

Mention "**Sciences de la Terre et des Planètes, Environnement**"

Parcours "**Gestion des sols et services écosystémiques**"

Diagnostic et facteurs de contamination en cuivre total  
dans un bassin versant viticole méditerranéen

Diagnosis and factors contributing to total copper contamination in a  
Mediterranean wine-growing catchment area

**Par : Manon BOUVARD**

Stage effectué à l'UMR LISAH

2 Place Pierre Viala  
Campus de la Gaillarde - Bâtiment 24  
34060 Montpellier



Sous la direction de **Guillaume COULOUMA** et **Damien RACLOT**

Mémoire en vue d'obtenir le Master M2 **Mention Sciences de la Terre et des Planètes, Environnement, Parcours Gestion des Sols et Services Ecosystémiques.**

**Soutenu le 04 septembre 2025, à Palaiseau, devant le jury composé de :**

GILLIOT Jean-Marc (AgroParisTech)

MICHELIN Joël (AgroParisTech)

MONTAGNE David (AgroParisTech)

QUANTIN Cécile (Université Paris Saclay)

## Tables des matières

I.	Introduction .....	5
I-1.	Contexte scientifique .....	5
I-2.	Etat de l'art .....	6
I-3.	Objectifs du stage et démarche .....	10
II.	Matériel & Méthodes .....	12
II-1.	Site d'étude : le bassin versant viticole de Roujan .....	12
II-2.	Facteurs testés .....	15
II-3.	Stratégie d'échantillonnage .....	17
II-4.	Analyse des teneurs et calcul des stocks .....	20
II-5.	Analyses spatiales et statistiques .....	22
III.	Résultats & discussion .....	23
III-1.	Performance des mesures XRF .....	23
III-2.	Diagnostic de contamination du bassin versant de Roujan .....	24
III-3.	Facteurs : doses appliquées cumulées .....	28
III-4.	Facteurs de la redistribution : Travail du sol et érosion .....	30
	Conclusions & perspectives .....	34
	Remerciements .....	37
	Bibliographie .....	38
	Annexes .....	43
	Annexe 1 : carte de l'état-major du XIXe siècle (1820-1866). Les zones en mauve/bleuté correspondent à de la vigne .....	43
	Annexe 2 : Histoire géologique de la région .....	43
	Annexe 3 : Fiche de description de sol vierge utilisée sur le terrain .....	44
	Annexe 4 : Méthodes de prélèvement rang/interrang, composites .....	47
	Annexe 5 : Ensemble des profils de teneurs de la campagne d'échantillonnage obtenus par analyse XRF. En abscisse, la teneur en Cu (ppm) et en ordonnées la profondeur (cm) .....	49
	Annexe 6 : Méthode de calcul des stocks .....	50
	Annexe 7 : Profils de teneurs de la parcelle AW76 .....	52
	Annexe 8 : Profils de teneurs de la parcelle AW6 .....	52
	Résumé .....	53
	Abstract .....	54

**Liste des figures :**

Figure 1 : Graphe issu de Denaix et al, 2024. Corrélation significative ( $p < 0,001$ ) Cu superficiel et durée en viticulture issu de quatre études dans différents vignobles français (Anatole-Monnier, 2014 ; Pierdet, 2020 ; Blondel, 2021 ; Ouédraogo et al., 2022), avec le nombre d'années en usage viticole obtenu via l'analyse de photographies aériennes historiques. Les points verts sont en agriculture biologique et les points rouges en agriculture conventionnelle.....	7
Figure 2 : Schéma des facteurs et des mécanismes de la variabilité spatiale du Cu. Les flèches bleues illustrent l'impact des facteurs sur les mécanismes.....	10
Figure 3 : Localisation géographique du bassin versant de Roujan, Hérault (34).....	12
Figure 4 : Coupe géologique E-W du flanc Ouest du bassin versant de Roujan, d'après Molénat, 2018.....	13
Figure 5 : Caractéristiques des sols selon les quatre domaines pédomorphologiques du BV de Roujan d'après Coulouma (2014). Les quatre items de la légende correspondent respectivement à plateau (rouge), terrassette (marron/jaune), glacis (vert) et dépression (bleu/violet).....	14
Figure 6 : Principaux mécanismes d'apports anthropiques et de redistribution du cuivre sur un profil de sol viticole.....	15
Figure 7 : Localisation des prélèvements réalisés dans les parcelles en vigne pour tester l'impact de la position selon le rang et l'interrang : a) schéma ; b) exemple sur le terrain. ....	18
Figure 8 : Carte des échantillons prélevés dans le bassin versant de Roujan en 2025 .....	19
Figure 9 : Dispositif de mesure par pXRF au laboratoire Bodenkunden und Bodenökologie de Bonn	21
Figure 10 : Comparaison et courbe de tendance entre valeurs de Cu total par les méthodes ICP-MS et XRF.....	23
Figure 11 : Carte des teneurs superficielles en Cu total sur le BV de Roujan .....	25
Figure 12 : Teneurs en Cu total selon la profondeur observés dans les profils du bassin de Roujan ...	26
Figure 13 : Carte des stocks de cuivre total issus de profils dans le bassin Roujan .....	27
Figure 14 : Boîtes à moustaches des teneurs superficielles (a) et des stocks (b) en Cu total selon l'usage actuel de la parcelle .....	28
Figure 15 : Confrontation entre stocks en Cu total et durée de l'usage viticole depuis 1885 (a); stocks de Cu anthropiques mesurés et apports anthropiques cumulés de Cu estimés par modèle (b).....	29
Figure 16 : Boîtes à moustache des teneurs superficielles (a) et des stocks (b) en Cu total selon la position par rapport au rang et l'interrang. ....	30
Figure 17 : Profil de de pente sur la parcelle AW76 et localisation des profils. Le schéma de droite indique la position du transect au sein du BV de Roujan.....	31
Figure 18 : Stocks de Cu anthropique et distribution verticale des teneurs au sein des profils de la parcelle AW76. ....	31
Figure 19 : Profil de de pente sur la parcelle AW6 et localisation des profils. Le schéma de droite indique la position de la parcelle au sein du BV de Roujan.....	32
Figure 20 : Stocks de Cu anthropique et profils de teneur de Cu total des profils de la parcelle AW76. ....	33
Figure 21 : Extrait de la carte de l'état-major (1820 – 1866). Les zones en mauve/bleuté correspondent à de la vigne.....	43
Figure 22 : Localisation du BV de Roujan sur un extrait de la carte géologique de Pézenas au 1/50000e .....	44
Figure 23 : Méthode d'échantillonnage dans un carré de cep d'une vigne en gobelet, d'après Louchart, 2001.....	47

Figure 24 : Schéma des prélèvements suivis pour la réalisation d'échantillons composites selon l'usage de la parcelle : a) en vigne ; b) usage autre que vigne ..... 48

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Facteurs testés comme déterminants de la contamination en cuivre totale à Roujan .....	16
Tableau 2 : Dose retenue pour estimer les apports anthropiques cumulés en cuivre pour chaque parcelle du bassin versant de Roujan.....	17
Tableau 3 : Tableau récapitulatifs des spécificités importantes des trois campagnes d'échantillonnage .....	17
Tableau 4 : Stocks calculés en amont et en aval des parcelles AW138, AW131, AW117, AW54 et AW91 .....	33

## Liste des abréviations

AAS : Atomic Absorption Spectrometry ou spectrométrie d'absorption atomique  
 BV : bassin versant  
 Cu : cuivre  
 EG : élément grossier  
 FPGN : fond pédogéochimique naturel  
 HF : acide fluorhydrique  
 ICP – AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ou spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif  
 ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ou spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif  
 LAS : Laboratoire d'Analyse des Sols  
 MO : matière organique  
 Ppm : partie par million, équivalent ici à  $\text{mg.kg}^{-1}$ .  
 (p)XRF : fluorescence aux rayons X (portable)  
 RMQS : réseau de mesure de la qualité des sols  
 SAU : Surface Agricole Utile

## I. Introduction

### I-1. Contexte scientifique

Le cuivre (Cu), élément trace métallique, est naturellement présent dans les sols en quantités variables mais faibles, dépendant en premier lieu du matériau parental dont est issu le sol, mais aussi des processus pédogénétiques (Denaix et al., 2023). Les teneurs naturelles en Cu dans les sols sont couramment observées dans la gamme de 2 à 20 ppm<sup>1</sup>, jusqu'à 35 ppm en cas d'anomalie naturelle (Baize, 1997) : on parle de 'fond pédogéochimique naturel' ou FPGN. Lorsque les teneurs en cuivre dans les sols sont plus élevées que ces valeurs seuil, considérées comme 'normales', on parle alors de contamination, sans considérer l'impact potentiel sur la qualité du sol (Mathieu and Lozet, 2011).

Les sols viticoles ont des valeurs souvent bien supérieures à ces seuils. En effet, les données issues du programme LUCAS soil dévoilent qu'en Europe, les sols viticoles possèdent les plus hautes teneurs en cuivre dans les 20 premiers cm avec une moyenne de 49.26 mg.kg<sup>-1</sup> lorsque la teneur moyenne (toutes occupations du sol confondues) est de 16.85 mg.kg<sup>-1</sup>. En lien à cette tradition viticole, les pays européens les plus affectés sont la France, l'Italie et l'Espagne : en France, les teneurs des sols viticoles atteignent une moyenne de 91,29 mg.kg<sup>-1</sup> (Ballabio et al., 2018).

Cette contamination cuprique des sols viticoles s'explique par l'utilisation, depuis près de 150 ans, de divers fongicides à base de sulfate de Cu, le plus connu étant la bouillie bordelaise : un mélange de sulfate de cuivre et de lait de chaux (Ca(OH)<sub>2</sub> + CuSO<sub>4</sub>). Ce fongicide est utilisé dans la lutte contre le mildiou, maladie fongique causée par le parasite *Plasmopara viticola*, un parasite de la vigne européenne *Vitis vinifera* entraînant le dépérissement des feuilles et des baies de la vigne après infection (Fontaine et al., 2021). Les symptômes se manifestent par l'apparition de tâches rouille sur les feuilles puis leur flétrissement, des moisissures sur les baies au stade de la nouaison et le développement de la rafle en forme de crosse (Carbonneau and Torregrosa, 2020). Les premières observations de vignes atteintes du mildiou ont été faites dans le vignoble bordelais en 1878, avant que la maladie ne se répande en quelques années à l'Europe entière (Delas, 1963). Millardet met au point la recette de la bouillie bordelaise dans les années 1880 (Pierdet, 2020). Le traitement fongicide est appliqué de manière préventive sur les feuilles et le tronc, mais les précipitations suivant le traitement provoquent le lessivage rapide du cuivre vers le sol où il reste stocké et s'accumule, en raison de sa forte affinité pour les composants du sol (Flores-Vélez et al., 1996).

Cette contamination, bien que peu d'études rendent compte de son impact dans des conditions réalistes d'application actuelle (Imfeld et al., 2021; Ruyters et al., 2013), présente un risque pour les vers de terre et les micro-organismes du sol (Karimi et al., 2021; Schoffer et al., 2024) et peut aussi avoir un effet phytotoxique pour les ceps de vigne comme pour d'autres cultures (Brun et al., 1998; Delas, 1963; Michaud, 2007; Trentin et al., 2019). Les organismes vivants étant indispensables au bon déroulement des processus biogéochimiques qui se déroulent dans les sols, la dégradation de l'état des communautés pourrait mener à une perte de fonctionnalité des sols, résultant en l'altération de la qualité de ceux-ci. De plus, bien que les sorties de cuivre des bassins versants soient très faibles par rapport aux doses apportées via les traitements phytosanitaires, elles peuvent être suffisantes pour contaminer les eaux de surface et souterraines et représenter un risque toxicologique et écotoxicologique pour les

---

<sup>1</sup> Les ppm, ou partie par million, sont équivalents aux mg.kg<sup>-1</sup>

systèmes aquatiques et les populations humaines (Banas et al., 2010; Nóvoa-Muñoz et al., 2007; Ribolzi et al., 2002). Les enjeux liés à l'utilisation de composés cupriques de façon récurrente depuis près de 150 ans sont donc i) à la fois d'ordre environnementaux et sanitaires en lien avec les risques liés à une importante concentration en cuivre dans les sols et dans les eaux, mais également ii) d'ordre économique et sociétal pour la filière viticole particulièrement en agriculture biologique, le cuivre étant aujourd'hui encore incontournable pour lutter contre les ravages du mildiou (Andriveau et al., 2018).

Analyser les concentrations de cuivre et leurs répartitions implique le choix du mode analytique adéquat. L'étude du cuivre dans les sols fait souvent intervenir des méthodes de spectrométrie coûteuses et énergivores (Da Silva et al., 2023). La spectrométrie par fluorescence X ou XRF, utilisée depuis les années 1990 dans les recherches pétrolières, minières ou archéologiques, se développe depuis quelques années pour l'analyse élémentaire dans les sols (Tighe et al., 2018; Weindorf and Chakraborty, 2020; Wu et al., 2012). Mesure semi-quantitative, multi-élémentaire, non-destructrice, sa facilité de mise en place et son coût faible pourraient augmenter les capacités d'analyses de contaminations agricoles en métaux pour une précision de mesure suffisante (Peralta et al., 2020; Poljak et al., 2024).

## *I-2. Etat de l'art*

### *Historique des doses de cuivre appliqué en viticulture*

Depuis le début des traitements à la fin du XIXe siècle, les quantités utilisées au cours du temps ont fortement varié, diminuant au fur et à mesure des découvertes de sa toxicité, de l'arrivée des pesticides de synthèse et des législations nationales et européennes (Denaix et al., 2023). Ainsi, de 1885 jusqu'aux 1960-1970, il y avait environ 10 traitements à la bouillie bordelaise chaque année, les quantités apportées dans les vignobles étaient de l'ordre de 15 à 50 kg/ha/an (Baize and Tercé, 2002; Juste, 1970; Karimi et al., 2021). Elles ont alors baissé avec d'une part la découverte de l'effet phytotoxique du Cu à forte concentration et le développement des pesticides de synthèse d'autre part. Différentes législations ont été mises en place avec la Commission Européenne à partir des années 2000, avec un seuil à 8 kg/ha/an (CE/473/2002), initialement uniquement pour le bio, puis un nouveau seuil en 2006 à 6kg/ha/an appliqué cette fois à tous. Depuis 2019, la Commission Européenne (CE/2018/1981) a réglementé l'apport de cuivre métal à 8 kg/ha lissé sur 7 ans, soit une moyenne annuelle de 4 kg/ha avec une dose maximale autorisée de 6 kg/ha en cas de forte pression. Les quantités historiques apportées au siècle dernier sont considérées comme un facteur majeur pour expliquer les concentrations en cuivre (figure 1) : plusieurs études montrent une corrélation positive entre l'âge des vignes et le taux de contamination en cuivre du sol (Andreeva et al., 2025; Denaix et al., 2023), bien que quelques autres auteurs ne l'observent pas (Patinha et al., 2018; Wightwick et al., 2008). Patinha (2018) dans son étude (Douro, Portugal, sols très acides pH<5 et pentus) n'observe pas de corrélation entre la concentration Cu et l'âge de la vigne, mais la vigne la plus vieille présente les teneurs de Cu

les plus élevées. Denaix et al, 2024 ont combiné le résultat de plusieurs études corrélant les teneurs de Cu en surface et le nombre d'années en vigne, disponible en Figure 1.

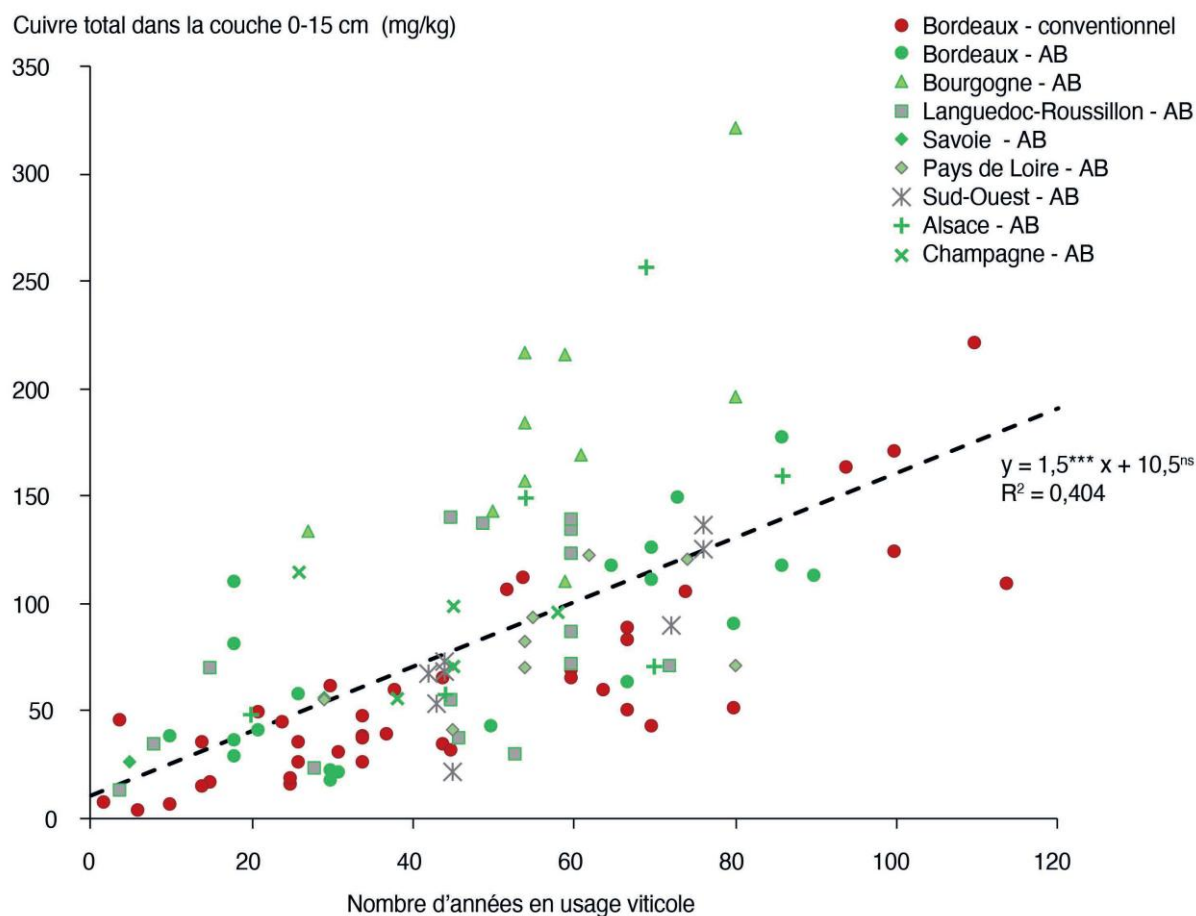


Figure 1 : Graphe issu de Denaix et al, 2024. Corrélation significative ( $p < 0,001$ ) Cu superficiel et durée en viticulture issu de quatre études dans différents vignobles français (Anatole-Monnier, 2014 ; Pierdet, 2020 ; Blondel, 2021 ; Ouédraogo et al., 2022), avec le nombre d'années en usage viticole obtenu via l'analyse de photographies aériennes historiques. Les points verts sont en agriculture biologique et les points rouges en agriculture conventionnelle.

Notons que l'organisation des vignes actuelles dominantes est celle de la vigne palissée, avec le rang sur lequel sont situés les cep de vigne et l'interrang où circulent les engins agricoles et les travailleurs. Les applications se faisant sur les vignes, il y a potentiellement une différenciation de concentration entre rang et interrang (Carbonneau and Torregrosa, 2020). Peralta (2020) fait état de variations spatiales de distribution de la contamination en cuivre dans des vignes dues à des applications non-homogènes et répétitives de bouillie bordelaise.

