Teneurs naturelles et apports anthropiques en éléments traces dans les sols à l'ouest de l'étang de Berre

A. Austruy(1), J. Dron(1), Etienne Charbonnier(1), N. Babaguela(1), H. Miche(2), C. Keller(2) et Ph. Chamaret(1)

1) Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions - Centre de Vie La Fossette, RD 268, 13270 Fos-sur-Mer, France
2) CEREGE UM 34 CNRS-Aix Marseille Université-IRD - Technopôle de l'Arbois-Méditerranée, BP80, 13545 Aix en Provence cedex 4, France

*: Auteur correspondant: annabelle.austruy@institut-ecocitoyen.fr

RÉSUMÉ

Le Territoire Istres-Ouest-Provence, regroupant environ 100 000 habitants, étendu sur 350 km² à l'ouest de l'étang de Berre (France), est un territoire complexe qui présente une forte implantation industrielle. La connaissance des niveaux de pollution des sols de ce territoire est une des priorités des acteurs locaux tant elle pèse sur les décisions d'aménagement. Cette étude vise à évaluer les teneurs naturelles en éléments traces (ET) et leur distribution dans le profil de sol. Pour mener cette étude, 30 sites, représentatifs des 7 milieux naturels ou agricoles prédominants dans la région, ont été échantillonnés. Des analyses des concentrations en ET ainsi que des mesures des principaux paramètres physico-chimiques ont été réalisées dans tous les horizons de sol identifiés pour chaque site. Les résultats ont permis d'évaluer le fond pédogéochimique en ET et ont mis en évidence, dans le nord du territoire, de légères anomalies naturelles en Cu, Cd et Co dans des sols développés dans les alluvions fluviatiles et une anomalie en Pb dans des sols développés sur des calcirudites à Grans. Le calcul des facteurs d'enrichissement a permis d'identifier des zones exposées aux émissions industrielles et routières de la zone industrialo-portuaire (ZIP) notamment sur les communes les plus proches, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône. Les principales contaminations de surface observées concernent Pb, Zn et Cu, les polluants métalliques les plus émis par les industries de la zone, notamment la sidérurgie. Ces données doivent permettre à plus long terme de constituer une base de données complète des caractéristiques physico-chimiques et des teneurs en ET dans les sols à l'ouest de l'Étang de Berre.

Mots clés

Éléments traces, fond pédogéochimique naturel, facteur d'enrichissement, apports anthropiques, activités industrielles.

Reçu: octobre 2015; Accepté: mai 2016

SUMMARY

NATURAL CONTENTS AND ANTHROPOGENIC INPUTS OF TRACE ELEMENTS IN SOILS FROM THE WEST OF THE BERRE LAGOON

Istres-Ouest-Provence Territory, grouping 6 different cities (around 100 000 inhabitants in total), spreads on 350 km^2 west from the Berre Lagoon. It is a complex territory including numerous industrial activities. The knowledge of soil pollution levels is a priority for local stakeholders, as main part of land use planning decisions. This work has several objectives: (i) to determine the trace elements (ET) pedogeochemical background in this area, (ii) to evaluate the role of land use on the ET concentrations and distributions in the soil profiles, (iii) to measure the impact of the strong industrial and harbour activity on ET content in soil surface horizons and to identify the most exposed areas of the territory to atmospheric fallouts. 30 sites, representative of seven major natural and agricultural environments in the region (figure 1), have been selected and sampled. Total ET concentrations, as well as main physico-chemical parameters, have been measured for each identified soil horizon.

The results were used to assess the ET pedogeochemical background and highlighted, in the north of the territory, light natural anomalies in Cu, Cd and Co in soils developed in fluvial alluviums and an anomaly in Pb in soils developed on calcirudites at Grans (tables 3 and 7). The determination of enrichment factors (figure 2) spotted several zones exposed to industrial and traffic emissions from the industrial port zone, in particular in the closest cities, i.e. Fos/Mer and Port-Saint-Louis-du-Rhône. The main surface contaminations concern Pb, Zn and Cu, which are the most emitted metallic pollutants by industrial activities, in particular the steel industry (table 5). These data will enable to constitute, in the longer term, a complete database including trace metal and metalloid concentrations and physico-chemical characteristics for soils from the west of the Berre Lagoon.

Key-words

Trace metal(loid)s, background concentrations, enrichment factors, anthropic inputs, industrial activities.

RESUMEN

CONTENIDOS NATURALES Y APORTES ANTRÓPICOS EN ELEMENTOS TRAZA EN LOS SUELOS AL OESTE DE LA LAGUNA DE BERRE

El territorio Istres-Oeste-Provenza, que agrupa aproximadamente 100 000 habitantes, extendido sobre 350 km2 al Oeste de la laguna de Berre (Francia), es un territorio complejo que presenta una fuerte implantación industrial. El conocimiento de los niveles de contaminación de los suelos en este territorio es una prioridad de los actores locales porque pesa mucho sobre las decisiones de planificación. Este estudio tiene por objeto evaluar los contenidos naturales en elementos traza (ET) y su distribución en el perfil de suelo. Para realizar este estudio, se muestrearon 30 sitios, representativos de 7 medios naturales o agrícolas predominantes en la región. Se realizaron análisis de concentraciones en ET así que medidas de los principales parámetros físico-químicos en todos los horizontes de suelo identificados en cada sitio. Los resultados permitieron evaluar el fundo pedogeoquímico en ET y se pusieron en evidencia, en el Norte del territorio pequeñas anomalías naturales en Cu, Cd y Co en los suelos desarrollados en los aluviones fluviátiles y una anomalía en Pb en los suelos desarrollados sobre calciruditas en la zona de Grans. El cálculo de los factores de enriquecimiento permitió identificar zonas expuestas a las emisiones industriales y de carreteras de la zona industrial-portuaria (ZIP) en particular en los municipios más próximos, Fos-sur-Mer y Port-Saint-Louis-du-Rhône. Las principales contaminaciones de superficie observadas conciernan Pb, Zn y Cu, los contaminantes metálicos los más emitidos por las industrias de la zona, en particular por la siderurgia. Estos datos deben permitir a largo plazo constituir una base de datos completa de las características físico-químicas y de los contenidos en ET en los suelos al Oeste de la laguna de Berre.

Palabras clave

Elementos traza, fundo pedogeoquímico natural, factor de enriquecimiento, aportes antrópicos, actividades industriales.

La formation du sol résulte et dépend de plusieurs facteurs: la nature du matériau parental, le climat, la topographie, le temps de formation et les différents agents biologiques (espèces animales et végétales et l'homme). Le sol est aussi une ressource non renouvelable soumise à de nombreuses menaces. La Commission Européenne en a définies huit, dont la pollution des sols en éléments traces (ET). Cependant, bien que le sol fasse l'objet d'une réglementation en tant que bien et propriété foncière, les législations française et européenne n'offrent pas de cadre spécifique à la protection des sols comme cela peut être le cas pour les compartiments de l'air et de l'eau. Depuis 2007, la protection des sols dans le droit français repose sur une démarche d'Interprétation d'État des Milieux (IEM) qui évalue les risques en prenant en compte les milieux (eau, air, sol) et toutes les voies d'exposition; elle peut ainsi être considérée comme une politique de gestion des risques (MEDDE, 2007). Elle se base sur la comparaison du sol considéré par rapport à l'état initial de l'environnement et des milieux naturels voisins. De fait, il est indispensable dans cette démarche de connaître l'état initial d'un sol et de ces composants pour évaluer son éventuelle dégradation et les impacts possibles sur la chaîne alimentaire, la santé humaine et les autres compartiments des écosystèmes. En effet, la concentration en ET dans des sols non contaminés par l'activité humaine est liée à la géochimie du matériau parental à partir duquel le sol s'est formé et à sa pédogenèse (Baize, 2009; Dung *et al.*, 2013). Cette concentration naturelle est appelée « fond pédogéochimique naturel » (FPGN) (Darmendrail *et al.*, 2000, Baize, 2009). D'un point à un autre d'un territoire, ce FPGN peut varier très largement. Le fond pédogéochimique est donc défini par une valeur moyenne et une variabilité dépendant de l'échelle spatiale considérée (région donnée, horizon de référence) (Baize, 2009).

Le Territoire Istres-Ouest-Provence, intercommunalité de 350 km² regroupant 6 communes (Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis-du-Rhône, Istres, Miramas, Grans et Cornillon-Confoux), est situé à l'Ouest du département des Bouches-du-Rhône entre la Camargue, la mer Méditerranée, la plaine de la Crau, l'étang de Berre et la vallée du Rhône. Il offre une grande diversité de paysages naturels et urbains et présente une forte implantation industrielle, associée à d'intenses trafics routiers et maritimes. En effet, ce territoire abrite la première zone industrialo-portuaire de France et d'Europe du sud avec les bassins ouest du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM). L'ensemble de cette zone comptait près de 100 000 habitants en 2012 (Territoire Istres-Ouest-Provence, 2016). En 2014, 62 sites industriels étaient recensés à proximité des habitations à l'ouest de l'étang de Berre et douze sites présentant des risques d'accidents majeurs (explosion, émission de gaz toxiques, incendie…) étaient classés SEVESO (BASOL, 2014). Les industries chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques, métallurgiques, gazières ou de traitement de déchets émettent des polluants tels que des gaz à effet de serre (CO_2, NOx…), des dioxines, des ET, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés organiques volatils (COV) (IREP, 2014). Ces éléments et substances chimiques peuvent être sources de contaminations pour les différents compartiments environnementaux (air, sol, eau) mais aussi d'impacts néfastes d'une gravité mal connue sur la santé humaine (Hu *et al.*, 2012; Squire, 2013; Goix *et al.*, 2014; Xiong *et al.*, 2014; Irvine *et al.*, 2014). Cependant, peu de données concernant l'état environnemental de la zone sont aujourd'hui disponibles.

