

# Les calanques de Marseille : une fenêtre ouverte sur le passé industriel de la ville, approche combinée mesures isotopiques et XAS

Gelly R.<sup>1</sup>, Fekiacova Z.<sup>1</sup>, Guihou A.<sup>1</sup>, Doelsch E.<sup>2</sup>, Deschamps P.<sup>1</sup>, Keller C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex 04, France

<sup>2</sup> CIRAD, UPR Recyclage et risque, F-34398 Montpellier, France Recyclage et Risque, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France

## Résumé

Marseille, place forte de la métallurgie française, à jamais les premiers ! Cela peut sembler le début d'un slogan moqueur et bien connu mais celui-ci fait écho à une réalité parfois oubliée. Au 19<sup>e</sup> siècle, entre 1848 et 1860, Marseille est leader national de la production de plomb et d'argent avec plusieurs fonderies en activité transformant des galènes argentifères d'Espagne, de Sardaigne, d'Algérie et de Grèce. Ces fonderies sont rapidement bannies à l'écart des populations, entre Saména et les Goudes, rejoignant les usines de soude, d'acide sulfurique et de soufre et contribuant au cocktail explosif d'émissions organiques et inorganiques vers l'environnement.

Parmi ces fonderies, l'usine Pb-Ag de la calanque de l'Escalette (1851-1925) s'attribue la plus longue durée de fonctionnement survivant à la crise du secteur en 1870. Le site, toujours en place après 93 ans d'inactivité, a fait l'objet de multiples études (Affholder, 2013 ; Testiati, 2012). Responsable d'émissions riches en Zn, Pb, As et Sb, la contamination par la fonderie est évidente sur les sols et plantes à proximité mais des questions demeurent : quand est-il des sols plus éloignés dans le parc des Calanques ? Y'a-t-il une possibilité que cette contamination métallique soit transférée en profondeur ? La fonderie de l'Escalette est-elle seule responsable de ces contaminations ?

Pour répondre à ces questions nous avons choisi d'utiliser la combinaison de plusieurs systèmes isotopiques : Pb, Zn et Cu ainsi que des mesures de spéciation du Zn par EXAFS. Ces outils nous ont permis d'identifier la contamination en Pb et Zn dans les sols de surface, dans un rayon de 5 km de l'usine. De plus, nous avons observé la contamination Pb des horizons profonds via un transfert particulière de Pb alors que Zn, grâce à son changement de spéciation, était retenu en surface des sols. Le comportement de Cu semble lié à des processus naturels.

## Abstract

In the 19<sup>th</sup> century, Marseilles was an important supplier of Pb and Ag produced by smelting galena ores. Between 1848 and 1860, eight smelters were providing the refined metal to the national and the Mediterranean market. Initially located downtown but producing toxic emissions, these smelters were rapidly banished and moved out of the city to the Calanques, between Samena and les Goudes. These metalworking industries joined chemical industries such as soda and acid production factories. Co-localization of these different industries in the same area lead to extensive emissions of metal-rich particles toward the environment.

Among the Pb-Ag smelters, the Escalette smelter was active from 1851 to 1925, surviving the sector crash of 1870. Remains of this abandoned site were subject of numerous studies (e.g. Affholder, 2013 ; Testiati, 2012) which highlighted abnormal concentrations of Zn, Pb, As and Sb in soils near the smelter. However, while the metal contamination seemed obvious near the smelter, a quantitative and qualitative study of the contamination status of soils located further in the National Park of Calanques, as well as study of the vertical migration of anthropogenic metals in soils was missing. Moreover, even if the Escalette smelter was the longest active in Marseilles, contribution of other industries on soil contamination needed to be assessed.

In this study, we combined a multi-isotopes system (Pb, Zn, Cu) and EXAFS Zn measurements on soils, slags and chimney-coating samples from the Escalette smelter. We observed a Pb and Zn soil-surface contamination in a 5 km radius of the smelter under the main wind. Lead contamination migrated through soil-profiles, 80-cm deep. However, anthropogenic Zn concentrated at the surface through precipitation of Zn-LDH, specific compounds observed in Zn-contaminated calcareous soils. Copper was mostly resulted from natural interactions.