### Paramètres du sol

Une partie importante du cuivre apporté par l'homme sur les parties aériennes de la vigne se retrouve au sol suite au lessivage par les pluies. Du fait de sa forte affinité avec les constituants du sol comme la matière organique (MO), argiles, oxydes de fer et de manganèse (Baize, 1997; Flores-Vélez et al., 1996; Komárek et al., 2010; Pierdet, 2020), le cuivre s'y fixe et s'y accumule au fil du temps. Ainsi, 95 à 99% du Cu dans le sol est associé à la phase solide. Cette variabilité est notamment liée au pH de la solution du sol, car il affecte les mécanismes de rétention du Cu sur la phase solide (Celardin et al., 2003). Plus la solution du sol est acide,

plus le Cu peut se retrouver sous forme mobile (Fernández-Calviño et al., 2008). Cette faible part de Cu mobile existant dans la solution du sol est sous forme majoritairement adsorbée à la MO dissoute (complexes organo-métalliques solubles). Il existe des processus de transfert du Cu en profondeur par lessivage et lixiviation mais ceux-ci sont très faibles (Pierdet, 2020). Il existe cependant quelques cas pour lesquels les migrations du Cu vers les horizons profonds du sol sont massifs (Baize, 1997) : si le sol présente une acidité extrême, si le processus de gleyification est en cours ou lorsque la proportion d'argile est très faible dans les sols cultivés.

En cas de ruissellement suffisant, il est transporté via les légères particules en suspension comme les argiles (Babcsányi et al., 2016). Il peut ainsi être transféré dans les eaux de drainages, avec des variations selon la période de l'année (Banas et al., 2010; Filipović et al., 2023; Imfeld et al., 2020; Meite et al., 2018; Pierdet, 2020). Il est ainsi mesuré dans les eaux et les sédiments en aval des vignes, notamment dans les bassins de rétention (Banas et al., 2010; Ribolzi et al., 2002). L'exportation de cuivre du sol se fait donc principalement par le ruissellement de surface. En général, les exportations de cuivre hors des bassins versants de tête (quelques km<sup>2</sup>) sont faibles par rapport aux apports. Par exemple, Babcsányi (2016) a montré sur un petit bassin versant alsacien que 1% du Cu total était exporté par ruissellement dont 16% sous forme dissoute, la majorité étant liée à des argiles voire à des éléments légèrement plus grossiers en cas d'événement intense. Droz (2021) indique que l'export net de cuivre total est de deux ordres de grandeur inférieur à ses apports à l'échelle européenne.

### *Travail du sol et amendements organiques*

Le travail du sol est une pratique courante en vigne. On distingue le travail du sol superficiel, sur 20 cm environ, annuel à pluriannuel, du défonçage profond à 60-70 cm lors de l'arrachage des anciens ceps et du renouvellement de la vigne (Carbonneau and Torregrosa, 2020; Coulouma et al., 2006). Il va avoir pour effet d'homogénéiser la concentration en cuivre sur la profondeur travaillée (Brun et al., 1998; Pierdet, 2020).

Raclot (2009) montre que les pratiques de travail du sol menées en vigne impactent l'érosion hydrique : en contexte méditerranéen sous un régime de pluies peu fréquentes et violentes, l'érosion est plus forte dans les parcelles avec désherbage chimique intégral et sans travail superficiel régulier, les parcelles régulièrement travaillées superficiellement présentant des taux d'érosion plus faibles. L'étude montre également que l'érosion à l'échelle du BV ne peut être considérée comme la somme des érosions de chaque parcelle, en raison des dynamiques de transport et de re-déposition.

Certaines pratiques peuvent également avoir un impact sur la rétention du Cu en modifiant les paramètres du sol comme l'apport d'amendements organiques qui favorise la rétention du Cu (Besnard et al., 2001; Patinha et al., 2018).

### *Climat*

Le contexte climatique peut impacter à la fois les apports de cuivre, en offrant des conditions plus ou moins propices au développement des maladies fongiques et au lessivage des traitements sur les ceps, mais aussi les redistributions. Les plus fortes teneurs en Cu observées en sols viticoles, atteignant 3216 mg.kg<sup>-1</sup> (Komárek et al., 2010; Mirlean et al., 2007), sont liées au climat chaud et humide, propice au mildiou. Cependant, Pietrzak and McPhail (2004) et Wightwick (2008) indiquent que les quantités apportées de Cu seraient moins influencées par le contexte climatique que par les choix 'individuels' des viticulteurs.



Dans leur étude, Droz (2021) suggèrent que trois variables, à savoir les précipitations, l'aridité et la quantité de carbone organique du sol, sont responsables de 45% de la distribution du cuivre total en Europe. Imfeld (2020) montrent que l'intensité de la pluie impacte le lessivage du cuivre en surface par le ruissellement. L'intensité des précipitations, en présence d'une pente, impacte les transports latéraux du cuivre via des mécanismes de transports colloïdaux majoritaires et non plus dissous (Filipović et al., 2023). Patinha (2018) explique, dans son étude en contexte de forte pente, que ce sont les événements de moyenne intensité qui déplacent le plus de Cu car ce sont les particules les plus fines, auxquelles le Cu est adsorbé, qui sont alors mobilisées préférentiellement.

### *La topographie/morphologie du terrain*

La topographie est également un élément important du paysage influençant l'érosion hydrique, en lien fort avec la hauteur d'eau et l'intensité des précipitations et donc indirectement avec le climat comme vu ci-dessus. L'eau qui va ruisseler au cours des épisodes de crues va avoir tendance à transporter différentes formes chimiques du cuivre (Filipović et al., 2023), dont une grande partie sous forme adsorbée aux particules de sol mobilisées par érosion hydrique. Patinha (2018) étudie des vignes présentant de fortes pentes au Portugal, et montre l'export important des particules en analysant les sédiments accumulés dans les barrages en contrebas. Bensa (2024) rend compte des redistributions de cuivre liées à la pente, avec son accumulation dans les parties basses de la pente. Andreeva (2025) met en avant le lien entre la teneur en cuivre total, le taux de matière organique, le degré de pente et la forme de la pente en observant les processus de redistribution du Cu et de la MO engendré par la pente, conclusions qui rejoignent celle de Pham et al., (2022). La plus grande accumulation de cuivre est observée dans la partie du milieu ou du bas de pente selon la morphologie du terrain. Andreeva (2025) propose que la forme de la pente est la variable qualitative la plus importante pour la distribution spatiale du cuivre total au sein de la parcelle. Rusjan (2007) compare les teneurs en Cu du sol en fonction de la morphologie dans des vignes de Slovénie, et trouve des variations, avec les teneurs les plus fortes dans les terrasses, suivies par les plateaux puis les plaines.

Au final, pour comprendre la variabilité spatiale des distributions de cuivre à l'échelle du paysage viticole, quatre mécanismes sont importants à prendre en compte, à savoir les apports cumulés de cuivre, sa rétention ou mobilisation dans le sol et les redistributions latérales (parfois jusqu'à export du Cu) et verticales. Ces processus résultent de l'action de mécanismes en jeu : les apports de Cu, sa rétention dans le sol, l'érosion hydrique qui l'affecte et le travail du sol. Ces mécanismes peuvent entièrement ou partiellement naturels ou anthropiques et sont dépendants d'une ou de plusieurs variables, également naturelles ou anthropiques. La Figure 2 montre bien la complexité des différents facteurs dans les

mécanismes, et des mécanismes sur les processus, rendant difficile la possibilité d'isoler les facteurs pour déterminer leur impact précis.

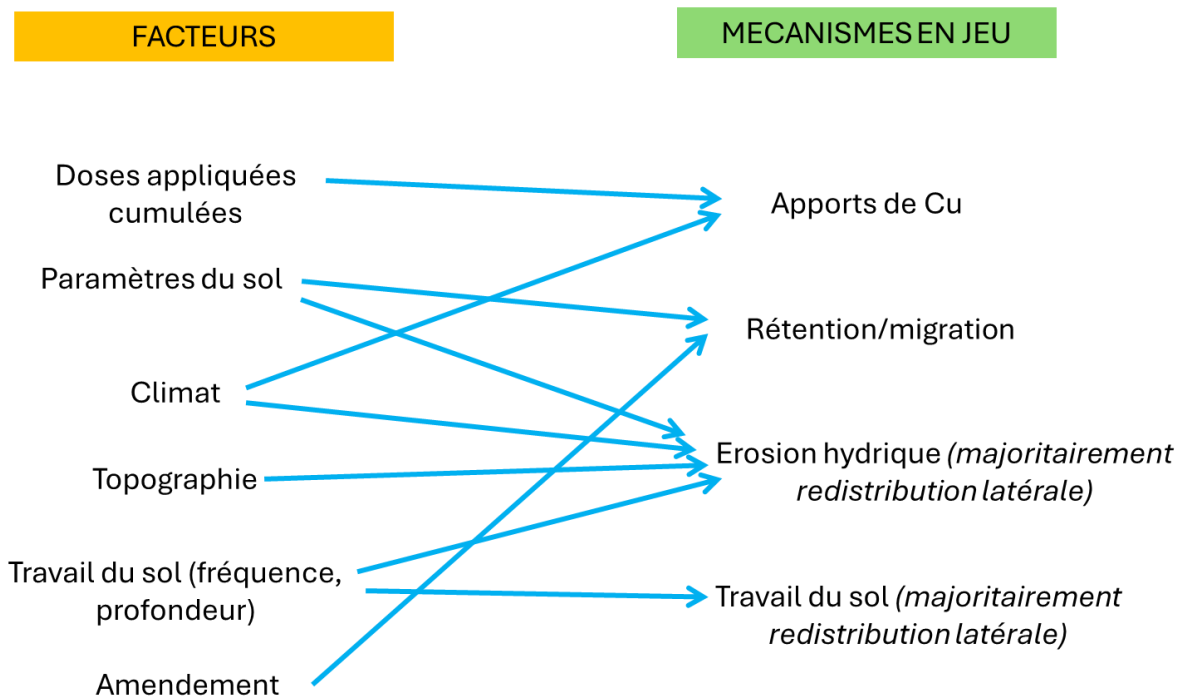


Figure 2 : Schéma des facteurs et des mécanismes de la variabilité spatiale du Cu. Les flèches bleues illustrent l'impact des facteurs sur les mécanismes.

Nous remarquons que, dans la grande diversité d'études traitant de la présence de cuivre dans les sols viticoles, les analyses de surface sont beaucoup plus représentées que les analyses de profils entiers d'une part, et les analyses de la variabilité intra-parcellaire sont aussi peu nombreuses.

### I-3. Objectifs du stage et démarche

Cet état de l'art montre que, pour comprendre et évaluer un niveau de contamination en cuivre dans des sols viticoles, plusieurs mécanismes interviennent qui sont eux-mêmes pilotés par une pluralité de facteurs.

Dans ce contexte, ce travail cherche à évaluer la contamination en cuivre total d'un bassin versant viticole méditerranéen et d'améliorer la compréhension des facteurs de cette distribution. Plus spécifiquement, les objectifs du stage ont été de :

1. Déterminer la pertinence du XRF pour la quantification de la contamination cuprique dans les sols viticoles ;
2. Proposer un diagnostic de contamination en cuivre total du bassin versant ;
3. Identifier les facteurs majeurs de la contamination du cuivre sur le bassin.

Cette étude a été menée sur le bassin versant de Roujan, petit bassin viticole méditerranéen typique, qui fait l'objet d'études depuis les années 1990. Les facteurs testés dans cette étude

concernent les pratiques agricoles (notamment les apports de cuivre et le travail du sol), les caractéristiques topographiques, et les processus de redistribution du sol par érosion hydrique. Un plan d'échantillonnage comprenant des prélèvements de sol en surface et sur des profils pédologiques a été conçu et mis en œuvre afin d'explorer la variabilité de la contamination au sein du bassin versant et le rôle des facteurs pré-identifiés ci-dessus. Les teneurs en cuivre ont été analysées selon une technique analytique classique (ICP-MS) et par la méthode XRF sur une partie des échantillons afin de qualifier la pertinence du XRF à quantifier les teneurs en cuivre en contexte viticole. Des cartes de contamination en cuivre ont été établies pour les teneurs en surface (0-10 cm) et pour l'ensemble du profil via l'estimation des stocks de cuivre. Pour finir, des analyses statistiques ont été menées pour identifier l'importance des différents facteurs testés et tirer des enseignements en matière de plan d'échantillonnage pour de futurs diagnostics à l'échelle de paysages viticoles.

## II. Matériel & Méthodes

### II-1. Site d'étude : le bassin versant viticole de Roujan

L'étude a été menée sur le bassin versant de Roujan, qui est un bassin majoritairement viticole historique, comme en témoigne la carte de l'état-major du XIXe siècle (1820-1866) disponible en annexe 1. Le site, qui fait l'objet d'un suivi scientifique depuis les années 1990 par le laboratoire LISAH (programme Allegro-Roujan), fait partie de l'Observatoire Méditerranéen de l'Environnement et de l'Eau (OMERE). Son objectif est d'améliorer la compréhension du fonctionnement des hydrosystèmes cultivés en domaine méditerranéen (Molénat et al., 2018). Un important équipement hydro-météorologique (station météorologique, pluviographes et pluviomètres, canal jaugeur type Venturi à l'exutoire, sites tensionneutoniques, piézomètres) y a été mis en place.

#### Situation hydrogéographique

Ce bassin de tête de 0,91 km<sup>2</sup> appartient au bassin versant de la Peyne (177 km<sup>2</sup>) dont l'axe d'écoulement est orienté Nord-Sud, lui-même sous-bassin du fleuve Hérault (2500 km<sup>2</sup>). Il se situe dans le département de l'Hérault, à 60 km à l'ouest de Montpellier et 20 km au Nord-Est de Béziers (43.498°N et 03.328°E). La localisation du bassin est illustrée dans la Figure 3. Son altitude couvre une amplitude allant de 75 à 125 m.

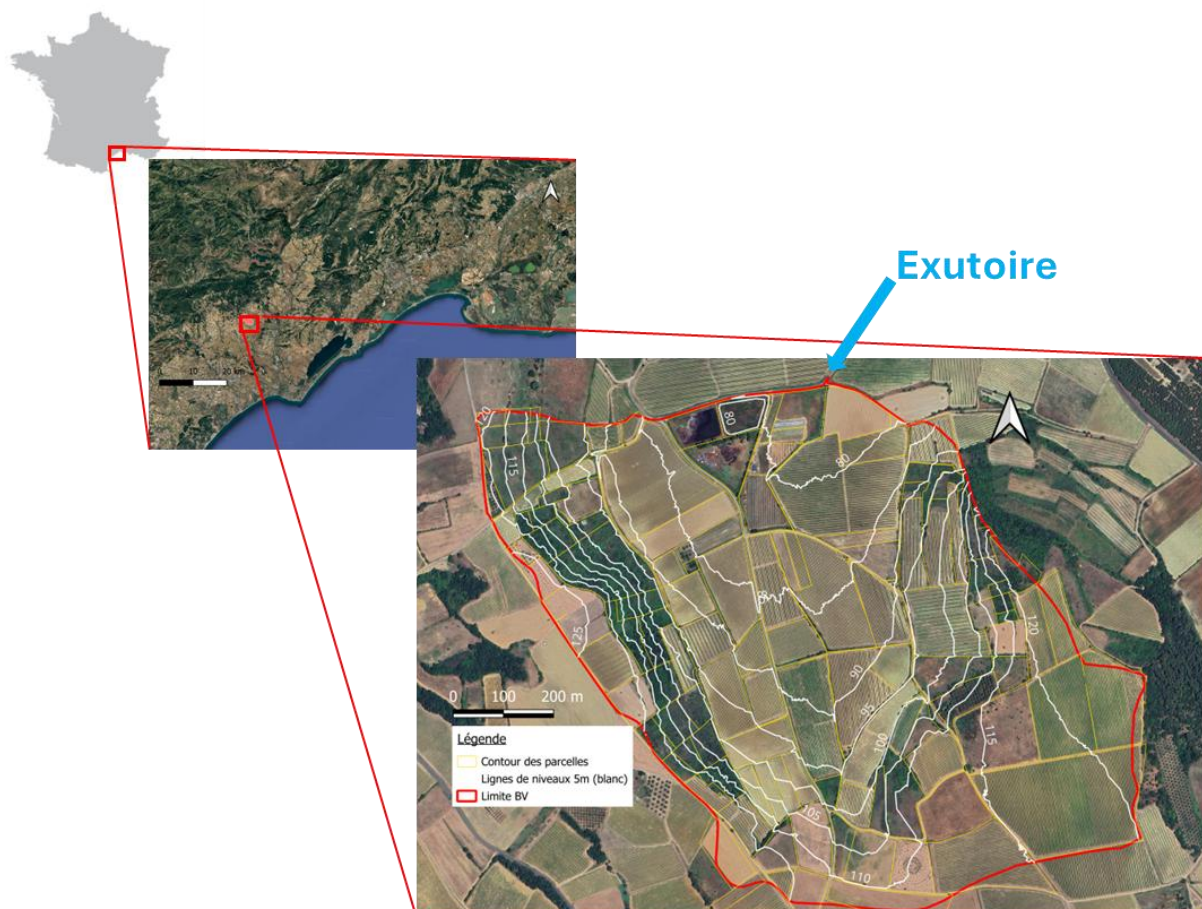


Figure 3 : Localisation géographique du bassin versant de Roujan, Hérault (34)

### Caractéristiques climatiques

Le bassin versant de Roujan se situe sous un climat de type méditerranéen sub-humide à saison sèche prolongée. Les précipitations annuelles y sont en moyenne de 650 mm, leur maximum étant en octobre et février, et l'évapotranspiration potentielle annuelle de 1100 mm atteignant un maximum en juillet. Les précipitations sont souvent assez intenses et présentent une forte variabilité à la fois intra-annuelle et interannuelle. Des épisodes d'orages violents et pluies diluviennes entraînant des crues surtout en automne, nommés épisodes cévenols ou méditerranéens, sont caractéristiques de la région. Les températures quotidiennes présentent des moyennes annuelles de 10-20°C, avec janvier comme mois le plus froid (3-11°C) et juillet comme mois le plus chaud (18-30°C). Le BV est soumis à plusieurs régimes de vent, le vent dominant étant la tramontane (orienté NW) avec des vitesses excédant souvent 6 m/s (Andrieux et al., 1993).

Ce contexte climatique, caractérisé par des températures chaudes, des épisodes prolongés de sécheresse suivis d'orages violents et de fortes précipitations a un impact important sur les sols et particulièrement l'érosion hydrique qui l'affecte (Raclot et al., 2009).

### Géologie, pédologie et géomorphologie

Hormis la chaîne hercynienne de la Montagne Noire au Nord, l'histoire géologique de la région est caractérisée par les différentes phases de transgression et régression de la mer, marquée tectoniquement par les orogénèses alpines et pyrénéennes. L'histoire du bassin s'inscrit principalement dans une histoire plus récente liée à la subsidence de la zone et les allées et venues de la mer aux Miocène et Pliocène dans un climat épicontinental, entre dépôts marin et fluviatiles (Andrieux et al., 1993; Coulouma, 2008; Dercourt, 2002). Les pentes et le fond de vallée se caractérisent par une molasse miocène calcaire, composée de limons argileux et sables, et des calcaires lacustres du Pliocène armant le plateau et le haut des cuestas qui entourent le bassin à l'est et à l'ouest (Figure 4). Une description plus détaillée de l'histoire géologique du BV est disponible en annexe 2.

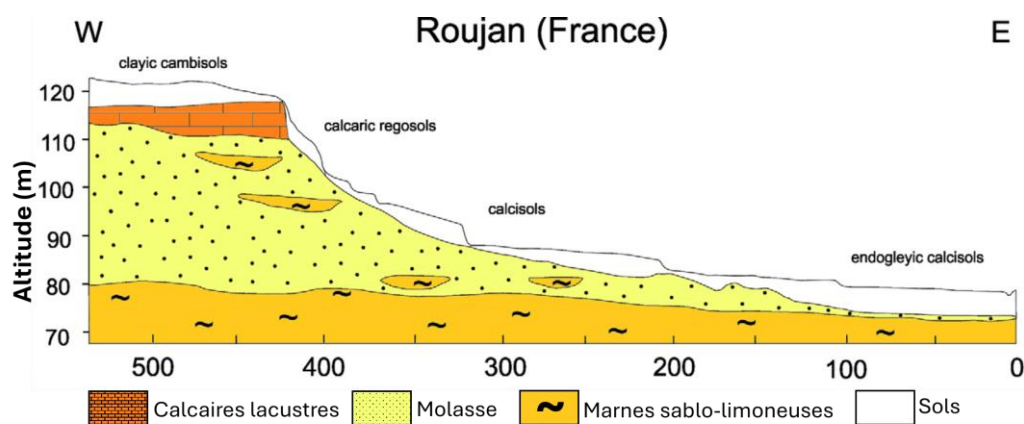


Figure 4 : Coupe géologique E-W du flanc Ouest du bassin versant de Roujan, d'après Molénat, 2018



L'histoire et les formations géologiques de la région impactent directement sa morphologie et les sols qui se sont développés par la suite. Cette organisation à l'échelle du paysage peut se distinguer selon quatre domaines principaux (Coulouma, 2014) :

1. Le plateau (PL, 25 ha) : le plus haut en altitude (125m), le substrat correspond à des matériaux datés du plio-villafranchien. Il présente des sols caillouteux avec une texture sablo-argileuse ou limono-argileuse, identifiés comme Fersialsols et Calcosols. L'organisation permet la mise en place de nappes perchées temporaires ;
2. Les terrassettes de versant (TE, 30 ha) : pentes les plus fortes du bassin (10-20%) historiquement aménagées de façon anthropique. Les sols, peu épais (<1m), calcaires, à texture limono-sableuse sont identifiés comme Colluviosols calcaires ;
3. Le glacis (GL, 24 ha) : zone aux pentes plus douces (2-7%) avec des sols plus épais, calcaires, peu caillouteux, texture limoneuse, de nouveau identifiés comme Colluviosols calcaires ;
4. La dépression centrale (DE, 12 ha) : la plus faible en altitude (75-80m), zone d'accumulation à nappe permanente. Les sols sont profonds à très profonds (>2m), caillouteux, calcaires, à texture limoneuse ou argileuse. Ils sont identifiés comme des Colluviosols réductiques.

