

ANALYSES DES CONTAMINATIONS METALLIQUES ET EN HAP DANS LES SOLS DU BALL- TRAP DE CAPVERN (65) 2021

## Elie Dhivert<sup>1</sup>, Marc Enjalbal<sup>2</sup>

1 - Anthroposed, coopérative Coopéticrecherche

2 – Conservatoire dEspaces Naturelles d'Occitanie









Anthroposed, BRGM, CEN Occitanie

### Resume

Dans le cadre du projet de restauration écologique du Ball-Trap de Capvern, des analyses de pollutions ont été menées. Elles ont concerné les contaminants métalliques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). D'importantes teneurs en HAP ont été mesurées dans les sols, à proximité des stands de tirs. Elles s'expliquent par les retombées en plateau de Ball-Trap, riche en brais de houille, qui s'établissent majoritairement dans les premiers 100 m. Le plomb (Pb) et l'antimoine (Sb)sont les contaminants métalliques analysés en plus fortes teneurs dans les sols. Les niveaux de contaminations les plus importants sont atteints dans la zone de convergence des retombées en grenailles. Il s'agit d'une bande située entre 150 et 200 m de portée de tirs. Ces pollutions sont mesure d'induire des impacts écotoxicologiques sévères. La disponibilité du plomb dans les sols a été analysée à l'aide de capteurs passifs exposés in situ. Cette étude met en évidence deux réponses en fonction de la concentration totale en Pb. En dessous de 4000 mg/kg, les diffusions vers la solution de sol restent faibles. Au-dessus de ce seuil, la diffusion devient proportionnelle aux concentrations totales, attestant d'une altération du pouvoir tampon du sol. Cela s'accompagne d'une accumulation de la teneur en carbone organique qui, dans ce contexte, pourrait être associée à un ralentissement de l'activité biologique. D'autre part , les teneurs en HAP et contaminants métalliques ont été analysées dans les sédiments et l'eau du ruisseau St-Martin, au niveau de trois stations disposées le long du linéaire traversant le site. Les plus fortes contaminations en Pb et Sb concernent la station centrale, renseignant d'apports massifs sous formes particulaire et dissoute se faisant principalement à ce niveau. Les teneurs en HAP sont plus faibles, mettant en évidence un transfert plus réduit. Compte tenu de ces résultats, des préconisations ont été formulées concernant la stratégie de gestion des pollutions. Sur la base de bilan massique, 3 secteurs d'interventions ont été délimités. Le secteur 1 correspond à la zone la plus fortement polluée par les HAP. Pour celui-ci une extraction des débris de plateaux, suivi d'actions favorisant la résilience in situ des teneurs en HAP par rhizorémédiation sont préconisées. Les secteurs 2 et 3 sont les zones les plus contaminées par Pb et Sb. Le secteur 2 correspond à l'épicentre de la contamination et est donc à traiter en priorité. Des procédés de stabilisation des contaminants métalliques, via l'amendement de sorbant à base d'oxyde de fer et de carbonate de calcium, sont préconisés afin de réduire au maximum et rapidement les transferts vers la solution de sol. Des actions doivent également être menées pour réduire les transferts sous forme particulaire vers l'hydrosystème. La mise en place d'un dispositif de décantation en bas de pente serait à privilégier. De surcroit, la revégétalisation des zones les plus polluées et une canalisation des écoulements vers ce dispositif permettront de diminuer l'érosion et réduire les apports. La mise en place d'un dispositif de surveillance des contaminations sur le long terme est également proposée dans ce document.

### TABLE DES MATIERES

1. Contexte et objectifs de l'étude	4
2. Matériel et Méthode	6
2.1. Stratégie d'échantillonnage	6
2.2. Analyses géochimiques	
3. Résultats et discussion	
3.1. Spatialisation des teneurs en contaminants	
3.2. Implications écotoxicologiques	
3.3. Disponibilité du plomb dans les sols	
3.4. Contaminations de l'hydrosystème	
4. Stratégie de gestion des pollutions	
4.1. Délimitation des zones à réhabiliter	
4.2. Mesure de gestion des sols pollués	
4.3. Surveillance des pollutions sur le long terme	
5. Synthèse et perspectives	
5.1. Synthèse des connaissances	
5.2. Interrogations émergentes	
6. Références	
7. Carnet des annexes	

### **1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE**

L'utilisation de munition et plateaux contenant des substances toxiques, en premier lieu le plomb (Pb) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), font du **Ball-Trap une activité particulièrement polluante pour les sols** (e.g. Fayiga et al, 2016; Dinake et al, 2018).

Le Ball-Trap de Capvern a été créé en 1970, durant plusieurs décennies d'importantes retombées en grenailles et des morceaux de cibles ont concerné de larges parties du site. De nos jours, d'importantes accumulations de billes métalliques et morceaux de plateaux sont visibles. Depuis février 2021, un arrêté municipal interdit les tirs au plomb.

Une zone humide couvre la partie basse du site. Elle constitue un milieu d'intérêt pour sa biodiversité et pour le fonctionnement de l'hydrosystème (bassin versant du ruisseau St Martin). Un programme de restauration est porté par le CEN-Occitanie. Il s'agit ici d'un projet pilote à l'échelle nationale retenue par l'Etat dans le cadre du Plan de Relance France.

Dans le cadre de ce programme de restauration **différentes interrogations ont été formulées** par le CEN-Occitanie concernent les niveaux de pollutions chimiques sur le site, leurs répartitions et leurs impacts potentiels dans les sols et l'hydrosystème. Des investigations ont été menées afin de répondre à ces questions et aider à l'orientation des mesures de gestion du site.

Quatre objectifs principaux ont été poursuivis :

1 – Analyser la répartition spatiale des niveaux de contamination dans les sols et évaluer les risques écotoxicologiques,

2 – Analyser la disponibilité des contaminants et caractériser les principaux facteurs de contrôle,

3 – Analyser les transferts de contaminants vers l'hydrosystème et évaluer les risques pour les écosystèmes aquatiques

4 – Formuler des préconisations concernant la gestion et du suivi des contaminations du site.

Cette étude est **focalisée sur les impacts affectant la biodiversité et la dégradation du biotope** (Fig. 1). Les travaux portent également sur les mécanismes de contaminations et de transfert au sein de la zone. La **méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués** prévoit également de s'intéresser à la dégradation de la ressource en eau et de la santé humaine(<u>www.ssp-infoterre.brgm.fr</u>). A ce stade, nous ne disposons pas des connaissances nécessaires à une évaluation correcte de ces enjeux. Des investigations complémentaires pourront être envisagées dans ce but, avec des protocoles appropriés.



FIG. 1 SCHEMA CONCEPTUEL DES POLLUTIONS DU SITE FAISANT INTERVENIR LES SOURCES, LES MILIEUX RECEPTEURS, LES MECANISMES DE TRANSFERT ET LES CIBLES. LES ANALYSES ET ENJEUX TRAITES DANS LE CADRE DE CETTE ETUDE SONT EN ROUGE.

## 2. MATERIEL ET METHODE

### 2.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

Dans le cadre de cette étude, une campagne de terrain a été réalisée entre le 08 et le 23 juin 2021. Différentes matrices ont été considérées.

Dans l'objectif d'évaluer les niveaux de contamination du site et de caractériser les facteurs pouvant expliquer la répartition spatiale des contaminants, des échantillons de sols ont été prélevés à l'échelle de mailles de 50\*50 m (Fig. 2).

Pour l'ensemble des 32 mailles, un **échantillonnage composite a été mis en place** (M1 à M32). Dans leur grande majorité, **4 prélèvements** ont été réalisés par mailles. L'échantillonnage s'est fait sur une profondeur de **10 cm** à l'aide d'un plantoir en inox, **les prélèvements représentent ainsi des volumes identiques** (283 cm<sup>3</sup>). Les échantillons composites ont été ensuite homogénéisés et conditionnés pour analyses dans des flacons en verre mis à disposition par le laboratoire d'analyse (Service Analytique Eurofins Environnement, Saverne). Cette approche permet d'établir **une valeur moyenne à l'échelle des mailles**. Au niveau des bordures Sud et Est, les parties hors de la zone de portée des tirs (protégées par un écran d'arbre) n'ont pas été échantillonnées et la taille des mailles a par conséquent été réduite.

Afin de mettre en évidence d'éventuels **transferts de contaminants vers l'hydrosystème sous forme particulaire** des échantillons de sédiments ont également été collectés au niveau des 3 stations implantées sur le principal ruisseau drainant le site d'étude – le Saint Martin (S1, 2 et 3 Fig. 2). Les zones de dépôts des **sédiments les plus fins** ont été privilégiées.

Lors de la campagne d'échantillonnage, des mesures ont été prises **afin d'éviter les contaminations**, le matériel de prélèvement utilisé a ainsi été rincé avec une solution acide (HNO<sub>3</sub> 30%). Les échantillons ont été conservés à 4°C.



FIG. 2 : PLAN D'ECHANTILLONNAGE MIS EN PLACE POUR CARACRERISER LES POLLUTIONS DU BALL-TRAP DE CAPVERN. LES CARRES DE COULEURS ET LA GRILLE FIGURENT LES DIFFERENTES MAILLES CONSIDEREES DANS CETTE ETUDE ET L'ECHANTILLONNAGE COMPOSITE QUI A ETE REALISES DANS CES DIFFERENTES MAILLES. Dans le but d'analyser le **transfert des contaminants métalliques sous forme soluble vers les eaux interstitielles du sol et le ruisseau** des capteurs passifs DGT (Diffusive Gradient in Thin films) ont également été exposés *in situ* pendant une période de 2 semaines. Les capsules DGT sont composées d'un gel de diffusion (protégé par une membrane poreuse) et d'une phase fixante (résine Chelex BL) qui a la propriété de **piéger les contaminants métalliques présents dans les fractions les plus labiles**. Les quantités de contaminants présents dans la résine sont proportionnelles aux concentrations moyennes au cours de la période d'exposition.

Deux types de capsules DGT ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Des **DGT** spécialement adaptés à l'exposition dans les sols ont été enfouis à 10 cm de profondeur au niveau de chaque maille (Fig.2). Au sein des différentes mailles, les DGT ont été positionnés dans des zones accessibles, représentatives en termes d'abondance apparente des billes métalliques et de couvert végétal, en privilégiant les bas de pentes et les parties les moins fréquentées. Ce matériel est adapté à la caractérisation des cinétiques de redistribution des contaminants métalliques au sein des sols (ex. Nowack et al, 2004 ; Williams et al, 2012 ; Luo et al, 2013 ; Dai et al, 2017). Le déploiement *in situ* des capsules DGT trouve un intérêt particulier dans l'analyse spatiale de la disponibilité des contaminants. En effet, cela permet de tenir compte de l'hétérogénéité des conditions de milieux et la performance des DGT ne dépend pas de la nature des sols, ni des concentrations en contaminants. Des DGT adaptés à l'exposition dans l'eau ont également été implantés au niveau des 3 stations du ruisseau St Martin (S1, 2 et 3). Ils ont été disposés au niveau de zone plus profonde afin d'éviter tout risque d'exposition à l'air libre en cas de diminution trop importante du niveau de l'eau.

Les capteurs passifs ont été **déposés sur sol humide** à la suite d'un épisode de précipitation qui s'est établi entre le 01 et le 05 juin, avec un cumule de 22,3 mm à la station météorologique du Centre de Recherche météorologique Campistrous (Lannemezan ; Fig. 3). Au cours de la période d'exposition, un épisode pluvieux de forte intensité a eu lieu entre le 17 et 23 juin, avec un cumul de 71,2 mm. A la relève des capteurs passifs, les sols étaient saturés et le niveau du ruisseau avait augmenté de près de 40 cm (relativement à la date de pose). La température de l'eau est restée relativement stable (13,8°C le 08 juin et 14,4°C le 23 juin).





#### **2.2.** ANALYSES GEOCHIMIQUES

La grenaille utilisée comme munition est généralement composée d'un alliage majoritairement à base **de plomb (Pb)** (entre 62 et 100%), **d'antimoine (Sb)** (jusqu'à 23%), **d'étain (Sn)** (jusqu'à 15%) et des traces **d'arsenic (As)** (Randich et al, 2002). Des munitions alternatives ont également pu être utilisées, constituées **de bismuth (Bi) et de tungstène (W)**. Compte tenu de cela, l'ensemble des contaminants métalliques cités ont été analysés dans les sols et les sédiments. Les analyses géochimiques ont été réalisées après digestion totale par ICP-MS (Tab. 1).

D'autre part, les résines de pétrole ou le brai de houille entrent traditionnellement dans la composition des plateaux utilisés comme cibles. Ces matériaux sont source de pollution aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP, e.g. Baer et al, 1995; Rodriguez-Seijo et al, 2017; Wolf et al, 2020). Les 16 HAP prioritaires ont ainsi été analysés dans les échantillons de sols et sédiments. Les analyses géochimiques ont été réalisées à l'aide d'une chromatographie GC-MS. Les HAP sont symbolisées par des codes :

- Faibles masses moléculaires (2-3 cycles aromatiques) NAP = Naphtalène, ACY = Acénaphtylène, ACE = Acénaphtène, FLU = Fluorène, PHE = Phénanthrène, ANT = Anthracène
- Masses moléculaires intermédiaires (4 cycles aromatiques) FLT = Fluoranthène, PYR = Pyrène, BaA = Benzo (a) anthracène, CHY = Chrysène
- Fortes masses moléculaires (5-6 cycles aromatiques) BbF = Benzo (b) fluoranthène, BkF
  = Benzo (k) fluoranthène, BaP = Benzo (a) pyrène, dBahA = diBenzo(a, h) anthracène,
  BghiPL = Benzo(g, h, i)Pérylène, IcdP = Indeno(1,2,3,c,d)pyrène.

