

Analyses totales et pseudo-totales d'éléments en traces dans les sols

Principaux résultats et enseignements d'une collecte nationale

D. Baize⁽¹⁾, N. Saby⁽¹⁾, W. Deslais⁽¹⁾, A. Bispo⁽²⁾ et I. Feix⁽²⁾

(1) Science du Sol et INFOSOL - INRA – Centre d'Orléans – BP 20619 – 45166 Olivet Cedex

(2) ADEME Département Gestion biologique et sols. BP 90406 - 49004 ANGERS Cedex

RÉSUMÉ

Dans le cadre de la réalisation des plans d'épandage des boues de stations d'épuration, de très nombreuses analyses d'éléments traces métalliques (ETM) et de sélénium ont été effectuées depuis 1984 sur des échantillons de sols, sur l'ensemble du territoire.

C'est pourquoi, à la demande de l'ADEME, l'INRA d'Orléans a engagé un travail de collecte, d'informatisation et de traitement des données disponibles au plan national. La base de données ainsi constituée (en 1998) est maintenant mise à la disposition du GIS Sol. Elle livre désormais des informations inédites sur les teneurs totales ou pseudo-totales en ETM des sols agricoles français et sur leur répartition dans l'espace.

Huit éléments traces (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se et Zn) ont été analysés dans les horizons de surface de sols agricoles destinés à recevoir des épandages. Plus de 11 300 résultats d'analyses ont ainsi pu être rassemblés, irrégulièrement répartis sur le territoire français, dont une partie seulement a pu être géoréférencée avec précision.

L'ensemble des résultats des traitements statistiques et cartographiques sera publié prochainement sous deux formes : un fichier .pdf d'environ 80 pages « prêt à imprimer » et un cédérom comportant la totalité du texte et des illustrations du rapport final (notamment toutes les cartes et tous les cartogrammes).

Le présent article reprend le plan du rapport final. Structuré en onze chapitres, il présente les principales caractéristiques de cette collecte, quelques résultats à titre indicatif et les principaux enseignements qu'il est possible d'en tirer grâce à de bonnes connaissances générales sur la géologie et la pédologie du territoire national.

Mots clés

Sols, éléments traces, teneurs totales, teneurs pseudo-totales, France

SUMMARY

TOTAL AND PSEUDO-TOTAL CONTENTS OF TRACE METALS IN TOPSOILS

Main results and lessons from a nation-wide collection.

As part of planning the spreading of sludge from urban waste-water treatment plants since 1984, a very large number of analyses of eight trace metals (TM) have been carried out on soil samples before spreading any such sludge, and this throughout the country. It would have been a pity not to exploit this mass of data as much as possible, drawing a maximum of conclusions on the quality of cultivated soils in France, especially their levels of diffuse contamination.

At ADEME's request INRA at Orléans have collected, computerized and processed the available data on a nation-wide scale. The database thus created is now at the GIS Sol's disposal, providing new information on TM contents in French agricultural soils and their spatial distribution.

Total or pseudo-total contents of eight trace metals (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) were determined in samples taken from the plough horizon of agricultural soils destined to receive sewage sludges.

Notwithstanding the various difficulties (e.g. irregular distribution of the available data, coordinates of sites sometimes missing, etc.) over 11,000 TM analyses were assembled. This allowed to draw up a first inventory, a first image of the concentration levels in various French agricultural soils, and to carry out statistical and spatialized data processing. Today, no other database in France permits to do such work.

All the results will be soon published under two forms: a file of 80 pages ready to print and a CD-ROM containing the whole text and all illustrations of the final report (especially all maps and cartograms).

The present article follows the outline of the final report. Structured in eleven sections, it presents the main features of this collection, some major results and the essential lessons which can be drawn owing to a good general knowledge relative to geology and pedology of the French territory.

Key-words

Soils, trace metals, total contents, pseudo-total contents, France

ADEME (French agency for the environment and energy management)

INRA (French national institute for agricultural research)

RESUMEN

ANÁLISIS TOTALES Y SEUDO-TOTALES DE ELEMENTOS EN TRAZAS EN LOS SUELOS

Principales resultados y enseñamientos de una colecta nacional

En el cuadro de la realización de planos de esparcimientos de los lodos de las estaciones de depuración, se determinaron muy numerosos análisis de elementos en trazas metálicas (ETM) y de selenio desde 1984 sobre muestras de suelos, en todo el territorio.

Es porque, a la demanda de la ADEME, el INRA de Orléans empezó un trabajo de colecta, de informatización y de tratamiento de los datos disponibles al plano nacional. El banco de datos así constituido (en 1998) es ahora puesta a disposición del GIS Sol. Suministra en adelante informaciones inéditas sobre los contenidos totales o pseudo-totales en ETM de los suelos agrícolas francés y sobre su repartición espacial. Se analizaron ocho elementos en trazas (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) en los horizontes superficiales de los suelos agrícolas destinados a recibir esparcimientos. Se agruparon así más de 11 300 resultados de análisis, irregularmente repartidos en el territorio francés, cuyo una parte solamente pudo ser geo-referenciada con precisión.

El conjunto de los resultados de los tratamientos estadísticos y cartográficos será publicado próximamente bajo dos formas: un fichero .pdf aproximadamente de 80 paginas pronto a imprimir y un cederom que comporta la totalidad del texto y de las ilustraciones del informe final (en particular todos los mapas y los cartógramas). El presente artículo se presenta con el plano del informe final. Estructurado en once capítulos, presenta las principales características de esta colecta, algunos resultados y los principales enseñamientos que son posibles mostrar gracias a buenos conocimientos generales sobre la geología y la pedología del territorio nacional.

Palabras clave

Suelos, elementos en trazas, contenidos totales, contenidos pseudo-totales, Francia.

Dans le cadre de la réalisation des plans d'épandage des boues de stations d'épuration urbaines, de très nombreuses analyses d'éléments traces métalliques (en abrégé ETM) ont été effectuées depuis 1984 sur des échantillons de sols avant l'éventuel épandage de boues résiduaires, et ce sur l'ensemble du territoire. Il aurait été dommage de ne pas exploiter cette masse de données et de ne pas en tirer un maximum d'informations sur la qualité des sols cultivés français, notamment sur les niveaux de contamination diffuse.

C'est pourquoi, à la demande de l'ADEME, l'INRA d'Orléans a engagé un travail de collecte, d'informatisation et de traitement des données disponibles au plan national. La base de données ainsi constituée pour l'ADEME est maintenant mise à la disposition du GIS Sol. Elle livre désormais des informations inédites sur les teneurs en ETM des sols agricoles français et sur leur répartition dans l'espace.

Les différents détenteurs de résultats d'analyses ont été sollicités afin de fournir des données si possible géoréférencées, sous couvert de confidentialité (les parcelles analysées ne devant pas être identifiables lors de la restitution finale). 76 institutions ont fourni des informations (notamment des MVAD ou autres services de Chambres d'agriculture, MISE, SATESE, bureaux d'études, etc.). Y ont été ajoutées des analyses réalisées dans le cadre de programmes de recherche INRA (ASPITET, AGREDE-QUASAR, GESSOL).

Les travaux de collecte et d'informatisation des données ont été réalisés en 1997 et 1998 à l'INRA d'Orléans. Ces données ont été reprises en 2003 et 2004 pour divers traitements.

L'ensemble des résultats des traitements statistiques et cartographiques sera publié prochainement sous deux formes : un fichier .pdf de 80 pages environ et un cd-rom comportant la totalité du texte et des illustrations du rapport final (notamment toutes les cartes et les cartogrammes – Baize *et al.*, 2006).

Cet article reprend le plan du rapport final, structuré en onze chapitres. Il présente les principales caractéristiques de cette collecte, quelques résultats à titre indicatif et les principaux enseignements qu'il est possible d'en tirer grâce à de bonnes connaissances générales sur la géologie et la pédologie du territoire national.

ORGANISATION DE LA COLLECTE ET DIFFICULTÉS RENCONTRÉES

Données et informations collectées

Conformément aux prescriptions de la norme Afnor NF U 44.041 (toujours en application à l'époque), les teneurs en huit éléments en traces ont été déterminées (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se¹, Zn) sur des échantillons prélevés dans les horizons de surface des terrains agricoles devant recevoir des épandages de boues d'épuration urbaines. Toutes les teneurs en éléments traces ainsi

collectées (dosées sur la « terre fine » < 2 mm séchée à l'air) sont exprimées en mg kg⁻¹.

La collecte a également rassemblé les analyses de caractérisation agro-pédologique courantes réalisées sur les mêmes échantillons : granulométrie 5 fractions ; pH eau ; CEC ; carbone organique ; calcaire total.

Outre ces données numériques, les informations complémentaires suivantes ont été recherchées :

- relatives aux prélèvements, telles que le nom de la commune, les coordonnées géographiques précises du lieu de prélèvement (selon le carroyage kilométrique Lambert), l'organisme ayant réalisé l'étude préalable à l'épandage, le type d'agriculture pratiqué sur la parcelle, le type de sol ou la nature du matériau parental ;

- relatives aux analyses elles-mêmes, telles que la méthode de mise en solution utilisée avant dosage des ETM, l'identité du laboratoire ayant réalisé les analyses, la date des analyses, etc.

Dans un premier temps, les fichiers de données ont été construits sur une base départementale, avant d'être réunis dans un fichier unique (population « France entière »).

Nature des échantillons analysés

Cette base de données rassemble des informations relatives à :

- des horizons de surface labourés uniquement (horizons L des pédologues français), exclusivement des sols cultivés, susceptibles de recevoir des épandages de boues d'épuration ;

- des prélèvements tous antérieurs à mai 1998, effectués pour pratiquer des analyses obligatoires dans le cadre de la réglementation française pour préparer des plans d'épandage de boues d'épuration ;

- des prélèvements réalisés avant l'épandage éventuel des boues (il est probable cependant que certains prélèvements ont été opérés dans des parcelles ayant déjà reçu des boues d'épuration à une époque plus ou moins ancienne où ces pratiques n'étaient pas encadrées) ;

- des analyses réalisées dans au moins 28 laboratoires différents, selon au moins deux protocoles de mise en solution préalable aux dosages ;

- au total, les analyses de 11396 échantillons ont pu être collectées.

Ce jeu de données n'a pas bénéficié d'une véritable stratégie d'échantillonnage unifiée, car il résulte d'une collecte de résultats d'analyses correspondant à des échantillons prélevés par des dizaines d'opérateurs différents. En outre, il est clair que cet

¹ On notera que le sélénium, en toute rigueur, n'est pas un métal mais un « non métal ». En outre, cet élément qui était cité parmi les 8 éléments à surveiller par la norme Afnor 44-041 n'a pas été repris par la nouvelle réglementation sur l'épandage des boues d'épuration.

échantillonnage ne représente pas fidèlement l'ensemble des sols du territoire français. En effet, de nombreuses parcelles ont été d'emblée écartées d'un éventuel épandage pour des raisons de situation (pentes trop fortes, vallées) ou d'utilisation des sols (forêts, prairies) ou bien pour des raisons pédologiques (sols jugés inaptes à l'épandage de boues). Mais les échantillons ainsi collectés représentent probablement assez bien les sols de grandes cultures des régions où ils ont été prélevés.

