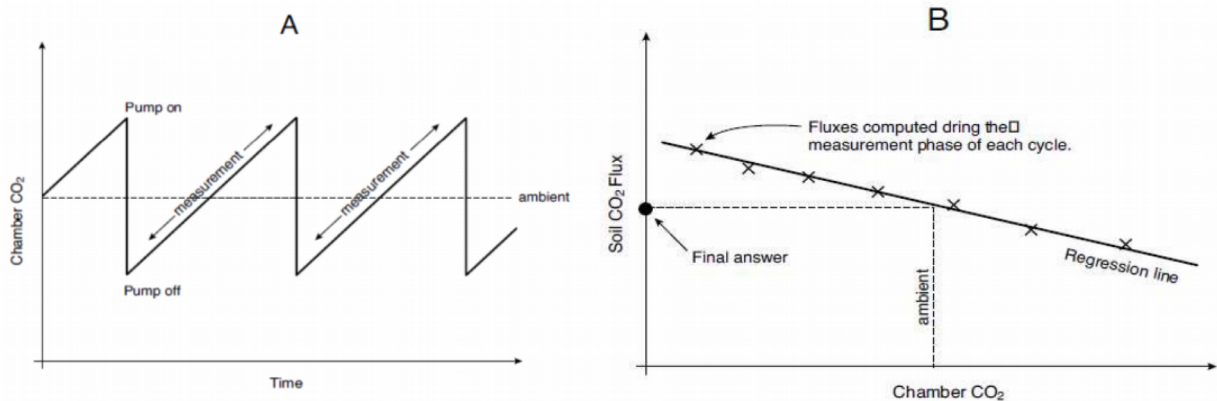


Figure 10 : Mesure du flux de CO_2 dans la chambre sol

II.3.2. Protocole de mesure de la respiration des sols

L'appareil utilisé sur le terrain (Figure 11) doit être au préalable configuré pour le type de mesures souhaitées, ainsi que calibré avant chaque utilisation. Cette calibration s'effectue après avoir renouvelé le diérite (piégeage de l'humidité), la chaux sodée (piégeage du CO_2) et la cartouche de CO_2 .



Figure 11 : Appareil Li-Cor avec la chambre de mesure sur le terrain.

L'étude sur les échanges entre sols et atmosphère étant sujette à des perturbations atmosphériques, des colliers en PVC sont placés systématiquement 24 h avant la mesure pour stabiliser et canaliser les échanges. Dans un souci de répétabilité, les mesures s'effectuent à des tranches horaires (11-14 h) et des conditions météorologiques favorables. La concentration en CO₂ atmosphérique en ppm avec son delta, ainsi que la « profondeur » de mesure de la chambre sont indiquées avant chaque mesure et maintenues constantes sur l'ensemble des mesures réalisées sur les différents sites. Les valeurs retenues sont respectivement 400 ppm pour la concentration en CO₂ avec un delta de 10 ppm et -1 cm pour la profondeur de la chambre sol suite à l'installation des colliers en PVC.

Sur chaque site choisi, 10 points de mesures sont réalisés sur une parcelle de 10 m de côté délimitée préalablement, avec des mesures réalisées sur chaque côté et à chaque coin de la parcelle et deux mesures réalisées au centre. Sur chaque point de mesure, l'appareil effectue 20 cycles en un temps compris entre 1 et 2 min suivant le temps de stabilisation de la concentration en CO₂ dans la chambre. Ce qui porte à 200 le nombre de mesures de flux réalisées par site. Ses valeurs sont récupérées et traitées afin d'obtenir une valeur moyenne pour chaque variable mesurée (flux de CO₂, température du sol et de l'air, humidité relative du sol et de l'air) qui se veut représentative du site. La Figure 12 présente le LI-COR 6400-09 lors de mesures *in-situ* réalisées au cours de la campagne (ANNEXE 2 : Protocole biologie des sols).

II.4. Analyses et prélèvements de sol

II.4.1. Prélèvements et pré-traitements des sols

À proximité des 10 colliers en PVC, 10 prélèvements de sol sont réalisés à l'aide d'une tarière manuelle. L'ensemble des échantillons est réuni dans un échantillon composite homogénéisé directement sur le terrain (Figure 12). Avec cet échantillon représentatif, environ 600 g sont stockés dans une poche en plastique pour les analyses en élément trace métallique, puis environ 600 g sont également stockés dans une barquette en aluminium pour les analyses en HAP.

Au laboratoire, les échantillons sont pesés, puis les échantillons destinés à l'analyse des HAP sont conditionnés à -20 °C et les échantillons destinés à l'analyse des ETMM sont mis à sécher à l'étuve à 40 °C. Pour les analyses en ETMM, les échantillons de sol sec sont broyés et tamisés pour l'obtention des fractions > 2 mm, < 2 mm et < 80 µm). La fraction < 2mm de l'échantillon de sol est subdivisée en 2 parties : (i) une part de l'échantillon est envoyée au Laboratoire Développement Méditerranée à Alès pour la caractérisation pédologique (granulométrie 5 fractions,

COT, rapport C/N, CEC), (ii) la deuxième part est conservée pour l'analyse de la fraction biodisponible en ETMM. L'ensemble de la préparation et du prétraitement des échantillons respecte la norme NF ISO 11464.



Figure 12 : Prélèvement de sol, émottage et homogénéisation pour la réalisation d'un échantillon composite

II.4.2. Analyses des paramètres physico-chimiques

Pour l'analyse des paramètres physico-chimiques (pH, COT, azote total, CEC, granulométrie 5 fractions), un échantillon de 200 g de sol a été sélectionné par la méthode de quartage à partir de l'échantillon composite de chaque site. Au total 23 échantillons ont été réalisés. Les échantillons, séchés préalablement à 40 °C jusqu'à une perte de masse inférieure à 5 % en 24 h et tamisés à 2 mm, ont été envoyés au Laboratoire Développement Méditerranée accrédité COFRAC pour analyse.

Les analyses ont été réalisées selon les normes : NF X13-117 pour le pH ; NF ISO 10694 pour COT ; NF ISO 13878 pour l'azote total ; NF X31-130 pour la CEC ; et NF X31-107 pour la granulométrie 5 fractions. (ANNEXE 3 : Rapport d'analyses Laboratoire Développement Méditerranée)

La mesure de l'humidité des sols a été réalisée *in-situ* lors des mesures de flux de CO₂ à l'aide d'une sonde disposée sur le LI-COR. Cette mesure a été complétée par la mesure de la teneur en eau du sol calculée à partir du poids frais et sec de chaque échantillon de sol et selon l'Équation 2.

$$\theta_{eau} = \frac{MF - MS}{MF} \times 100 \quad \text{Éq. 2}$$

II.4.3. Minéralisation et analyse des échantillons de sol pour la détermination des concentrations en métaux totales et biodisponibles

Pour effectuer cette partie des analyses, l'IECP a fait appel à sa collaboration fructueuse avec le Centre Européen de recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE) de l'Université Aix-Marseille.

II.4.3.1. Minéralisation totale des échantillons de sol

La minéralisation totale des échantillons de sol a ainsi été réalisée par voie acide avec l'«eau régale» (norme AFNOR X 31-151) utilisant l'acide nitrique (HNO_3 - 1/3) et l'acide chlorhydrique (HCl - 2/3). 0,1 g de chaque échantillon de sols broyés en particules fines ($< 80 \mu\text{m}$) ont été introduits dans un creuset en téflon avec 6 mL d'eau régale. Les creusets en téflon sont ensuite introduits dans des réacteurs et placés dans un four micro-ondes (Mars 5 CEM). Le cycle de chauffage est le suivant : (i) 15 min jusqu'à 110°C puis palier de 10 min à 110°C , (ii) 10 min jusqu'à 150°C puis palier de 15 min à 150°C (iii) refroidissement des réacteurs pendant 1 h, soit un total de 1 h et 20 min de minéralisation.

La minéralisation des échantillons de sol terminée, les échantillons sont transvasés dans des tubes en polyéthylène pour les analyses ICP-MS avec 4 ml d'eau ultra pure afin d'obtenir 10 mL de solution. Les échantillons ont ensuite été centrifugés à 4 000 tours/min pendant 15 min afin de concentrer les particules en suspension au fond du tube, et 0,5 mL de surnageant ont été prélevés puis dilués dans 10 ml d'eau ultra pure. Au total, le facteur de dilution de chaque échantillon est de 33,2. Dans l'attente de l'analyse ICP-MS, les échantillons sont conservés à 4°C (ANNEXE 4 : Protocole d'analyse des teneurs en ETM dans les échantillons de sol).

II.4.3.2. Extraction de la fraction biodisponible

Pour effectuer cette extraction, l'acide diéthylène triamine penta-acétique (DTPA) a été utilisé. De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt de son utilisation pour évaluer la biodisponibilité des ETMM dans les sols calcaires (Lebourg et al., 1996; Chaignon et al., 2001). La solution d'extraction est constituée de DTPA à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, de triéthanolamine (TEA) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de CaCl_2 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, son pH doit être maintenu à 7,3 à l'aide de triéthanolamine hydrochloride. La présence de DTPA et CaCl_2 dans la solution d'extraction permet d'éviter une dissolution excessive de CaCO_3 et la libération trop importante de métaux.

L'échantillon est mis au contact de la solution d'extraction au DTPA à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un rapport 1/2 (m/v). La prise d'essai est de 5 g de sol broyé à 2 mm introduits dans 10 mL de solution de DTPA. Le mélange est agité pendant 2 h à 120 tr/min à température ambiante ($20\text{-}23^\circ\text{C}$). Le pH est mesuré dans la suspension de décantation et les extraits ont été séparés du résidu solide par centrifugation à 4 500 t/min pendant 15 min. Le surnageant est filtré à l'aide de filtres seringues en acétate de cellulose à $0,22 \mu\text{m}$. Pour finir, 100 μl d' HNO_3 sont ajoutés dans les 10 mL de filtrat afin de réduire la matière organique encore présente. L'échantillon est stocké dans des flacons en polyéthylène de 15 mL à 4°C avant le passage à l'ICP-MS.

II.4.3.3. Analyses ICP-MS

La spectrométrie de masse utilisant un plasma inductif comme source d'excitation (ICP-MS) est actuellement la technique multi-élémentaire la plus performante permettant d'obtenir une information quantitative quasi exhaustive sur la composition d'un échantillon. La grande sensibilité des instruments, associée à un très faible bruit de fond du système de détection, permet d'obtenir, pour la plupart des éléments recherchés, des limites de quantification plus faibles que celles obtenues par d'autres techniques (Wild et al., 2006). Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. L'ensemble des échantillons de sols ont été analysés par ICP-MS.

II.4.4. Analyses des concentrations en HAP

Comme pour les paramètres physico-chimiques, les concentrations en HAP dans les sols on fait l'objet d'une prestation extérieure. C'est le Laboratoire départemental de la Drôme accrédité COFRAC qui a réalisé les analyses (ANNEXE 5 : Synthèse des résultats d'analyses des micropolluants). L'étude se porte sur les 16 HAP classés comme étant prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA). Après lyophilisation et broyage des échantillons de végétaux (0,5 g), l'extraction des HAP est réalisée à partir d'une solution d'acétone à 40 % (v/v). L'extrait purifié est ensuite analysé par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) relié à un détecteur UV et un détecteur de fluorescence. L'acénaphthylène a été détecté par UV et les 15 autres HAP par fluorescence. Des blancs sont inclus dans les analyses pour assurer la qualité des résultats.

II.5. Analyses statistiques R

Une des parties du traitement de résultats implique l'utilisation du logiciel R (Version 3.2, 2015) afin de réaliser des analyses en composantes principales (ACP). C'est une méthode d'exploration de données qui consiste à réduire la dimensionnalité du problème pour en extraire l'essentiel. Par une projection dans un espace plus petit, le nombre de variables est réduit, et si la réduction est suffisante, il est possible d'en faire un outil de diagnostic graphique. C'est également à l'aide de ce logiciel que des régressions linéaires et non linéaires ont été élaborées.

III. Résultats

III.1. Paramètres physico-chimiques

Ce sont les premiers paramètres à prendre en compte, car ils contrôlent les conditions de réactivité et de disponibilité des éléments, mais aussi les conditions de développement intrinsèque au vivant. Le regroupement par ensemble pédologique et le code couleurs qui y correspond sera respecté durant toute la suite de la présentation des résultats et de la discussion.

Le Tableau 4 présente les sites suivant le type de milieu naturel, agricole ou industriel. Un type de milieu donné peut être rencontré sur différentes communes. Les textures et la granulométrie sont homogènes pour chaque milieu. Il en est de même pour certains paramètres physico-chimiques comme le pourcentage de matière organique ou la salinité présentés dans le Tableau 5. Les paramètres physico-chimiques présentent une forte variabilité inter-groupe, mais qui s'atténue au sein d'un même groupe. Le rapport C/N est élevé pour l'ensemble des sols (valeur optimale pour des sols de culture comprise entre 8,5 et 10,5). Il renseigne notamment sur le degré d'évolution de la matière organique, c'est-à-dire son aptitude à se décomposer plus ou moins rapidement dans le sol. Les valeurs les plus élevées sont rencontrées dans les zones collinaires, avec en moyenne sur les trois sols collinaires un rapport C/N de 21,8. Cette valeur met en avant un excès de matière organique par rapport aux teneurs en azote et reflète ainsi une mauvaise dégradation des matières organiques en surface.

Tableau 4 : Répartition, occupation de sol, granulométrie et distance à la ZIP (km) des sols échantillonnés.