Afin de mieux comprendre la distribution spatiale des contaminants métalliques, des paramètres pouvant influencer les teneurs et la disponibilité des métaux ont été analysés :

- la teneur en fraction fine (<63µm) et en argile,
- la teneur en eau et pH du sol,
- les teneurs en carbone organique,
- la capacité d'échange cationique.

En complément de cela, **des extractions des billes métalliques** ont été réalisées sur les échantillons de sols. Pour ce faire, des volumes de 22,3 cm<sup>3</sup> de sol ont été prélevés et tamisés à 1 mm avant comptage. Les densités et teneurs en billes ont été calculées.

En ce qui concerne les **capsules DGT**, **seul Pb** a été analysé par ICP-MS après minéralisation des membranes (24 h dans 1 mL de HNO3 1M).

Les caractéristiques de ces analyses sont spécifiées en annexe 1.

### **3. RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **3.1. SPATIALISATION DES TENEURS EN CONTAMINANTS**

Les analyses géochimiques des échantillons de sols mettent en évidence **de fortes contaminations en éléments traces métalliques** (Tab. 1). Les teneurs s'échelonnent ainsi entre :

- 131,0 et 65600,0 mg/kg pour Pb avec une valeur médiane de 2385,0 mg/kg.
- 2,0 et 922,0 mg/kg pour Sb (médiane 22,7 mg/kg)
- 12,1 et 193,0 mg/kg pour As (médiane 18,9 mg/kg),
- 1,1 et 5,0 mg/kg pour Sn (médiane 1,5 mg/kg),
- 0,2 et 7,8 mg/kg pour Bi (médiane 0,5 mg/kg).
- Et inférieures aux limites de quantifications pour W.

Les teneurs en contaminants métalliques sont fortement corrélées dans les échantillons de sol (coefficient de Pearson r compris entre 0,73 et 0,99 ; p < 0,05), attestant ainsi de **distributions spatiales similaires** (Fig. 4).

Les teneurs les plus importantes concernent les mailles situées à une distance comprise entre environ 150 et 200 m des stands de tirs et dans le parcours de chasse. Un lien direct entre les teneurs en Pb dans le sol (et des autres contaminants métalliques) et la portée des tires est ici mis en évidence. Les plus forts niveaux de contamination sont atteints dans les **mailles n° 14**, **15, 16, 24 et 26**, définissant une zone de 1,3 ha localisée au centre de la zone d'étude. Il s'agit des mailles ou plusieurs directions de tirs se croisent, maximisant de ce fait les retombées. A ce niveau, les sols peuvent être considérés comme **extrêmement contaminés en qui concerne Pb** (teneurs supérieures à 10000 mg/kg ; Steinnes, 2013). Un gradient se dessine autour de cette maille, délimitant une zone élargie de 3,8 ha. Les mailles situées en périphérie montrent des teneurs sensiblement plus faibles.

Les éléments traces sont naturellement présents dans les sols, provenant de l'altération du substratum rocheux. Les fonds géochimiques dans les sols de surface sont de l'ordre de 30 mg/kg pour Pb, 2 mg/kg pour Sb, 20 mg/kg pour As, 7 mg/kg pour Sn et 0,6 mg/kg pour Bi dans le piémont des Pyrénées centrales (Salminen et al, 2005). Comparativement à ces valeurs, **d' importants enrichissements en Pb et Sb** peuvent être calculés dans la zone d'étude, respectivement de l'ordre de 8.10<sup>1</sup> et 1.10<sup>1</sup> sur les médianes, 2.10<sup>3</sup> et 5.10<sup>2</sup> sur les maximums. En ce qui concerne les autres éléments traces, les teneurs médianes sont plus proches des concentrations naturelles. Pour autant, As et Bi présentent des enrichissements de l'ordre de 1.10<sup>1</sup> dans les mailles n° 14 et 15.

