

Cartographie du mercure dans l'horizon de surface des sols agricoles dans le centre du Bassin parisien

Détection, localisation et origine des contaminations

Baize D.⁽¹⁾, Deslais W.⁽¹⁾, Bourennane H.⁽¹⁾ et Lestel L.⁽²⁾

(1) INRA - Science du Sol - Orléans - B.P. 20619 45166 Olivet Cedex - France

(2) CNAM - Centre d'Histoire des Techniques - 5, rue du vertbois 75003 Paris

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur les teneurs en mercure dans les horizons de surface des sols agricoles (terrains maraîchers exclus) dans le centre du Bassin parisien. Plus de 2000 analyses étaient disponibles sur 13 départements, mais irrégulièrement réparties dans l'espace. C'est pourquoi un échantillonnage complémentaire de 58 échantillons a été réalisé spécialement. Toutes les analyses proviennent d'un seul laboratoire, celui de l'INRA à Arras, ce qui nous autorise à les comparer.

Des estimations spatiales des teneurs en mercure ont été tentées sur le territoire étudié selon deux méthodes de cartographie par interpolation : inverse de la distance et simulation conditionnelle. Elles fournissent des cartes qui montrent les gradients majeurs mais qui ont le défaut de trop « lisser » la forte variabilité spatiale locale des concentrations mesurées, variabilité d'échelle kilométrique voire hectométrique.

La teneur en mercure dans les horizons de surface est complètement indépendante du type de sol et de la roche sous-jacente car les mêmes valeurs très faibles sont observées dans des régions naturelles très différentes géologiquement et pédologiquement. Pour la population étudiée, la médiane et le mode s'établissent à 0,05 mg/kg. Sur 2149 disponibles seules 28 valeurs excèdent 0,40 mg/kg. Toutes les valeurs supérieures à 0,10 mg/kg semblent déjà correspondre à une contamination, plus ou moins importante.

En effet, même si la quasi-totalité des prélèvements correspond à des terrains agricoles ordinaires avant épandages de boues d'épuration, certaines parcelles échantillonnées ont certainement reçu des épandages de « gadoues » dans les années soixante voire des boues d'épuration bien avant l'apparition des réglementations. Ailleurs, les retombées atmosphériques en provenance de l'agglomération parisienne sont certainement la source principale de mercure. Cette agglomération constitue une source majeure diffuse depuis plusieurs siècles (chauffages) mais on peut également envisager des sources ponctuelles plus récentes telles que les usines d'incinération d'ordures ménagères, les centrales thermiques et certains établissements industriels.

Ces résultats permettent de faire deux constatations inédites. D'une part on est surpris par les très faibles teneurs en mercure mesurées dans les sols agricoles, même dans ceux situés non loin de Paris : s'agit-il là de l'indice de très faibles retombées atmosphériques générales ou bien cela résulte-t-il d'un relargage du mercure par volatilisation ? D'autre part on décèle des anomalies anthropiques, plus ou moins importantes, localisées en quelques secteurs comme en Seine-et-Marne occidentale ou sur la commune du Perray-en-Yvelines. Une étude plus approfondie est en cours pour situer l'origine de ces contaminations locales et pour identifier les sources ponctuelles associées.

Mots clés

Mercure, sols agricoles, contamination, Bassin parisien

SUMMARY

MAPPING OF MERCURY CONCENTRATIONS IN THE PLOUGHED HORIZON OF ARABLE SOILS IN THE CENTRE OF THE PARIS BASIN. Detection, location and origin of contaminations

This investigation relates to mercury concentrations in the surface horizons of agricultural soils (excluding market garden land) in the centre of the Paris Basin. More than 2000 analyses were available for 13 Départements, but their distribution was irregular. For this reason an additional 58 samples were specially obtained. All the analyses were performed by a single laboratory, the INRA laboratory at Arras. They can be therefore validly processed all together.

Spatial estimates of mercury concentrations in the area under investigation have been attempted using two interpolation mapping methods: inverse distance and conditional simulation. These provided maps which show major gradients, but which have the defect that they apply excessive « smoothing » to the great local spatial variation in the concentrations measured, at both the kilometre and the hectometre scale.

The mercury concentration in surface horizons is completely independent of the type of soil and the underlying rock. In the population investigated the median and mode lie at 0,05 mg/kg. From 2149 values available, only 28 exceeded 0,40 mg/kg. All values higher than 0,10 mg/kg would appear to correspond to some level of contamination.

In fact, although the great majority of the samples corresponded to ordinary agricultural land before sewage sludge spreading, some plots sampled were certainly spread with sorted urban waste in the sixties, i.e. well before the appearance of regulations. Elsewhere, atmospheric fall-out from the Paris conurbation is certainly the main source of mercury. This conurbation has constituted a major diffuse source for several centuries (heating), but there are also more recent point sources such as domestic waste incineration units, power stations and some industrial establishments.

These results offer two unexpected conclusions. On the one hand the very low mercury concentrations measured in agricultural soils, even in those located not far from Paris, is surprising. Is this an indication of very low general atmospheric fall-out, or is it the result of the release of mercury by volatilisation? On the other hand there are anomalies of varying magnitude produced by human activities which are local to some areas such as western Seine-et-Marne and the commune of Perray-en-Yvelines. A more detailed investigation is in progress to locate the origin of this local pollution and to identify the associated point sources.

Key-words

Mercury, agricultural soils, contamination, Paris basin

RESUMEN

CARTOGRAFÍA DEL MERCURIO EN EL HORIZONTE SUPERFICIAL DE LOS SUELOS AGRÍCOLAS EN EL CENTRO DE LA CUENCA PARISINA. Detección, localización e origen de las contaminaciones

Este estudio toca los contenidos en mercurio de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas (excepto los terrenos de hortalizas) en el centro de la cuenca parisina. Mas de 2000 análisis eran disponibles en 13 departamentos, pero irregularmente repartidos en el espacio. Porque un muestreo complementario de 58 muestras fue realizado especialmente. Todos los análisis provienen de un solo laboratorio, el del INRA Arras, lo que nos permite compararlos.

Estimaciones espaciales de los contenidos en mercurio fueron intentados en el territorio estudiado según dos métodos de cartografía por interpolación: inverso de la distancia y simulación condicional. Ellos dan mapas que muestran gradientes mayores pero que tienen el defecto de alisar demasiado la fuerte variabilidad espacial local de las concentraciones medidas, variabilidad de escala kilométrica o hectométrica.

El contenido en mercurio en los horizontes superficiales es completamente independiente del tipo de suelo y de la roca subyacente, porque mismos valores muy pequeños son observados en regiones naturales geologicamente y pedologicamente diferentes. Para la población estudiada, la mediana y el modo se establecen a 0,05 mg/kg. Sobre los 2149 disponibles solo 28 valores rebasan 0,40 mg/kg. Todos los valores superiores a 0,10 mg/kg se asemejan a una contaminación más o menos importante.

Si la casi totalidad de las muestras corresponde a terrenos agrícolas ordinarios antes de los esparcimientos de los lodos de depuración, ciertas parcelas donde se tomó muestras, han seguramente recibido esparcimiento de lodos de basuras en los años 60 aún de lodos de depuración mucho antes de la aparición de la reglamentación. En otro lugar, los aportes atmosféricos son ciertamente la fuente principal de mercurio. Esta aglomeración constituía un fuente mayor difusa desde varios siglos (calefacción) pero se puede considerar fuentes puntuales mas recientes como las plantas de incineración de las basuras, las centrales térmicas y ciertas plantas industriales.

Estos resultados permiten hacer dos comprobaciones inéditas. De un lado es una sorpresa los muy bajos contenidos en mercurio medidos en los suelos agrícola sorprenden, así mismo los que se encuentran no muy lejos de París: se trata de un índice de muy pequeños

aportes atmosféricos generales, o resulta de un escape de mercurio por volatilización? De otra parte se revela anomalías antrópicas más o menos importantes localizadas en algunos sectores como en Seine-et-Marne occidental o sobre el municipio de Perray-en-Yvelines. Un estudio más detallado esta en realización para situar el origen de estas contaminaciones locales y para identificar los fuentes puntuales asociadas

Palabras claves

Mercurio, suelos agrícolas, contaminación, cuenca parisina.