Pédologie	Échantillon	Commune	Occupation sol	Texture/Granulométrie	Distance ZIP
ZED	BIO 9_2016	Fos-sur-Mer	Naturel - pâturé	fine limono-argileuse	2,72
ZED	BIO11_2016	Fos-sur-Mer	Naturel - pâturé	fine argilo-limono-sableuse	2,91
ZED	BIO10_2016	Fos-sur-Mer	Naturel - pâturé	moyenne limoneuse	2,54
ZES	BIO07_2016	Port Saint Louis	Naturel	moyenne sablo-limoneuse	9,42
ZES	BIO17_2016	Port Saint Louis	Naturel	très fine argileuse	10,49
ZES	BIO18_2016	Port Saint Louis	Naturel	moyenne sableuse	9,27
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (A)	Port Saint Louis	Potager	fine limono-argilo-sableuse	9,74
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (B)	Port Saint Louis	Potager	moyenne limono-sablo-argileuse	9,74
Plaine du Rhône	BIO04_2016	Port Saint Louis	Naturel-non pâturé	moyenne sableuse	11,92
Plaine du Rhône	BIO06_2016	Port Saint Louis	Naturel-non pâturé	moyenne sableuse	8,92
Crau sèche	BIO15_2016	Fos-sur-Mer	Naturel	moyenne limoneuse	6,56
Crau sèche	BIO16_2016	Entressen (Istres)	Naturel-pâturage	fine argilo-limono-sableuse	13,53
Crau sèche	BIO14_2016	Grans	Naturel	moyenne limoneuse	21,42
Collinaire	BIO08_2016	Fos-sur-Mer	Naturel - garrigue	moyenne sablo-limoneuse	5,8
Collinaire	BIO12_2016	Miramas	Naturel - garrigue	fine argilo-sableuse	19,09
Collinaire	BIO13_2016	Grans	Naturel - garrigue	fine argilo-limoneuse	20,22
Agricole	BIO01_2016	Istres	Cultivé - Foin de Crau	très fine argileuse	11,13
Agricole	BIO03_2016	Miramas	Cultivé - Foin de Crau	fine argilo-limono-sableuse	19,4
Agricole	BIO02_2016	Grans	Cultivé - Foin de Crau	fine argilo-limono-sableuse	23,63
Industriel	BIO 19_2016 (A)	Istres	Techno-Sol	Très grossière de sable	8,26
Industriel	BIO 19_2016 (B)	Istres	Techno-Sol	Très grossière de sable	8,26
Industriel	BIO 20_2016 (A)	Port-de-Bouc	Techno-Sol	Moyenne sableuse	14,23
Industriel	BIO 20_2016 (B)	Port-de-Bouc	Techno-Sol	très grossière de sable	14,23

La salinité des sols présente un niveau couramment relevé dans les sols français excepté dans les zones humides d'eau salée (ZES) et, dans une moindre mesure, dans

les zones humides d'eau douce (ZED) présentant une salinité plus élevée qui témoigne de la situation de ces sites en bordure de mer. Le pH est dans l'ensemble neutre à alcalin en raison du substrat calcaire et de la proximité de la mer. Le pH du site BIO 14 est légèrement plus faible avec une valeur de 6,61. Celui-ci peut-être la conséquence de son substrat, différent des autres sites de Crau sèche. En effet, il est constitué à 70 % de cailloutis de Crau contre 30-40 % pour les autres. Ces galets sont quartziques et donc à forte teneur en silice, ce qui a pu avoir pour effet d'acidifier le sol meuble.

Tableau 5 : Paramètres physico-chimiques des différents sols échantillonnés.

Réologie	Échantillon	T° sol (°C)	pHH ₂ O	MO (%)	Azote total (g/kg)	Rapport C/N	Na ₂ O (g/kg)	Humidité (%)
ZED	BIO9_2016	15,67	7,3	20	9,92	11,7	0,485	45,85
ZED	BIO11_2016	16,15	7,75	11,7	4,58	14,8	0,303	48,49
ZED	BIO10_2016	14,1	7,44	18,2	8,38	12,6	0,218	47,94
ZES	BIO07_2016	15,66	8,36	3,9	1,59	14,1	0,972	40,67
ZES	BIO17_2016	11,92	8,13	8,1	3,57	13,3	4,338	38,548
ZES	BIO18_2016	13,67	8,29	3,6	1,06	19,5	11,246	52,66
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (A)	18,44	8,4	6,8	2,75	14,4	0,208	32,714
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (B)	19,58	8,4	4,5	2,14	12,3	0,556	26,882
Plaine du Rhône	BIO04_2016	15,97	7,32	5,8	2,75	12,2	0,041	52,279
Plaine du Rhône	BIO06_2016	13,98	7,91	2,1	1,09	11,5	0,033	53,55
Crau sèche	BIO15_2016	21,04	7,19	8,61	3,38	14,7	0,025	10,13
Crau sèche	BIO16_2016	13,5	7,15	4,9	2,17	13,1	0,057	38,56
Crau sèche	BIO14_2016	17,59	6,61	3,45	1,63	12,2	0,021	28,227
Collinaire	BIO08_2016	19,32	7,64	12,1	4,43	15,8	0,019	18,327
Collinaire	BIO12_2016	13,74	7,61	7,5	1,88	23,2	0,029	28,53
Collinaire	BIO13_2016	14,36	7,2	12,0744	2,64	26,6	0,023	21,2
Agricole	BIO01_2016	17,82	7,36	10,2	5,03	11,8	0,073	42,94
Agricole	BIO03_2016	18,26	7,42	7,6	4,24	10,4	0,044	35,01
Agricole	BIO02_2016	17,24	7,42	8	4,39	10,6	0,078	41,528
Industriel	BIO19_2016 (A)	17,34	7,9	5,7	2,57	13	0,044	11,9
Industriel	BIO19_2016 (B)	17,79	8	5,1	1,02	28,9	0,049	13,97
Industriel	BIO20_2016 (A)	17,65	7,9	2,7	2,25	12,1	0,022	15,96
Industriel	BIO20_2016 (B)	19,66	7,9	5,2	2,18	13,9	0,027	11,3

III.2. Contaminations organique et métallique des sols

III.2.1. Teneurs en HAP dans les sols

Le Tableau 6 présente les concentrations en HAP mesurées ainsi que le nombre de HAP rencontrés parmi les 16 HAP retenus par l'Agence de santé américaine (US-EPA) sur les sites échantillonnés. Les sols industriels sont les plus concentrés avec un facteur supérieur à 150 par rapport aux autres sites. Par ailleurs, les sites BIO05 A et B présentent une contamination modérée en HAP en surface. Ceux-ci peuvent être apportés par le Rhône, situé à proximité des parcelles, lors d'épisode de crues. Ces valeurs indiquent également un gradient de concentration suivant la proximité des sites non industriels avec le ZIP :

- Concentrations les plus élevées relevées sur les sites Bio 09, Bio 11, Bio 10, Bio 07, Bio 08, Bio 05A et B situés dans un rayon inférieur à 10 km ;
- Bio 17, Bio 18, Bio 04, Bio 06 et Bio 15 situés entre 10 et 15km ;
- Bio 01, Bio 16 et Bio 12 situés entre 15 et 20 km de la ZIP ;
- Bio 03, Bio 13, Bio 14 et Bio 02 situés dans un rayon supérieur à 20 km et présentant les plus faibles concentrations.

Sur la Figure 13, qui présente les valeurs moyennes des concentrations en HAP suivant la distance à la ZIP à l'exclusion des sites industriels présentant de fortes pollutions ponctuelles en surface, la décroissance des concentrations en HAP avec l'éloignement à la ZIP est nette.

Tableau 6 : Teneurs en HAP en µg/kg MS dans les sols

Pédologie	Sites	HAP 16 (µg/kg)	Nombre HAP
ZED	BIO 9_2016	36.23	16/16
ZED	BIO11_2016	106.60	16/16
ZED	BIO10_2016	90.45	16/16
ZES	BIO07_2016	494.03	16/16
ZES	BIO17_2016	910.42	16/16
ZES	BIO18_2016	311.64	16/16
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (A)	1416.00	12/16
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (B)	1361.00	12/16
Plaine du Rhône	BIO04_2016	34.14	15/16
Plaine du Rhône	BIO06_2016	255.01	16/16
Crau sèche	BIO15_2016	280.00	9/16
Crau sèche	BIO16_2016	447.74	16/16
Crau sèche	BIO14_2016	28.00	2/16
Collinaire	BIO08_2016	12.00	1/16
Collinaire	BIO12_2016	67.26	16/16
Collinaire	BIO13_2016	10.00	1/16
Agricole	BIO01_2016	39.57	16/16
Agricole	BIO03_2016	20.52	15/16
Agricole	BIO02_2016	24.13	16/16
Industriel	BIO 19_2016 (A)	146276.00	16/16
Industriel	BIO 19_2016 (B)	12082.00	16/16
Industriel	BIO 20_2016 (A)	17473.00	16/16
Industriel	BIO 20_2016 (B)	25149.00	16/16

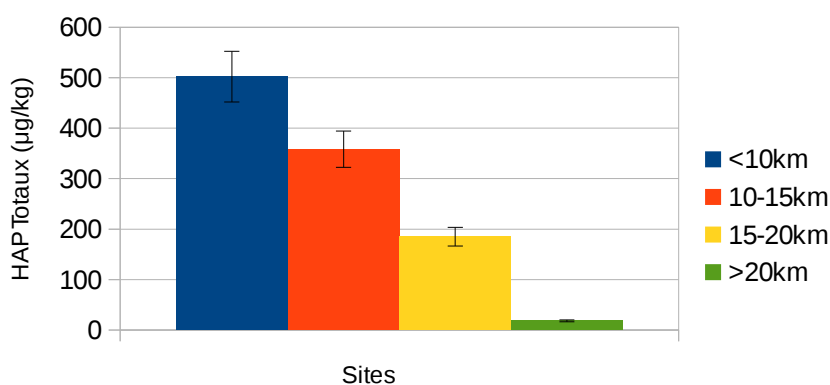


Figure13 : Concentrations en HAP suivant la distance de la ZIP

Pour les résultats de contamination il va paraître plus adéquat de les présenter en différenciant les technosols des autres sols, ces derniers présentant des contaminations de surface trop importantes. Par ailleurs, les sols seront classés suivants leur distance à la ZIP au sein de leurs groupes pédologiques.

III.2.2. Teneurs totales en ETMM

Le Tableau 7 présente l'ensemble des concentrations en ETMM des sols échantillonnés classés en fonction leur distance avec la ZIP dans leur ensemble pédologique. Les éléments majeurs Al et Fe ont également été mesurés et ajoutés aux résultats. Y est également figuré les seuils réglementaires pour l'épandage des boues de station d'épuration (arrêté 08.01.98 relatifs aux boues admises à l'épandage agricole), ainsi que les valeurs du fond pédogéochimique naturel de la zone d'étude (Austruy et al., *in press*). En jaune, figurent les valeurs supérieures aux réglementations, les métaux présentant les plus fortes contaminations, particulièrement sur les sites industriels, sont Cu, Zn, Cd, Pb et dans une moindre mesure Ni.

Tableau 7 : Teneurs en ETMM dans les horizons de surface des différents sols (en mg/kgMS)

Pédologie	Échantillon	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Al	Fe
ZED	BIO9_2016	5,66	0,51	2,63	16,31	25,23	10,71	64,78	1,30	23,72	102,72	30748,29	25472,28
ZED	BIO11_2016	8,69	0,23	7,37	44,30	20,58	33,55	36,09	0,59	42,28	84,20	134904,77	93469,89
ZED	BIO10_2016	7,19	0,26	6,56	27,05	16,71	23,17	35,67	0,76	29,64	63,25	85113,07	40265,15
ZES	BIO07_2016	9,67	0,19	9,49	29,78	16,91	30,28	22,32	0,50	37,29	59,60	100173,44	48247,31
ZES	BIO17_2016	11,80	0,34	9,39	36,76	18,65	29,90	49,80	0,62	42,60	111,19	186795,60	61929,95
ZES	BIO18_2016	12,13	0,24	8,51	26,74	13,57	24,95	43,56	0,92	30,63	83,30	174198,51	75050,10
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (A)	9,38	0,29	9,34	33,09	24,27	29,65	33,73	0,89	39,54	100,47	109566,49	46180,72
Plaine du Rhône	BIO05_2016 (B)	12,05	1,14	9,29	33,36	25,63	29,91	157,67	1,27	38,44	222,21	111930,16	49562,64
Plaine du Rhône	BIO04_2016	7,94	0,27	9,37	28,73	18,79	28,19	20,92	0,51	32,65	66,11	90712,12	45860,80
Plaine du Rhône	BIO06_2016	13,33	0,39	11,41	32,70	71,73	31,78	30,18	0,72	37,47	104,52	105265,74	52828,95
Crau sèche	BIO15_2016	14,52	0,39	12,97	50,62	23,70	49,41	48,67	1,01	58,57	102,46	72831,01	42981,11
Crau sèche	BIO16_2016	9,81	0,21	6,83	49,82	21,03	36,21	27,33	0,51	52,71	75,36	111511,92	49738,08
Crau sèche	BIO14_2016	12,91	0,22	13,17	51,64	10,73	33,69	55,56	0,69	67,52	60,67	68966,08	145756,57
Collinaire	BIO08_2016	7,57	0,48	7,31	29,79	11,00	25,15	37,99	0,79	32,76	75,24	81664,22	41546,77
Collinaire	BIO12_2016	11,38	0,23	9,33	36,79	11,37	25,55	38,91	0,65	42,81	45,56	90345,93	60640,45
Collinaire	BIO13_2016	14,90	0,31	15,96	48,82	31,03	51,21	41,17	0,84	56,24	84,79	56457,38	87499,24
Agricole	BIO01_2016	14,24	0,95	10,46	45,21	23,08	39,30	36,06	0,91	51,39	75,73	157148,83	55844,96
Agricole	BIO03_2016	7,07	0,55	5,42	29,32	68,78	20,37	23,28	0,74	28,70	54,47	82520,37	35101,07
Agricole	BIO02_2016	12,93	0,68	11,31	46,92	26,31	40,13	39,88	0,83	51,48	83,06	162512,73	55990,02
Industriel	BIO19_2016 (A)	526,01	17,12	16,78	73,75	242,69	28,65	4126,32	223,60	38,20	419,50	161710,46	96353,92
Industriel	BIO19_2016 (B)	263,86	3,49	14,84	37,41	244,30	19,21	13354,13	90,50	30,35	877,02	188672,77	77817,50
Industriel	BIO20_2016 (A)	39,81	3,49	11,87	109,42	113,19	45,87	721,98	83,30	56,37	832,05	120950,60	64221,26
Industriel	BIO20_2016 (B)	60,61	5,01	12,90	106,14	479,99	53,41	541,12	16,13	54,19	1200,05	105373,66	42286,61
Seuils réglementaires		-	2,00	-	150,00	100,00	50,00	100,00	-	-	300,00	-	-
Fond Pédogéochimique Naturel		14,90	0,40	9,50	31,70	13,10	21,40	16,40	-	30,90	41,70	80100,00	63200,00

Au-delà des émissions industrielles, Cu et Zn ont une origine anthropique liée à leur utilisation dans l'agriculture notamment via la bouillie bordelaise pour les traitements phytosanitaires et l'épandage d'amendements organiques sur les sols.