Ainsi, cette étude porte sur la détermination des teneurs naturelles en ET dans les sols du territoire Istres-Ouest-Provence et sur l'évaluation des apports anthropiques de surface. Ce projet, initié en 2012, a plusieurs objectifs: (i) déterminer le fond pédogéochimique naturel en ET sur cette zone, pouvant servir de référence et actuellement non déterminé sur le territoire, en utilisant les teneurs en ET mesurées dans les horizons profonds, (ii) évaluer le rôle de l'occupation des sols sur les concentrations et la distribution des ET dans les profils de sol, (iii) mesurer l'impact de la forte activité industrielle et portuaire sur les teneurs en ET dans les horizons de surface des sols et identifier les zones du territoire les plus affectées par les retombées atmosphériques. Pour ce faire, 30 sites regroupant l'ensemble des milieux naturels et agricoles rencontrés sur le territoire ont été échantillonnés. L'étude a porté sur neuf ET (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) susceptibles d'être émis par des activités anthropiques. Ils ont été mesurés dans les différents horizons de sol de chaque site.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Zone d'étude

Dix formations géologiques ont été identifiées sur l'ensemble du territoire appartenant à la Provence calcaire dont il constitue la terminaison occidentale. Elles sont exclusivement sédimentaires et représentées essentiellement par des formations superficielles constituées principalement de matériaux lœssiques et de dépôts sédimentaires fluviatiles et marins de l'holocène et de la période glaciaire würmienne. Peuvent être cités les alluvions fluviatiles et modernes, les limons d'irrigation (matériaux très récents anthropiques) ou des dépôts limoneux marins. Des terrains datant du miocène sont rencontrés sur le pourtour de l'étang de Berre avec les bancs de calcaire gréseux très coquilliers appelés molasse (calcarénites et calcirudites). Les informations sur la géologie dans l'ensemble de cette étude sont issues des cartes géologiques (au 1/50 000) et notices d'Istres et d'Eyguières (respectivement XXX-44-45 et XXX-43) du BRGM.

Le territoire considéré comporte plusieurs types de milieux naturels et agricoles. Ces milieux ont été décrits lors de l'étude AIGRETTE menée par le BRGM en 2009; la carte Corine Land Cover de 2006 publiée par l'Agence européenne pour l'environnement (UE-SOEeS, 2006) a été utilisée en complément. Huit mi-

lieux différents ont été décrits, permettant d'identifier les zones cultivées (secteur de prairies de foin de Crau et autres cultures), les zones humides d'eau douce et d'eau salée, les zones collinaires, les cordons rivulaires, la steppe méditerranéenne de la Crau dite Crau sèche, la plaine du Rhône et enfin les secteurs remaniés. Ils sont illustrés dans la *figure 1.*

Les données pédologiques sont issues de la carte au 1/100 000 (Bouteyre et Duclos, 1994) et la nomenclature utilisée dans ce document a été conservée. La zone d'étude peut être découpée en trois grandes entités pédologiques, les sols de la plaine de Crau, les sols du delta du Rhône et les sols de colline. Les sols de la plaine de Crau, développés sur les alluvions fluviatiles, sont relativement homogènes. Néanmoins, deux types de sols sont rencontrés. Les sols fersiallitiques à réserve calcique et encroûtement calcaire qui sont des sols peu épais, caillouteux dès la surface avec dominance de galets calcaires (poudingues). Les sols anthropisés ou complexes présentent une recarbonatation des horizons de surface liée à la mise en culture du foin de Crau et à son irrigation (Bouteyre et Duclos, 1994). Les sols du Delta du Rhône sont caractérisés par la présence de sols salins qui sont localisés dans la partie fluvio-palustre du delta. Seules les plantes très résistantes à la salinité peuvent s'y développer et sont à l'origine de paysages très typiques du delta constitués essentiellement de salicornes et de tamaris. Deux catégories de sols salins sont observées, (i) les sols salins hydromorphes dès la surface et (ii) les sols salins hydromorphes peu profonds qui peuvent être des sols limoneux d'alluvions fluviatiles ou des sols limono-argileux d'alluvions fluvio-palustres, définis en fonction de la nature du matériau parental et de la texture. Les sols de colline, rencontrés à l'Ouest de l'Étang de Berre, peuvent être divisés en quatre classes (Bouteyre et Duclos, 1994), (i) les sols colluviaux peu évolués, (ii) les sols calcimagnésiques carbonatés (ou sols bruns calcaires modaux), (iii) les sols fersiallitiques à réserve calcique sur calcaires durs du crétacé ou grès du miocène et (iv) les sols hydromorphes salés, peu humifères à gley sur des sédiments palustres autour des étangs.

Prélèvements des sols

Localisation et description des sites

Les 30 sites de prélèvement ont été sélectionnés pour leur caractère non remanié. Ils sont représentatifs des grandes unités géologiques et des différents milieux naturels et agricoles rencontrés sur le territoire étudié *(figure 1).* La campagne d'échantillonnage s'est échelonnée sur 3 ans.

Méthode d'échantillonnage

Sur chaque site, une surface d'échantillonnage est mise en place et délimitée par un carré de 10 m de côté. Une fosse pédologique est réalisée au centre de cette placette. Le profil de sol est décrit et les prélèvements se font selon les horizons. Un échantillon par horizon est collecté à chaque coin et au milieu de chaque côté de la placette, soit un total de 8 échantillons par horizon. Ces 8 échantillons unitaires sont rassemblés pour former un échantillon composite par horizon. Les prélèvements par carottage sont effectués à la tarière manuelle. Sur l'ensemble des sites sélectionnés pour l'étude, 95 échantillons composites ont été prélevés et conditionnés en sachets plastiques pour l'analyse des ET et des paramètres physico-chimiques.

Les échantillons ont été nommés selon l'année de prélèvement, l'ordre de prélèvement des profils et le numéro d'horizon. Ainsi, les échantillons du 1er site prélevé en 2014 sont nommés 1-14-H1; 1-14-H2 et 1-14-H3; 1-14 signifiant 1er site de la campagne 2014 et H1 1er horizon (de surface) du sol, H2 pour l'horizon intermédiaire et H3 pour l'horizon de profondeur.

Prétraitement et analyses des échantillons de sol

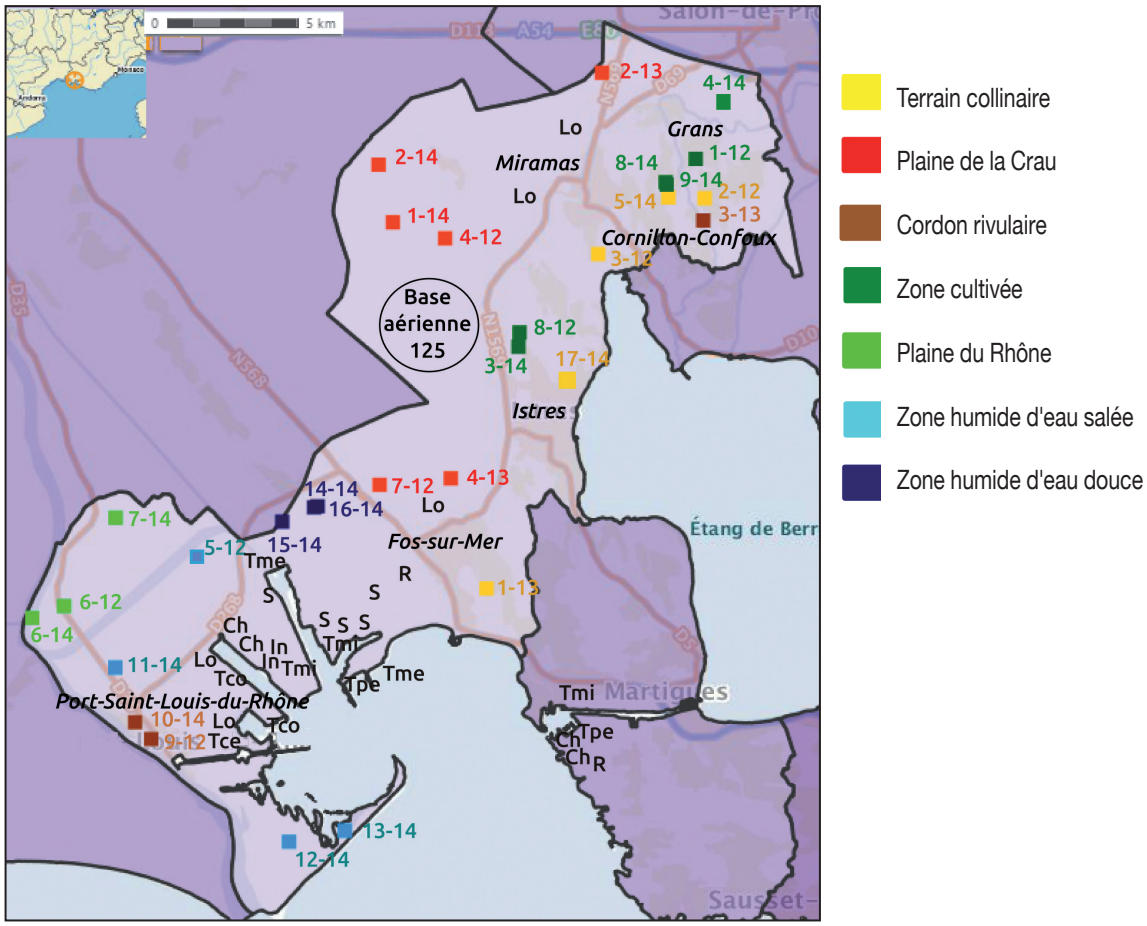
Pour les analyses des ET et des paramètres physico-chimiques, les échantillons sont homogénéisés (émottage), pesés selon la norme NF X31-100, quartés afin d'obtenir un échantillon de 500 g environ. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 40 °C jusqu'à l'obtention d'une perte de masse inférieure à 5 % en 24 heures L'échantillon sec est ensuite émietté dans un mortier en agate et tamisé pour récupérer la fraction inférieure à 2 mm. Une partie de l'échantillon est broyée en particules fines, inférieures à 100 µm, et utilisée pour le dosage des ET.

Une partie de l'échantillon (fraction < 2 mm) est utilisée pour l'analyse des paramètres physico-chimiques (pH_{eau}, granulométrie 5 fractions, carbone organique total, azote total, C/N et salinité). Les concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Si) sont mesurées sur la fraction broyée finement par fluorescence X directement sur poudre pastillée à 1 t (spectromètre portable traceur 4 SD BRUKER) selon un protocole optimisé (Austruy *et al.*, 2014). L'analyse des 9 ET (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) est effectuée après minéralisation à l'eau régale (norme AFNOR NF ISO 11466) et filtration, par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Yvon-Jobin ULTIMA C). Pour le contrôle qualité, un blanc et un standard certifié, ERM-CC141, sont inclus dans chaque série d'analyses.

A partir des teneurs mesurées dans les différents horizons de sol, le facteur d'enrichissement en ET de l'horizon de surface a été calculé.