Jusqu'à maintenant, en France, on disposait de peu de données relatives aux teneurs en mercure dans les sols. Grâce à la base de données ADEME-INRA (déjà décrite dans Baize et al., 1999), il a été possible d'étudier la répartition du mercure dans les horizons de surface des sols agricoles dans le centre du Bassin parisien. Cet article rend compte des résultats obtenus.

Nous nous sommes limités à cette région pour trois raisons. D'abord parce que beaucoup de données analytiques ont pu être rassemblées sur ce territoire; ensuite parce que c'était l'occasion de voir si l'impact de la source majeure de contamination diffuse que constitue l'agglomération parisienne était enregistré dans les concentrations en mercure des sols. Enfin parce que notre attention avait été attirée sur des teneurs anormalement élevées en mercure dans des sols situés sur le territoire des communes du Mesnil-Saint-Denis et du Perray-en-Yvelines (département des Yvelines).

Rappelons que le mercure présente plusieurs particularités par rapport aux autres éléments traces. Peu abondant dans la croûte terrestre et relativement difficile à doser, c'est le seul métal franchement volatil à température ambiante (Steinnes, 1995).

ORIGINES POSSIBLES ET NIVEAUX DES CONTAMINATIONS ANTHROPIQUES

Sources d'émissions atmosphériques anthropogènes

Selon la classification suisse des sources d'émissions atmosphériques de mercure dans notre environnement, quatre grandes catégories de sources peuvent être distinguées:

- transports,
- industries + artisanat,
- agriculture + sylviculture,
- ménages.

Selon les statistiques suisses (OFEFP, 1995), les quantités totales de chaque catégorie et leurs proportions ont beaucoup changé au cours des cent dernières années. Dans la première moitié du siècle, l'incinération à l'air libre dans les décharges et la production de chlore par l'industrie chimique étaient les principales sources d'émissions. Pendant la même période, la catégorie

ENCADRÉ 1

Impact de 100 ans de retombées atmosphériques - Calculs très approximatifs

(Première approximation: appliquer à la région parisienne des mesures faites ailleurs.

Deuxième approximation: appliquer aux 100 dernières années les retombées contemporaines).

Retombées atmosphériques de Hg mesurées sur 34 sites en zones rurales en Grande Bretagne (Alloway et al., 1999):

Valeur minimale:	0,5 g/ha/an	50 g/ha en 100 ans
Valeur moyenne:	2,0 g/ha/an	200 g/ha en 100 ans
Valeur maximale:	36,0 g/ha/an	3,600 g/ha en 100 ans

Pour une teneur initiale en mercure dans l'horizon de surface de 0,05 mg/kg, après 100 ans la teneur observée aujourd'hui serait de:

Zones de retombées « minimales »:	0,063 mg/kg
Zones de retombées « moyennes »:	0,100 mg/kg
Zones de retombées « maximales »:	0,973 mg/kg

ENCADRÉ 2

Stocks de mercure dans un sol agricole et flux d'apport par épandage de boues d'épuration - Calculs indicatifs

Stock dans horizon de surface (0-30 cm) d'un sol agricole à 0,050 mg de Hg/kg = 195 g/ha

■ Boues de la station d'épuration d'Achères en 1987 (teneur en Hg = 12 mg/kg)

1 épandage de 18 t/ha = flux de 216 g/ha en 1 an

teneur dans le sol après cet épandage : 0,105

4 épandages de 60 t/ha en 10 ans = flux de 720 g/ha en 10 ans

teneur dans le sol après ces épandages : 0,235

■ Boues de la station d'épuration d'Orléans en 1997 (teneur en Hg = 2 mg/kg) :

épandages moyens de 16,2 t/ha/ 3 ans = flux de 32,4 g/ha en 3 ans = flux de 108 g/ha sur 10 ans

teneur dans le sol après ces 10 ans d'épandages : 0,078

Flux maximum autorisé par la nouvelle réglementation française : 150 g/ha sur 10 ans (120 sur prairies ou sols cultivés à pH < 6,0) soit 15 ou 12 g/ha/an.

« ménages » était encore responsable de 20 % des émissions en raison des chauffages au charbon. Grâce au remplacement du charbon par le fuel ou le gaz naturel, les émissions des ménages ne représentent plus que 4 % des émissions totales à partir de 1975. Une très forte augmentation des émissions industrielles au cours des années soixante-dix et quatre-vingt est due aux usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM). Les techniques d'épuration des fumées s'étant beaucoup améliorées, il en résulte dès 1980 une réduction considérable des émissions des UIOM. Depuis 1990, les aciéries et les UIOM restent responsables de la majorité des émissions de mercure.

D'après un rapport de la Société française de santé publique sur l'incinération des déchets (SFSP, 1999), le mercure lié au traitement thermique des déchets urbains représenterait actuellement 49 % des émissions globales, en France.

A l'échelle européenne, la source d'émission dominante du mercure (56 %) serait la combustion du fuel et du charbon. En outre, 40 % des émissions du mercure résulteraient de la volatilisation spontanée, non liée directement à une activité humaine (dégagement à partir de sols pollués, de végétaux, d'eaux continentales et océaniques) (in Collectif, 1998 - p. 42).

Apports de mercure aux sols par retombées atmosphériques diffuses

De nombreuses espèces chimiques du mercure (Hg élémentaire, composés méthylés...) sont volatiles et sont donc susceptibles de donner lieu, après réoxydation, à des retombées atmosphériques qui peuvent se produire à grande distance des lieux d'émission. En zones non industrielles, ces retombées seraient de

l'ordre de 0,2 à 0,6 g/ha/an (Juste et al., 1995).

Apports de mercure aux sols par retombées atmosphériques locales

Les sources principales seraient les UIOM, sans oublier les crématoriums (volatilisation des amalgames dentaires).

D'après le rapport de la SFSP, déjà cité, au delà d'une distance de 3 km, la dispersion des polluants serait telle que leurs concentrations dans l'air deviendraient marginales et donc les retombées négligeables.

D'autres retombées atmosphériques locales de mercure sur les sols ont une origine artisanale ou industrielle. On peut distinguer la période mi-XIX^e - début du XX^e siècle (jusqu'à la deuxième guerre mondiale) relativement homogène, tant dans les usages du mercure que dans les tonnages, et la période plus récente pendant laquelle la consommation de mercure augmente significativement dans les années 1960-1970 avant de diminuer fortement.

Sur la première période, les activités artisanales ayant généré des émanations mercurielles sont essentiellement la dorure et l'argenture au mercure, l'étamage des glaces, le traitement des cendres d'orfèvres pour la récupération des métaux précieux ainsi que la fabrication de chapeaux de feutres, activités très présentes sur Paris (Leclerc de Pulligny et al, 1908). On ne peut négliger les apports de mercure en tant qu'ingrédients de médicaments, pommades... (sous forme de mercure ou de chlorure mercurique) dont l'usage est très répandu au XIX^e et dans la première moitié du XX^e siècle. Du mercure est également trouvé sur tous les sites où il a été distillé, notamment pour la fabrication d'appareils de mesure (thermomètres, baromètres), mais aussi, à partir du début du XX^e siècle, sur les sites de fabrication des piles, redresseurs de courant (à vapeur de mercure), ampoules électriques, etc.

Il existe d'autres usages industriels pour lesquels l'importance des émanations de mercure est difficile à estimer, bien que certaines de ces industries soient connues pour avoir pollué fortement leur environnement, par rejet aqueux essentiellement. Il s'agit bien sûr des entreprises fabriquant ces dérivés mercuriques, ainsi que des industries chimiques utilisant des sels de mercure comme catalyseurs (le procédé ayant provoqué la catastrophe de Minamata est en usage en France depuis les années 1920, Deschiens, 1921). Citons aussi les fabricants d'explosifs (fulminate de mercure), les entreprises utilisant le vermillon (HgS) comme colorant, ou les secteurs comme la teinture et la photographie qui emploient le chlorure mercurique.