Aucun tri n'a été opéré par rapport au caractère « habituel » ou au contraire « anormal » ou nettement contaminé des teneurs mesurées. Cette base de données rassemble donc certainement :

- des échantillons dont la concentration en ETM est demeurée très proche des « concentrations pédogéochimiques naturelles locales » (CPGN) – c'est sans doute le cas des prairies non ou peu fertilisées ;
- un grand nombre d'échantillons correspondant à des « teneurs agricoles habituelles » (TAH) = CPGN + apports d'origine agricole ;
- et un certain nombre d'échantillons notablement ou très fortement pollués.

Difficultés

La réalisation de cette étude s'est heurtée à un certain nombre de difficultés pratiques, les unes liées à la collecte elle-même, les autres liées à l'insuffisance ou à l'hétérogénéité des données et des informations recueillies.

- Les données recherchées étaient disséminées parmi diverses institutions et dans divers documents. Il n'a pas été facile de les retrouver et d'éviter les doublons.

- Dans plus de 80 % des cas, le repérage géographique en coordonnées Lambert était manquant. Les seuls documents permettant de géoréférencer les échantillons étaient le plus souvent une photocopie du fond topographique de l'IGN à 1/25 000 ou à 1/50 000 qui accompagnait le rapport d'étude. Il a donc fallu rechercher les coordonnées des points de prélèvements ou des parcelles sur des cartes topographiques. Cette saisie manuelle des coordonnées géographiques (qu'elle ait été faite par les organismes départementaux avant de nous être envoyée ou par nous ultérieurement), est une opération très lourde et une source d'erreurs. Rien n'est plus facile que de se tromper sur un chiffre.

- Un certain nombre d'erreurs techniques ont pu être décelées : erreurs de saisie, erreurs de colonnes ou d'unité, quantité de métal extrait à l'EDTA confondue avec la teneur totale, etc. Certaines ont ainsi pu être corrigées (car les valeurs étaient « hors normes » et avaient attiré notre attention) mais beaucoup d'autres, de mêmes natures mais moins « voyantes », sont probablement passées inaperçues.

- Dans beaucoup de cas, les informations se sont avérées incomplètes ou inutilisables. Ainsi, par exemple, la granulométrie de la terre fine est assez souvent absente, c'est pourtant un rensei-

gnement bien utile. En outre, les informations relatives au contexte pédologique et géologique, se sont avérées faiblement informatives, hétérogènes et peu fiables.

- Certaines analyses d'ETM anciennes (période 1984-1993) présentent des teneurs très élevées paraissant suspectes. Il est difficile de juger avec certitude de leur fiabilité. Il semble cependant que les laboratoires qui se sont lancés progressivement dans le dosage des ETM ont rencontré des difficultés pendant les premiers mois.

- De nombreux résultats figurent dans les divers documents sous la forme « inférieur à un certain seuil de détermination », par exemple : $Cd < 0,50 \text{ mg kg}^{-1}$ ou $Hg < 0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ ou $Se < 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$

Une information comme « $Cd < 0,50 \text{ mg kg}^{-1}$ » s'avère inexploitable compte tenu que la médiane des teneurs en cadmium, calculée sur l'ensemble des 10634 valeurs disponibles au plan national, vaut $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$.

- Une autre hétérogénéité concerne les méthodes analytiques employées par les différents laboratoires pour la détermination des teneurs en ETM et principalement le mode de mise en solution préalable avant dosages. La plupart des laboratoires ont employé l'eau régale (ER) tandis qu'un autre a utilisé l'association de deux acides forts : $HF + HClO_4$.

Malgré toutes les difficultés énumérées ci-dessus, il a été possible de rassembler des analyses d'ETM pour plus de 11 000 sites ce qui permet de dresser un premier état des lieux, une première photographie des niveaux de concentrations dans divers sols agricoles français, et de procéder à un certain nombre de traitements statistiques ou spatialisés. Malgré ses imperfections, cette base de données a fourni des informations nouvelles, intéressantes et significatives. Aucune autre base de données existant en France à ce jour ne permet d'en faire autant.²

MÉTHODES ANALYTIQUES – CONSÉQUENCES

Deux méthodes de mise en solution avant dosages ont été employées par les divers laboratoires d'analyse. Il est connu que, pour un même échantillon, des résultats différents sont obtenus entre la méthode utilisant HF (teneurs véritablement totales) et celle utilisant l'eau régale (teneurs « pseudo-totales »). Ces différences varient largement selon la composition des sols et selon le métal considéré (faibles pour Cd ; non négligeables pour Cu, Pb, Zn ; souvent importantes pour Cr et Ni). Enfin, il convient de rappeler que Hg et Se ont été déterminés par des méthodes spécifiques (et non normalisées) et ne sont pas affectés par l'opposition HF vs ER.

La répartition géographique des analyses HF et des analyses ER n'est pas régulière à travers le pays. Les analyses HF sont plutôt concentrées dans le nord de la France et le nord du Bassin parisien,

² Dans la base de données d'analyses de terre (BDAT) il existe environ 14 000 analyses relatives aux ETM mais il s'agit de déterminations d'oligo-éléments à but agricole (par exemple cuivre et zinc extraits à l'EDTA).

Tableau 1 - Statistiques sommaires - Éléments traces métalliques - Population France entière (Nb = 11 396)**Table 1** - Summary statistics for trace metals. « Entire-France » dataset (n = 11 396)

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Nombre de valeurs	10634	11117	11118	8798	11275	11150	8193	11161
Minimum	0,01	0,4	0,2	0,01	0,1	0,6	0,01	0,4
1 ^{er} Décile	0,12	16,7	7,1	0,02	9,1	15,6	0,11	31,1
1 ^{er} Quartile	0,20	24,0	10,0	0,03	14,3	20,6	0,15	45,0
Moyenne	0,39	41,6	17,4	0,08	24,1	30,4	0,26	68,0
Médiane	0,30	37,6	13,8	0,05	20,4	25,6	0,20	59,0
3 ^e Quartile	0,44	51,1	19,3	0,07	28,7	33,3	0,27	76,0
9 ^e Décile	0,69	69,4	28,0	0,11	41,8	43,8	0,40	102,0
Maximum	17,10	2262,0	663,0	11,60	1333,4	1560,0	9,20	2707,0
Distance interquartile	0,24	27,1	9,3	0,04	14,4	12,7	0,12	31,0
Vibrisse supérieure	0,80	91,8	33,3	0,13	50,3	52,4	0,45	122,5
Nb d'outliers supérieurs	733	413	771	595	659	631	584	634
Seuils de la réglementation*	2	150	100	1	50	100	10	300
Nb valeurs > seuils	76	72	79	34	659	126	0	80

* Seuils « sols » de la réglementation. Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (JO du 31 janvier 1998).

ainsi que dans l'Yonne et l'Indre (programmes INRA), le Puy de Dôme et la Haute Savoie. Les analyses ER sont plus éparpillées, nombreuses dans le quart nord-est, en région Centre, en Midi-Pyrénées, Charente maritime, etc. D'où des proportions variables de déterminations HF et ER d'un département à un autre. Ainsi, dans l'Eure on décompte 629 analyses HF sur 668 disponibles tandis qu'en Haute Garonne les 923 analyses collectées ont été faites après mise en solution par ER.

INDICATEURS STATISTIQUES - RECHERCHE DES ANOMALIES

Les indicateurs statistiques suivants ont été déterminés systématiquement :

Minimum	(0 P)] DIQ = 50 % des valeurs] GVF = 80 % des valeurs
1 ^{er} décile	(10 P)		
1 ^{er} quartile	(25 P)		
Médiane	(50 P)		
3 ^e quartile	(75 P)		
9 ^e décile	(90 P)		
Maximum	(100 P)		

La gamme des valeurs fréquentes (GVF) est définie comme la fourchette de valeurs comprises entre le 1^{er} et le 9^e décile (ou 10 P et 90 P). 80 % des valeurs mesurées sont donc présentes dans cette fourchette centrée sur la médiane. Ce descripteur permet d'éliminer des valeurs extrêmes hautes ou basses qui correspondent à des anomalies naturelles, à de fortes pollutions ou à des erreurs techniques.

La médiane a été préférée à la moyenne car c'est un indicateur statistique très robuste, complètement insensible à l'existence d'un certain nombre de valeurs anormales très élevées soit naturelles soit correspondant à des erreurs grossières. Elle reste toujours utilisable lorsque un certain nombre de dosages se trouvent « inférieurs au seuil de détermination » ce qui n'est pas le cas de la moyenne.

Pour la recherche des anomalies, la méthode *Exploratory Data Analysis* selon Tukey (1977) a été utilisée. Elle est très simple et ne repose pas sur des hypothèses de normalité mais uniquement sur la structure inhérente des données traitées. Elle présente plusieurs avantages majeurs, par exemple la description claire de l'étendue et de la dissymétrie des données et une identification objective des valeurs anormales. La distance interquartile (DIQ) est définie comme la différence arithmétique entre le 1^{er} et le 3^e quartiles. En ajoutant 1,5 fois la DIQ au 3^e quartile, on définit la vibrisse supérieure (*upper whisker*). Toutes les valeurs supérieures à la vibrisse supérieure sont définies comme *upper outliers*.

Un *outlier* est donc une valeur définie statistiquement comme « anormale » ou « aberrante » par rapport à une certaine population et uniquement par rapport à la structure de cette population. Ainsi, une valeur qui s'avère *outlier* par rapport à la population des valeurs obtenues dans un département, n'est pas forcément *outlier* par rapport à la population constituée par l'ensemble des données collectées au plan national.

STATISTIQUES SUR LES CONCENTRATIONS EN ETM À L'ÉCHELON NATIONAL

Résultats bruts à l'échelon national

Le *tableau 1* présente les indicateurs statistiques obtenus sur les concentrations en ETM sur l'ensemble de la collecte (population « France entière » - analyses HF non séparées des analyses ER). Le mercure et le sélénium sont les éléments traces les moins bien renseignés (respectivement 8 798 et 8 193 résultats disponibles et exploitables) alors que les éléments les plus souvent analysés sont le nickel, le plomb et le zinc.

Les minimums sont sujets à caution. Ces valeurs correspondent souvent à des erreurs de saisies ou à des confusions faites par les organismes ayant collecté les données (par exemple confusion entre Cu extrait par l'EDTA et Cu total). En outre, un certain nombre de valeurs minimales de Cd = 0,01 ou 0,02 paraissent trop faibles pour un horizon de surface humifère. Enfin la valeur de Cr = 0,4 mgkg⁻¹ semble être une erreur alors que des valeurs pour ce même métal comprises entre 1,0 et 2,0 pourraient correspondre à des matériaux très pauvres en ETM et à des analyses ER.

Systématiquement, les valeurs des moyennes sont plus élevées que les valeurs des médianes ce qui correspond à l'impact (attendu) des valeurs très élevées peu nombreuses qui pèsent lourdement sur la valeur moyenne sans avoir d'impact sur la médiane.

Seul le sélénium ne présente aucune valeur supérieure au seuil réglementaire (norme Afnor NF U 41-044 puis nouvelle réglementation sur l'épandage des boues), alors que 584 échantillons sont *outliers* supérieurs.

Inversement, c'est le nickel qui présente le plus grand nombre de valeurs supérieures au seuil réglementaire (659 échantillons, soit 5,8 % des cas). Il se trouve que la vibrisse supérieure (50,3 mg kg⁻¹) coïncide pratiquement avec ce seuil (50 mg kg⁻¹).