Le facteur d'enrichissement (FE) permet d'identifier les contaminations anthropiques par rapport aux teneurs naturelles mesurées dans les horizons profonds et héritées de l'altération du matériau parental (Redon *et al.*, 2013; Dung *et al.*, 2013). Il est calculé en utilisant un élément conservatif présentant une concentration relativement constante avec la profondeur en milieu naturel dans de nombreux sols (Sterckeman *et al.*, 2012). C'est le cas de l'aluminium (Al) qui a ainsi été choisi comme élément de référence dans cette étude *(Eq. 1).* Lorsque FE est supé-

Figure 1 - Localisation et identifications des milieux naturels et agricoles des sites de prélèvement sur la zone d'étude.
Activités industrielles : R = raffinerie ; S = sidérurgie ; Ch = pétrochimie/chimie ; In = Incinérateur ; C = cimenterie ; Lo = logistique
Terminaux portuaires : Tpe = pétroliers ; Tme = méthaniers ; Tmi = minéraliers ; Tco = containers ; Tce = céréaliers.
Figure 1 *- Localization of natural or agricultural environments at the sampling sites on study area.*
Industrial activities: R = refinery; S = Steel industry; Ch = petrochemicals / chemicals; In = incinerator; C = cement work; Lo = logistics
Port terminals: Tpe = oil; Tme = methane; Tmi = ore; Tco = containers; Tce = cereals.



rieur à 2, l'apport d'éléments d'origine anthropique est considéré comme significatif. Les facteurs d'enrichissement peuvent être regroupés en 5 classes *(tableau 1).*

$$FE = \frac{[ET] / [Al] \text{ (horizon de surface)}}{[ET] / [Al] \text{ (horizon profond)}} \qquad \textit{Eq. 1}$$

Tableau 1 - Classes des facteurs d'enrichissement (Sutherland, 2000).
Table 1 - *Enrichment factor categories (Sutherland, 2000).*

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

Tableau 2 - *Paramètres physico-chimiques de l'horizon de surface, commune, profondeur de l'horizon le plus profond prélevé et matériaux parentaux des différents sites d'étude.*

Table 2 - *Physico-chemical parameters of the surface horizon, town, depth of the deepest horizon sampled and parent materials for the different study sites.*

Sites	Milieu	Commune	Profondeur	pH	COT*** (g/kg)	Azote total (g/kg)	Rapport C/N	Salinité (Na_2O $g.kg^{-1}$)	Texture	Substrat géologique
1-14	Plaine de la Crau	Istres	35	7,2	28,4	2,2	13,1	0,057	fine argilo-limono-sableuse	Würm : alluvions fluviatiles
2-14	Plaine de la Crau	Istres	45	7,3	75,2	6,6	11,4	0,13	fine argilo-limono-sableuse	Würm : alluvions fluviatiles
2-13	Plaine de la Crau	Miramas	30	6,6	20,0	1,6	12,2	0,063	moyenne limoneuse	Würm : alluvions fluviatiles
4-13	Plaine de la Crau	Fos-sur-Mer	25	7,2	49,8	3,4	14,7	0,095	moyenne limoneuse	Würm : alluvions fluviatiles
4-12	Plaine de la Crau	Istres	50	6,9	28,4	1,7	16,6	0,053	moyenne limoneuse	Würm : alluvions fluviatiles
7-12	Plaine de la Crau	Fos-sur-Mer	40	7,6	18,3	2,0	9,3	0,073	moyenne limoneuse	Würm : alluvions fluviatiles
6-14	Plaine du Rhône	Port-Saint-Louis	> 83	7,3	33,6	2,8	12,2	0,041	moyenne sableuse	Holocène : alluvions du Rhône
7-14	Plaine du Rhône	Port-Saint-Louis	> 85	7,9	12,5	1,1	11,5	0,033	moyenne sableuse	Holocène : alluvions du Rhône
6-12	Plaine du Rhône	Port-Saint-Louis	> 90	7,7	22,4	2,0	11,0	0,037	moyenne limono-argileuse	Holocène : alluvions du Rhône
5-14	Terrain collinaire	Miramas	28	7,6	43,6	1,9	23,2	0,029	fine argilo-sableuse	Tortonien marin : calcirudite glauconieuse (molasse)
17-14	Terrain collinaire	Istres	32	7,3	49,1	2,6	18,6	0,019	moyenne sableuse	Vindobonien : Calcarénites rousses de Quinsanne
1-13	Terrain collinaire	Fos-sur-Mer	25	7,6	69,9	4,4	15,8	0,025	moyenne sablo-limoneuse	Burdigalien : Calcarénites blanches
2-12	Terrain collinaire	Grans	40	7,2	70,2	5,2	13,4	0,017	fine argilo-limoneuse	Tortonien marin : calcirudite glauconieuse (molasse)
3-12	Terrain collinaire	Miramas	60	8,0	30,1	2,2	13,9	0,023	moyenne limono-sableuse	Vindobonien : Calcarénites
10-14	Cordon rivulaire	Port-Saint-Louis	> 77	7,6	64,0	5,0	12,7	1,033	fine argilo-limonseuse	Holocène : alluvions du Rhône
3-13	Cordon rivulaire	Grans	> 100	7,9	31,2	2,5	12,7	0,077	fine argilo-limoneuse	Helvétien : marne sableuses micacées
9-12	Cordon rivulaire	Port-Saint-Louis	> 100	7,5	38,9	3,1	12,7	1,045	moyenne limoneuse	Holocène : alluvions du Rhône
11-14	ZHES*	Port-Saint-Louis	> 100	8,4	22,4	1,6	14,1	0,972	moyenne sablo-limoneuse	Holocène : alluvions du Rhône
12-14	ZHES*	Port-Saint-Louis	> 70	8,1	47,5	3,6	13,3	4,338	fine argilo-limonseuse	Holocène : alluvions du Rhône
13-14	ZHES*	Port-Saint-Louis	> 70	8,3	20,7	1,1	19,5	11,246	moyenne sableuse	Dépôts limoneux marins
5-12	ZHES*	Port-Saint-Louis	> 120	7,6	30,3	2,7	11,1	1,335	moyenne limono-argileuse	Dépôts limoneux marins
14-14	ZHED**	Fos-sur-Mer	> 60	7,3	116,1	9,9	11,7	0,485	fine limono-argileuse	Quaternaire : colluvions limoneuses
15-14	ZHED**	Fos-sur-Mer	> 40	7,8	67,8	4,6	14,8	0,303	fine argilo-limono-sableuse	Quaternaire : colluvions limoneuses
16-14	ZHED**	Fos-sur-Mer	> 50	7,4	105,6	8,4	12,6	0,218	moyenne limoneuse	Quaternaire : colluvions limoneuses
3-14	Zone cultivée	Istres	45	7,4	59,4	5,0	11,8	0,073	très fine argileuse	Holocène : limons d'irrigation
4-14	Zone cultivée	Grans	> 77	7,4	46,5	4,4	10,6	0,078	fine argilo-limono-sableuse	Quaternaire : alluvions modernes
8-14	Zone cultivée	Miramas	> 65	7,6	42,0	3,3	12,7	0,052	fine argilo-limoneuse	Quaternaire : alluvions modernes
9-14	Zone cultivée	Miramas	> 70	7,4	44,1	4,2	10,4	0,046	fine argilo-limono-sableuse	Quaternaire : alluvions modernes
1-12	Zone cultivée	Grans	40	8,2	27,6	3,0	9,1	0,077	moyenne limoneuse	Tortonien marin : calcirudite glauconieuse (molasse)
8-12	Zone cultivée	Istres	60	7,7	44,1	4,0	11,0	0,071	moyenne limono-argileuse	Holocène : limons d'irrigation

**ZHES : Zone humide d'eau salée - **ZHED : Zone humide d'eau douce - ***COT : Carbone organique total*

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Caractéristiques physico-chimiques des sols

Le *tableau 2* présente les paramètres physico-chimiques des différents sols échantillonnés. Plusieurs informations en ressortent. D'une part, l'ensemble des sites présente un pH neutre à alcalin et une texture à tendance limoneuse exceptés les sites collinaires et de la plaine du Rhône pour lesquels une importante fraction de sables grossiers est mesurée. Par ailleurs, la profondeur des sols est caractéristique des zones géographiques. On retrouve ainsi des sols peu épais (moins de 35 cm de profondeur) en Crau sèche et dans les zones collinaires et des sols très épais inondés en profondeur (> 100 cm de profondeur) dans la plaine du Rhône, les cordons rivulaires et les zones humides d'eau salée (ZHES). D'autre part, les terrains collinaires boisés sont caractérisés par un taux de matière organique important dans l'horizon de surface. Il en est de même pour les zones humides d'eau douce (ZHED), qui présentent un taux de matière organique moyen en surface de 117 à 200 $g.kg^{-1}$. Celui-ci est à mettre en relation avec l'inondation des parcelles une partie de l'année entraînant des conditions anaérobies peu propices à la dégradation de la matière organique (Sahrawat, 2003). Ces conditions anaérobies sont mises en évidence par la présence de traces d'hydromorphie en profondeur dans les sols des parcelles situées en zone humide. Des taux de matière organique importants sont aussi mesurés sur les sites cultivés et/ou pâturés (Crau sèche + zone cultivée) indiquant l'apport d'amendements organiques sur ces parcelles. Enfin, les mesures de salinité révèlent un taux élevé dans les ZHED et les zones rivulaires, respectivement de 0,34 et 1,03 $g.kg^{-1}$ Na_2O en moyenne et dans les ZHES avec une salinité moyenne de l'ordre de 5,52 $g.kg^{-1}$ Na_2O.

Concentrations en ET dans les sols

Les résultats, présentés dans le *tableau 3*, décrivent, d'une part, les concentrations en ET mesurées dans l'horizon de surface et, d'autre part, les concentrations héritées de l'altération du matériau parental, mesurées dans l'horizon le plus profond prélevé, avec pour comparaison les gammes de concentrations naturelles en ET mesurées dans les horizons de surface au niveau national (Baize *et al.*, 2007).