Sur le terrain collinaire BIO13, il a été mesuré une concentration légèrement supérieure à la limitation en Ni (51,21 mg/kg MS). De manière générale, sur l'ensemble des sites, les valeurs de concentrations en Ni sont assez élevées. Ceci s'explique par la concentration naturelle importante du FPGN (Austruy et al., *in press*), mais aussi par des apports anthropiques notamment via les émissions de l'incinérateur de déchets et le trafic routier. L'autre site naturel concerné par une contamination dépassant les seuils réglementaires est BIO05(B). Ce dernier présente une forte contamination en Pb, qui peut s'expliquer par le biais de la proximité du Rhône et d'axes routiers importants. Les résultats indiquent également que la concentration totale des éléments ne suit pas de manière claire la proximité avec la ZIP.

À partir des concentrations en ETMM en surface et les apports naturels déterminés par le FPGN, les Indices de pollution intégrés (IPI) ont été calculés et sont présentés dans la Figure 14. Les terrains de ZES et ZED ont les plus faibles indices de

pollution, malgré l'existence d'une contamination en Zn en surface. Les terrains agricoles présentent une contamination légèrement plus importante, avec un IPI moyen supérieur à 1,5. Il en est de même pour les sites de plaine du Rhône dont des IPI supérieurs à 2 sont mesurés et indiquent une contamination modérée en surface. Pour les sols industriels, les valeurs de l'IPI varient de 10 pour le site d'Azur Chimie (BIO 20 A) à 98 sur le site de Rassuen à Istres (BIO 19B).

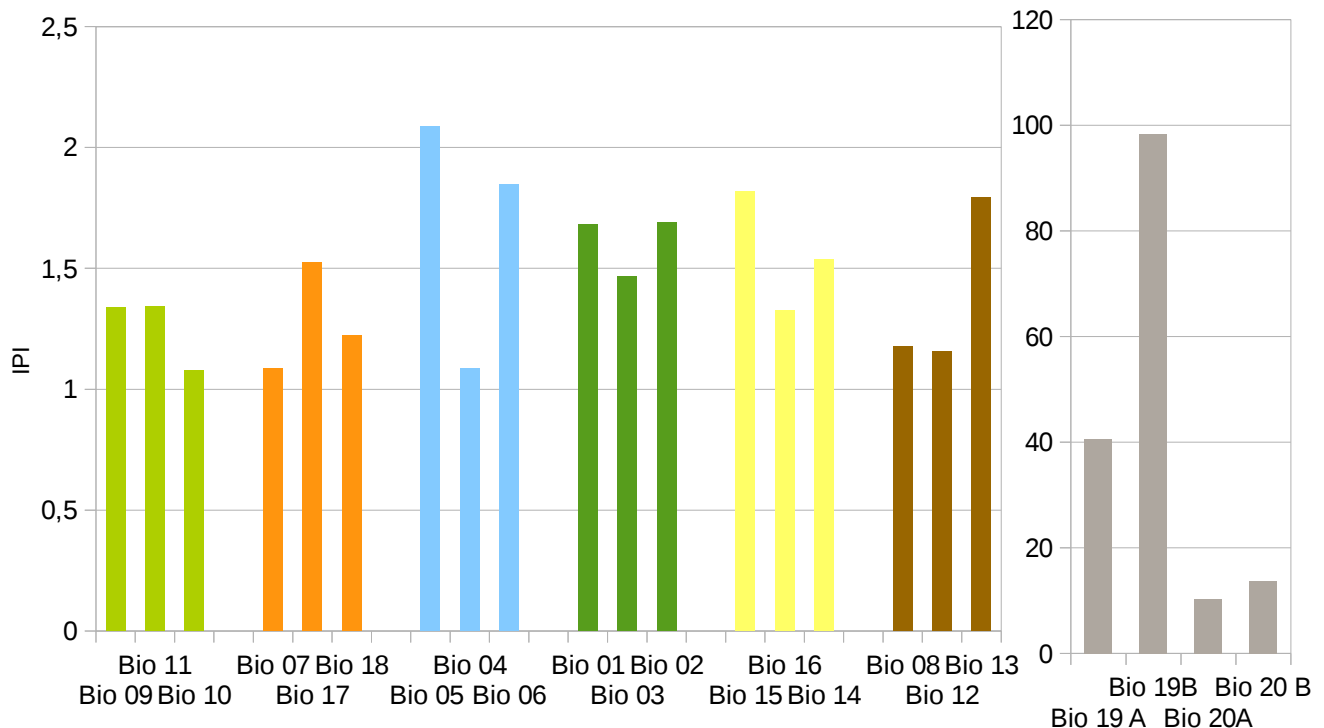


Figure 14 : Valeur des IPI par site. Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron, les sites agricoles en vert foncé et les sites industriels en gris.

III.2.3. Teneurs biodisponibles en ETMM

Afin de spécifier la toxicité vis-à-vis du vivant dans un sol, il est intéressant de se pencher sur la biodisponibilité des ETMM dans les sols. L'impact de cette contamination sur la biosphère dépend majoritairement de leur passage en solution dans le sol (Tremel-Schaub et Feix, 2005). C'est donc la biodisponibilité des ETMM qui importe, plus précisément la fraction biodisponible.

Celle-ci est présentée dans la Figure 15, avec le pourcentage de biodisponibilité de chaque élément en fonction de leur teneur totale sur l'ensemble des sites. Les éléments facilement mobilisables dans le sol sont Cd, Cu et Pb. Le cuivre se fixe préférentiellement sur la matière organique, il présente une forte mobilité pour les sols ZES et ZED caractérisés par un fort taux de matière organique. De plus, son utilisation dans les traitements phytosanitaires facilite sa mise en solution dans les sols agricoles ou de plaine du Rhône.

Pour Pb, qui ne connaît pas de mobilité importante dans les sols mais qui présente une forte affinité avec la matière organique, sa biodisponibilité est moindre dans les sols collinaires et de Crau sèche. La forte biodisponibilité du Cd est en partie causée par sa faible concentration dans le sol et sa capacité à former des complexes très mobiles avec les éléments organiques carboxyliques (acide citriques, oxalique, malique, etc.) et les oxyhydroxydes de Fe et Al, des éléments susceptibles de se trouver dans les horizons de surfaces des sols cultivés (INERIS, 2011).

Les éléments qui, à l'inverse, ont une fraction biodisponible très faible sont Al, Cr et Fe. Dans le cas d'un sol calcaire, la présence de carbonates (CaCO_3) entraîne une très faible solubilité des métaux. Les carbonates (CaO_3 , $(\text{Ca } x, \text{Mg } y)\text{CO}_3 \dots$) constituent également une phase de sorption dominante qui contrôle la distribution de l'élément et sa mobilité dans le milieu (Martin-Garin, 2000), c'est notamment le cas de Cr. À cela s'ajoute une faible mobilité de cet élément en pH neutre à alcalin. En effet, moins il y a d'ions H^+ dans le sol, plus le nombre d'ions métalliques pouvant se fixer sur les complexes du sol est important et plus la mobilité de ces ions est faible.

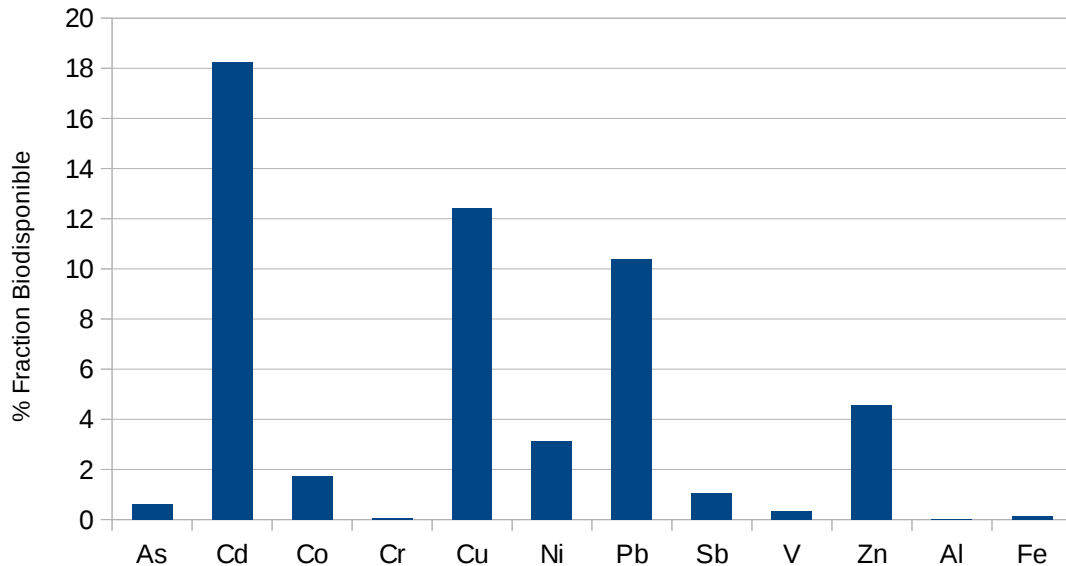


Figure 15 : Biodisponibilité moyenne en % de la fraction totale des ETMM dans les différents sols.

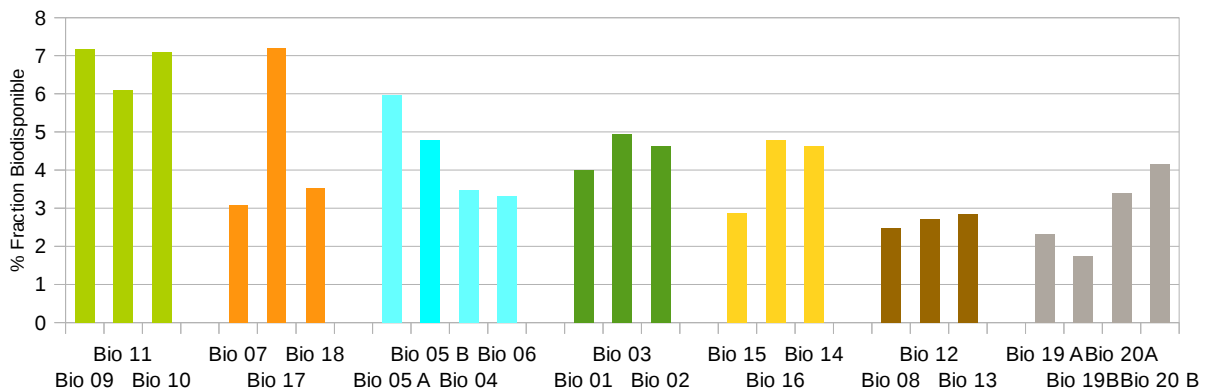


Figure 16 : Fraction biodisponible déterminée en pourcentage de la fraction totale par site. Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron, les sites agricoles en vert foncé et les sites industriels en gris.

La Figure 16 présente la fraction biodisponible de tous les ETMM analysés pour chaque site. Ce sont les sites de zone d'eau douce qui montre le plus grand pourcentage de fraction biodisponible à hauteur de 6,5 % notamment à cause de Cu qui a une biodisponibilité moyenne sur ces sols de 22 %. Les ensembles pédologiques des sols collinaires ou agricoles présentent une uniformité des valeurs avec la biodisponibilité de Cd qui est bien plus importante que celle des autres éléments. Les

sols pollués présentent le plus faible pourcentage de fraction biodisponible qui reflète des concentrations totales très importantes.

III.3. Respiration du sol

Les résultats présentés dans le Tableau 8 présentent les moyennes des flux de CO₂ pour chaque site. Cette moyenne est calculée à partir des 10 mesures effectuées sur chaque site, y est également présente, la moyenne du flux de CO₂ par milieu.

Les résultats présentent les sols agricoles comme étant ceux qui ont les valeurs de respiration les plus élevées (moyenne de 7,65 µmolCO₂/m²/s) et les technosols comme étant ceux qui ont les valeurs les plus faibles (flux moyen de 3,92 µmolCO₂/m²/s). Les terrains agricoles sont bien équilibrés, fortement végétalisés et riches en matière organique en surface, par conséquent, le flux de CO₂ est important dans ce type d'occupation de sol. À l'inverse, les technosols des sites industriels sont pauvres en matière organique et peu développés entraînant une limitation du flux de CO₂ à la surface des sols.

Les conditions anaérobiques avec l'humidité et l'inondation partielle au cours de l'année des ZES et des ZED, ne favorisent pas la respiration des sols. Ce sont également les conditions difficiles (plus acide, plus caillouteux, plus aride) des sols de Crau sèche qui restreignent l'activité biologique de ces sols.