En ce qui concerne le plomb, 126 valeurs dépassent le seuil réglementaire et 631 échantillons sont statistiquement anormales.

Le *tableau 1* fait apparaître un grand nombre d'*outliers* supérieurs (de 413 pour Cr à 771 pour Cu). Il montre également que la distance interquartile (qui sert à fixer les « vibrisses ») est assez

petite pour les 8 ETM, ce qui entraîne des vibrisses supérieures de valeurs assez basses et, en conséquence, un grand nombre de valeurs statistiquement anormales.

Localisation géographique des *outliers* supérieurs

Pour savoir où se situent ces valeurs aberrantes à l'échelle nationale et quelles proportions elles représentent dans chaque département, des cartes ont été élaborées pour chaque ETM (*planches 1 et 2*). Le nombre d'*outliers* nationaux par département est variable, il dépend :

- de la proportion des analyses HF par rapport aux analyses ER (teneurs plus élevées en Cr et Ni dans le premier cas) ;
- du niveau où se situe la vibrisse supérieure (niveau très bas pour Hg) ;
- du niveau des fonds pédogéochimiques naturels locaux (Ni, Cr, Cd) ;
- du niveau de contamination par les activités humaines (Cu, Pb, Hg) ;
- de l'existence d'éventuelles erreurs d'analyses (probables pour Hg).

Il faut insister sur le fait que les valeurs des vibrisses à l'échelle nationale ne sont pas très élevées. 122,4 mg kg⁻¹ pour Zn, 52,4 pour Pb, 33,3 pour Cu et 0,13 pour Hg sont des valeurs assez modestes dans l'absolu et fort éloignées des seuils réglementaires pour l'épandage des boues d'épuration.

L'avantage de cette présentation est de pouvoir tenir compte de toutes les mesures, même si on ne connaît pas exactement les coordonnées des points de prélèvements. Notre attention est attirée sur certains départements où les *outliers* sont particulièrement nombreux en valeur absolue ou en proportion du nombre de valeurs disponibles. En revanche on ne sait pas comment ces valeurs *outliers* sont situées, ni si elles sont groupées ou éparpillées. Pour mieux connaître la localisation des *outliers* et leur lien éventuel avec tel ou tel matériau parental, il faut réaliser des cartogrammes plus précis ou raisonner par régions agricoles (cf. ci-dessous).

Quant au pourcentage d'*outliers* nationaux rapportés au nombre de valeurs disponibles, il doit être considéré avec précaution. En ce qui concerne le cadmium (*planche 1*), le cas du Doubs (119 *outliers* sur 246 mesures) est plus significatif que celui de la Savoie (10 *outliers* sur 16 valeurs disponibles, toutes situées dans le même secteur).

Deux cartes seulement sont présentées ici. Une première interprétation peut en être proposée, en distinguant origine naturelle et influences anthropiques.

Cadmium (planche 1)

Origine naturelle :

- secteurs de roches minéralisées au contact du Massif central : Indre, Yonne, Côte d'Or;
- roches particulières : craies (Aube, Marne, Aisne, Yonne) ; calcaires jurassiques et crétacés du Poitou-Charentes (Charente et Charente maritime, Vienne, Deux Sèvres), du Berry (Cher, Indre), des plateaux de Bourgogne (Yonne, Nièvre, Côte d'Or), du Jura (Doubs) et des Causses (Aveyron).

Contaminations anthropiques probables ou possibles :

- industrielles / urbaines / épandages de déchets : Nord, Rhône, Moselle, Meurthe et Moselle, Bas Rhin, Ain, Gironde ;
- épandages de déchets sur plateaux limoneux : Eure, Oise, Somme, Aisne, Val d'Oise.

Incertitudes quant à l'origine : Allier

Chrome (planche 2)

La plupart des valeurs *outliers* pour le chrome sont des analyses HF (mais pas toutes, e.g. Haute Marne).

Origine naturelle :

- roches particulières : moraines alpines (Haute Savoie, Ain) ; roches ultrabasiques et amphibolites (Indre, Cher) ; alluvions contenant des débris de basaltes (Puy de Dôme).
- sols argileux riches en fer : plateaux du Jura (Doubs) ; plateaux jurassiques de Bourgogne, Lorraine, Poitou, (Yonne, Côte d'Or, Haute Marne, Moselle, Meurthe et Moselle, Indre, Vienne), Causses (Aveyron).

Contaminations anthropiques probables :

Elles semblent rarissimes. Un seul cas a été identifié en Ardèche (irrigation de sols alluviaux avec des eaux contaminées par des tanneries).

A noter qu'il y a très peu d'*outliers* en chrome dans le Nord-Pas de Calais, l'Ile de France, la Picardie, la Haute Normandie. Dans ces régions, les fonds pédogéochimiques naturels sont bas et les activités humaines n'apportent que des quantités négligeables de chrome.

TRAITEMENTS STATISTIQUES PAR CLASSES GRANULOMÉTRIQUES

La population d'échantillons pour lesquels on disposait de la granulométrie (Nb = environ 6300) a été stratifiée selon cinq classes granulométriques (Baize, 1997). Cette sous-population correspond

bien à la population HF mais ne prétend pas être parfaitement représentative de l'ensemble des 11 000 analyses rassemblées ni des sols de France en général. Ces cinq classes présentent grossièrement un gradient de teneurs décroissantes en argiles (particules < 2 μm).

Le *tableau 2* présente les médianes obtenues pour les 8 ETM et les 5 classes granulométriques. Il montre très clairement que :

- les teneurs en mercure sont complètement indépendantes de la texture de l'échantillon ;
- plus l'horizon analysé est argileux, plus les teneurs médianes en les sept autres ETM sont élevées (il en va de même pour les 1^{ers} et 3^{es} quartiles). Ce constat avait déjà été fait par Baize (1997) mais sur une population de seulement 580 échantillons au total et qui comportait aussi beaucoup d'horizons non situés en surface.

Il y a donc un lien entre taux d'argile (particules < 2 μm) et teneurs en ETM (sauf Hg). Et cela apparaît nettement dans les horizons de surface malgré les contaminations diffuses (par exemple les retombées atmosphériques de Pb ou les apports agricoles de Cd). Ceci s'explique aisément :

a) dans les minéraux argileux (qui dominent largement dans cette fraction granulométrique), un certain nombre d'ETM sont présents à l'intérieur des réseaux cristallins silicatés (par exemple Ni, Cr, Pb) ;

b) on sait qu'il y a une excellente corrélation statistique entre taux d'argile et taux de fer total (Baize, 1997 ; Sterckeman, 2004) et la part de ce fer qui n'est pas constitutif des réseaux silicatés (point précédent) correspond aux oxy-hydroxydes de fer qui sont des phases de co-précipitation ou d'adsorption privilégiées des ETM.

Les résultats obtenus pour les analyses ER (non présentées) mènent exactement aux mêmes conclusions que pour les analyses HF : il y a décroissance très nette des teneurs en ETM proportionnellement aux taux d'argile.

TRAITEMENTS STATISTIQUES PAR MATÉRIAUX PARENTAUX

Malgré l'absence d'informations fiables sur les matériaux parentaux et les types de sols, nous avons essayé de rassembler des analyses provenant de mêmes matériaux parentaux ou « familles pédogéologiques » afin de pouvoir opérer des traitements statistiques et d'en dégager leurs principaux traits pédogéochimiques. Comme il s'agit uniquement d'horizons de surface de sols cultivés, tous ces échantillons portent la marque de contaminations diffuses (apports agricoles, retombées atmosphériques) d'importance variable (Baize, 2001).

Seuls quelques regroupements suffisamment typés ont été réalisés. Ne sont présentés que les résultats obtenus pour : (i) les « limons des plateaux » du Bassin parisien ; (ii) les sols issus de craies ; (iii) les sols développés dans les moraines alpines.

Tableau 2 - Analyses HF - Médianes par classes granulométriques**Table 2** - Analyses done after digestion by HF. Median values according to granulometric classes

HF	Nb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Très argileux	61	0,56	99,6	21,5	0,05	53,7	42,2	0,47	126,0
Argileux	284	0,44	73,3	17,0	0,05	36,9	37,1	0,34	100,0
Équilibré	1203	0,30	52,6	13,9	0,05	24,4	28,3	0,21	65,8
Limoneux	1389	0,25	41,7	11,0	0,05	16,3	26,4	0,19	51,0
Sableux	204	0,16	23,9	7,9	0,04	8,7	28,0	0,14	35,0

La démarche suivie est la suivante : seuls les départements où le matériau parental est bien représenté ont été considérés ; puis les échantillons correspondant au matériau désiré ont été sélectionnés grâce à certaines propriétés analytiques des horizons de surface (d'où la nécessité de disposer des informations utiles comme par exemple la granulométrie ou la teneur en calcaire). Une vérification rapide est souvent possible en vérifiant la localisation dans les bonnes petites régions naturelles (PRN).

« Limons des plateaux » du Bassin parisien

Sous cette dénomination, ont été rassemblés deux types de matériaux quaternaires d'origine éolienne : des « limons loessiques » assez récents (encore faiblement calcaires en profondeur) et des « limons anciens ». En fonction de l'âge du dépôt, les sols issus de ces deux matériaux parentaux montrent des degrés d'évolution divers dans le cadre général du lessivage des particules argileuses et du fer associé (Néoluvisols, Luvisols Typiques non ou faiblement rédoxiques, Luvisols Dégradés).

Malgré cette diversité, tous les horizons de surface sont plus ou moins appauvris en argile et en fer (horizons LE), ce qui leur confère des propriétés analytiques assez précises. En outre, une des caractéristiques spécifiques de ces matériaux éoliens dans le nord de la France est l'abondance de la fraction granulométrique limons grossiers (20-50 μm) qui est plus abondante ou au moins égale à celle des limons fins (2-20 μm).

19 départements pour lesquels l'existence de ces matériaux parentaux était connue ont été sélectionnés. Les critères analytiques de sélection ont été les suivants (sur la base des connaissances scientifiques et cartographiques acquises depuis 40 ans sur ces « limons des plateaux ») :

- Sables grossiers < 9 % et sables fins < 11 %
- Teneur en argile < 21 % et > 10 %
- Teneur en calcaire < 2,5 % (un fort chaulage est toléré)
- Teneur en limons grossiers > ou égal à limons fins (ceci afin d'éliminer les sols issus d'argiles de décarbonatation)
- Méthode de mise en solution HF.

Les résultats obtenus pour des analyses HF figurent aux *tableaux 3*.

Le *tableau 3A* montre que ces horizons LE sont caractérisés par des teneurs modestes en les quatre ETM « géochimiques » (Cr, Cu, Ni, Zn) et par le caractère très resserré des GVF (fourchettes entre le 1^{er} et le 9^e décile) pour ces métaux. Inversement, les teneurs en Cd (et la GVF large) reflètent plutôt le caractère plus ou moins intensif de l'agriculture dans cette région (cadmium apporté par la fertilisation phosphatée). Des contaminations diffuses importantes affectant certains secteurs transparaissent dans les valeurs assez élevées des 3^{es} quartiles et 9^{es} déciles de Hg, Pb et Se.