À l'exception du plomb (Pb), du cuivre (Cu) et du cadmium (Cd), les plus fortes concentrations naturelles en ET sont mesurées dans les sols de Crau sèche, avec cependant, des teneurs incluses dans les gammes de valeurs ordinaires mesurées au niveau national (Baize *et al.*, 2007). Des teneurs en arsenic (As) légèrement supérieures à la gamme de valeurs nationales ont ainsi été relevées en profondeur en Crau sèche, indiquant un sol naturellement riche en As. Des concentrations relativement élevées sont observées en zone cultivée sur l'ensemble du profil pour Cu sur deux parcelles dans le nord de Miramas (entre 80,0 et 125,3 $mg.kg^{-1}$), Cd sur deux parcelles à Istres (entre 0,7 et 1,2 $mg.kg^{-1}$) et une à Grans (respectivement 1,0 et 0,8 $mg.kg^{-1}$ en surface et en profondeur). Les concentrations en Cu mesurées sur les terrains colluviaux au nord du territoire (respectivement 115,3 et 85,5 $mg.kg^{-1}$ pour Cu sur les parcelles 8-14 et 9-14 sur les terrains colluviaux) semblent indiquer une contamination en Cu sur l'ensemble du profil. Celle-ci peut être consécutive à l'impact des activités agricoles (Redon *et al.*, 2013) notamment par l'apport d'amendements organiques (compost et fumiers d'ovins), le mode d'irrigation des parcelles par gravitation (culture de foin de Crau), ainsi que *via* l'utilisation de fongicides (bouillie bordelaise) pour l'arboriculture et la viticulture très présentes dans le nord du territoire. De par les propriétés physico-chimiques de Cu, notamment sa forte affinité avec la matière organique dissoute, et des horizons traversés (riches en matière organique), ce dernier a pu être fixé en profondeur (Dère *et al.*, 2006). Des concentrations relativement importantes, comprises dans la fourchette haute des teneurs naturelles en Cd mesurées au niveau national, sont rencontrées dans les sols situés sur les cordons rivulaires (Touloubre, Rhône) (0,6 $mg.kg^{-1}$ en moyenne) et, dans une moindre mesure, dans la plaine du Rhône. Par ailleurs, sur les terrains collinaires et en zone cultivée, de fortes variations de concentrations sont observées pour l'ensemble des ET. En particulier, Cu présente des écarts types relativement importants pour un même milieu, notamment en zone collinaire et cultivée et dans une moindre mesure dans la plaine du Rhône. Certains sites présentent en surface des concentrations en Cd, Cu, Pb, et Zn significativement supérieures à celles observées en profondeur, c'est notamment le cas en zones humides d'eau salée et en terrains collinaires, probablement suite à des enrichissements d'origine anthropique en surface.

Corrélations entre ET et influence des paramètres physico-chimiques

Une matrice de corrélation (R de Spearman) a été créée en prenant en compte les teneurs des 9 ET ainsi que certains paramètres physico-chimiques (pH, COT, granulométrie) et ce pour les 30 sites et l'ensemble des horizons *(tableau 4).*

D'une part, une corrélation positive et forte est mesurée entre les teneurs en As et en argile ($R = 0,6$, $p < 0,05$) avec dans le même temps une corrélation négative entre As et la fraction de sables ($R = -0,5$, $p < 0,05$). Ce type de corrélation est aussi observé pour Ni et V et dans une moindre mesure pour Zn, Cd et Cr. Ceci met ainsi en avant le rôle de l'héritage géochimique, les argiles contenant beaucoup plus d'ET que les sables, dans la rétention et l'adsorption des cations métalliques et donc dans la distribution des métaux dans un sol (Lafuente *et al.*, 2008; Fonseca *et al.*, 2011). En effet, dans les sols calcaires la capacité d'adsorption de nombreux éléments est corrélée à la teneur en argile (Gu *et al.*, 2014; Ghasemi-Fasaei et Jarrah,

Tableau 3 - Concentrations en ET (mg.kg^{-1} MS), mesurées dans l'horizon de surface (HS) et dans l'horizon le plus profond prélevé (HP) pour les différents sites d'étude. Les cellules colorées en gris foncé indiquent les teneurs en ET supérieures aux gammes de valeurs nationales (Baize *et al.,* 2007).

Table 3 - *ET concentrations (mg.kg^{-1} DW), measured from surface horizon (HS) and from deep horizon (HP) for the different study sites. The dark gray cells indicate metal contents above French value ranges (Baize et al., 2007).*

Sites	Commune	Type de milieu	Horizon	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
4-13	Fos-sur-Mer	Crau sèche	HS	14,8	0,4	9,5	59,7	23,5	25,2	22,5	45,8	64,5
			HP	10,2	0,4	7,7	29,0	14,1	13,6	8,3	20,8	42,8
7-12	Fos-sur-Mer	Crau sèche	HS	14,9	0,4	6,6	33,6	18,6	29,9	27,2	28,1	51,8
			HP	17,4	0,4	9,7	41,0	19,2	36,4	28,4	35,1	50,2
1-14	Istres	Crau sèche	HS	19,2	0,3	7,3	51,3	15,0	29,8	19,2	52,4	59,6
			HP	19,3	0,4	15,7	44,0	14,6	33,5	18,4	50,4	47,4
2-14	Istres	Crau sèche	HS	17,2	0,6	7,9	45,4	22,3	24,0	19,5	44,4	60,8
			HP	25,2	0,5	10,3	55,0	17,2	32,6	18,2	54,2	54,0
4-12	Istres	Crau sèche	HS	27,9	0,4	7,6	29,9	17,0	26,0	22,2	24,1	46,8
			HP	25,9	0,5	11,1	33,1	15,5	29,8	25,7	25,9	44,6
2-13	Miramas	Crau sèche	HS	17,7	0,5	9,1	51,8	38,2	27,1	29,8	42,6	45,4
			HP	17,1	0,5	10,8	48,8	30,7	26,0	16,6	39,2	54,0
6-14	Port-Saint-Louis	Plaine du Rhône	HS	8,0	0,6	5,9	26,1	7,0	13,6	5,4	19,8	31,2
			HP	12,2	0,5	9,2	28,6	9,8	19,7	8,1	30,2	36,9
7-14	Port-Saint-Louis	Plaine du Rhône	HS	12,8	0,5	8,4	26,0	31,4	17,9	13,0	27,7	52,4
			HP	13,6	0,5	8,2	25,1	12,9	16,6	8,4	25,3	32,9
6-12	Port-Saint-Louis	Plaine du Rhône	HS	18,9	0,6	7,2	33,6	18,6	29,9	27,2	28,1	51,8
			HP	22,0	0,5	9,5	35,1	23,4	36,5	27,4	31,7	64,1
1-13	Fos-sur-Mer	Terrain collinaire	HS	13,2	0,4	6,8	49,4	40,2	18,2	61,4	45,1	150,9
			HP	16,8	0,3	11,1	44,1	16,4	15,2	24,5	36,5	52,3
17-14	Istres	Terrain collinaire	HS	12,2	0,1	9,9	36,0	6,7	15,9	23,5	24,6	44,1
			HP	12,5	0,2	8,4	35,4	3,7	14,9	15,4	24,1	31,3
2-12	Grans	Terrain collinaire	HS	18,8	0,3	6,6	54,1	18,0	34,5	45,3	54,1	63,8
			HP	22,5	0,4	8,1	62,4	17,2	38,9	41,7	62,7	59,3
3-12	Miramas	Terrain collinaire	HS	8,2	0,4	5,6	22,4	8,3	14,6	78,1	17,7	35,7
			HP	6,7	0,4	7,7	20,1	5,2	12,5	9,1	15,7	19,4
5-14	Miramas	Terrain collinaire	HS	10,0	0,3	5,9	60,9	7,3	13,1	19,7	24,1	27,3
			HP	10,6	0,4	6,8	25,3	5,9	13,0	15,0	24,1	21,3
3-13	Grans	Cordon rivulaire	HS	12,7	0,4	7,2	40,4	25,8	16,4	13,0	31,8	48,0
			HP	9,9	0,5	9,8	28,7	14,0	13,5	8,9	20,7	42,4
10-14	Port-Saint-Louis	Cordon rivulaire	HS	18,4	1,2	10,7	43,0	20,1	25,7	39,9	49,1	90,6
			HP	17,4	0,8	11,8	40,4	15,6	27,3	15,2	46,1	54,0
9-12	Port-Saint-Louis	Cordon rivulaire	HS	13,1	0,7	9,6	26,1	23,9	24,1	35,1	21,5	80,6
			HP	11,6	0,6	10,3	25,6	16,7	25,4	17,0	20,9	45,5
11-14	Port-Saint-Louis	ZHES**	HS	10,1	0,5	7,6	28,7	10,2	18,6	22,7	25,7	47,2
			HP	26,1	0,5	13,4	47,1	14,9	30,9	19,9	56,5	66,4

Tableau 3 - Concentrations en ET (mg.kg^{-1} MS), mesurées dans l'horizon de surface (HS) et dans l'horizon le plus profond prélevé (HP) pour les différents sites d'étude. Les cellules colorées en gris foncé indiquent les teneurs en ET supérieures aux gammes de valeurs nationales (Baize *et al.,* 2007).

Table 3 - *ET concentrations (mg.kg^{-1} DW), measured from surface horizon (HS) and from deep horizon (HP) for the different study sites. The dark gray cells indicate metal contents above French value ranges (Baize et al., 2007).*

Sites	Commune	Type de milieu	Horizon	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
12-14	Port-Saint-Louis	ZHES**	HS	22,4	0,9	12,2	57,2	19,3	27,3	46,8	56,4	112,4
			HP	20,8	0,3	9,9	24,1	13,9	15,8	18,7	37,4	53,2
13-14	Port-Saint-Louis	ZHES**	HS	8,4	0,2	7,7	25,6	8,8	11,8	59,8	23,4	68,2
			HP	10,9	0,2	8,2	11,1	6,0	10,5	9,7	18,0	35,1
5-12	Port-Saint-Louis	ZHES**	HS	18,3	0,8	9,6	36,0	22,2	28,6	29,1	29,3	75,8
			HP	7,2	0,4	10,3	13,0	3,4	11,2	5,5	10,8	20,3
14-14	Fos-sur-Mer	ZHED***	HS	8,0	0,4	3,6	6,5	20,7	2,7	33,5	16,6	101,8
			HP	7,4	0,1	6,9	9,6	8,5	8,4	11,1	24,2	22,5
15-14	Fos-sur-Mer	ZHED***	HS	9,8	0,6	7,2	28,0	16,1	16,2	85,2	31,2	75,9
			HP	4,5	0,1	5,4	6,6	6,4	12,8	13,1	9,8	21,7
16-14	Fos-sur-Mer	ZHED***	HS	10,0	0,2	8,9	11,5	13,3	9,5	23,6	20,9	54,4
			HP	9,3	0,3	8,2	26,3	10,1	19,9	10,9	22,6	25,6
3-14	Istres	Zone cultivée	HS	22,0	1,2	11,6	59,9	27,1	35,1	29,5	61,5	71,9
			HP	20,9	1,0	11,6	48,3	16,8	30,9	19,7	50,7	51,7
8-12	Istres	Zone cultivée	HS	23,2	0,9	9,0	40,3	21,9	33,7	36,8	34,3	79,9
			HP	13,7	0,7	10,7	39,6	17,0	33,5	32,9	30,4	49,2
8-14	Miramas	Zone cultivée	HS	12,0	0,5	5,6	25,8	125,3	12,6	22,3	22,1	27,2
			HP	9,7	0,4	5,4	23,7	84,1	13,4	15,8	22,4	21,2
9-14	Miramas	Zone cultivée	HS	13,9	0,5	5,3	23,5	92,3	12,6	22,3	23,2	36,7
			HP	11,3	0,4	5,4	22,4	80,0	11,0	14,9	20,8	22,9
1-12	Grans	Zone cultivée	HS	12,0	0,6	10,3	29,2	20,9	19,4	43,4	26,0	71,3
			HP	13,9	0,6	7,9	36,0	13,9	19,6	32,5	35,5	55,8
4-14	Grans	Zone cultivée	HS	21,4	1,0	12,0	42,3	21,8	33,5	27,0	56,8	62,5
			HP	18,9	0,8	10,9	57,6	17,2	34,7	10,3	46,5	38,8
GVN*	-	-	HS	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	-	25,1-99,0

2013; Fonseca *et al.*, 2011). Cette corrélation est probablement le résultat d'une affinité de As avec les oxy/hydroxydes de Fe et Al associés aux minéraux argileux (Austruy *et al.*, 2013; Dousova *et al.*, 2011). De même, la matière organique joue un rôle important dans la distribution des métaux en milieu calcaire (Ghasemi-Fasaei et Jarrah, 2013), ceci est confirmé par la corrélation positive et forte entre les teneurs en COT et celles en Zn et Pb (R = 0,5). L'affinité de Pb avec la matière organique du sol a été observée notamment dans des sols pollués (Quenea *et al.*, 2009; Austruy *et al.*, 2014; Shahid *et al.*, 2012), elle facilite la fixation de Pb et réduit ainsi sa toxicité dans les milieux contaminés.