Les terrains collinaires présentent des valeurs de respiration assez importantes représentatives de la richesse en matière organique de l'horizon O et d'une faune du sol abondante.

Tableau 8 : Flux de CO₂ en µmol/CO₂/m²/s mesuré à la surface des sols

Pédologies	Sites	Flux de CO ₂	Moyenne	Occupation
ZED	Bio 09	5,096	5,628	Naturel - pâturé
ZED	Bio 11	5,733		Naturel - pâturé
ZED	Bio 10	6,054		Naturel - pâturé
ZES	Bio 07	4,383	4,508	Naturel
ZES	Bio 17	5,490		Naturel
ZES	Bio 18	3,652		Naturel
Plaine du Rhône	Bio 05 A	7,240	6,571	Cultivé
Plaine du Rhône	Bio 05 B	7,240		Cultivé
Plaine du Rhône	Bio 04	6,625		Naturel-pâturage
Plaine du Rhône	Bio 06	5,181		Naturel
Agricole	Bio 01	4,630	7,646	Cultivé - Foin de Crau
Agricole	Bio 03	11,736		Cultivé - Foin de Crau
Agricole	Bio 02	6,571		Cultivé - Foin de Crau
Crau sèche	Bio 15	2,765	5,594	Naturel
Crau sèche	Bio 16	6,672		Naturel-pâturage
Crau sèche	Bio 14	7,344		Naturel
Collinaire	Bio 08	6,885	7,212	Naturel - garrigue
Collinaire	Bio 12	9,691		Naturel - garrigue
Collinaire	Bio 13	5,060		Naturel - garrigue
Industriel	Bio 19 A	4,009	3,919	Technosol
Industriel	Bio 19B	4,567		Technosol
Industriel	Bio 20A	3,516		Technosol
Industriel	Bio 20 B	3,585		Technosol

IV. Discussion

IV.1. Influence des paramètres du sol sur le flux de CO₂

La Figure 17, représentant l'ACP réalisée sur l'ensemble des sols échantillonnés au cours de l'étude, doit permettre de dégager les principaux paramètres impactant la respiration du sol. Celle-ci met en évidence deux groupes d'individus, les sols faiblement contaminés par les retombées atmosphériques, influencés essentiellement par les paramètres physico-chimiques, et les sols industriels, dits technosols, dont la répartition est principalement régie par les contaminations de surface. De plus, certains ensembles pédologiques semblent se regrouper entre eux, c'est le cas des sites 4, 5 et 6 de la plaine du Rhône ou des sites 7, 17 et 18 des ZES. D'après ces résultats, la respiration du sol semble être influencée par les paramètres physico-chimiques sur les sols peu contaminés, alors que pour les technosols, celle-ci présente une corrélation négative avec les concentrations en ETMM et en HAP. Pour préciser l'impact des contaminations de surface et des paramètres physico-chimiques sur la respiration des sols des tests de corrélations, des régressions et différentes ACP ont été réalisés et présentés ci-dessous.

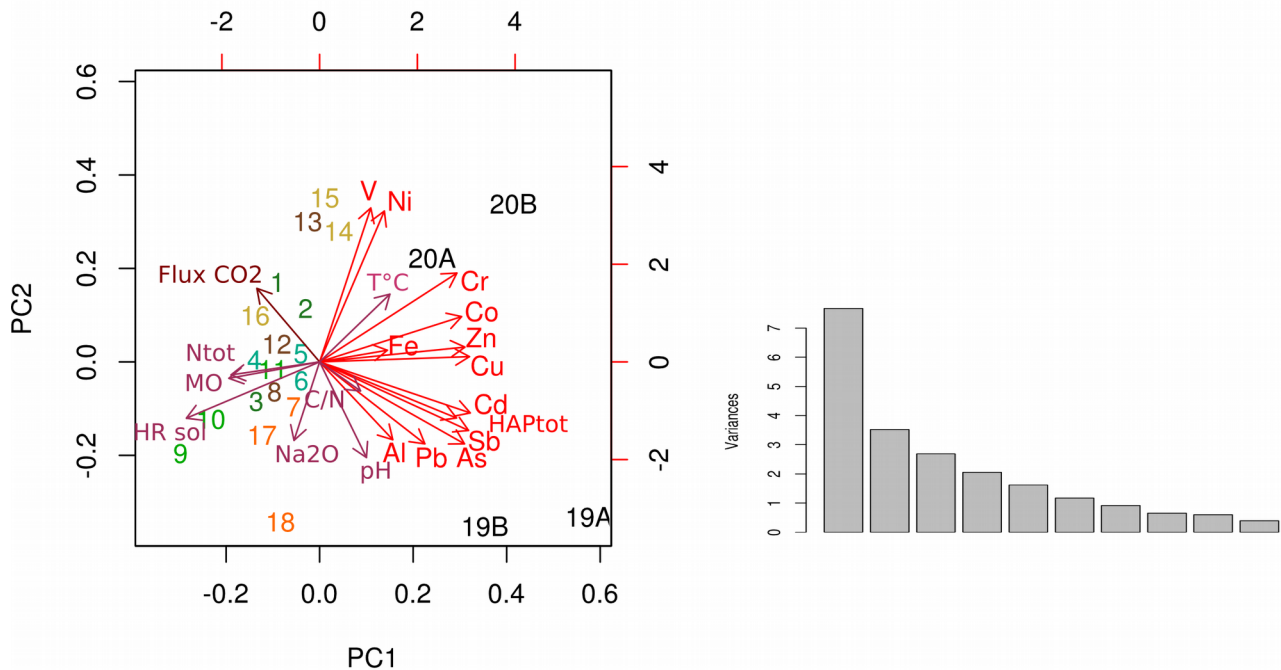


Figure 17 : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ETMM et en HAP de l'horizon de surface, l'IPI, la biodisponibilité des éléments, les paramètres physico-chimiques et le flux de CO₂ mesuré à la surface des sols (n = 22). Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron et les sites agricoles en vert foncé.

IV.1.1. Réponse de la respiration du sol à la contamination de surface

La Figure 18 représente l'ACP réalisée sur l'ensemble des sols échantillonnés au cours de l'étude. La distribution des individus par les contaminations de surface permet de distinguer les milieux naturels présentant une contamination diffuse de surface en métaux et/ou HAP des sols industriels fortement contaminés. En effet, les sites faiblement contaminés (sites 1 à 18) sont relativement regroupés et dissociés des sites industriels dont la valeur de flux de CO₂ est faible. Ainsi, cette distribution est principalement gouvernée par la respiration des sols (flux de CO₂) et la biodisponibilité d'une part et selon les contaminations en ETMM et HAP d'autre part.

Ce résultat permet de distinguer la réponse de la respiration des sols aux contaminations ponctuelles importantes en HAP et ETMM relevées sur les sites industriels. Pour préciser l'influence des contaminations diffuses de surface en ETMM et HAP sur la respiration du sol, des régressions non linéaires ont été réalisées entre le flux de CO₂ mesuré à la surface des sols et l'IPI et la teneur totale en HAP (Figure 19). Le coefficient de corrélation met en évidence un impact plus marqué des contaminations métalliques, illustrées par l'IPI, sur la respiration des sols ($R^2 = 0,36$) que les teneurs en HAP ($R^2 = 0,11$). Un résultat en accord avec différentes études montrant l'impact des pollutions métalliques de surface sur l'activité biologique des sols, en particulier l'activité microbienne et faunistique (Austruy et al., 2016 ; Bérard et al., 2016).

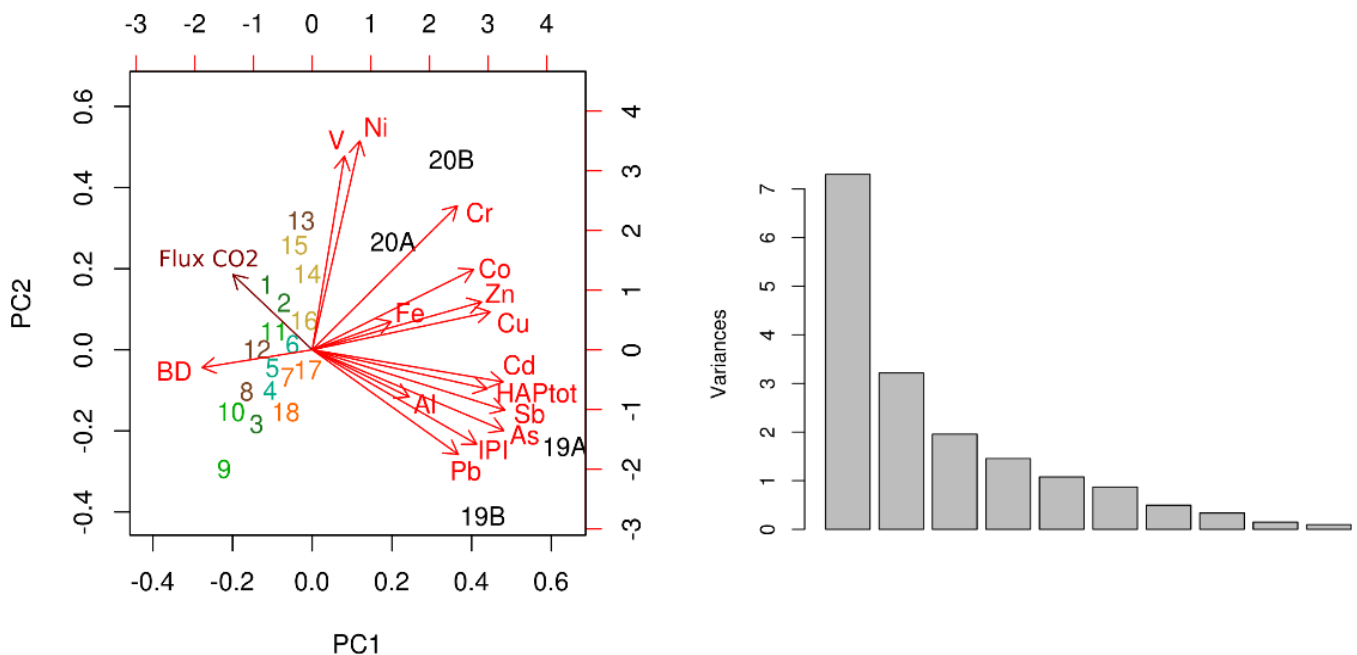


Figure 18 : ACP sur les teneurs en ETMM et en HAP de l'horizon de surface, l'IPI, la biodisponibilité des éléments et le flux de CO₂ mesuré à la surface des sols (n = 22). Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron et les sites agricoles en vert foncé.

L'influence des contaminations métalliques sur la respiration des sols semblent être la plus marquée pour Pb, Cu et Zn avec respectivement des R^2 de 0,30, 0,32 et 0,37. Ce sont les éléments les plus biodisponibles dans les sols étudiés, ils peuvent donc présenter une toxicité environnementale plus importante, notamment vis-à-vis des microorganismes, de la végétation et de la faune du sol.

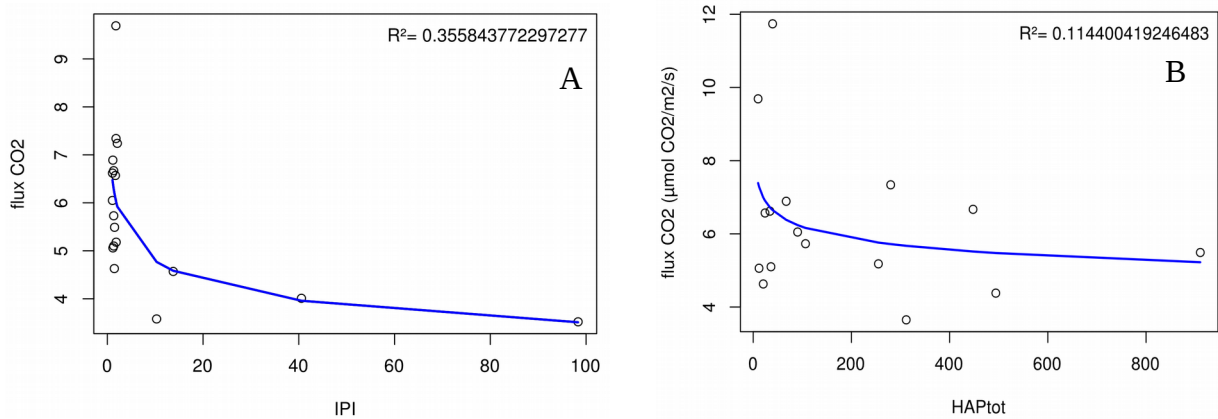


Figure 19 : Régression non linéaire du flux de CO₂ mesuré à la surface des sols en fonction (a) de l'IPI et (b) de la contamination en HAP (n=22).

IV.1.2. Influence des paramètres physico-chimiques sur la respiration des sols

La Figure 20 représente l'ACP réalisée sur l'ensemble des sols échantillonnés au cours de l'étude en prenant comme variables les différents paramètres physico-chimiques étudiés et le flux de CO₂ mesuré à la surface des sols. Les paramètres physico-chimiques mesurés et introduits dans l'analyse ACP sont l'humidité relative du sol (HRsol), la salinité (Na₂O), le pH, le rapport C/N, la température du sol (T°C), l'azote total (Ntot) et la matière organique (MO).