Carte des sols au 1/5000ème du site

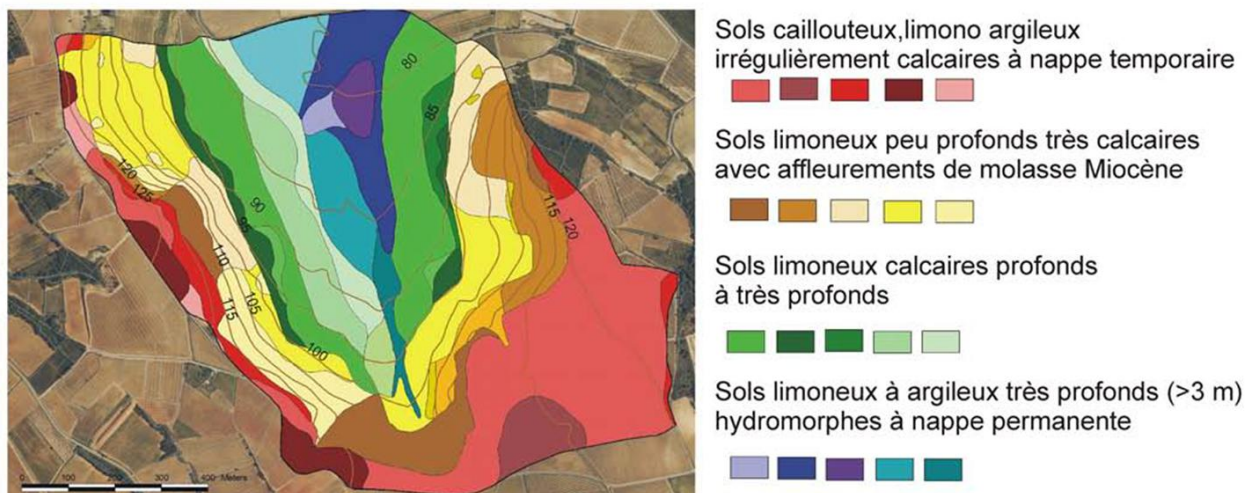


Figure 5 : Caractéristiques des sols selon les quatre domaines pédomorphologiques du BV de Roujan d'après Coulouma (2014). Les quatre items de la légende correspondent respectivement à plateau (rouge), terrassette (marron/jaune), glacis (vert) et dépression (bleu/violet).

### Fonctionnement hydrologique et érosif en lien avec les fossés

Un réseau dense de 11 km de fossés agricoles, d'environ 1 m de profondeur et de 1 m de largeur, interceptant les eaux de surface ceinturent partiellement les parcelles ou regroupements de parcelles. Ces fossés récupèrent ainsi une large majorité du ruissellement survenu sur les parcelles (Andrieux et al., 1993) pour l'évacuer hors du bassin et éviter la concentration du ruissellement sur les parcelles à l'aval. Ces fossés ont donc un fort rôle sur l'hydrologie et l'érosion du bassin versant. En captant rapidement le ruissellement produit sur les parcelles, ils interceptent également les flux érosifs et limitent les redistributions de sédiments entre les parcelles. Comme on le verra dans ce document, il existe cependant de fortes redistributions de sols, du fait de l'érosion hydrique, au sein des parcelles elles-mêmes.

### Usage des sols

Le bassin de Roujan se compose de 237 parcelles et la viticulture y est majoritaire, occupant actuellement 60 % de la surface agricole utile (SAU). Elle est cependant en forte baisse depuis plusieurs décennies : elle était de 81% en 1992 (Andrieux et al., 1993) et de 67.5% en 1996 (Louchart, 1999). Cette baisse s'explique par la déprise agricole d'une part entraînant le développement de friches et du changement de cultures d'autre part (développement du maraîchage et de l'arboriculture comme les oliviers). Le reste de la SAU est occupé par d'autres cultures et de la friche (friches et garrigues : 3.2% de la SAU en 1992). En vigne, moins d'une dizaine de parcelles sont cultivées en agriculture biologique et ce depuis une période relativement récente (moins de 10 ans) et seul un exploitant viticole y est converti, équivalent à environ 10 % de la surface exploitée en vigne.

Les pratiques sur le site ont évolué. Les vignes, autrefois plantées 'en gobelet', ont été remplacées majoritairement par des plantations palissées entre les années 1970 et 2000, en lien avec le développement de la mécanisation. Dans les années 1990, le désherbage chimique intégral était la pratique dominante (70-75% de la superficie en vigne) et la combinaison d'un désherbage chimique dans le rang et mécanique dans l'interrang était moins représentée (21 à 26%), le désherbage mécanique intégral n'étant que très peu présent (4-5%), (Louchart, 1999). Aujourd'hui, la pratique majoritaire observée correspond à un désherbage chimique du rang et un désherbage mécanique de l'interrang.

Pour conclure, le bassin versant de Roujan est un bassin versant viticole typique du sud de la France méditerranéen, fortement anthropisé et avec une longue histoire en viticulture. Il possède un substrat meuble et calcaire, en proie à des processus d'érosion hydrique intenses liés à l'alternance de sécheresse et de précipitations violentes d'une part, et des pratiques viticoles conventionnelles avec peu de couvert végétal dans l'interrang. Les pratiques viticoles ont fortement évolué au cours des dernières décennies, avec l'abandon de la culture traditionnelle des vignes en gobelet pour des vignes palissées, une période de quelques dizaines d'années où le désherbage chimique intégral a été la pratique dominante, aujourd'hui remplacée par un désherbage utilisant les deux modalités, ainsi que quelques conversions récentes à l'agriculture biologique.

### II-2. Facteurs testés

La Figure 6 schématise les principaux mécanismes d'apport anthropique et de redistribution latérale et verticale du cuivre au sein d'un profil de sol. Les facteurs de contamination du sol en cuivre testés dans cette étude doivent rendre compte de ces mécanismes identifiés dans la dynamique du cuivre total. Ils sont synthétisés dans le Tableau 1.

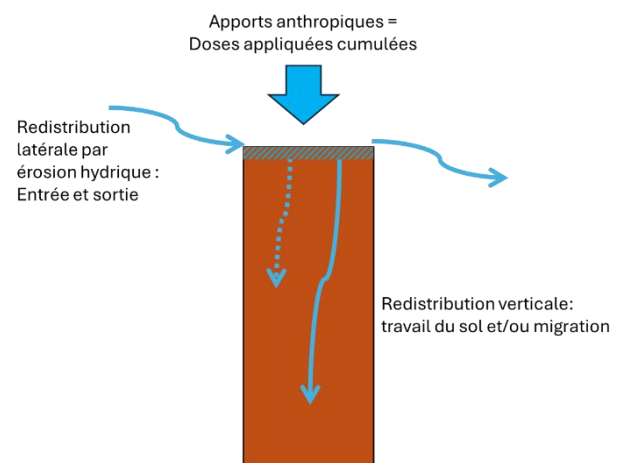


Figure 6 : Principaux mécanismes d'apports anthropiques et de redistribution du cuivre sur un profil de sol viticole

<b>La contamination en cuivre est-elle impactée au premier ordre par</b>	<b>Facteurs testés</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>les apports anthropiques uniquement ?</li> </ul>	Occupation du sol actuelle
	Nombre d'années en usage viticole
	Estimation des apports cumulés
<ul style="list-style-type: none"> <li>la distance au rang ?</li> </ul>	Position par rapport au rang/interrang
<ul style="list-style-type: none"> <li>les opérations de travail du sol ?</li> </ul>	Travail du sol (superficiel et profond)
<ul style="list-style-type: none"> <li>l'érosion hydrique ?</li> </ul>	Position dans la toposéquence

Tableau 1 : Facteurs testés comme déterminants de la contamination en cuivre totale à Roujan

L'occupation des sols est suivie chaque année depuis 1992 dans le cadre de l'observatoire OMERE. La détermination du nombre d'années en usage viticole, depuis 1885, a été estimée à partir de l'examen des photographies aériennes historiques disponibles sur le site gouvernemental [Remonter le temps - IGN](#) et Google Earth, et des connaissances acquises dans le cadre de l'observatoire pour la période post-1992. L'examen de ces données a également permis d'identifier les mutations suivantes : délaissement de la culture en gobelet pour la vigne palissée, date approximative du dernier renouvellement de vigne, augmentation de la taille moyenne des parcelles par rassemblement, abandon des vignes de versants principalement vers des friches, quelques transitions vers les céréales, l'arboriculture ou le maraîchage dans la dépression aval du bassin, et un recours plus fréquent à l'enherbement de l'interrang.

Une estimation des apports cumulés en cuivre anthropique depuis 1885 a été élaborée en croisant l'occupation du sol en vigne avec les doses moyennes appliquées au cours du temps, doses baissant progressivement en lien avec le contexte géo-politico-scientifique et les réglementations européennes (Tableau 2). La valeur retenue dans le modèle pour chaque période correspond approximativement à la valeur moyenne de la fourchette des quantités moyennes de cuivre appliquées pour chaque période, telles que identifiées dans le premier paragraphe de l'état de l'art.



Période	1885-1946	1946-1960	1960-2000	2000-2025
Doses appliquées selon la littérature (kg/ha/an)	10-50	10-50 baisse évoquée mais non quantifiée (Denaix)	baisse évoquée non quantifiée	8 puis 6 puis 4
Dose retenue dans le modèle (kg/ha/an)	30	25	15	6

Tableau 2 : Dose retenue pour estimer les apports anthropiques cumulés en cuivre pour chaque parcelle du bassin versant de Roujan

Le test de plusieurs positions par rapport au rang sera décrit dans le plan d'échantillonnage. Le travail du sol est suivi depuis 1992. Pour les parcelles de vigne, il consiste principalement en des travaux superficiels (10-15 cm) pour gérer la végétation dans l'interrang, et en un labour très profond, appelé défonçage, de l'ordre de 60 cm, lors du renouvellement des vignes. La position dans la toposéquence est analysée grâce à des données lidar haute résolution acquises sur le bassin versant en 2021 dans le cadre de l'IR OZCAR.

### II-3. Stratégie d'échantillonnage

Pour répondre aux objectifs fixés dans ce mémoire, la stratégie d'échantillonnage a été subdivisée en trois campagnes décrites dans le Tableau 3. Les échantillons ont été prélevés à la tarière, de janvier à mai 2025. Les emplacements sont présentés sur la Figure 8.

Campagne	Nombre et type	Prélèvement	Description pédologique	Plusieurs positions p/r au rang	Amont/aval	Usage autre que vigne
PR	13 profils	Par horizon	Simplifiée	Non	1 parcelle	4
PN	49 Profils	Chaque 10 cm	Complète	Oui souvent : A/B/C	6 parcelles	3
B	152 Points	Composite de 3 prélèvements en surface (0-10 cm)	Non	Oui : A/C	non	45

Tableau 3 : Tableau récapitulatifs des spécificités importantes des trois campagnes d'échantillonnage

La **campagne PR** correspond à la revisite de fosses réalisées en 1992, pour lesquelles des mesures en cuivre sont disponibles (programme Allegro-Roujan). Il s'agit de 13 profils, réalisés

à la tarière à l'emplacement approximatif des fosses de 1992. Une description pédologique simplifiée y a été faite. Les prélèvements ont été faits uniquement par horizon.

La **campagne PN** comprend 49 profils complémentaires, choisis pour tester la position par rapport au rang (position A/B/C, cf. Figure 10) et/ou la position dans la toposéquence au sein de la parcelle et/ou les pratiques liées au travail du sol et/ou l'usage du sol et/ou le domaine pédo-morphologique. Une description pédologique complète (voir fiche en annexe 3) a complété les prélèvements qui ont été fait par tranches de 10 cm et par horizon. Pour ce mémoire, seuls les échantillons par tranches de 10 cm ont été analysés.

La **campagne B** comprend 152 prélèvements composites superficiels (0-10 cm) pour couvrir la quasi-totalité des parcelles du bassin. Pour les parcelles actuellement cultivées en vigne, deux prélèvements ont été réalisés : un au sein du rang (position A) et un autre au centre de l'interrang (position C).

En usage en vigne, plusieurs localisations ont été testées pour évaluer l'impact de la position par rapport au rang et à l'interrang. Elles sont référencées comme positions A, B ou C comme indiqué sur la Figure 7. Une description plus exhaustive des différentes méthodes de prélèvements est disponible en annexe 4.

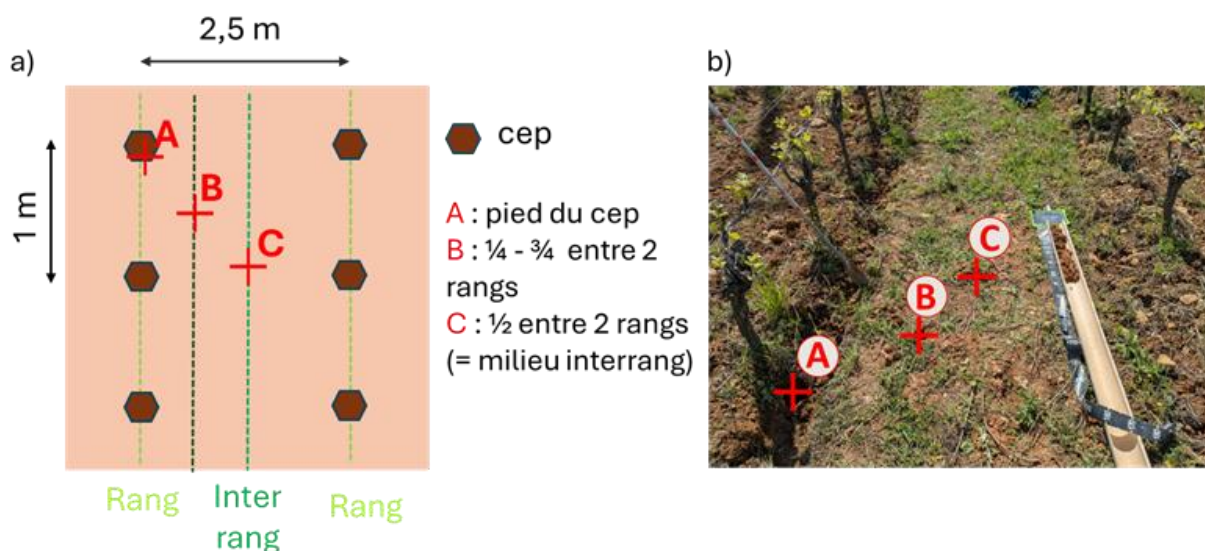


Figure 7 : Localisation des prélèvements réalisés dans les parcelles en vigne pour tester l'impact de la position selon le rang et l'interrang : a) schéma ; b) exemple sur le terrain.



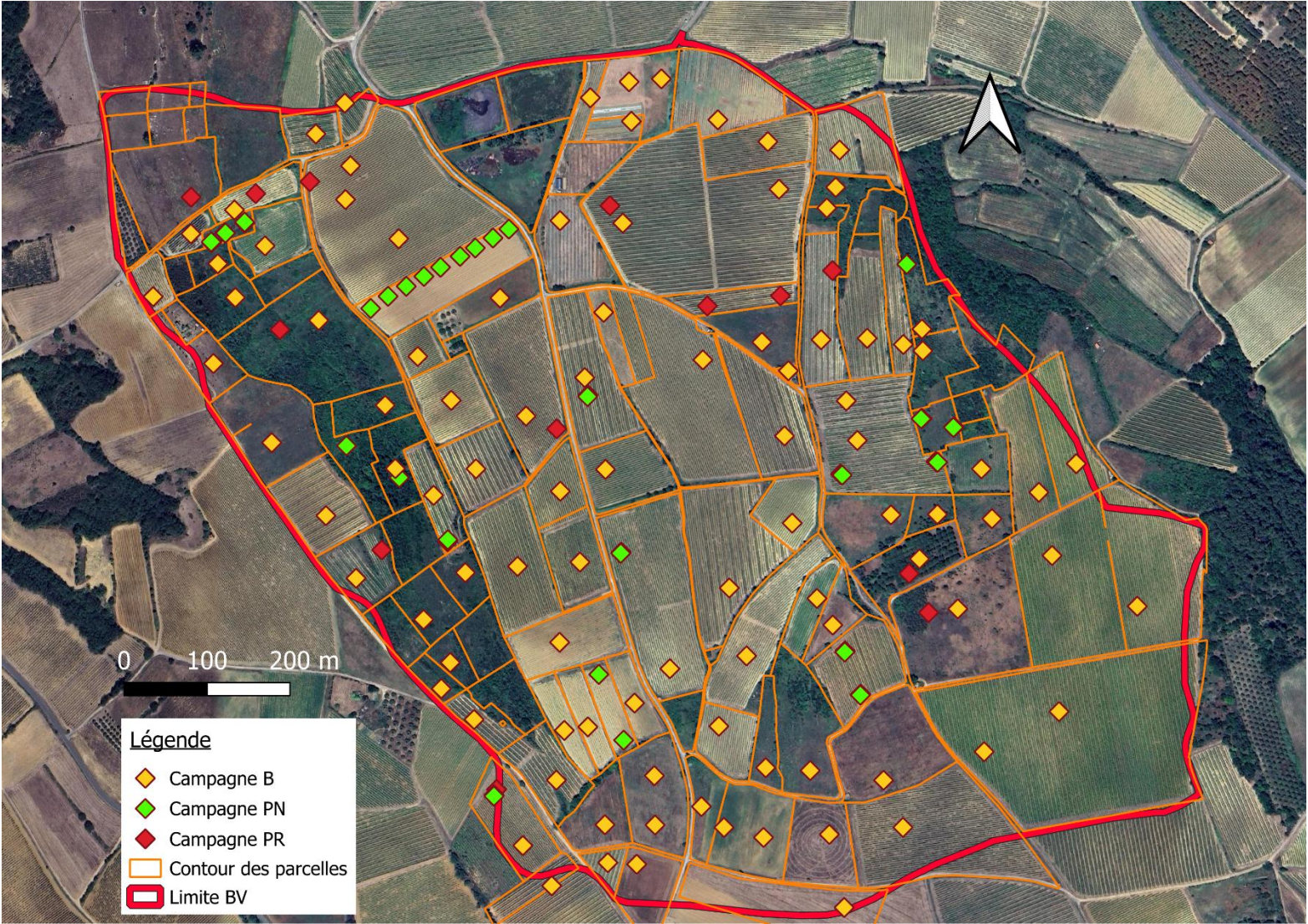


Figure 8 : Carte des échantillons prélevés dans le bassin versant de Roujan en 2025

## II-4. Analyse des teneurs et calcul des stocks

La mesure du Cu total est traditionnellement menée avec des méthodes de spectroscopie comme l'ICP-MS, l'ICP-AES, l'AAS. Elles sont précises mais présentent un coût et un délai important, tout en nécessitant une préparation des échantillons faisant intervenir des acides, entraînant la production de déchets dangereux (Weindorf and Chakraborty, 2020).