D'autre part, aucun couple d'ET ne présente de corrélation négative et Cu présente des coefficients relativement faibles avec les autres ET, excepté avec Zn. Au contraire, des corrélations positives et significatives sont observées entre certains éléments pouvant indiquer un comportement similaire dans le profil de sol et/ou une origine commune (Dragovic *et al.*, 2014). C'est notamment le cas de Ni avec l'ensemble des éléments exceptés Pb, Zn et Cu, mais aussi de V avec As, Cd, Cr et Zn, de Cr avec As, Cd et Co ou encore de Zn avec Pb. Des corrélations similaires ont été observées à l'échelle nationale, notamment entre Ni et Cr (Baize *et al.*, 2007). De même, les métaux dont les rejets industriels sont les plus importants (Pb, Zn et Cu,

Tableau 4 - Coefficients de corrélation de Spearman (R) calculés entre les différents ET étudiés et quelques paramètres physico-chimiques (granulométrie, pH, COT) en prenant en compte les 30 sites et l'ensemble des horizons (n = 95, les cellules grisées indiquent un R significatif pour une valeur de p < 0,05).

Table 4 - *Spearman correlation coefficients (R) calculated for all trace metals and metalloids and some physicochemical parameters (particle size, pH, TOC), based on all horizons from all sites sampled (n = 95, the grey cells indicates a significant R for a value of p < 0.05).*

R	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	pH	COT	Argile	Limons	Sables
As	1													
Cd	0,61	1												
Co	0,37	0,51	1											
Cr	0,67	0,60	0,66	1										
Cu	0,40	0,10	0,20	0,45	1									
Ni	0,78	0,64	0,62	0,74	0,41	1								
Pb	0,14	0,21	0,28	0,20	0,33	0,17	1							
V	0,76	0,69	0,07	0,86	0,45	0,73	0,23	1						
Zn	0,42	0,49	0,20	0,41	0,65	0,35	0,63	0,52	1					
pH	-0,14	0,04	-0,34	-0,27	-0,33	-0,32	-0,22	-0,14	-0,15	1				
COT	-0,05	0,04	-0,17	0,03	0,23	-0,17	0,49	0,15	0,52	-0,37	1			
Argile	0,59	0,42	0,16	0,47	0,41	0,52	0,28	0,64	0,43	-0,15	0,28	1		
Limons	0,34	0,31	0,21	0,03	0,39	0,23	0,16	0,19	0,36	-0,05	0,24	0,47	1	
Sables	-0,50	-0,43	-0,22	-0,23	-0,46	-0,39	-0,23	-0,42	-0,45	0,09	-0,29	-0,78	0,91	1

tableau 5), sont fortement corrélés, notamment Zn avec Cu et Pb (R = 0,7 et 0,6 respectivement, p < 0,05), indiquant une origine industrielle commune probable. De même, les éléments, dont les émissions industrielles sur la zone d'étude sont faibles selon le registre de l'IREP (2014), c'est-à-dire As, Co, Ni et V, présentent des corrélations positives significatives pouvant être la conséquence d'une origine naturelle et d'une évolution pédo-géochimique relativement proche. Par exemple, le caractère hydromorphe de certains sols, caractérisé par des enrichissements en hydroxydes de fer et/ou manganèse, peut faciliter le piégeage de certains éléments par co-précipitation ou sorption, notamment As, Co, ou Ni, induisant un comportement commun de ces éléments dans le profil de sol (Darmendrail *et al.*, 2000). Enfin le trafic routier, associé à l'activité industrielle et donc relativement important sur la zone d'étude, est une source d'émissions pour certains métaux et notamment Cd, Zn, Cr, et dans une moindre mesure Co et Pb (Liu *et al.*, 2014; Roj-Rojewski et Klimaszewska, 2014). Les fortes corrélations observées entre Cd, Co et Cr, avec un coefficient de corrélation toujours supérieur à 0,5, peuvent être la conséquence de l'influence du trafic routier sur les teneurs en métaux mesurées dans le sol et sur leur distribution. L'évaluation des facteurs d'enrichissement permettra d'estimer et de préciser l'existence d'éventuels apports en surface d'origine anthropique.

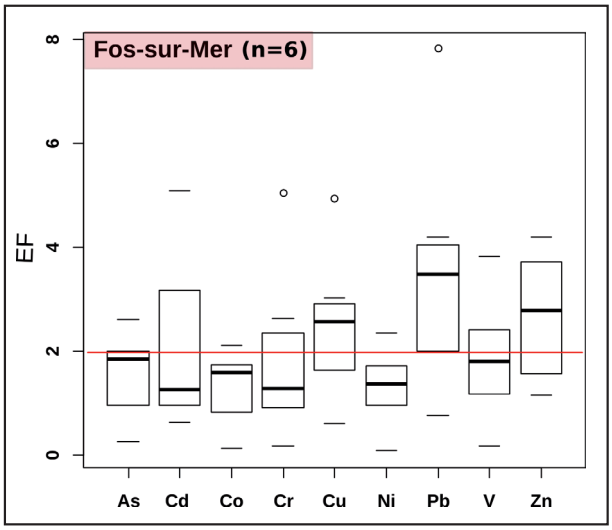
Évaluation des apports anthropiques en surface

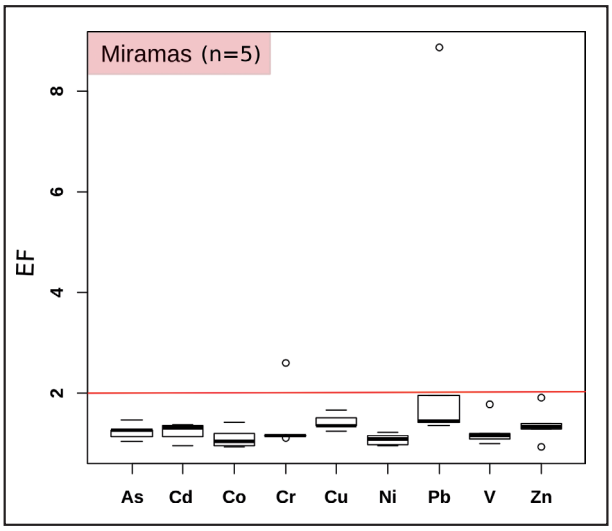
Mesure des facteurs d'enrichissement (FE)

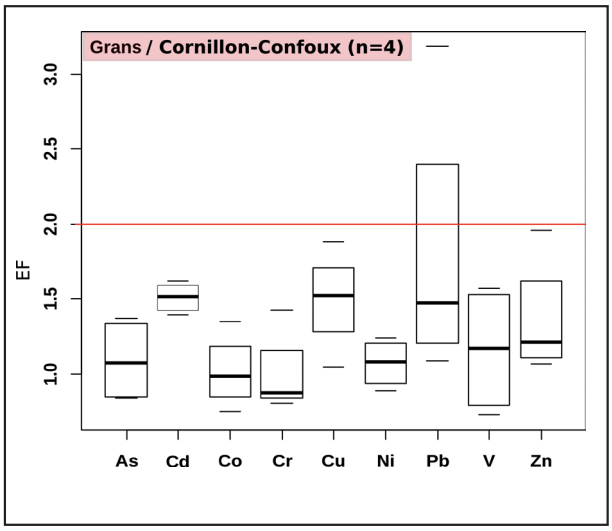
L'exposition des horizons de surface des sols étant dépendante de la localisation géographique des sites d'étude et des sources émettrices, la *figure 2* présente les FE moyens calculés pour les différents ET sur chaque commune du territoire de Istres-Ouest-Provence. Certains éléments présentent un FE toujours inférieur à 2 sur l'ensemble des communes, c'est le cas de As, Co et Ni. De même, les communes de Grans, Istres et Miramas, les plus éloignées de la ZIP de Fos-sur-Mer, présentent des FE moyens systématiquement inférieurs à 2. Cependant, à Miramas, deux parcelles, une en zone collinaire (parcelle n°3-12) et une en Crau sèche (parcelle n°2-13), présentent un FE pour Pb supérieur à 2, synonyme d'enrichissement anthropique significatif, notamment au niveau de la zone collinaire où le FE en Pb atteint presque 9. Ces observations mettent en évidence l'absence d'enrichissement métallique d'origine anthropique en surface sur ces trois communes quel que soit le métal considéré, à l'exception de Pb à Miramas, ainsi qu'aucun apport anthropique pour As, Co et Ni sur l'ensemble du territoire. D'après le registre français des émissions polluantes (IREP, 2014), les émis-

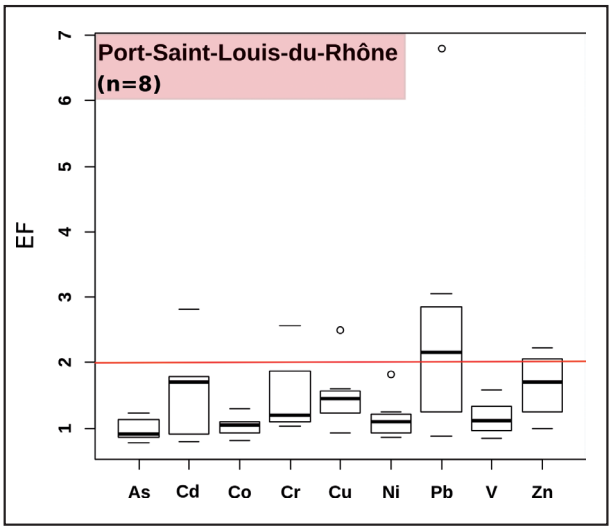
Figure 2 - Facteurs d'enrichissement calculés pour les différents ET étudiés sur chaque commune du Territoire Istres-Ouest-Provence avec l'aluminium (Al) comme élément de référence (n = 30). Moyennes, 1er et 3e quartiles, le minimum et maximum sont représentés dans les boîtes à moustaches.