	Contaminants métalliques							Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques															
(mg/kg)	As	Bi	Pb	Sb	Sn	W	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IcdP	∑16HAP
M1	17,6	0,4	659,0	7,1	1,6	<lq< td=""><td>1,10</td><td><lq< td=""><td>6,20</td><td>2,20</td><td>27,00</td><td>7,50</td><td>51,00</td><td>51,00</td><td>41,00</td><td>53,00</td><td>79,00</td><td>26,00</td><td>58,00</td><td>13,00</td><td>35,00</td><td>39,00</td><td>490,00</td></lq<></td></lq<>	1,10	<lq< td=""><td>6,20</td><td>2,20</td><td>27,00</td><td>7,50</td><td>51,00</td><td>51,00</td><td>41,00</td><td>53,00</td><td>79,00</td><td>26,00</td><td>58,00</td><td>13,00</td><td>35,00</td><td>39,00</td><td>490,00</td></lq<>	6,20	2,20	27,00	7,50	51,00	51,00	41,00	53,00	79,00	26,00	58,00	13,00	35,00	39,00	490,00
M2	18,8	0,6	1660,0	16,9	2,0	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,70</td><td><lq< td=""><td>35,00</td><td>10,00</td><td>71,00</td><td>66,00</td><td>47,00</td><td>52,00</td><td>100,00</td><td>34,00</td><td>67,00</td><td>13,00</td><td>62,00</td><td>60,00</td><td>623,70</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>6,70</td><td><lq< td=""><td>35,00</td><td>10,00</td><td>71,00</td><td>66,00</td><td>47,00</td><td>52,00</td><td>100,00</td><td>34,00</td><td>67,00</td><td>13,00</td><td>62,00</td><td>60,00</td><td>623,70</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>6,70</td><td><lq< td=""><td>35,00</td><td>10,00</td><td>71,00</td><td>66,00</td><td>47,00</td><td>52,00</td><td>100,00</td><td>34,00</td><td>67,00</td><td>13,00</td><td>62,00</td><td>60,00</td><td>623,70</td></lq<></td></lq<>	6,70	<lq< td=""><td>35,00</td><td>10,00</td><td>71,00</td><td>66,00</td><td>47,00</td><td>52,00</td><td>100,00</td><td>34,00</td><td>67,00</td><td>13,00</td><td>62,00</td><td>60,00</td><td>623,70</td></lq<>	35,00	10,00	71,00	66,00	47,00	52,00	100,00	34,00	67,00	13,00	62,00	60,00	623,70
M3	21,3	0,5	1090,0	25,0	1,6	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,60</td><td><lq< td=""><td>28,00</td><td>6,20</td><td>54,00</td><td>48,00</td><td>39,00</td><td>39,00</td><td>86,00</td><td>30,00</td><td>60,00</td><td>11,00</td><td>51,00</td><td>44,00</td><td>501,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,60</td><td><lq< td=""><td>28,00</td><td>6,20</td><td>54,00</td><td>48,00</td><td>39,00</td><td>39,00</td><td>86,00</td><td>30,00</td><td>60,00</td><td>11,00</td><td>51,00</td><td>44,00</td><td>501,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>5,60</td><td><lq< td=""><td>28,00</td><td>6,20</td><td>54,00</td><td>48,00</td><td>39,00</td><td>39,00</td><td>86,00</td><td>30,00</td><td>60,00</td><td>11,00</td><td>51,00</td><td>44,00</td><td>501,80</td></lq<></td></lq<>	5,60	<lq< td=""><td>28,00</td><td>6,20</td><td>54,00</td><td>48,00</td><td>39,00</td><td>39,00</td><td>86,00</td><td>30,00</td><td>60,00</td><td>11,00</td><td>51,00</td><td>44,00</td><td>501,80</td></lq<>	28,00	6,20	54,00	48,00	39,00	39,00	86,00	30,00	60,00	11,00	51,00	44,00	501,80
M4	15,1	0,3	380,0	7,3	1,5	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>13,00</td><td>3,80</td><td>57,00</td><td>17,00</td><td>110,00</td><td>100,00</td><td>70,00</td><td>82,00</td><td>150,00</td><td>51,00</td><td>110,00</td><td>20,00</td><td>89,00</td><td>89,00</td><td>961,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>13,00</td><td>3,80</td><td>57,00</td><td>17,00</td><td>110,00</td><td>100,00</td><td>70,00</td><td>82,00</td><td>150,00</td><td>51,00</td><td>110,00</td><td>20,00</td><td>89,00</td><td>89,00</td><td>961,80</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>13,00</td><td>3,80</td><td>57,00</td><td>17,00</td><td>110,00</td><td>100,00</td><td>70,00</td><td>82,00</td><td>150,00</td><td>51,00</td><td>110,00</td><td>20,00</td><td>89,00</td><td>89,00</td><td>961,80</td></lq<>	13,00	3,80	57,00	17,00	110,00	100,00	70,00	82,00	150,00	51,00	110,00	20,00	89,00	89,00	961,80
M5	12,4	0,3	131,0	2,4	1,3	<lq< td=""><td>0,28</td><td><lq< td=""><td>0,72</td><td>0,36</td><td>3,50</td><td>0,80</td><td>7,50</td><td>6,80</td><td>5,00</td><td>5,70</td><td>10,00</td><td>3,30</td><td>7,40</td><td>1,40</td><td>6,20</td><td>5,70</td><td>64,66</td></lq<></td></lq<>	0,28	<lq< td=""><td>0,72</td><td>0,36</td><td>3,50</td><td>0,80</td><td>7,50</td><td>6,80</td><td>5,00</td><td>5,70</td><td>10,00</td><td>3,30</td><td>7,40</td><td>1,40</td><td>6,20</td><td>5,70</td><td>64,66</td></lq<>	0,72	0,36	3,50	0,80	7,50	6,80	5,00	5,70	10,00	3,30	7,40	1,40	6,20	5,70	64,66
M6	12,9	0,3	1560,0	7,0	1,2	<lq< td=""><td>0,21</td><td><lq< td=""><td>0,05</td><td>0,13</td><td>0,20</td><td><lq< td=""><td>0,17</td><td>0,16</td><td>0,11</td><td>0,13</td><td>0,23</td><td>0,08</td><td>0,13</td><td><lq< td=""><td>0,13</td><td>0,10</td><td>1,83</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,21	<lq< td=""><td>0,05</td><td>0,13</td><td>0,20</td><td><lq< td=""><td>0,17</td><td>0,16</td><td>0,11</td><td>0,13</td><td>0,23</td><td>0,08</td><td>0,13</td><td><lq< td=""><td>0,13</td><td>0,10</td><td>1,83</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,05	0,13	0,20	<lq< td=""><td>0,17</td><td>0,16</td><td>0,11</td><td>0,13</td><td>0,23</td><td>0,08</td><td>0,13</td><td><lq< td=""><td>0,13</td><td>0,10</td><td>1,83</td></lq<></td></lq<>	0,17	0,16	0,11	0,13	0,23	0,08	0,13	<lq< td=""><td>0,13</td><td>0,10</td><td>1,83</td></lq<>	0,13	0,10	1,83
M7	16,5	0,6	1730,0	34,3	2,3	<lq< td=""><td>0,13</td><td><lq< td=""><td>0,15</td><td>0,09</td><td>0,58</td><td>0,10</td><td>0,98</td><td>0,93</td><td>0,62</td><td>0,65</td><td>0,94</td><td>0,39</td><td>0,57</td><td><lq< td=""><td>0,28</td><td>0,40</td><td>6,81</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,13	<lq< td=""><td>0,15</td><td>0,09</td><td>0,58</td><td>0,10</td><td>0,98</td><td>0,93</td><td>0,62</td><td>0,65</td><td>0,94</td><td>0,39</td><td>0,57</td><td><lq< td=""><td>0,28</td><td>0,40</td><td>6,81</td></lq<></td></lq<>	0,15	0,09	0,58	0,10	0,98	0,93	0,62	0,65	0,94	0,39	0,57	<lq< td=""><td>0,28</td><td>0,40</td><td>6,81</td></lq<>	0,28	0,40	6,81
M8	16,7	0,3	2640,0	20,3	2,3	<lq< td=""><td>0,47</td><td><lq< td=""><td>1,80</td><td>0,74</td><td>6,80</td><td>1,60</td><td>15,00</td><td>13,00</td><td>9,10</td><td>11,00</td><td>21,00</td><td>7,00</td><td>16,00</td><td>3,80</td><td>14,00</td><td>15,00</td><td>136,31</td></lq<></td></lq<>	0,47	<lq< td=""><td>1,80</td><td>0,74</td><td>6,80</td><td>1,60</td><td>15,00</td><td>13,00</td><td>9,10</td><td>11,00</td><td>21,00</td><td>7,00</td><td>16,00</td><td>3,80</td><td>14,00</td><td>15,00</td><td>136,31</td></lq<>	1,80	0,74	6,80	1,60	15,00	13,00	9,10	11,00	21,00	7,00	16,00	3,80	14,00	15,00	136,31
M9	20,2	0,5	2130,0	17,2	1,7	<lq< td=""><td>0,72</td><td><lq< td=""><td>1,80</td><td>0,82</td><td>8,40</td><td>2,10</td><td>17,00</td><td>17,00</td><td>15,00</td><td>18,00</td><td>29,00</td><td>10,00</td><td>21,00</td><td>3,80</td><td>13,00</td><td>14,00</td><td>171,64</td></lq<></td></lq<>	0,72	<lq< td=""><td>1,80</td><td>0,82</td><td>8,40</td><td>2,10</td><td>17,00</td><td>17,00</td><td>15,00</td><td>18,00</td><td>29,00</td><td>10,00</td><td>21,00</td><td>3,80</td><td>13,00</td><td>14,00</td><td>171,64</td></lq<>	1,80	0,82	8,40	2,10	17,00	17,00	15,00	18,00	29,00	10,00	21,00	3,80	13,00	14,00	171,64
M10	30,4	1,1	7260,0	58,9	1,7	<lq< td=""><td>0,87</td><td>0,14</td><td>0,81</td><td>0,57</td><td>4,10</td><td>1,10</td><td>6,90</td><td>6,40</td><td>4,80</td><td>5,00</td><td>8,00</td><td>3,30</td><td>4,60</td><td>1,30</td><td>4,00</td><td>5,30</td><td>57,19</td></lq<>	0,87	0,14	0,81	0,57	4,10	1,10	6,90	6,40	4,80	5,00	8,00	3,30	4,60	1,30	4,00	5,30	57,19
M11	24,6	0,7	6000,0	41,7	1,6	<lq< td=""><td>1,10</td><td><lq< td=""><td>0,90</td><td>0,51</td><td>4,50</td><td>1,20</td><td>9,00</td><td>7,50</td><td>6,00</td><td>7,20</td><td>13,00</td><td>4,20</td><td>8,10</td><td>1,70</td><td>7,20</td><td>6,50</td><td>78,61</td></lq<></td></lq<>	1,10	<lq< td=""><td>0,90</td><td>0,51</td><td>4,50</td><td>1,20</td><td>9,00</td><td>7,50</td><td>6,00</td><td>7,20</td><td>13,00</td><td>4,20</td><td>8,10</td><td>1,70</td><td>7,20</td><td>6,50</td><td>78,61</td></lq<>	0,90	0,51	4,50	1,20	9,00	7,50	6,00	7,20	13,00	4,20	8,10	1,70	7,20	6,50	78,61
M12	27,2	0,8	3210,0	42,5	1,6	<lq< td=""><td>0,52</td><td>0,08</td><td>0,10</td><td>0,30</td><td>0,34</td><td>0,07</td><td>0,31</td><td>0,26</td><td>0,19</td><td>0,22</td><td>0,49</td><td>0,20</td><td>0,24</td><td>0,07</td><td>0,21</td><td>0,22</td><td>3,82</td></lq<>	0,52	0,08	0,10	0,30	0,34	0,07	0,31	0,26	0,19	0,22	0,49	0,20	0,24	0,07	0,21	0,22	3,82
M13	17,8	<lq< td=""><td>4380,0</td><td>31,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td>0,06</td><td>0,09</td><td>0,14</td><td>0,42</td><td>0,14</td><td>0,58</td><td>0,53</td><td>0,50</td><td>0,54</td><td>1,10</td><td>0,34</td><td>0,88</td><td>0,18</td><td>0,55</td><td>0,67</td><td>6,91</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	4380,0	31,4	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td>0,06</td><td>0,09</td><td>0,14</td><td>0,42</td><td>0,14</td><td>0,58</td><td>0,53</td><td>0,50</td><td>0,54</td><td>1,10</td><td>0,34</td><td>0,88</td><td>0,18</td><td>0,55</td><td>0,67</td><td>6,91</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,19</td><td>0,06</td><td>0,09</td><td>0,14</td><td>0,42</td><td>0,14</td><td>0,58</td><td>0,53</td><td>0,50</td><td>0,54</td><td>1,10</td><td>0,34</td><td>0,88</td><td>0,18</td><td>0,55</td><td>0,67</td><td>6,91</td></lq<>	0,19	0,06	0,09	0,14	0,42	0,14	0,58	0,53	0,50	0,54	1,10	0,34	0,88	0,18	0,55	0,67	6,91
M14	145,0	7,8	37200,0	922,0	2,5	<lq< td=""><td>1,50</td><td>0,39</td><td>0,34</td><td>1,10</td><td>0,74</td><td>0,28</td><td>0,23</td><td>0,26</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	1,50	0,39	0,34	1,10	0,74	0,28	0,23	0,26	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,19</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,19	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>5,03</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>5,03</td></lq<>	5,03
M15	193,0	6,2	65600,0	798,0	5,0	<lq< td=""><td>0,20</td><td><lq< td=""><td>1,20</td><td>0,61</td><td>0,87</td><td>0,32</td><td>0,28</td><td>0,20</td><td>0,08</td><td>0,10</td><td>0,18</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td>0,10</td><td>4,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,20	<lq< td=""><td>1,20</td><td>0,61</td><td>0,87</td><td>0,32</td><td>0,28</td><td>0,20</td><td>0,08</td><td>0,10</td><td>0,18</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td>0,10</td><td>4,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	1,20	0,61	0,87	0,32	0,28	0,20	0,08	0,10	0,18	<lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td>0,10</td><td>4,33</td></lq<></td></lq<>	0,10	<lq< td=""><td>0,10</td><td>0,10</td><td>4,33</td></lq<>	0,10	0,10	4,33
M16	37,7	<lq< td=""><td>21600,0</td><td>143,0</td><td>1,2</td><td><lq< td=""><td>0,14</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td>0,18</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	21600,0	143,0	1,2	<lq< td=""><td>0,14</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td>0,18</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,14	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,19</td><td>0,18</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,19</td><td>0,18</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,19	0,18	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,51</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,51</td></lq<>	0,51
M17	33,8	1,3	7730,0	73,5	1,4	<lq< td=""><td>0,32</td><td>0,10</td><td>0,11</td><td>0,31</td><td>0,25</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,32	0,10	0,11	0,31	0,25	0,07	0,07	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,37</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,37</td></lq<>	1,37
M18	18,6	0,3	2920,0	11,6	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,13</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td>0,20</td><td>0,22</td><td>0,06</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,13</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td>0,20</td><td>0,22</td><td>0,06</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,13	0,07	<lq< td=""><td>0,20</td><td>0,22</td><td>0,06</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,20	0,22	0,06	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,68</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,68</td></lq<>	0,68
M19	17,3	0,3	694,0	4,8	1,3	<lq< td=""><td>0,50</td><td>0,23</td><td>0,16</td><td>0,34</td><td>0,35</td><td>0,15</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,50	0,23	0,16	0,34	0,35	0,15	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,05</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,05	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,92</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,92</td></lq<>	1,92
M20	18,4	0,3	209,0	3,2	1,3	<lq< td=""><td>0,26</td><td><lq< td=""><td>0,07</td><td>0,16</td><td>0,15</td><td>0,06</td><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,11</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,26	<lq< td=""><td>0,07</td><td>0,16</td><td>0,15</td><td>0,06</td><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,11</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,07	0,16	0,15	0,06	0,09	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,11</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,06</td><td>0,11</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,06	0,11	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,96</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,96</td></lq<>	0,96
M21	15,7	0,2	318,0	2,4	1,2	<lq< td=""><td>0,42</td><td>0,08</td><td>0,07</td><td>0,19</td><td>0,20</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,42	0,08	0,07	0,19	0,20	0,07	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,05	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,15</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,15</td></lq<>	1,15
M22	18,9	0,4	1740,0	15,3	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,29</td><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,10</td><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,29</td><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,10</td><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,29	<lq< td=""><td>0,06</td><td>0,10</td><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,06	0,10	0,09	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,53</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,53</td></lq<>	0,53
M23	24,7	0,6	4790,0	40,2	1,3	<lq< td=""><td>0,16</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,16	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,16</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,16</td></lq<>	0,16
M24	43,3	0,7	11800,0	63,8	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,36</td><td>0,08</td><td>0,07</td><td>0,20</td><td>0,19</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,36</td><td>0,08</td><td>0,07</td><td>0,20</td><td>0,19</td><td><lq< td=""><td>0,10</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,36	0,08	0,07	0,20	0,19	<lq< td=""><td>0,10</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,10	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,14</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,14</td></lq<>	1,14
M25	42,3	1,0	9000,0	115,0	1,4	<lq< td=""><td>0,44</td><td>0,11</td><td>0,17</td><td>0,32</td><td>0,34</td><td>0,12</td><td>0,10</td><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,44	0,11	0,17	0,32	0,34	0,12	0,10	0,08	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,09	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,76</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,76</td></lq<>	1,76
M26	48,8	1,0	18400,0	117,0	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,28</td><td>0,07</td><td>0,06</td><td>0,18</td><td>0,17</td><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,28</td><td>0,07</td><td>0,06</td><td>0,18</td><td>0,17</td><td><lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,28	0,07	0,06	0,18	0,17	<lq< td=""><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,82</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,82</td></lq<>	0,82
M27	33,3	1,2	8090,0	53,8	1,5	<lq< td=""><td>0,91</td><td>0,11</td><td>0,09</td><td>0,34</td><td>0,29</td><td>0,10</td><td>0,07</td><td>0,06</td><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>2,12</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,91	0,11	0,09	0,34	0,29	0,10	0,07	0,06	<lq< td=""><td>0,06</td><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>2,12</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,06	0,08	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>2,12</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>2,12</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>2,12</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>2,12</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>2,12</td></lq<>	2,12
M28	18,5	0,4	514,0	9,5	1,7	<lq< td=""><td>0,50</td><td>0,12</td><td>0,14</td><td>0,30</td><td>0,32</td><td>0,10</td><td>0,10</td><td>0,10</td><td><lq< td=""><td>0,05</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,50	0,12	0,14	0,30	0,32	0,10	0,10	0,10	<lq< td=""><td>0,05</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,05	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,80</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,80</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,80</td></lq<>	1,80
M29	12,1	0,3	613,0	5,2	1,1	<lq< td=""><td>0,39</td><td>0,06</td><td>0,06</td><td>0,26</td><td>0,25</td><td>0,08</td><td>0,06</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,39	0,06	0,06	0,26	0,25	0,08	0,06	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,10	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>1,33</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>1,33</td></lq<>	1,33
M30	16,3	0,2	421,0	2,0	1,2	<lq< td=""><td>0,26</td><td>0,06</td><td>0,13</td><td>0,26</td><td>0,50</td><td>0,11</td><td>0,54</td><td>0,52</td><td>0,42</td><td>0,50</td><td>0,92</td><td>0,30</td><td>0,56</td><td>0,14</td><td>0,53</td><td>0,51</td><td>6,26</td></lq<>	0,26	0,06	0,13	0,26	0,50	0,11	0,54	0,52	0,42	0,50	0,92	0,30	0,56	0,14	0,53	0,51	6,26
M31	15,2	0,2	1070,0	5,4	1,1	<lq< td=""><td>0,10</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,12</td><td>0,08</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,10	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,12</td><td>0,08</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,12</td><td>0,08</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,12	0,08	<lq< td=""><td>0,08</td><td>0,07</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,08	0,07	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,45</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,45</td></lq<>	0,45
M32	26,5	0,6	4610,0	43,4	1,4	<lq< td=""><td>0,30</td><td><lq< td=""><td>0,06</td><td>0,14</td><td>0,19</td><td>0,05</td><td>0,18</td><td>0,18</td><td>0,14</td><td>0,17</td><td>0,31</td><td>0,11</td><td>0,13</td><td><lq< td=""><td>0,14</td><td>0,13</td><td>2,24</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,30	<lq< td=""><td>0,06</td><td>0,14</td><td>0,19</td><td>0,05</td><td>0,18</td><td>0,18</td><td>0,14</td><td>0,17</td><td>0,31</td><td>0,11</td><td>0,13</td><td><lq< td=""><td>0,14</td><td>0,13</td><td>2,24</td></lq<></td></lq<>	0,06	0,14	0,19	0,05	0,18	0,18	0,14	0,17	0,31	0,11	0,13	<lq< td=""><td>0,14</td><td>0,13</td><td>2,24</td></lq<>	0,14	0,13	2,24
LQ	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5	10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	

#### TAB. 1 : TENEURS EN CONTAMINANTS METALLIQUES ET HAP DANS LES ECHANTILLONS DE SOL (EN MG/KG)

Analyse des contaminations métalliques et en HAP dans les sols du Ball-Trap de Capvern (65)



FIG. 4 SPATIALISATION DES TENEURS EN PLOMB DANS LES SOLS (UNE CLASSIFICATION NATURELLE DE JENKS A ETE APPLIQUE)

L'analyse des **HAP** révèle également la présente de fortes teneurs dans les sols. La somme des 16 HAP prioritaires s'établit entre 0,16 et 961,80 mg/kg pour une moyenne de 2,18 mg/kg. Les plus fortes concentrations sont relevées à proximité des stands de tirs, dans les premiers 100 m après les principaux lanceurs des plateaux (Fig. 5). Une zone de 2,3 ha se matérialisent rassemblant les mailles n° 1 à 5 et 8 à 11. Les retombées se font majoritairement dans une zone restreinte à proximité des zones de tires. Dans les autres mailles les teneurs en HAP sont plus faibles < 6,9 mg/kg.