La spectroscopie par fluorescence X ou XRF développée depuis les années 1990 et principalement utilisée par les secteurs miniers et pétroliers, rencontre depuis une dizaine d'années un fort engouement dans des domaines plus vastes comme l'archéologie ou l'agronomie. L'apparition d'instruments portables (pXRF) offre la possibilité de faire des analyses multi-élémentaires *in situ* ou en laboratoire pour un coût modéré et une grande rapidité de mesure. Cependant, c'est une méthode semi-quantitative présentant des limites dans la précision des résultats, avec des seuils de détection plus élevés que les autres méthodes (Da Silva et al., 2023; Duée et al., 2019; Weindorf and Chakraborty, 2020).

La mesure du Cu par XRF dans les sols a commencé avec l'analyse de sols pollués de façon industrielle (Tighe et al., 2018; Wu et al., 2012). Quelques études récentes menées sur les contaminations en cuivre dans des agricoles montrent des résultats probants par rapport aux analyses traditionnelles pour une gamme de 50 à 450 ppm (Poljak et al., 2024) avec une nette amélioration de la précision des mesures avec une préparation adéquat, à savoir séchage et broyage (Peralta et al., 2020)

### Analyse traditionnelle par HF et ICP-AES

Les analyses ont été menées au laboratoire d'analyse des sols (LAS) INRAE d'Arras en suivant les procédures des normes NF X 31-147 et NF ISO 14869-1. Dans cette méthode, les échantillons préalablement calcinés sont mis en solution dans un mélange de d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) aboutissant à l'élimination de la silice par évaporation. Les acides forts utilisés sont également éliminés par évaporation en fin de réaction puis l'échantillon est repris dans une solution diluée de  $\text{HNO}_3$ . Cette méthode a été déployée sur 63 échantillons de sols sélectionnés pour couvrir une large gamme de variabilité des teneurs en cuivre, pour lesquels une mesure par fluorescence X a également été réalisée.

### Analyse par fluorescence X (XRF)

Les XRF portables rendent possibles la mesure *in situ* des concentrations totales de métaux. Pour notre étude, nous avons décidé de réaliser les mesures au laboratoire, sur des échantillons séchés, broyés et tamisés, afin de maximiser la précision de mesures (Weindorf and Chakraborty, 2020). Ce mode opératoire permet par ailleurs de s'affranchir des autorisations pour le transport et la manipulation du XRF sur le terrain, en raison des risques associés à la machine (source de rayons X).

La préparation des échantillons a consisté à les sécher à l'étuve à une température de 40°C et sur une durée de 48h minimum, ils ont ensuite été broyés finement à la main dans des mortiers en porcelaine afin d'éviter toute contamination puis tamisés à sec à 2 mm. Les éléments grossiers ont été évacués et une petite quantité (~ 10 mL) de la terre fine broyée



a été prélevée puis mise sous capsule adaptée à l'analyse. La terre fine restante a ensuite été remise dans le sachet plastique d'origine puis stockée dans la pédothèque du laboratoire, ouvrant la possibilité de futures analyses comme le carbone.

La teneur en Cu total de l'ensemble des échantillons prélevés a été déterminée par XRF portable ou pXRF. Les mesures ont été réalisées à l'Université de Bonn, au sein du département de Sciences et Ecologie du Sol. L'appareil utilisé est un analyseur mobile NITON XL3t (Thermo Scientific, Tewksbury, MA), permettant l'analyse simultanée de 25 éléments de S à U. Les paramètres de l'appareil ont été réglés sur le mode 'Mining and Minerals' pour la calibration. L'appareil a été soumis à un purgeage à l'hélium durant les analyses afin d'améliorer la sensibilité des mesures. En dessous d'une valeur minimale pour chaque élément, l'analyseur pXRF renvoie la valeur LOD (Limit of detection). Pour le cuivre, cette valeur se situe autour de 15 à 20 ppm. L'analyse de chaque échantillon a été réalisée via trois répétitions de 90s en différents points de la capsule, sauf dans certains cas de répétitions de mesures sous la limite de détection (LOD). L'appareillage en place est visible dans la Figure 9.



Figure 9 : Dispositif de mesure par pXRF au laboratoire Bodenkunden und Bodenökologie de Bonn

### Calcul du stock de cuivre d'origine anthropique

Le FPGN a été estimé à 10 ppm, estimé dans les couches profondes (supérieures à 80 cm) et en tenant compte des valeurs moyennes dans la région.

Le stock d'origine anthropique en cuivre total a été calculé selon la formule suivante :

$$Stock_{profil} = \sum Stock_{horizon}$$

$$Stock_{horizon} = Proportion_{TF} \times densité_{apparente} \times (Teneur_{Cu_{total}} - FPGN_{Cu})$$

avec  $Proportion_{TF}$  le pourcentage de terre inférieure à 2 mm dans l'horizon;  $densité_{apparente}$  la densité apparente de la terre fine dans l'horizon,  $[Cu]$  la teneur en

cuivre total dans l'horizon et  $FPGN_{Cu}$  le fond pédogéochimique naturel du cuivre présent à Roujan. Dans ce travail, la valeur de  $FPGN_{Cu}$  a été estimée à 10 ppm, moyenne approximative de toutes les mesures dans des secteurs non contaminés (sol en profondeur notamment). L'annexe 6 détaille la façon dont les différents termes de la formule ont été mesurés ou estimés.

## ***II-5. Analyses spatiales et statistiques***

Le traitement spatial a été effectué via QGIS. Les représentations graphiques et les analyses statistiques ont été menées via différents logiciels : excel, JASP (tests statistiques) et R. La significativité des tests statistiques a été évaluée avec un intervalle de confiance de 95% (p-value < 0.05).

### III. Résultats & discussion

#### III-1. Performance des mesures XRF

La Figure 10 représente la relation entre les teneurs en cuivre obtenues selon la méthode traditionnelle (HF + ICP-MS) et les valeurs obtenues avec l'analyseur XRF portable pour les 63 échantillons analysés avec les deux techniques.

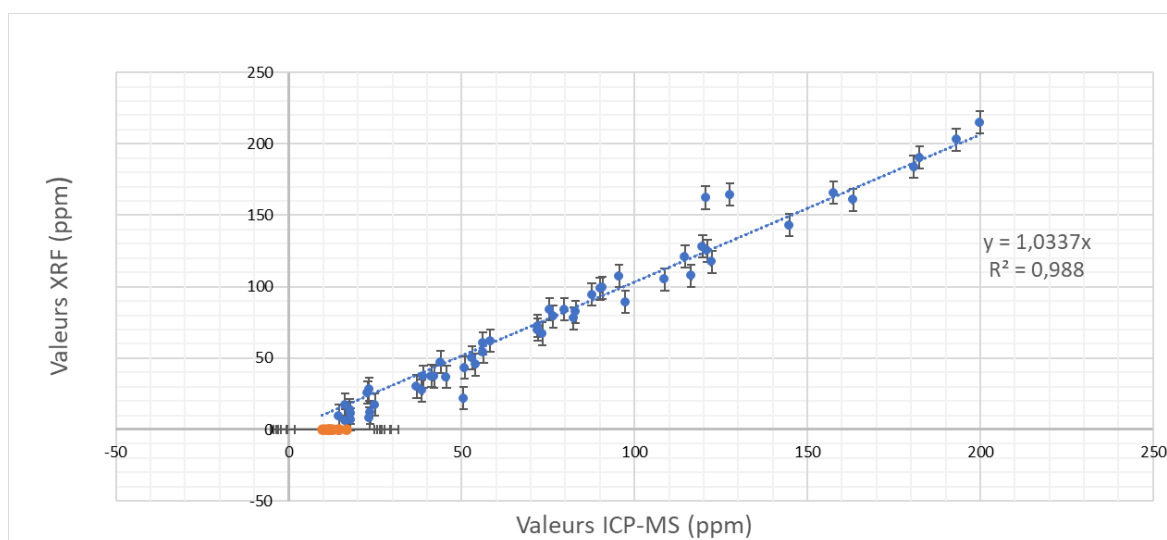


Figure 10 : Comparaison et courbe de tendance entre valeurs de Cu total par les méthodes ICP-MS et XRF

Une courbe de tendance a été évaluée en excluant les quelques échantillons pour lesquels les 3 mesures XRF étaient inférieures au seuil de détection. Ces échantillons correspondent aux points en orange sur la Figure 10, la valeur XRF ayant été affectée à 0 par défaut. La droite obtenue possède un coefficient directeur très proche de 1 et un coefficient de détermination proche de 1, synonyme d'une très forte corrélation linéaire entre les deux méthodes utilisées. L'erreur quadratique moyenne (RMSE), qui mesure l'écart global entre l'estimation par XRF et la méthode de référence, est de 11 ppm et l'erreur absolue moyenne (MAE), qui donne une idée générale du biais, est de 8 ppm.

Ces résultats permettent de conclure que la mesure du cuivre total par XRF, sur des échantillons préparés au laboratoire, est une très bonne alternative à la méthode de référence, permettant de fournir des estimations de cuivre totale avec une précision de l'ordre de 10 ppm avec un seuil de détection de l'ordre de 15 ppm. Cette conclusion est en accord avec les récentes études qui obtenaient des résultats convaincants sur l'utilisation du XRF par rapport à des méthodes de référence pour l'analyse du Cu dans le cas de contamination de sols et plus particulièrement en contexte agricole (Peralta et al., 2020; Poljak et al., 2024; Tighe et al., 2018).

Dans la suite, les valeurs XRF inférieures au seuil de détection se sont vues attribuer par défaut la valeur du FPGN, soit 10 ppm.

## *III-2. Diagnostic de contamination du bassin versant de Roujan*

### *Teneurs en cuivre en surface*

Les 201 valeurs de teneurs en cuivre mesurées en surface (0-10 cm), provenant de la campagne B et de la tranche superficielle des échantillons de la campagne PN, varient de 14 ppm à 320 ppm, avec une moyenne de l'ordre de 100 ppm et une médiane de 87 ppm. Ces teneurs en cuivre total dans la couche superficielle de sol sont supérieures à la moyenne dans les sols viticoles européens, qui est à 49,16 ppm, mais s'inscrivent dans les valeurs moyennes retrouvées dans les sols viticoles en France de 91,29 ppm (Ballabio et al., 2018; Denaix et al., 2023; Komárek et al., 2010).

La carte des teneurs superficielles en Cu total sur le BV de Roujan (Figure 11) montre une forte variabilité spatiale à la fois inter et intra-parcellaire, sans structuration spatiale évidente.

### *Variation des teneurs en cuivre avec la profondeur*

L'ensemble des teneurs en cuivre total (N = 610), issus des profils et des points de surface, ont été mobilisés pour analyser la distribution des teneurs en cuivre avec la profondeur du sol (Figure 12). L'intervalle 0-10 cm est logiquement sur-représenté par rapport aux autres profondeurs. L'intégralité des teneurs des profils en profondeur sont disponibles en annexe 5. On constate que les teneurs en cuivre total baissent globalement avec la profondeur, avec les teneurs les plus fortes présentes dans l'intervalle 0-10 cm. Les médianes sont relativement proches sur les 30 premiers centimètres (entre 70 et 90 ppm), on observe une nette baisse à partir de l'intervalle 30-40 cm (< 50 ppm). Les médianes baissent alors régulièrement à chaque intervalle, jusqu'à rejoindre les teneurs proches du fond pédogéochimique à partir de l'intervalle 60-70 cm. Quelques valeurs au-dessus de 50 ppm existent cependant dans les intervalles 60-70 et 70-80 cm. Aucune valeur importante n'est mesurée au-delà de 80 cm de profondeur. Les distributions de certains profils peuvent différer de cette tendance générale à la baisse, avec la présence d'une teneur plus forte dans une tranche de sol sous-jacente.



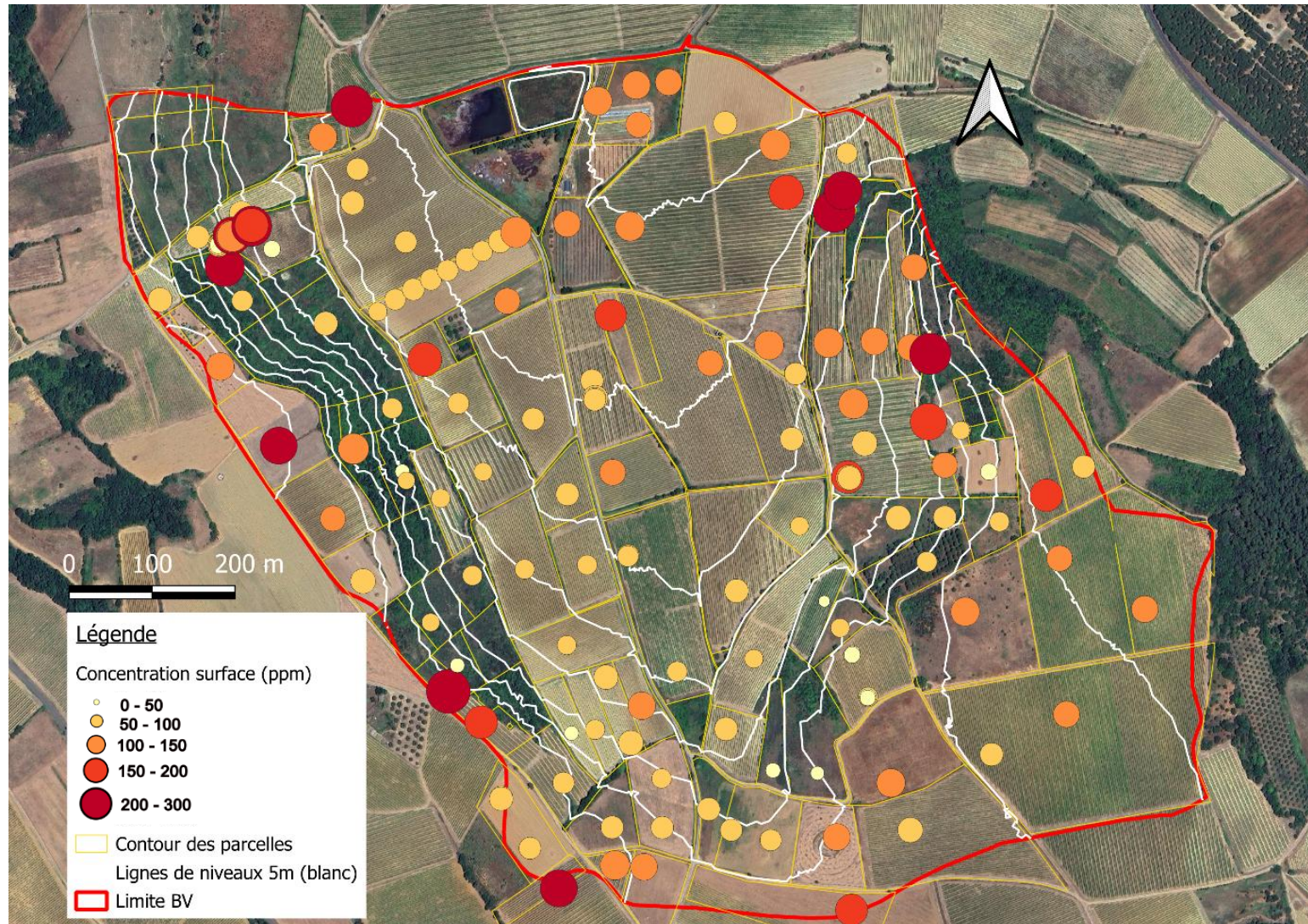


Figure 11 : Carte des teneurs superficielles en Cu total sur le BV de Roujan

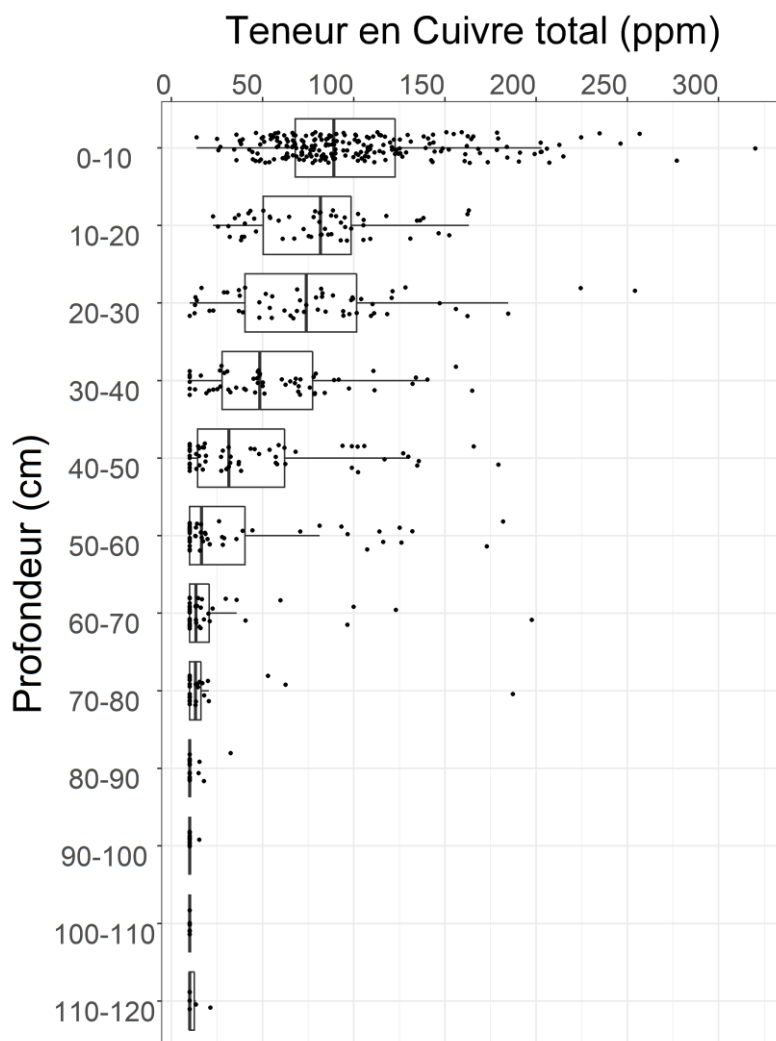


Figure 12 : Teneurs en Cu total selon la profondeur observés dans les profils du bassin de Roujan

### Stocks de cuivre

Une estimation des stocks de cuivre a été menée sur les 62 profils des campagnes PR et PN (Figure 13). Le stock le plus faible trouvé est de  $5,6 \text{ gCu.m}^{-2}$  et le stock le plus important de  $126,4 \text{ gCu.m}^{-2}$ . La moyenne et la médiane des stocks sont respectivement de  $49,4$  et de  $44,4 \text{ gCu.m}^{-2}$ .