Figure 2 - *Enrichment factors calculated for the various studied ET in each town located of Istres-Ouest-Provence Territory, considering aluminium (Al) as reference element (n = 30). Are represented in the box-plot means, upper and lower quartiles, minimum and maximum values.*









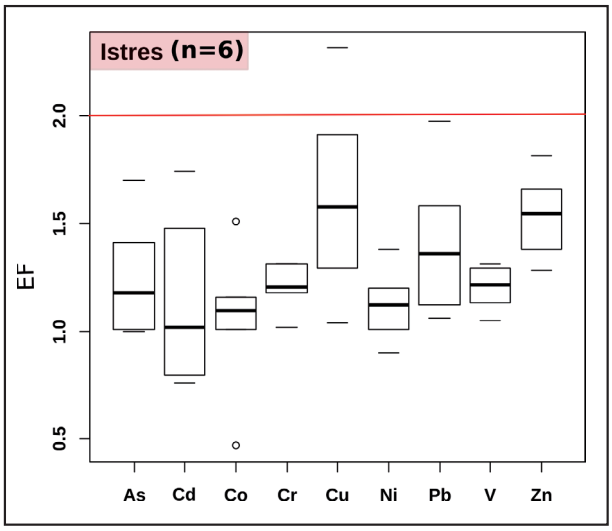


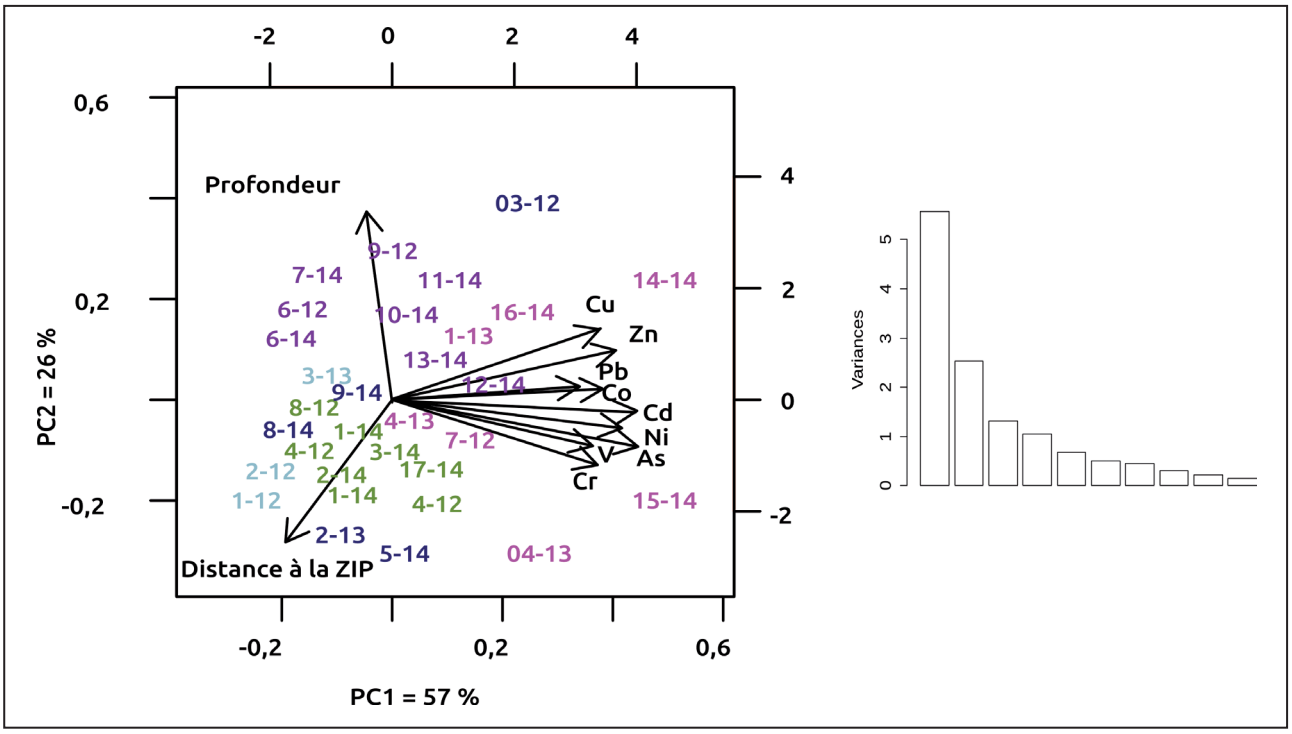
Tableau 5 - Emissions atmosphériques déclarées au niveau de la ZIP de Fos-sur-Mer pour l'année 2013 en kg.an^{-1} selon le registre français des émissions polluantes (IREP, 2014).

Table 5 - *Declared atmospheric emissions (kg.an^{-1}) from the ZIP of Fos-sur-Mer for 2013 according to the French registers of polluting emissions (IREP, 2014).*

Éléments	Emissions atmosphériques (kg.an^{-1})
Arsenic	37
Cadmium	180
Chrome	383
Cobalt	21
Cuivre	4 240
Nickel	58
Plomb	6 723
Vanadium	80
Zinc	10 029

Figure 3 - Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ET de l'horizon de surface, les paramètres descriptifs et la localisation et représentation des sites (n = 30). Les sites de la commune de Fos-sur-Mer sont en violet clair, ceux de Port-Saint-Louis-du-Rhône sont en violet foncé, ceux d'Istres en vert, ceux de Miramas en bleu foncé et ceux de Grans et Cornillon en bleu ciel.

Figure 3 - *Principal component analysis (PCA) based on the ET concentrations in the surface horizon, the descriptive parameters and geographical situation, (site codes, n = 30). The sites situated in Fos-sur-Mer are colored in light purple, those of Port-Saint-Louis-du-Rhône in dark purple, those of Istres in green, those of Miramas in dark blue and those of Grans and Cornillon in skyblue.*



sions atmosphériques de la ZIP pour ces 3 éléments sont relativement faibles, avec 37, 21 et 58 kg.an^{-1}, respectivement pour As, Co et Ni *(tableau 5)*. Au contraire, pour Zn, Pb et dans une moindre mesure pour Cu, la ZIP de Fos présente des niveaux d'émissions annuels importants avec respectivement 10 029, 6 723 et 4 240 kg.an^{-1} *(tableau 5)*. De fait, les FE pour ces métaux sont proches de 3 sur la commune de Fos-sur-Mer (2,9, 3,9 et 2,7 respectivement pour Zn, Pb et Cu). De même, à Port-Saint-Louis-du-Rhône, situé à proximité de la ZIP de Fos au sud, un FE supérieur à 2 est mesuré pour Pb, il est de 1,5 et 1,6 respectivement pour Cu et Zn. Globalement ces métaux, et plus particulièrement Pb, présentent les FE les plus élevés sur l'ensemble

Tableau 6 - Coefficients de corrélation de Spearman entre les facteurs d'enrichissement en ET mesurés en surface et la distance à la ZIP déterminée à partir de la longueur de la droite séparant le site et la ZIP (n = 30).

Table 6 - *Spearman correlation coefficients between the ET enrichment factors measured in surface and the distance to the ZIP determined from the straight line lenght separating the site and the ZIP (n = 30).*

	R	p-value
As	-0,27	0,30
Cd	-0,37	0,16
Co	-0,29	0,27
Cr	-0,36	0,17
Cu	-0,48	0,06
Ni	-0,34	0,20
Pb	-0,54	0,03
V	-0,35	0,18
Zn	-0,58	0,02

des communes de la zone d'étude. Ces résultats mettent ainsi en avant des apports anthropiques de Pb en surface sur la majorité des sols échantillonnés qui reflètent des retombées diffuses de Pb actuelles et/ou anciennes. En effet, de nombreux travaux ont prouvé l'existence d'une pollution historique en Pb dans les sols en Europe (Baize *et al.*, 2010, Allan *et al.*, 2015). Le site 15-14, situé à Fos-sur-Mer, à environ 4 km d'un complexe sidérurgique fortement émetteur de métaux dans l'atmosphère (4 240, 6 510 et 9 060 kg/an en 2013 respectivement pour Cu, Pb et Zn, IREP, 2014), présente les FE les plus élevés pour Cu, Zn et Pb relevés sur l'ensemble des sites échantillonnés. L'exposition de la commune de Fos-sur-Mer aux émissions atmosphériques d'origine industrielle est donc confirmée au regard des FE en ET qui présentent des valeurs supérieures à 2 pour l'ensemble des métaux.

Paramètres influençant les apports anthropiques de surface

Pour évaluer l'influence des différentes variables sur les FE en ET mesurés en surface, une analyse en composante principale a été réalisée sur tous les individus avec des paramètres descriptifs de site (profondeur de l'horizon le plus profond prélevé, distance à la ZIP) *(figure 3).*

Dans un premier temps, la *figure 3* met en évidence la corrélation négative entre la distance à la ZIP et les principaux polluants émis par les sites industriels. Par ailleurs, les sites de la commune de Fos-sur-Mer, situés à proximité de la ZIP, sont regroupés, leur distribution s'expliquant par les concentrations métalliques élevées en surface. De plus, les sites situés sur les communes les plus éloignées de la ZIP, à Istres, Grans et Miramas, sont anti-corrélées aux concentrations métalliques mesurées en surface. Cette observation confirme ainsi l'impact de la ZIP sur les enrichissements métalliques d'origine anthropique observés à la surface des sols et l'absence d'enrichissement ou de faibles enrichissements de surface sur les sites situés au nord du territoire, soit à plus de 10 km de la ZIP. Par ailleurs, la variable « profondeur » permet de distinguer, d'une part, les sites de Port-Saint-Louis-du-Rhône regroupant essentiellement des sols profonds des zones humides et de la plaine du Rhône et, d'autre part, des sites des zones collinaires et de Crau sèche localisés au nord du territoire.

Ces résultats sont complétés et confirmés par les données du *tableau 6* qui montrent la corrélation négative et significative entre la distance à la ZIP et les enrichissements en Pb et Zn mesurés à la surface des sols. Cette étude démontre l'influence de la ZIP et du trafic routier associé sur les apports métalliques d'origine anthropique à la surface des sols, notamment pour Pb et Zn. Elle complète et confirme l'étude de biosurveillance lichénique menée depuis 3 ans sur ce territoire qui met en avant la forte exposition aux émissions industrielles des communes limitrophes de la ZIP (Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) (Dron *et al.*, *in press*).