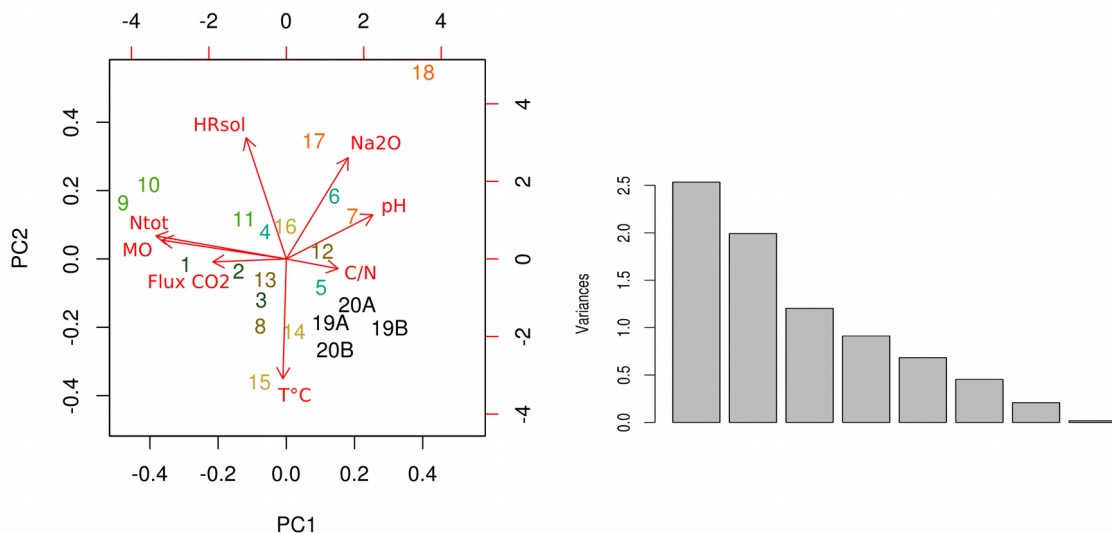


Figure 20 : ACP sur les paramètres physico-chimiques de l'horizon de surface et le flux de CO₂ mesuré à la surface des sols (n = 22). Les zones humides d'eau douce (ZED) sont en vert clair, les zones humides d'eau salée (ZES) sont en orange, la plaine du Rhône est en bleu ciel, les sites de Crau sèche en beige, les sites collinaires en marron et les sites agricoles en vert foncé.

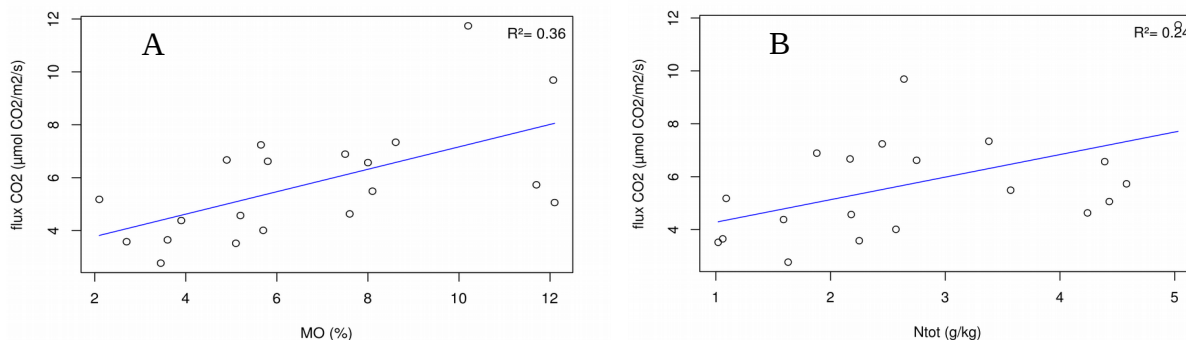


Figure 21 : Régression linéaire du flux de CO₂ mesuré à la surface des sols en fonction (a) du pourcentage de matière organique et (b) de la teneur en azote (g/kg) (n = 22).

Dans un premier temps, la disposition des sols sur cette figure indique qu'au sein des différents ensembles pédologiques, il existe des variations des paramètres pédologiques notamment pour les sols de la plaine du Rhône, de Crau sèche et des ZES. Par ailleurs, la respiration des sols semble essentiellement influencer par la teneur en azote total et en matière organique. En effet, l'une des principales sources de dégagement de CO₂ dans le sol est la dégradation de la matière organique (Bahn et al., 2008), sa teneur peut donc grandement impactée les flux de CO₂ à la surface du sol. Cette observation est appuyée par les régressions linéaires représentées dans la Figure 22 entre le flux de CO₂ et le pourcentage de matière organique ($R^2 = 0,36$, Figure 21a) ou la teneur en azote ($R^2 = 0,24$, Figure 21b). Ces coefficients de corrélations indiquent que plus les valeurs de matières organiques ou d'azote sont importantes, plus la réponse en terme de respiration du sol sera importante. Or, une corrélation a été mise en évidence par le calcul du coefficient de corrélation de Pearson entre la contamination métallique représentée par l'IPI et le rapport C/N ($R=0,53$) montrant ainsi l'influence des contaminations métalliques sur le degré d'évolution de la matière organique.

Ces résultats semblent ainsi indiquer la prépondérance des paramètres physico-chimiques des sols sur la respiration des sols et notamment les teneurs en matière organique et en azote. Celles-ci sont largement influencées par l'activité microbienne et faunistique (Scott-Denton et al., 2003), eux-même impactées par les pollutions en HAP et ETMM en surface des sols (Levêque et al., 2015 ; Austruy et al., 2016 ; Xie et al., 2016). De même, la matière organique peut jouer un rôle sur la toxicité des contaminations métalliques dans un sol par des phénomènes d'adsorption à sa surface de certains métaux tels que Pb et Cu pouvant ainsi limiter la part biodisponible (Fonseca et al., 2011).

IV.2. Respiration des sols en fonction des différents milieux étudiés

La Figure 22 présente les valeurs de respiration des sols évaluées à partir des 10 mesures réalisées par site et en comptant 3 sites par milieu. D'une part, les sols collinaires et agricoles, riches en matière organique en surface, présentent les plus fortes valeurs de flux de CO₂ avec respectivement 7,63 et 7,21 µmolCO₂/m²/s. Par ailleurs, la largeur des boxplots met en évidence de plus grandes variations dans la mesure du flux de CO₂ sur les sites de Crau sèche et les sites collinaires. D'autre part, la respiration du sol ne présente pas de différence significative entre les différents milieux y compris les sites industriels. Cependant, une tendance se confirme

concernant les pollutions ponctuelles rencontrées sur les sites industriels où des flux de CO₂ moyens plus faibles sont mesurés en comparaison aux autres sites échantillonnés présentant une contamination de surface en métaux et HAP faible à modérée.

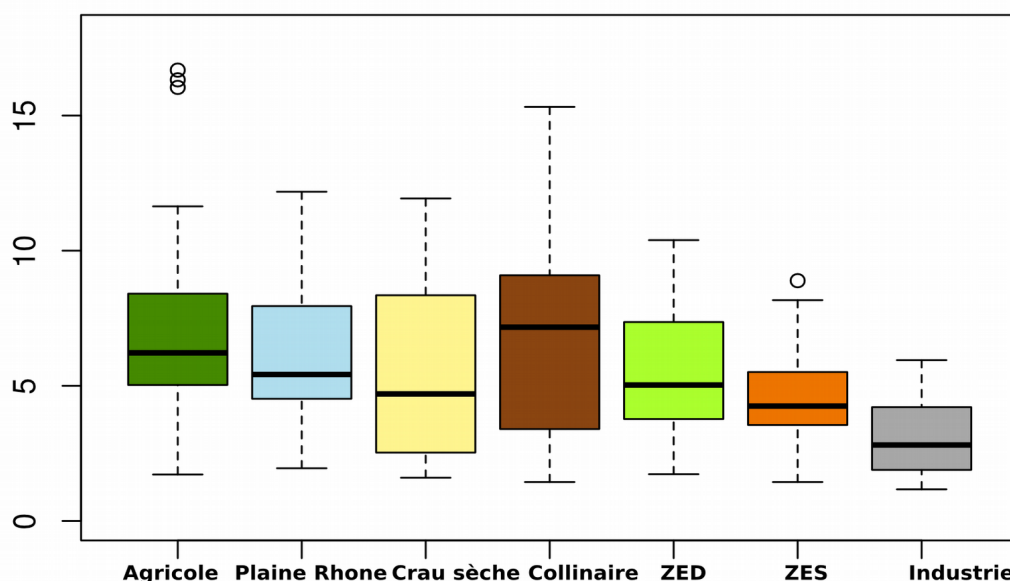


Figure 22 : Respiration du sol en $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2/\text{s}$ pour les différents milieux étudiés ($n = 30$). Médiane, 1^{er} et 3^{ème} quartiles, le minimum et maximum sont représentés dans les boîtes à moustaches.

Pour préciser la réponse de la respiration des sols, représentative de l'activité biologique, la Figure 23 présente les valeurs de flux de CO₂ pour chaque site réparti selon le type de milieu et organisé selon leur contamination de surface en métaux (IPI). Le choix de l'IPI comme type de contamination est retenue car elle présente une plus forte corrélation avec le flux de CO₂ par rapport aux teneurs en HAP.

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que la variation de facteur entre les IPI n'entraîne pas de variation du même ordre de la respiration. Par ailleurs, les milieux collinaires, industriels et agricoles et dans une moindre mesure les sites de Crau sèche présentent des tendances communes entre les variations du flux de CO₂ à la surface des sols et l'IPI. Au contraire, les ZED et les ZES ainsi que la plaine du Rhône ne présentent pas de différence significative entre leurs différents sites en matière de flux de CO₂, alors que des variations dans les contaminations métalliques de surface sont observées.

Ainsi, cette étude a permis de mettre en évidence une réponse de la respiration du sol et donc de l'activité biologique du sol aux fortes contaminations mesurées à la surface des sites industriels dans le cas de pollutions ponctuelles. Cependant, l'utilisation de cette variable pour évaluer les contaminations de surface diffuses semble peu approprié. En effet, l'activité biologique d'un sol est peu impactée par des contaminations faibles à modérées du fait de l'adaptation de la faune, de la flore et des micro-organismes aux conditions du milieu peu dégradées.

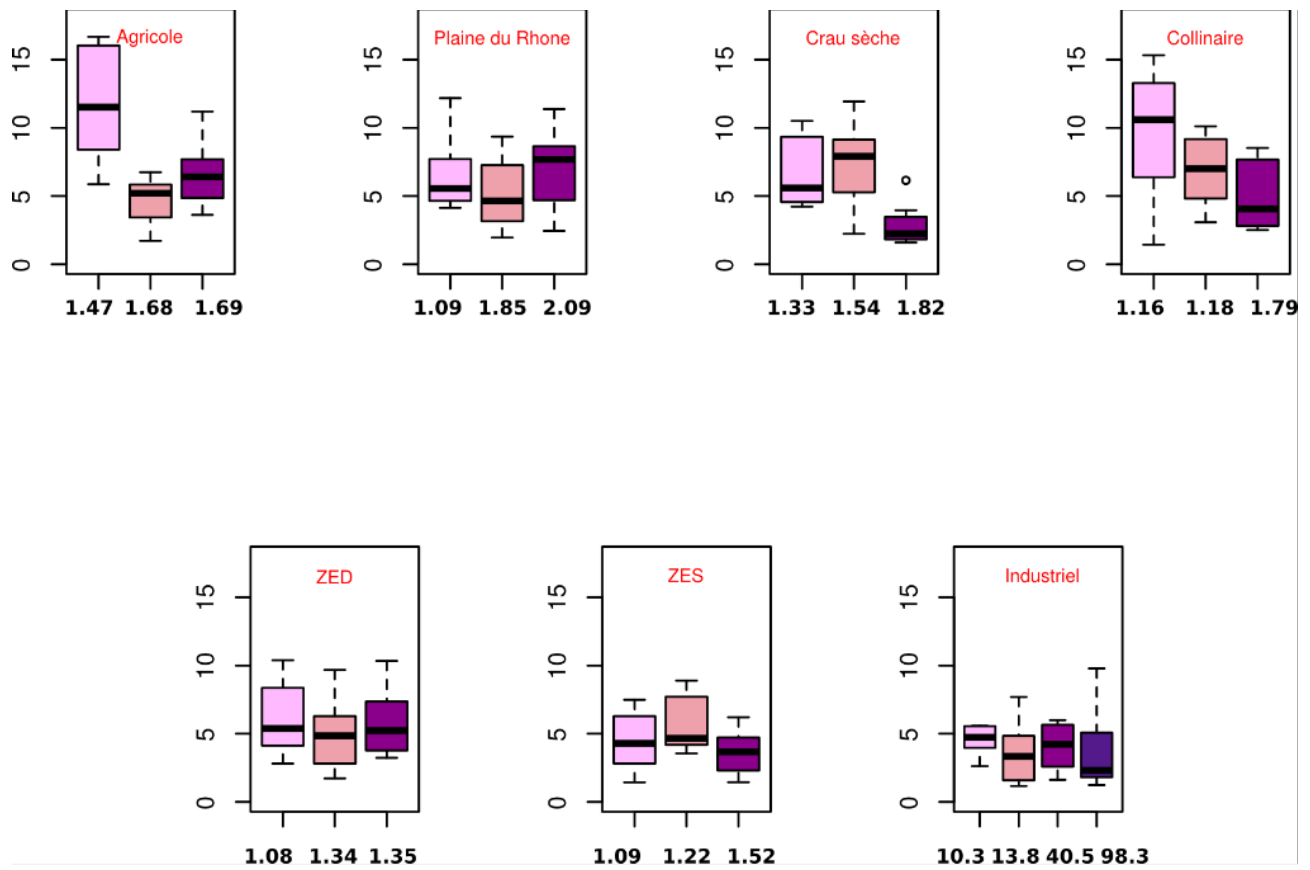


Figure 23 : Respiration du sol en $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2/\text{s}$ pour chaque site réparti selon le type de milieu ($n = 10$). Moyennes, 1^{er} et 3^{ème} quartiles, le minimum et maximum sont représentés dans les boîtes à moustaches.