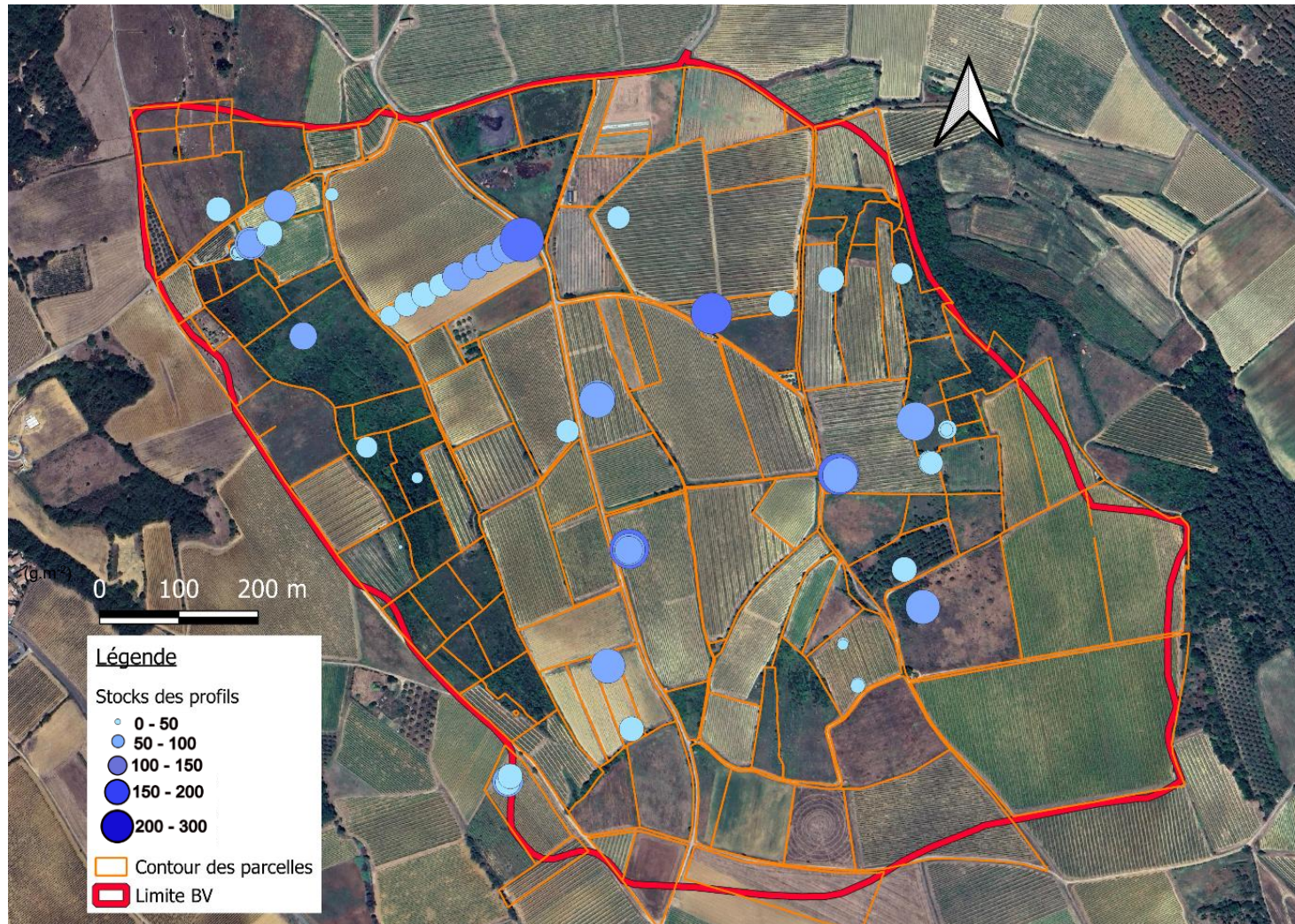


Figure 13 : Carte des stocks de cuivre total issus de profils dans le bassin Roujan

### III-3. Facteurs : doses appliquées cumulées

#### *Influence de l'occupation du sol actuelle*

Une première analyse a consisté à scinder le jeu de données en 2 blocs selon l'usage actuel, usage en vigne ou autre usage (friche, maraîchage, arboriculture, etc.), et à comparer les valeurs de teneurs superficielles ou de stock. La Figure 14 a) met en évidence des distributions très proches des teneurs, sans différence significative sur les moyennes qui avoisinent les 100 ppm et les médianes qui avoisinent les 90 ppm. Il en est de même pour les stocks (Figure 14 b).

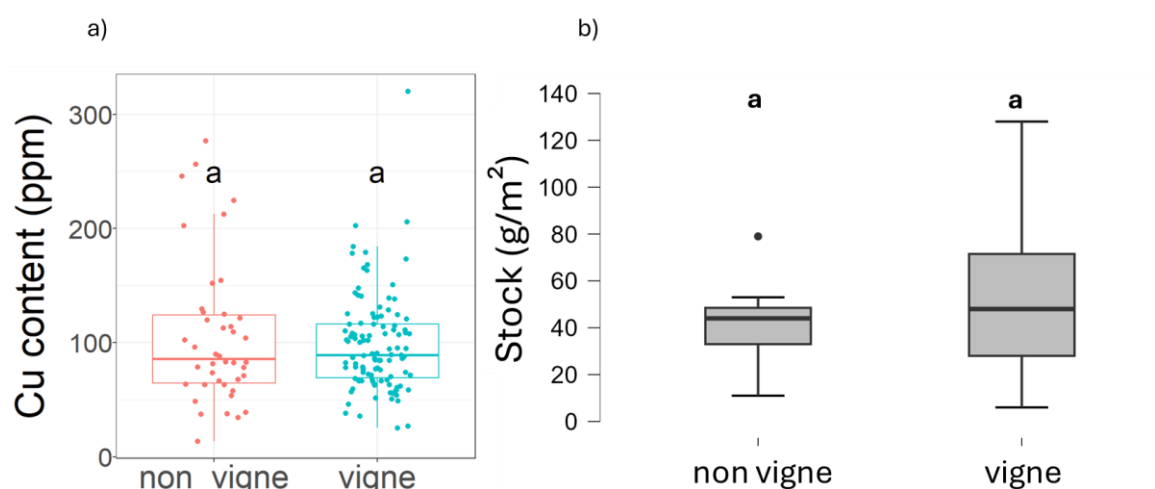


Figure 14 : Boîtes à moustaches des teneurs superficielles (a) et des stocks (b) en Cu total selon l'usage actuel de la parcelle

L'usage actuel n'apparaît donc pas comme un facteur important de différenciation de la contamination en cuivre. Des friches actuelles peuvent par exemple présenter des teneurs en Cu de plus de 200 ppm en surface. Ce résultat suggère que, sur Roujan, les apports historiques cumulés depuis la fin du 19ème siècle, sont plus importants que les apports actuels. L'analyse des photographies aériennes historiques renforce cette idée, puisqu'elle montre qu'avant 1980, la quasi-totalité du bassin était en vigne, même dans les zones de terrasses pentues, ce qui sous-entend que la quasi-totalité des parcelles a été soumise à des traitements cupriques.

La répartition des profils entre vigne (55 profils) et non vigne (7 profils) est très inégale. Les médianes respectives des stocks sont de 48 et 44 g/cm<sup>2</sup> sans différence significative. On n'observe cependant pas de stock très important dans les non vignes.

Si d'autres hypothèses sont également possibles, on pense à la contamination des parcelles non viticoles soit par dérive lors des applications de cuivre, soit par redistribution latérale liée à l'érosion hydrique, elles sont peu probables vu la contamination quasi-généralisée des parcelles non viticoles. Dès lors, il semble intéressant de regarder l'impact de l'histoire viticole de chaque parcelle sur le niveau de contamination.

### Estimation des doses appliquées cumulées

Afin de regarder l'effet de l'histoire viticole des parcelles, nous avons regardé comment le stock de cuivre anthropique dans le sol évoluait avec le nombre d'années en usage viticole de la parcelle (Figure 14 a), et avec la somme des apports anthropiques en cuivre (Figure 14 b) telle qu'estimée avec les doses d'application évolutives au cours de temps (Tableau 2).

Sans surprise, on remarque que le stock de cuivre dans le sol tend à progresser avec ces deux proxys des apports anthropiques cumulés de cuivre. Les valeurs les plus fortes de stocks sont obtenues pour les valeurs maximales de ces deux proxys. Cependant, on remarque également une très large variabilité de stock pour une valeur donnée de ces deux proxys. Même si ces proxys des doses appliquées cumulées en Cu ne sont pas parfaits, du fait des incertitudes sur la présence de vigne au début du 20ème siècle et sur les doses réellement appliquées, ce résultat indique que d'autres facteurs que la dose appliquée cumulée dans le temps contrôle au premier ordre le stock de cuivre anthropique dans le sol.

On peut également noter que l'on retrouve un motif très proche des résultats trouvés par Denaix (2023) dans le lien entre teneurs en surface et nombre d'années en usage viticole (Figure 1). Enfin, la comparaison des stocks mesurés avec notre estimation des apports cumulés de cuivre anthropiques (Figure 14 b) indique que les stocks effectifs sont bien en-deçà des apports de Cu estimés par le modèle. Ce résultat peut être lié soit à une surestimation des apports par notre modèle (incertitude sur doses réellement appliquées, usage réel pendant les grandes guerres, etc), soit à des mécanismes d'exportation du cuivre (par érosion des sols, par exports des ceps de vignes lors des renouvellement, etc).

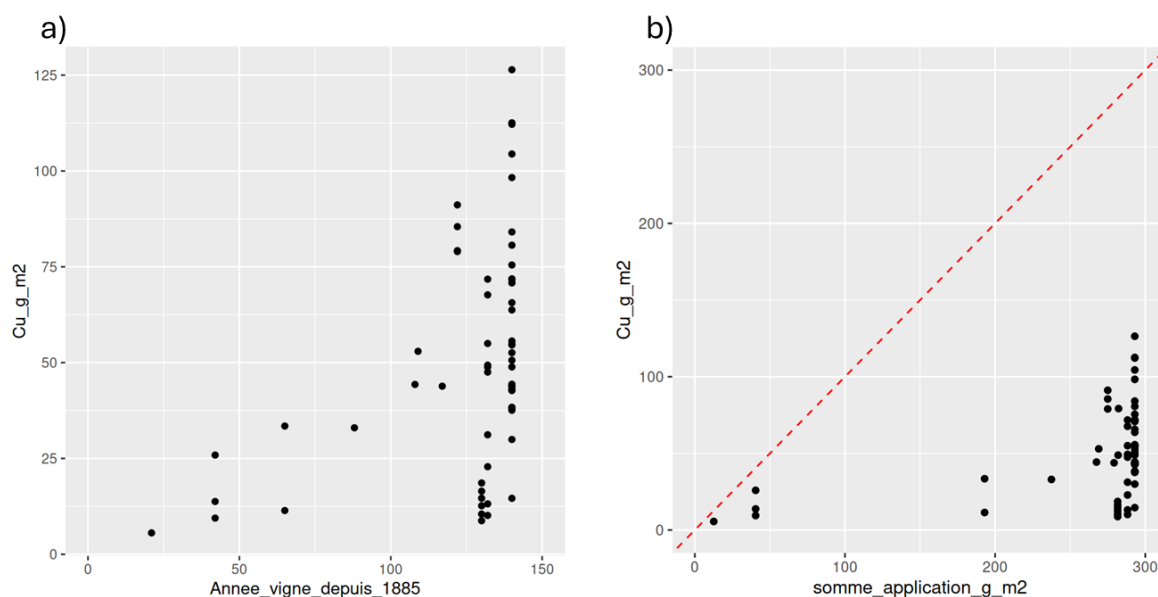


Figure 15 : Confrontation entre stocks en Cu total et durée de l'usage viticole depuis 1885 (a); stocks de Cu anthropiques mesurés et apports anthropiques cumulés de Cu estimés par modèle (b).

### Application différenciée : rang/interrang

Pour évaluer si la contamination dépend de la position par rapport au rang de vignes, nous avons comparé, pour les parcelles en vigne actuellement, les 55 prélèvements réalisés à la fois en position A et C pour les teneurs en surface (Figure 16 a), et les 11 profils suivis à la fois en position A, B et C pour les stocks (Figure 16 b).



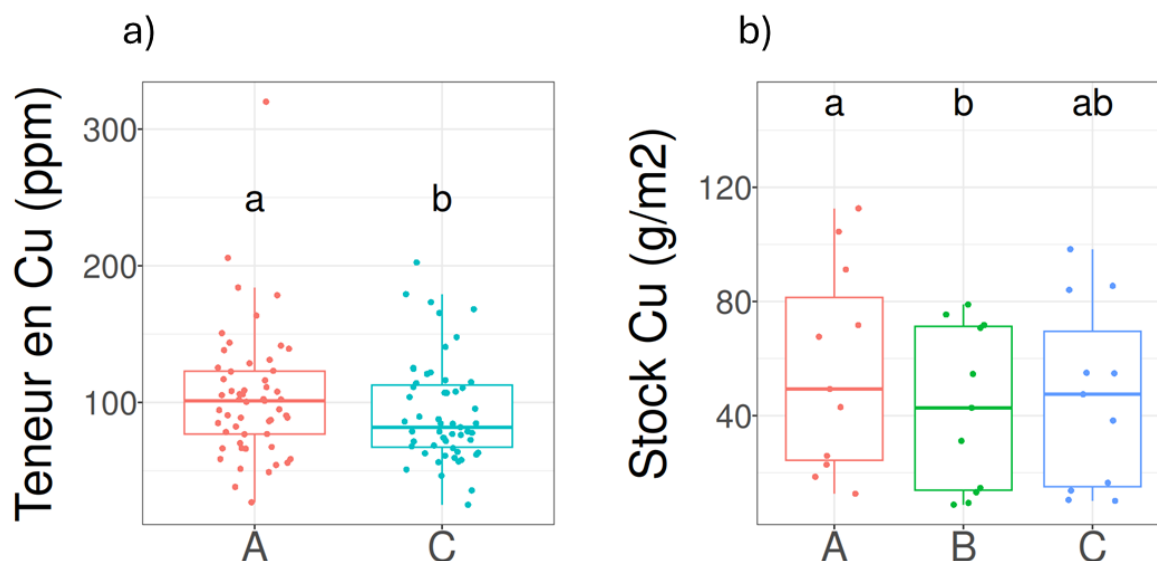


Figure 16 : Boîtes à moustache des teneurs superficielles (a) et des stocks (b) en Cu total selon la position par rapport au rang et l'interrang.

On remarque que la médiane de la distribution des teneurs en cuivre dans l'horizon superficiels au niveau du rang (position A) est légèrement, mais significativement, supérieure à la médiane de la distribution des teneurs au milieu de l'interrang (position C), avec des valeurs de 101 ppm et de 81 ppm respectivement entre le rang et l'interrang. Il semblerait donc bien que l'application préférentielle de cuivre au niveau des rangées de ceps conduise à une contamination légèrement plus élevée de la couche de surface du rang par rapport à celui de l'interrang.

Lorsque l'on analyse les différences de stocks entre les positions, on trouve des distributions assez similaires, avec des médianes valant 49.3, 42.7 et 47.5 respectivement pour les positions A, B et C et une différence significative uniquement entre la position A et la position B. Il semblerait donc que la position par rapport au rang/interrang ne soit finalement pas un facteur déterminant d'ordre 1 des stocks de cuivre anthropique dans le sol.

#### III-4. Facteurs de la redistribution : Travail du sol et érosion

Un premier transect a été réalisé dans la parcelle AW76, située dans le glacis du versant ouest (Figure 17). Le profil de pente est concave, et présente une pente générale inférieure à 4%. Les 9 profils ont été réalisés dans l'interrang chaque 20 m environ de l'amont à l'aval de la parcelle dans le sens Ouest-Est. Les sols y sont profonds. Un renouvellement de la vigne y a été effectué 2 ans auparavant, impliquant un travail du sol profond.

Les stocks de cuivre calculés (Figure 18) montrent une évolution globalement croissante de l'amont vers l'aval, le stock ayant quadruplé entre les deux extrémités de la parcelle, passant de 30 à 128 g/m², et doublé entre les deux derniers profils (64 à 128 g/m²). Sachant que les apports anthropiques se font de façon homogène sur la parcelle, cette distribution met en évidence la présence d'une redistribution latérale, d'amont en aval par érosion hydrique, avec

une zone d'ablation clairement identifiée en haut de profil et une zone de dépôt en bas de profil.

La répartition des teneurs sur la profondeur, par intervalle de 10 cm, montre une contamination assez homogène le long du profil, au moins sur les 50 premiers centimètres. La contamination en cuivre anthropique atteint même la tranche 70-80 cm de profondeur sur le profil aval. Cette distribution de la contamination du cuivre avec la profondeur souligne deux points notables : i) une fraction très importante de la contamination en cuivre se trouve sous la couche de surface ; ii) cette contamination profonde en cuivre anthropique est sans doute liée au travail profond du sol lors du renouvellement de la vigne. Ces résultats sont en cohérence avec les observations de la distribution verticale de l'ensemble de teneurs en cuivre mesurées sur Roujan (Figure 12), où une transition était identifiée vers 60-70 cm de profondeur, témoignant de l'impact du défonçage mené en contexte viticole sur les redistributions verticales de contamination en cuivre.

Par ailleurs, l'augmentation de la profondeur de contamination en cuivre avec l'aval, est cohérente avec l'augmentation des stocks de l'amont vers l'aval, ce qui souligne l'impact majeur de la redistribution du sol par érosion hydrique au sein de la parcelle étudiée, avec des dépôts qui s'accumulent à l'aval. Les graphes seront fournis en **annexe 7** pour une meilleure visibilité.

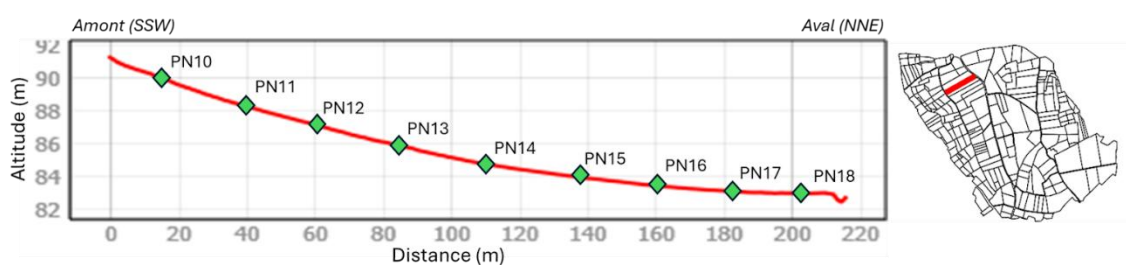


Figure 17 : Profil de de pente sur la parcelle AW76 et localisation des profils. Le schéma de droite indique la position du transect au sein du BV de Roujan.

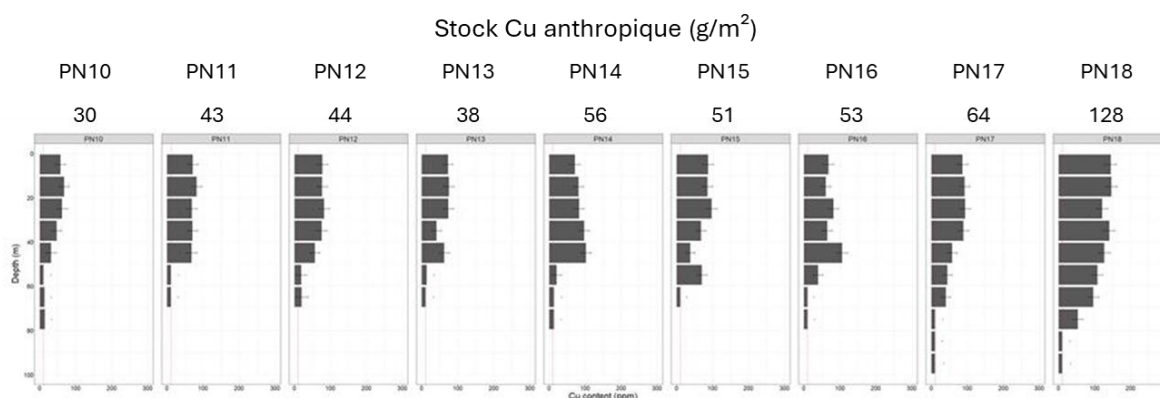


Figure 18 : Stocks de Cu anthropique et distribution verticale des teneurs au sein des profils de la parcelle AW76.

Un second transect a été réalisé dans la parcelle AW6, située dans les terrasses du versant ouest (Figure 19). Cette parcelle a été retenue car : i) c'est l'unique parcelle du versant dont les ceps ne présentent pas une organisation palissée mais en gobelet ; ii) son dernier

défonçage remonte à 1969 ; et iii) elle est désherbée chimiquement de façon intégrale et ne subit par conséquent aucun travail de sol, même superficiel. 9 profils y ont été réalisés selon 3 positions topographiques (amont/milieu/aval) et 3 distances au cep (A/B/C, comme décrit en Figure 7 et en annexe 8). Son profil de pente est assez régulier, bien que très légèrement concave (Figure 19).

Sans surprise, les stocks de cuivre les plus faibles sont observés pour les profils situés en amont, variant entre 10 et 23 g/cm<sup>2</sup>. Contrairement au transect de la parcelle AW76, les stocks les plus forts sont observés en position intermédiaire de profil, variant entre 55 et 72 g/cm<sup>2</sup> (Figure 20), alors que les stocks en position aval varient entre 31 et 49 g/cm<sup>2</sup>.

Les profils verticaux de teneurs en cuivre montrent une allure bien différente de ceux de la parcelle AW76. En effet, une décroissance rapide des teneurs avec la profondeur est observée. En amont, la contamination ne dépasse pas 30 cm et les teneurs de surface sont entre 50 et 80 ppm. Au milieu, les teneurs restent importantes jusqu'à 40 cm de profondeur, avec des teneurs de surface entre 150 et 200 ppm de cuivre. L'aval montre des concentrations fortes en surface, de 160 à 235 ppm, mais elles baissent plus rapidement avec la profondeur, la contamination ne dépassant pas les 40 cm de profondeur non plus. Sur ce profil, la zone de dépôt privilégiée semble donc se situer plutôt en milieu de parcelle qu'à l'aval.