Les limons loessiques de la région Nord-Pas de Calais (*tableau 3B*) (NPC) présentent des valeurs systématiquement plus élevées pour les 8 ETM que les sols de limons du Bassin parisien. A cela on peut sans doute apporter deux explications : les sols du NPC sont développés dans des limons loessiques récents et sont faiblement lessivés en argile, d'où des teneurs en Cr, Cu, Ni, plus élevées dans les horizons de surface. S'y ajoute également un niveau de contamination diffuse nettement plus élevé en Cd, Hg, Pb et Zn.

Sols issus de craies

Les populations ciblées correspondent à des sols hyper-calcaires directement issus de craies en place ou remaniées. Ces sols sont principalement localisés en Champagne crayeuse (Aube, Marne, Aisne, sud des Ardennes). Mais ils sont observés également en Picardie et en région Nord-Pas de Calais, sur les rebords de plateaux et bas de versants, là où les couvertures limoneuses allochtones ont été érodées.

Les données exploitables proviennent de trois départements (Aube, Marne et Aisne) et nous les avons comparées aux résultats du Référentiel Pêdo-Géochimique du Nord-Pas de Calais (Sterckeman *et al.*, 2002) pour les mêmes types de sols crayeux (17 horizons de surface labourés - 12 horizons C et 15 craies en place).

Une bonne connaissance des teneurs en ETM d'horizons crayeux non situés en surface (et donc non influencés par les apports agricoles et les retombées atmosphériques) a été fournie par une population de 116 échantillons prélevés dans le département de l'Aube entre 25 et 50 cm. Seules les statistiques obtenues

Tableau 3 - Comparaison de deux populations d'horizons de surface de sols issus de « limons des plateaux » (analyses HF)**A** : limons des plateaux du Bassin parisien – horizons de surface à moins de 21 % d'argile**B** : horizons de surface de sols issus de limons loessiques du Nord-Pas de Calais (Sterckeman *et al.*, 2002 ; 2006)**Table 3** - Comparison between two populations of surface horizons of soils developed in loamy Quaternary aeolian materials**A** : loamy material of the Paris basin – ploughed horizons with less than 21 % clay**B** : ploughed horizons of soils developed in loessic materials from the Nord-Pas de Calais region (Sterckeman *et al.*, 2002 ; 2006)

A	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Nombre de valeurs	708	694	713	685	701	707	627	713
1 ^{er} Décile	0,18	38,5	8,6	0,03	14,0	22,2	0,11	45,0
1 ^{er} Quartile	0,23	41,2	10,1	0,04	16,3	23,6	0,14	49,0
Médiane	0,30	44,3	11,9	0,05	18,9	25,6	0,17	55,0
3 ^e Quartile	0,39	48,4	14,9	0,08	21,2	29,3	0,21	62,0
9 ^e Décile	0,51	52,0	18,6	0,12	23,2	35,2	0,25	72,0
Seuils de la réglementation	2	150	100	1	50	100	10	300
Nb valeurs > seuils	0	0	0	1	0	0	0	0

B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Nombre de valeurs	38	38	38	38	38	38	38	38
1 ^{er} Quartile	0,32	51,3	13,3	0,05	17,3	25,8	0,18	57,1
Médiane	0,41	54,5	15,8	0,065	20,5	30,3	0,22	65,8
3 ^e Quartile	0,49	61,0	18,4	0,097	22,6	34,3	0,26	71,5
Seuils de la réglementation	2	150	100	1	50	100	10	300
Nb valeurs > seuils	0	0	0	0	0	1	0	0

pour le plomb et le cadmium (*tableau 4*) sont présentées. Ces matériaux crayeux sont très pauvres en Cu, Cr, Ni, Pb, Zn et Hg probablement suite au phénomène de dilution par le carbonate de calcium surabondant et la rareté corrélative des silicates. En revanche, les teneurs en Cd paraissent déjà élevées pour de tels horizons profonds (médiane = 0,23 mg kg⁻¹).

Les quatre populations d'horizons de surface de sols crayeux montrent toutes les mêmes tendances : très faibles teneurs en Pb (*tableau 4*) et faibles teneurs en Cu, Cr, Ni, Zn et Hg (données non présentées). Les teneurs en Cd sont nettement anormales puisque les 1^{ers} quartiles sont supérieurs à la médiane nationale. Un grand nombre de ces teneurs s'échelonnent entre 0,4 et 1,5 mg kg⁻¹. Elles n'excèdent jamais le seuil de 2 mg kg⁻¹ mais constituent cependant une anomalie géochimique notable.

Sols développés dans des moraines alpines

Les deux départements de Haute Savoie et de l'Ain ont été retenus et tout particulièrement la zone ouest de la Haute Savoie

et la zone orientale de l'Ain (et notamment le Pays de Gex) où des anomalies en Ni et Cr ont depuis longtemps été signalées et étudiées (Chambre d'agriculture de l'Ain, 1989 ; Célardin *et al.*, 1989 ; Célardin et Chatenoux, 1990 ; Buatier, 1994). La sélection a été faite sur un zonage géologique (code Gy des cartes géologiques) et sur le nom des communes. Le seul « filtre analytique » supplémentaire a été d'éliminer trois échantillons pour lesquels le taux de calcaire était trop élevé pour correspondre à des sols issus de moraines. Il est évident que cette sélection, de nature purement géographique, peut être imparfaite. Il est clair également que des moraines, par leur nature même, peuvent être très hétérogènes, tant au plan granulométrique qu'au plan minéralogique (dans les fractions argiles comme dans les fractions limons ou sables). Ont ainsi été rassemblés 189 échantillons, pour lesquels les ETM ont toujours été déterminés après mise en solution par HF (*tableau 5*).

Pour cette famille pédogéologique, il n'est pas constaté d'anomalies en Cd, Hg, Pb, Se ou Zn alors que les anomalies géochimiques sont très nettes pour le chrome et le nickel. Le 1^{er} quartile

Tableau 4 - Teneurs en Cd et en Pb de sols issus de craies**Table 4** - Cadmium and lead contents of soils developed from chalk

Cadmium	Aube	Marne		Aisne	NPC		
	surface	surface	profondeur	surface	surface	profondeur	craies
Nombre de valeurs	57	163	116	21	17	12	15
1 ^{er} Quartile	0,34	0,34	0,18	0,39			
Médiane	0,46	0,40	0,23	0,51	0,72	0,25	0,17
3 ^e Quartile	0,60	0,59	0,28	0,85			

Plomb	Aube	Marne		Aisne	NPC		
	surface	surface	profondeur	surface	surface	profondeur	craies
Nombre de valeurs	57	163	116	21	17	12	15
1 ^{er} Quartile	9,9	15,1	7,3	15,8			
Médiane	13,0	18,1	9,2	17,8	23,8	3,5	1,4
3 ^e Quartile	18,8	21,8	12,9	20,1			

Tableau 5 - Sols issus de moraines alpines (analyses HF)**Table 5** - Soils developed in alpine moraines (analyses after digestion by HF)

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Nombre de valeurs	167	169	167	167	189	167	143	167
1 ^{er} Décile	0,13	63,9	13,2	0,03	39,6	20,2	0,11	58,2
1 ^{er} Quartile	0,18	75,0	15,9	0,03	49,7	22,5	0,13	62,2
Médiane	0,25	87,9	18,9	0,04	59,5	25,3	0,16	74,0
3 ^e Quartile	0,32	99,8	23,2	0,06	73,8	29,1	0,20	84,0
9 ^e Décile	0,40	117,0	26,2	0,08	95,0	32,4	0,27	96,0
Seuils de la réglementation	2	150	100	1	50	100	10	300
Nb valeurs > seuils	0	4	0	0	140	0	0	0

Le mercure et le sélénium figurent dans ce tableau mais, rappelons le, ces deux éléments ont été analysés selon des méthodes spécifiques.

des teneurs en Ni est déjà sensiblement égal au seuil réglementaire national. 140 sur les 189 valeurs collectées excèdent le seuil de 50 mg kg⁻¹ soit 74 % des cas.

Rappelons que les matériaux morainiques de l'ancien glacier du Rhône contiennent en abondance des minéraux provenant de « roches vertes » basiques ou ultrabasiques. C'est pourquoi les sols peu différenciés qui s'y développent montrent une forte charge en nickel et en chrome alors qu'ils sont de texture moyenne et pauvres en fer.

Conclusion

Les concentrations mesurées dans ces trois types de matériaux

sont très contrastées, montrant ainsi que l'héritage pédogéochimique reste apparent dans les horizons de surface des sols malgré les contaminations diffuses. Les grands types de matériaux parentaux sont une excellente base de stratification des données mais la plupart des informations, nécessaires pour classer les échantillons selon ce critère, font souvent défaut.

STATISTIQUES PAR DÉPARTEMENTS

A l'évidence, un tel mode de stratification est critiquable, car les départements correspondent à des découpages de nature historique et administrative et ne sont pas pédogéologiquement

Planche 1 - Nombre d'*outliers* supérieurs en cadmium à l'échelle nationale (valeurs $\geq 0,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) par département. Les chiffres indiquent le pourcentage des *outliers* par rapport au nombre total de valeurs disponibles

Plate 1 - Number of upper outliers in cadmium on a nation-wide scale (values $\geq 0,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) by department. Numbers indicate the percentage of outliers relative to the total number of available data