Pour la période après-guerre, le mercure devient essentiellement consommé dans le secteur de la fabrication des appareils électriques (lampes et piles, Duval, 1968) puis dans celui de la production de chlore et soude par électrolyse à électrode de mercure. Ce procédé, apparu à la fin du XIX^e siècle (Bunet, 1929), consomme la plus grande partie du mercure mondial depuis les années 1960; il est connu pour avoir généré, avant que les émissions de mercure ne soient drastiquement réduites à partir des années 1970, des pollutions mercurielles sur une distance minimale de 2 km autour des sites de production (Rule et Iwaschchenko, 1998).

La plupart de ces procédés ont été abandonnés depuis lors car jugés excessivement polluants. Mais, localement, les sols peuvent avoir gardé mémoire de telles contaminations anciennes, bien après l'abandon des procédés ou la fermeture de l'usine ou de l'atelier.

Apports agricoles de mercure dans les sols

La quantité annuelle de Hg introduite dans les sols cultivés comme résultat d'une fertilisation « normale » a été évaluée entre 0,05 et 0,3 g/ha/an, pouvant occasionnellement atteindre 1 g/ha/an (Andersson, 1979).

Les fongicides et désinfectants de semences contenant du mercure ont été employés depuis le début du XX^e siècle, d'abord sous une forme minérale (chlorures) puis, après 1921, sous la forme de composés organo-mercuriels. D'après les calculs d'Andersson (1979) l'apport moyen en Hg aux sols par l'enrobage des semences serait de 1 à 2 g/ha/an tandis que d'autres auteurs avancent des valeurs de 1 à 7 g/ha/an.

Épandages de déchets sur les terrains agricoles

Ces épandages sont très irréguliers d'une parcelle agricole à une autre, en fonction de l'historique de chacune d'elle. Les produits épandus sont des ordures ménagères, utilisées après triage comme amendements organiques soit directement (« gadoues fraîches ») soit après fermentation ou compostage et des boues de stations d'épuration urbaines. Certains épandages ont été réa-

lisés bien avant l'apparition des réglementations. S'ils ont eu lieu il y a plus de 20 ans, ils sont très difficiles à reconstituer et à localiser en l'absence d'enquêtes approfondies.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les données disponibles

Au départ, plus de 2000 analyses étaient disponibles, provenant de 12 départements (Aisne, Aube, Eure, Eure-et-Loir, Essonne, Loiret, Marne, Oise, Seine-et-Marne, Val d'Oise, Yonne, Yvelines). Il s'agissait uniquement d'horizons de surface de sols agricoles susceptibles de recevoir des épandages de boues d'épuration.

Les analyses étaient donc nombreuses mais irrégulièrement réparties dans l'espace. C'est pourquoi un échantillonnage complémentaire de 58 prélèvements d'horizons de surface a été réalisé de septembre 1999 à janvier 2000 dans le nord de l'Essonne, dans le nord-est des Yvelines, dans le nord de l'Yonne et en Seine-Saint-Denis, pour combler autant que possible certains « vides ».

Nous nous trouvons donc en présence d'une population de 2149 échantillons géoréférencés, prélevés en surface de sols cultivés (maraîchage et arboriculture exclus). Sauf exception, nous ne savons rien ni du type de sol, ni du matériau parental. Les prélèvements et analyses ont été réalisés entre 1990 et 1999.

Méthode analytique

L'analyse du mercure « total » dans le sol est prévue par la nouvelle réglementation française sur l'épandage des boues de stations d'épuration, mais cette analyse n'est pas encore normalisée. C'est pourquoi les laboratoires qui pratiquent des analyses d'éléments traces sur des échantillons de sols utilisent des protocoles divers.

Toutes les analyses qui vont être traitées dans cet article proviennent d'un seul laboratoire, celui de l'INRA à Arras: elles peuvent donc être comparées. Dans ce laboratoire, la méthode spécifiquement employée pour Hg est une mise en solution initiale par un mélange sulfo-nitrique à température modérée (60 °C) suivie d'une attaque par le permanganate de potassium et le persulfate de potassium. Actuellement dosé par spectrométrie de fluorescence atomique en vapeurs froides (CVAFS), Hg était antérieurement dosé par absorption atomique en vapeur froides (CVAAS). Le seuil de détection est de 0,02 mg/kg.

Étant donné le caractère franchement volatil des composés du mercure, un problème particulier se pose au moment du séchage des échantillons de sols, avant expédition au laboratoire d'analyse. Il ne faut pas les chauffer à plus de 40 °C si on envisage l'analyse du mercure. Sinon, il y a un risque évident de perte par volatilisation et donc de sous-estimation de la concentration. Rien ne prouve d'ailleurs que cette précaution ait été respectée pour tous les échantillons dont nous traitons les analyses!

Techniques de cartographie

L'estimation spatiale des teneurs en mercure sur le domaine d'étude a été réalisée selon deux méthodes: (i) l'inverse de la distance (cartes des figures 2 et 3); (ii) la simulation conditionnelle (carte de la figure 4). Nous présentons ci-dessous, brièvement, le principe de chacune de ces méthodes.

L'inverse de la distance (ID)

Dans cette méthode, la valeur à estimer en un endroit donné du domaine d'étude est une combinaison linéaire des valeurs mesurées dans un cercle dont on a choisi le rayon. La différence avec le krigeage, par exemple, est que, dans le cas de ID, le pondérateur est inversement proportionnel à la distance entre la valeur à estimer et la valeur mesurée (connue).

Simulation conditionnelle (SC)

Pour des variables dont l'histogramme de fréquence présente une forte dissymétrie, tel que le mercure dans la présente étude, le processus d'estimation par simple interpolation a pour effet de lisser les formes en minimisant la variance. On « gomme » ainsi les fortes fluctuations intervenant sur de courtes distances, fluctuations qui peuvent pourtant être intéressantes à localiser dans certaines applications environnementales.

L'idée lors de la réalisation d'une simulation (Matheron, 1973) est donc de construire à partir des données une image plausible de la réalité, c'est-à-dire un modèle numérique qui restituera les traits structuraux de la variable simulée. Ainsi, rien n'interdit de réaliser un grand nombre de ces modèles numériques puis de déduire la moyenne de l'ensemble des réalisations afin d'obtenir une image de la réalité étudiée.

On distingue deux catégories de simulations: les simulations conditionnelles et les simulations non conditionnelles. Dans cet article, seules des simulations conditionnelles ont été réalisées.

Il existe de nombreuses techniques de simulation conditionnelle, parmi lesquelles la méthode des « bandes tournantes » (Chilès and Delfiner, 1999). L'idée est de proposer des simulations à une dimension (R^1), par des moyens s'apparentant aux séries chronologiques (par exemple les moyennes mobiles), puis de généraliser les résultats ainsi obtenus dans R^n par intégration sur toutes les directions de l'espace.

Ainsi dans la simulation conditionnelle, chaque modèle numérique (réalisation) restitue la distribution et la structure (variogramme) de la variable, mais on impose aussi au modèle numérique de respecter les valeurs des données mesurées. On dispose ainsi d'un modèle qui non seulement ressemble statistiquement à la

réalité, mais qui, de plus, est proche de cette réalité aux points voisins des prélèvements.

CONCENTRATIONS EN MERCURE DANS LES SOLS

Éléments statistiques et anomalies

Les principaux éléments statistiques de la population étudiée sont reportés au tableau 1. Pour cette population la médiane s'établit à 0,05 mg/kg et le mode à 0,04 (figure 1). Seules 45 valeurs excèdent 0,30 mg/kg dont 3 dépassent 1 mg/kg. La structure statistique de cette population est peu différente de celle obtenue pour une population France entière (base de données ADEME/INRA - échantillons de sols analysés au laboratoire INRA d'Arras - Deslais et Baize, 1997; Baize et al., 1999).

Le tableau 2 présente une comparaison avec d'autres populations étudiées antérieurement en Europe ou au Canada. Quoique obtenues au cœur du Bassin parisien, à proximité de l'agglomération parisienne, ces teneurs sont donc en général plutôt basses.