L'ancienneté du défonçage et l'absence de travail superficiel permettent, en comparaison avec le profil de la parcelle AW76, de confirmer l'impact de premier ordre des travaux du sol, notamment profonds, sur la contamination du sol en profondeur. Ils permettent également, sur un transect peu voire jamais impacté par le travail du sol, d'isoler le facteur d'érosion hydrique et de mettre en évidence son rôle de premier ordre sur la contamination en cuivre des sols, avec des stocks variant de 1 à 3 selon la position dans la toposéquence.

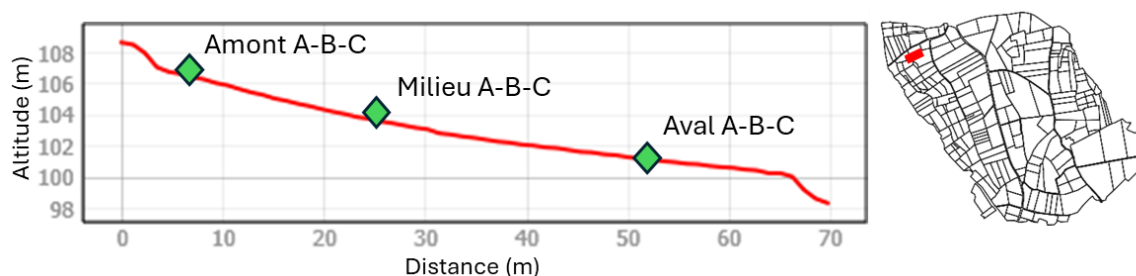


Figure 19 : Profil de de pente sur la parcelle AW6 et localisation des profils. Le schéma de droite indique la position de la parcelle au sein du BV de Roujan.



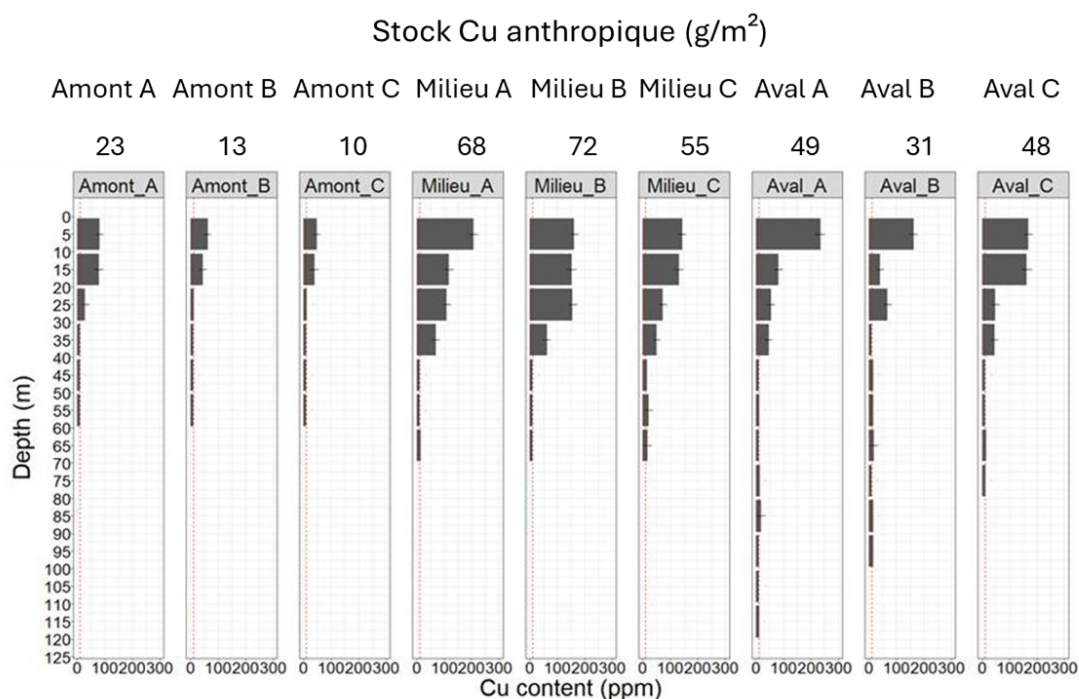


Figure 20 : Stocks de Cu anthropique et profils de teneur de Cu total des profils de la parcelle AW76.

#### Autres distributions amont/aval

Pour compléter l'analyse de ces deux transects, nous avons analysé les stocks de Cu anthropiques des parcelles pour lesquelles nous avons réalisé un profil en position amont et un profil en position aval (Tableau 4). Cela correspond à 20 profils PN issus de 4 parcelles et 2 profils PR issus d'une parcelle. Les stocks totaux selon l'amont et l'aval sont présentés dans le tableau ci-dessous pour les 5 parcelles.

Parcelle	AW138				AW131				AW117				AW54	AW91
Position/parcelle	AMONT				AMONT				AMONT				AMONT	AMONT
Position/rang	A	B	C	MOY	A	B	C	MOY	A	B	C	MOY	C	B
Stock Cu anthropique ( $\text{g/cm}^2$ )	43	43	38	41	26	9	14	16	19	15	16	17	44	49
Position/parcelle	AVAL				AVAL				AVAL				AVAL	AVAL
Position/rang	A	B	C	MOY	A	B	C	MOY	A	B	C	MOY	C	B
Stock Cu anthropique ( $\text{g/cm}^2$ )	113	75	84	91	72	55	98	75	13	9	11	11	81	112

Tableau 4 : Stocks calculés en amont et en aval des parcelles AW138, AW131, AW117, AW54 et AW91

Les résultats montrent une augmentation des stocks entre l'amont et l'aval de la parcelle, à l'exception de la parcelle AW117 pour laquelle les stocks baissent de l'amont vers l'aval. Cette parcelle se trouve en bordure de plateau et présente une morphologie convexe, où la pente s'intensifie vers l'aval de la parcelle. Le bas de parcelle ne constitue donc pas une zone de dépôt de matière, mais plutôt une zone d'ablation, d'où les stocks de cuivre plus faibles.

Notons que dans toutes les parcelles, le palissage de la vigne et donc l'orientation des interrangs dans lequel se fait le travail du sol est parallèle au sens de la pente, ce qui est un facteur favorisant les phénomènes d'érosion hydrique.

## Conclusions & perspectives

Cette étude, qui traite de la **contamination des sols par le cuivre** en lien à l'usage de fongicides cupriques en zone méditerranéenne, a permis d'établir un diagnostic de contamination en cuivre total du bassin versant viticole de Roujan et d'explorer les facteurs qui la contrôlent.

Le premier résultat majeur de ce travail est de confirmer la **pertinence du pXRF** pour quantifier les teneurs en cuivre total présents dans les sols viticoles, moyennant une préparation des sols en laboratoire, dans un contexte où le fond pédogéochimique naturel en cuivre est de l'ordre de 10 ppm. Ainsi cet outil offre une alternative intéressante aux techniques de référence par son coût et par le **nombre important d'analyses** qu'il rend possible, moyennant cependant un temps de préparation assez long pour la préparation des échantillons (séchage, broyage, tamisage et encapsulation).

Le deuxième résultat est de proposer une quantification globale des sols de Roujan, via la quantification de plus de 200 teneurs en cuivre total sur les sols de surface (0-10cm), et une quantification des teneurs et stocks sur 62 profils. Ce **diagnostic de contamination** a permis de mettre en évidence que les sols du bassin de Roujan présentent une contamination généralisée en Cuivre, avec une teneur moyenne en surface de 100 ppm, une médiane de 87 ppm, et une valeur maximale de 320 ppm. La contamination des sols superficiels de Roujan est supérieure à la moyenne des contaminations dans les sols viticoles européens mais similaire à celle des sols viticoles français. Les analyses de la distribution des teneurs en cuivre au sein de profils ont permis de montrer que les teneurs sont globalement maximales en surface et décroissent plus ou moins avec la profondeur. Le plus souvent, les teneurs restent souvent similaires sur les 20 premiers cm, sans doute du fait du travail du sol superficiel, avec des niveaux de contamination importants pour apparaître jusqu'à 60-70 cm de profondeur. Sur quelques profils, des contaminations significatives ont même été détectées jusqu'à 80 cm de profondeur. Les valeurs des stocks de cuivre dans les sols s'étendent entre 5,6 gCu.m<sup>-2</sup> et 126,4 gCu.m<sup>-2</sup>, avec une moyenne et une médiane respectivement de 49,4 et de 44,4 gCu.m<sup>-2</sup>. De fortes variabilités de stocks au sein d'une même parcelle ont été constatées, avec des valeurs pouvant varier de 1 à 4 selon la position dans la toposéquence, alors que la variabilité intra-parcellaire en lien avec la position par rapport au rang de vigne s'est avérée nettement plus limitée.

Enfin, nos résultats ont également mis en évidence que **les facteurs d'ordre 1 de la contamination en cuivre sur le bassin versant de Roujan** sont les suivants :

1) Les **apports cumulés**, résultant de l'historique en vigne de la parcelle, et principal élément expliquant la variabilité inter-parcellaire de la contamination. Ces apports cumulés peuvent être approchés par le nombre d'années à usage viticole de la parcelle depuis l'utilisation du cuivre. L'usage actuel des sols n'a en comparaison pas d'impact majeur : certaines parcelles en friches depuis des décennies ont montré des concentrations superficielles fortes. Par ailleurs, l'apport différencié entre rang et interrang ne s'est pas avéré un facteur d'ordre 1 sur les niveaux de contamination.

2) **L'érosion hydrique**, contrôlée par la position topographique au sein de la parcelle, qui peut générer une forte redistribution latérale du cuivre au sein de la parcelle, voire une exportation d'une partie du cuivre vers le réseau de fossés et au-delà du bassin versant.

3) Le **travail du sol**, et notamment le défonçage du sol lors du renouvellement des vignes, qui redistribue le cuivre verticalement au sein du profil de sol, et induit une contamination importante du sol jusqu'à des profondeurs de 60 à 80 cm.

Cette étude permet également de tirer les **enseignements opérationnels** suivants lorsque l'on cherche à établir un diagnostic de contamination en cuivre sur un paysage viticole :

- il est fondamental d'explorer la contamination sur l'ensemble du profil de sol et ne pas se contenter de mesures en surface qui peuvent ne pas être un bon indicateur de stocks global de cuivre accumulé dans le sol
- il est bien plus important de bien penser la position des prélèvements au sein de la parcelle en fonction de la morphologie du versant que de la position par rapport au rang, les niveaux de contamination pouvant fortement varier selon que l'on se trouve sur une zone d'ablation ou sur une zone de dépôt de matière.
- l'usage actuel étant peu représentatif du niveau de contamination des sols, les parcelles présentant une occupation du sol autre que la vigne, même abandonnées, doivent être incluses dans le plan d'échantillonnage.
- enfin, le pXRF constitue un outil de diagnostic pertinent de contamination en cuivre très utile pour multiplier le nombre d'analyses.

Une première perspective de ce travail consisterait à enrichir le jeu de données sur Roujan. Il serait par exemple intéressant de retourner dans les anciennes friches, identifiées dans notre travail comme étant très contaminées en surface, pour faire des profils complets et voir si des contaminations persistent aussi en profondeur. Une autre idée serait de densifier des mesures dans le secteur du plateau et de la dépression afin de pouvoir analyser si les niveaux de contaminations varient selon les 4 grands domaines pédogéomorphologiques.

Une meilleure connaissance des pratiques non étudiées comme l'enherbement ou l'ajout d'amendements pourrait être prise en considération. Enfin, les études menées sur les quantités de cuivre utilisées depuis l'utilisation des fongicides restent très globales et une estimation plus précise dans le cadre du Languedoc pourrait être recherchée via les archives locales ou régionales, ainsi que des entretiens avec les « anciens » viticulteurs. Au-delà de densifier et d'affiner les facteurs étudiés jusqu'ici, il serait intéressant de faire un bilan global du système, avec les exportations et les accumulations inter-parcellaires en intégrant d'autres compartiments comme les fossés et la végétation (ceps par exemple). Des analyses des contaminations en Cu ont déjà eu lieu dans les sédiments déposés dans le réseau de fossés (projet CARAFE) et les prélèvements automatisés à l'exutoire lors d'un événement météorologique avait également fait l'objet d'une publication (Ribolzi et al., 2002). Cela pourrait notamment permettre de mieux dimensionner l'ordre de grandeur des exports du système, qui ont été négligés.

L'étude de certains facteurs de la contamination du cuivre dans les sols pourraient également être approfondis, notamment les paramètres de sol et plus particulièrement le pH, le taux d'argile et le carbone du sol, permettent une estimation indirecte du Cu disponible via des fonctions de pédotransfert. L'intérêt d'estimer le Cu mobile et donc potentiellement biodisponible réside dans l'enjeu écotoxicologique lié au cuivre dans les sols (Denaix et al., 2023). Ainsi, le diagnostic de bassin par XRF pourrait ainsi permettre de faire un diagnostic de risque par méthode indirecte.

Si les contaminations au cuivre sont bien connues et étudiées dans les vignes en raison de l'application de bouillie bordelaise depuis près de 150 ans, d'autres métaux sont également présents dans ce fongicide comme l'arsenic, le plomb, le zinc et le nickel (Peralta et al., 2020; Rocha et al., 2015). Un avantage de recourir au pXRF, comme dans cette étude, permet de quantifier une grande partie de ces éléments, ce qui nous ouvre la possibilité d'élargir notre analyse à d'autres contaminations métalliques. De plus, l'analyse combinée de plusieurs contaminants pourrait nous aider à quantifier les mécanismes de redistribution qui sont actifs sur le site de Roujan.

Cette étude vient s'ajouter à de nombreuses autres qui révèlent l'importante contamination en cuivre des sols viticoles en France et en Europe. Si les recommandations se succèdent pour stopper de nouveaux apports, les solutions alternatives aussi efficaces que le cuivre sont rares et même inexistantes en agriculture biologique comme l'indiquent les résultats de l'expertise collective de 2018 'Peut-on se passer du cuivre en protection des cultures biologiques ?' (Andrivon et al., 2018). Une solution potentielle actuelle réside dans le recours aux cépages résistants aux maladies, qu'il s'agisse du mildiou, de l'oïdium, du court-noué, nécessitant jusqu'à 90% moins de traitements phytosanitaires.

Quand bien même ces apports cessent, notamment à la suite d'un changement d'usage des sols viticoles, la contamination cuprique persiste et peut limiter le choix d'une nouvelle culture. Par exemple, des exemples de chlorose ferrique sont référencés dans des cultures céréalières cultivées dans d'anciennes vignes (Michaud, 2007)) et dans les sols d'anciennes vignes exportés dans les villes (*P. Chéry, communication personnelle*). Les expériences visant à décontaminer les sols viticoles par phytoextraction, comme la thèse de Pierre Eon menée à Bordeaux, n'ont pas abouti à des résultats concluants.

## Remerciements

Au-delà de résultats scientifiques, ce stage a été possible grâce au travail de toute une petite équipe, que cet espace de fin de mémoire me permet de remercier chaleureusement...

En premier lieu, un immense merci à Guillaume et Damien, mes formidables maîtres de stage, avec qui ce travail a été l'occasion d'un bel échange, riche tant sur le plan scientifique que professionnel et humain. Guillaume, merci pour ta patience, ta passion et ta transmission sur ces deux mondes très connectés que sont les sols méditerranéens et la viticulture ! Damien, merci pour ta bonne humeur à toute épreuve, pour ta transmission sur l'érosion des sols, ta pédagogie face à ma nullité extrême avec les divers logiciels... et ton soutien salvateur à l'approche des deadlines.

Un grand merci au pôle technique et plus particulièrement à David, Jean-Luc et Matthias, pour les heures passées sur le terrain à creuser, au labo à broyer, dans la voiture à bavarder, toujours dans un bel esprit de camaraderie : sans vous, notre base de données aurait été bien maigre (et mon stage bien plus solitaire !).

Merci également à tout le laboratoire du LISAH, permanents et non-permanents, et particulièrement mes chers co-bureau, Olivia, Adrian et Norman, pour tous les beaux échanges et les joyeuses pauses (parfois taquines) qui ont animé tous ces derniers mois.

Merci à Stefan et toute l'équipe de science du sol « Bobo » pour leur accueil au laboratoire à l'université de Bonn, où j'ai pu mener presque à bout mes mesures XRF en un temps record, et de m'avoir fait découvrir quelques sols de la région au cours de belles sorties, agréables pauses dans ces journées de face à face avec la machine !

Merci aux financeurs du stage, la Chaire Vigne & Vin de Montpellier Supagro.

Enfin, merci du fond du cœur à mes parents, ma famille et mes amis qui ont été des soutiens indéfectibles et indispensables pour ce retour tardif en étude.

## Bibliographie

- Andreeva, I., Gabechaya, V., Morev, D., Samardžić, M., Galić, Z., Yaroslavl'tsev, A., 2025. How Landscapes and History Shape Copper in Vineyard Soils: Example of Fruška Gora Region, Serbia. *Land* 14, 96. <https://doi.org/10.3390/land14010096>
- Andrieux, P., Bouzigues, R., Joseph, C., Voltz, M., Lagacherie, P., Bourlet, M., 1993. Le bassin versant de Roujan: Caractéristiques générales du milieu.
- Andrison, D., Bardin, M., Bertrand, C., Brun, L., Daire, X., Fabre, F., Gary, C., Montarry, J., Nicot, P., Reignault, P., Tamm, L., Savini, I., 2018. Peut-on se passer du cuivre en protection des cultures biologiques ? Synthèse du rapport d'expertise scientifique collective. INRA.
- Babcsányi, I., Chabaux, F., Granet, M., Meite, F., Payraudeau, S., Duplay, J., Imfeld, G., 2016. Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. *Sci. Total Environ.* 557–558, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.037>
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), 1st ed, un point sur... INRA éditions.
- Baize, D., Tercé, M., 2002. Les éléments traces métalliques dans les sols, approches fonctionnelles et spatiales, 1st ed, un point sur... INRA éditions.
- Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, J.-H., Orgiazzi, A., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Borrelli, P., Montanarella, L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Sci. Total Environ.* 636, 282–298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
- Banas, D., Marin, B., Skrabber, S., Chopin, E.I.B., Zanella, A., 2010. Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France). *Environ. Pollut.* 158, 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.034>
- Bensa, A., Perković, Š., Jurković Balog, N., Magdić, I., Perčin, A., 2024. Effect of slope positions on selected chemical properties of Pseudogley in the vineyard. *J. Cent. Eur. Agric.* 25, 517–530. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/25.2.4125>
- Besnard, E., Chenu, C., Robert, M., 2001. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environ. Pollut.* 329–337. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00151-2)
- Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.* 102, 151–161. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00120-1)
- Carbonneau, A., Torregrosa, L., 2020. *Traité de la vigne*, 3e édition. ed. Dunod.
- Celardin, F., Trouillet, C., Tisiot, R., 2003. pH dependence of copper adsorption in vineyard soils of Geneva. *Environ. Chem. Lett.* 1, 225–227. <https://doi.org/10.1007/s10311-003-0043-6>
- Coulouma, G., 2014. Le dispositif d'observation sur le bassin versant de Roujan (Peyne, France). INRAE.
- Coulouma, G., 2008. Notice de la carte des sols de la basse vallée de la Peyne.

Coulouma, G., Boizard, H., Trotoux, G., Lagacherie, P., Richard, G., 2006. Effect of deep tillage for vineyard establishment on soil structure: A case study in Southern France. *Soil Tillage Res.* 88, 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.still.2005.05.002>

Da Silva, A.C., Triantafyllou, A., Delmelle, N., 2023. Portable x-ray fluorescence calibrations: Workflow and guidelines for optimizing the analysis of geological samples. *Chem. Geol.* 623, 121395. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121395>

Delas, J., 1963. La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. *Agrochimica* 258–288.

Denaix, L., Pierdet, M., Blondel, P., Ouédraogo, F., Cornu, J.-Y., 2023. Le cuivre dans les sols viticoles, in: *Pesticides En Viticulture, Savoir-Faire*. Quae.

Dercourt, J., 2002. *Géologie et géodynamique de la France outre-met et européenne*, 3e édition. ed. Dunod, Paris.