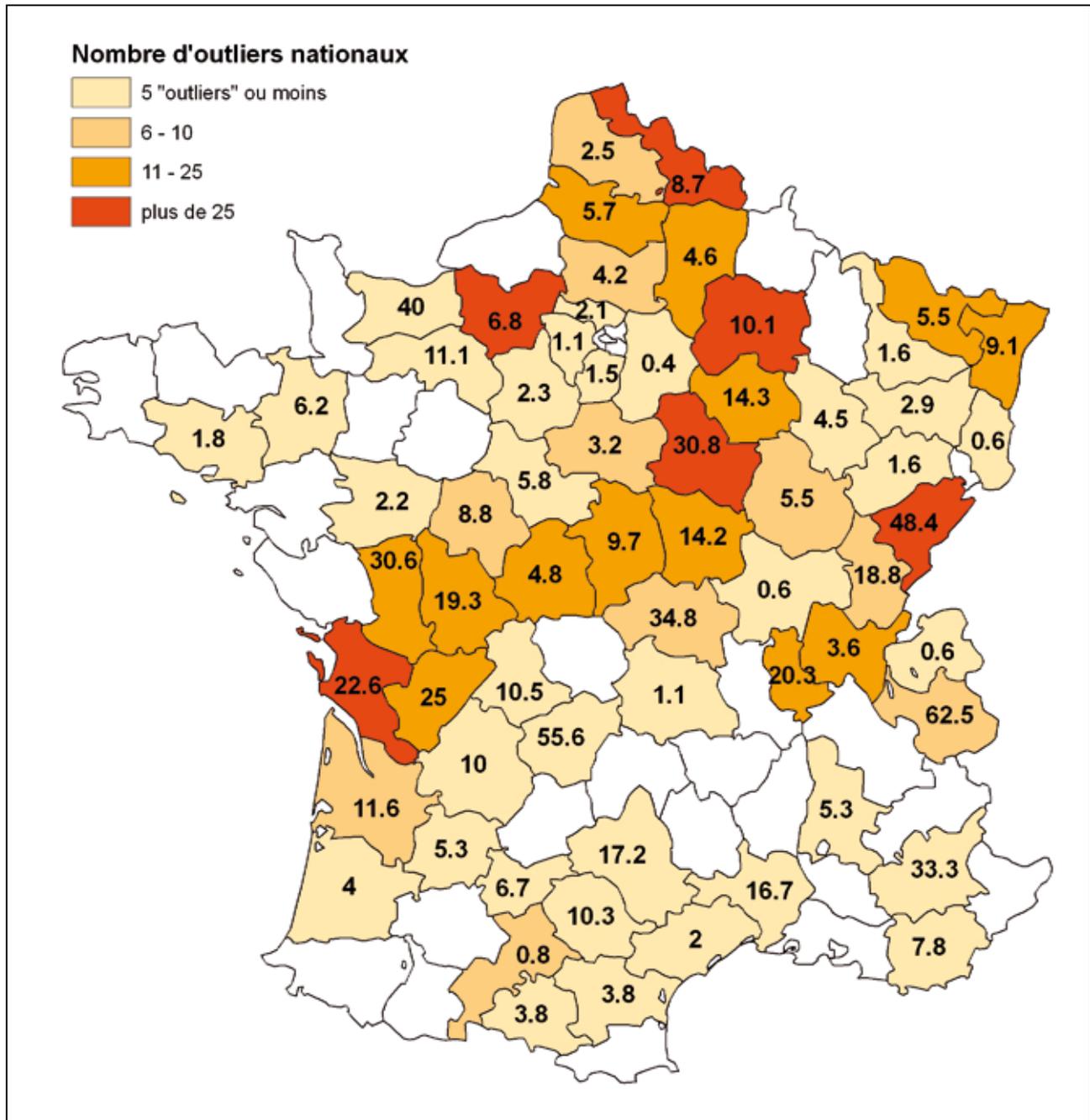


Planche 2 - Nombre d'*outliers* supérieurs en chrome à l'échelle nationale (valeurs $\geq 91,8$ mg.kg⁻¹) par département. Les chiffres indiquent le pourcentage des *outliers* par rapport au nombre total de valeurs disponibles

Plate 2 - Number of upper outliers in chromium on a nation-wide scale (values $\geq 91,8$ mg.kg⁻¹) by department. Numbers indicate the percentage of outliers relative to the total number of available data

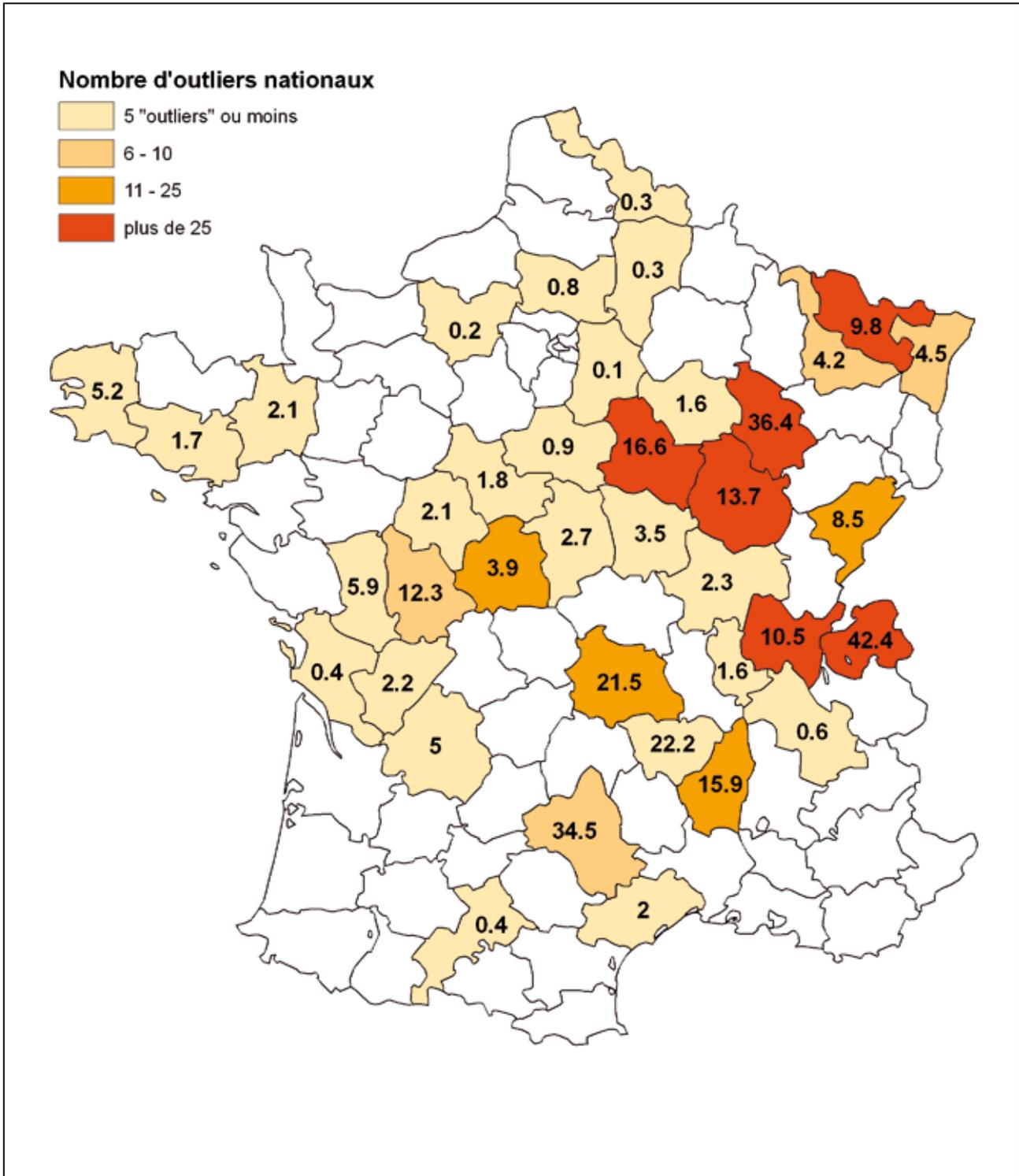


Planche 3 - Médianes des teneurs en cadmium par région agricole (RA). Expression en mg.kg^{-1}

Plate 3 - Median values of cadmium total contents calculated by agricultural region (expressed as mg.kg^{-1})

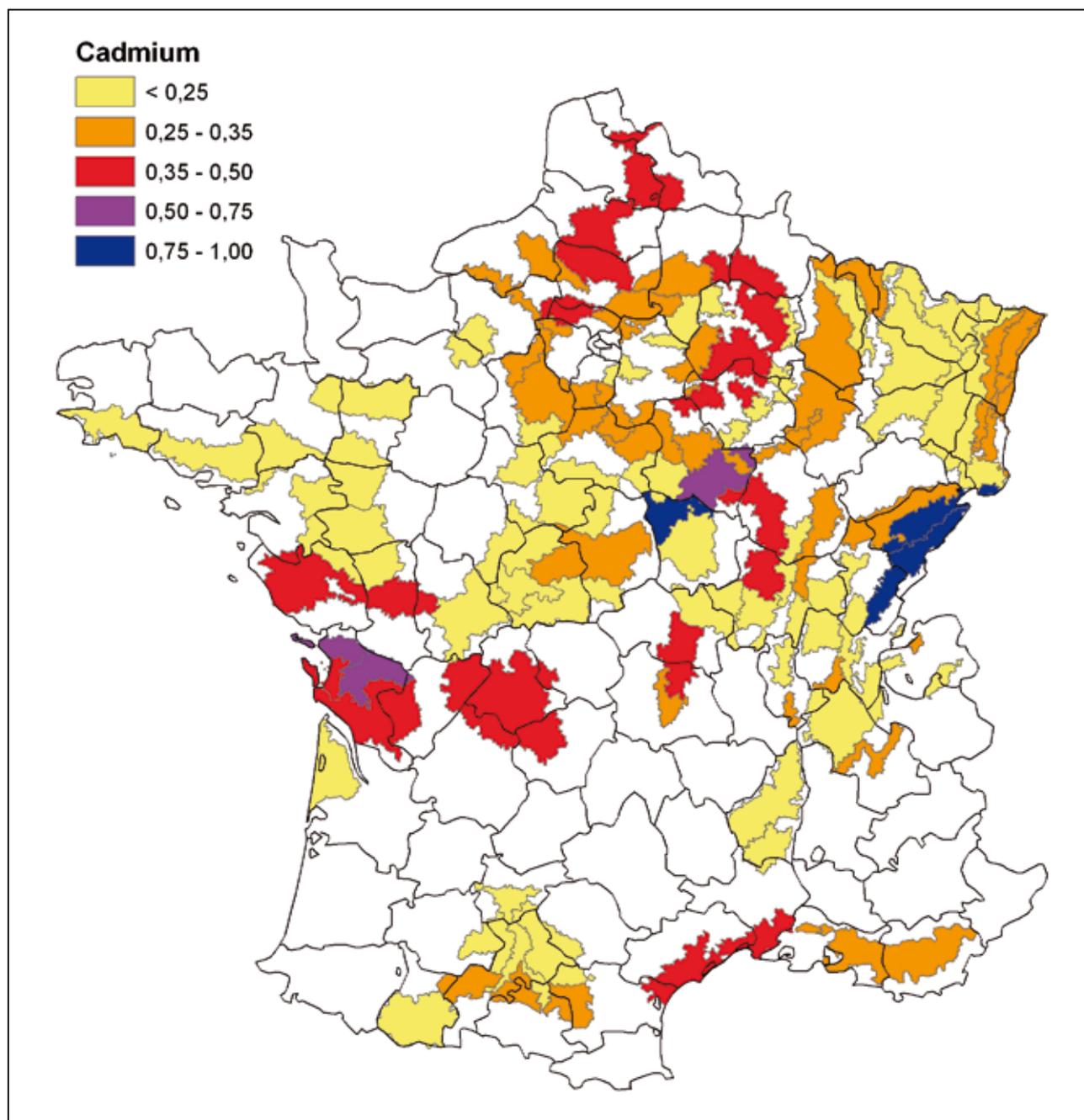


Planche 4 - Médianes des teneurs en chrome par région agricole (RA). Expression en mg.kg^{-1}

Plate 4 - Median values of chromium total contents calculated by agricultural region (expressed as mg.kg^{-1})