Les 45 valeurs qui excèdent 0,30 mg/kg se situent seulement dans 5 départements: 21 en Seine-et-Marne; 13 dans le Val d'Oise; 7 dans l'Oise; 3 dans les Yvelines (commune du Mesnil-Saint-Denis, à côté de Trappes) et 1 dans l'Essonne (commune de Baulne, à proximité de la Ferté-Alais).

Si on regroupe ces teneurs élevées indépendamment du découpage administratif, quatre petites régions naturelles se distinguent:

- le Vexin français (Val d'Oise et Oise): 13 échantillons;
- le sud du Valois et le Multien (Oise et Seine-et-Marne):

Tableau 1 - Teneurs totales en mercure dans les sols du secteur étudié et comparaison avec la France entière (même méthode d'analyse, même laboratoire). Expression en mg/kg
Table 1 - Total mercury concentrations in soils in the area investigated and comparison with France as a whole (same method of analysis, same laboratory).

	Cette étude (n = 2 149)	France entière (n = 4 093)
Minimum	0,01	0,01
1 ^{er} décile	0,03	0,02
1 ^{er} quartile	0,04	0,03
Médiane	0,05	0,05
moyenne	0,08	0,07
3 ^e quartile	0,08	0,07
9 ^e décile	0,13	0,11
Maximum	1,36	5,40

Figure 1 - Histogramme des concentrations en mercure de la population étudiée (horizons de surface de sols agricoles - Bassin parisien).

Figure 1 - Histogram of mercury concentrations in the population investigated (surface horizons of agricultural soils - Paris basin).

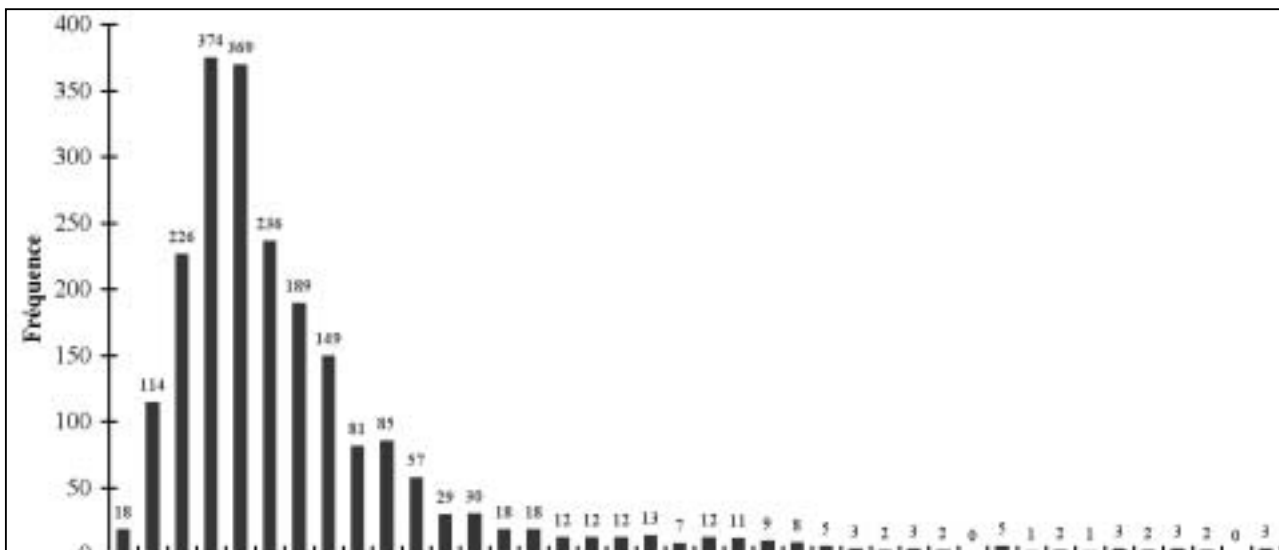


Tableau 2 - Moyennes ou médianes du mercure pour quelques populations de sols en Europe et au Canada (horizons de surface).

Auteur + année	Région	Nombre échantillons	Moyenne (M) ou médiane (m)	Variations
P. Six (1995) communic. person.	département du Nord	1 000 ⁽¹⁾	0,06 (m)	0,05 - 0,09 ⁽¹⁾
Meyer - 1991	Suisse	406 ⁽²⁾	0,08 (m)	0,05 - 0,24 ⁽²⁾
Archer & Hodgson (1987)	Grande Bretagne	305 ⁽³⁾	0,09 (m)	0,02 - 0,40
Frank et al. (1971)	Ontario	290 ⁽³⁾	0,11 (M)	0,01 - 1,14
Rundgren et al. (1992) ⁽⁴⁾	Europe		0,10 (M)	0,07 - 0,12 ⁽⁵⁾
Curlik & Sefcik (1999)	Slovaquie	5 200 ⁽⁶⁾	0,08 (m)	0,03 - 0,25 ⁽⁶⁾

(1) Horizons de surface de sols agricoles. Deuxième et huitième déciles.
 (2) Horizons de surface de sols agricoles, hors « cultures spécifiques ». Premier et neuvième déciles. Extraction par HNO₃.
 (3) Sols agricoles 0-15 cm.
 (4) Sols agricoles d'Europe - Cité par Schlüter (1993).
 (5) Gamme dans laquelle la plupart des valeurs seraient comprises.
 (6) Tous horizons de surface - 1 échantillon pour 10 km². Premier et neuvième déciles.

4 échantillons ;
 - la Plaine de France (Val d'Oise et Seine-et-Marne) : 8 échantillons ;
 - la Brie française (Seine-et-Marne) : 16 échantillons.

Les sols consacrés au maraîchage ont été exclus de cette étude car ils constituent presque toujours des cas particuliers de contaminations importantes liées à des pratiques culturales spécifiques et très intenses. Ainsi, dans la plaine de Pierrelaye-Bessancourt (Val d'Oise) où des épandages d'eaux usées

urbaines non ou peu épurées ont été pratiqués depuis environ un siècle, 39 mesures ont montré que la teneur en mercure variait de 0,50 à 10 mg/kg (moyenne = 2,11) dans l'horizon de surface alors que les teneurs mesurées dans 15 échantillons « témoins » (sans aucun épandage) s'échelonnaient entre 0,05 et 0,28 avec une moyenne égale à 0,10 mg/kg (DDAF du Val d'Oise, 1999). Par ailleurs, nous avons mesuré 1,35 et 1,34 mg de Hg/kg dans deux sols maraîchers à Montesson (Yvelines).

Comparaisons des trois cartes

Aspect général

L'agglomération parisienne urbanisée de façon continue n'a pas été masquée. Aucune mesure n'y a été réalisée et ce ne sont pas des sols agricoles. Les couleurs n'y ont donc pas de signification. Des mesures faites dans des parcs ou des jardins ne seraient probablement pas si basses.

Les trois cartes ont la même légende, c'est-à-dire les mêmes couleurs affectées aux mêmes classes de valeurs. La carte de la figure 2 semble plus précise que les deux autres parce que les pixels sont plus petits (1 km²). Elle présente la localisation des points de mesure qui sont nombreux mais répartis irrégulièrement en « grappes » ou « clusters » correspondant à des plans d'épandages communaux. Cette répartition irrégulière est classique des banques de données d'« analyses de terre ».

Les cartes des figures 3 et 4 présentent des pixels plus gros

Tableau 3 - Comparaison des deux estimations cartographiques par l'inverse de la distance et par simulation conditionnelle. Teneurs exprimées en mg/kg.

Table 3 - Comparison of two inverse distance and conditional simulation mapping estimates.