Droz, B., Payraudeau, S., Rodríguez Martín, J.A., Tóth, G., Panagos, P., Montanarella, L., Borrelli, P., Imfeld, G., 2021. Copper Content and Export in European Vineyard Soils Influenced by Climate and Soil Properties. *Environ. Sci. Technol.* 55, 7327–7334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02093>

Duée, C., Orberger, B., Maubec, N., Laperche, V., Capar, L., Bourguignon, A., Bourrat, X., El Mendili, Y., Chateigner, D., Gascoin, S., Le Guen, M., Rodriguez, C., Trotet, F., Kadar, M., Devaux, K., Ollier, M., Pillière, H., Lefèvre, T., Harang, D., Eijkelpamp, F., Nolte, H., Koert, P., 2019. Impact of heterogeneities and surface roughness on pXRF, pIR, XRD and Raman analyses: Challenges for on-line, real-time combined mineralogical and chemical analyses on drill cores and implication for “high speed” Ni-laterite exploration. *J. Geochem. Explor.* 198, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.010>

Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., 2008. Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. *Land Degrad. Dev.* 19, 165–177. <https://doi.org/10.1002/ldr.831>

Filipović, L., Defterdarović, J., Chen, R., Krevh, V., Gerke, H.H., Baumgartl, T., Kovač, Z., Ondrašek, G., Ružičić, S., He, H., Dusek, J., Filipović, V., 2023. Leached Copper Correlation with Dissolved Organic Carbon in Sloped Vineyard Soil. *Water* 15, 800. <https://doi.org/10.3390/w15040800>

Flores-Vélez, L.M., Ducaroir, J., Jaunet, A.M., Robert, M., 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *Eur. J. Soil Sci.* 47, 523–532. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01852.x>

Fontaine, M.C., Labbé, F., Dussert, Y., Delière, L., Richart-Cervera, S., Giraud, T., Delmotte, F., 2021. Europe as a bridgehead in the worldwide invasion history of grapevine downy mildew, *Plasmopara viticola*. *Curr. Biol.* 31, 2155–2166.e4. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2021.03.009>

Imfeld, G., Duplay, J., Payraudeau, S., 2021. Prise en compte du stockage et de la disponibilité du cuivre dans les sols viticoles pour en évaluer son écotoxicité. Commentaires sur l'article de Karimi, et al. (2021) - La biodiversité des sols est-elle impactée par l'apport de cuivre ou son accumulation dans les sols vignes ? Synthèse des connaissances scientifiques. par Karimi et al., *Etude et Gestion des Sols* 28(1), pp. 71-92. *Étude Gest. Sols* 28, 181–185.

Imfeld, G., Meite, F., Wiegert, C., Guyot, B., Masbou, J., Payraudeau, S., 2020. Do rainfall characteristics affect the export of copper, zinc and synthetic pesticides in surface runoff

from headwater catchments? *Sci. Total Environ.* 741, 140437.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140437>

Juste, C., 1970. Action toxique des oligo-éléments. *Ann. Agron.* 549–571.

Karimi, B., Masson, V., Guiland, C., Leroy, E., Pellegrinelli, S., Giboulot, E., Maron, P.-A., Ranjard, L., 2021. Ecotoxicity of copper input and accumulation for soil biodiversity in vineyards. *Environ. Chem. Lett.* 19, 2013–2030. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01155-x>

Komárek, M., Čadková, E., Chrástný, V., Bordas, F., Bollinger, J.-C., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ. Int.* 36, 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>

Louchart, X., 1999. Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole : étude expérimentale et éléments de modélisation. ENSA Montpellier.

Mathieu, C., Lozet, J., 2011. Dictionnaire encyclopédique de science du sol, TEC&DOC. ed. TEC & DOC, Paris.

Meite, F., Alvarez-Zaldívar, P., Crochet, A., Wiegert, C., Payraudeau, S., Imfeld, G., 2018. Impact of rainfall patterns and frequency on the export of pesticides and heavy-metals from agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 616–617, 500–509.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.297>

Michaud, A., 2007. Interaction entre biodisponibilité, phytotoxicité du cuivre et nutrition en fer de graminées - mécanismes physiologiques et rhizosphériques -.

Mirlean, N., Roisenberg, A., Chies, J.O., 2007. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environ. Pollut.* 149, 10–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.12.024>

Molénat, J., Raclot, D., Zitouna, R., Andrieux, P., Coulouma, G., Feurer, D., Grunberger, O., Lamachère, J.M., Bailly, J.S., Belotti, J.L., Ben Azzez, K., Ben Mechlia, N., Ben Younès Louati, M., Biarnès, A., Blanca, Y., Carrière, D., Chaabane, H., Dagès, C., Debabria, A., Dubreuil, A., Fabre, J.C., Fages, D., Floure, C., Garnier, F., Geniez, C., Gomez, C., Hamdi, R., Huttel, O., Jacob, F., Jenhaoui, Z., Lagacherie, P., Le Bissonnais, Y., Louati, R., Louchart, X., Mekki, I., Moussa, R., Negro, S., Pépin, Y., Prévot, L., Samouelian, A., Seidel, J.L., Trotoux, G., Troiano, S., Vinatier, F., Zante, P., Zrelli, J., Albergel, J., Voltz, M., 2018. OMERE: A Long-Term Observatory of Soil and Water Resources, in Interaction with Agricultural and Land Management in Mediterranean Hilly Catchments. *Vadose Zone J.* 17, 1–18. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0086>

Nóvoa-Muñoz, J.C., Queijeiro, J.M.G., Blanco-Ward, D., Álvarez-Olleros, C., Martínez-Cortizas, A., García-Rodeja, E., 2007. Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. *Sci. Total Environ.* 378, 23–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.027>

Patinha, C., Durães, N., Dias, A.C., Pato, P., Fonseca, R., Janeiro, A., Barriga, F., Reis, A.P., Duarte, A., Ferreira Da Silva, E., Sousa, A.J., Cachada, A., 2018. Long-term application of the organic and inorganic pesticides in vineyards: Environmental record of past use. *Appl. Geochem.* 88, 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.014>

Peralta, E., Pérez, G., Ojeda, G., Alcañiz, J.M., Valiente, M., López-Mesas, M., Sánchez-Martín, M.-J., 2020. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence



- and single extraction procedures on former vineyard polluted soils. *Sci. Total Environ.* 726, 138670. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138670>
- Pham, N.T.H., Babcsányi, I., Farsang, A., 2022. Ecological risk and enrichment of potentially toxic elements in the soil and eroded sediment in an organic vineyard (Tokaj Nagy Hill, Hungary). *Environ. Geochem. Health* 44, 1893–1909. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01076-w>
- Pierdet, M., 2020. Evolution spatiale et temporelle de la mobilité des contaminants organiques et inorganiques dans des sols viticoles contrastés.
- Pietrzak, U., McPhail, D.C., 2004. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma* 122, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.005>
- Poljak, M., Zgorelec, Ž., Kisić, I., Kuharić, Ž., Perčin, A., 2024. Comparison of AAS, ICP-MS, and pXRF Performance for Copper Analysis in Agricultural Soils. *J. Cent. Eur. Agric.* 25, 580–587. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/25.2.4279>
- Raclot, D., Le Bissonnais, Y., Louchart, X., Andrieux, P., Moussa, R., Voltz, M., 2009. Soil tillage and scale effects on erosion from fields to catchment in a Mediterranean vineyard area. *Agric. Ecosyst. Environ.* 134, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.06.019>
- Ribolzi, O., Valles, V., Gomez, L., Voltz, M., 2002. Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. *Environ. Pollut.* 117, 261–271. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00274-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00274-3)
- Rocha, G.H.O., Lini, R.S., Barbosa, F., Batista, B.L., De Oliveira Souza, V.C., Nerilo, S.B., Bando, E., Mossini, S.A.G., Nishiyama, P., 2015. Exposure to heavy metals due to pesticide use by vineyard farmers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 88, 875–880. <https://doi.org/10.1007/s00420-014-1010-1>
- Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D., Korošec-Koruza, Z., 2007. Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia. *Geoderma* 141, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.05.007>
- Ruyters, S., Salaets, P., Oorts, K., Smolders, E., 2013. Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey. *Sci. Total Environ.* 443, 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.001>
- Schoffer, J.T., Solari, F., Petit-dit-Grézériat, L., Pelosi, C., Ginocchio, R., Yáñez, C., Mazuela, P., Neaman, A., 2024. The downside of copper pesticides: An earthworm's perspective. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31, 16076–16084. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32078-7>
- Tighe, M., Rogan, G., Wilson, S.C., Grave, P., Kealhofer, L., Yukongdi, P., 2018. The potential for portable X-ray fluorescence determination of soil copper at ancient metallurgy sites, and considerations beyond measurements of total concentrations. *J. Environ. Manage.* 206, 373–382. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.052>
- Trentin, E., Facco, D.B., Hammerschmitt, R.K., Avelar Ferreira, P.A., Morsch, L., Belles, S.W., Ricachenevsky, F.K., Nicoloso, F.T., Ceretta, C.A., Tiecher, T.L., Tarouco, C.P., Berghetti, Á.L.P., Toselli, M., Brunetto, G., 2019. Potential of vermicompost and limestone in reducing copper toxicity in young grapevines grown in Cu-contaminated vineyard soil. *Chemosphere* 226, 421–430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.141>

Weindorf, D.C., Chakraborty, S., 2020. Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 84, 1384–1392. <https://doi.org/10.1002/saj2.20151>

Wightwick, A.M., Mollah, M.R., Partington, D.L., Allinson, G., 2008. Copper Fungicide Residues in Australian Vineyard Soils. *J. Agric. Food Chem.* 56, 2457–2464. <https://doi.org/10.1021/jf0727950>

Wu, C.-M., Tsai, H.-T., Yang, K.-H., Wen, J.-C., 2012. How Reliable is X-Ray Fluorescence (XRF) Measurement for Different Metals in Soil Contamination? *Environ. Forensics* 13, 110–121. <https://doi.org/10.1080/15275922.2012.676603>

## Annexes

*Annexe 1 : carte de l'état-major du XIXe siècle (1820-1866). Les zones en mauve/bleuté correspondent à de la vigne.*

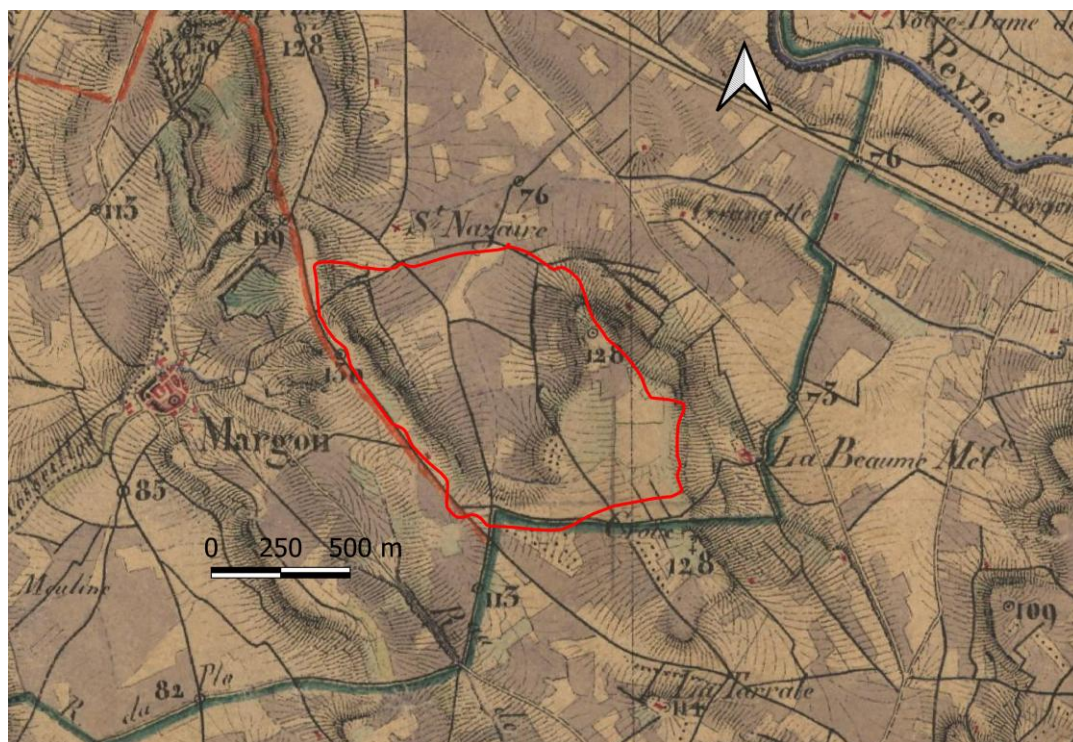


Figure 21 : Extrait de la carte de l'état-major (1820 – 1866). Les zones en mauve/bleuté correspondent à de la vigne.

### **Annexe 2 : Histoire géologique de la région**

Le bassin de Roujan se trouve dans le piémont bitteroïse, au pied du massif hercynien schisteux de la Montagne Noire. La région connaît plusieurs phases de transgressions et régressions marines au cours du Mésozoïque et va être impactée par d'importants plissements SW-NE (failles de Nîmes et des Cévennes) lors de la formation de Alpes et des Pyrénées (Coulouma, 2008; Dercourt, 2002). La phase pyrénéo-provençale va ensuite provoquer l'effondrement du Golfe du Lion au cours du cénozoïque, formant des grabens très subsidents. L'histoire géologique du bassin commence au miocène, il y a 23 Ma, avec le retour de la mer, sous un climat chaud humide. Au cours de cette période alternant phases marines et apports terrigènes, des dépôts détritiques composés de couches argilo-sableuses et de bancs de calcaires molassiques parfois gréseux (notice de la carte géologique de Pézenas au 1/50000<sup>e</sup>) forment la molasse (figure X). Les dépôts de la fin du Miocène, situés aux sommets des cuestas se caractérisent par des dépôts de calcaires argileux et quelques apports fluviatiles, témoins d'une régression de la mer et d'un environnement lacustre. Une érosion intense affecte la région au Messinien vers 5 Ma avant l'arrivée de nouveaux dépôts marins et lacustres puis d'épanchements détritiques continentaux avec le retrait marin au Pliocène (Andrieux et al., 1993; Coulouma, 2008).

Le bassin de Roujan se situe ainsi dans un bassin formé par les subsidences oligo-miocène et comblé par la molasse calcaire miocène. Il est ouvert au Nord, son exutoire se trouvant au NNE (voir figure X

précédente). Ses bordures SW et SE correspondent à un plateau armé par les formations du Pliocène, s'abaissant vers les bords NW et NE du BV en prenant un relief de cuesta. La molasse miocène, composée de limons argileux et sables, représente le matériau parental majoritaire du bassin dans les pentes et le fond de vallée. Les éléments grossiers qui s'y trouvent peuvent être contemporains de la formation (restes d'huîtres géantes et de récifs à polypiers ou témoignent d'une histoire plus ancienne (pélites, schistes, quartz). La carte géologique de Pézenas au 1/50000<sup>e</sup> indique que les couches géologiques présentes au niveau du bassin versant de Roujan sont âgées du miocène moyenne ou 'helvétien' (m2a et m2b) avec la présence de couche d'âge pliocène (pC) sur le plateau, au niveau du sommet de la cuesta. (Notice de la carte géologique de Pézenas, BRGM). La coupe E-W de la cuesta W est disponible ci-dessous.

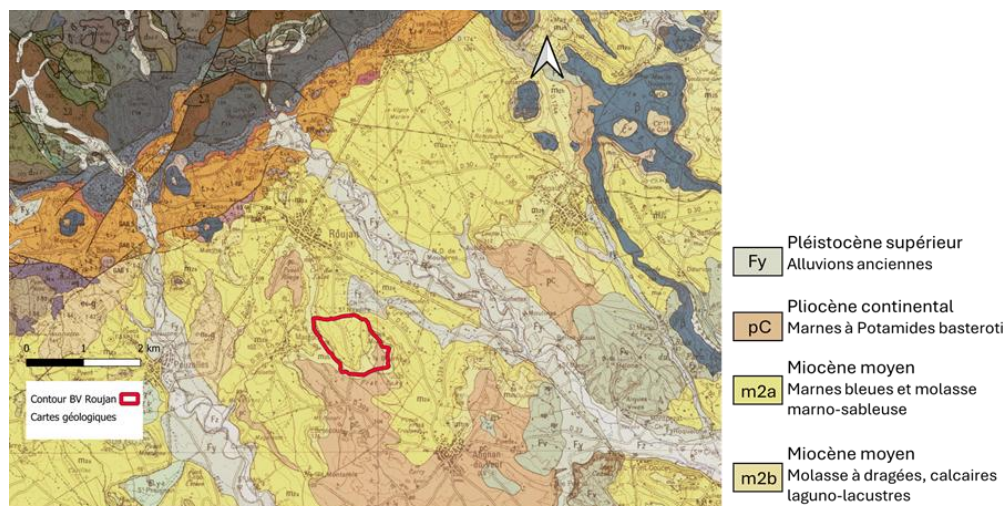


Figure 22 : Localisation du BV de Roujan sur un extrait de la carte géologique de Pézenas au 1/50000<sup>e</sup>

### Annexe 3 : Fiche de description de sol vierge utilisée sur le terrain

# Fiche description de sol

Diagnostic et facteurs de contamination en cuivre total (

Auteur :

Date :

Schéma du profil

Etude de distribution du cuivre du sol,  
de Roujan



Nom parcelle :

Coordonnées :

N° profil :

Usage du sol :

Occupation du sol :

Morphologie : ☐ bosse ☐ creux ☐ pente irrégulière ☐ replat

Pente (%) : ☐ Rectiligne ☐ concave ☐ convexe

Orientation :

Situation /parcelle : ☐ proche limite ☐ au centre ☐ en haut ☐ en bas

Situation /plantation : ☐ entre 2 rangées ☐ sur la rangée ☐ proche d'un arbre

Situation /versant : ☐ bas du versant ☐ tiers inf. ☐ mi-hauteur ☐ tiers sup  
☐ sommet du versant

Surface : EG (% , nature, taille) :

Etat de la surface :

☐ irrigation ☐ drainage artificiel ☐ drainage naturel ☐ aucun

Erosion : ☐ aucune ☐ battance ☐ érosion en nappe ☐ érosion éolienne  
☐ érosion en rigole ☐ érosion en ravines ☐ dépôt de matériaux  
grossiers ☐ dépôt de matériaux fins ☐ érosion aratoire

Type de sol :

## Diagnostic et facteurs de contamination en cuivre total dans un bassin versant viticole méditerranéen

n° horizon						
profondeur apparition (cm)						
profondeur disparition (cm)						
transition/forme de la transition						
Typologie						
humidité :sec/frais/humide/noyé						
couleur Munsell	couleur 1					
	couleur 2					
EG	total (taille, ~abondance)					
	calcaires					
	cristallin (Qz, schiste...)					
	brique, éléments anthropiques					
MO (racines...)						
effervescence HCl (nulle/faible/forte)						
généralisée; localisée (EG/terre fine)						
texture						
Traits pédologiques	taches rouilles (abondance%)					
	concrétions FeMn (%)					
	carbonatées (%)					

Remarques :



#### Annexe 4 : Méthodes de prélèvement rang/interrang, composites

##### Méthode utilisée pour la vigne en gobelet :

Les 9 premiers profils ont été réalisés dans une vigne ancienne, menée sans travail du sol depuis 1968 et seule vigne restante du bassin présentant une organisation traditionnelle dite 'en gobelet' lorsque les autres sont palissées. Il n'y a donc pas de notion de rang et d'interrang. Les prélèvements se sont faits selon une méthode proposée par Xavier Louchart dans sa thèse (2001), mise en place sur la même parcelle. Il s'agit de choisir un carré de ceps, d'en faire les diagonales entre ceps opposés puis de prélever au pied d'un des 4 ceps (position A), à mi-chemin entre ce cep (ou un autre) et le croisement des diagonales (position B), puis au croisement des diagonales (position C). Cette méthode est illustrée dans la figure 9 ci-dessous :

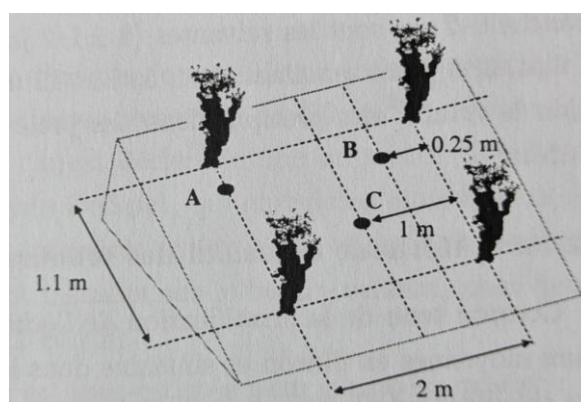


Figure 23 : Méthode d'échantillonnage dans un carré de cep d'une vigne en gobelet, d'après Louchart, 2001.