Ces résultats attestent d'une forte contamination par Pb, Sb et les HAP, impactant une large partie site. Des zones plus restreintes présentent des niveaux de contaminations extrêmement importants. A ce niveau les teneurs sont du même ordre de grandeur que ceux relevés au niveau d'anciens sites miniers et industriels (e.g. Pies et al, 2007 ; Oyarzun et al, 2011 ; Rachwał, et al, 2015 ; Escarré et al, 2019 ; Zhou et al, 2019; Zhang et al, 2020). Pour autant, la situation documentée dans le Ball-Trap de Capvern n'est pas exceptionnelle. D'autres études ont également mis en évidence des contaminations extrêmes au niveau d'autres sites de Ball-Traps dans le monde (Tab. 2)

Paramètre	Gamme (mg/kg)	Référence
Pb	9,9 ± 0,59	
Sb	0,06 ± 0,01	Wolf et al, 2020
HAP	373 ± 43	
Pb	160 - 720	Padriauaz Saija at al 2017
HAP	38 - 360	Rodriguez-seijo er di, 2017
Pb	700 - 17468	Ahmad et al, 2016
Pb	4626 - 35076	Abmad at al. 2012
Sb	23 - 641	Animad er di, 2012
Pb	100 - 67860	Vantalan at al. 2005
Sb	5 - 3020	Vanielon et al, 2003
Pb	7,3 - 48400	Cao et al, 2003
Pb	70 - 96200	Astrup et al, 1999
Pb	131 - 65600	
Sb	2 - 922	Cette étude
НАР	0,2 - 961,8	

TAB. 2 COMPARAISON DES GAMMES DE TENEURS EN PB, SB ET HAP ANALYSEES DANS LES SOLS DE DIFFERENTS SITES DE BALL-TRAP.



FIG. 5 SPATIALISATION DES TENEURS EN HAP DANS LES SOLS (SOMME DES 16 HAP PRIORITAIRES ; UNE CLASSIFICATION NATURELLE DE JENKS A ETE APPLIQUE)

### **3.2.** IMPLICATIONS ECOTOXICOLOGIQUES

Afin d'évaluer l'impact potentiel des contaminations sur l'écosystème, les teneurs peuvent être comparées à des valeurs écotoxicologiques de référence (Annexe. 2).

La première étape de cette analyse consiste à **évaluer l'écotoxicité des contaminants présents en plus fortes teneurs de manière individuelle** (Pb, Sb, et les 16 HAP prioritaires). Dans le cadre de cette étude, trois niveaux de risques ont été définis à partir des seuils de toxicité disponibles dans la littérature (Tab. 3) :

- Niveau de risque faible pour des concentrations inférieur aux PNEC<sup>1</sup> ou MAC<sub>eco<sup>2</sup></sub>,
- **Niveau de risque probable** pour des concentrations comprises entre les PNEC et NOEC<sub>max</sub><sup>3</sup> ou entre les MAC<sub>eco</sub> et SRC<sub>eco</sub><sup>4</sup>
- Niveau de risque sévère pour des concentrations supérieures aux NOEC<sub>max</sub> ou SRC<sub>eco</sub>

Les teneurs en Pb présentent ainsi un niveau de risque sévère dans la majorité des mailles à l'exception de 2 (mailles n° 5 et 20). Ce seuil d'écotoxicité est dépassé d'un facteur 10<sup>1</sup> à 10<sup>2</sup> dans la zone présentant les plus fortes contaminations.

**En ce qui concerne Sb**, les niveaux de risques sévères concernent uniquement les mailles n° **14 et 15**. Le dépassement du seuil de toxicité est plus modéré que pour Pb, d'un facteur 2,0 et 2,3. Une écotoxicité probable concerne également les mailles n° 16, 24 et 26.

Des risques écotoxicologiques sévères sont également mis en évidence pour les mailles n° 1 à 4 en ce qui concerne CHY, BbF et BghiP et de manière moins généralisée PYR, BkF et dBahP. C'est également le cas des mailles n° 8 et 9 en ce qui concerne le BghiP. Pour ces mailles, le dépassement du seuil de toxicité est également plus modéré que pour Pb, compris entre un facteur 1,0 à 2,4. De manière générale, une écotoxicité probable à sévère est calculé dans la zone de plus forte contamination aux HAP. Une écotoxicité probable est également mise en évidence dans les mailles en périphérie de cette zone ainsi que la maille n°30, cela pour un nombre plus restreint de HAP.

 <sup>&</sup>lt;sup>1</sup> PNEC ou Predicted Non-Effect Concentration = seuil de toxicité défini à partir d'une revue des résultats des tests ecotoxicologiques auxquelles un facteur de sécurité est associé
 <sup>2</sup> MAC<sub>eco</sub> ou Maximum Acceptable Concentration for the ecosystem = Seuil en dessous duquel aucun danger n'est à prévoir pour les organismes

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> NOEC max ou Non Observed Effect Concentration max = Seuil au-dessus duquel des effets peuvent être observés, ici les NOEC les plus fortes ont été choisis sur l'ensemble des données disponibles

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> SRC ou Serious Risk Concentrations = Seuil au-dessus duquel le niveau de risque pour les organismes devient significatif.



TAB. 3 : NIVEAUX DE RISQUE ECOTOXICOLIQUE DANS LES SOLS (ROUGE = RISQUE SEVERE ; ORANGE = RISQUE PROBABLE, BLANC = RISQUE FAIBLE). LE DETAIL DE L'ANALYSE EST PRECISE DANS LE TEXTE.

La seconde approche de cette analyse vise à **spatialiser les niveaux de risques écotoxicologiques à l'échelle du site en tenant compte de l'ensemble des contaminants** (Pb, Sb et les 16 HAP ; Fig.6). Pour cela l'indice multiparamétrique HQc de Piva et al (2011) a été calculé (equ. 1) :

Equ. 1 
$$HQ_{C} = \sum_{n=1}^{i} \frac{Ci/Si}{n} + \sum_{m=1}^{j} Cj/Sj$$

Οù

HQc est l'indice de Priva et al, 2011

 $C_i/S_i$  est le rapport de la teneur sédimentaire en métal i sur la valeur de son seuil d'écotoxicité S < 1

n correspond au nombre de  $C_i/S_i < 1$ 

 $C_i/S_i$  le rapport de la teneur sédimentaire en métal i sur la valeur de son seuil S > 1 m est le nombre de  $C_i/S_i$  > 1

L'indice HQc a été initialement défini pour évaluer l'écotoxicité des sédiments. Dans cette étude nous proposons de mettre en œuvre cette approche pour évaluer l'impact des contaminants dans les sols. Pour ce faire, les seuils écotoxicologiques impliquant les plus forts niveaux de risques ont été utilisés (NOEC<sub>max</sub> ; SRC<sub>eco</sub>).



FIG. 6. NIVEAU DE RISQUE ECOTOXICOLOGIQUE SELON L'INDICE HQC DE PIVA ET AL (2011). HQC< 2,6 = RISQUES NEGLIGEABLES ; 2,6 < HQC < 6,5 = RISQUES FAIBLES A MODERES, 6,5 < HQC < 13 = RISQUES MODERES ) MAJEURS, HQC > 13 = RISQUES SEVERES. LES MAILLES AVEC LES LIGNES HORIZONTALES SONT CELLES PRESENTANTS LES PLUS FORTES TENEURS EN CONTAMINANTS METALLIQUES, CELLES AVEC LES POINTS SONT CELLES AVEC LES PLUS FORTES TENEURS EN HAP L'indice HQc offre l'avantage de proposer un référentiel permettant d'apprécier les niveaux de risques en fonction de la valeur calculée :

- HQc < 2,6 = Risques négligeables
- 2,6 < HQc < 6,5 = Risques faibles à modérés
- 6,5 < HQc < 13 = Risques modérés à majeurs
- HQc > 13 = Risques sévères

**Une zone de 3,6 ha présentant des risques sévères** est ainsi matérialisée, correspondant à la partie du site présentant les plus fortes teneurs en Pb, ainsi que les mailles les plus fortement contaminées par les HAP (Fig. 6). Les valeurs atteintes par l'indice HQc sont très fortes au niveau de l'épicentre des pollutions au Pb (entre 39,4 et 220,7 pour les mailles n°14 à 16 et 24, 26). Elles sont plus modérées pour les mailles n° 2 et 4 présentant les plus fortes contaminations aux HAP.

En comparaison, les niveaux de risques sont plus modérés pour les mailles situées autour de **ces zones**. On distingue cependant 6 mailles avec des niveaux de risques majeurs et 4 mailles avec des risques modérés à faibles, soit respectivement une superficie de 1,8 et 1,2 ha. **En périphérie Sud et Nord du site les mailles présentent quant à elle des risques négligeables**.

### **3.3. DISPONIBILITE DU PLOMB DANS LES SOLS**

L'écotoxicité du Pb est en partie conditionnée par sa biodisponibilité dans les sols. Les capteurs passifs DGT permettent d'accéder à la fraction la plus labile, c'est-à-dire sous forme d'ion libre, de complexes minéraux et organiques peu stables.

Dans le cadre de cette étude, **le flux diffusé** de la solution du sol vers les capteurs passifs a été calculé (equ. 2 ; Tab. 4)

Equ. 2  $F_{DGT} = \frac{MDGT}{A.t}$ 

Οù

F<sub>DGT</sub> est le flux diffusé en μg/cm²/j, M<sub>DGT</sub> est la masse de Pb accumulé dans le capteur DGT en μg, A est la surface du capteur exposé ici 2,54 cm², et t le temps d'exposition en jours

Les résultats ont ensuite été spatialisés (Fig. 7). Ce paramètre permet de **rendre compte de la disponibilité du Pb pour les organismes du sol et notamment pour les végétaux pouvant exposer d'importantes surfaces de chevelues racinaire sur de longues périodes (e.g. Zhang et al, 1998 ; Degryse et al, 2009 ; Gong et al, 2020). Les flux diffusés s'échelonnent ainsi entre 0,004 et 18,65 µg/cm²/j sur la zone d'étude. Les valeurs les plus importantes sont calculées au niveau de la zone montrant les plus fortes teneurs en Pb avec un maximum atteint pour la maille n°15. Un gradient peut se matérialiser autour de ce hotspot, les mailles situées en périphérie présentant de plus faibles valeurs. Peu de données sont disponibles dans la littérature pour être comparées à ces données. Pour autant, elles mettent en évidence l'importante fraction disponible pour les organismes du sol dans les mailles les plus contaminées.** 

Les données des capteurs passifs DGT, permettent également de calculer **les concentrations** moyennes en Pb sur la période d'exposition dans la solution de sol (equ. 3 :

Equ. 3 
$$C_{DGT} = \frac{MDGT.\Delta g}{D.A.t}$$

Οù

C<sub>DGT</sub> est la concentration dans la solution du sol en µg/ml M<sub>DGT</sub> est la masse de Pb accumulé dans le capteur DGT en µg, Ag est l'épaisseur de la couche de diffusion ici 0,094 cm D est le coefficient de diffusion ici 5,84.10-6 cm<sup>2</sup>/s à 14°C A est la surface du capteur exposé en ici 2,54 cm<sup>2</sup>, cm<sup>2</sup>, et t le temps d'exposition en s

Compte tenu de l'hétérogénéité les transferts d'eau au sein des sols (en lien avec différents paramètres comme la texture du sol, les pentes, les teneurs en matière organique, le couvert végétal) **la représentativité des concentrations calculées avec les DGT n'est que relative**. Les mailles n°14 à 16, 24 à 26 et 32 présentent des concentrations très importantes comprises entre 365,0 et 3473,5 µg/l. Les autres mailles attestent de concentrations plus faibles, comprises entre 0,7 et 170,9 µg/l. Pour autant, les concentrations calculées dans la solution de sol du Ball-Trap de Capvern sont **du même ordre de grandeur que celles mises en évidence sur d'autres sites** 

(e.g. 10-6850 µg/l et 110-19910 µg/l in Coa et al, 2003 ; 7-1495 µg/l in Okkenhaug et al, 2016). En comparaison, les NOEC établis sur différents organismes en ce qui concerne Pb dans la solution du sol s'établissent entre 2 et 15 µg/l (de Vries et al, 2003). Les mailles situées dans la zone montrant les plus fortes teneurs en Pb présentent des concentrations dans la solution de sol sensiblement plus fortes que la valeur haute de NOEC (compris entre un facteur 3 et 232).

	Mdgt	FDGT	Cdgt
	(µg/ech.)	(µg/cm²/j)	(µg/l)
M1	1,30	0,0369	6,87
M2	0,26	0,0074	1,38
M3	0,26	0,0074	1,38
M4	1,40	0,0399	7,43
M5	0,40	0,0114	2,12
M6	1,10	0,0314	5,84
M7	9,50	0,2711	50,51
M8	7,60	0,2171	40,44
M9	1,80	0,0515	9,59
M10	3,30	0,0944	17,59
M11	3,20	0,0916	17,06
M12	0,52	0,0149	2,77
M13	32,00	0,9171	170,86
M14	230,00	6,5948	1228,58
M15	650,00	18,6451	3473,49
M16	130,00	3,7322	695,28
M17	12,00	0,3423	63,77
M18	11,00	0,3158	58,83
M19	0,14	0,0040	0,75
M20	0,30	0,0086	1,60
M21	3,20	0,0955	17,78
M22	14,00	0,4179	77,86
M23	8,40	0,2509	46,75
M24	66,00	1,9730	367,56
M25	100,00	2,9931	557,60
M26	170,00	5,0912	948,46
M27	21,00	0,6290	117,19
M28	4,20	0,1259	23,45
M29	0,14	0,0042	0,78
M30	2,80	0,0842	15,69
M31	16,00	0,4816	89,72
M25 à			
proximité	65,00	1,9591	364,97
de M32			
Blanc	0,03	0,0008	0,14
LQ	0,01	0,0003	0,05

TAB. 4  $M_{DGT}$  = MASSE ACCUMULES DANS LES CAPTEURS DGT SUR UNE PERIODE D'EXPOSITION DE 2 SEMAINES ;  $F_{DGT}$  = FLUX DIFFUSES CALCULES ;  $C_{DGT}$  = CONCENTRATIONS DANS LA SOLUTION DE SOL. UN FACTEUR D'INCERTITUDE DE 15 % PEUT ETRE CONSIDERE SUR CES VALEURS. L'ANALYSE DU BLANC NOUS RENSEIGNE D'UNE TENEUR INITIALE (CONTROLE POUR LE LOT DE DGT UTILISE) PROCHE DE LA LQ ET TRES FAIBLE PAR RAPPORT AUX TENEURS MESUREES APRES EXPOSITIONS.