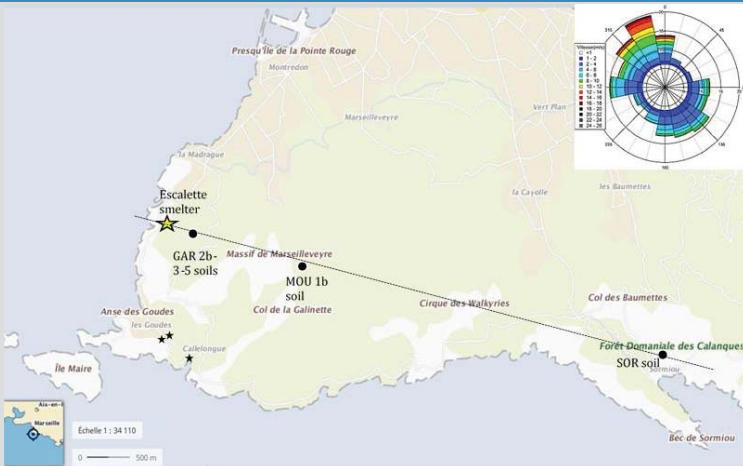
# Les calanques de Marseille, une fenêtre ouverte sur le passé industriel de la ville: approche combinée mesures isotopiques et XAS

Romain Gelly<sup>(1)</sup>, A. Guihou<sup>(1)</sup>, Z. Fekiacova<sup>(1)</sup>, E. Doelsch<sup>(2)</sup>, P. Deschamps<sup>(1)</sup>, C. Keller<sup>(1)</sup>



(1) Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex 04, France

(2) CIRAD, UPR Recyclage et risque, F-34398 Montpellier, France Recyclage et Risque, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France

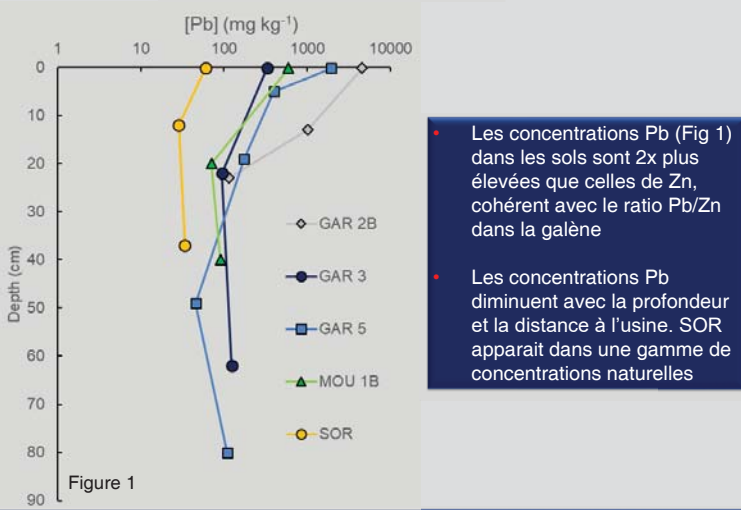


Au 19<sup>e</sup> siècle entre 1848 et 1860, Marseille est leader national de production de Pb et Ag avec plusieurs fonderies en activité transformant des galènes argentifères de toute la Méditerranée. Ces fonderies furent rapidement bannies à l'écart des populations sur la côte sud-ouest des Calanques à cause des émissions toxiques de particules riches en métaux (Pb, Zn, Cu, As, Sb). Parmi ces fonderies, l'usine de l'Escalette (1851-1925) a fait l'objet de nombreuses études. Si la contamination à proximité de l'usine est évidente à la vue des fortes concentrations en métaux, des interrogations n'ont toujours pas été levées :

- Les sols plus éloignés de la fonderie sont-ils également impactés ?
- La contamination métallique a-t-elle pu être transférée vers la profondeur ?
- L'usine de l'Escalette est-elle la seule responsable de ces contaminations ?

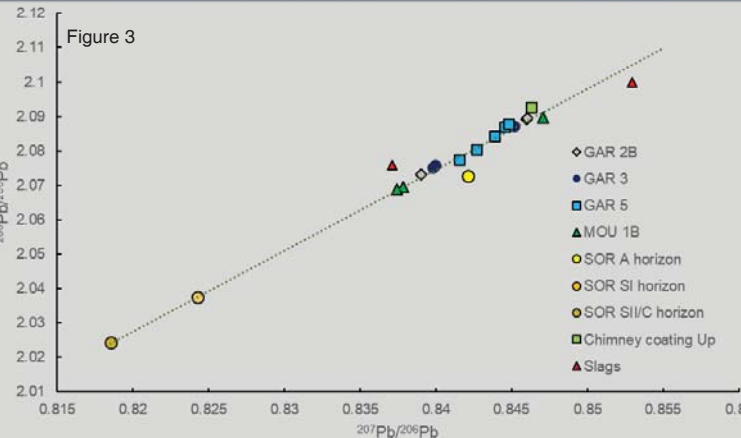
Afin de répondre à ces questions, nous avons combiné deux systèmes isotopiques (Pb et Zn) avec des mesures de spéciation de Zn par EXAFS sur des échantillons de sols collectés à distance croissante de l'usine sous vent dominant (NNO) ainsi que sur des scories (résidus solides de fonte) et des encroûtements de la cheminée (résidus de la phase volatile émise).