	Hg estimé par ID	Hg estimé par la moyenne de 20 Simulations (SC)	Population des valeurs mesurées
Nb pixels	3685	3685	
Minimum	0,01	0,015	0,01
Maximum	0,709	0,625	1,36
Moyenne	0,055	0,064	0,08
Écart-type	0,036	0,043	0,084

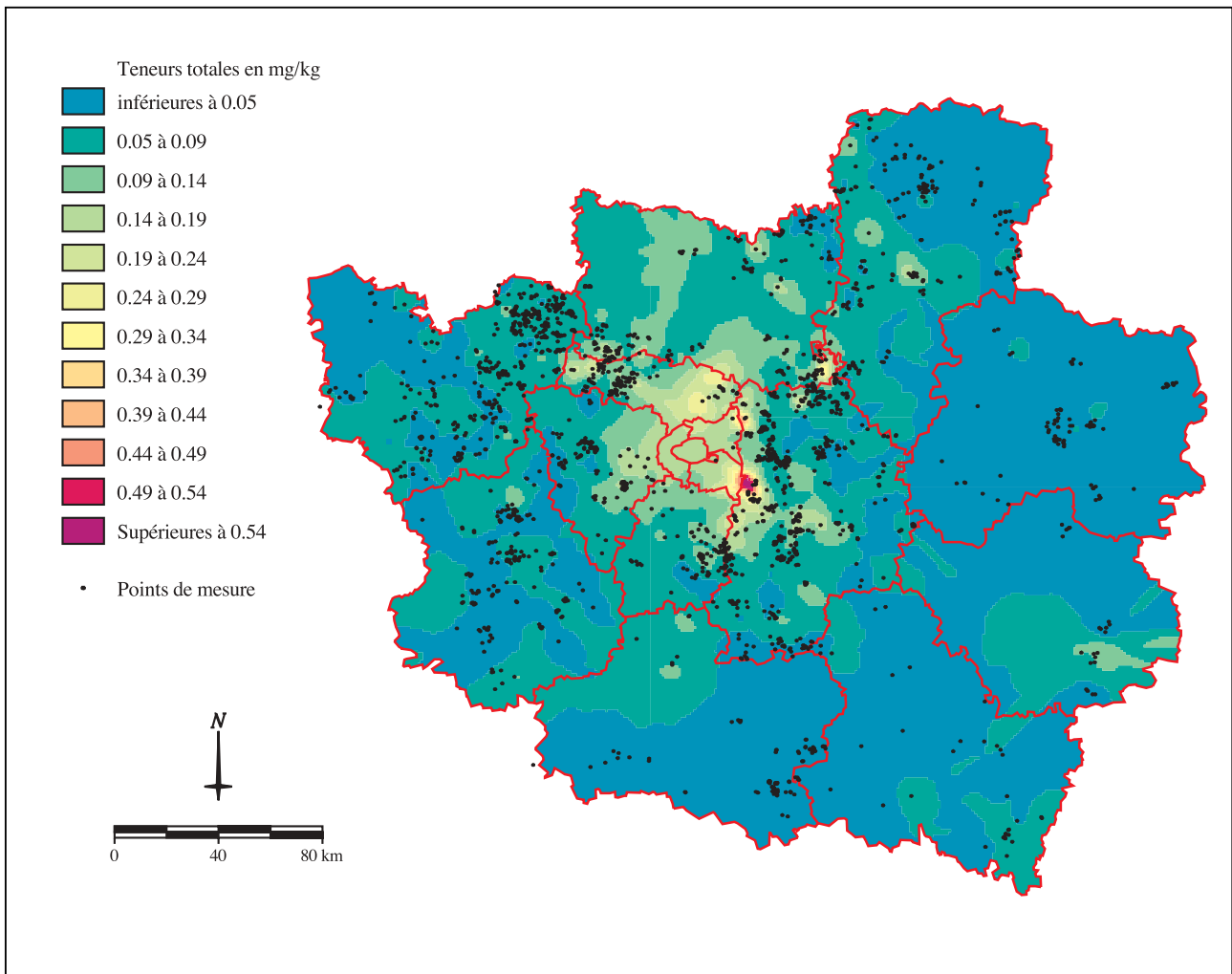
Tableau 4 - Usines d'incinération d'ordures ménagères d'Ile-de-France fonctionnant en 1999. Localisation des usines sur la figure 6. C + I = compostage + incinération.

Table 4 - Domestic waste incineration units in operation in the Ile-de-France in 1999. C + I = composting + incineration.

N°	Département	Commune	Année début	Capacité (tonnes/an)
1	77	Coulommiers		32 000 C + I
2	77	Montereau-faut-Yonne		27 000
3	77	Monthyon	1998	135 000
4	77	Ozoir la Ferrière		67 500 C + I
5	77	Samoreau		48 000 C + I
6	77	Saint Thibault des Vignes	1985	140 000
7	77	Vaux-le-Pénil		34 000 C + I
8	78	Carrières-sous-Poissy	1999	115 000
9	78	Carrières-sur-Seine	1978	125 000
10	78	Guerville	1998	90 000
11	78	Thiverval-Grignon	1974	243 000
12	91	Massy	1986	75 000
13	91	Vert-le-Grand	1998	220 000
14	91	Villejust	1972	90 000
15	92	Issy-les-Moulineaux	1965	540 000
16	93	Saint Ouen	1990	630 000
17	94	Ivry-sur-Seine	1969	750 000
18	94	Rungis	1968	130 000
19	95	Argenteuil	1975	180 000
20	95	Saint Ouen-l'Aumône	1996	160 000
21	95	Sarcelles	1978	150 000

Figure 2 - Estimation des concentrations en mercure. Interpolation par la moyenne pondérée par l'inverse de la distance (IDW). Résolution = 1 000 m. Rayon de voisinage = 5 000 m.

Figure 2 - Estimated mercury concentrations. Interpolation of averages with inverse distance weighting (IDW). Resolution = 1 000 m. Neighbourhood = 5 000 m.



(25 km²) et ont tendance à faire disparaître les valeurs les plus élevées (tableau 3). L'estimation par ID lisse plus le phénomène étudié au sens où la dispersion autour de la moyenne (écart-type) est faible. L'estimation par SC fournit une valeur moyenne et un écart-type qui, sans être très exacts, restent cependant de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées.

Malgré leurs imperfections, ces techniques cartographiques servent à dessiner des cartes permettant l'estimation continue d'une variable sur l'ensemble d'un territoire, à partir de données ponctuelles. Les méthodes d'interpolation ont tendance à lisser les fortes fluctuations de la variable étudiée. Les méthodes de simulation ne sont pas les meilleures estimations au sens de la minimisation de la variance. Elles reproduisent cependant les fortes fluc-

tuations du phénomène étudié. De plus, il faut souligner que les méthodes de simulation sont des outils très intéressants pour le traitement des variables présentant des distributions non symétriques et des phénomènes non linéaires.