Conclusions et perspectives

Cette étude fait suite à une précédente étude réalisée en 2014 par l'Institut sur la détermination des teneurs naturelles en métaux et métalloïdes dans les sols et l'évaluation des enrichissements anthropiques. Les contours de ce travail ont donc été définis préalablement, notamment en ce qui concerne le choix des sites. À présent, grâce aux données de contamination et aux mesures des fractions biodisponibles des ETMM récoltées lors de ce travail, l'Institut possède une base de données plus complète sur les contaminations de surface de la zone d'étude, leur toxicité et leur risque de transfert vers les milieux proches ou le vivant. Les résultats ont ainsi confirmé les contaminations de surface mesurées en 2014 et ont permis de préciser les ETMM pouvant présenter une plus grande toxicité environnementale de part leur biodisponibilité dans le milieu. C'est le cas de Cd Cu, Pb et Zn, présentant une biodisponibilité supérieure à 5 %, notamment sur les sols de zones humides d'eau douce et salée et dans la plaine du Rhône, milieux considérés comme sensibles de part leur possible inondation une partie de l'année. Ceci met en avant la pertinence d'un suivi régulier de l'état des contaminations de surface de ces sols dans une zone aussi fortement impactée par les activités anthropiques.

La respiration d'un sol n'a pas montré de réponse significative pour les sols présentant des contaminations diffuses faibles à modérées. Cependant, une réduction du flux de CO₂ importante a été observée sur les sols impactés par une pollution ponctuelle forte. Les contaminations métalliques semblent influencer plus fortement l'activité biologique des sols par rapport aux contaminations organiques. Les variations qui subsistent à l'intérieur des regroupements pédologiques sont encore trop importantes. Elles sont régies, d'une part, par les contaminations de surface et, d'autre part, par les paramètres physico-chimiques. Ainsi, pour préciser la réponse de la respiration des sols aux contaminations de surface, un modèle intégrant les principaux paramètres pédologiques intervenant dans les flux de CO₂, et notamment le taux de matière organique, la teneur en azote total, le rapport C/N, pourrait être créé et permettrait de préciser l'utilisation de la respiration des sols comme bioindicateur de contamination.

C'est la première étude réalisée par l'IECP avec l'appareil de mesure de la respiration des sols, le Li-COR 6400, et elle ouvre de nombreuses perspectives. En effet, l'appareil fonctionne bien et supporte convenablement les campagnes de mesure sur plusieurs jours ou plusieurs semaines. Par ailleurs, ces mesures de respiration du sol pourraient faire l'objet d'un suivi sur le long terme afin de voir l'évolution de la bioactivité d'un sol durant l'année dans la région. Enfin, cette mesure ne donnant qu'une vue générale de la biologie d'un sol, il pourrait être envisagé d'étudier les compartiments biologiques un par un sur les sites les plus singuliers. Une étude de la pédofaune serait ainsi pertinente, avec un comptage et un recensement des espèces de macro et microarthropodes en utilisant les méthodes de prélèvement Berlèse-Tullgren ou du piège Barber. De même, une étude floristique ou de flore microbienne s'avèreraient complémentaire aux mesures de respiration de sol. Ces informations de diversité et d'abondance biologiques sur les grands ensembles pédologiques en fonction des contaminations permettraient de mieux interpréter les impacts des contaminations de surface sur l'activité biologique d'un sol.

Bilan personnel

Participé à une étude sur la contamination des sols au sein d'une association comme l'IECP dans la plus grande zone industrialo-portuaire de France a été extrêmement enrichissante. Le déroulement du travail durant ces 6 mois de stage m'a permis de réaliser comment se mène une étude complète avec pour problématique la pollution des sols associés au fonctionnement biologique et chimique des sols. Dans un premier temps, c'est le long travail bibliographique et la campagne de terrains qui m'a permis de comprendre les réalités de la zone d'étude avec l'industrie et l'agriculture prépondérante aux portes de zones naturelles uniques en Europe. Le statut associatif particulier de l'IECP fut également intéressant pour comprendre le déroulement et la manière dont les études sont menées au sein d'un tel organisme. De plus, j'ai pu effectuer une partie des analyses au laboratoire CEREGE de l'Université Aix-Marseille, ce qui m'a familiarisé avec les techniques d'extractions et d'analyses des polluants métalliques du sol. Le tout avec des encadrants très à l'écoute, une région magnifique mais aussi des grévistes, des pénuries de carburant et des feux de forêt.

Références bibliographiques

- Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., Vernay, P., Joussein, E., Ledoigt, G., Hitmi, A., 2013. Physiological impacts of soil pollution and arsenic uptake in three plant species: *Agrostis capillaris*, *Solanum nigrum*, and *Vicia faba*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 90, p. 28-34.
- Austruy, A., Laplanche, C., Mombo, S., Dumat, C., Deola, F., Gers, C., 2016. Ecological changes in historically polluted soil : Metal(loid) bioaccumulation in microarthropods and their impact on community structure. *Geoderma*, 271, p. 181-190.
- Austruy, A., Dron, J., Charbonnier, E., Babaguella, N., Miche, H., Keller, C., Chamaret, P. Teneur naturelle et apports anthropiques en éléments traces dans les sols à l'ouest de l'étang de Berre. *Etude et Gestion des Sols*, in press.
- Bahn, M., Rodeghiero, M., Anderson-Dunn, M., Dore, S., Gimeno, C., Drösler, M., Williams, M., Ammann, C., Bérard, A., Capowicz, L., Mombo, S., Schreck, E., Dumat, C., Deola, F., Capowicz, Y., 2016. Soil microbial respiration and PICT responses to an industrial and historic lead pollution: a field study. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, p. 4271-4281.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). *Références et stratégie d'interprétation*. INRA Éditions, Paris, 410 p.
- Baize, D., 2007. Les Éléments Traces Métalliques (ETM) dans les SOLS. INRA Ed., Orléans, 16 p.
- Bispo, A., Grand, C., Galsomies, L., 2009. Le programme ADEME - Bioindicateurs de la qualité des sols : Vers le développement et la validation d'indicateurs biologiques pour la protection des sols.
- Blandin, P., 1986. Bioindicateurs et diagnostic des systèmes écologiques. *Bulletin d'écologie*, 17, p. 215-307.
- Desreumaux, 2015. Aluminium, quel risque pour la santé. 11^{ème} Keele Meeting, Lille, 5 mars 2016.
- Dumat, C., Austruy, A., 2014. Phytotechnologies pour la gestion des sols pollués par les métaux. *Gestion des sites et sols pollués*. Technique de l'Ingénieur Ed., Paris, 19 pp.
- Fakih M. 2011. Biogéochimie du fer et des éléments associés : exemple de l'arsenic (V). Thèse à l'Université de Rennes 1, 161 p
- Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A., Tavares, T., 2011. Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study. *Geoderma*, 164, p. 232-237.
- Fountain, M.T., Hopkin, S.T., 2004. Biodiversity of Collembola in urban soils and the use of *Folsomia candida* to assess soil 'quality'. *Ecotoxicology*, 13, p. 555-572.
- Hlavackova (2005). Évaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies
- Hua-Fen Li, Colin Gray, Carolina Mico, Fang-Jie Zhao, Steve P. McGrath, 2009. Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils *Chemosphere*, Volume 75, Issue 7, Pages 979-986
- INERIS. 2003. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 90 p
- INERIS, 2005. Aluminium et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 53 p.
- INERIS. 2005. Cuivre et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 66 p.
- INERIS, 2005. Hydrocarbures polycycliques aromatiques : guide méthodologique. Rapport d'étude n° 66244-DESP-R01, 82 p.
- INERIS, 2006. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges.
- INERIS. 2006. Nickel et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 71p
- INERIS, 2010. Arsenic et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 124 p.
- INERIS, 2011. Chrome et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 97p
- INERIS, 2011. Cadmium et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales

des substances chimiques, 82 p.

INERIS, 2011. Vanadium et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. 78p

CERTU, 2007. Mobilité et biodisponibilité des contaminants présents dans les sols aux abords des infrastructures et impact sur la santé, 25p

INERIS. 2005. Zinc et ses principaux composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 87 p

Juste, C., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, Convention ADEME-INRA, ADEME Ed., 209 p.

Kpan, J.D.A., Opoku, B.D., Gloria, A., 2014. Heavy metal pollution in soil and water in some selected towns in Dunkwa-on-Offin District in the Central Region of Ghana as a result of small scale gold mining. J. Agric. Chem. Environ., 3, p. 40-47.

Lévêque, T., Capowiez, Y., Schreck, E., Mombo, S., Mazzia, C., Foucault, Y., Dumat, C., 2015. Effects of historic metal(loid) pollution on earthworm communities. Science of the Total Environment, 511, p. 738-746.

LME, 2008. LME, London Metal Exchange. 2008.

Ministère de l'écologie, de l'énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire. Eléments de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées, 5 mai 2009.

Molénat, N., Holeman. M., Pinel, R., 2000. L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, bio-transformations. L'actualité chimique

Peng, C., Chen, W., Liao, X., Wang, M., Ouyang, Z., Jiao, W., Bai, Y., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk. Environ. Pollut., 159 (3), p. 802-808.

Poschenrieder, C., Günsé, B., Corrales, I., Barceló, J., 2008. A glance into aluminum toxicity and resistance in plants. Sci Total Environ. Sci Total Environ. p. 356-368

Redon, P.O., Bur, T., Guirese, 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, p. 112-122.

Sanders, G., Jones, K.C., Hamilton-Taylor, J., Dörr, H., 1993. Concentrations and deposition fluxes of polynuclear aromatic hydrocarbons and heavy metals in the dated sediments of a rural English lake. Environ. Toxicol. Chem., 12, p. 1567-1581.

Schreck, E., Foucault, Y., Geret, F., Pradere, P., Dumat, C., 2011. Influence of soil ageing on bioavailability and ecotoxicity of lead carried by process waste metallic ultrafine particles. Chemosphere, 85 (10), p. 1555-1562.

Sharma, P., Dubey, R.S., 2005. Lead toxicity in plants. Braz. J. Plant Physiol., 17, p. 35-52.

Tremel-Schaub, A., Feix, I., 2005. Contaminations des sols - Transfert des sols vers les plantes. ADEME Ed., Angers, 413 p.

Wilcke, W., Amelung, W., Martius, C., Garcia, V.B., Zech, W., 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. J. Plant Nutr. Soil Sci., 163, p. 27-30.

Wilcke, W., 2007. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. Geoderma, 141, p. 157-166.

Xie, Y., Fan, J., Zhu, W., Amombo, E., Lou, Y., Chen, L., Fu, J., 2016. Effect of heavy metals pollution on soil microbial diversity and bermudagrass genetic variation. Frontiers in plant science, 7, p. 1-12.

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Pédopaysage de Ouest Provence

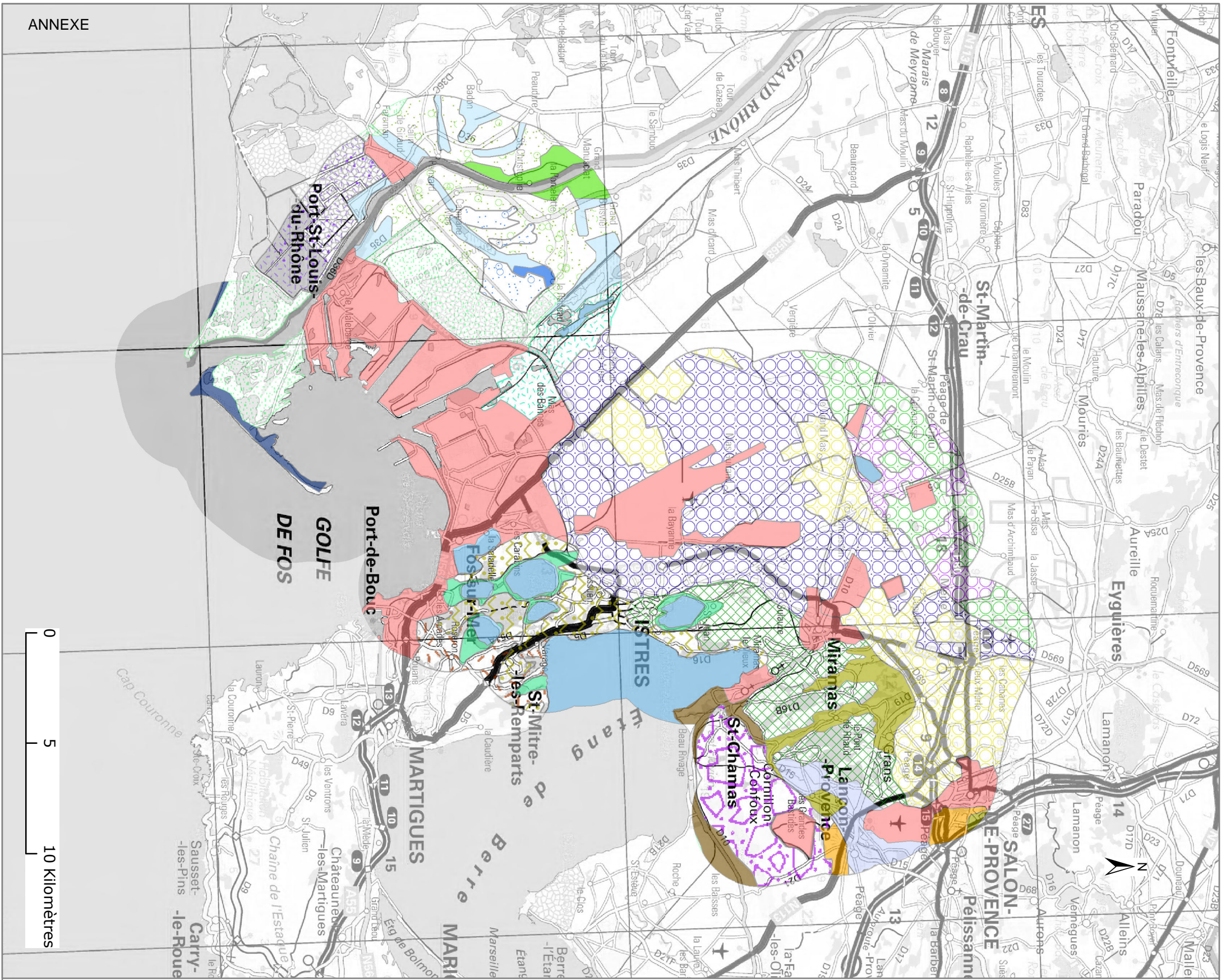
ANNEXE 2 : Protocole de mesure de la respiration des sols.