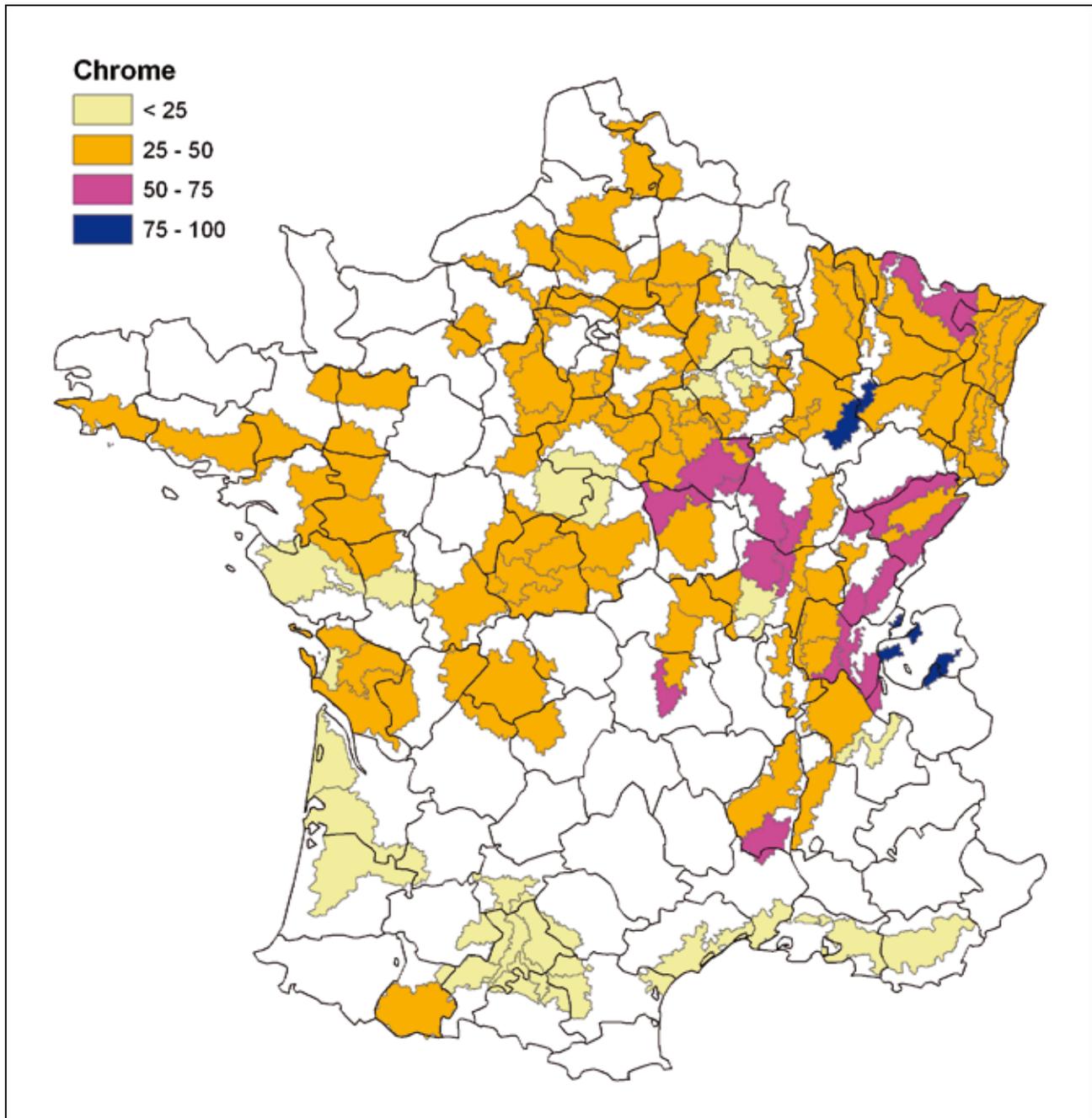


Tableau 6 - Indicateurs statistiques - département du Doubs**Table 6** - Statistical indicators for the Doubs department

Doubs	A	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Nombre de valeurs	205	247	237	232	216	286	235	180	234
1 ^{er} Décile	19,6	0,20	28,6	8,6	0,04	18,5	21,7	0,18	49,7
1 ^{er} Quartile	23,7	0,38	39,5	12,2	0,04	27,4	27,2	0,23	69,9
Médiane	30,8	0,73	55,3	16,2	0,06	36,8	33,6	0,28	98,2
3 ^e Quartile	37,1	1,31	70,4	19,4	0,07	48,9	41,3	0,35	136,8
9 ^e Décile	41,4	1,92	87,9	22,9	0,10	60,7	51,0	0,41	190,8
Maximum		11,00	390,0	92,0	0,40	233,0	78,7	0,79	2707,0
Vibrise supérieure		2,70	117,0	30,0	0,12	81,0	62,0	0,54	237,0
Nb d'outliers supérieurs		13	12	6	9	9	5	2	17
Seuils de la réglementation		2	150	100	1	50	100	10	300
Nb valeurs > seuils		24	10	0	0	66	0	0	13

Tableau 7 - Indicateurs statistiques - département de l'Eure**Table 7** - Statistical indicators for the Eure department

Eure	A	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Nombre de valeurs	287	661	616	668	609	627	666	588	668
1 ^{er} Décile	14,0	0,20	36,4	8,9	0,03	13,7	21,1	0,11	44,0
1 ^{er} Quartile	15,1	0,26	40,6	10,2	0,04	16,2	22,8	0,14	49,0
Médiane	16,9	0,36	45,4	12,0	0,05	18,9	25,1	0,17	54,6
3 ^e Quartile	19,1	0,52	50,9	14,6	0,07	22,0	28,0	0,21	64,0
9 ^e Décile	22,5	0,72	57,8	17,6	0,10	25,0	31,9	0,28	73,0
Maximum		1,56	105,0	39,1	0,23	51,4	66,3	4,39	132,0
Vibrise supérieure		0,90	66,0	21,0	0,12	30,0	36,0	0,32	86,5
Nb d'outliers supérieurs		24	20	29	22	12	28	31	16
Seuils de la réglementation		2	150	100	1	50	100	10	300
Nb valeurs > seuils		0	0	0	0	1	0	0	0

homogènes. Ce sont d'une part l'entité géographique de la collecte initiale (voir ci-dessus) et les statistiques réalisées sur cette base territoriale qui intéressent la plupart des institutions locales et régionales. Des tableaux statistiques ont été établis pour les 8 ETM et pour les 31 départements pour lesquels au moins 100 mesures étaient disponibles. Il n'a pas été possible de séparer les sous-populations ER et les sous-populations HF. A titre d'exemples, seuls sont présentés les chiffres obtenus pour deux départements bien typés : le Doubs et l'Eure.

Le département du Doubs (*tableau 6*) se singularise surtout par une médiane et un 9^e décile en cadmium extrêmement élevés,

les plus hauts de tout le territoire national, avec 24 valeurs qui excèdent le seuil réglementaire pour l'épandage des boues. Ceci reflète l'abondance des sols analysés en provenance du « Premier Plateau du Jura » secteur où les calcaires jurassiques sont souvent anormaux en cadmium (Baize *et al.*, 1999).

Les médianes et les 9^{es} déciles sont assez élevés en Cr, Ni, Pb et Zn. Ceci résulte de la dominance des sols argileux et riches en fer ainsi que d'une anomalie en zinc de certains substrats calcaires jurassiques.

Pour le département de l'Eure (*tableau 7*), la GVF de l'argile est très resserrée (14,0 à 22,5 % = 8,5 %). Les DIQ sont également

petites d'où l'existence de quelques *outliers* inférieurs pour Cr, Ni et Pb et de nombreux *outliers* supérieurs. Les médianes en Cu, Cr, Ni, Pb et Zn sont basses. Tout cela résulte de la dominance des sols issus de limons, dont les horizons de surface sont pauvres en argile et en ETM. Le 9^e décile du cadmium (0,72 mg kg⁻¹) et les 24 *outliers* supérieurs pour ce métal sont probablement à imputer à des épandages anciens de boues d'épuration urbaines.

STATISTIQUES PAR RÉGIONS AGRICOLES

Les mesures disponibles ont été rassemblées et traitées sur la base territoriale des régions agricoles (RA). Celles-ci résultent d'un découpage du territoire national réalisé par des géographes, peu après la deuxième guerre mondiale. Elles sont censées constituer des zones homogènes tant par la « nature des sols » que pour les conditions climatiques et la vocation dominante des exploitations agricoles.

Des cartes ont été réalisées montrant le nombre d'*outliers* supérieurs à l'échelle nationale par RA, d'autres cartes présentant les médianes calculées pour les RA où l'on dispose d'au moins 21 mesures utilisables. Certaines régions agricoles montrent un grand nombre de valeurs *outliers* (cartes non présentées) ou des valeurs de médianes beaucoup plus élevées que dans le reste de la France (*planches 3 et 4*). Ceci résulte le plus souvent d'anomalies naturelles pédogéologiques, parfois cela reflète l'impact des activités humaines.

Planche 3: Cadmium

En ce qui concerne ce métal, une étude antérieure a bien montré qu'il existe des secteurs de fortes anomalies naturelles mais également des zones où le cadmium d'origine agricole (fertilisation phosphatée, épandages de boues d'épuration) a pu avoir un impact mesurable sur des sols naturellement pauvres en éléments traces (Baize *et al.*, 1999).

Six RA présentent une médiane comprise entre 0,50 et 1,0 mg kg⁻¹. Ce sont les Plateaux moyens et supérieurs du Jura, les Plateaux de Bourgogne de l'Yonne, la Bourgogne nivernaise, l'Aunis et la Saintonge agricole. Toutes sont des régions de plateaux calcaires (le plus souvent jurassiques).

Douze RA ont une médiane assez élevée, comprise entre 0,35 et 0,50 mg kg⁻¹. Dans certains cas, ceci résulte de la présence de nombreuses anomalies naturelles (Champagne crayeuse, Autunois-Auxois, Saintonge viticole). Dans d'autres cas, c'est le résultat probable de fertilisations intensives, associées ou non à des épandages de déchets organiques : Plaine de la Lys (Nord et Pas de Calais), Artois-Cambrésis, Plateau Picard (Oise, Somme), Vexin français.

Les cas de la Limagne agricole, du Marais de Rochefort (Charente maritime), du Haut Limousin (Haute Vienne, Corrèze,

Charente, Dordogne), du Bas bocage et Gâtine (Vendée, Deux Sèvres) et de la Plaine viticole du Bas-Languedoc (Hérault, Gard) sont moins clairs. On ne sait s'il s'agit d'erreurs, d'une influence géogène, de l'impact d'une agriculture intensive ou d'une combinaison de ces diverses causes.

Planche 4: Chrome

Dans les sols, le chrome est presque toujours d'origine naturelle, les impacts de l'homme étant pratiquement nuls, sauf exceptions rares et très localisées (tanneries). C'est pourquoi la carte du chrome qui est présentée nous donne une idée assez précise des secteurs où la charge naturelle en Cr, Ni, Cu, Zn des matériaux parentaux et des sols est relativement élevée.

Les médianes les plus élevées se localisent dans le centre-est et le nord-est du pays. Les médianes > 75 mg kg⁻¹ sont observées dans l'Ain (Pays de Gex), dans trois petites régions agricoles de Haute Savoie et en Basse-Normandie (Haute Marne, Vosges). Dans l'Ain et en Haute Savoie, l'influence des moraines alpines déjà évoquées ci-dessus est retrouvée. En Basse-Normandie, une anomalie naturelle affecte les sols issus de l'altération d'un banc de calcaire ferrugineux d'âge domérien supérieur (secteur de Montigny-le-Roi).

Les médianes comprises entre 50 et 75 mg kg⁻¹ correspondent aux RA suivantes : Plateaux Lorrains Nord, Plateaux supérieurs du Jura, Plaines et basses vallées de Saône-Doubs-Ognon (Doubs), Bugey Quatre Cantons (Ain, Jura, Savoie), Côte viticole et arrière-côte de Bourgogne, Autunois-Auxois, Plateaux de Bourgogne de l'Yonne, Bourgogne nivernaise, Limagne viticole (Puy de Dôme) et Bas Vivarais (Ardèche). Dans la plupart des cas, il s'agit de plateaux calcaires dont les sols, plus ou moins décarbonatés, sont généralement argileux, riches en fer et en chrome.