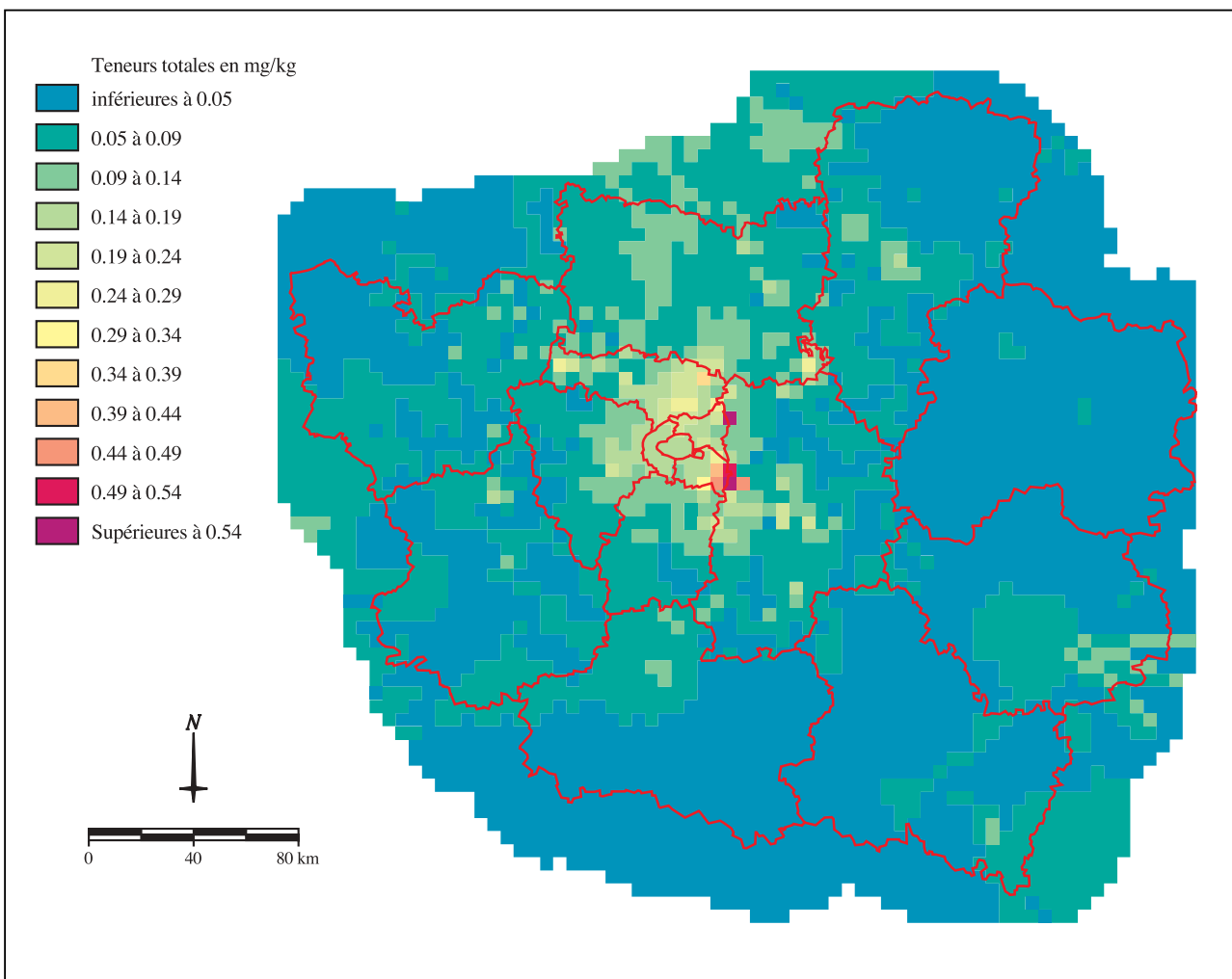
Recherche des sources locales et régionales de contamination

Les trois cartes font toutes apparaître les vastes superficies périphériques correspondant à des teneurs en mercure faibles ou très faibles (bleu et vert). La carte de la figure 2 est celle qui met le mieux en évidence des anomalies anthropiques d'intensités variables localisées dans quatre secteurs.

- Brie française, en Seine-et-Marne occidentale: épan-

Figure 3 - Estimation des concentrations en mercure. Interpolation par la moyenne pondérée par l'inverse de la distance (IDW). Résolution = 5 000 m. Rayon de voisinage = 7,5 km.

Figure 3 - Estimated mercury concentrations. Interpolation of averages with inverse distance weighting (IDW). Resolution = 5 000 m. Neighbourhood = 7,5 km.



dages de « gadoues » dans les années soixante (Baize et Paquereau, 1997). Sur la carte, cette anomalie se prolonge largement dans le Val-de-Marne mais ceci ne s'appuie sur aucune valeur réellement mesurée.

- Vexin français (nord-ouest de Pontoise): teintes vert-jaune, niveaux de concentrations compris entre 0,10 et 0,30: dans ce secteur d'agriculture intensive, c'est très probablement l'influence des épandages de boues d'épuration de la station d'Achères, ayant débuté dans les années soixante avec des boues très chargées (> 10 mg/kg) et des tonnages importants.

- Le Mesnil-Saint-Denis (Yvelines): niveaux de concentrations compris entre 0,15 et 0,25 mg/kg. En réalité, nous disposons sur ce secteur d'environ 8 km² de 22 analyses parmi lesquelles 13

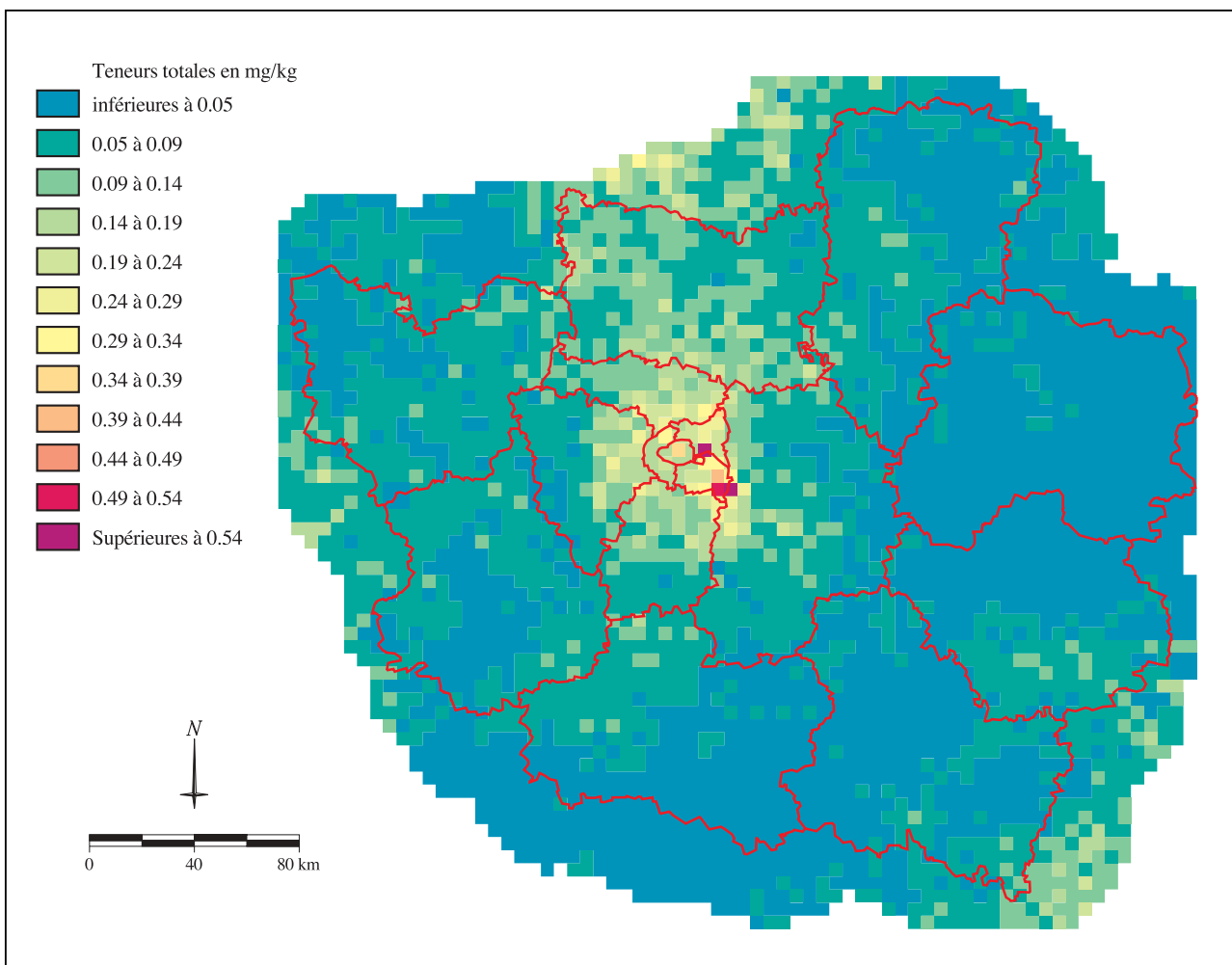
sont inférieures à 0,15 mg/kg et 3 supérieures à 0,30 mg/kg. La petite carte de la figure 5 montre bien à quel point la variabilité spatiale est grande. Les valeurs les plus élevées de ce petit secteur (0,36 - 0,43 - 0,59) correspondent à des phénomènes ponctuels. Étant donné la proximité de la gare de triage de Trappes, située entre 1 et 4 km de là et massivement bombardée en 1944, on pourrait invoquer l'influence des explosifs servant d'amorce aux bombes (fulminates de mercure). Mais ce n'est là qu'une hypothèse.