ANNEXE 3 : Rapport d'analyses LDM.

ANNEXE 4 : Protocole d'analyse des teneurs en ETMM dans les échantillons de sols.

ANNEXE 5 : Synthèse des résultats d'analyses des HAP.

Pédopayages de Ouest Provence



Légende

Unité Cartographique de Sol

-  ALLUVIONS DU RHÔNE : GRANDES PARCELLES TRÈS PLANES (RIZ SURTOUT, ET CÉRÉALES, PRAIRIES, TOURNESOL...) BORDES DE CANAUX D'IRRIGATION ET DE FOSSES DE DRAINAGE. VÉGÉTATION NATURELLE HYGROPHILE.
-  BASSE-CRAU (RISS-WURM ET WURM I). GALET NON CALCAIRES DOMINANTS (QUARTZITE, RADIOLAIRTE, GRANITE...), MATRIÈRE PLUS RARE. ASPECT DÉSERTIQUE : COUSSOUS (STEPPE À ASPHODELE), ECOSYÈME INTÉRESSANT.
-  BASSIN AU NORD D'AIX : VERSANTS EN POSITION DE GLACIS. VITICULTURE LARGEMENT DOMINANTE (AOC), CÉRÉALICULTURE DANS LES ZONES BASSES SEULEMENT. PRÉSENCE DE PETITS BOIS DISPERSÉS.
-  COLLINES D'ISTRÉS À ST MITRE, DOMINANT LES DÉPRESSIONS LACUSTRES, BOISÉS (PINS ET CHÊNES VERTS), QUELQUES CULTURES CÉRÉALIÈRES ET FRICHES. EXTENSION DES ZONES URBAINES ET INDUSTRIELLES.
-  COLLINES DE MIRAMAS, GRANS, ST CHAMAS : SOLS SABLO-LIMONEUX ISSUS DU CALCAIRE COQUILLER MIOCÈNE ET DES COLLUVIONS, BOIS CLAIR DE CHÊNES VERTS, PELOUSE À BRACHYPODE; CÉRÉALICULTURE SUR SOLS ÉPAYS.
-  COLLINES DE MOLASSE CALCARO-GRÈSEUSE. RISQUES IMPORTANTS D'ÉROSION. VÉGÉTATION NATURELLE: FORÊT MIXTE DE PINS DALEP ET DE CHÊNES VERTS, GARRIGUE À ROMARIN.
-  COLLINES DE POUJINGUES, ARGILES ET GRÈS AU NORD DE MARTIGUES. GARRIGUE SUR SOLS PEU ÉPAYS; ÉROSION DES ARGILES. EXTENSION DES INFRASTRUCTURES ET DES CONSTRUCTIONS.
-  CRAU DU LUQUIER, RISSIENNE. "TAPARAS" AVEC MOINS DE GALETS CALCAIRES, PLUTÔT DES ROCHES CRISTALLINES TRÈS ALTÉRÉES. PRODUCTION DE FOIN DE CRAU ET PÂTURAGES (OVINS) : COUSSOUS.
-  DÉPRESSIONS MARÉCAGEUSES : ÉLEVAGES DE TAUREAUX ET DE CHEVAUX CAMARGUAIS (MANADES). ABSENCE DE CULTURES. VÉGÉTATION NATURELLE HYDROPHILE (ROSEAUX, JONCS, ENGANGES...). MILIEU FAUNISTIQUE INTÉRESSANT.
-  GLACIS COLLUVIAUX EN PIEDMONT DES COLLINES CALCAIRES. CULTURES DE VIGNES AOC COTEAUX D'AIX, ET D'OLIVIERS, SUR PENTES MOYENNES (2 À 5%), PARFOIS EN TERRASSE.
-  LEVÉES DE BERGES ET DE BOURRELETS ANCIENS (ALLUVIONS CALCAIRES DU RHÔNE) : CULTURES CÉRÉALIÈRES, MARAICHÈRES, OU INDUSTRIELLES, MAIS AUSSI VIGNES OU VERGERS.
-  LITTORAL : LONGUES PLAGES, AVEC DUNES PLUS OU MOINS DÉGRADÉES PAR LE VENT, LES TEMPÊTES, ET LA SURFÉQUATION ESTIVALE. ESSAIS DE FIXATION DES DUNES PAR LA VÉGÉTATION RECOUVRANTE. MILIEU TRÈS FRAGILE.
-  MARAIS TOURBEUX ET ORGANIQUES SITUÉS EN RIVE GAUCHE DU GRAND RHÔNE. VÉGÉTATION NATURELLE HYDROPHILE : ROSEAUX, PHRAGMITES...
-  MARÉCAGES À DOMINANTE SALÉE. MANADES : VÉGÉTATION HYDROPHILE ET HALOPHILE : SANSOUIÈRE. MILIEU FAUNISTIQUE ET FLORISTIQUE INTÉRESSANT.
-  PLATEAUX AU NORD-OUEST D'AIX : CÉRÉALES ET CULTURES ANNUELLES DOMINANTES DANS CE SECTEUR IRRIGUÉ, MAIS AUSSI VITICULTURE AOC. EXTENSION DES ZONES RÉSIDENTIELLES.
-  PLATEAUX DE FAIBLE ALTITUDE TRAVERSÉS PAR DES GORGES ÉTROITES. GARRIGUE DOMINANTE DANS CE SECTEUR FORTEMENT TOUCHÉ PAR LES INCENDIES. FORÊT DE CHÊNES ET DE PINS DANS LES VALLONS EN EXPOSITION RAUCHE.
-  SOLS CULTIVÉS ET IRRIGUÉS DE LA CRAU DU LUQUIER. LIMONAGE RÉCENT ET RECARBONNATION DES HORIZONS DE SURFACE. MARAICHAGE PRINCIPALEMENT (MELONS, LÉGUMES) ET VERGERS (PÊCHERS ET ABRICOTIERS SURTOUT).
-  SOLS SABLEUX D'ORIGINES DIVERSES, LE PLUS SOUVENT COUVERTS DE BOSQUETS (PINS PARASOLS, GÉNÉRIERS DE PHÉNICIE...), MAIS AUSSI CULTIVÉS EN VIGNES, EN ASPERGES, OU ENCORE EN RIZ.
-  SOLS TRÈS RÉCEMMENT MIS EN CULTURE (BASSE CRAU) : VERGERS (SURTOUT PÊCHERS) ABRITÉS PAR DES HAIES BRISE-VENT DE PEUPLIERS, FERTIRRIGATION, SOLS REMANIÉS EN ANDAINS.
-  SURFACE EN EAU
-  SÉGONNAUX DU RHÔNE : RIPISYLVE SUR LES LEVÉES DE BERGE DU GRAND ET PETIT RHÔNE. ZONE SOUMISE AUX INONDATIONS ET À UN REMANIMENT IMPORTANT DES MATÉRIAUX. SENSIBILITÉ DES VÉGÉTAUX À LA SALINITÉ.
-  URBANISME
-  ZONE AMÉNAGÉE POUR LA PRODUCTION DE SEL MARIN : ZONES DE CONCENTRATION DE L'EAU DE MER, ET TABLES SAUVANTES OU SE DÉPOSE LE SEL.
-  ZONES DÉPRESSIONNAIRES : ÉTANGS ET LEURS ABORDS; SOLS HYDROMORPHES, CULTIVÉS EN CÉRÉALES; VÉGÉTATION DE ROSEAUX ET PHRAGMITES.

Mesure de l'activité biologique des sols

La respiration du sol correspond au flux de CO₂ libéré au niveau de l'interface sol-atmosphère. Le gaz est produit dans le sol puis il diffuse dans les pores du sol, pour finalement s'échapper dans l'atmosphère.

Le CO₂ dégagé dans le sol est le fruit de diverses activités biologiques, mais il peut également provenir de l'oxydation chimique de composés carbonés ou de la dissolution des carbonates présents dans le sol (Burton et Beauchamp, 1994). Les sources cataboliques du dégagement de CO₂ dans le sol sont multiples : elles comprennent à la fois la respiration des racines vivantes, l'activité de la microflore rhizosphérique, et la décomposition de la matière organique du sol, par la faune et la microflore du sol. La respiration des racines vivantes et la respiration de la flore rhizosphérique sont difficiles à distinguer, c'est pourquoi elles sont le plus souvent groupées sous le terme de respiration rhizosphérique (ou autotrophe), par opposition à la respiration microbienne (ou hétérotrophe), qui se situe dans le sol. La respiration du sol est donc constituée de ces deux composantes : la respiration dite microbienne (ou hétérotrophe) et la respiration dite racinaire (ou autotrophe).

Sites d'études

20 sites d'études répartis sur l'ensemble de la région ont été sélectionnés pour la réalisation de cette étude. La sélection des sites a été réalisée en fonction du type de milieu naturel, de leur concentration en métaux à la surface et de leur localisation sur le territoire. Ainsi, pour chaque milieu naturel (Crau sèche, Collinaire, Plaine du Rhône, ZES, ZED, agricole labourés ou non, et industriel), 3 sites ont été sélectionnés.

Sur chaque site, une zone de 10 m * 10 m sera délimitée. 10 mesures de respiration de sol par zone seront réalisées (sur les côtés et au centre de la parcelle). Elles seront complétées par un prélèvement de sol en surface.

Des observations météo et la description du site et du couvert végétal présent seront réalisés sur chaque site.

Mesures des échanges gazeux

10 mesures seront réalisées par parcelle. La veille des mesures, des colliers de 10 cm de largeur et de 4,5 cm de hauteur seront installés sur les sites.

Avant la série de mesure l'appareil sera calibré et la concentration en CO₂ dans l'air sera mesurée par l'appareil.

20 cycles de mesures seront effectués par point.

Des mesures de la température du sol en surface devront être réalisées à chaque point de mesure.

Prélèvement des échantillons de sol

Le prélèvement de sol est réalisé avec une tarière sur les 5 points de prélèvements localisés à chaque côté de la parcelle et au milieu de celle-ci. Le volume prélevé est $\approx 500 \text{ cm}^3$ /prélèvement.

Les 5 prélèvements par parcelle seront réunis dans un échantillon composite homogénéisé (émietter les mottes).

Prétraitement des échantillons de sol (norme NF ISO 11464)

Trier les éléments grossiers (> 2 cm) et les pesés (% en masse de l'échantillon).

Homogénéiser les échantillons. Émottes le sol pour faciliter le broyage.

Effectuer un échantillonnage pour les ETMM et un échantillonnage pour les hydrocarbures (500 g pour les ETMM et les analyses physico-chimiques et environ 100 g pour les HAP) par le procédé de quartage de l'échantillon global.

Conserver les échantillons dans un emballage inerte (sac plastique pour les ETMM / barquette aluminium pour les HAP). Les échantillons de sol destinés aux éventuelles analyses des HAP sont conditionnés à -20 °C dans des barquettes en aluminium.

Peser l'échantillon frais destiné aux analyses d'ETMM.

Séchage à l'étuve de l'échantillon destiné aux ETMM à 40 °C jusqu'à ce que la perte de masse de l'échantillon de sol ne soit pas supérieure à 5 % en 24 h.

Une fois l'échantillon séché, peser l'échantillon (masse sèche, calcul teneur en eau) et le sac plastique. Homogénéiser l'échantillon puis émottes à l'aide d'un mortier en agate le sol en particules < à 2 mm.

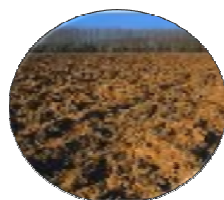
Récupérer la fraction > 2 mm

Homogénéiser l'échantillon restant (< 2 mm).

En vue d'éventuelles analyses des teneurs pseudo-totales, sous-échantillonner par la méthode de quartage l'échantillon réservé aux analyses des éléments traces et majeurs pour obtenir environ 12 g d'échantillon de sol.

Réduire encore plus finement les particules de sol à l'aide du mortier en agate (< 63µm).

Conditionnement des échantillons de sol dans des sacs plastiques à température ambiante (analyse ETMM).



Laboratoire agréé par le Ministère de l'Agriculture agrément T1
Membre du Gemas

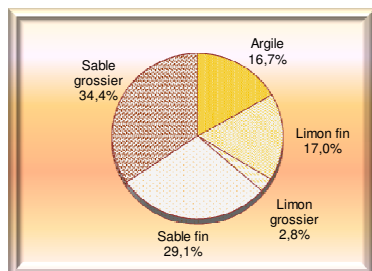
Institut Ecocitoyen
Centre de Vie La Fossette
RD 268
13270 Fos sur Mer

TRACABIUTE

PRODUIT : **terre**
 Numéro laboratoire : 20163230
 Référence : BIO20A-2016 Port de Bouc
 Date de prélèvement : 29/04/16
 Date de réception : 13/06/16
 Date d'édition : 11/07/16

TEXTURE

moyenne sableuse



% refus > 2mm #VALEUR!

Aucune aptitude à la fissuration.