##### Méthode utilisée pour la vigne palissée :

Les autres parcelles en vigne présentaient une organisation palissée, avec le rang sur lequel les ceps sont alignés, et l'interrang permettant le passage des personnes et des engins agricoles. Dans la plupart des parcelles, les profils ont été réalisés par 3 en respectant leur position par rapport à la rangée de ceps. Ces positions font écho à la méthode précédente pour la vigne en gobelet et correspondent à une adaptation. Le premier prélèvement est effectué sur le rang, au pied d'un des ceps (position A) ; le second est effectué dans l'axe situé à  $\frac{1}{4}$  de distance entre deux rangs (position B). Enfin, le dernier prélèvement (position C) est effectué dans l'axe à mi-chemin entre deux rangs, soit au milieu de l'interrang. La Figure 7 (page 18) montre les axes respectés pour les 3 positions de prélèvements. Notons que pour les prélèvements B et C, seul l'axe était pris en compte et non la proximité à un pied de vigne. Sur le terrain, les 3 profils étaient généralement situés sur une diagonale avec suffisamment de distance entre eux pour éviter des contaminations lorsque du 'nettoyage' de la tarière (Figure 7 b)).

##### Méthode utilisée pour les échantillons composites :

Selon l'usage (actuel) de la parcelle, les prélèvements suivaient différentes modalités. Lorsque l'usage correspondaient à de la vigne, deux prélèvements composites distincts étaient effectués, 1 dans le rang de cep (position A vu précédemment) et 1 dans le milieu de l'interrang (position C) comme en Figure 24 a). Trois échantillons étaient prélevés à la tarière sur les 10

premiers cm sur l'axe à 1m de distance du précédent, mis dans le même sac plastique préalablement renseigné (identifiant, position A/C, date, préleveurs) puis mélangé/secoué vigoureusement. Lorsque l'usage était autre que la vigne (friche, céréales, maraîchage, plantation), un seul échantillon composite était effectué. Les 3 prélèvements provenaient de points situés à 1 m de distance les uns des autres selon un triangle, comme indiqué dans la Figure 24 b) au milieu de la parcelle si celui-ci était accessible et/ou définissable.

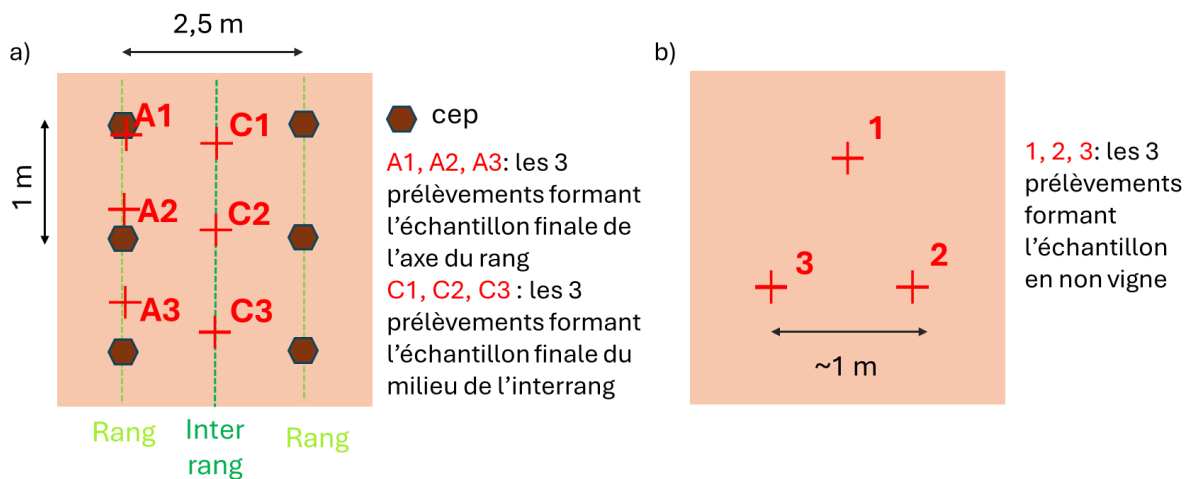
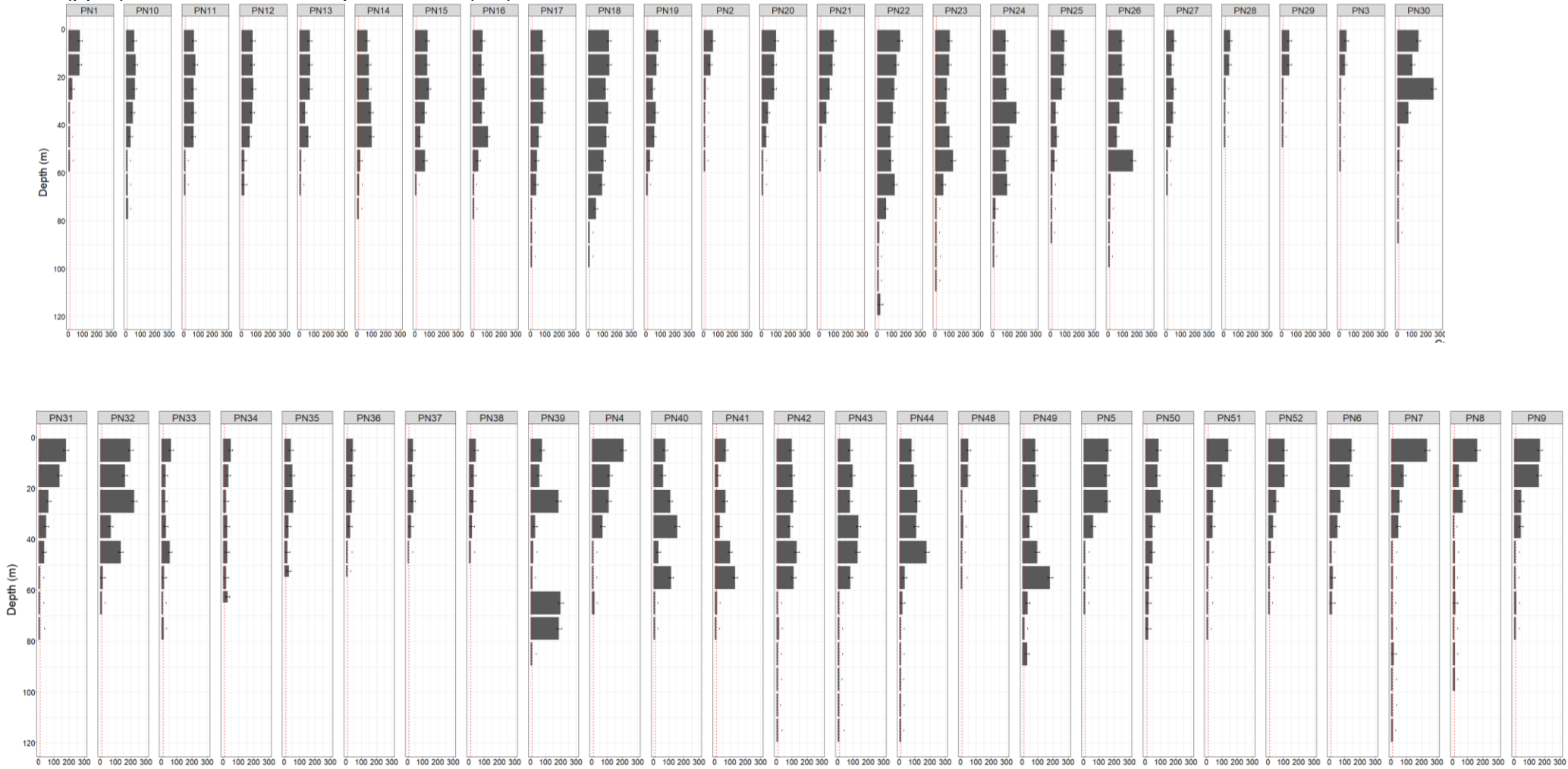


Figure 24 : Schéma des prélèvements suivis pour la réalisation d'échantillons composites selon l'usage de la parcelle : a) en vigne ; b) usage autre que vigne

Annexe 5 : Ensemble des profils de teneurs de la campagne d'échantillonnage obtenus par analyse XRF. En abscisse, la teneur en Cu (ppm) et en ordonnées la profondeur (cm)



## Annexe 6 : Méthode de calcul des stocks

Cette modélisation concerne les échantillons incluant des profils, à savoir les campagnes PR et PN.

Le calcul des stocks de cuivre anthropique fait intervenir les paramètres suivants :

- Teneurs en Cu anthropique
- Proportions de terre fine et d'éléments grossiers (EG)
- Densité apparente

Selon les formules :

$$Stock_{profil} = \sum Stock_{horizon}$$

$$Stock_{horizon} = Proportion_{TF} \times densité_{apparente} \times (Teneur_{Cu_{total}} - FPGN_{Cu})$$

Avec la proportion en terre fine en m, la densité apparente de l'horizon en kg.m<sup>-3</sup> et les teneurs en Cu en mg.kg<sup>-1</sup>.

Les données à disposition, issues de descriptions de terrain ou d'analyses en laboratoires, sont les suivantes :

Campagne d'échantillonnage des profils	Proportion terre fine	Densité apparente	Teneur Cu par horizon
PR	Pas d'estimation terrain ; % d'EG massique analysé en laboratoire de 1992	A adapter selon le type d'horizon	Existant
PN	Estimation volumique sur le terrain par l'opérateur (1 seule personne) sur un intervalle	A adapter selon le type d'horizon	Teneur par 10 cm : conversion pour l'horizon

i) La proportion de terre fine est déterminée par rapport à la proportion **volumique** d'éléments grossiers. Lors de la campagne d'échantillonnage PN, une estimation des éléments grossiers était systématiquement faite par l'opératrice (stagiaire) en prenant un intervalle (ex : 30-40%). Pour le calcul de la part des éléments grossiers, la moyenne de l'intervalle indiqué a été choisie.

Pour la campagne PR, les estimations de la proportion d'EG n'ont pas été faites (indication seulement si l'horizon était caillouteux ou non) et la détermination n'a pas été faite en laboratoire. Ces profils étant des profils de revisite de fosses faites en 1992, les analyses de l'époque ont été retrouvées et contenaient les proportions massiques en éléments grossiers. Les proportions massiques ont donc été converties en proportions volumiques via la formule suivante :

$$Pourcent_{cx_v} = \frac{Pourcent_{cx_m}}{Pourcent_{cx_m} + \frac{d_{cx}}{d_{TF}} \times (1 - pourcent_{cx_m})}$$

Avec  $\text{Pourcent\_Cx\_v}$  le pourcentage volumique d'EG (rapporté en proportion),  $\text{pourcent\_Cx\_m}$  le pourcentage massique d'EG (rapporté en proportion),  $d\_Cx$  la densité des EG (admise à  $2500 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et  $d\_TF$  la densité de la terre fine (admise à  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Les horizons décrits en 1992 ne correspondant pas toujours directement avec les revisites de 2025, des équivalences ont été proposées en se basant sur la profondeur et l'épaisseur des horizons ainsi que leur description générale.

ii) La densité apparente, qui correspond au rapport de la masse du sol/ de la TF sur son volume, rend compte de l'état de compaction du sol et est, en contexte agricole, fortement liée au travail du sol. Les correspondances suivantes entre le type d'horizon et la densité apparente, faisant parfois intervenir d'autres paramètres comme le numéro d'horizon ou sa profondeur d'apparition/de disparition, ont été proposées :

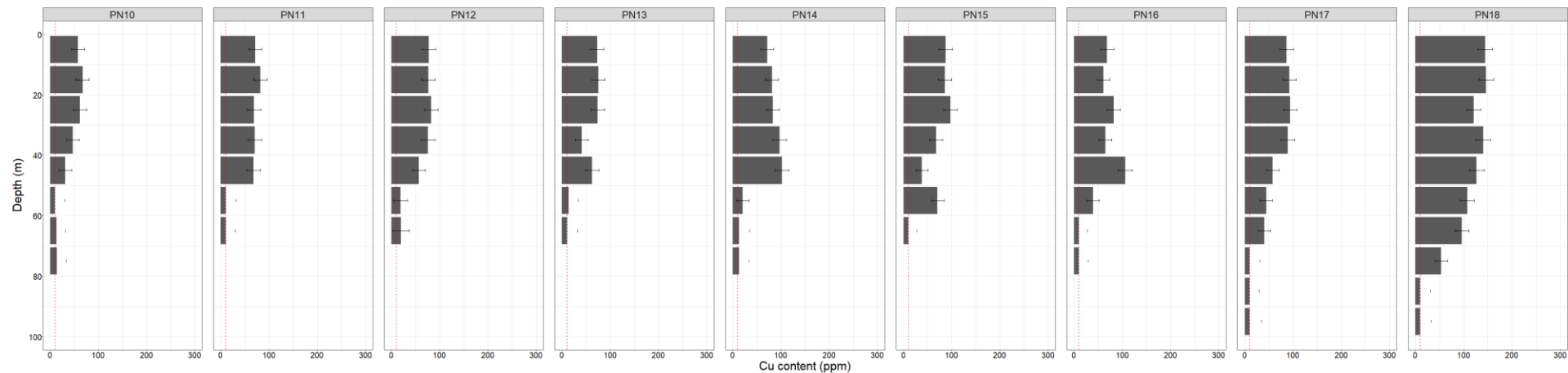
Type d'horizon	Densité apparente ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
L1 ; LA1	1460
L2 ; LA2	1500
L3	1500 si numéro_horizon $\neq 1$ $(10/\text{profondeur\_disparition}) \times 1460 + (1 - (10/\text{profondeur\_disparition})) \times 1500$ si numéro_horizon = 1
L4	1500 si numéro_horizon $\neq 1$ $(10/\text{profondeur\_disparition}) \times 1460 + (1 - (10/\text{profondeur\_disparition})) \times 1500$ si numéro_horizon = 1
L5	1500 si numéro_horizon $\neq 1$ $(10/\text{profondeur\_disparition}) \times 1460 + (1 - (10/\text{profondeur\_disparition})) \times 1500$ si numéro_horizon = 1
LA5	1500
L6	1500 si profondeur_horizon < 60 1600 si profondeur_apparition $\geq 60$
L7	1500 si profondeur_horizon < 60 1600 si profondeur_apparition $\geq 60$
S	1600
S/C	1625
C	1650
M	1700

Cette classification est autant valable pour les profils PR que PN.

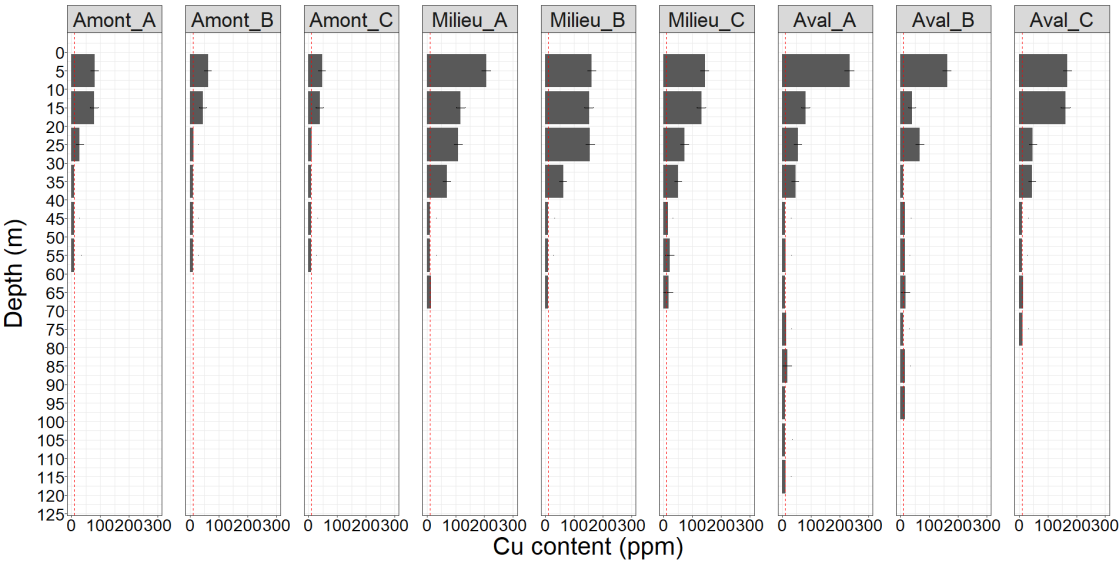
iii) La teneur en  $\text{Cu}_{\text{total}}$  utilisée pour le calcul du stock est à la valeur obtenue par analyse XRF. La teneur en Cu du fond pédogéochimique a été fixé à 10 ppm. Les profils PR ont été prélevés et analysés par horizon, mais les profils PN ont été prélevés et analysés par intervalle de 10 cm. Afin de simplifier la mesure, il a été choisi d'attribuer à chaque intervalle de 10 cm des profils une valeur de proportion volumique d'EG et une valeur de densité comme défini précédemment. Lorsqu'une mesure est à cheval entre deux horizons consécutifs (on n'observe pas le cas 3 fois) alors une interpolation linéaire est effectuée pour attribuer des valeurs de densité et de part d'EG proportionnelles à l'épaisseur des horizons rencontrés.



Annexe 7 : Profils de teneurs de la parcelle AW76



Annexe 8 : Profils de teneurs de la parcelle AW6



## Résumé

Les sols viticoles sont largement contaminés au cuivre, en lien avec la longue utilisation des traitements fongiques en vigne pour lutter contre le mildiou notamment. Le cuivre appliqué a tendance à s'accumuler dans les sols en raison de sa forte affinité pour ses composants, mais il est également soumis à différents mécanismes de redistribution, latérale et verticale, qui peuvent potentiellement contrôler le niveau de contamination. Notre étude vise, à partir d'analyses par fluorescence X (XRF), à établir un diagnostic de contamination en cuivre total d'un petit bassin versant viticole méditerranéen (Hérault) et à identifier les facteurs majeurs de la contamination. Pour cela, divers prélèvements sont effectués, incluant des échantillons de surface et sur des profils de sol, permettant une analyse des teneurs de surface et stocks. Nos résultats ont d'abord permis de montrer que l'utilisation du XRF portable, utilisé au laboratoire sur des échantillons séchés, broyés et tamisés, est pertinente pour caractériser le niveau de contamination en cuivre total des sols cultivés. Ils montrent par ailleurs une contamination généralisée du bassin versant, même sur des parcelles qui ne sont plus cultivées en vigne depuis plusieurs décennies. Si les apports anthropiques cumulés contrôlent logiquement les niveaux de contamination, nos résultats mettent en évidence le rôle majeur i) du travail profond du sol lors du renouvellement de la vigne sur la distribution verticale de la contamination ; et ii) de l'érosion des sols sur les distributions latérales de la contamination. Un enseignement important de ce travail est que la position dans la toposéquence constitue un facteur plus important que la position par rapport au rang de vigne pour établir un diagnostic de contamination d'une parcelle viticole.

Mots-clé : cuivre ; contamination ; contexte viticole ; variabilité ; XRF

## Abstract

Wine-growing soils are heavily contaminated with copper, due to the long-term use of fungicides in vineyards to combat downy mildew in particular. Copper tends to accumulate in soils due to its strong affinity for their components, but it is also subject to various lateral and vertical redistribution mechanisms that can potentially control the level of contamination. Our study aims to use X-ray fluorescence (XRF) analysis to establish a diagnosis of total copper contamination in a small Mediterranean wine-growing catchment area (Hérault) and to identify the major factors contributing to contamination. To this end, various samples are taken, including surface samples and soil profiles, enabling analysis of surface and stock levels. Our results first showed that the use of portable XRF, used in the laboratory on dried, crushed and sieved samples, is relevant for characterising the level of total copper contamination in cultivated soils. They also show widespread contamination of the catchment, even on plots that have not been cultivated with vines for several decades. While cumulative anthropogenic inputs logically control contamination levels, our results highlight the major role of i) deep tillage during vine renewal on the vertical distribution of contamination; and ii) soil erosion on the lateral distribution of contamination. An important lesson from this work is that position in the toposequence is a more important factor than position relative to the vine row in establishing a diagnosis of contamination in a vineyard plot.

Keywords: copper; contamination; viticultural context; variability; XRF