Fond pédogéochimique naturel en ET

Calcul du FPGN

Afin de permettre, maintenant comme à l'avenir, la mise en évidence d'éventuelles contaminations de surface en ET, le fond pédogéochimique naturel (FPGN) en ET a été déterminé sur l'ensemble de la zone d'étude. Des apports anthropiques de surface en ET ayant été mesurés dans de nombreux sols, contamination qui a pu, dans certains cas, être redistribuée dans le profil de sol (Baize, 2010; Dung *et al.*, 2013), le calcul du FPGN du territoire Istres-Ouest-Provence a été calculé à partir des concentrations en ET mesurées dans l'horizon le plus profond prélevé *(tableau 7).* Par ailleurs, du fait d'une contamination en Cu et dans une moindre mesure en Cd sur l'ensemble du profil de terrains cultivés, les sols cultivés ont été retirés du calcul du FPGN.

Le calcul des vibrisses inférieures et supérieures met en évidence une anomalie naturelle en Cu à Miramas en Crau sèche (30,7 $mg.kg^{-1}$ de Cu), en Cd et Co dans la plaine de la Crau à Istres (respectivement 1,0 et 15,7 $mg.kg^{-1}$) et en Pb sur un terrain collinaire dans le nord du territoire à Grans (41,7 mg $Pb.kg^{-1}$). Ainsi, le fond pédogéochimique en ET mesuré sur ce territoire présente des concentrations naturelles similaires aux concentrations mesurées au niveau national (Baize *et al.*, 2007), excepté

Tableau 7 - Présentation du fond pédogéochimique naturel du territoire Istres-Ouest-Provence et sur le pourtour du golfe de Fos pour chaque ET étudié calculé à partir de concentrations mesurées dans les horizons profonds des sols naturels non agricoles (n = 24). Les vibrisses inférieures négatives ont été ramenées à 0,0. En gris les valeurs supérieures aux gammes de valeurs nationales (Baize *et al.*, 2007).

Table 7 - *Presentation of natural pedogeochemical background of Istres-Ouest-Provence territory for each ET determined from concentrations measured in the lower horizons of the soils sampled (n = 24). Gray boxes indicate values above the national range (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
1er 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**
3e 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 (VI)	**0,0**	**0,0**	**4,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,2**	**30,4**	**0,0**
Vibrisse supérieure (VS)	**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)*

pour As, Cd, Cr et Ni dont la gamme de valeurs mesurées au niveau local est légèrement supérieure à celle mesurée au niveau national. Des teneurs relativement élevées en Cd ont également été mesurées dans des sols de la région (Gis Sol, RMQS, 2011) et confirment les mesures réalisées en 1998 dans le cadre du programme ASPITET qui établissaient des concentrations naturelles en Cd dans la région comprises entre 0,5 et 1 mg.kg^{-1} (Darmendrail *et al.*, 2000), ainsi que celles effectuées par le BRGM pour l'étude AIGRETTE (2009).

Relation entre la géologie et le FPGN en ET

Pour mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre la géologie et le FPGN des différents ET, notamment ceux pour lesquels une anomalie naturelle a été observée, les FPGN moyens en ET en fonction des différentes structures géologiques rencontrées sur le territoire ont été comparés *(figure 4).*

Ces analyses ont montré que les concentrations naturelles les plus faibles observées sur le territoire sont rencontrées dans les sols développés sur les limons palustres et les dépôts limoneux marins, excepté pour Co et Zn. Au contraire, les concentrations « naturelles » en ET les plus importantes sont mesurées dans les sols développés sur les alluvions fluviatiles modernes et anciennes du Rhône et de la Durance. Ainsi, les teneurs élevées en Cd et As sont observées dans les sols situés sur les alluvions fluviatiles (Rhône, Durance), tout comme l'anomalie naturelle mesurée en Cu en Crau sèche. De même, les sols de la plaine du Rhône développés sur les alluvions du Rhône sont significativement plus concentrés naturellement en Cd (test Wilcoxon - Mann Whitney, $p < 0,05$). Ces résultats mettent en évidence une relation entre le matériau parental et les teneurs en métaux rencontrées, et semblent donc confirmer que ces éléments proviendraient de l'altération du matériau parental (Baize, 2009). D'une manière générale l'usage des sols, excepté Cu dans les sols de culture, n'a que peu d'influence sur le FPGN en ET ce qui confirme l'origine pédogéochimique de ces éléments.

CONCLUSIONS

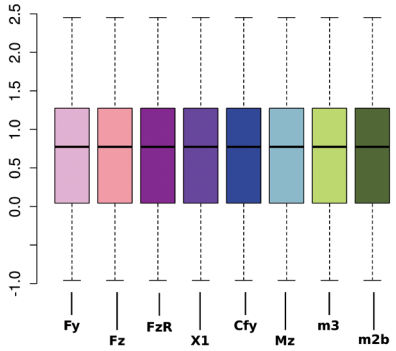
Sachant qu'il n'existe pas de cadre réglementaire spécifique pour la protection du sol, en particulier en ce qui concerne les ET, la réglementation française recommande de se référer au FPGN local afin de caractériser et cibler les pollutions potentielles. Déterminer ces valeurs de référence en ET s'avère donc très important pour évaluer des pollutions de surface en ET et ainsi prendre les décisions d'aménagement du territoire adaptées à l'état et à l'exposition environnementale de la zone d'étude. Ce travail a porté sur la caractérisation des teneurs naturelles en ET

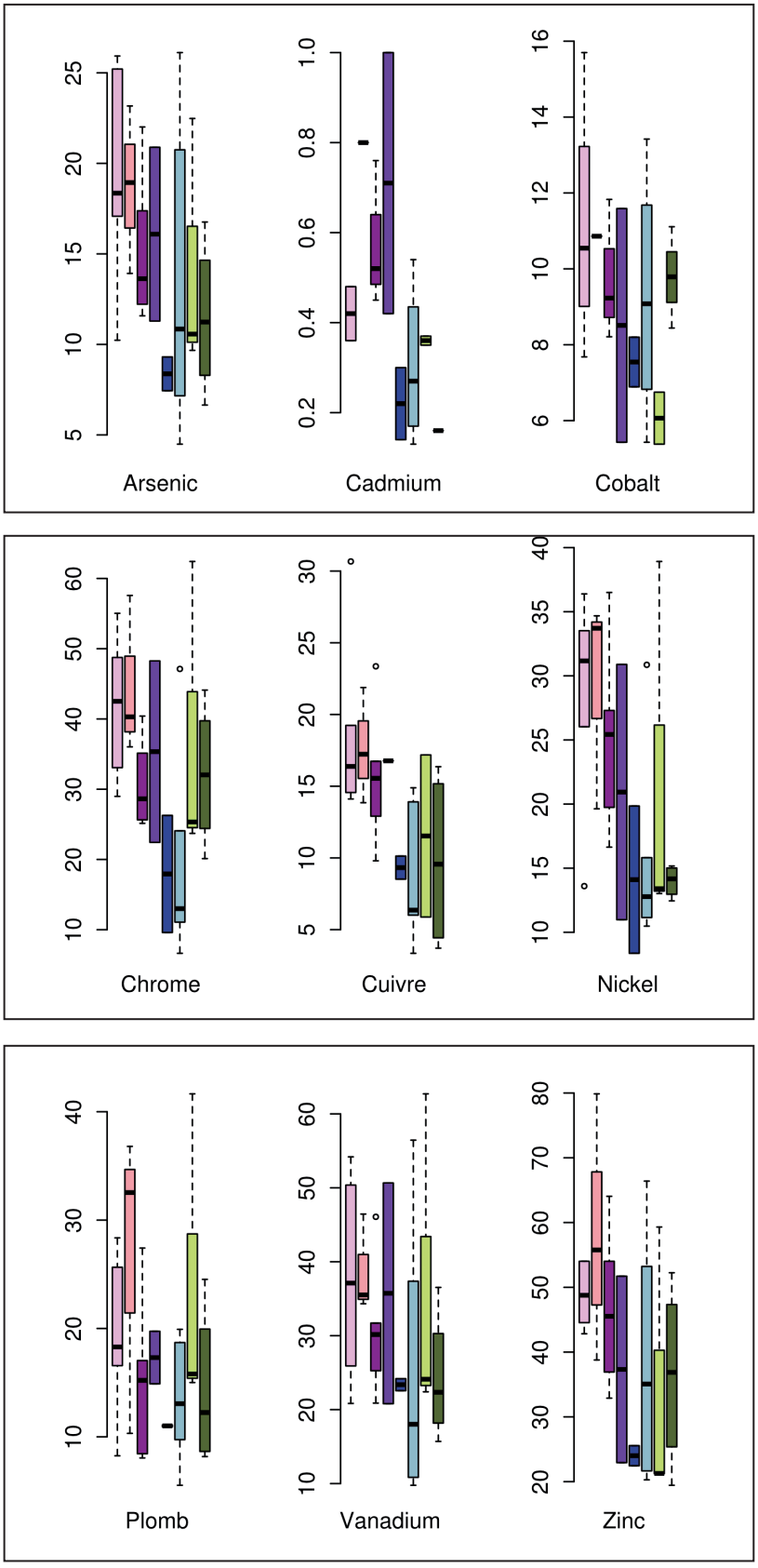
Figure 4 - Valeurs du FPGN en fonction de la géologie pour chaque élément étudié. La médiane, le minimum et le maximum, le 1er et 3e quartile et les valeurs extrêmes sont représentés (n = 30).

Codes géologiques : Fy = alluvions fluviatiles wurmiennes, Fz = alluvions modernes du quaternaire, FzR = alluvions du Rhône, X1 = limons d'irrigations, Cfy = Limons palustres, Mz = Dépôt limoneux marins, m3 = calcirudites glauconieuse, m2b = Calcarénites.

Figure 4 - *FPGN values as a function of the geology for each studied element. The box plot represents the median, minimum and maximum, 1st and 3rd quartiles and extreme values (n = 30).*

Geological Codes: Fy = Wurm fluvial alluvium, Fz = modern alluvium of quaternary, FzR = Rhône alluvium, X1 = silt irrigations, Cfy = marsh silts, Mz = silty marine deposit, m3 = glauconite calcirudites, m2b = Calcarenites.





sur le Territoire Istres-Ouest-Provence. Les résultats du FPGN montrent l'existence de trois anomalies naturelles en Cu, Co et Cd dans des sols développés sur les alluvions fluviatiles et une anomalie en Pb dans des sols développés sur des calcirudites à Grans. Par ailleurs, des concentrations élevées en Cu ont été mesurées sur l'ensemble du profil dans des sols cultivés mettant en évidence l'impact des pratiques agricoles. Ainsi, les gammes de valeurs du FPGN sur le territoire pour les différents métaux et métalloïdes étudiés sont comprises dans la gamme de valeurs couramment observée dans les sols français (Baize *et al*., 2007) excepté pour As, Cd, Cr et Ni qui présentent une borne supérieure légèrement plus élevée que la moyenne française. De fait, pour certains métaux et notamment Cd, une relation entre le matériel parental et les concentrations naturelles mesurées dans les horizons profonds a pu être mise en évidence et a ainsi permis d'identifier l'origine naturelle des teneurs mesurées dans les horizons profonds. Les valeurs guides du FPGN déterminées dans cette étude pourront être utilisées comme référentiel dans l'évaluation des diagnostics et des évaluations simplifiées ou détaillées des risques pour les sols de cette zone fortement industrialisée.