FIG. 7 FLUX DIFFUSES (F<sub>DGT</sub>) CALCULES A PARTIR DES MASSES DE PB ACCUMULES DANS LES CAPTEURS PASSIFS DGT AU COURS DES 2 SEMAINES D'EXPOSITION. UNE CLASSIFICATION NATURELLE DE JENKS A ETE APPLIQUE POUR LES POINTS. LE FOND DE CARTE PRESENTE UNE INTERPOLATION DES DONNEES SELON LE MEME GRADIENT DE VALEURS. La mise en relation du flux diffusé en Pb dans les capteurs DGT et des teneurs totales dans les sols permet de définir 2 groupes (Fig. 8).

Le groupe 1 correspond aux mailles dont les teneurs totales en Pb sont inférieures à 4000 mg/kg. Pour ce groupe, les flux diffusés demeurent faibles et ne sont pas proportionnels aux teneurs totales en Pb dans les sols. De surcroit, ni la teneur en Pb dans les sols ni les flux diffusés ne présentent de corrélations statistiquement significatives avec les autres paramètres physicochimiques mesurés (Tab. 5, r < 0,44, p> 0,05).

Le groupe 2 correspond aux mailles avec des teneurs en Pb supérieures à 4000 mg/kg, pour lesquels une forte corrélation peut être mise en évidence entre les teneurs totales dans les sols et les flux diffusés (r = 0,97). Des corrélations statistiquement significatives et relativement fortes existent entre ces deux paramètres, les teneurs en billes métalliques et le COT (r > 0,78, p < 0,05). Des corrélations moins fortes, mais toujours statistiquement significatives, existent également avec la fraction > 2 mm (r > 0,56, p < 0,05).

Ces résultats mettent en évidence un lien direct entre la teneur en billes métalliques, les concentrations totales dans les sols et la disponibilité du Pb, dans la zone couverte par le groupe 2. Ils montrent également un effet seuil aux alentours de 4000 mg/kg en dessus duquel le pouvoir tampon du sol est altéré. Le sol est un milieu complexe dans lequel les équilibres cinétiques sont contrôlés par des mécanismes abiotiques et biotiques (interaction avec les argiles, la matière organique, le pH, compétitions entre les contaminants, influences des mycorhizes, des racines et microorganismes ; Yong et al, 1990 ; Gee et al, 2001 ; Mohamadi et al, 2019). Au-delà d'un certain seuil, les sites de fixation sont saturés et la toxicité des sols est telle que l'activité biologique est tellement impactée que des processus indispensables au fonctionnement du sol comme le recyclage de la matière organique ne sont plus assurés (Zeng et al, 2007 ; Goix et al, 2015). Ce mécanisme est très certainement à l'œuvre dans la zone du groupe 2. A ce niveau, la teneur en matière organique est sensiblement plus élevée que dans les autres mailles, probablement du fait de son accumulation. Dans certaines parties du site, cette accumulation de matière organique peut également s'expliquer par le développement d'une végétation humide paratourbeuse (en bas de pente et en lien avec les écoulements). Pour autant, lors des visites de terrains, de grandes zones de sol à nue étaient visibles attestant d'une contrainte forte sur l'activité biologique.

	Grou	ipe 1	Grou	pe 2
	Pb total	Pb-F <sub>DGT</sub>	Pb total	Pb-F <sub>DGT</sub>
Pb-F <sub>DGT</sub>	0,32		0,97	
Humidité du sol	0,27	0,02	0,23	0,10
pH du sol	0,04	-0,32	-0,01	-0,01
COT	0,10	-0,20	0,89	0,78
CEC	0,19	-0,17	0,54	0,40
Fraction 0,02 - 2 μm	-0,11	-0,32	-0,57	-0,42
Fraction 2 - 20 µm	-0,08	-0,25	-0,52	-0,37
Fraction 20 - 63 µm	0,14	0,16	-0,37	-0,23
Fraction 63 - 200 µm	-0,03	0,31	-0,06	-0,12
Fraction 200 - 2000 μm	-0,18	0,16	-0,12	-0,25
Fraction > 2 mm	0,08	-0,21	0,62	0,56
Teneur en billes	0,44	0,11	0,79	0,82

TAB. 5 COEFICIENT DE CORELATION DE PEARSON (R) ENTRE LES TENEURS TOTAL EN PB, LE FLUX DIFFUSES FDGT ET DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ANALYSES DANS LES SOLS. EN GRAS LES CORRELATIONS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES (P<0,05)



FIG. 8 SPATIALISATION DES 2 GROUPES DE MAILLES CARACTERISES SUR LE SITE EN FONCTION DES RELATIONS ENTRE LES TENEURS TOTALES EN PB DANS LES SOL ET LE FLUX DIFFUSE DANS LES CAPTEURS DGT (FDGT).

### **3.4.** CONTAMINATIONS DE L'HYDROSYSTEME

L'analyse des sédiments et capteurs passifs DGT échantillonnés dans le ruisseau St Martin **permet d'apprécier les transferts de contaminants vers l'hydrosystème**. Les données ont été projetées dans un profil en long du cours d'eau afin de localiser les apports (Fig. 9).

#### Transferts des contaminants métalliques

Les résultats des analyses géochimiques réalisées sur les sédiments sont cohérents avec ceux des échantillons de sols, faisant état de **contaminations qui concernent principalement Pb et Sb**. Pour ces éléments traces des enrichissements compris entre un facteur 13 et 231 peuvent être calculés dans les stations S2 et S3, comparativement à la station S1 située en amont du site. Pour les autres contaminants métalliques, les teneurs sont relativement proches le long du profil en long (Tab. 6a).

Les teneurs en Pb et Sb sont maximales au niveau de la station S2 (respectivement 5650,0 et 42,0 mg/kg) et diminuent en aval pour atteindre des valeurs moins élevées, mais toujours fortes au niveau de la station S3 (respectivement 1600,0 et 12,0 mg/kg). En comparaison les valeurs de SEL<sup>5</sup> disponibles dans la littérature sont de 167 à 250 mg/kg pour Pb et 3 à 25 mg/kg pour Sb (Perceval, 2020). Les concentrations dans l'eau (59,7 et 8,5 µg/l pour les stations S2 et S3) sont également bien supérieures aux NQE<sup>6</sup> et MAC<sup>7</sup> (1,2 et 1,4 µg/l) et du même ordre de grandeur que les CL<sub>50</sub><sup>8</sup> (10 à 110 µg/l pour les invertébrés et poissons ; www.substances.ineris.fr).



FIG. 9 PROFIL EN LONG DES TENEURS EN PB DANS LES SEDIMENTS ET CONCENTRATIONS CALCULEES A PARTIR DES DGT

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> SEL = Sever Effect Level correspondent à des teneurs au-dessus desquels seuls les 5% des taxons d'invertébrés benthiques les plus poluotolérants peuvent survivre – ces valeurs attestent d'impact écosystémiques très forts.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> NQE = Norme de qualité environnementales

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> MAC = Concentration Maximale Acceptable

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> CL<sub>50</sub> = Concentration léthale pour 50 % de l'effectif testé

L'évolution des teneurs en Pb dans les sédiments et les capteurs DGT le long du profil en long est similaire (Fig. 8; Tab. 6c). Elle met en évidence l'existence d'apport massif en contaminants métalliques en amont de la station S2 :

- sous forme particulaire, accompagnée également par une modification de la composition de la matrice sédimentaire avec une sensible augmentation des fractions limoneuses et sableuses, ainsi que de la teneur en COT (Tab. 6b).
- sous forme dissoute depuis les sols, ainsi que potentiellement et dans une moindre mesure les sédiments du cours d'eau.

Deux mécanismes complémentaires peuvent être à l'origine de ces pollutions. Un apport privilégié de particules et d'eau contaminée s'opère via le drain collectant une part importante des eaux de surface (ruissellement et très probablement d'infiltration dans les sols?). L'exutoire de ce drain dans le ruisseau St Martin se trouve une dizaine de mètres en amont de la station S2. Un apport diffus le long de la zone montrant les plus forts niveaux de contamination dans les sols, peut également contribuer significativement à cette pollution.

En aval de la station S2 les niveaux de contamination en Pb diminuent vers la station S3, localisée à l'exutoire du site. Ceci peut s'expliquer par un phénomène de dilution via des apports en particules et eaux moins contaminées provenant de la partie Nord du site d'étude et du versant opposé. Ces résultats montrent que les apports en contaminants métalliques sous forme particulaire et dissout concernent principalement une zone restreinte du site.

mg/kg	As	Bi	Pb	Sb	Sn	w
S1	10,6	<lq< th=""><th>24,5</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>209</th></lq<></th></lq<></th></lq<>	24,5	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>209</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>209</th></lq<>	209
S2	33,3	0,7	5650,0	42,0	1,7	284
S3	23,4	0,4	1600,0	12,0	1,5	169
10	01	01	01	01	05	10

TAB. 6A TENEURS EN CONTAMINANTS METALLIQUES DANS LES ECHANTILLONS DE SEDIMENTS

(%)	Argiles (< 2 μm)	Limons (2 - 63 μm)	Sables (63 - 2000 μm)	Graviers (> 2 mm)	сот
S1	1,1	20,7	21,3	57,0	3,8
S2	1,9	32,2	59,5	6,4	5,3
S3	1,8	26,6	49,1	22,6	3,8
LQ					0,1

LQ

TAB. 7B COMPOSITION TEXTURALE ET TENEUR EN COT DANS LES ECHANTILLONS DE SEDIMENTS

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Lors des visites de terrain, de l'eau était visible dans ce drain en bas de pente, même plusieurs jours après les pluies.

	Pb - Eau						
	M <sub>DGT</sub> (µg/ech)	C <sub>DGT</sub> (µg/I)					
S1	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>					
S2	14,00	59,67					
S3	2,00	8,51					
LQ	0.01	0.04					

TAB. 6C RESULTATS DES ANALYSES DES CAPTEURS DGT EXPOSES 2 SEMAINES DANS LE RUISSEAU ST MARTIN

mg/kg	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	СНҮ	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IcdP	∑16НАР
S1	<lq< th=""><th>0,002</th><th>0,007</th><th>0,010</th><th>0,042</th><th>0,047</th><th>0,066</th><th>0,049</th><th>0,032</th><th>0,040</th><th>0,058</th><th>0,048</th><th>0,040</th><th>0,009</th><th>0,032</th><th>0,038</th><th>0,521</th></lq<>	0,002	0,007	0,010	0,042	0,047	0,066	0,049	0,032	0,040	0,058	0,048	0,040	0,009	0,032	0,038	0,521
S2	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>0,004</th><th>0,008</th><th>0,033</th><th>0,200</th><th>0,026</th><th>0,023</th><th>0,014</th><th>0,020</th><th>0,028</th><th>0,015</th><th>0,018</th><th>0,005</th><th>0,015</th><th>0,012</th><th>0,421</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>0,004</th><th>0,008</th><th>0,033</th><th>0,200</th><th>0,026</th><th>0,023</th><th>0,014</th><th>0,020</th><th>0,028</th><th>0,015</th><th>0,018</th><th>0,005</th><th>0,015</th><th>0,012</th><th>0,421</th></lq<>	0,004	0,008	0,033	0,200	0,026	0,023	0,014	0,020	0,028	0,015	0,018	0,005	0,015	0,012	0,421
S3	<lq< th=""><th>0,006</th><th>0,006</th><th>0,017</th><th>0,031</th><th>1,600</th><th>0,026</th><th>0,020</th><th>0,013</th><th>0,016</th><th>0,025</th><th>0,011</th><th>0,016</th><th>0,004</th><th>0,012</th><th>0,010</th><th>1,814</th></lq<>	0,006	0,006	0,017	0,031	1,600	0,026	0,020	0,013	0,016	0,025	0,011	0,016	0,004	0,012	0,010	1,814
LQ	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	

TAB. 7 TENEURS EN HAP DANS LES ECHANTILLONS DE SEDIMENTS

#### Transfert des HAP

Les résultats des analyses de HAP montrent que **les teneurs les plus importantes concernent la station S3** à l'exutoire de la zone d'étude (Tab. 7). Les contaminations dans les stations S1 et S2 sont relativement proches et inférieures d'un facteur 4 environ.

Les HAP sont très peu solubles et les **transferts doivent donc essentiellement s'envisager sous** forme particulaire. Le diagramme de Yunker et al (2002) permet de mieux caractériser les **sources de HAP** à partir des ratios entre différents congénères de masses moléculaires similaires (Fig. 10). Les échantillons de sols prélevés dans la zone la plus contaminée dessinent ainsi un pôle autour duquel les mailles les moins contaminées se positionnent. La composition du cortège de HAP identifiés dans les sols du Ball-Trap de Capvern est très proche de celui mis en évidence dans des conditions similaires (Wolf et al, 2020). Ces échantillons de sols sont fortement influencés par la signature géochimique de la braie de houille entrant dans la composition des plateaux.