Structure stable

Risque d'asphyxie moyen à élevé

Indice de battance 0,25 Sol non battant

RU réserve utile 30 mm d'eau
(0 à 30 cm)

ETAT PHYSIQUE

pH eau **7,9**
 pH KCl
 ΔpH
 Calcaire total %
 Calcaire actif %
 Saturation en calcium %

ETAT CHIMIQUE

ELEMENTS MAJEURS

Optimum

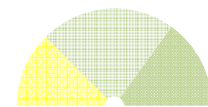
P₂O₅ Joret-Hebert mg/kg
 P₂O₅ Dyer mg/kg
 P₂O₅ Olsen mg/kg
 K₂O g/kg
 CaO g/kg
 MgO g/kg
 SO₃ mg/kg

RAPPORTS SPECIFIQUES

K/Mg
 Ca/Mg

HUMIFICATION ET VIE DU SOL

Matières organiques % **4,7**
 C organique % **2,7**
 Azote total g/kg **2,25**
 Rapport C/N **12,1**
 Humification - Perte en kg/ha/an
 Potentiel de libération d'azote U/ha
 Indice de fertilité biologique
 Humidité %
 Biomasse microbienne mg C/kg
 Activité enzymatique FDAH U/g
 Rapport biologique % de MO



Indice de fertilité

OLIGO-ELEMENTS

mg/kg

Optimum

Fer (DTPA)
 Zinc (DTPA)
 Cuivre (DTPA)
 Manganèse (DTPA)
 Bore (eau chaude)
 Fer (oxalate)
 IPC

SALINITE

Optimum

Conductivité mS/cm
 Na₂O g/kg **0,022** 0,02 à 0,07
 Chlorures mg/kg

Elevé

Normal

Faible

EQUILIBRE ET MOBILISATION CHIMIQUE

RESERVES DU SOL

CEC mé/100g
 Taux de saturation %
 K/CEC
 Ca/CEC
 Mg/CEC
 Na/CEC
 Mobilisation oligo-éléments %
 POTENTIEL D'ABSORPTION
 du phosphore P₂O₅
 de la potasse K₂O
 de la magnésie MgO

T. de Laborde.
 Directeur du Laboratoire.

La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

Les résultats d'analyses ne concernent que l'échantillon soumis à l'analyse et les déterminations présentées.

Protocole d'analyse des teneurs en ETM dans les échantillons de sol

Mise en solution totale des ETMM à l'eau régale dans des échantillons de sol

Prétraitement des échantillons pour les analyses physico-chimiques (norme NF ISO 11464)

Une fois l'échantillon séché, peser l'échantillon (masse sèche, calcul teneur en eau)

Homogénéiser l'échantillon

Émouvoir à l'aide d'un mortier en agate le sol en particules < à 2 mm.

Récupérer la fraction > 2 mm

Homogénéiser l'échantillon restant (< 2 mm) et le subdiviser en 2 parties :

- Une part de l'échantillon est envoyée au Laboratoire d'analyse de l'INRA d'Arras pour la caractérisation pédologique (granulométrie 5 fractions, COT, rapport C/N, CEC).
- Une part de l'échantillon est conservée pour l'analyse des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si) et des ETMM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Hg?)

Sous-échantillonnage par la méthode de quartage de l'échantillon réservé aux analyses des éléments traces et majeurs pour obtenir environ 12 g d'échantillon de sol.

Réduire encore plus finement les particules de sol à l'aide du mortier en agate et tamiser à 50 µm avec un tamis en nylon.

Mise en solution totale des éléments métalliques à l'eau régale (Protocole CEREGE)

Sécher tout les échantillon de sol broyé en particules fines à 40 °C puis peser 0,100 g de sol broyé en particules fines séché à 40 °C, les introduire dans un tube en téflon (pesée directement dans le tube).

Humecter l'échantillon avec quelques gouttes d'eau mili Q prélevées à la pipette pastor avant d'ajouter l'acide.

Ajouter précautionneusement 6mL d'eau régale (2/3 HCl + 1/3 HNO₃) (ajout 0,5 ml par 0,5 ml).

Introduire les creusets dans le réacteur du four micro-onde et choisir le programme suivant :

- Monter la température jusqu'à 110 °C en 15 min
- Réaliser un palier de 10 min à 110 °C
- Monter la température jusqu'à 150 °C en 10 min
- Réaliser un palier de 15 min à 150 °C
- Laisser refroidir entre 30 min et 1 h.

Soit un total de 1h20min30sec de Run

La minéralisation des échantillons de sol est terminée. Chaque solution à l'intérieure des tubes en teflon est transvasé dans des tubes pour les analyses ICP avec 4mL d'eau Mili Q afin d'avoir 10mL. Centrifugé à 4000tours/min pendant 15min afin de concentrer les particules en suspensions dans le fond, prélever ensuite 0,5mL dans le surnageant, puis le diluer dans 10mL d'eau Mili Q. Au total cela fait une dilution de l'échantillon de 2000.

Dans l'attente de l'analyse ICP-AES (ou MS), les échantillons sont conservés à 4 °C.

Perte au feu des échantillons de sol

Avec 1g d'échantillon de sol placé dans des creusets en céramique, procéder à 3 cuissons suivantes avec un temps de refroidissement adapter dans un dessiccateur. (selon ALLEN, 1974)

-110°C:dans une étuve24h

- 550°C : dans un four 2 h

- 1000°C : dans un four 2h (attention aux éclats de terre en fusion qui peuvent sauter en refroidissant)

En effectuant des pesé à chaque étape.

Extraction de la fraction biodisponible des ETMM au DTPA 0,005 mol.L⁻¹ sur des échantillons de sol

L'utilisation du DTPA pour évaluer la biodisponibilité des éléments en traces métalliques dans les sols calcaire a fait l'objet de nombreuses publications (Lebourg et al., 1996; Chaignon et al., 2001).

La solution d'extraction est constituée d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) à 0,005 mol.L⁻¹, de triéthanolamine (TEA) à 0,1 mol.L⁻¹ et de CaCl₂ à 0,01 mol.L⁻¹, le pH doit être maintenu à 7,3 a l'aide de triéthanolamine hydrochloride. La présence de DTPA et CaCl₂ dans la solution d'extraction permet d'éviter une dissolution excessive de CaCO₃ et la libération trop importante de métaux (Chaingnon et al., 2001).

L'échantillon est mis au contact de la solution d'extraction au DTPA à 0,005 mol.L⁻¹ dans un rapport 1/2 (m/v). La prise d'essai est de 5 g de sol broyé à 2 mm introduit dans 10 ml de solution de DTPA à 0,005 mol.L⁻¹. Mettre le mélange à agiter pendant 2h à 120 tr/min à température ambiante (20-23°C). Noter la température de la pièce.

Le pH est mesuré dans la suspension de décantation et les extraits ont été séparés du résidu solide par centrifugation à 4 500 t/min pendant 15 min. Le surnageant peut être filtré à l'aide de filtre seringue à 0,22 µm et pour finir 100 µl d' HNO₃ sont ajouter dans les 10ml de filtrat afin de réduire la matière organique encore présente. L'échantillon est stocké dans des flacons en polyéthylène de 15 mL à 4° avant le passage à l'ICP-MS.2

Client demandeur N° : 35600

Fax :

Vos ref :

Client payeur N° : 35600
 INSTITUT ECOCITOYEN POUR LA
 CONNAISSANCE DES POLLUTIONS
 CENTRE DE VIE DE LA FOSSETTE
 RD 268
 13270 FOS SUR MER

Madame ANNABELLE AUSTRUY
INSTITUT ECOCITOYEN POUR LA CONNAISSANCE
DES POLLUTIONS
 CENTRE DE VIE DE LA FOSSETTE
 RD 268
 13270 FOS SUR MER

Rapport d'essai n° 16-08060-009

Marché
 Lieu de prélèvement : PORT DE BOUC
 Commune : PORT DE BOUC
 Nature : Sols
 Prélevé le : 30/04/2016
 Reçu le : 11/05/2016
 Edité le : 28/06/2016

Commande : PC/AA/SA/9-2016
 par : NON DETERMINE (AVEC TRANSPORTEUR)
 Température à réception : 7 °C

Dossier n° 16-08060 Echantillon n° 16-08060-009

Libellé de l'échantillon : BIO 20A-2016

Commentaires :

Synthèse des résultats d'analyses des micropolluants

Mise en route des analyses

Date d'extraction: ASE 200 18/05/2016
 Date de mise en analyse: Solides 11/05/2016

Substances trouvées :

Code Sandre	Paramètres	Famille/ Sous Famille	Méthode	Concentration (1)	CMA ou NQE	Ref. Qualité (Ec)
1453	Acénaphène (*)	HPA 191	CMO_MT06	62 µg/kg MS		
1517	Naphtalène (*)	HPA 191	CMO_MT06	49 µg/kg MS		
1619	Methyl 2 Fluoranthène	HPA 191	CMO_MT06	262 µg/kg MS		
1204	Indéno (1,2,3-cd) Pyrène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1405 µg/kg MS		
1082	Benzo (a) Anthracène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1330 µg/kg MS		
1524	Phénanthrène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1234 µg/kg MS		
1537	Pyrène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1893 µg/kg MS		
1618	Methyl 2 Naphtalène	HPA 191	CMO_MT06	78 µg/kg MS		
1458	Anthracène (*)	HPA 191	CMO_MT06	213 µg/kg MS		
1117	Benzo (k) Fluoranthène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1342 µg/kg MS		
1118	Benzo (ghi) Perylène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1095 µg/kg MS		
1621	Dibenzo (a,h) Anthracene (*)	HPA 191	CMO_MT06	652 µg/kg MS		
1623	Fluorène (*)	HPA 191	CMO_MT06	55 µg/kg MS		
1116	Benzo (b) Fluoranthène (*)	HPA 191	CMO_MT06	2286 µg/kg MS		
1476	Chrysène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1858 µg/kg MS		
1191	Fluoranthène (*)	HPA 191	CMO_MT06	2634 µg/kg MS		
1115	Benzo (a) Pyrène (*)	HPA 191	CMO_MT06	1365 µg/kg MS		

(1) Si mention "Présence" : La valeur est comprise entre la Ld (limite de détection) et la Lq (limite de quantification). En général Ld = Lq/3

Signé électroniquement par Philippe REY, Chef de service, signataire autorisé.

Méthodes :

Méthode	Description
NF EN 12880 CMO_MT06 Default	Matière sèche 105°C Méthode interne : Dosage des pesticides organochlorés, organophosphorés et autres (méthode dérivée de la norme XP X33012) Méthode par défaut

Dossier n° **16-08060** Echantillon n° **16-08060-009**

Micro polluants organiques

Code Sandre	Paramètre	N° CAS	Méthode	Technique	Résultat	Unité	LQ	Limite de qualité (Ec)	Réf Qualité ou NQE (Ec)
1453	Acénaphène (*)	83-32-9	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	62	µg/kg MS	20		
1622	Acénaphthylène	208-96-8	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	<20	µg/kg MS	20		
1458	Anthracène (*)	120-12-7	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	213	µg/kg MS	20		
1082	Benzo (a) Anthracène (*)	56-55-3	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1330	µg/kg MS	10		
1115	Benzo (a) Pyrène (*)	50-32-8	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1365	µg/kg MS	10		
1116	Benzo (b) Fluoranthène (*)	205-99-2	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	2286	µg/kg MS	10		
1118	Benzo (ghi) Perylène (*)	191-24-2	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1095	µg/kg MS	10		
1117	Benzo (k) Fluoranthène (*)	207-08-9	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1342	µg/kg MS	10		
1476	Chrysène (*)	218-01-9	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1858	µg/kg MS	50		
1621	Dibenzo (a,h) Anthracène (*)	53-70-3	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	652	µg/kg MS	20		
1191	Fluoranthène (*)	206-44-0	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	2634	µg/kg MS	40		
1623	Fluorène (*)	86-73-7	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	55	µg/kg MS	40		
1204	Indéno (1,2,3-cd) Pyrène (*)	193-39-5	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	1405	µg/kg MS	10		
1619	Methyl 2 Fluoranthène	33543-31-6	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	262	µg/kg MS	50		
1618	Methyl 2 Naphtalène	91-57-6	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	78	µg/kg MS	50		
1517	Naphtalène (*)	91-20-3	CMO_MT06	HPLC - Fluorescence	49	µg/kg MS	10		
1524	Phénanthrène (*)	85-01-8	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1234	µg/kg MS	50		
1537	Pyrène (*)	129-00-0	CMO_MT06	HPLC - DAD - HAP	1893	µg/kg MS	40		

Nombre de tests réalisés au sein du service **Micro polluants organiques** : 18

Préparation solides

Code Sandre	Paramètre	N° CAS	Méthode	Technique	Résultat	Unité	LQ	Limite de qualité (Ec)	Réf Qualité ou NQE (Ec)
1307	Matières sèches à 105°C (*)	/	NF EN 12880	Pesée	94.4	%			

Les résultats et commentaires ne concernent que l'échantillon soumis à l'analyse. Les incertitudes de mesures sont disponibles sur demande.

La reproduction de ce rapport d'essai n'est autorisée que sous sa forme intégrale. Tout projet de reproduction du logo du laboratoire, de la référence à son accréditation au COFRAC, doit faire l'objet d'une demande d'autorisation.

Pour déclarer ou non la conformité à la spécification, il n'a pas été tenu compte de l'incertitude associée au résultat.

LQ : Limite de quantification / **ND** : Non déterminé / **CMA** : Concentration maximale admissible pour la matrice prélevée / **NQE** : Norme de qualité environnementale / **Ec** : Uniquement pour les eaux de consommation, les piscines, les baignades aménagées.

L'accréditation atteste de la compétence du laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation qui sont identifiés par une étoile (*).

Les commentaires couverts par l'accréditation sont identifiés par une étoile (*).

Fin du rapport n° 16-08060-009