## Contamination au plomb

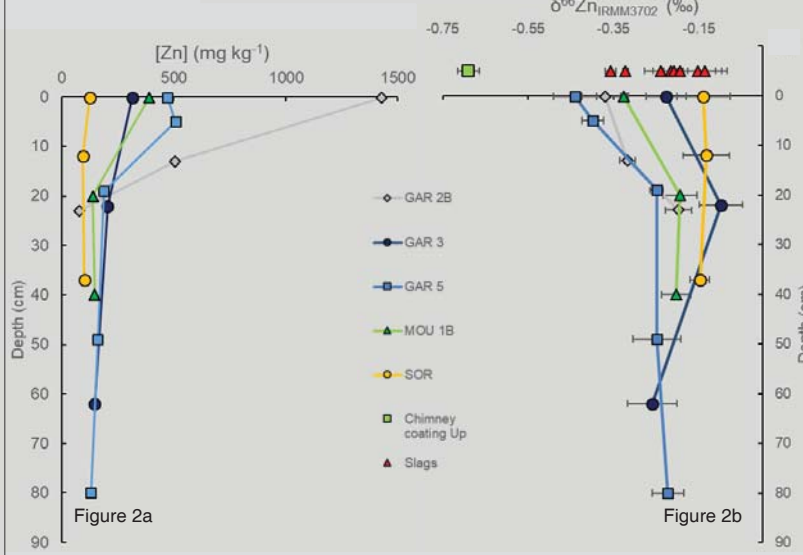


- Les concentrations Pb (Fig 1) dans les sols sont 2x plus élevées que celles de Zn, cohérent avec le ratio Pb/Zn dans la galène
- Les concentrations Pb diminuent avec la profondeur et la distance à l'usine. SOR apparaît dans une gamme de concentrations naturelles

- Une droite de mélange ( $R^2=0.98$ ) (Fig 3) relie les encroûtements de la cheminée et l'horizon profond (SII/C) du sol SOR, indiquant un mélange entre deux sources de Pb, naturelle et anthropogénique
- Excepté le profil SOR, tous les sols entre GAR 2B et MOU 1B sont contaminés en Pb anthropogénique, la contamination est également visible en profondeur
- La contamination en Pb dans les sols provient des particules émises par la cheminée et n'est pas liée à un envol de poussières provenant de l'altération des scories (Fig 3)



## Contamination au zinc



- Les concentrations Zn (Fig 2a) présentent la même tendance que pour le Pb (Fig 1) avec des profils similaires. SOR dans une gamme de concentration de sols naturels
- A l'exception du profil SOR, les horizons de surface des sols sont enrichis en isotopes légers (Fig 2b), les signatures isotopiques sont similaires avec celles des encroûtements de cheminée
- Les horizons C des sols partagent tous une valeur commune  $\delta^{66}\text{Zn}$  autour de -0.16 ‰ avec le profil SOR, qui reflète la signature isotopique non contaminée héritée du calcaire parental (Fig 2b)
- La signature isotopique des horizons de surface résulte de la transformation de la signature isotopique des particules de fonderie lors de la précipitation Zn-Layered Double Hydroxide (Tableau 1)

Tableau 1: Spéciation du zinc dans des échantillons de l'Escalette

	Zn-Layered Double Hydroxide	Zn sorbed Fe-oxides	Zn sorbed Mn-oxides	Zn into the gibbsitic sheets of Al clay minerals	Nano ZnS	Zn sorbed Kaolinite	Zn bound to OM
Chimney coating (up)					17	48	35
GAR 2B soil	77		11	12			
SOR soil		53	23	25			

## Conclusions

- Les contaminations en Pb et en Zn sont détectables en surface jusqu'à ~5 km de la fonderie dans un environnement vallonné, les scories sur site ne sont pas source de contamination pour ces sols.
- Pb a migré en profondeur des profils contaminés, certainement sous forme particulaire à la vue des concentrations très faibles en solution.
- A la différence du plomb, le zinc anthropogénique a précipité en surface sous forme de Zn-LDH, ce qui a empêché son transfert vers la profondeur. Cette spéciation n'existe pas dans le profil SOR qui n'a donc pas été affecté par les retombées de l'Escalette.

All figures from Gelly et al., submitted to ES&T