Alors que les stations \$1 et \$2 se positionnent en périphérie du domaine défini par les échantillons de sol les plus contaminés dans le diagramme de Yunker, la station \$3 se trouve pleinement dans ce pôle (Fig. 10). Ces résultats mettent en évidence **des apports en HAP** privilégiés depuis la principale zone source entre les stations \$2 et \$3. Malgré tous les transferts en HAP depuis la zone source sont relativement faibles, compte tenu des teneurs mesurées dans les sols.

Les teneurs en HAP analysées dans les sédiments attestent d'un risque écotoxicologique relativement faible. Les valeurs de LEL<sup>10</sup> disponibles dans la littérature sont de l'ordre de 4,0 mg/kg (Perceval, 2020).

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> LEL = Lowest Effect Level correspondent à des valeurs en dessous desquels aucun effet n'est attendu sur la majorité des espèces benthiques.



FIG. 10 DIGRAMME DE YUNKER ET AL, (2002) PERMETTANT DE CARACTERISER LES SOURCES DE CONTAMINATIONS EN HAP. ICI FLT/202 ET ICDP/276 DESIGNENT DES RATIOS ENTRE CONGENERES DE MEME MASSES MOLECULAIRES.

Echantillons de sédiments du ruisseau St Martin

.

### 4. STRATEGIE DE GESTION DES POLLUTIONS

Au regard de ces résultats, il conviendrait dans un premier temps de **maitriser les sources de pollution**. A ce titre il serait important de :

- **Pérenniser l'interdiction de tirs aux plombs** mis en place par arrêté municipal en février 2021,
- Utiliser des gammes de plateaux de Ball-Trap avec de faibles teneurs en HAP, voir sans HAP (ex. mélange d'argile et résine de Pin ; www.france-plateaux-argile.fr).

Dans une perspective de gestion des sources de pollutions, plan de ramassage régulier des débris de plateaux et bourres en plastiques seraient à mettre en place. De surcroit, d'importants stocks sont accumulés à proximité des zones de tirs, pouvant facilement être récupérés afin être évacués vers des filières de traitement des déchets. En ce qui concerne les grenailles, leur importante dispersion à l'échelle du site et la taille millimétrique des billes rendent ce type ramassage plus difficile à instaurer en routine. Pour autant, des interventions de sociétés spécialisées, comme Plomb & Ecologic, sont envisageables au niveau des zones de convergence des retombées, sur des temps de retour pluriannuels.

D'autre part, des **mesures de gestions des pollutions des sols** seraient également à envisager. Différentes actions peuvent être mises en place. Des propositions sont formulées ci-dessous, il conviendra par la suite de les faire évoluer en accords entre usagers et gestionnaires du site, en fonction des volontés, des possibilités technico-économiques, et des objectifs de restauration écologiques.

#### **4.1. D**ELIMITATION DES ZONES A REHABILITER

La délimitation des zones d'interventions constitue la première étape de cette démarche (Lion et al, 2016). Sur la base de bilans massiques des 2 principaux polluants les HAP et les contaminants métalliques représentés par Pb, il est possible de proposer des scénarios d'intervention focalisée sur les zones les plus contaminées afin de gérer une part importante des contaminants en présence. Dans l'état actuel des connaissances du site, les niveaux de contamination des sols restent inconnus en profondeur (dans les zones où le sol est le plus épais). Cette première approche est donc basée sur la distribution des contaminations dans les 10 cm de sol superficiel, étudiés dans le cadre de cette étude.

A l'échelle du site, les 10 premiers cm de sol correspondent à un volume de 7187,5 m<sup>3</sup>. En tenant compte de la masse volumique des sols établis pour chaque maille, il est possible calculer une masse totale en contaminants présents dans les sols : 40 286 et 643 kg, respectivement pour Pb et les HAP.

Le scénario 1 propose une zone d'intervention basée sur l'approche de Pareto-sol, souvent mis en pratique dans les projets de dépollution. Ce principe est basé sur la définition d'une teneur seuil permettant de traiter une grande majorité des contaminants avec un volume réduit de sol – souvent les 20% des volumes les plus contaminés couvrant 80% de la masse totale en contaminants. Appliqué au ball-trap de Cavern, 2 zones se dessinent couvrant 35% de la surface totale du site (17% pour chacune d'entre elles ou 6 mailles) permettant de récupérer 69 % de la masse en Pb, 74 % de la masse en Sb et 90% de la masse en HAP contaminant le site (Fig. 11). Il s'agit des mailles 1, 2, 3, 4, 8 et 9 pour les HAP et les mailles 14, 15, 16, 24, 25 et 26 pour Pb.

Le scénario 2 s'applique aux mailles contaminées par Pb et propose de tenir compte des résultats concernant la disponibilité du Pb (approche proche du Pareto-relargage). Alors que le scénario 1 fixe une teneur seuil en Pb de 9000 mg/kg, le scénario 2 tient compte de la limite de 4000 mg/kg définie en §3.3 (Fig. 11). Cette évolution demande de traiter 57% de la surface du site (17 % pour les mailles contaminées aux HAP établies dans le scénario 1 + 40 % pour les mailles contaminées par Pb). Ce scénario 2 permet de traiter 89% de la masse totale en Pb et 91 % de la masse totale en Sb sur site.

Trois secteurs se matérialisent :

- le Secteur 1 correspondant à la zone d'intervention pour les pollutions aux HAP
- le Secteur 2 correspondant à la zone la plus contaminée au Pb c.-à-d. > 9000 mg/kg,
- le Secteur 3 correspondant aux mailles avec des teneurs en Pb comprises entre 4000 et 9000 mg/kg.



FIG. 11. PROPOSITIONS DES SECTEURS D'INTERVENTIONS POUR LA DEPOLLUTION DES SOLS. LE SCENARIO 1 EST BATI SUR L'APPROCHE PARETO-SOL. LE SCENARIO 2 TIEND COMPTE DE LA DISPONIBILITE DU PB DANS LES SOL (PARETO-RELARGAGE ; VOIR LE TEXTE POUR PLUS DE DETAILS). LES TRAITEMENTS PRECONNISES SONT EGALEMENT EXPOSES AINSI QUE LE DISPOSITIF DE SURVEILLANCE A LONG TERME.

#### 4.2. MESURE DE GESTION DES SOLS POLLUES

La restauration écologique du site, en termes **de biodiversité et de fonctionnalité des** écosystèmes, constitue l'enjeu majeur ayant motivé ce projet. Le Ball-trap de Capvern peut être considéré comme un **socioécosystème** dont les capacités de résilience vont ainsi dépendre non seulement de l'état des composantes biotique et abiotique, mais aussi des actions correctrices et des perturbations associées à la gestion et l'usage du site (Robin, 2020). Dans ce contexte, le maintien/la favorisation d'un écosystème de remplacement (par rapport à l'état préimpacté), **fonctionnel sur le long-terme et adapté aux altérations environnementales**, constitue un objectif de restauration cohérent (Zedler et al, 2012; Macdonald et King, 2018).

Pour les 3 secteurs délimités précédemment, les niveaux de contaminations dans les sols imposent de fortes contraintes sur l'écosystème (c.f. § 3.2). En ce qui le concerne le secteur 1, un entretien régulier est maintenu sur les champs de tirs. Les pressions sur l'écosystème associées à l'usage actuel du site sont donc également fortes. Pour autant, les HAP étant des substances non dégradables et toxiques, les pollutions peuvent potentiellement être incompatibles avec une future utilisation du site ou impacter la résilience de l'écosystème si la zone se retrouve en libre évolution. Ainsi, même si l'usage actuel du secteur contraint fortement son évolution écologique, il est tout de même important de traiter cette pollution dans une perspective à long terme. Dans les secteurs 2 et 3, un ralentissement de l'activité biologique du sol est constaté, ainsi qu'une diminution de la diversité et du taux de recouvrement du couvert végétal (surtout dans le secteur 2). De plus, des transferts massifs de contaminants métalliques vers l'hydrosystème ont été mis en évidence (cf. §3.4). Un traitement des pollutions est ici primordial pour restaurer la fonctionnalité de l'écosystème. Celui-ci doit être efficace à court ou moyen terme afin de réduire rapidement les impacts écotoxicologiques contraignant l'évolution de l'écosystème. Compte tenu des gammes de concentrations, le secteur 2 serait à traiter avec un niveau de priorité plus important que le secteur 3. Pour autant, des actions sont nécessaires dans les deux secteurs pour améliorer l'état écologique de la zone.

De manière générale, **les traitements in situ ou du moins sur site**, limitant la production et le transport de déchets, doivent être privilégiés dans les plans de réhabilitation. (Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, 2017). Ces préconisations sont d'autant plus légitimes dans le cadre de ce projet au regard des objectifs de gestion.

Pour le secteur 1, l'extraction et l'évacuation des débris de plateaux de Ball-Trap des zones de remblais et des sols constitueraient une action préalable à la dépollution. Cette opération devrait être facilitée par la taille centimétrique ces débris et les sols peu épais (cf. annexe 4). Des actions visant à accélérer la stabilisation et la dégradation des HAP dans les sols devraient également venir en complément. Des techniques rhizorémédiation semblent être appropriés au contexte (Saravanan et al, 2020). Cela passe généralement par la favorisation de certaines plantes développant une rhizosphère hôtes pour les microorganismes dégradant les HAP, comme Cajanus cajan (Allamin et al, 2020) ou Miscanthus giganteus (Techer et al, 2012). Cette résilience in situ des teneurs en HAP s'envisageant sur le long terme et favorise la renaturation du sol.

**Pour les secteurs 2 et 3**, les fortes contaminations métalliques sont associées aux dépôts de grenailles. Un processus d'érosion mécanique et chimique des billes métalliques a été démontré dans le sol, accentuant la dispersion des contaminants (Hardison et al, 2004). L'effet

de la récupération des billes métalliques sur les niveaux de contaminations est ainsi difficilement prévisible. De même, les profondeurs de sol concernées par les fortes teneurs en grenailles et contaminants métalliques restent inconnues à ce stade. Par conséquent, la stabilisation des contaminants métalliques constitue un objectif réaliste pour le plan de réhabilitation de ces secteurs. La disponibilité des contaminants métalliques pour les organismes et leur transfert vers l'hydrosystème sous forme soluble seraient ainsi rapidement abattus. L'utilisation d'amendements est l'une des meilleures réponses à apporter pour le traitement des pollutions au Pb dans les sols de Ball-Trap (Adriano et al, 2004; USEPA, 2005; Levonmäki et al, 2007). Les composées utilisés (souvent CaCO<sub>3</sub> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ont pour propriété d'adsorber et d'insolubiliser Pb. Cependant, ils vont également avoir pour effet d'augmenter la mobilité de Sb, en influant sur le pH et la capacité d'échange anionique (Okkenhaug et al, 2013). Pour répondre à cela, Okkenhaug et al (2016) propose d'utiliser un sorbant à base d'oxyde de fer et carbonate de calcium (un mélange de poudre < 0.2 mm de Fe(OH)<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub> à hauteur de 2% et 1% dans les sols respectivement). Dans les conditions de terrain, ce traitement a permis une immobilisation de l'ordre de 89 à 99% des formes de Pb et Sb initialement solubles dans la solution de sol.

Les résultats de cette présente étude montrent également qu'une partie importante des contaminants métalliques impactant le ruisseau de St Martin proviennent des particules érodées des sols pollués. Afin de protéger durablement l'hydrosystème, il serait intéressant de construire un dispositif de décantation en bas de pente, au niveau du drain principal. L'objectif serait ici d'abattre la charge particulaire transportée par les eaux de ruissèlement avant qu'elles ne rejoignent le cours d'eau. Les sédiments récupérés devront être récupérés et évacués vers des filières spécialisées. Potentiellement, il serait également nécessaire de canaliser les écoulements dans les zones les plus contaminer vers ce dispositif de décantation, afin d'éviter les apports diffus vers le ruisseau. Après traitement, l'érosion des sols les plus contaminés devrait également diminuer alors que la couverture végétale se régénèrera.

#### **4.3.** SURVEILLANCE DES POLLUTIONS SUR LE LONG TERME

A l'échelle nationale, **un inventaire des sites est sols pollués** est conduit depuis 1994, référencés dans **la base de données BASOL**. Le référencement du Ball-Trap de Capvern permettrait de bancariser les connaissances acquises, ainsi que de permettre l'information du public et des acteurs locaux, d'assurer la traçabilité des pollutions et des risques y compris après traitement.

D'autre part, il est important de **mettre en place une surveillance des pollutions sur le long terme** au niveau des 3 secteurs définis précédemment et du ruisseau St Martin.

Au niveau du secteur 1 la solution de traitement préconiser vise à réduire les teneurs en HAP dans les sols en favorisant la biodégradation des molécules. Dans ce contexte, il serait important de suivre annuellement l'évolution des teneurs en HAP en analysant des échantillons de sols prélevés au centre des mailles. Il serait particulièrement intéressant de surveiller si la dynamique d'abattement concerne bien l'ensemble des HAP. En effet les HAP avec 4 à 6 cycles sont généralement moins facilement dégradables que ceux plus légers, avec 2 ou 3 cycles. La vitesse de résilience des pollutions peut ainsi être assez hétérogène entre les différents congénères et les sols (Fayeulle, 2013). Au regard des résultats obtenus, la solution de traitement pourra être adaptée (modification des plantes hôtes, inoculation de souches bactériennes, changement de technique).