- Sud du Valois, Multien, Plaine de France: origine inconnue.

Nous avons cherché à connaître la localisation des centrales

Figure 4 - Estimation des concentrations en mercure obtenue par la moyenne de 20 simulations conditionnelles.

Figure 4 - Estimated mercury concentrations obtained using the mean of 20 conditional simulations.



thermiques de production d'électricité et des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) ainsi que leur importance (volume traité) et leur année de mise en fonction. Un certain nombre d'informations figurent aux tableaux 4 et 5 et à la figure 6.

Rappelons que l'influence directe de ces sources ponctuelles majeures n'excéderait pas 3 km. Aucune des quatre zones modérément contaminées ne semble liée à l'une ou l'autre de ces sources. Mais il est certain que cette première approche des sources locales de contamination par le mercure est encore très incomplète. Il nous manque, par exemple, la localisation des crématoriums.

CONCLUSION

Cette première étude des teneurs en mercure dans les sols

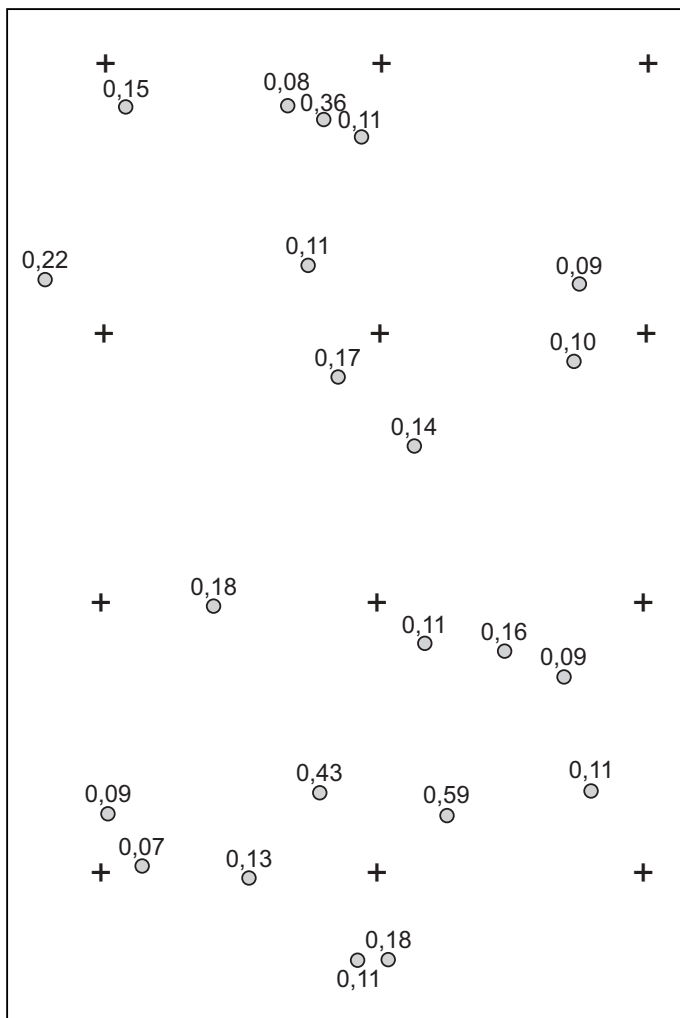
permet de faire plusieurs constatations inédites. D'abord on peut être surpris par les très faibles teneurs en mercure mesurées dans les sols agricoles, même dans ceux situés non loin de Paris : s'agit-il là de l'indice de très faibles retombées atmosphériques générales ou bien cela résulte-t-il d'un relargage du mercure par volatilisation ?

Ensuite, en contexte sédimentaire, la teneur en mercure dans les horizons de surface semble indépendante du type de sol et de la nature des matériaux parentaux. En effet, les régions naturelles les plus éloignées de Paris, pourtant géologiquement et pédologiquement très différentes (par exemple la Champagne crayeuse, les Gâtinais, la Beauce du Loiret ou le Vexin normand), présentent toutes des valeurs basses, inférieures à 0,10 mg/kg.

Au contraire, toutes les valeurs supérieures à 0,10 mg/kg pourraient bien déjà correspondre à des contaminations atmosphériques diffuses plus importantes. En effet, les calculs approximatifs

Figure 5 - Répartition des valeurs mesurées dans un secteur agricole de la commune du Mesnil-Saint-Denis. Les croix correspondent au carroyage kilométrique Lambert. Aucune autre précision n'est donnée afin de préserver la confidentialité des informations.

Figure 5 - Spread of values measured in an agricultural sector in the commune of Mesnil-Saint-Denis. The crosses correspond to Lambert kilometre squares. No other information has been provided, to preserve the confidentiality of information.



présentés à l'encadré 1 montrent que des retombées atmosphériques « minimales » et « moyennes » se prolongeant durant un siècle, font passer théoriquement la teneur en mercure des horizons de surface de 0,05 à respectivement 0,06 et 0,10 mg/kg. Naturellement, il s'agit là de simples ordres de grandeur : 100 ans est une période un peu courte (les chauffages au charbon se sont développés depuis 1830) ; les retombées n'ont certainement pas été constantes ; enfin, les mesures réalisées dans des zones rurales en Grande Bretagne ne s'appliquent pas forcément au centre du Bassin parisien. En outre, tous nos calculs impliquent une accumulation progressive du mercure apporté (entrées) alors que nous savons qu'il est susceptible de se volatiliser (sorties). Mais nous ignorons si cette volatilisation est généralisée (tous types de sols ?), constante ou saisonnière et quelle est sa vitesse.

L'auréole de contamination atmosphérique diffuse autour de l'agglomération parisienne apparaît assez clairement sur la carte de la figure 2. Elle correspondrait aux teintes vert-jaune et à un niveau de concentration compris entre 0,10 et 0,20 mg/kg.

Par ailleurs, on décèle des anomalies anthropiques, plus ou moins importantes, localisées en quelques secteurs comme en Seine-et-Marne occidentale ou sur la commune du Perray-en-Yvelines. Mais cette première approche montre la difficulté qu'il y a à trouver des causes précises aux quelques valeurs anormalement élevées mesurées dans des sols agricoles. Les résultats obtenus (mesures, tentatives de cartographies) ne permettent pas de hiérarchiser nettement les causes de contaminations. Les UIOM et les centrales thermiques sont des sources aisées à localiser et pour lesquelles les informations sont faciles à obtenir. Il n'en va pas de même des multiples petites industries qui ont pu s'installer, fonctionner puis fermer, çà et là, tout au long du xx^e siècle.

Des recherches historiques approfondies seraient nécessaires pour identifier des influences locales (par exemple des épandages de déchets) ou des pollutions industrielles ponctuelles anciennes. Un autre thème, particulièrement intéressant, est l'étude diachronique des