De grosses anomalies en chrome et nickel reconnues récemment en Auvergne pour les sols développés dans des matériaux basaltiques (Soubrand-Colin, 2004 ; Soubrand-Colin *et al.*, 2005) n'apparaissent pas sur cette carte, faute de données disponibles en 1998 dans les départements concernés (hors Limagnes).

En conclusion, la stratification de l'échantillonnage par Régions Agricoles est bien plus pertinente que celle par départements, car ces unités territoriales sont beaucoup moins hétérogènes aux plans géologique et pédologique.

SPATIALISATION DES TENEURS EN ETM

Même si plusieurs centaines de valeurs sont disponibles dans un département, c'est encore relativement peu pour spatialiser convenablement et ces analyses sont souvent mal réparties. De plus, on ne dispose d'aucune base logique d'extrapolation de ces valeurs dans l'espace. C'est pourquoi il a été choisi de représenter la répartition des mesures dans l'espace sous la forme de cartogrammes par groupes de départements (8 groupes x 8 ETM = 64 cartogrammes – non présentés ici).

Des essais de cartographies géostatistiques pour le plomb et le nickel à une échelle régionale ont cependant été réalisés. Ils ont porté sur un groupe de 9 départements [Ile de France – Picardie – Haute Normandie] pour lequel des données relativement abondantes et assez bien réparties étaient disponibles. Le krigeage ordinaire a été utilisé comme méthode d'interpolation et trois modes de présentation (nombre et découpage des classes) ont été comparés. Appliquée à une telle base de données, l'interpolation par krigeage a fourni des « cartes » d'estimation qui semblent peu pertinentes. Les points de mesure sont à la fois trop peu nombreux et mal répartis dans l'espace.

TRAVAIL APPROFONDI SUR UN DÉPARTEMENT (L'YONNE)

L'objectif était de compléter au maximum la collecte réalisée en 1998 et de voir ce qu'il est possible de faire à la fois sur un plus grand nombre d'échantillons (537 désormais au lieu de 343) mais surtout lorsque qu'on connaît bien le contexte géologique et pédologique d'un département. Le département de l'Yonne a été choisi car très bien connu grâce à de nombreuses études (Baize, 1993). Il a ainsi été possible de stratifier la population d'analyses disponibles par petites régions naturelles (PRN) et par matériaux parentaux et de faire ainsi apparaître de grandes différences de concentrations en métaux d'une PRN à une autre (*figure 1*) ou d'un matériau parental à un autre (*figure 2*).

Stratification par petites régions naturelles

Un nombre suffisant de mesures était disponible pour 8 PRN du département de l'Yonne :

AO = Auxerrois occidental

CH = Champagne humide

CJ = Champagne joviniennne

CS = Champagne sénonaise

GA = Gâtinais + Plateau d'Othe

PB = Plateaux de Bourgogne

PEG = Puisayes gâtinaise et éocène

TP = Terre Plaine (dépression liasique)

Les trois indicateurs statistiques suivants ont été utilisés : 1^{ers} déciles = 10P, médianes, 9^{es} déciles = 90P. Dans le cadre de cet article, seules les valeurs du nickel et du cadmium sont commentées ci-dessous (*figure 1*).

En ce qui concerne le nickel, les sols des Plateaux de Bourgogne, plutôt argileux et généralement riches en fer, se différencient bien sur cette figure (médiane = 35,8 mg kg⁻¹). C'est encore plus net pour les sols de Terre Plaine dont la médiane (57,4 mg kg⁻¹) dépasse le seuil réglementaire pour l'épandage des boues.

La *figure 1* permet également de mettre en évidence de grandes différences de teneurs en cadmium d'une PRN à une autre.

Certaines valeurs élevées des 9^{es} déciles sont peut-être liées à une production céréalière intensive, mais les valeurs des médianes reflètent bien le niveau naturel des fonds pédogéochimiques. L'Auxerrois occidental et les Puisayes éocène et gâtinaise sont des régions à fonds pédogéochimiques naturels de niveau bas et l'agriculture y est encore peu intensive. A l'inverse, le Gâtinais montre un 9^e décile assez élevé (0,56 mg kg⁻¹) probablement en relation avec une fertilisation phosphatée intensive et l'impact d'un certain nombre d'épandages de boues d'épuration.

Le 9^e décile élevé observé pour la Champagne sénonaise (0,79 mg kg⁻¹) est à imputer à la présence de sols crayeux présentant une légère anomalie naturelle en cadmium.

Les Plateaux de Bourgogne montrent à la fois une GVF très large, la médiane la plus élevée (0,655 mg kg⁻¹) et un 9^e décile égal à 1,265. Certains sols de cette PRN montrent en effet de fortes anomalies naturelles en cadmium, comme par exemple des « petites Aubues » développées sur calcaires bajociens ou bathoniens ou sur calcaires récifaux. D'autres sols, pourtant très différents des précédents, peuvent être également anormaux en Cd, comme les sols acides développés dans les argiles à chailles (Baize, 1996).

Les sols de Terre Plaine montrent la GVF la plus large car cette PRN est constituée à la fois de sols argileux pauvres en cadmium (sols issus d'argiles domériennes ou toarciennes) et de sols très anormaux en ce métal (« terres noires » et « sols marron » de la plate-forme sinémurienne – Baize et Chrétien, 1994).

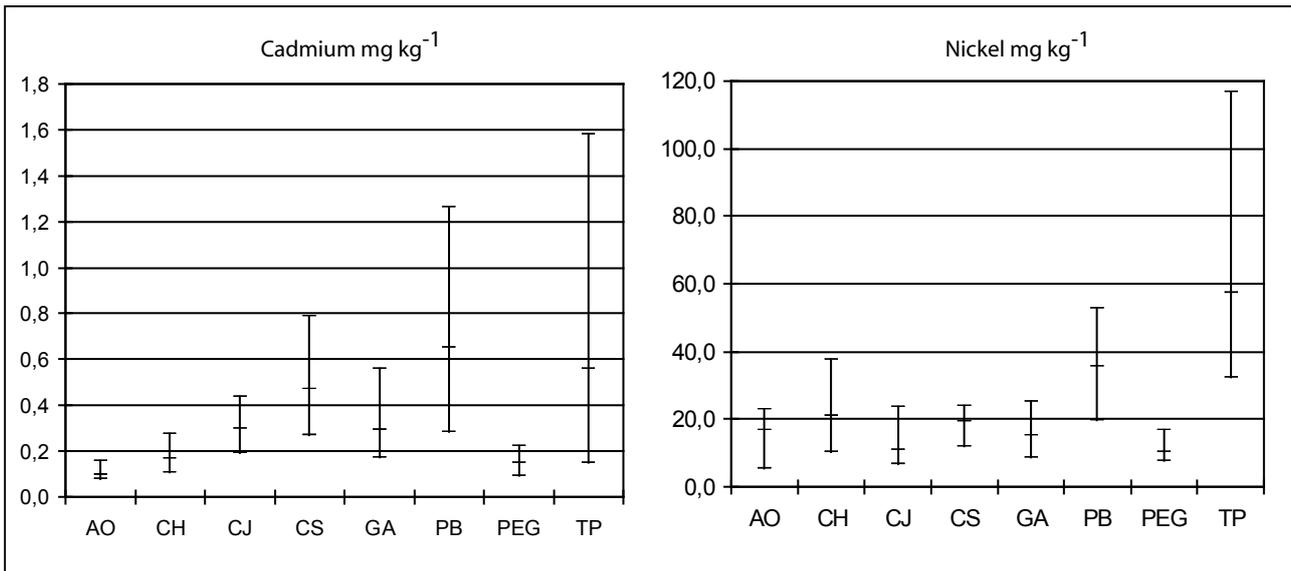
Stratification par matériaux parentaux

La bonne connaissance de la géologie et de la pédologie du département a permis d'affecter la plupart des analyses à tel ou tel matériau parental. Faute d'effectifs suffisants, les statistiques n'ont été réalisées que sur cinq familles de sols classés en fonction de leurs matériaux parentaux qui constituent donc autant de « familles pédogéologiques » (*tableau 8*).

Il aurait été souhaitable de pouvoir distinguer différents faciès de calcaires durs car cela peut avoir une influence sur la composition géochimique des sols qui sont issus de l'altération de ces calcaires (Baize et Roddier, 2002). Mais les effectifs sont trop réduits pour réaliser des statistiques fiables sur chaque faciès.

La *figure 2* présente les premiers et neuvièmes déciles et les médianes de Ni et Cd calculées pour ces cinq familles pédogéologiques. Quatre des cinq familles étudiées présentent plutôt des textures argileuses qui s'opposent complètement aux textures limoneuses de la famille LIM.

ARG-lias et SIN se localisent dans la même petite région naturelle (en l'occurrence la Terre Plaine) mais ne présentent pas du tout les mêmes GVF pour Cd, Zn et Pb. Les sols issus des « limons des plateaux » (LIM) montrent à la fois des GVF resserrées et des teneurs naturelles faibles en ETM. A l'inverse, les sols issus de l'altération du calcaire sinémurien se distinguent par des médianes très élevées et des GVF très larges.

Figure 1 - Gammes des valeurs fréquentes et médianes pour huit petites régions naturelles du département de l'Yonne**Figure 1** - Range of more frequent and median values for eight small natural regions of the Yonne department**Tableau 8** - Présentation succincte des cinq familles pédogéologiques du département de l'Yonne sur lesquelles des statistiques ont été effectuées**Table 8** - Brief presentation of the five pedogeological families on which statistics were processed (the Yonne department)

Symbole	nb	Sols, matériaux parentaux et PRN
ARG-lias	26	Sols peu épais argileux, issus des argiles liasiques du Domérien inférieur et du Toarcien (Terre Plaine)
AUB	39	« Terres d'Aubues » : sols argileux, rougeâtres, non calcaires, développés dans le résidu de décarbonatation de divers calcaires durs jurassiques (Plateaux de Bourgogne)
K	77	Sols calcaires ou décarbonatés liés à divers calcaires du Jurassique moyen et supérieur – tous faciès (Plateaux de Bourgogne – localement Lias de Terre Plaine). (sols d'argiles à chailles, sols issus de marnes, « terres d'Aubues » exclus).
LIM	54	Luvissols Typiques, Luvissols Dégradés ou Néoluvissols développés dans des « limons des plateaux » quaternaires (Gâtinais, Plateau d'Othe, Puisayes Éocène et Gâtinaise, Champagne Humide)
SIN	29	Sols argileux et ferrugineux issus de l'altération du calcaire sinémurien « à gryphées arquées » ; sols de 25 à 40 cm d'épaisseur = « terres noires » ; sols plus épais (60 à 110 cm) = « sols marrons » (Terre Plaine)

BILAN ET PERSPECTIVES

Malgré toutes les difficultés évoquées au début de cet article, la base rassemble plus de 11 000 analyses d'ETM ce qui permet de dresser un premier état des lieux, une première photographie des niveaux de concentrations dans les sols agricoles français, et de procéder à un certain nombre de traitements statistiques ou spatialisés. Ces traitements ont livré des informations inédites sur les teneurs en ETM et sur leur répartition dans l'espace. Aucune

autre base de données existante ne permettait d'en faire autant. Le rapport complet devrait être bientôt publié par l'ADEME.