Au niveau des secteurs 2 et 3, le traitement préconisé consiste à diminuer la disponibilité et les transferts vers la solution de sol en immobilisant les contaminants métalliques par l'amendement d'un mélange sorbant. Les effets devraient être rapides est pérennes dans le temps (testé sur plusieurs années). Pour autant, une surveillance annuelle devra être mise en place pour éventuellement ajuster l'amendement sur certains secteurs. Trois lysimètres pourront être exposés dans les secteurs 2 et 3 sur des périodes pluvieuses, afin d'analyser les concentrations en contaminants métalliques dans la solution de sol (As, Pb et Sb). En même temps, des analyses de sédiment et d'eau pourront également être envisagées dans le ruisseau, en aval du drain principal.

Ces analyses devront être consignées dans une base de données. Les chroniques pluriannuelles permettront d'évaluer l'efficacité des traitements.

### **5. SYNTHESE ET PERSPECTIVES**

### 5.1. SYNTHESE DES CONNAISSANCES

Dans le cadre du projet de restauration du Ball-Trap de Capvern, les contaminants métalliques et HAP ont été analysés dans les sols, ainsi que dans les sédiments et l'eau du ruisseau St Martin. Cette étude a permis d'améliorer les connaissances concernant la dégradation du milieu, les impacts potentiels sur l'écosystème local et les transferts de contaminants vers l'hydrosystème.

La spatialisation des teneurs en contaminants dans les sols a mis en évidence deux zones montrant des niveaux de contaminations particulièrement forts :

- une bande de 100 m à proximité des stands de tir dans laquelle la grande majorité des retombées des plateaux de Ball-Trap s'est fait, fortement contaminée en HAP,
- une zone de convergence des retombées en grenailles situées à une portée de tire de 150 à 200 m dans laquelle de fortes contaminations en Pb et Sb ont été analysées.

Les teneurs en contaminants analysés dans ces deux zones sont largement supérieures aux seuils de toxicités pour les organismes du sol. Ces pollutions sont ainsi en mesure d'induire **un** impact sévère sur l'écosystème édaphique.

La disponibilité du Pb dans l'horizon superficiel a été évaluée au regard du flux diffusé vers des capteurs passifs exposés *in situ* sur une période de deux semaines. Des facteurs de contrôle des teneurs totales et flux diffusés ont également été recherchés. Cette analyse a permis de mettre en évidence **des corrélations entre les teneurs totales en Pb, les flux diffusés, les teneurs en billes métalliques et les teneurs en COT pour les mailles dont les concentrations excèdent <b>4000 mg/kg**. Elles matérialisent une zone de 3,2 ha dans lesquelles les mécanismes biotiques et abiotiques contrôlant la disponibilité du Pb et le recyclage de la matière organique semblent fortement altérés. Pour les autres mailles présentant des teneurs en dessous de ce seuil, aucune relation de proportionnalité statistiquement significative ne se dégage, attestant d'un pouvoir tampon encore efficace.

Cette étude a également mis en évidence une dégradation de la qualité des sédiments et de l'eau dans le cours d'eau traversant le site :

- forte en ce qui concerne les éléments traces et particulièrement Pb et Sb, mettant en jeu des concentrations en mesure d'engendrer une écotoxicité sévère
- faible pour les HAP avec des concentrations en dessous des seuils écotoxiques.

L'analyse de la variabilité longitudinale des contaminations fait état d'un transfert de contaminants métalliques opérant préférentiellement par le drain principal et/ou de manière diffuse le long de la zone de plus forte contamination bordant le ruisseau. Les concentrations sont maximales dans la partie centrale du ruisseau et diminue vers l'aval bien qu'elles restent importantes au niveau de la station la plus aval. En ce qui concerne les HAP, les concentrations les plus importantes concernent l'exutoire du site, attestant d'une voie de transfert différente depuis la zone source. Ces transferts de HAP sont d'une plus faible intensité que les contaminants métalliques.

Ces résultats ont permis de formuler des préconisations quant à la gestion des pollutions. Sur la base de bilans massiques, trois secteurs ont été délimités permettant de traiter 90 %, 89% et 91% de la masse d'HAP, Pb et Sb respectivement, présents dans les 10 premiers cm de sol.

En ce qui concerne **le premier secteur contaminé aux HAP**, la **récupération des débris de plateaux de Ball-Trap** présent dans les sols et les remblais constitue une étape préalable à la dépollution. À la suite de cela, le traitement préconisé consiste en une **favorisation de la résilience in situ** des pollutions via des procédés de rhizorémédiation. Ce traitement s'envisage sur le long terme.

Pour les deux autres secteurs principalement pollués par Pb et Sb, une action rapide devrait être mise en place afin de limiter la disponibilité des contaminants et les transferts vers l'hydrosystème sous forme soluble. La solution de traitement préconisé consiste en un amendement d'un sorbant à base d'oxyde de fer et carbonate de calcium qui permettra de stabiliser les métaux et limiter leur diffusion vers la solution de sol.

En complément de cela, la mise en place d'un **dispositif de décantation et une canalisation des écoulements de surface** permettrait d'abattre les teneurs en particules en suspension dans les eaux de ruissèlement et de ce fait **les apports de contaminants sous forme particulaire**. La revégétalisation de la zone suite au traitement devrait également induire une diminution de l'érosion des sols pollués.

Un dispositif de monitoring à long terme devrait être mis en place afin de surveiller l'évolution des pollutions. Dans cette perspective, les teneurs en HAP dans les sols devront être suivies, ainsi que les concentrations en contaminants métalliques dans la solution de sol. De plus, les teneurs en contaminants métalliques devraient être analysées dans les sédiments et l'eau du ruisseau. La mise en place d'une chronique annuelle, renseignant l'évolution des niveaux de contamination, permettra d'apprécier l'efficacité et adapter les traitements en fonction des résultats.

### **5.2.** INTERROGATIONS EMERGENTES

Différentes interrogations émergent au regard de ces résultats, pouvant faire l'objet de futures analyses complémentaires.

Les résultats des analyses de sol ont montré que des **impacts écotoxicologiques sévères sont** fortement probables et que l'activité biologique du sol semble être ralentie dans les mailles les plus contaminées. Mieux apprécier cet impact fonctionnel apporterait des informations supplémentaires pour le projet de restauration du site. Les tests Bait-lamina (ISO 1831) permettent ce type d'évaluation dans les sols pollués (Vorobeichik et Bergman, 2021). La mise en place de ce dispositif à l'échelle du site (dans les différentes mailles) aurait pour intérêt de proposer une cartographie de l'activité biologique pouvant être interprétée au regard des paramètres déjà étudiés. Si ces analyses s'avèrent concluantes, elles pourront être intégrées au monitoring à long terme afin d'évaluer la restauration de l'activité biologique des sols.

Au niveau des **mailles les plus contaminées** des corrélations ont été mises en évidences entre les teneurs en Pb, sa disponibilité et les teneurs en billes métalliques dans les sols. Or sur environ 0,4 ha, **une partie de la grenaille contenue dans la couche superficielle de sol a été récupérée** par la société Plomb & Ecologic au cours des mois de septembre et octobre 2021. Un peu plus de 33 t de plomb a été collecté au cours de cette opération. La délimitation de cette zone d'intervention a été conduite par l'intérêt économique, l'entreprise s'étant rémunérée avec la masse de Pb collectée. Il conviendrait maintenant d'analyser dans quelle mesure la récupération des billes métalliques à influencer les teneurs totales en Pb et sa disponibilité dans les sols. Pour ce faire une campagne complémentaire de prélèvement de sol et d'exposition de capteurs passifs pourrait être envisagée au niveau de la zone d'intervention. Les résultats permettront d'apprécier si la récupération des billes à une plus large échelle peut constituer une réponse efficace à la dépollution du site (à envisager de manière préalable à la solution de traitement proposée précédemment).

De même, des essais en laboratoire permettraient d'évaluer l'efficacité des traitements envisagés sur la disponibilité des contaminants métalliques. Des expositions de capteurs passifs ou des tests de lixiviation pourraient ainsi être envisagés sur 4 types d'échantillons : sans traitement, sans récupération des grenailles, mais avec amendement de sorbant, après récupération des grenailles, mais sans amendement de sorbant et après récupération, mais avec amendement de sorbant.

Des sondages ont été faits lors de la campagne de prélèvements qui ont mis en évidence une importante hétérogénéité de l'épaisseur de sol (Annexe 4). Certaines zones sont plus profondes (de l'ordre de 1 m voir plus) coïncidant pour certaines d'entre elles avec les mailles les plus contaminées. A ce niveau, il pourrait être intéressant d'apprécier la distribution verticale des contaminants métalliques en analysant les teneurs selon différentes profondeurs. Des tests de lixiviation pourraient également être envisagés sur les niveaux les plus contaminés afin d'évaluer les risques de transfert dans la partie saturée des sols.

Cette étude a mis en évidence **un apport privilégié en contaminants métalliques au centre du cours d'eau**. Pour autant, les données actuellement à disposition ne permettent pas de préciser le point / la zone source. Une analyse fine de la topographie du site (MNT Lidar avec une précision < 1 m) permettrait de **mieux comprendre les écoulements**. En effet, il serait intéressant de pouvoir évaluer la part des écoulements débouchant directement dans le cours d'eau et ceux rejoignant préalablement le drain. Cela permettrait potentiellement de proposer **la mise en place de drains complémentaires permettant de canaliser les eaux de ruissèlement dans les zones les plus polluées**.

Au regard des fortes concentrations en Pb et Sb à l'exutoire du site, il serait également intéressant d'analyser l'influence de ces contaminations plus en aval dans le ruisseau. Cela d'autant plus qu'un étang pêché est situé environ 1 km en aval du site. Des analyses de sédiments et d'eau seraient à envisager à ce niveau.

## 6. RÉFÉRENCES

Ahmad, M., Hashimoto, Y., Moon, D. H., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2012). Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. *Journal of hazardous materials*, *209*, 392-401.

Ahmad, M., Ok, Y. S., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Kim, B. Y., Ahn, J. H., ... & Lee, S. S. (2016). Lead and copper immobilization in a shooting range soil using soybean stover-and pine needle-derived biochars: Chemical, microbial and spectroscopic assessments. *Journal of Hazardous Materials*, *301*, 179-186.

Allamin, I. A., Halmi, M. I. E., Yasid, N. A., Ahmad, S. A., Abdullah, S. R. S., & Shukor, Y. (2020). Rhizodegradation of petroleum oily sludge-contaminated soil using Cajanus cajan increases the diversity of soil microbial community. Scientific reports, 10(1), 1-11.

Astrup, T., Boddum, J. K., & Christensen, T. H. (1999). Lead distribution and mobility in a soil embankment used as a bullet stop at a shooting range. *Journal of soil contamination*, *8*(6), 653-665.

Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Hardison Jr, D. W., & Harris, W. G. (2003). Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. *Science of the Total Environment*, *307*(1-3), 179-189.

Degryse, F., Smolders, E., Zhang, H., & Davison, W. (2009). Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry*, *6*(3), 198-218.

Dinake, P., Kelebemang, R., Sehube, N., Kamwi, O., & Laetsang, M. (2018). Quantitative assessment of environmental risk from lead pollution of shooting range soils. *Chemical Speciation & Bioavailability*, *30*(1), 76-85.

Escarré, J., Lefèbvre, C., Raboyeau, S., Dossantos, A., Gruber, W., Marel, J. C. C., ... & van Oort, F. (2011). Heavy metal concentration survey in soils and plants of the Les Malines mining district (Southern France): implications for soil restoration. *Water, Air, & Soil Pollution, 216*(1), 485-504.

Fayeulle. A. (2013). Étude des mécanismes intervenant dans la biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les champignons saprotrophes telluriques en vue d'applications en bioremédiation fongique de sols pollués. Biotechnologies. Université du Littoral Côte d'Opale.

Fayiga, A. O., & Saha, U. K. (2016). Soil pollution at outdoor shooting ranges: Health effects, bioavailability and best management practices. *Environmental pollution*, *216*, 135-145.

Gee, C., Ramsey, M. H., & Thornton, I. (2001). Buffering from secondary minerals as a migration limiting factor in lead polluted soils at historical smelting sites. *Applied Geochemistry*, *16*(9-10), 1193-1199.

Goix, S., Mombo, S., Schreck, E., Pierart, A., Lévêque, T., Deola, F., & Dumat, C. (2015). Field isotopic study of lead fate and compartmentalization in earthworm–soil–metal particle systems for highly polluted soil near Pb recycling factory. *Chemosphere*, *138*, 10-17.

Gong, B., He, E., Peijnenburg, W. J., Iwasaki, Y., Van Gestel, C. A., Cao, X., ... & Qiu, H. (2020). Coupling mixture reference models with DGT-perceived metal flux for deciphering the nonadditive effects of rare earth mixtures to wheat in soils. *Environmental research*, *188*, 109736.

Hardison Jr, D. W., Ma, L. Q., Luongo, T., & Harris, W. G. (2004). Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. Science of the Total Environment, 328(1-3), 175-183.

Levonmäki, M., & Hartikainen, H. (2007). Efficiency of liming in controlling the mobility of lead in shooting range soils as assessed by different experimental approaches. Science of the total environment, 388(1-3), 1-7.

Lion F., Colombano S., Aubert N., Boissard G. (2016). Définir une stratégie de dépollution :Approche basée sur la masse de polluant et la capacité de relargage d'une pollution. BRGM/RP-64350-FR

Macdonald, E., & King, E. G. (2018). Novel ecosystems: A bridging concept for the consilience of cultural landscape conservation and ecological restoration. Landscape and Urban Planning, 177, 148-159.