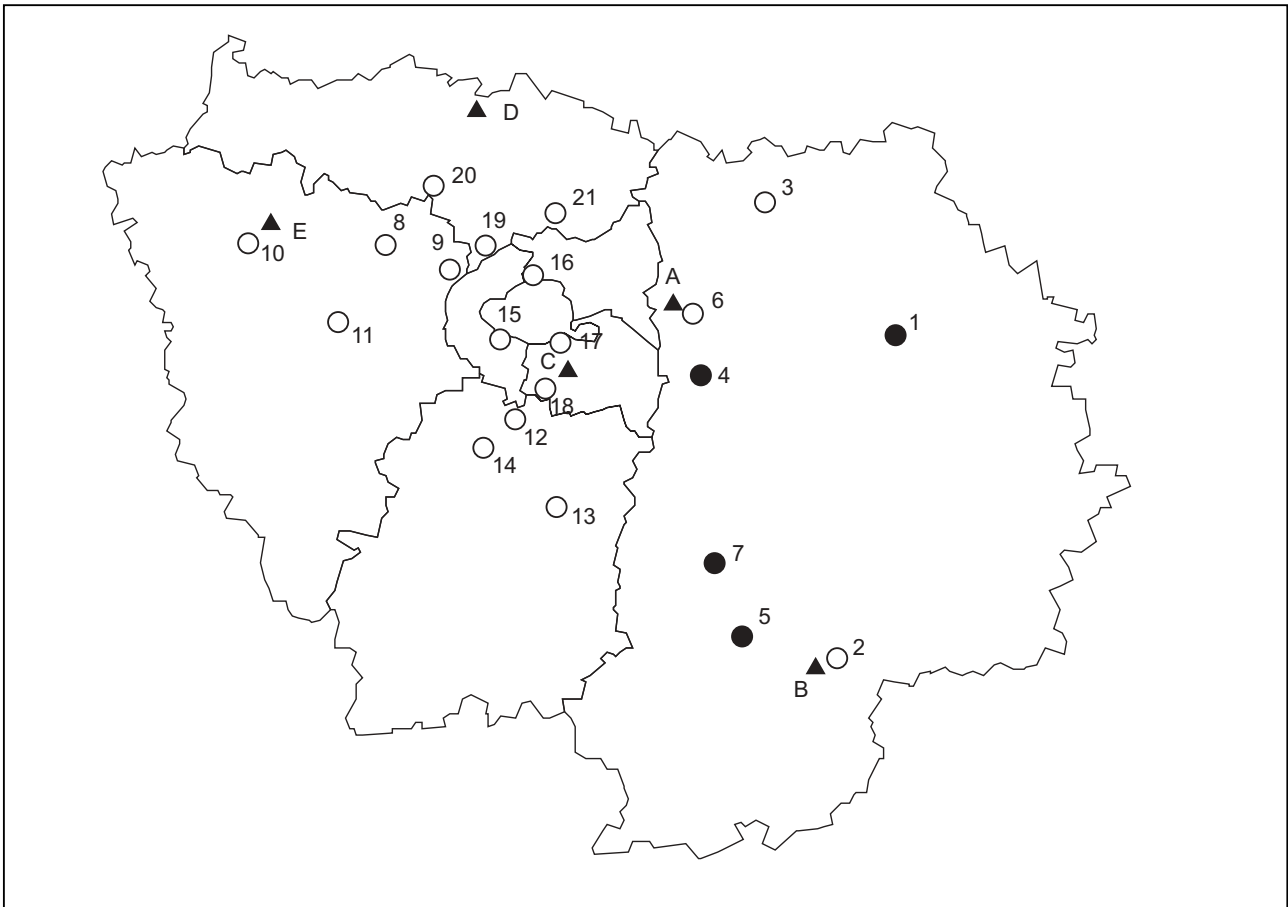
Tableau 5 - Centrales thermiques au charbon ou au fuel en Ile-de-France. Localisation sur la figure 6.

Table 5 - Coal-fired or oil-fired power stations in the Ile-de-France.

	Département	Commune	
A	77	Vaires-sur-Marne	Charbon
B	77	Montereau (Grande Paroisse)	Charbon
C	94	Vitry-sur-Seine	Charbon
D	95	Champagne-sur-Oise	Charbon
E	78	Porcheville	Fuel

Figure 6 - Localisation des UIOM et des centrales thermiques d'Ile-de-France (1999). Cf. tableaux 4 et 5. Ronds blancs = UIOM; ronds noirs = UIOM associant compostage et incinération; triangles = centrales thermiques.

Figure 6 - Location of domestic waste incineration units and power stations in the Ile-de-France (1999). See tables 4 and 5. White circles = waste incineration units; black circles = waste incineration and composting units; triangles = power stations.



teneurs en Hg au cours du vingtième siècle. Une telle étude est en cours sur les sols du dispositif Dehéraïn à Grignon pour lesquels il a été possible de récupérer des échantillons parfaitement identifiés, prélevés à diverses dates depuis 1938.

REMERCIEMENTS

- à l'ADEME et à Isabelle Feix, pour le financement du travail de William Deslais (contrats n° 96-75037, 97-75034 et 97-75039).
- à Gilles Hamelin (société PROVAL), pour la fourniture de nombreuses données complémentaires en provenance des

Yvelines, de l'Oise et du Val d'Oise.

- à Olivier Chardaire (Direction Régionale de l'Équipement - Ile-de-France) pour ses informations relatives aux Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères.

- à Christian Lelay (INRA - Orléans) pour la réalisation des prélèvements complémentaires sur le terrain.

BIBLIOGRAPHIE

- Alloway B.J., Zhang P., Mott C.J.B., Nicholson F., Chambers B., Smith S. & Carlton-Smith C. 1999 - Atmospheric deposition of heavy metals onto agricultural land in England and Wales. Proc. 5th Int. Conf. Biogeochem. Trace Elements, Vienna. pp. 414-415.
- Andersson A., 1979 - Mercury in soils. In: Nriagu J.O. (ed.), The biogeochemistry of mercury in the environment. Elsevier Biomedical Press. Amsterdam.
- Archer F.C. and Hodgson I.H., 1987 - Total and extractable element contents of soils in England and Wales. J. Soil Sci., 38, pp. 421-432.

- Baize D. et Paquereau H., 1997 - Teneurs totales en éléments traces dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Étude et Gestion des Sols*, (4) 2, pp. 77-93.
- Baize D., Deslais W. et Gaiffe M., 1999 - Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. *Étude et gestion des sols*, 6, 2, pp. 85-104.
- Bunet P., 1929 - L'état actuel de l'industrie de l'électrolyse des chlorures alcalins. *Chimie et Industrie*, 22, pp.659-675.
- Chilès J.-P. and Delfiner P., 1999 - Conditional simulations. Chapter 7, pp. 449-592. In *Geostatistics : modeling spatial uncertainty*. J.-P. Chilès and P. Delfiner. J. Wiley & Sons. 695 p.
- Collectif, 1998 - Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des Sciences, rapport n° 42. P-H. Bourrelier et J. Berthelin coord. Tec et Doc, 440 p.
- Curlík J. & Sefcik P., 1999 - Geochemical atlas of the Slovak republic. Part V : soils. Bratislava. 99 p. + 83 cartes.
- DDAF du Val d'Oise, 1999 - Interprétation et commentaire des analyses de métaux lourds sur sols et végétaux dans la plaine de Pierrelaye. 10 p.
- Deschiens M., 1921 - Fabrication de l'acide acétique synthétique au départ du carbure de calcium. *Chimie et Industrie*, 5, pp. 239-256.
- Deslais W. et Baize D., 1997 - Étude des éléments traces dans les sols agricoles français. Un programme ADEME/INRA. Actes des journées techniques : épandage des boues résiduaires - Aspects sanitaires et environnementaux. ADEME, pp. 241-243.
- Duval C., 1968 - Le mercure, PUF, Paris, 128 p.
- Frank R., Ishida K. & Suda P., 1971 - Metals in agricultural soils of Ontario. *Can. J. Soil Sci.*, 56, pp. 181-196.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M. et Mocquot B., 1995 - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. ADEME. 209 p.
- Leclerc de Pulligny, Boulin, Courtois-Suffit, Lévy-Sirugue, Courmont J., 1908 - *Traité d'hygiène - VII Hygiène industrielle*, A. Chantemesse et E. Mosny dir., J.-B. Baillièrre et Fils, Paris, 610 p.
- Matheron G., 1973 - The intrinsic random functions and their applications. *Advances in Applied Probability*, 5, pp. 439-468.
- Meyer K., 1991 - La pollution des sols en Suisse. Rapport thématique du Programme national de recherche sol. Liebefeld-Berne. 241 p.
- OFEFP, 1995 - Émissions polluantes dues à l'activité humaine en Suisse de 1900 à 2010. Cahier de l'environnement n° 256. Berne.
- Rule, J. H., Iwashchenko, M. S., 1998 - Mercury Concentrations in Soils Adjacent to a Former Chlor-Alkali Plant. *J. Environ. Qual.* 27, pp.31-37.
- Rundgren S., Rühling A., Schlüter K., Tyler G., 1992 - Mercury in soil - distribution, speciation and biological effects. Nordic Council of Ministers. Copenhagen, report Nord 92 : 3.