L'étude des enrichissements anthropiques de surface, à partir du FPGN, a mis en avant un apport d'origine anthropique pour certains métaux à la surface des sols, notamment Pb, Cu et Zn, les trois ET les plus émis par la ZIP. En effet, les parcelles situées sur les communes de Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, à proximité de la ZIP, présentent des facteurs d'enrichissement supérieurs à 2 pour ces métaux. Ceci semble indiquer un impact des activités industrielles et portuaires sur la qualité des sols dans le sud de la zone d'étude.

Pour mieux appréhender les impacts environnementaux voire sanitaires de l'exposition de ces parcelles aux polluants métalliques ou métalloïdes, une étude de la spéciation et de la distribution de ces ET dans le sol s'avérera nécessaire. Celle-ci permettra de déterminer le risque de transfert de cette pollution vers le vivant ou d'autres milieux récepteurs (nappes phréatiques, mer, cours d'eau...) et d'évaluer son éventuelle toxicité, sur le vivant et plus particulièrement l'homme *via* la chaîne alimentaire ou l'ingestion de particules de sol contaminées.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'ensemble des personnes privées, des collectivités et établissements publics ayant mis à disposition leurs terrains pour la réalisation de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

AFNOR, 1992 - Norme NF X 31-100 - Qualité des sols - Échantillonnage - Méthode de prélèvement d'échantillons de sol. AFNOR Ed., Paris, 20 p.

AFNOR, 1995 - Norme NF ISO 11466 - Qualité des sols - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale, AFNOR Ed., Paris, 21 p.

Allan M., Fagel N., Van Rampelbergh M., Baldini J., Riotte J., Cheng H., Edwards R.L., Gillikin D., Quinif Y., Verheyden S., 2015 - Lead concentrations and isotope ratios in speleothems as proxies for atmospheric metal pollution since the industrial revolution. Chem. Geol., 401, pp. 140-150.

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

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*. Ecotox. Environ. Safe., 90, pp. 28-34.

Austruy A., Shahid M., Xiong T., Castrec M., Payre V., Niazi N.K., Sabir M., Dumat C., 2014 - Mechanisms of metal-phosphates formation in the rhizosphere of pea and tomato: environmental and sanitary consequences. J. Soils Sediments, 14, pp. 666-678.

Austruy A., Dron, J., Rousseau B., Ambrosi J.P., Chamaret P., Keller C., 2014 - Caractérisation de la pollution métallique d'une ancienne friche industrielle. 3e rencontre de la recherche sur les sites et sols pollués de l'ADEME, Paris, France, 18-19 novembre 2014.

Baize D., 2000 - Teneurs totales en métaux lourds dans les sols: Résultats généraux du programme ASPITET. Courrier de l'environnement de l'INRA, 39, pp. 43-57.

Baize D., Deslais W., Saby N., 2007 - Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) dans les sols agricoles en France. Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. Rapport simplifié. Janvier 2007. ADEME. Convention 0375 C0035. 84 p.

Baize D., 2009 - Éléments traces dans les sols, fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles définitions et utilités. Courrier de l'environnement de l'INRA, 57, pp. 63-73.

Baize D., 2010 - Teneurs totales en plomb en fonction de la profondeur dans les sols « naturels ». Archéosciences, 34, pp. 127-135.

BASOL 2014 - Base de données sur les sites et sols pollués. Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie. http://basol.developpement-durable.gouv.fr/

Bouteyre G., Duclos G., 1994 - Carte pédologique de France à 1/100 000 - Arles. INRA Ed., Paris, 302 p.

BRGM 1969 - Carte géologique de la France à 1/50000 - Eyguières XXX-43. BRGM Ed., Orléans, 31 p.

BRGM 1969 - Carte géologique de la France à 1/50000 - Istres XXX-44-45. BRGM Ed., Orléans, 49 p.

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

BRGM 2008 - AIGRETTE Phase 2 - Investigations et résultats relatifs à la qualité des sols de surface au droit du territoire du SAN Ouest Provence. BRGM/RP-56329-FR, BRGM Ed., Orléans, 407 p.

Citeau L., Bispo A., Bardy M., King D., 2008 - Gestion durable des sols. Quae Ed., Versailles, 320 p.

Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpeteur I., Wavrer P., 2000 - Fond géochimique naturel : état des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP- 50518-FR, BRGM Ed., Orléans, 93 p.

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

Dère C., Lamy I., Van Oort F., Baize D., Cornu S., 2006 - Trace metal inputs reconstitution and migration assessment in a sandy Luvisol after 100 years of massive irrigation with raw wastewaters. Comptes Rendus Geoscience, 338, 8, pp. 565-573.

Dousova B., Lhotka M., Grygar T., Machovic V., Herzogova, L., 2011 - In-situ co-adsorption of arsenic and iron/manganese ions on raw clays. Applied Clay Science, 54, pp. 166-171.

Dragovic R., Gajic B., Dragovic S., Dordevic M., Dordevic M., Mihailovic N., Onjia A., 2014 - Assessment of the impact of geographical factors on the spatial distribution of heavy metals in soils around the steel production facility in Smederevo (Serbia). J. Clean. Prod., 84, 550-562.

Dron J., Austruy A., Agnan Y., Giraudeau P., Chamaret P. - Utilisation de la biosurveillance lichénique sur la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer: retour sur trois ans de suivi à l'échelle d'un territoire intercommunal. Pollution Atmosphérique, *in press*.

Dung T.T.T., Cappuyns V., Swennen R., Phung N.K., 2013 - From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 12, pp. 335-353.

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, pp. 232-237.

Ghasemi-Fasaei R., Jarrah M., 2013 - Adsorption kinetics of cadmium and zinc as influenced by some calcareous soil properties. Intl. J. Agri. Crop Sci., 5, 5, pp. 479-483.

Goix S., Lévêque T., Xiong T, Schreck E., Baeza-Squiban A., Geret F., Uzu G., Austruy A., Dumat C., 2014 - Environmental and health impacts of fine and ultrafine metallic particles: Assessment of threat scores. Environ. Res., 133, pp. 185-194.

Gu X., Sun J., Evans Les J., 2014 - The development of a multi-surface soil speciation model for Cd(II) and Pb(II) : Comparaison of two approaches for metal adsorption to clay fractions. Appl. Geochem., 47, pp. 99-108.

Hu X., Zhang Y., Ding Z., Wang T., Lian H., Sun Y., Wu J., 2012 - Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China. Atmos. Environ, 57, pp. 146-152.

IREP, 2014 - Registre Français des Emissions Polluantes. INERIS. http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/

Irvine G.M., Blais J.M., Doyle J.R., Kimpe L.E., White P.A., 2014 - Cancer risk to First Nations' people from exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons near in-situ bitumen extraction in Cold Lake, Alberta. Environ. Health-Glob, 13, pp. 1-29.

Jolivet C., Boulonne L., Ratié C., 2006 - Manuel du Réseau de Mesures de la Qualité des Sols, édition 2006, Unité InfoSol, INRA Orléans, France, 190 p.

Kotoky, P., Bora, B.J., Baruah, N.K., Baruah, J., Baruah, P., Borah, G.C., 2015 - Chemical fractionation of heavy metals in soils around oil installations, Assam. Chem. Spec. Bioavailab., 15, 4, pp. 114-126.

Lafuente A.L., Gonzalez C., Quintana J.R., Vazquez A., Romero A., 2008 - Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. Geoderma, 145, pp. 238-244.

Liu E., Yan T., Birch G., Zhu Y., 2014 - Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China. Sci. Total Environ., 476-477, pp. 522-531.

Mancioppi L., Padox J.M., Hennebert P., 2010 - Qualité chimique des éléments fluviaux en France - Synthèse des bases de données disponibles. INERIS-DRC-10-105335-04971A, 100 p.

MEDDE 2006 - CORINE Land Cover, UE-SoeS.

MEDDE 2007 - La démarche d'Interprétation de l'État des Milieux (IEM). Sites et sols pollués, 42 p.

Quenea, K., Lamy, I., Winterton, P., Bermond, A., Dumat, C., 2009 - Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water., Geoderma, 149 (3-4), pp. 217-223.

R Core Team, 2015 - R: A language and Environment for Statisticak Computing. R 486 Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

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

Roj-Rojewski, S., Klimaszewska, M., 2014 - Heavy metals contamination in soils of a small town with intensive road traffic. Pol. J. Environ. Stud., 23, 5, pp. 1711-1717.

Sahrawat K., 2003 - Organic matter accumulation in submerged soils. Adv. Agron., 81, pp. 169-201.

Shahid, M., Pinelli, E., Dumat, C., 2012 - Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation: role of synthetic and natural organic ligands. J. Hard. Mater., 219-220, pp. 1-12.

Squire J.N.T., 2013 - Biomedical pollutants in the urban environment and implications for public health-A case study. ISRN Public Health, 2013, 5 p.

Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Schwartz C., 2007 - Référentiel pédo-géochimique du Nord-Pas-de-Calais. Etude et Gestion des sols, 14, 2, pp. 153-168.

Sterckeman T., Villanneau E., Bourennane H., Douay F., Ciesielski H., King D., Baize D., 2012 - Les éléments en traces dans les sols agricoles du Nord-Pas de Calais. II. Cartographie des enrichissements dans les horizons de surface. Étude et Gestion des Sols, 19, 3-4, pp. 163-178.

Sutherland, R.A., 2000 - Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ. Geol., 39 (6), pp. 611-627.

Territoire Istres-Ouest-Provence, 2014 - http://www.ouestprovence.fr/.

Tukey J.W., 1977 - Exploratory data analysis. Addison Wesley, Reading, Massachusetts.

Xiong T., Leveque T., Austruy A., Goix S., Schreck E., Dappe V., Sobanska S., Foucault Y., Dumat C., 2014 - Foliar uptake and metal(loid)bioaccessibility in vegetables exposed to particulate matter. Environ. Geochem. Hlth., 36, pp. 897-909.

Zhao F.J., McGrath S.P., Merrington G., 2007 - Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. Environ. Pollut., 148, pp. 221-229.