Mohamadi, S., Saeedi, M., & Mollahosseini, A. (2019). Desorption Kinetics of Heavy Metals (Lead, Zinc, and Nickel) Coexisted with Phenanthrene from a Natural High Buffering Soil. *International Journal of Engineering*, *32*(12), 1716-1725.

Oorts, K., Smolders, E., Lanno, R., & Chowdhury, M. J. (2021). Bioavailability and Ecotoxicity of Lead in Soil: Implications for Setting Ecological Soil Quality Standards. *Environmental toxicology and chemistry*.

Oyarzun, R., Lillo, J., López-García, J. A., Esbrí, J. M., Cubas, P., Llanos, W., & Higueras, P. (2011). The Mazarrón Pb–(Ag)–Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, *109*(1-3), 113-124.

Okkenhaug, G., Gebhardt, K. A. G., Amstaetter, K., Bue, H. L., Herzel, H., Mariussen, E., ... & Mulder, J. (2016). Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study. Journal of hazardous materials, 307, 336-343.

Peddicord, R. K., & LaKind, J. S. (2000). Ecological and human health risks at an outdoor firing range. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 19(10), 2602-2613.

Pies, C., Yang, Y., & Hofmann, T. (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in floodplain soils of the Mosel and Saar River. *Journal of Soils and Sediments*, *7*(4), 216-222.

Rachwał, M., Magiera, T., & Wawer, M. (2015). Coke industry and steel metallurgy as the source of soil contamination by technogenic magnetic particles, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, *138*, 863-873.

Robin, V. (2020). Etude des trajectoires écologiques des socio-écosystèmes : vers des approches rétrofonctionnelles intégrées. Biodiversité et Ecologie. Université de Lorraine

Rodríguez-Seijo, A., Cachada, A., Gavina, A., Duarte, A. C., Vega, F. A., Andrade, M. L., & Pereira, R. (2017). Lead and PAHs contamination of an old shooting range: A case study with a holistic approach. *Science of the Total Environment*, *575*, 367-377.

Saravanan, A., Jeevanantham, S., Narayanan, V. A., Kumar, P. S., Yaashikaa, P. R., & Muthu, C. M. (2020). Rhizoremediation–a promising tool for the removal of soil contaminants: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(2), 103543.

Steinnes E. 2013. Lead. In Alloway BJ, ed, Heavy Metals in Soils, 3rd ed, Vol 22. Springer, Netherlands, Dordrecht, The Netherlands, pp 395–409.

Techer, D., Martinez-Chois, C., Laval-Gilly, P., Henry, S., Bennasroune, A., D'innocenzo, M., & Falla, J. (2012). Assessment of Miscanthus giganteus for rhizoremediation of long term PAH contaminated soils. Applied Soil Ecology, 62, 42-49.

Vantelon, D., Lanzirotti, A., Scheinost, A. C., & Kretzschmar, R. (2005). Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-X-ray fluorescence and absorption spectroscopy. *Environmental science & technology*, *39*(13), 4808-4815.

Vorobeichik, E. L., & Bergman, I. E. (2021). Bait-lamina test for assessment of polluted soils: Rough vs. Precise scales. Ecological Indicators, 122, 107277.

de Vries, W., Schütze, G., Lofts, S., Meili, M., Römkens, P. F. A. M., Farret, R., ... & Jakubowski, M. (2003). Critical limits for cadmium, lead and mercury related to ecotoxicological effects on soil organisms, aquatic organisms, plants, animals and humans. In *Proceedings expert meeting on critical limits for heavy metals and methods for their application, Berlin, Germany, 2-4 December 2002* (pp. 29-78).

Wolf, D. C., Cryder, Z., Khoury, R., Carlan, C., & Gan, J. (2020). Bioremediation of PAH-contaminated shooting range soil using integrated approaches. *Science of The Total Environment*, *726*, 138440.

Yong, R. N., Warkentin, B. P., Phadungchewit, Y., & Galvez, R. (1990). Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil Pollution, 53*(1), 53-67.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic geochemistry, 33(4), 489-515.

Zhang, H., Davison, W., Knight, B., & McGrath, S. (1998). In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental science & technology*, *32*(5), 704-710.

Zhang, J., Liu, F., Huang, H., Wang, R., & Xu, B. (2020). Occurrence, risk and influencing factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from a large-scale coal mine, Huainan, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, *192*, 110269.

Zeng, L. S., Liao, M., Chen, C. L., & Huang, C. Y. (2007). Effects of lead contamination on soil enzymatic activities, microbial biomass, and rice physiological indices in soil-lead-rice (Oryza sativa L.) system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *67*(1), 67-74.

Zedler, J. B., Doherty, J. M., & Miller, N. A. (2012). Shifting restoration policy to address landscape change, novel ecosystems, and monitoring. Ecology and Society, 17(4).

Zhou, S., Hursthouse, A., & Chen, T. (2019). Pollution characteristics of Sb, As, Hg, Pb, Cd, and Zn in soils from different zones of Xikuangshan antimony mine. *Journal of analytical methods in chemistry*, 2019.

Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S. (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, Geoderma 122; 121–142.

USEPA, (2005) Best management practices for lead at outdoor shooting ranges, U. S.Environ. Prot. Agency, 103.

# 7. CARNET DES ANNEXES

ANALYSE	METHODE	LQ
As – sol / sédiment		1 mg/kg M.S.
Bi – sol / sédiment	INI LINISO I 1005	5 mg/kg M.S.
Pb – sol / sédiment	NF EN ISO 17294-2	0,1 mg/kg M.S.
Sb – sol / sédiment	NF EN ISO 11885	1 mg/kg M.S.
Sn – sol / sédiment	NF EN ISO 17294-2	0,5 mg/kg M.S.
W – sol / sédiment	NF EN ISO 11885	10 mg/kg M.S
HAP – Sol /Sediments	Interne	0,05 mg/kg M.S.
COT – sol	NF ISO 10694	1000 mg/kg M.
pH - sol	NF ISO 10390	-
CEC - sol	NF EN ISO/IEC 17025:2017	-
Granulométrie laser	latorea	
(gamme 0,02 µm – 2 mm)	Interne	-
Densité de bille métalliques	Interne	-
Pb – capteur passif	Aquaref ME01	0,01 µg/échantillon

## Annexe 1 : Spécifications techniques des analyses

## Annexe 2 : Références écotoxicologiques utilisées dans le cadre de cette étude afin d'apprécier les risques associés aux teneurs en Pb, Sb et HAP dans les sols

Paramètre		Seuil	Sources
Ph	166	PNEC	INERIS 2016
10	300	NOEC max	INEI(15, 2010
Sb	80 PNEC		INFRIS 2007
	400	NOEC max	
NAP	0,69	MAC	NIPHE. 2012
	14	SRC	····· <b>···, -··</b> -
ACY	0,17	MAC	NIPHE, 2012
	9,4	SRC	
ACE	0,68	IVIAC	NIPHE, 2012
	16	SRC	
FLU	1,0 82	SRC	NIPHE, 2012
	3.6	MAC	
PHE	90	SRC	NIPHE, 2012
	0,34	MAC	
ANT	60	SRC	NIPHE, 2012
C1 T	4,8	MAC	
FLI	309	SRC	NIPHE, 2012
DVR	1,8	MAC	NIPHE 2012
T IK	53	SRC	NITTE, 2012
BaA	0,19	MAC	NIPHE, 2012
Durt	91	SRC	
СНҮ	1,6	MAC	NIPHE, 2012
	38	SRC	
BbF	0,79	MAC	NIPHE, 2012
	62	SRC	
BkF	0,79 ЛЛ	IVIAC SRC	NIPHE, 2012
	0.16	MAC	
BaP	76	SRC	NIPHE, 2012
	0.18	MAC	
dBahA	18	SRC	NIPHE, 2012
D-L'D	0,49	MAC	
Bghip	10	SRC	NIPHE, 2012
IcdD	0,38	MAC	
icur	89	SRC	NIFTIE, ZUIZ

- PNEC ou Predicted Non-Effect Concentration = seuil de toxicité défini à partir d'une revue des résultats des tests ecotoxicologiques auxquelles un facteur de sécurité est associé

- NOEC max ou Non Observed Effect Concentration max = Seuil maximal en dessous duquel aucun effet n'est observé sur l'ensemble des données disponibles

- MAC ou Maximum Acceptable Concentration = Seuil en dessous duquel aucun danger n'est à prévoir pour les organismes

- SRC ou Serious Risk Concentrations = Seuil au-dessus duquel le niveau de risque pour les organismes devient significatif.

	Humidité	рН	СОТ	CEC	0,02 - 2 μm	2 - 20 µm	20 - 63 µm	63 - 200 μm	200 - 2000 µm	> 2 mm	D. Billes	M. Billes
	%		%	meq/kg	%	%	%	%	%	%	nb/cm3	%
M1	27,8	7	6,0	162,9	3,5	23,0	22,2	8,0	10,5	32,8	0,04	1,8
M2	30,6	7,5	5,1	150,2	3,6	23,8	21,1	8,9	8,8	33,8	0,04	1,2
M3	27,8	7,5	6,9	211,8	3,8	26,2	31,2	10,6	8,7	19,4	0,00	0,0
M4	27,6	7,2	6,3	189,8	3,2	21,1	25,0	12,1	5,5	33,1	0,13	2,6
M5	22,7	6,1	4,7	133,5	3,7	25,1	26,5	12,2	14,6	18	0,00	0,0
M6	41,6	6	6,2	170,6	3,5	24,1	32,9	18,9	14,4	6,25	0,00	0,0
M7	33,3	5,6	5,6	171,1	4,1	29,2	35,7	14,4	5,8	10,8	0,04	0,4
M8	40,8	6,5	8,4	207,2	2,8	19,6	25,1	15,5	16,3	20,7	0,22	4,3
M9	42,8	6,5	7,6	223	3,5	23,7	28,7	12,0	7,7	24,4	0,26	4,1
M10	42,0	6,1	11,1	304,9	2,3	16,9	26,3	13,9	10,5	30,1	0,35	5,8
M11	34,6	6,2	9,8	241,5	2,9	20,1	27,4	11,8	15,7	22,1	0,00	0,0
M12	28,5	5,4	5,0	156,2	3,4	24,4	33,9	11,8	9,8	16,7	0,13	1,5
M13	42,8	5,9	7,9	246,7	2,3	18,2	32,7	14,7	15,8	16,3	0,39	6,4
M14	43,9		19,2	398,8	1,7	12,9	25,0	15,9	15,9	28,6	1,36	20,8
M15	41,1	6	19,6	286,5	2,0	16,2	26,3	13,6	10,5	31,4	2,54	38,4
M16	42,5	6	10,1	210,2	1,8	12,9	18,3	15,2	28,5	23,4	1,32	18,0
M17	43,7	6,1	6,2	174,2	2,5	18,7	26,8	15,6	21,5	14,9	0,00	0,0
M18	35,0	6,1	5,5	153,9	2,9	21,4	33,3	14,2	10,7	17,5	0,13	1,3
M19	38,8	5,6	5,5	155,3	3,2	23,8	33,2	15,6	12,7	11,5	0,00	0,0
M20	28,8	5,3	6,0	162,9	3,6	25,1	34,7	15,7	11,1	9,74	0,00	0,0
M21	29,7	5,5	6,3	159,6	3,6	24,7	28,5	14,0	16,4	12,8	0,00	0,0
M22	33,7	5,4	6,0	175,2	2,7	19,3	29,3	15,9	13,4	19,5	0,04	0,7
M23	32,2	6,4	5,7	132,3	2,8	21,4	30,1	14,1	14,8	16,7	0,35	5,2
M24	27,0	5,7	7,5	175,7	2,2	16,0	25,8	16,1	13,3	26,6	1,18	15,5
M25	25,3	6,2	6,4	143,8	2,6	18,6	27,6	12,2	12,7	26,4	3,46	28,9
M26	12,5	5,6	10,5	241,7	2,2	16,1	27,4	14,7	11,9	27,7	0,96	9,8
M27	31,6	5,1	9,5	225,1	2,4	17,2	27,5	17,1	16,9	18,9	0,53	7,3
M28	28,1	5,5	5,7	164,2	4,0	28,8	33,2	7,0	4,9	22,1	0,13	1,6
M29	44,6		7,6	191,9	2,2	16,6	29,3	22,9	19,0	10,1	0,18	1,2
M30	41,7	5,5	6,3	174,8	2,6	19,6	30,2	17,1	21,1	9,44	0,04	0,3
M31	30,3	5,7	4,4	136,9	2,7	19,8	30,4	21,4	18,6	7,02	0,09	1,3
M32	31,7	5,8	6,2	173,2	3,7	24,3	30,6	16,7	12,6	12,1	0,18	2,4

# Annexe 3 : Tableaux des paramètres physico-chimiques analyses dans les sols

Annexe 4 : Carte de la profondeur des sols reconstitué à partir de sondages espacés de 25 m.



# ANALYSES DES CONTAMINATIONS METALLIQUES ET EN HAP DANS LES SOLS DU BALL- TRAP DE CAPVERN (65) 2021

Elie DHIVERT, ANTHROPOSED, 235 route de St Claude, 39130, Etival

Contact : Tel : 06 88 58 20 30 Email : <u>elie.dhivert@gmail.com</u>

Marc ENJALBAL, CEN Occitanie, 26 Allée de Mycènes, 34000, Montpellier **Contact :** Tel : 05 81 60 81 90 Email : <u>marc.enjalbal@cen-occitanie.org</u>