Mais, depuis 1998, la situation a changé en France, car il existe désormais d'autres bases de données analytiques relatives aux ETM dans les sols (tableau 9). La question se pose donc de savoir s'il faut lancer une nouvelle collecte des analyses d'ETM non prises en compte dans la première, c'est-à-dire de toutes celles réalisées entre 1998 et 2005 (sans oublier, éventuellement, celles omises lors de la première collecte).

Figure 2 - Gammes des valeurs fréquentes et médianes pour cinq familles pédo-géologiques du département de l'Yonne
Figure 2 - Range of more frequent and median values for five pedo-geological families of the Yonne department

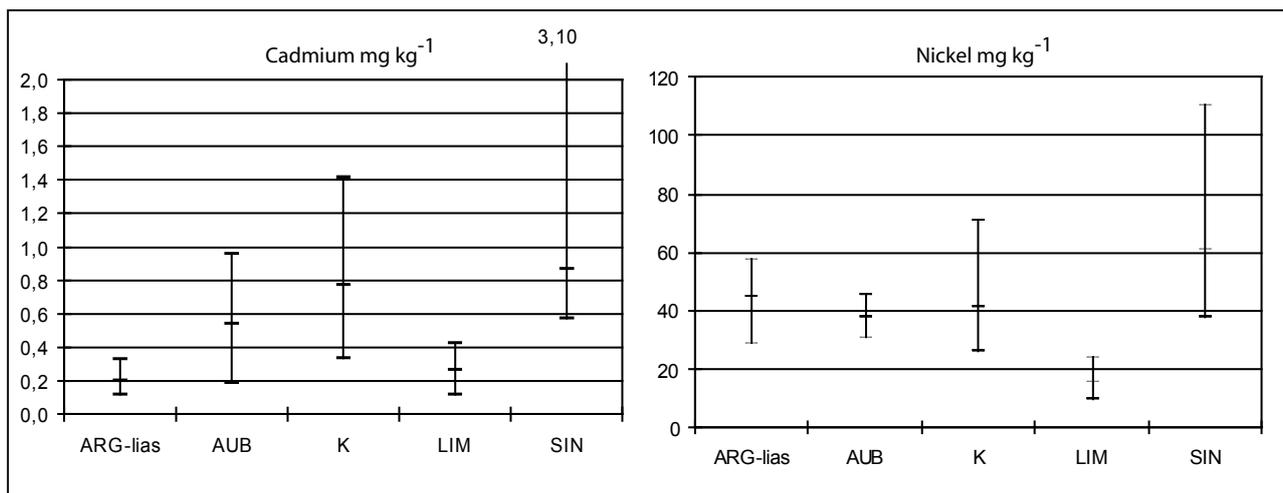


Tableau 9 - Autres bases de données relatives aux teneurs totales en ETM dans les sols français (analyses HF sauf As, Hg, Se)

Table 9 - Other databases relative to trace metal contents in French soils (analyses performed after digestion by HF, except As, Hg, Se)

Programme	Nb de sites	Nb d' horizons	Agriculture ou Forêt ?	Surface ou Profondeur	Éléments majeurs analysés	Éléments traces analysés
ASPITET (1)	1200	1876	A et F	S et P	Fe, Mn	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl, Zn
RPG du NPC (2)	267	768	A et F	S et P	Al, Fe, Mn	As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, In, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn
RMQS (3)	826 (5)	1330 (5)	A	S et SP (6)	Al, Ca, Fe, Ca, Mg, Mn, Na	Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Tl, Zn
RENECOFOR (4)	16 + 11	16 + 34	F	OH - S - P (7)	Al, Ca, Fe	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn

(1) Programme INRA « Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Éléments Traces (ASPITET) » (Baize, 1997; 2000)

(2) Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais (INRA + ISA Lille) (Sterckeman et al., 2002)

(3) Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (INFOSOL) (Arrouays et al., 2003).

(4) REseau National de suivi à long terme des ECOSystèmes FOREstiers (ONF) (Ulrich, 1995)

(5) Au 26 avril 2006

(6) SP = horizons semi-profonds (30-50 cm)

(7) Dans le cadre de RENECOFOR, seuls les horizons holorganiques OH ont été analysés.

Des analyses complémentaires ont été réalisées sur 11 sites et 34 horizons organo-minéraux.

Si la réponse est positive, il faudra prendre en compte les imperfections de la première collecte et tenter d'y remédier. Ou bien faut-il opérer autrement ? Par exemple, abandonner la voie de récolte des données par les « clients » (bureaux d'études, SATESE, MISE, services spécialisés des chambres d'agriculture) et procéder désormais en s'adressant directement aux laboratoires d'analyses, selon la même procédure que pour la Base de Données Nationale des Analyses de Terre (BDAT) ?

En ce qui concerne les traitements statistiques ultérieurs, deux

méthodes de stratification des données sont envisageables :

- par matériaux parentaux (MP) à condition de disposer des informations ad hoc pour affecter de manière fiable chaque analyse à tel ou tel matériau parental (ce qui est rarement le cas) ;

- ou par régions agricoles (RA) ou petites régions agricoles (PRA) puisqu'un géoréférencement communal suffit pour savoir automatiquement dans quelle RA ou PRA un échantillon se situe.

L'idéal serait de pouvoir stratifier l'échantillonnage par petites

régions naturelles car c'est le découpage territorial qui prend le mieux en compte la nature des matériaux parentaux, du relief et des sols. Malheureusement, il n'existe toujours pas de cartographie des PRN à l'échelle nationale.

Tous comptes faits, la stratification par Régions Agricoles semble la plus (opé)rationnelle pour réaliser les traitements futurs.

Enfin, il est nécessaire d'insister sur l'idée que si l'approche par les teneurs totales est un premier pas, nécessaire et relativement aisé à mettre en oeuvre, l'évaluation des dangers réels constitués par la présence de métaux traces potentiellement polluants dans les sols nécessite des études détaillées et assez complexes. La nouvelle réglementation européenne sur l'épandage des boues d'épuration sur les terrains agricoles a déjà prévu trois catégories de seuils tenant compte du pH. Ces seuils seront fixés d'autant plus bas que le pH est bas.

Une approche plus précise des risques de mobilité et de phytodisponibilité nécessite la réalisation de tests d'extractions partielles ou séquentielles (Cornu et Clozel, 2000) qui ne sont que rarement mis en oeuvre, le plus souvent dans le cadre de travaux de recherche ou dans le cadre de dossiers de demande de dérogations (ADEME et APCA, 2005).

REMERCIEMENTS

A l'ADEME pour le financement du travail de collecte par William Deslais (contrats n° 96-75037 ; 97-75034 et 97-75039) et pour le financement des traitements statistiques et cartographiques des données (convention n° 03-75C0035).

Remerciements également à Mme Sandrine Renault (Chambre d'agriculture de l'Aube), Mme Catherine Desplantes (Chambre d'agriculture de l'Yonne) et M Jean Paul Voilliot (IDEA Auxerre) pour la fourniture de données supplémentaires postérieures à 1998.

BIBLIOGRAPHIE

ADEME et APCA, 2005 - Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques ? Guide technique. J. Béraud et A. Bispo (Coordinateurs). D. Baize, T. Sterckeman, A. Piquet, H. Ciesielski, J. Béraud et A. Bispo (Auteurs). 147 pages. http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/manifestations/Documents/guide_boues.pdf

Arrouays D., Jolivet C., Boulonne L., Bodineau G., Ratié C., Saby N. et Grolleau E., 2003 - Le réseau de mesures de la qualité des sols de France. *Étude et Gestion des Sols*, 10, 4, pp. 241-250.

Baize D., 1993 - Petites régions naturelles et paysages pédologiques de l'Yonne. INRA/Conseil Général de l'Yonne. Notice 191 p. + carte à 1/200 000 en couleurs.

Baize D., 1996 - Carte des sols de l'Yonne. Feuille Vermenton. Notice et carte à 1/50.000. INRA Orléans et I.D.E.A., Auxerre. 116 p.

Baize D., 1997 - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris. 410 p.

Baize D., 2000 - Teneurs totales en « métaux lourds » dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*. n° 39, pp. 39-54.

Baize D., 2001 - Évaluer les contaminations diffuses en éléments traces dans les sols. 5^{es} Journées GEMAS / COMIFER, Blois, novembre 2001. pp. 281-295.

Baize D. et Chrétien J., 1994 - Les couvertures pédologiques de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne. Particularités morphologiques et pédogéochimiques. *Étude et Gestion des Sols*, 2, pp 7-27.

Baize D., Deslais W. et Gaiffe M., 1999 - Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. *Étude et Gestion des Sols*, 2, pp. 85-104.

Baize D. et Roddier S., 2002 - Approche typologique d'une cartographie pédogéochimique. Exemple de l'Avallonnais. pp. 123-134. In « Les Éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales » D. Baize et M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris. 570 p.

Baize D., Deslais W. et Saby N., 2006 - Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) dans les sols agricoles en France. Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. Rapport final. ADEME. à paraître.

Buatier Ch., 1994 - Caractérisation et analyse de la mobilité et de la biodisponibilité du nickel dans les sols agricoles. Le cas du pays de Gex (01). Contrat de recherche ADEME, 180 p.

Célarin F., Chatenoux L. et d'Ersu Ph., 1989 - Métaux lourds dans les sols du Bassin Genevois. État de la question (II). *Archives des Sciences*, Genève, Vol. 42, pp. 493-498.

Célarin F. et Chatenoux L., 1990 - Répartition en profondeur des métaux lourds dans les sols genevois. *Archives des Sciences*, Genève, Vol. 43, pp. 265-272.

Chambre d'Agriculture de l'Ain, 1989 - La teneur des sols agricoles de l'Ain en éléments traces. Le problème particulier de la teneur en nickel au regard de l'application de la norme NF U 44 041 pour l'épandage des boues résiduelles de stations d'épuration. Constat préliminaire sur 51 analyses de sol réalisées de 1987 à 1989. Mission Valorisation Agricole des Déchets. 23 p.

Cornu S. et Clozel B., 2000 - Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Étude et Gestion des Sols*, 3, pp. 179-189.

Soubrand-Colin M., 2004 - Localisation, distribution et mobilité des ETM dans des sols développés sur roches basaltiques en climat tempéré. Thèse. Université de Limoges. 168 p.

Soubrand-Colin M., Bril H., Néel C., Courtin-Nomade A. and Martin F., 2005 - Basalt weathering from the French Massif Central: behaviour of Ni, Cr, Zn and Cu. *Canadian Mineralogist*, 43, 3, pp. 1077-1091.

Sterckeman T., 2004 - Caractérisation du fond géochimique en éléments en traces dans les sols issus de roches sédimentaires du Nord de la France. Thèse, INPL, Nancy. mai 2004. 250 p.

Sterckeman T., Douay F., Fourrier H. et Proix N., 2002 - Référentiel Pédogéochimique du Nord-Pas de Calais. Rapport final (130 p.) et Annexes (306 p.).

Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Schwartz C., Carignan J., 2006 - Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, 57, pp. 392-410.

Tukey J.W., 1977 - *Exploratory Data Analysis*. Addison Wesley. Reading, Massachusetts.

Ulrich E., 1995 - Le réseau RENECOFOR objectifs et réalisation. *Revue Forestière Française*, 47, 2, pp. 107-124.